

UNIVERZITET U BEOGRADU
HEMIJSKI FAKULTET



Ivana D. Mikavica

**UTICAJ MIKROPLASTIKE U ZEMLJIŠTU NA
MOBILNOST MAKRO- I MIKROELEMENATA U
SISTEMU ZEMLJIŠTE-LEKOVITA BILJKA *Capsella*
bursa-pastoris (L.) Medik.**

Doktorska Disertacija

Beograd, 2026

**UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF CHEMISTRY**



Ivana D. Mikavica

**THE IMPACT OF SOIL MICROPLASTICS ON
MOBILITY OF MACRO- I MICROELEMENTS IN THE
SYSTEM SOIL–MEDICINAL PLANT *Capsella bursa-
pastoris* (L.) Medik.**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2026

Mentori:

Prof. dr. Jelena Mutić, redovni profesor
Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu

Dr. Dragana Randelović, viši naučni saradnik
Institut za Tehnologiju Nuklearnih i drugih Mineralnih
Sirovina

Članovi komisije:

Uticaj mikroplastike u zemljištu na mobilnost makro- i mikroelemenata u sistemu zemljište-lekovita biljka *Capsella bursa-pastoris* (L.) Medik.

IZVOD

Mikroplastika (MP) je sveprisutan zagađivač koji predstavlja rastuću pretnju po životnu sredinu, bezbednost hrane i zdravlje ljudi. Ova studija je ispitala ulogu MP u modifikovanju mobilnosti i biodostupnosti elemenata u sistemu zemljište-biljka, korišćenjem *Capsella bursa-pastoris* kao modela. Istraživanje je obuhvatilo terensko ispitivanje MP u urbanim zemljištima Srbije i laboratorijsko proučavanje interakcija polistirena (PS) i nikla (Ni). Analizirani su fizičko-hemijski parametri zemljišta i frakcije makro- i mikroelemenata. Protokol za izolaciju MP je optimizovan dvostepenom digestijom (H_2O_2 i NaClO). Utvrđen je prosečan sadržaj od 489 čestica kg^{-1} , sa najvećim vrednostima u industrijskim zonama Bora i Vršca. Identifikovano je sedam tipova polimera, među kojima dominiraju polistiren (28,6%) i kardanol prepolimer (23,8%). Utvrđene su jake pozitivne korelacije između prisustva MP i biodostupnih frakcija As, Cd i Pb ($\rho = 0,82-0,95$), kao i koncentracija Cd u korenu i nadzemnom delu biljke ($\rho = 0,61-0,65$), što ukazuje da MP može povećati mobilnost PTE i njihovu akumulaciju u biljkama. U eksperimentu sa PS i Ni (50 i 500 $mg\ kg^{-1}$) pokazano je da PS podstiče transformaciju Ni u labilnije frakcije i povećava njegovu biodostupnost do 81,2%. Najizraženiji efekti su zabeleženi pri 50 $mg\ kg^{-1}$, dok je pri 500 $mg\ kg^{-1}$ došlo do zasićenja površine PS i smanjenja akumulacije. SEM i PCA analize su potvrdile značajan uticaj PS na mobilnost i translokaciju Ni. Prisustvo MP povećalo je procenjeni kancerogeni rizik za 28,6%, pri čemu su deca identifikovana kao osetljivija grupa. Rezultati dobijeni u ovoj disertaciji ukazuju da mikroplastika deluje kao aktivni faktor koji menja hemijsko ponašanje metala, povećava mobilnost i doprinosi intenzivnijem transferu u lanac ishrane.

Ključne reči: zagađenje zemljišta, mikroplastika, polistiren, potencijalno toksični elementi, biodostupnost, *Capsella bursa-pastoris*

Naučna oblast: Hemija

Uža naučna oblast: Analitička hemija

The impact of soil microplastics on macro- i microelements mobility in the system soil-medicinal plant *Capsella bursa-pastoris* (L.) Medik.

ABSTRACT

Microplastics (MPs) are ubiquitous pollutants that pose a growing threat to the environment, food safety, i human health. This study investigated the role of MPs in modifying the mobility i bioavailability of elements in the soil-plant system, using *Capsella bursa-pastoris* as a model species. The research included a field survey of MPs in urban soils of Serbia i a laboratory investigation of interactions between polystyrene (PS) i nickel (Ni). Physicochemical soil parameters i macro- i microelement fractions were analyzed. The protocol for MP isolation was optimized through a two-step digestion (H_2O_2 i NaClO). An average MP abundance of 489 particles kg^{-1} was recorded, with the highest values in the industrial zones of Bor i Vršac. Seven polymer types were identified, dominated by polystyrene (28,6%) i cardanol prepolymer (23,8%). Strong positive correlations were found between MP presence i bioavailable fractions of As, Cd, i Pb ($\rho = 0,82-0,95$), as well as Cd concentrations in roots i shoots ($\rho = 0,61-0,65$), indicating that MPs may enhance PTE mobility i plant accumulation. In the PS-Ni experiment (50 i 500 mg kg^{-1}), PS promoted the transformation of Ni into more labile soil fractions, increasing its bioavailability by up to 81,2%. The most pronounced effects were observed at 50 mg kg^{-1} , whereas at 500 mg kg^{-1} surface saturation of PS i reduced uptake were detected. SEM i PCA analyses confirmed a significant influence of PS on Ni mobility i translocation. The presence of MPs increased the estimated carcinogenic risk by 28,6%, with children identified as the more sensitive group. Overall, the findings demonstrate that microplastics act as active factors that alter the chemical behavior of metals, increase their mobility, i contribute to their intensified transfer into the food chain.

Keywords: soil pollution, microplastics, polystyrene, (potentially) toxic elements, bioavailability, *Capsella bursa-pastoris*

Scientific field: Chemistry

Scientific subfield: Analytical Chemistry

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	4
2.1. Plastika u savremenom društvu: put ka mikroplastici	4
2.1.1. Poreklo i istorijat razvoja plastike	4
2.1.1.1. Polistiren	5
2.1.2. Primena i najzastupljeniji tipovi plastike.....	6
2.1.3. Posledice masovne upotrebe plastike i pojava mikroplastike	8
2.2. Izvori mikroplastike.....	9
2.2.1. Primarna mikroplastika	10
2.2.2. Sekundarna mikroplastika	10
2.3. Mikroplastika u vodenim sredinama	11
2.4. Mikroplastika u vazduhu	12
2.5. Mikroplastika u zemljištu	13
2.5.1 Mikroplastika u poljoprivrednim zemljištima	13
2.5.2. Mikroplastika u urbanim zemljištima	14
2.6. Kvantifikacija mikroplastike u zemljištu	16
2.6.1. Protokol za izolovanje mikroplastike	17
2.6.1.1. Uzorkovanje zemljišta.....	18
2.6.1.2. Priprema uzoraka	18
2.6.1.3. Ekstrakcija na bazi gustine	19
2.6.1.4. Digestija organske materije	20
2.6.1.5. Identifikacija mikroplastike	21
2.7. Uticaj mikroplastike na sistem zemljište-biljka	22
2.7.1. Uticaj mikroplastike na fizičko-hemijske osobine zemljišta.....	23
2.7.2. Uticaj mikroplastike na distribuciju i biodostupnost elemenata u zemljištu	24
2.7.2.1. Uticaj mikroplastike na As, Cd i Pb u zemljištu.....	26

2.7.2.2. Uticaj mikroplastike na ostale potencijalno toksične elemente u zemljištu	27
2.7.2.3. Uticaj mikroplastike na makroelemente Ca, K i Mg u zemljištu	28
2.7.3. Uticaj mikroplastike na biljke u zemljištu.....	28
2.7.3.1. Zdravstveni rizici kao posledica prisustva mikroplastike	30
2.8. <i>Capsella bursa-pastoris</i> (L.) Medik.	31
3. EKSPERIMENTALNI DEO.....	33
3.1. Lokacije uzorkovanja	33
3.2. Uzorkovanje zemljišta i biljnog materijala	34
3.3. Priprema uzoraka zemljišta.....	35
3.3.1. Fizičko-hemijske osobine zemljišta.....	35
3.3.2. Pseudo-totalna koncentracija elemenata.....	35
3.3.3. Biodostupna koncentracija elemenata.....	36
3.3.4. BCR sekvencijalna ekstrakcija	36
3.4. Priprema biljnog materijala.....	37
3.5. Izolovanje mikroplastike iz zemljišta.....	37
3.5.1. Optimizacija protokola za izolovanje mikroplastike	38
3.5.2. Test efikasnosti izolovanja („recovery test“)	38
3.6. Priprema primarne mikroplastike	39
3.7. Instrumentalne analize	39
3.7.1. Određivanje sadržaja elemenata u zemljištu i biljkama	39
3.7.1.1. Kvantifikacija elemenata u uzorcima.....	39
3.7.1.2. Validacija metode (QA/QC)	40
3.7.2. Kvantifikacija, identifikacija i karakterizacija mikroplastike	40
3.8. Eksperimentalni dizajn	41
3.9. Obrada rezultata.....	43
3.9.1. Statističke metode.....	43
3.9.2. Geoakumulacioni indeks i faktor mobilnosti.....	44
3.9.3. Biokoncentracioni i translokacioni faktor	45
3.9.4. Procena zdravstvenih rizika	45

3.9.4.1. Nekarcinogeni rizici.....	45
3.9.4.2. Karcinogeni rizici.....	47
4. REZULTATI I DISKUSIJA.....	49
4.1. Određivanje sadržaja čestica mikroplastike i njihovog uticaja na sistem zemljište-biljka.....	49
4.1.1. Ispitivanje fizičko-hemijskih osobina zemljišta	49
4.1.2. Određivanje ukupnog i biodostupnog sadržaja elemenata u zemljištu	52
4.1.2.1. Određivanje sadržaja arsena, kadmijuma i olova u zemljištu.....	52
4.1.2.2. Određivanje sadržaja ostalih potencijalno toksičnih elemenata.....	55
4.1.2.3. Određivanje sadržaja makroelemenata (kalcijum, kalijum i magnezijum)	58
4.1.2.4. Izračunavanje geoakumulacionih indeksa.....	60
4.1.2.5. Procena rizika	63
4.1.3. Određivanje sadržaja mikroplastike u zemljištu i njena karakterizacija ..	67
4.1.3.1. Optimizacija protokola za izolovanje mikroplastike	67
4.1.3.2. Kvantifikacija mikroplastike u analiziranim zemljištima	69
4.1.3.2. Fizičke karakteristike izolovanih čestica mikroplastike	71
4.1.3.2. Karakterizacija izolovanih čestica mikroplastike	72
4.1.4. Određivanje sadržaja elemenata u biljci.....	74
4.1.4.1. Određivanje sadržaja arsena, kadmijuma i olova u biljci.....	74
4.1.4.2. Određivanje sadržaja ostalih potencijalno toksičnih elemenata u biljci	78
4.1.4.3. Određivanje sadržaja makroelemenata (kalcijuma, kalijuma i magnezijuma) u biljci	80
4.1.4.4. Izračunavanje bioakumulacionih i translokacionih faktora	82
4.1.4.5. Procena rizika	83
4.1.5. Potencijalni uticaj mikroplastike na sistem zemljište-biljka	89
4.1.5.1. Analiza glavnih komponenti (PCA analiza)	89
4.1.5.2. Korelaciona analiza	91
4.2. Ispitivanje uticaja polistirena na sistem zemljište-biljka	94
4.2.1. Uticaj mikroplastike na fizičko-hemijske osobine zemljišta.....	94
4.2.1.1. pH vrednost	94
4.2.1.2. Redoks potencijal	96

4.2.1.3. Konduktivitet	97
4.2.1.4. Kapacitet katjonske izmene	98
4.2.1.5. Sadržaj organske materije u zemljištu	99
4.2.1.6. Tekstura zemljišta	100
4.2.2.1. Raspodela nikla u frakcijama po BCR metodi	102
4.2.2.2. Promene biodostupnosti nikla u zemljištu	107
4.2.2.3. Hemijska karakterizacija površine polistirena u različitim tretmanima	110
4.2.2.4. Ostali potencijalno toksični elementi	111
4.2.2.3. Makroelementi (kalcijum, kalijum i magnezijum)	115
4.2.3. Uticaj mikroplastike na sadržaj i distribuciju elemenata u biljci	117
4.2.2.1. Nikl u korenu i nadzemnom delu <i>C. bursa-pastoris</i>	117
4.2.2.2. Ostali potencijalno toksični elementi	120
4.2.2.3. Makroelementi (kalcijum, kalijum i magnezijum)	124
4.2.2.4. Biokoncentracioni i translokacioni faktori	126
4.2.5. Uticaj mikroplastike na sistem zemljište-biljka	128
4.2.6. Procenjeni rizici kao posledica uticaja mikroplastike	134
5. ZAKLJUČAK	141
6. LITERATURA	143
7. PRILOZI	163

1. UVOD

Plastika je postala neizostavan deo savremenog društva, zahvaljujući svojoj izdržljivosti, lakoj obradi i niskoj ceni. Od trenutka kada je početkom XX veka razvijen prvi sintetički polimer, njena proizvodnja je eksponencijalno rasla, prelazeći granice industrijske upotrebe i prodirući u sve sfere svakodnevnog života – od medicine, prehrambene i građevinske industrije, do transporta i pakovanja. Iako je plastika doprinela tehnološkom napretku i poboljšanju kvaliteta života, njena masovna proizvodnja i ograničene mogućnosti reciklaže doveli su do pojave jednog od najznačajnijih ekoloških problema savremenog doba – zagađenja plastikom i proizvodima njene degradacije.

U prirodnom okruženju plastika podleže fizičkoj, hemijskoj i biološkoj razgradnji, pri čemu nastaju fragmenti manjih dimenzija poznati kao mikroplastika (MP), čestice veličine ispod 5 mm (Thompson i dr., 2004). Ove čestice, bilo da potiču iz primarnih izvora (namenski proizvedene mikrosfere i mikrogranule) ili nastaju sekundarnom fragmentacijom većih plastičnih predmeta, pokazale su izuzetnu postojanost i sposobnost dugotrajnog opstanka u životnoj sredini (An i dr., 2020). Njihova široka rasprostranjenost potvrđena je u gotovo svim ekosistemima – od okeana i atmosfere, do zemljišta. Posebnu zabrinutost izaziva činjenica da su čestice MP detektovane i u organizmima različitih trofičkih nivoa, uključujući i čoveka (X. Guo i dr., 2024; Marfella i dr., 2024; Nihart i dr., 2025; Ragusa i dr., 2021), što ukazuje na njihov potencijalni toksični uticaj i na ugroženost bezbednosti hrane.

Kopneni ekosistemi, a naročito zemljišta, predstavljaju rezervoar mikroplastike, budući da akumuliraju i do 23 puta veće količine ovih čestica u poređenju sa vodenim sredinama (Chebbi i dr., 2024). U poljoprivredna zemljišta mikroplastika dospeva različitim putevima – navodnjavanjem otpadnim vodama, primenom komposta i mulja iz postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda, upotrebom plastičnih folija za malčiranje, kao i atmosferskim depozicijama (Sanchez-Herniez, 2019). Urbani i industrijski regioni dodatno su opterećeni usled habanja automobilske gume, degradacije građevinskih materijala i neadekvatnog odlaganja otpada. Kao rezultat, prisustvo mikroplastike u zemljištu postalo je globalno rasprostranjen fenomen sa dalekosežnim ekološkim posledicama.

Kvantifikacija MP u zemljištu predstavlja ključni korak u ispitivanju njene rasprostranjenosti, ponašanja i potencijalnog uticaja na životnu sredinu. Pouzdana identifikacija i precizno određivanje koncentracije čestica od suštinskog su značaja za procenu stepena kontaminacije i za uspostavljanje korelacija između prisustva mikroplastike, promena u fizičko-hemijskim osobinama zemljišta i odgovora biljaka. Ipak, raznovrsnost tipova zemljišta, nehomogenost uzoraka i kompleksnost matriksa predstavljaju ozbiljan izazov u stardizaciji metoda izolovanja mikroplastike. Zbog toga se optimizacija protokola za izolovanje iz zemljišta nameće kao neophodan korak ka postizanju većeg stepena tačnosti, ponovljivosti i globalne uporedivosti rezultata, čime se stvara pouzdana osnova za realnu procenu njenog uticaja na kopnene ekosisteme.

Zbog svoje hemijske inertnosti i hidrofobnosti, MP ima sposobnost adsorpcije i transporta različitih zagađujućih materija, uključujući potencijalno toksične elemente, pesticide i organska jedinjenja. Ove interakcije dovode do formiranja kompleksnih kontaminanata čija biodostupnost i toksičnost za živi svet mogu biti znatno veće od pojedinačnih komponenti (Zheng i dr., 2020). Polistiren (PS), jedan od najzastupljenijih termoplastičnih polimera, posebno je značajan u kontekstu kopnenih ekosistema, jer se lako fragmentira, a njegova reciklaža je tehnički i ekonomski ograničena. Kao rezultat, mikroplastika na bazi polistirena postaje dominantan tip u urbanim zemljištima, gde može menjati strukturu zemljišta, vlažnost, pH, električni konduktivitet i druge parametre od uticaja na mobilnost elemenata u zemljištu i rast i razvoj biljaka (Wang i dr., 2022).

Interakcije između mikroplastike i zemljišta nisu jednostrane. Prisustvo MP može menjati fizičko-hemijske osobine zemljišta, pri čemu uticaj zavisi od oblika, veličine i koncentracije čestica, kao i od tipa polimera i karakteristika samog zemljišta (Saljnikov i dr., 2025). Promene u fizičko-hemijskim osobinama zemljišta posledično utiču na biodostupnost potencijalno toksičnih elemenata, poput Ni, Cd i Pb. Ovi metali, prisutni u industrijskim i urbanim zemljištima, mogu se vezivati za površinu mikroplastike, čime se povećava njihova mobilnost i mogućnost usvajanja od strane biljaka. Na taj način, mikroplastika ne samo da menja svojstva zemljišta, već deluje i kao vektor za sekundarno zagađenje (Abbasi i dr., 2020).

Lekovita biljka *Capsella bursa-pastoris* (L.) Medik. predstavlja idealan model za proučavanje uticaja mikroplastike i metala u zemljištu zbog svoje široke rasprostranjenosti, brze adaptacije i sposobnosti akumulacije metala (Liu i dr., 2015). Kao ruderalna vrsta koja uspeva u degradiranim, urbanim i poljoprivrednim ekosistemima, *Capsella bursa-pastoris* se pokazala kao pouzdan bioindikator promena u zemljištu izazvanih antropogenim uticajima (Aksoy i dr., 1999), te omogućava eksperimentalno praćenje promena nastalih pod uticajem mikroplastike i toksičnih metala, kao i procenu njihovih sinergijskih efekata. Osim ekološkog značaja, *C. bursa-pastoris* ima i dugu tradiciju upotrebe u fitoterapiji zbog svojih antioksidativnih, antiinflamatornih i hemostatskih svojstava (Łukaszyk i dr., 2024). Potencijalna akumulacija zagađivača u njenim tkivima može imati neposredne implikacije na bezbednost upotrebe ove lekovite biljke u tradicionalnoj i savremenoj medicini.

Stoga, ova disertacija teži da pruži sveobuhvatni uvid u efekte mikroplastike na fizičko-hemijske osobine zemljišta, biodostupnost elemenata i ponašanje biljaka u uslovima kombinovanog zagađenja, uz poseban fokus na polistiren kao reprezentativni polimer i biljku *Capsella bursa-pastoris* kao model. U kontekstu globalnog porasta proizvodnje plastike i urbanog zagađenja, ispitivanje interakcija polistirena i njegovih kombinovanih efekata sa metalima u zemljištima sprovedena na modelu *Capsella bursa-pastoris* mogu doprineti razumevanju uloge mikroplastike kao novog faktora degradacije zemljišta i potencijalnog vektora za prenos toksičnih elemenata. Ovakav pristup predstavlja važan korak ka integrisanom sagledavanju rizika koje mikroplastika nosi po životnu sredinu i zdravlje ljudi, a na osnovu kog su definisani osnovni ciljevi:

- Razviti, optimizovati i validirati protokol za izolovanje i identifikaciju mikroplastike iz zemljišta, prilagođen karakteristikama ispitivanih matriksa, u cilju postizanja veće efikasnosti ekstrakcije i tačnosti kvantifikacije čestica.
- Kvantifikovati prisustvo i distribuciju mikroplastike u urbanim zemljištima Srbije i time obezbediti početne podatke o njenoj rasprostranjenosti i morfološkim karakteristikama.
- Analizirati uticaj mikroplastike na fizičko-hemijska svojstva zemljišta, uključujući pH, električni konduktivitet, sadržaj organske materije i granulometrijski sastav, kako bi se utvrdile promene povezane sa antropogenim aktivnostima.
- Proceniti uticaj mikroplastike na biodostupnost i mobilnost elemenata u urbanim zemljištima i ispitati njihovu bioakumulaciju u lekovitoj biljci *Capsella bursa-pastoris* sakupljenoj na istim lokacijama.
- Eksperimentom u kontrolisanim uslovima utvrditi uticaj prisustva mikroplastike na bazi polistirena na fizičko-hemijska svojstva zemljišta kroz laboratorijske tretmane različitim koncentracijama i tipovima kontaminacije simulirajući različite scenarije kombinovanog zagađenja
- Odrediti raspodelu, frakcionisanje, mobilnost i biodostupnost elemenata u zemljištima tretiranim mikroplastikom, primenom BCR sekvencijalne ekstrakcione procedure, radi detaljne procene promena u vezivanju i dostupnosti elemenata.
- Ispitati usvajanje i translokaciju elemenata u biljci *Capsella bursa-pastoris*, kvantifikovanjem akumulacije istih u korenu i nadzemnim delovima, i evaluirati sinergijske efekte kombinovanog zagađenja polistirenom i niklom.
- Proceniti karcinogene i nekarcinogene rizike po zdravlje ljudi determinističkom i probabilističkom metodom, uzimajući u obzir različite puteve izloženosti kontaminiranom zemljištu i potencijalnu upotrebu biljke *Capsella bursa-pastoris*.

2. TEORIJSKI DEO

Masovna proizvodnja i široka primena plastike tokom XX i XXI veka donela je tehnološki napredak, ali i ozbiljan ekološki problem. Fragmentacijom plastike nastala je mikroplastika (MP) — čestice <5 mm prisutne u svim komponentama ekosistema, koje mogu interagovati i prenositi druge zagađivače poput potencijalno toksičnih elemenata. Zemljišta predstavljaju rezervoare MP, gde ona menja fizičko-hemijska svojstva i utiče na biodostupnost kontaminanata, što je posebno značajno za jestive i lekovite biljne vrste i potencijalni transfer zagađivača u lanac ishrane. Proučavanje interakcija MP i PTE u sistemu zemljište-biljka omogućava procenu rizika MP po ljudsko zdravlje i evaluaciju njenog uticaja, kao sveprisutnog zagađivača.

2.1. Plastika u savremenom društvu: put ka mikroplastici

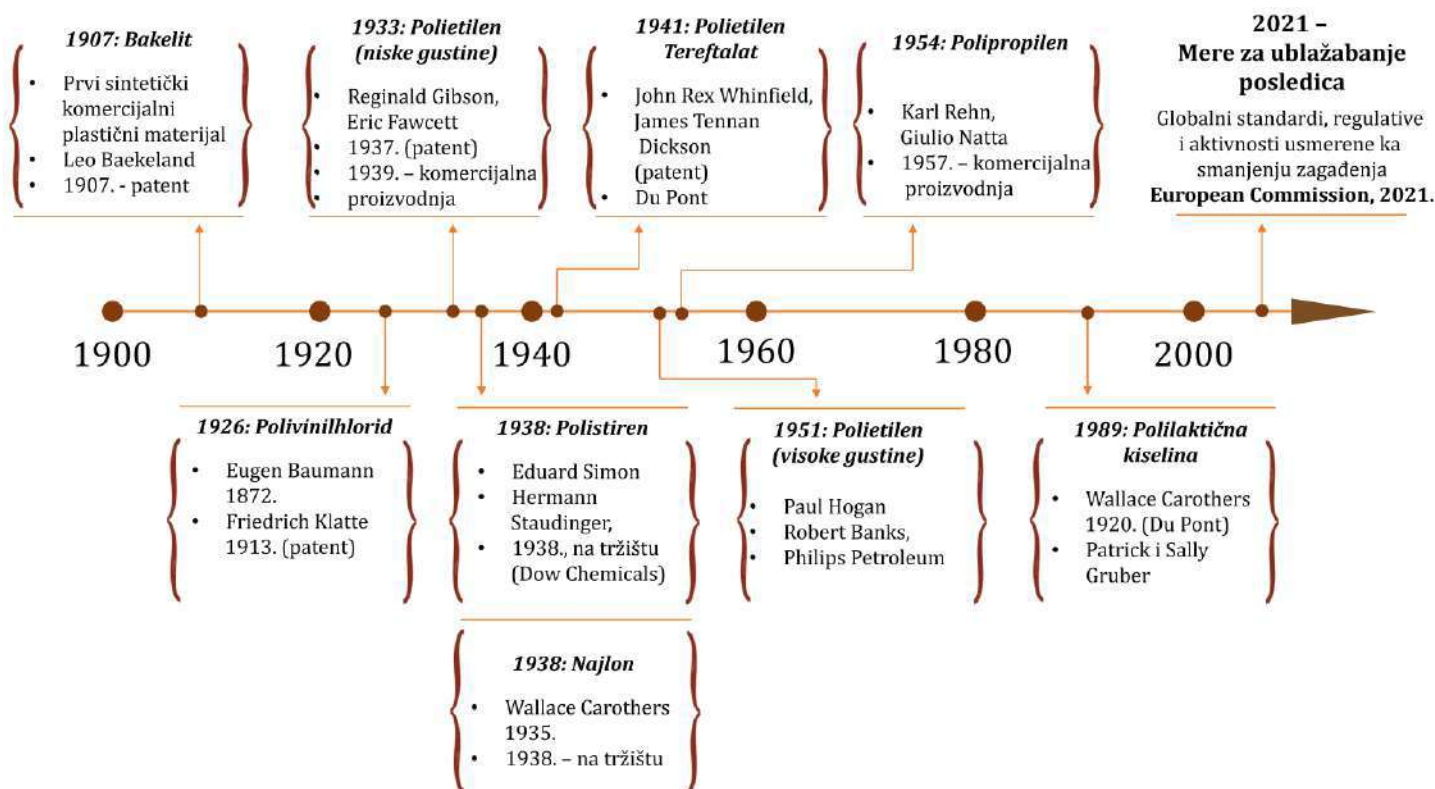
Plastika predstavlja važan i sastavni deo globalne ekonomije. S druge strane, zagađenje plastikom postalo je globalni problem savremenog doba. Proizvodnja plastike eksponencijalno raste, tako da je samo 2016. godine dostigla 350 miliona tona (The New Plastics Economy, 2016). Danas je izuzetno teško pronaći bilo koji predmet koji redovno koristimo ili sa kojim dolazimo u kontakt, a koji nije napravljen od plastike ili ne sadrži neki njen oblik. Ovaj brzorastući trend predstavlja ozbiljan problem koji ugrožava Cilj 14 Održivog razvoja Ujedinjenih nacija – Očuvati i održivo koristiti okeane, mora i morske resurse, kao i Cilj 12 – Obezbediti održive obrasce potrošnje i proizvodnje, što zahteva hitna rešenja (Gong i Xie, 2020).

2.1.1. Poreklo i istorijat razvoja plastike

Prvi sintetički polimer izumeo je belgijsko-američki hemičar Leo Baekeli, kombinujući fenol i formaldehid (Wagner, 2011). Baekeli je podneo patente za novi materijal Bakelit 1907. godine u SAD-u. Nakon svega nekoliko godina ovaj materijal je postao široko primenjen u mnogim oblastima, naročito za električnu izolaciju. Godine 1916. kompanija Rolls Royce počela je da koristi fenol-formaldehid u enterijerima svojih automobila. Do 1921. godine počela je i proizvodnja fenolnih laminata. Godine 1929. kompanija Bakerlite Ltd dobila je svoju najveću narudžbinu do tada — fenolni prašak za presovanje namenjen izradi kućišta Siemens telefona (Gilbert, 2017). Kada je Baekeli preminuo 1944. godine, svetska proizvodnja fenolnih smola iznosila je oko 175.000 tona godišnje, a njihova potrošnja i danas ostaje značajna na globalnom nivou.

Prva moderna plastika bila je polivinil hlorid (PVC), koji je slučajno otkrio nemački hemičar Eugen Baumann 1872. godine, i koji se i danas proizvodi i koristi u velikim količinama. Čist PVC je, međutim, previše krut i lomljiv da bi bio praktičan. U 1920-im godinama dodata su mu hemijska jedinjenja, danas poznata kao plastifikatori, što je materijal učinilo mekšim i fleksibilnijim u odnosu na čist polimer. Godine 1930. započela je komercijalna proizvodnja PVC-a (Geyer, 2020).

Tridesetih godina XX veka razvijeni su prvi polimeri koji su predstavljali konkurenciju dotadašnjim materijalima i prekretnicu u tehnološkom razvoju (Slika 1). Njihova primena u industriji, transportu i potrošačkim proizvodima postavila je temelje za dalji napredak moderne tehnologije.



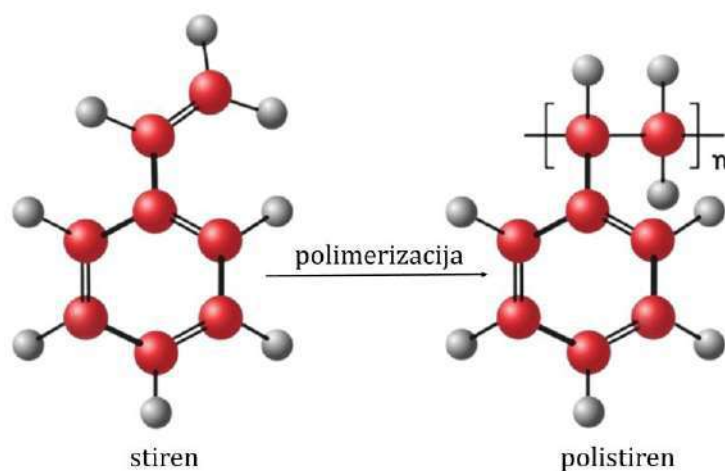
Slika 1. Istorijat nastajanja plastičnih polimera

Decenija 1930-1940. obeležila je početni industrijski razvoj četiri danas najviše upotrebljavana termoplastična polimera: polistirena (PS), poliolefina i PMMA. Pošto se svi ovi materijali formalno mogu smatrati derivatima etilena, u prošlosti su nazivani etenoidnim plastikama. Britanski hemičari, Fawcett i Gibson su slučajno otkrili polietilen (PE) 1933. godine, što je rezultiralo patentom (1937. god.), a potom i komercijalnom proizvodnjom (1939. god.) (Gilbert, 2017). U periodu između 1938. i 1940. pojavili su se i prvi proizvodi od najlona (poliamid, PA) i polistirena (Slika 1). Polipropilen (PP) je nastao tokom pedesetih godina, a ostali tipovi plastike pojavili su se kasnije.

2.1.1.1. Polistiren

Polistiren (PS) pripada grupi najstarijih i najpoznatijih sintetičkih polimera. Otkriće datira još iz 19. veka, kada je nemački farmaceut Eduard Simon 1839. godine slučajno izolovao smolastu supstancu iz prirodnog jedinjenja stirena, destilacijom smole sa drveta storaks (*Styrax officinalis*) (Baker, 2018). Iako Simon tada nije bio svestan da je dobio polimer, njegov rad se danas smatra

prvim korakom ka otkriću polistirena (Boyer, 1981). Tek početkom XX veka, sa razvojem teorije polimerizacije, postalo je jasno da se ta supstanca sastoji od lanaca ponovljenih jedinica stirena (Slika 2). Tokom tridesetih godina prošlog veka stiren je prvi put proizveden od benzena i etilena u industrijskim razmerama. Ubrzo nakon toga započela je i proizvodnja polistirena, laganog i čvrstog termoplastičnog materijala. Tokom četrdesetih i pedesetih godina razvijene su različite varijante ovog materijala, uključujući i ekspiirani polistiren, poznat po svojoj lakoći i toplotnoj izolaciji, koji se i danas masovno koristi u pakovanju i građevinskoj industriji (Uttaravalli i dr., 2020). Proces dobijanja penastog polistirena, odnosno ekspiiranog polistirena (poznatog kao stiropor), razvijen je 1941. godine u kompaniji Dow Chemical. Tokom proizvodnje, polistirenskim granulama se dodaje ugljovodonik, najčešće pentan, koji služi kao sredstvo za stvaranje pene. Kada dođe u kontakt sa parom, ovaj gas se širi i uzrokuje povećanje zapremine i do 40–50 puta (Tuladhar i Mackley, 2004).



Slika 2. Struktura polistirena

Polistiren je ubrzo postao jedan od najvažnijih termoplastičnih materijala zahvaljujući svojoj lakoj obradi, niskoj ceni i dobrim izolacionim svojstvima. Sposobnost da se lako oblikuje učinila ga je pogodnim za širok spektar proizvoda.

2.1.2. Primena i najzastupljeniji tipovi plastike

Plastika danas predstavlja jednu od najrasprostranjenijih grupa materijala u savremenom svetu, sa širokim spektrom fizičko-hemijskih svojstava i primena koje su prilagođene različitim industrijama. Najčešći tipovi plastike danas obuhvataju polietilen tereftalat (PET), polietilen visoke gustine (HDPE), polivinil hlorid (PVC), polietilen niske gustine (LDPE), polipropilen (PP) i polistiren (PS). PET, PE i PS zajedno čine više od 70 % ukupnog obima tržišta plastike (Z. Xu i dr., 2024). Njihova globalna proizvodnja se kontinuirano povećava, a prema projekcijama, do 2050. godine će se povećati za čak 30% (Winiarska i dr., 2024) (Tabela 1).

Ekspandirani polistiren (stiropor) se široko koristi za ambalažu, transport i izolaciju, jer je lagan, otporan na vlagu i ima dobra termoizolaciona svojstva (Ghoshal i dr., 2023). Ambalaža od PS obuhvata posude za hranu, čaše, kutije za transport osjetljivih proizvoda i zaštitnu ambalažu za elektronske uređaje. U građevinskoj industriji, stiropor se koristi kao izolacioni materijal u zidovima i krovnim sistemima, što doprinosi energetskej efikasnosti objekata. Osim toga, polistiren se primenjuje i u medicinskoj industriji, za proizvodnju jednokratnih instrumenata, posuda i delova laboratorijske opreme. U automobilskej industriji koristi se za izradu unutrašnjih delova, obloga i izolacionih komponenti. Međutim, iako je njegova proizvodnja u 2020. godini iznosila 26,5 miliona tona, a procenjuje se da će 2050. dostići čak 37,2 miliona tona, polistiren predstavlja i značajan ekološki izazov (Winiarska i dr., 2024).

Tabela 1. Najčešći tipovi plastike, kodovi, primena i proizvodnja (2020 i projekcije za 2050)

Tip plastike	Kod za reciklažu	Proizvodnja u 2020 (milioni tona)	Procene za 2050 (milioni tona)	Primena
PET Polietilen tereftalat		27.5	38.3	Ambalaža za napitke (vodu, osvežavajuća pića, pivo), posude za hranu (voće, brzu hranu, pečurke), folije za pakovanje hrane
HDPE Polietilen visoke gustine		48.5	72.2	Ambalaža za proizvode za čišćenje, kozmetiku i preparate za negu, cevovode, kese za kupovinu i igračke
PVC Polivinil hlorid		40.3	59.3	Okviri za prozore, medicinski uređaji, modna industrija i obuća, unutrašnjost automobila i presvlake sedišta, izolacija kablova i žica
LDPE Polietilen niske gustine		69.3	103.2	Plastične kese, folije za pakovanje hrane, različite posude, oblikovana laboratorijska oprema i delovi računarskih komponenti
PP Polipropilen		75.4	107.2	Cevi i izolacija, mašine, automobilska industrija, baterije, folije za pakovanje, poljoprivredne folije
PS Polistiren		26.5	37.2	Građevinska industrija, penasta ambalaža za transport, posude za hranu, čaše, medicinski proizvodi, delovi za automobilske industriju

Polietilen tereftalat (PET) koristi se prvenstveno za ambalažu napitaka i hrane, uključujući boce za vodu i sokove, kao i folije za pakovanje. Polietilen visoke gustine (HDPE) nalazi primenu u ambalaži za sredstva za čišćenje, kozmetiku i preparate za negu, ali i u izradi cevi i posuda. Polivinil hlorid (PVC) se ističe svojom čvrstoćom i hemijskom otpornošću, pa se koristi za okvire prozora, cevi, kablove i medicinske uređaje. Polietilen niske gustine (LDPE) je fleksibilniji i često se koristi za plastične kese, folije i laboratorijske posude, dok polipropilen (PP) ima široku industrijsku primenu – od cevi i baterija do folija i delova mašina. Zajednički faktor svih ovih materijala jeste njihova masovna proizvodnja i teškoće u zbrinjavanju otpada, što zahteva napore ka razvoju održivijih alternativa i boljih sistema reciklaže (Syberg i dr., 2021).

Zbog svoje male težine, dugotrajnosti, prilagodljivosti i relativne hemijske inertnosti, plastika je našla primenu u gotovo svim granama industrije. Mogućnost da se oblikuje u različite strukture omogućila je razvoj širokog spektra proizvoda. Međutim, upravo ove osobine, koje plastiku čine praktičnom i ekonomičnom, doprinose i njenoj dugotrajnoj postojanosti u životnoj sredini, čime se stvara dugoročni ekološki problem.

2.1.3. Posledice masovne upotrebe plastike i pojava mikroplastike

Iako je plastika odavno postala sastavni deo privrede i svakodnevnog života, zagađenje koje nastaje njenom upotrebom danas predstavlja jedan od ključnih izazova savremene zaštite životne sredine, privlačeći sve veću pažnju naučne i šire javnosti. Posledice masovne proizvodnje plastike mogu se sagledati i iz ekonomskog aspekta, imajući u vidu prognoze da bi se u budućnosti čak 20% ukupne proizvodnje nafte moglo koristiti za njenu proizvodnju (Syberg i dr., 2021); ipak, dugoročno posmatrano, mnogo ozbiljniji izazov predstavlja zaštita životne sredine, u kojoj plastika ostavlja nesagledive posledice.

Godine 1997. je otkriveno Veliko pacifičko ostrvo otpada (Great Pacific Garbage Patch), koje po procenama sada sadrži oko 80.000 tona plastike na površini od oko 1,6 miliona kvadratnih kilometara, i kontinuirano raste (Z. Xu i dr., 2024). Zahtevi savremenog društva za jednokratnim plastičnim proizvodima naglo rastu, dok je stopa njihove reciklaže i dalje izuzetno niska – svega oko 9% (Duan i dr., 2024). Procene ukazuju da bi do 2050. godine čak 12 milijardi tona plastičnog otpada moglo dospeti u prirodne ekosisteme (G. Li i dr., 2024). Uprkos brojnim inicijativama i strategijama razvijenim u protekloj deceniji u cilju ublažavanja ovog globalnog problema, količina plastičnog otpada koji dospeva u životnu sredinu je i dalje u neprekidnom porastu (Syberg i dr., 2021). Polistiren se često svrstava među polimere sa najnižim stepenom reciklaže. U teoriji, njegova reciklaža bi mogla da bude jednostavan i efikasan proces. Međutim, njegova ponovna upotreba u praksi je ograničena zbog visokih troškova procesa, logističkih izazova i nedostatka tržišne isplativosti (Z. Xu i dr., 2024), što rezultira time da najveći deo otpada završava na deponijama ili u prirodi. Oko 80% odbačene plastike tokom vremena se fragmentiše na mikroplastiku (MP) – (polu)sintetičke čvrste polimerne čestice veličine ispod 5 mm (Liu i dr., 2024). Zbog svoje izuzetne postojanosti i otpornosti na razgradnju, MP, jednom kada dospe u životnu sredinu, ostaje u njoj gotovo trajno. Prisustvo MP danas je zabeleženo čak i u najudaljenijim

i naizgled netaknutim predelima planete, uključujući planinu Everest, Antarktiku i Arktik (Lwanga i dr., 2022; Thompson i dr., 2004). Pronađena je čak i u oblacima iznad planina Fudži i Ojama u Japanu (Y. Wang i dr., 2023), u koštanoj srži ljudi (X. Guo i dr., 2024), mozdanom tkivu (Nihart i dr., 2025), placenti (Ragusa i dr., 2021), masnim naslagama na arterijama (Marfella i dr., 2024), itd. Sveprisutnost mikroplastike je dokaz da nijedan deo planete, pa čak ni ljudsko telo, više nije u potpunosti zaštićen od uticaja zagađenja plastikom.

2.2. Izvori mikroplastike

Mikroplastika se nalazi u svim komponentama životne sredine, uključujući zemljišta, površinske vode, okeane, obale i sedimente. Primarni faktori odgovorni za raspodelu i zastupljenost MP su antropogeni i prirodni uticaji (Sarker i dr., 2020). Pored globalne rasprostranjenosti, MP pokazuje izrazitu prostornu i vremensku varijabilnost, koja zavisi od izvora zagađenja, tipa plastike i karakteristika lokalnog ekosistema. Generalno, MP u životnoj sredini potiče iz dva glavna tipa izvora, jedan je primarni izvor, a drugi je sekundarni izvor, u zavisnosti od načina njenog nastanka (An i dr., 2020), a ovi izvori se dalje mogu razlikovati prema sredini u kojoj se čestice nalaze – na kopnene, vodene i vazdušne izvore (Slika 3).



Slika 3. Izvori mikroplastike

Usled uticaja brojnih faktora čestice se mogu transportovati na velike udaljenosti pre nego što se akumuliraju u zemljištu, vodi ili sedimentima, te je određivanje tačnog porekla mikroplastike

koja se nalazi u prirodi veliki izazov (An i dr., 2020). Postojanost i transport kroz različite medijume čine MP jednim od najistrajnijih i najkompleksnijih zagađivača savremenog doba.

2.2.1. Primarna mikroplastika

Primarna mikroplastika odnosi se na čestice koje su inicijalno dizajnirane i proizvedene u tom obliku, sa namenom da se koriste u kozmetici i proizvodima za ličnu higijenu — mikrosfere u pilinzima i sredstvima za čišćenje kože, gelovima, pastama za zube, zatim u deterdžentima, insekticidima i industriji — gde se plastične mikročestice koriste kao abraziv u automobilske i avio industriji, kao industrijske sirovine, međuproizvodi u proizvodnji plastičnih predmeta, mikrovlakna za izradu sintetičkih tekstila, u industriji boja i dr. (Gong i Xie, 2020). Pored široke primene u komercijalnim i industrijskim sektorima, primarna mikroplastika je posebno značajna zbog svoje male veličine i homogenosti, koje omogućavaju lako mešanje sa drugim supstancama i jednostavnu integraciju u različite proizvode. Osim toga, najčešće se proizvodi u kontrolisanim uslovima, čime se obezbeđuje njihova tačna granulacija i hemijska stabilnost, ali upravo takve osobine doprinose njihovoj dugotrajnosti u životnoj sredini (Mathew i dr., 2024).

Čestice primarne MP su uglavnom sastavljene od poliolefinskih polimera koji pokazuju visoku lipofilnost, što im omogućava da adsorbuju štetne supstance iz okoline na svoju površinu (Hasan Anik i dr., 2021). Broj primarnih čestica MP različitih veličina, oblika i boja koje se mogu naći u sredstvima za piling lica kreće se između 1000 i 19.000 po mililitru (Napper i dr., 2015), što ukazuje na ogroman potencijal njihovog svakodnevnog oslobađanja u okolinu.

Primarna mikroplastika može dospeti u životnu sredinu usled nepravilnog odlaganja otpada ili industrijskih izlivanja, ali najznačajniji način njenog dospevanja jeste korišćenje proizvoda koji u svom sastavu sadrže primarnu MP. Oslobađanje ovih čestica često se dešava tokom upotrebe ili ispiranja proizvoda u domaćinstvima, nakon čega kroz kanalizacioni sistem dospevaju u površinske vode. Takođe, mikrovlakna se oslobađaju tokom svakog ciklusa pranja sintetičkih tkanina, koje su danas široko zastupljene (Yang i dr., 2019). Imajući u vidu da konvencionalna postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda ne mogu u potpunosti ukloniti ove čestice, značajne količine primarne mikroplastike završavaju u vodotokovima i sedimentima, gde započinju svoj dalji transport i akumulaciju u životnoj sredini (W. Liu i dr., 2021).

2.2.2. Sekundarna mikroplastika

Fragmentacija, tj. razgradnja materijala od makro do mikro veličine, koja nastaje usled različitih procesa u životnoj sredini, smatra se sekundarnim izvorom mikroplastike (Othman i dr., 2021). Ovi procesi deluju sinergijski, što znači da se degradacija plastike retko odvija pod uticajem samo jednog faktora. Izloženost toploti, sunčevoj svetlosti, promenama pH sredine, mikrobiološkim aktivnostima, hemijski promenama i fizičkim uticajima, dovodi do pojave pukotina

u strukturi, koje su početna tačka daljeg raspadanja plastičnih materijala (Takahashi i dr., 2023). Tokom vremena, nastale mikropukotine omogućavaju prodiranje kiseonika i vlage u unutrašnje slojeve plastike, čime se ubrzavaju procesi oksidacije i dekompozicija polimernih lanaca (Su i dr., 2024)

Hemikalije nastale kao produkt mikrobiološke aktivnosti ili prisustva drugih vrsta otpada, kao i sunčeva svetlost, mogu izazvati hemo-fotodegradaciju (Kurniawan i dr., 2021). Taj proces naročito pogađa površinske slojeve plastike izložene UV zracima, što dovodi do promene boje, gubitka elastičnosti i postepenog pucanja materijala. Abrazija plastičnih predmeta može nastati usled fizičkih uticaja izazvanih talasima, dok naizmenična izloženost vodi i vazduhu može ubrzati proces fragmentacije. Pored toga, velika temperaturna kolebanja između dana i noći mogu izazvati termomehaničke stresove, koji doprinose defragmentisanju plastike na manje delove.

Veliki plastični predmeti se mogu razgraditi i usled bioloških procesa, kao što su mikrobiološka aktivnost. Mikroorganizmi svojim metaboličkim aktivnostima menjaju površinska svojstva plastike, čineći je podložnijom mehaničkom trošenju (Ramasamy i Palanisamy, 2021). Na taj način, i biološka komponenta ima važnu ulogu u razgradnji plastičnih ostataka. Sekundarna mikroplastika može nastati od svakog komada plastičnog otpada, pa tako svaki odbačeni plastični predmet u životnoj sredini predstavlja potencijalni izvor mikroplastike.

Nedavne studije pokušale su da procene stope degradacije plastičnog otpada koje dovode do stvaranja sekundarne mikroplastike. Na primer, za Norveško more predložena je stopa degradacije od 1–5% za procenu količine nastale sekundarne mikroplastike (Galafassi i dr., 2019). Iako se te vrednosti razlikuju u zavisnosti od tipa plastike, lokalnih klimatskih uslova i intenziteta UV zračenja, jasno je da se proces fragmentacije odvija kontinuirano i da se teško može potpuno zaustaviti. Gustina, veličina i oblik čestica određuju njihov dalji transport kroz atmosferske, vodene i kopnene ekosisteme, formirajući kompleksan i dinamičan ciklus MP u životnoj sredini (Chen i dr., 2020).

2.3. Mikroplastika u vodenim sredinama

Sintetička vlakna, industrijske sirovine, proizvodi za ličnu higijenu i neadekvatno odlaganje plastičnog otpada predstavljaju glavne izvore mikroplastike u slatkovodnim sistemima (C. Li i dr., 2020). Ovi izvori uključuju otpuštanje vlakana tokom pranja sintetičkih tkanina, abraziju automobilskih guma, izlivanje iz proizvodnih postrojenja i ispiranje čestica iz kozmetičkih preparata. Zbog visoke frekvencije upotrebe takvih proizvoda u urbanim sredinama, rečni i kanalizacioni sistemi često predstavljaju glavni transportni put MP ka prirodnim vodotokovima (Qiu i dr., 2020).

Za razliku od reka, stajaće vode poput jezera mogu akumulirati veće količine mikroplastike, dostižući gustinu i do 20.264 čestice po km² (Free i dr., 2014). Ova akumulacija je rezultat ograničene cirkulacije vode i dužeg vremena zadržavanja čestica u vodi ili sedimentu. U takvim sistemima, MP se vremenom može taložiti, prekrivati organskom materijom ili ulaziti u lanac

ishrane kroz zooplankton, ribe i druge akvatične organizme (Long Chen i dr., 2024). Primarna MP može dospeti do površinskih voda putem industrijskih i kućnih odvoda, naročito ako otpadne vode prolaze kroz nedovoljno efikasne sisteme za prečišćavanje. Čak i u postrojenjima visokog kapaciteta, deo čestica MP izbegava filtraciju zbog svoje mikronske veličine i lakoće. Dodatni doprinos daje i ispiranje puteva i ulica tokom padavina, koje u vodotokove unosi mikroplastiku poreklom iz saobraćaja i atmosferskih depozita.

Izvori sekundarne MP su raznovrsni, a najvećim delom potiču od neadekvatnog upravljanja otpadom. Mehanička degradacija većih plastičnih fragmenata u vodi, pod uticajem talasa, UV zračenja i biološke aktivnosti, dovodi do stalnog stvaranja novih čestica (Takahashi i dr., 2023). Na taj način, i ako se dotok plastike u ekosistem smanji, prisutni materijal može još godinama doprinosti formiranju MP.

Zagađenje mora i okeana mikroplastikom najčešće je posledica obalnog turizma, industrije i ribarstva. Turističke aktivnosti doprinose povećanju količine plastičnog otpada na plažama i u priobalju, dok pomorska industrija i ribarske mreže često predstavljaju izvor kako makro, tako i mikroplastičnih čestica. Mnogi ribarski alati, poput najlonskih mreža, užadi i plutajućih mamaca, podložni su habanju, čime tokom vremena oslobađaju značajne količine MP. Procene pokazuju da je dominantni izvor mikroplastike u okeanima sekundarna mikroplastika, dok 15–31% potiče iz primarnih izvora (Hasan Anik i dr., 2021).

Antropogene aktivnosti imaju direktan i kontinuiran uticaj na zagađenje vodenih površina mikroplastikom. Osim što su primarni recipijenti, vodeni sistemi su i aktivni prenosioci MP između različitih komponenti životne sredine.

2.4. Mikroplastika u vazduhu

Izvori zagađenja vazduha mikroplastikom su raznovrsni, i uključuju urbanu prašinu, habanje sintetičkih guma, loše upravljanje deponijama, industrijske emisije, reciklažu plastike i sagorevanje otpada (Munyanzeza i dr., 2022). Poznavanje potencijalnih izvora mikroplastike predstavlja ključni korak i polaznu tačku za njeno efikasno smanjenje. I primarni i sekundarni izvori značajno doprinose ukupnom zagađenju, te je redizajniranje sistema neophodno, počev od proizvodnog procesa i svesno generisane MP, pa do promena aktivnosti koje uzrokuju njeno oslobađanje usled fragmentacije plastike. Pored toga, atmosferski transport MP omogućava njen dalekosežan uticaj, pa čestice generisane u urbanim sredinama mogu biti transportovane stotinama kilometara dalje, doprinoseći globalnom problemu. Studije takođe ukazuju da interakcija MP sa drugim zagađivačima, poput metala, metaloida i organskih polutanata, može dodatno povećati ekotoksikološke rizike, što dodatno naglašava potrebu za holističkim pristupom u kontroli izvora.

2.5. Mikroplastika u zemljištu

Mikroplastika je detektovana u zemljištu na svim kontinentima (Yang i dr., 2022). Iako je sadržaj MP u zemljištima do sada manje istraživan u odnosu na vodene sredine, novija istraživanja ukazuju da kopneni ekosistemi svake godine prime od 4 do čak 23 puta veće količine MP u odnosu na vodene (Chebbi i dr., 2024). Ovaj podatak ne iznenađuje imajući u vidu procene da se čak oko 79% ukupnog plastičnog otpada nalazi na gradskim deponijama, te se zemljište smatra rezervoarom mikroplastike (Geyer i dr., 2017). Mikroplastika je identifikovana u poljoprivrednim, industrijskim, urbanim, pa čak i u nezagađenim zemljištima udaljenih predela, poput planinskih rezervata, gde čini do 0.002% suve mase zemljišta (Yang i dr., 2022). Prisustvo MP u zemljištu rezultat je složenih mehanizama unosa i akumulacije, uključujući eroziju, atmosferske depozicije, navodnjavanje, primenu komposta i mulja, ali i degradaciju plastičnih materijala u neposrednom okruženju. Pretpostavlja se da su posebno gradska i poljoprivredna zemljišta sklona kontaminaciji mikroplastikom, jer su najviše izložena ljudskim aktivnostima i samim tim putevima unosa mikroplastike (Möller i dr., 2020).

2.5.1 Mikroplastika u poljoprivrednim zemljištima

Nedavnim studijama je ustanovljeno da se u poljoprivredna zemljišta svake godine unese između 63 i 430 hiljada tona mikroplastike u Evropi, odnosno između 44 i 300 hiljada tona u Severnoj Americi — količine koje premašuju procenjene godišnje emisije MP u površinske vode okeana (Nizzetto i dr., 2016).

Zabeležene koncentracije kreću se čak do 80.000 čestica po kg u oblastima izloženim dugotrajnom malčiranju (Sahai i dr., 2025). U agrarnim područjima Šangaja, Kina, zabeleženo je 62.5 čestica MP po kilogramu dubokog sloja i 78 čestica po kilogramu plitkog sloja zemljišta (Liu i dr., 2018). Mikroplastika je detektovana i u baštenskim zemljištima u Kamepeču, Meksiko, gde je prosečna koncentracija iznosila 0.87 ± 1.9 čestica po gramu (Huerta Lwanga i dr., 2017). U Švajcarskoj, pronađeno je do 593 g MP po kg zemljišta (Sahai i dr., 2025).

U poljoprivrednim zemljištima, mikroplastika potiče od navodnjavanja otpadnim vodama, upotrebe komposta i mulja iz postrojenja za preradu otpadnih voda, kao i od plastičnih proizvoda koji se koriste u proizvodnji hrane – sistemi za navodnjavanje, kutije, folije, ambalaža, rezervoari, malč-folije, platenici i dr. (Sanchez-Herniez, 2019). Postrojenja za preradu otpadnih voda uklanjaju i do 99% mikroplastike iz vode, ali istovremeno i koncentrišu MP u mulju koji se koristi za đubrenje poljoprivrednih zemljišta, te tako i ispuštaju značajne količine MP u okolinu (Galafassi i dr., 2019), predstavljajući jedan od dominantnih izvora mikroplastike. Utvrđeno je da svaka primena mulja iz postrojenja za preradu otpadnih voda dovede do prosečnog povećanja od 280 čestica MP male gustine i 430 čestica velike gustine po kilogramu zemljišta (Van Den Berg i dr., 2020). Druge studije procenjuju da između 125 i 850 tona MP na milion stanovnika godišnje završi u evropskim poljoprivrednim zemljištima primenom kanalizacionog mulja (Nizzetto i dr., 2016).

Kompost, koji se takođe dodaje zemljištu radi poboljšanja karakteristika, sadrži velike količine MP; reč je uglavnom o mikroplastici na bazi stirena i polistirena, praćene polietilenom (PE) (Yang i dr., 2022).

Kako su poljoprivredna zemljišta posrednici u prenosu MP u živi svet i lanac ishrane, zagađenje istih je od posebne važnosti u pogledu potencijalnih rizika po zdravlje ljudi.

2.5.2. Mikroplastika u urbanim zemljištima

Urbanizacija, kao globalni proces koji se odvija izuzetnom brzinom, menja namenu zemljišta i povećava pritisak na prirodne resurse, što dovodi do degradacije i gubitka kvaliteta zemljišta, sa ozbiljnim posledicama po ekosisteme, bezbednost hrane i ljudsko zdravlje (Ihenetu i dr., 2024).

Saobraćaj predstavlja dominantan izvor mikroplastike u urbanim zemljištima, pre svega usled habanja automobilskih guma, kočionih obloga i asfaltnih površina (He i dr., 2023). Čestice MP na bazi gume akumuliraju se u prašini pored puteva, a potom dospevaju u zemljište putem vetra, padavina i površinskog oticanja, doprinoseći dugoročnoj kontaminaciji urbanih ekosistema. (Tamis i dr., 2021). Prema nekim procenama, materijali od gume činiće uskoro do 70% ispuštanja MP u urbane sredine (Qiu i dr., 2020).

Građevinski materijali takođe daju znatan doprinos, budući da građevinski sektor obuhvata oko 20% godišnje proizvodnje plastike u Evropi (The New Plastics Economy 2016). Zemljišta u blizini postrojenja za proizvodnju plastike ili deponija mogu sadržati više koncentracije MP zbog neposredne blizine ovih izvora zagađenja (Ihenetu i dr., 2024). U industrijskim područjima Australije sadržaj MP u zemljištu kretao se od 0.03 do čak 6.7%, sa koncentracijama od 300 do 6.8×10^4 mg kg⁻¹ (Fuller i Gautam, 2016). Tabela 2. sumira podatke o koncentracijama MP u različitim tipovima zemljišta objavljenim u prethodnim studijama.

Slično tome, insineratori plastičnog otpada proizvode pepeo koji sadrži MP, čime doprinose zagađenju zemljišta (Z. Yang i dr., 2021). Gradska prašina smatra se važnim prenosiocem MP u urbanim područjima. Detektovane koncentracije MP kreću se od 210 do 1658 čestica na 10 g prašine (Campanale i dr., 2022). Studije su pokazale da uličnu prašinu pretežno čine sferne čestice MP, filmovi, fragmenti i vlakna (Abbasi i dr., 2019).

Jedan od najčešće korišćenih plastičnih proizvoda su plastične kese. Procene pokazuju da se na globalnom nivou godišnje upotrebi više od 5 triliona plastičnih kesa (The World Counts), uglavnom proizvedenih od polietilena visoke (HDPE) i niske gustine (LDPE) (Eberhard i dr., 2023). Samo za LDPE kese proizvede se oko 500 milijardi komada godišnje (Tziourrou i Golia, 2024). Na primer, 2014. godine u Engleskoj je podeljeno čak 7.6 milijardi jednokratnih plastičnih kesa (HDPE) u velikim supermarketima, što je dodatno doprinelo urbanom zagađenju mikroplastikom (Hodson i dr., 2017).

Tabela 2. Koncentracije mikroplastike detektovane u urbanim zemljištima

Kategorija zemljišta	Lokacija	Koncentracija MP (broj čestica po kg)	Referenca
U blizini deponije	Ujedinjeno Kraljevstvo	1.2×10^4	Billings i dr., 2023
Pored saobraćajnica (urbano područje)	Ujedinjeno Kraljevstvo	1.7×10^4	Billings i dr., 2023
Urbani park	Ujedinjeno Kraljevstvo	1.6×10^4	Billings i dr., 2023
Urbani park	Amsterdam, Holija	4.8×10^3	Cohen i dr., 2021
Zelena površina (gradski park)	Koimbra, Portugal	1.6×10^5	Leitão i dr., 2023
Šumsko zemljište (urbano područje)	Koimbra, Portugal	5.5×10^4	Leitão i dr., 2023
Deponijsko zemljište	Koimbra, Portugal	1.5×10^5	Leitão i dr., 2023
Industrijsko zemljište	Koimbra, Portugal	1.3×10^5	Leitão i dr., 2023
Zemljište na smetlištu	Koimbra, Portugal	1.3×10^5	Leitão i dr., 2023
Industrijsko zemljište	Abadan, jugozapadni Iran	1.7×10^2	Leitão i dr., 2023
Urbano zemljište	Horamšahr, jugozapadni Iran	3.5×10^3	Mokhtarzadeh i dr., 2022
Urbano zemljište	Ahvaz, jugozapadni Iran	6.2×10^2	Mokhtarzadeh i dr., 2022
Industrijsko zemljište	Ahvaz, jugozapadni Iran	3.9×10^2	Nematollahi i dr., 2022
Zelene površine	Nanding, istočna Kina	4.6×10^2	Nematollahi i dr., 2022
Zeleni pojasevi	Šihedži, Kina	1.3×10^3	Zhou i dr., 2022
Urbano zemljište	Peking, Kina	2.2×10^4	Liu i dr., 2022
Urbano zemljište	Sian, Kina	2.2×10^3	M. Zhang i dr., 2022
Urbano zemljište	Sijanjang, Kina	1.3×10^3	H. Chen i dr., 2022
Urbano zemljište	Jangling, Kina	1.4×10^3	H. Chen i dr., 2022
Urbano zemljište	Mangalavanam, Kerala, Indija	9.3×10^2	Kannankai i dr., 2022
Zemljište različite namene	Širaz, jugozapadni Iran	9.3×10^1	Hoshyari i dr., 2022
Dečija igrališta	Los Anđeles, Kalifornija, SAD	7.2×10^4	Koutnik i dr., 2023
Urbano zemljište	Bopal, centralna Indija	1.8×10^2	Singh i dr., 2023
Urbano zemljište (0-10 cm dubine)	Sao Paulo, Brazil	5.6×10^4	Sebastião i dr., 2025
Urbano zemljište (10-20 cm dubine)	Sao Paulo, Brazil	1.2×10^4	Sebastião i dr., 2025
Urbano zemljište (20-30 cm dubine)	Sao Paulo, Brazil	1.0×10^4	Sebastião i dr., 2025
Urbano zemljište (0-5 cm dubine)	Dar es Salam, Tanzanija	2.9×10^4	Kato i dr., 2024
Urbano zemljište (5-10 cm dubine)	Dar es Salam, Tanzanija	3.2×10^4	Kato i dr., 2024
Urbano zemljište (10-15 cm dubine)	Dar es Salam, Tanzanija	1.9×10^4	Kato i dr., 2024

Mnogi proizvodi, uključujući hranu, deterdžente, hemikalije, kozmetiku i lekove, pakovani su u ambalažu od sintetičkih polimera, čije odlaganje i fragmentacija predstavljaju značajan izvor mikroplastike u životnoj sredini. Najčešće korišćeni polimeri za pakovanje su najlon, polibutilen tereftalat, polipropilen (PP), polistiren (PS), polivinil hlorid (PVC), poliuretan (PU), polietilen tereftalat (PET) i različite vrste polietilena (niske, srednje i visokog gustine: LDPE, MDPE, HDPE, LLDPE) (Tziourrou i Golia, 2024).

Piemija COVID-19 povećala je potražnju za jednokratnom plastikom (špricevi, hirurške maske, rukavice, zaštitna odela i boce za dezinfekciju), dodatno pogoršavajući problem zagađenja zemljišta mikroplastikom (Peng i dr., 2021).

Industrijalizacija i urbanizacija drastično utiču na povećanje prisustva MP u zemljištu. U kombinaciji sa drugim kontaminantima, MP narušava kvalitet zemljišta i ugrožava organizme koji od njega zavise (Yuan i dr., 2019; Zhang i Liu, 2018). Iz ustanovljene sveprisutnosti i potencijalnih negativnih uticaja, javila se potreba za pouzdanim kvantifikovanjem sadržaja mikroplastike u zemljištu i evaluacijom stvarnih posledica njenog prisustva.

2.6. Kvantifikacija mikroplastike u zemljištu

Podaci o koncentracijama mikroplastike u zemljištima dramatično variraju, što se dovodi u vezu s prisustvom različitih izvora zagađenja, različite rasprostranjenosti MP, ali i poteškoća koje se javljaju prilikom izolovanja i generalne neusklađenosti primenjenih metodologija.

Jedan od glavnih izazova u proučavanju mikroplastike u zemljištu je i nedostatak uniformnosti u jedinicama kojima se izražava koncentracija čestica. U literaturi se koriste različite jedinice, uključujući broj čestica po kilogramu zemljišta (pieces kg^{-1} , items kg^{-1} , particles kg^{-1}), masenu koncentraciju (N kg^{-1} , g kg^{-1} , mg kg^{-1}), kao i površinske jedinice poput broja čestica po m^2 ili procenata (%), što znatno otežava poređenje rezultata između različitih studija (Kang i dr., 2025). Upotreba različitih jedinica često dovodi do nesigurnosti pri interpretaciji podataka, jer iste koncentracije izražene različitim metodama ne daju neposrednu mogućnost poređenja.

Pored toga, istraživanja MP u zemljištu se razlikuju i po dubinama uzorkovanja. Dok neka ograničavaju analize na površinske slojeve zemljišta (0–5 cm), druga obuhvataju dublje profile do 30 cm ili više, što dodatno komplikuje poređenje podataka. Uzorkovanje na različitim dubinama utiče na registrovane koncentracije, jer se MP često akumulira u površinskim slojevima, dok dublji slojevi sadrže manje čestica, osim u slučajevima kada postoje faktori koji omogućavaju njihov transport i infiltraciju (Seo i dr., 2025).

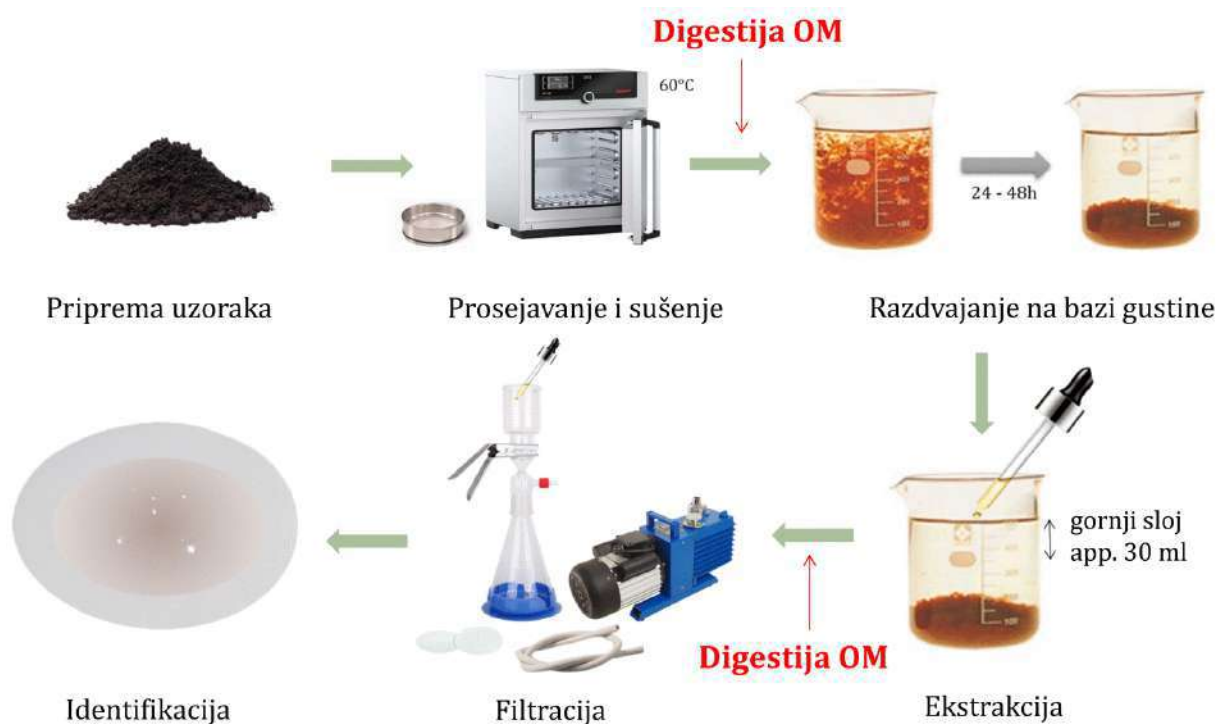
Na izolovanje mikroplastike iz zemljišta utiče više faktora, uključujući eksperimentalni pristup, redosled analiza i trajanje eksperimenta. Tip zemljišta i sastav finih čestica i organske materije značajno utiču na efikasnost izolovanja MP (Zhang i Liu, 2018). Različiti tipovi polimera mogu dovesti do varijacija u efikasnosti izdvajanja tokom separacije po gustini, jer polimeri imaju različite gustine (Radford i dr., 2021). To sugerise da efikasnost izdvajanja treba procenjivati u skladu sa specifičnim uslovima zemljišta (tekstura i organska materija) i ciljnim polimerima.

Takođe, instrumenti — filtracioni uređaji, membrane, centrifuge i ultrazvučni uređaji za digestiju zemljišnih agregata mogu izazvati razlike u rezultatima. Uzorci često zahtevaju digestiju zemljišnih agregata bez oštećenja MP, kao i efikasno uklanjanje organske materije iz matriksa i sa površine čestica, što može uticati na varijabilnost.

Stiardizacija protokola za uzorkovanje, kvantifikaciju i karakterizaciju MP, uključujući obradu podataka i vizualizaciju bi omogućili preciznije i tačnije podatke i pružili mogućnost za poređenje rezultata različitih studija.

2.6.1. Protokol za izolovanje mikroplastike

Postupci za izolovanje mikroplastike se razlikuju u zavisnosti od tipa matriksa (He i dr., 2021). Uprkos razlikama u pristupu, osnovni postupak obuhvata iste korake – uzorkovanje, ekstrakciju, identifikaciju i kvantifikaciju (Slika 4). U cilju adekvatne kvantifikacije sadržaja MP, efikasno izdvajanje čestica iz uzorka tokom procesa ekstrakcije je od suštinskog značaja.



Slika 4. Protokol za izolovanje mikroplastike iz zemljišta

Svaka od ovih faza zahteva pažljivo planiranje i primenu odgovarajućih metoda, jer izbor tehnike značajno utiče na tačnost i uporedivost dobijenih rezultata.

2.6.1.1. Uzorkovanje zemljišta

Analiza mikroplastike u zemljištu započinje uzorkovanjem. Imajući u vidu varijabilnost terena, neophodno je obezbediti dovoljan broj uzoraka kako bi rezultati bili reprezentativni. Pri odabiru lokacije za uzorkovanje potrebno je uzeti u obzir prethodnu upotrebu plastike i moguće direktne ili indirektne izvore zagađenja (Möller i dr., 2022). Radi adekvatnog poređenja uzoraka, važno je da studije obuhvate homogena zemljišta sličnih osobina, kao što su tip zemljišta i vegetacioni pokrivač.

Najčešće korišćene metode za ispitivanje kontaminacije zemljišta mikroplastikom su slučajno uzorkovanje i složeno (kompozitno) uzorkovanje (W. Li i dr., 2020; Thakur i dr., 2023). Kako je zemljište heterogen matriks, uzorak prikupljen sa jedne tačke ne može pouzdano prikazati raspodelu MP, jer se one mogu nasumično nalaziti u različitim delovima profila. Zbog toga se kompozitni uzorci, dobijeni slučajnim ili mrežnim uzorkovanjem, smatraju reprezentativnijim za procenu stvarnog stepena zagađenja na terenu. Da bi se obezbedila dovoljna reprezentativnost, preporučuje se da kompozitni uzorak obuhvati najmanje deset pojedinačnih uzoraka (Scheurer i Bigalke, 2018)

Kako se MP najčešće zadržava u površinskim slojevima zemljišta, u okviru mnogih studija uzorci su prikupljeni sa površine do dubine od 10 cm (Zhang i Liu, 2018). Dubina uzorkovanja može se prilagoditi u zavisnosti od dubine korenovog sistema i cilja istraživanja, pa se tako sprovodi kao plitko (oko 10 cm) ili dublje (do 30 cm) uzorkovanje (Zhang i dr., 2021). Iako se može detektovati i u dubljim horizontima, najviše koncentracije se uobičajeno registruju u sloju od 0 do 20 cm, koji stoga predstavlja prioritetnu zonu za uzorkovanje prilikom procene kontaminacije mikroplastikom (Hu i dr., 2021).

2.6.1.2. Priprema uzoraka

Uzorke je potrebno prosušiti i prosejati pre ekstrakcije. Kako bi se očuvala struktura mikroplastike i izbegla dekompozicija, sušenje je potrebno vršiti na temperaturama do 50 °C (Pischedda i dr., 2019). Različite metode prosejavanja mogu se primeniti za određivanje raspodele veličina čestica MP, jer je prosejavanje brže i efikasnije od optičkih metoda detekcije, naročito za čestice veće od 100 µm. Ipak, elektrostatička adhezija može dovesti do prianjanja čestica MP na površinu sita, dok prisustvo zemljišnih agregata može otežati njihovo potpuno razdvajanje po veličini (Seo i dr., 2025). Kako bi se identifikovali glavni izvori MP i omogućila pouzdanija analiza, neophodno je sprovesti i terensko ispitivanje upotrebe plastike, kao i prikupljanje većih plastičnih čestica radi daljih poređenja.

2.6.1.3. Ekstrakcija na bazi gustine

Razdvajanje po gustini predstavlja opšteprihvaćen metod za ekstrakciju mikroplastike iz sedimenata i zemljišta. Mineralne čestice zemljišta u kontaktu s vodom tonu jer imaju veću gustinu, dok većina polimera zbog svoje hidrofobnosti ne apsorbuje vodu i ostaje da pluta u površinskom sloju rastvora određene gustine. Gustina (specifična težina) rastvora podešava se dodatkom različitih soli u vodu. Što je rastvor gušći, to je širi opseg gustina mikroplastike koji je moguće izdvojiti. Kao rastvori za izdvajanje MP iz sedimenata i zemljišta koriste se zasićeni NaCl (1.2 g cm^{-3}), ZnCl_2 ($1.5\text{--}1.7 \text{ g cm}^{-3}$), NaI ($1.6\text{--}1.8 \text{ g cm}^{-3}$) i CaCl_2 (1.5 g cm^{-3}) (S. Zhang i dr., 2019). NaCl i CaCl_2 su lako dostupni i ekološki prihvatljivi (Li i dr., 2019), dok ZnCl_2 i NaI zbog visokih gustina, omogućavaju efikasnije odvajanje polimera različitih gustina (Prosenc i dr., 2021).

Polimeri niske gustine, poput polietilena (PE), mogu se uspešno izdvojiti uz pomoć zasićenog rastvora NaCl. S druge strane, čestice politetrafluoroetilen (PTFE) se teško mogu ekstrahovati usled izuzetno visoke gustine polimera (Slika 5). Pri izboru soli za ekstrakciju, važno je imati u vidu dve činjenice: (1) mikroplastika u životnoj sredini ne potiče od čistih polimera, već od komercijalnih proizvoda čija gustina zavisi od sastava i načina proizvodnje, i (2) čestice mikroplastike u zemljištu često stupaju u interakcije s mineralnom i organskom materijom, što može promeniti njihovu gustinu (Seo i dr., 2025). Zbog toga se rastvori veće gustine smatraju efikasnijim, jer omogućavaju potpunije izdvajanje čestica i uklanjanje nečistoća sa njihove površine.

PP	LDPE	HDPE	PS	PA	PVC	PET	PTFE
0.85 – 0.94	0.91 – 0.93	0.94 – 0.97	0.96 – 1.05	1.12 – 1.14	1.38	1.34 – 1.39	2.10 – 2.30

Slika 5. Gustine najčešće korišćenih polimera

Separacija prema gustini je naročito korisna tehnika kod zemljišta sa visokim stepenom kontaminacije mikroplastikom, posebno kod peskovitih zemljišta, gde se plastika lakše izdvaja zbog većih razlika u gustini između čestica plastike i mineralnih komponenti. Metoda se pokazala manje efikasnom kod glinovitih zemljišta, jer veći sadržaj minerala može ometati proces izdvajanja. U takvim slučajevima, efikasnost izolovanja mikroplastike („recovery rate“) je niža i dostiže najviše 87,5 % za čestice veće od $250 \mu\text{m}$. Suprotno tome, efikasnost kod peskovitih zemljišta je znatno veća — do 98,6 %, jer je uticaj mineralnih interferenci znatno manji (Zhang i dr., 2018). Ustanovljeno je da odnos između koncentracije MP i stepena efikasnosti izolovanja nije linearan, budući da se vrednosti razlikuju u zavisnosti od koncentracije mikroplastike i teksture zemljišta (Seo i dr., 2025). Centrifugiranje može skratiti vreme potrebno za odvajanje po gustini, iako postoji rizik od dodatne fragmentacije MP tokom procesa. Finalni korak ekstrakcije je filtracija, koja takođe može prouzrokovati pogrešne rezultate usled zadržavanja čestica MP u porama filtera što može dovesti do nižih vrednosti od realnih.

Mikroplastika se može izdvojiti i negravimetrijskim metodama. U elektrostatičkoj separaciji, plastika i druge čestice se razdvajaju na osnovu razlike u provodljivosti u odnosu na mineralne čestice zemljišta (Enders i dr., 2020). Ova metoda omogućava stepen efikasnosti (recovery rate) od 90–100 % za čestice veličine između 63 μm i 5 mm (Felsing i dr., 2018). Međutim, agregati zemljišta i čestice mikroplastike vezane za organsku materiju ne mogu se analizirati ovom metodom. Korišćenje nanočestica gvožđa za obeležavanje MP predstavlja metodu koja koristi elektromagnete (Ramage i dr., 2022). Ipak, razdvajanje u gradijentu gustine i dalje ostaje najčešće korišćena metoda, jer ne zahteva specijalizovanu opremu.

Kod zemljišta sa visokim sadržajem organske materije, odvajanje po gustini se obično kombinuje sa oksidacijom organske materije kako bi se sprečilo da čestice organske materije budu pogrešno prepoznate kao mikroplastika i time dovedu do viših, precenjenih koncentracija.

2.6.1.4. Digestija organske materije

Kako mikroplastika ima slična fizičko-hemijska svojstva (gustinu, boju i hemijski sastav) kao i druge materije u životnoj sredini, poput organske materije (OM) u zemljištu (gustine od 1,4 do 1,8 g cm^{-3}), razlikovanje i kvantifikacija mogu biti otežani, te odvajanje prema gustini može biti neefikasno za izdvajanje MP iz zemljišta sa visokim sadržajem organske materije (S. Zhang i dr., 2019). Stoga, većina studija (oko 80 %) koristi digestiju organske materije (OM) uz ekstrakciju u gradijentu gustine, što naglašava njen značaj u procesu izolovanja MP. Redosled postupaka i primene digestije variraju u različitim studijama, npr. ekstrakcija-digestija, digestija-ekstrakcija ili digestija-ekstrakcija-digestija.

Proces digestije OM može dovesti do degradacije polimera usled dejstva temperature i korišćenih agenasa. Stoga, uklanjanje OM iz uzorka zahteva očuvanje strukture ili mase polimera. Za digestiju OM korišćeni su kiseli, alkalni reagensi i oksidaciona sredstva, uključujući KClO (30 %), NaOH (56 % ili 52,5 mol L^{-1}), H_2SO_4 (96 %), HNO_3 (65 % ili 22,5 mol L^{-1}) i H_2O_2 (30 % ili 32,6 mol L^{-1}). Međutim, mnogi od ovih reagenasa mogu razgraditi ili fragmentisati MP na manje čestice, smanjujući njen broj i masu, i menjajući oblik čestica. Na primer, digestija HNO_3 i H_2O_2 može smanjiti veličinu čestica MP za 2–7 % (Scheurer i Bigalke, 2018). Kisela i alkalna digestija nisu kompatibilne sa sedimentima, a neki polimeri (uključujući poliamid, polietilen tereftalat i polistiren) se tokom tih procesa delimično ili potpuno razgrađuju (Pfeiffer i Fischer, 2020). S druge strane, studijama je potvrđeno da primena Fentonovog reagensa — oksidativna digestija pomoću H_2O_2 , pri odgovarajućoj temperaturi (<50 °C) i pH vrednosti (<3) može ukloniti OM u mulju (86,9 % $\pm$ 9,87 %) i zemljištu (106 % $\pm$ 13,8 %) za samo 2 sata, pri čemu su promene u veličini i masi mikroplastike bile minimalne (0–5,5 % za veličinu, 0,2–2,9 % za masu) (Hurley i dr., 2018). Više od 90 % studija za digestiju primenjuje Fentonov reagens, dok je samo mali broj studija primenjivao kiselu ili alkalnu digestiju (Seo i dr., 2025).

Fentonova reakcija katalizuje oksidaciju OM uz prisustvo Fe^{2+} jona u H_2O_2 . Međutim, Fentonov reagens može ostaviti tragove na površini MP, čime se povećava njena masa (Pfohl i dr., 2021). Kako bi se izbegla degradacija čestica mikroplastike, preporučuje se održavanje

temperature digestije do 50 °C, sa dužim trajanjem digestije, umesto visokih temperatura i kratkog vremena (Savino i dr., 2022). Zbog niže temperature, Fentonova reakcija može zahtevati znatno duži period digestije. Tipična količina rastvora za Fentonovu reakciju iznosi 30–50 mL po 10 g zemljišnog uzorka (Radford i dr., 2021). U svim kombinacijama procedura ekstrakcije i digestije, dodatna filtracija je takođe potrebna, pri čemu se MP neizbežno zadržava u porama filtera, te deo čestica može biti izgubljen tokom filtracije.

Pojedine studije predlažu višestruku enzimsku digestiju i oksidaciju Fentonovim reagensom u cilju poboljšanja efikasnosti uklanjanja OM iz zemljišta (Möller i dr., 2022). Metoda se pokazala uspešnom za relativno male čestice MP (100–400 µm). Ipak, kombinovana digestija nije jednako efikasna kao 2-časovna digestija samo Fentonovim reagensom. Za razliku od toga, enzimsko digestija zahteva od 7 do 22 dana uz stalnu kontrolu pH vrednosti i temperature (Mbachu i dr., 2021). Enzimsko digestija je svakako korisna za sprečavanje degradacije mikroplastike, ali nije pogodna za jednostavnu i brzu ekstrakciju, zbog dugotrajnog protokola. Stoga je ključno koristiti metode digestije koje su efikasne u uklanjanju OM, relativno brze i minimizuju dodatne korake pri analizi MP u zemljištu (Seo i dr., 2025).

2.6.1.5. Identifikacija mikroplastike

Identifikacija mikroplastike obuhvata određivanje distribucije veličina čestica, što je ključno za otkrivanje potencijalnih izvora kontaminacije. Proces identifikacije obično počinje prikupljanjem i kombinovanjem snimaka dobijenih pomoću mikroskopa. MP se potom identifikuje prema kriterijumima kao što su morfologija, boja, oblik i tekstura površine (Woo i dr., 2021).

Za klasifikaciju izrazito heterogenih MP čestica, snimke s mikroskopa je potrebno razvrstati ručno ili pomoću softvera. Međutim, oba pristupa su podložna greškama, poput lažno pozitivnih rezultata, kada čestice koje nisu MP budu pogrešno klasifikovane zbog pogrešne interpretacije boje (Primpke i dr., 2017). Prilikom ručnog razvrstavanja, zabeležena je greška od oko 10 % među obučanim članovima tima (Fischer i dr., 2016). Ove greške mogu nastati usled subjektivne interpretacije ili nedoslednih tehnika razvrstavanja, što smanjuje preciznost identifikacije MP.

Izbor metode za identifikaciju MP u velikoj meri zavisi od veličine čestica, pri čemu je svaka metoda efikasna samo za određeni opseg veličina (Huang i dr., 2023). Do sada ne postoji univerzalna metoda za potpunu identifikaciju MP.

Kvantifikacija mikroplastike obično se sprovodi zajedno sa njenom identifikacijom i najčešće uključuje merenje broja čestica ili njihove mase. Jedan od pristupa je optičko brojanje, pri čemu se analiziraju mikroskopske slike MP vizuelno ili uz pomoć softvera (Corradini i dr., 2019). Čestice mikroplastike manje od 20 µm predstavljaju izazov za kvantifikaciju, jer optička klasifikacija ima ograničenja, a broj čestica raste sa smanjenjem veličine (Koutnik i dr., 2021). Optičko brojanje može izraziti količinu samo kao broj čestica po masi zemljišta.

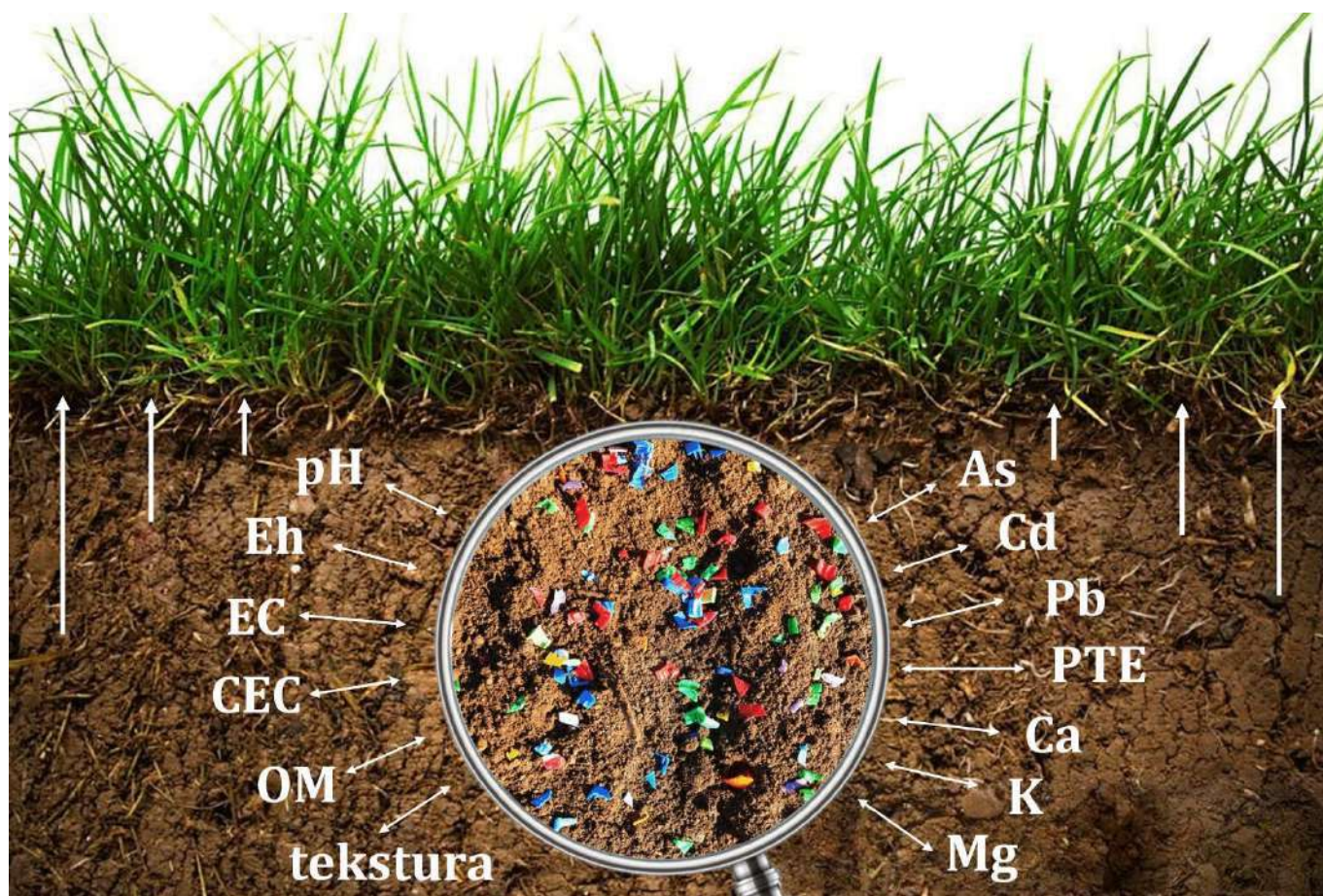
Među metodama za karakterizaciju i kvantifikaciju MP, najčešće se koriste stereomikroskopija i FTIR spektroskopija. Ove metode su visoko reproduktivne kada je reč o krupnijim MP česticama, ali su manje pouzdane za detekciju sitnijih čestica (npr. oko 50 µm), što

zahteva primenu osetljivijih tehnika, poput μ FTIR ili Raman spektroskopije. Tehnika μ FTIR je obično efikasna za čestice do 20 μ m, dok Raman spektroskopija može precizno identifikovati MP čestice do 10 μ m, što je čini pogodnijom za analizu manjih čestica (S. Zhang i dr., 2019). I mikroskopske i spektroskopske metode rezultate izražavaju kao broj čestica po masi zemljišta.

Brojni izazovi u kvantifikaciji MP u zemljištima ukazuju na potrebu za daljim istraživanjima i eksperimentima. Imajući u vidu raznovrsnost sastava zemljišta i složene interakcije između mikroplastike i organske materije, usavršavanje i validacija kvantifikacionih tehnika ostaje imperativ.

2.7. Uticaj mikroplastike na sistem zemljište-biljka

Prisustvo mikroplastike u zemljištu predstavlja novi oblik zagađenja sa sposobnošću da menja fizičke, hemijske i biološke procese u kopnenim ekosistema (Slika 6).



Slika 6. Mikroplastika u zemljištu

Zahvaljujući dugotrajnosti, hemijskoj inertnosti i sposobnosti da interaguje s različitim komponentama zemljišta, MP može menjati fizičke i hemijske osobine (Wang i dr., 2022). Pored

toga, čestice MP mogu adsorbovati i transportovati (potencijalno) toksične elemente, menjajući njihovu distribuciju i biodostupnost u zemljištu (An i dr., 2023). Nastale promene ne ostaju ograničene na zemljište, već se prenose i na biljke, utičući na metabolizam i sposobnost akumulacije i translokacije kontaminanata. Kao rezultat, sistem zemljište–biljka postaje kompleksan interaktivni medijum (Slika 6) u kom prisustvo MP može značajno preoblikovati tok materija i ukupnu stabilnost ekosistema (Yang i dr., 2024).

2.7.1. Uticaj mikroplastike na fizičko-hemijske osobine zemljišta

Za razliku od čestica zemljišta koje sadrže minerale i organske komponente, mikroplastika ima potpuno drugačiji sastav i fizičko-hemijske osobine. Prisustvo MP u zemljištu neminovno dovodi do promena koje mogu delovati direktno, kroz fizičke procese, i indirektno, putem hemijskih i bioloških interakcija. Čestice MP većinom poseduju hidrofobnu površinu, što može uticati na zadržavanje, transport i dostupnost vode u zemljištu (De Souza Machado i dr., 2019). Fizičke, hemijske i mikrobiološke osobine čine osnovne pokazatelje kvaliteta zemljišta, a sve veći broj istraživanja potvrđuje da mikroplastika može značajno narušiti te parametre (Wang i dr., 2022).

Prisustvo mikroplastike u zemljištu, u zavisnosti od njenog oblika, koncentracije, tipa polimera, veličine čestica i vremena izloženosti, može izazvati povećanje, smanjenje ili nepromenjen pH zemljišta. Na primer, čestice polietilena visoke gustine (HDPE) dovele su do snižavanja pH vrednosti (Boots i dr., 2019), dok je suprotan efekat uočen za poliamid (PA), polistiren (PS), poliester (PES) i polietilen-tereftalat (PET), koji su povećali pH zemljišta (Chia i dr., 2022; Zhao i dr., 2021). Promene pH najčešće su rezultat složenih interakcija između karakteristika MP i faktora životne sredine, poput suše, temperature i mikrobiološke aktivnosti (Zhao i dr., 2021). Uopšteno, efekat mikroplastike na pH zemljišta zavisi od tipa polimera, njegovog oblika i koncentracije, kao i od fizičko-hemijskih uslova sredine i njihovih međusobnih interakcija (P. Zhang i dr., 2023).

Mikroplastika i produkti njene razgradnje, kao potencijalni izvori organskog ugljenika, posebno su podložni degradaciji u kiselim uslovima, pri čemu ubrzano oslobađaju organske komponente. Njihovim razlaganjem dolazi do povećanja sadržaja rastvorenog organskog ugljenika, koji predstavlja frakciju organske materije (OM) zemljišta (Wang i dr., 2022; P. Zhang i dr., 2023). Mikroplastika može menjati strukturu mikrobne zajednice, stimulisati aktivnost enzima i time indirektno uticati na transformaciju OM u zemljištu. Takvi efekti su zabeleženi ne samo kod konvencionalnih polimera poput polipropilena (PP), već i kod biopolimera poput polilaktične kiseline (PLA) i kopolimera 3-hidroksibutirata i 3-hidroksivalerata (PHBV) (Feng i dr., 2022). Ipak, pojedine studije nisu uočile značajne promene u sadržaju OM zemljišta u prisustvu MP (La i dr., 2024), što se može pripisati razlikama u količinama dodate mikroplastike, osobinama polimera i eksperimentalnim uslovima.

Kroz interakcije sa sitnim frakcijama zemljišta, MP može uticati na granulometrijski sastav. Ustanovljeno je da dodatak 1% MP na bazi polistirena (PS) može reagovati sa mikroagregatnom frakcijom zemljišta i time izmeniti sadržaj gline i praha (Bashir i dr., 2024). Nakon što dospe u zemljište, PS se vezuje za čestice zemljišta, formirajući nove (mikro)agregate i menjajući ukupnu raspodelu čestica gline, praha i peska (Guo i dr., 2022).

Prisustvo mikroplastike se odražava i na hemijske osobine zemljišta, uključujući električni konduktivitet (EC). Površina MP ima adsorptivnu prirodu, pa se slobodni joni mogu vezivati za njenu površinu, menjajući ravnotežu između adsorpcije i desorpcije u zemljištu. S druge strane, zbog relativno niskog adsorpcionog kapaciteta MP, može doći do oslobađanja jona, što rezultira povećanom koncentracijom slobodnih jona u zemljišnom rastvoru i porastom EC vrednosti (Yuan i dr., 2023). Ovi suprotstavljeni, tzv. „efekti razblaženja“ doprinose i povećanoj biodostupnosti potencijalno toksičnih elemenata u zemljištu (Gong i dr., 2024).

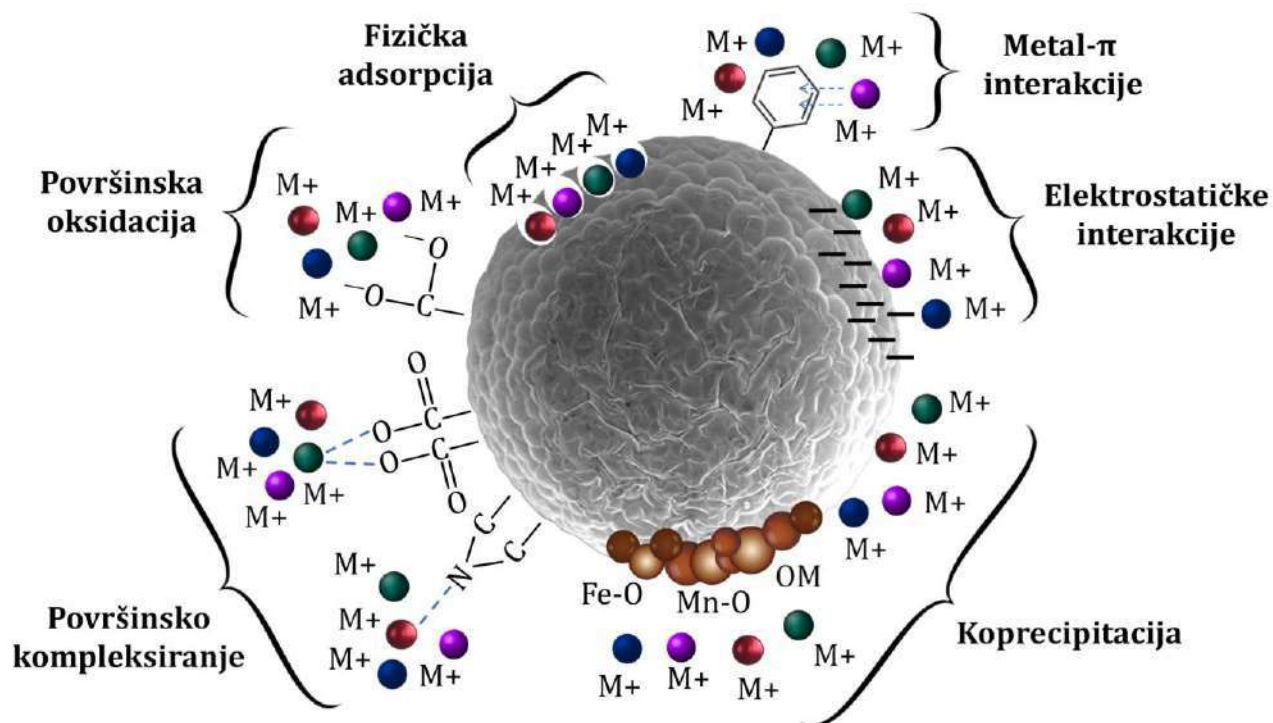
Relativna zastupljenost mikroorganizama može predstavljati jedan od ključnih faktora koji su u tesnoj vezi sa kapacitetom katjonske izmene zemljišta (CEC) (De Souza Rocha i dr., 2020). Shodno tome, promene u mikrobnjoj aktivnosti mogu uticati i na reakciju zemljišta na različite kontaminante, poput MP i metala. Obim ovih promena može biti povezan sa površinskom strukturom i hemijskom postojanošću MP, odnosno njenom otpornošću na razgradnju (G. Chen i dr., 2024).

Dejstvo mikroplastike na procese u zemljištu je složeno i višeslojno i podrazumeva kako direktne tako i indirektne uticaje. Dok dovodi do brojnih fizičko-hemijskih i bioloških promena, MP istovremeno utiče na raspodelu potencijalno toksičnih elemenata u zemljištu i reguliše njenu dostupnost za živi svet.

2.7.2. Uticaj mikroplastike na distribuciju i biodostupnost elemenata u zemljištu

Zbog velike specifične površine, visokog naelektrisanja i hidrofobnosti, mikroplastika ne predstavlja samo potencijalnu opasnost za zemljišne ekosisteme, već deluje i kao nosač drugih zagađujućih materija, utičući na njihovu transformaciju, migraciju, toksičnost i usvajanje od strane zemljišnih organizama (Ierson i dr., 2016). Kroz fizičku adsorpciju (Zhou i dr., 2020b), hemijsku koprecipitaciju (Yu i dr., 2021) i formiranje kompleksa sa oksidima (Ashton i dr., 2010), MP može direktno vezivati potencijalno toksične elemente i menjati njihovu raspodelu u zemljištu (Medyńska-Juraszek i Jadhav, 2022) (Slika 7). Pored toga, efekti MP na mikrobnje zajednice i fizičko-hemijske parametre zemljišta mogu indirektno modifikovati hemijsku specijaciju elemenata (Bradney i dr., 2019). Poznato je da MP može omogućiti lakše kretanje elemenata u zemljištu i povećati mobilnost (M. Li i dr., 2021b), a zabeleženi su i suprotni efekti, gde je mikroplastika u zemljištu stimulisala vezivanje elemenata za OM, smanjujući njihovu biodostupnost (Yu i dr., 2021). Relacije između MP i elemenata u zemljištu su od izuzetnog značaja, imajući u vidu da je toksičnost elemenata za kopnene organizme tesno povezana sa njihovom

biodostupnošću (Zheng i dr., 2020). Uticaj MP na mobilnost elemenata, a posebno toksičnih, u uslovima kombinovanog zagađenja je još uvek nedovoljno istražen.



Slika 7. Interakcije mikroplastike i katjona metal(oid)a u zemljištu

Savremene antropogene aktivnosti ubrzale su akumulaciju metala i metaloida u zemljištu, što je dovelo do njihove česte koegzistencije sa mikroplastikom (An i dr., 2023). Istraživanja su pokazala da se elementi adsorbovani na površini MP mogu ponovo osloboditi u zemljišni rastvor, menjajući njihovu hemijsku raspodelu i pokretljivost (Tang i dr., 2024). Brojne studije su ispitivale ponašanje i sudbinu metala i metaloida u prisustvu različitih tipova mikroplastike (Y. Li i dr., 2024; J. Wang i dr., 2024; Zhang i dr., 2024). Intenzitet i pravac uticaja značajno variraju u zavisnosti od osobina zemljišta, starosti i veličine MP, doze, hemijskog oblika i koncentracije elemenata, pri čemu tip polimera ima ključnu ulogu (Saljnikov i dr., 2025). Na primer, MP na bazi polietilen-tereftalata (PET) može promeniti raspodelu Cr, Cd, Cu i Zn iz biodostupnih u oksidabilne i rezidualne frakcije (Tang i dr., 2024). Mikroplastika od polietilena niske gustine (LDPE) povećava koncentraciju biodostupnog Cd u zemljištu, ali i akumulaciju Cd u korenu i nadzemnim delovima biljaka (Zhang i dr., 2024). Mikroplastika koja potiče od široko korišćenog polistirena (PS) pokazala je različite efekte na mobilnost As, Cu, Cd, Pb i Zn u zemljištu (F. Chen i dr., 2023; Colpaert i dr., 2024; Kim i dr., 2022; Mamathaxim i dr., 2023; C. Xu i dr., 2023; Zhao i dr., 2023; Zong i dr., 2021).

Mikroplastika u zemljištu značajno utiče na raspodelu i mobilnost elemenata, direktno adsorbujući elemente i indirektno modifikujući njihovu biodostupnost kroz promene u fizičko-hemijskim i mikrobiološkim osobinama zemljišta. Interakcije MP i elemenata u zemljištu su izuzetno kompleksne i zavise od tipa polimera, veličine i koncentracije MP, karakteristika zemljišta

i hemijskog oblika elemenata, pa uticaj u uslovima kombinovanog zagađenja zahteva dodatna istraživanja.

2.7.2.1. Uticaj mikroplastike na As, Cd i Pb u zemljištu

Mikroplastika u zemljištu sve više privlači pažnju kao važan faktor koji može menjati ponašanje i biodostupnost toksičnih elemenata. Takođe, može delovati kao vektor metala i metaloida u životnoj sredini, čime utiče na njihovu mobilnost, dostupnost biljkama i potencijalnu toksičnost. Brojna istraživanja pokazala su da interakcije između MP i elemenata poput As, Cd i Pb zavise od vrste polimera, površinskih karakteristika čestica, stepena degradacije i uslova sredine.

Usled interakcije polistirena (PS) i politetrafluoroetilena (PTFE) sa As u zemljištu dolazi do značajnog redukovanja njegove dostupnosti biljkama, što se tumači promenama u hemijskim frakcijama As i smanjenjem aktivnosti ključnih enzima u rizosferi (Dong i dr., 2021). Istovremeno, primećeno je i smanjenje mikrobiološke aktivnosti, što sugeriše da MP može delovati kao regulator biodostupnosti As, ali i kao stresni faktor za mikrobiološku zajednicu u zemljištu. S druge strane, dodatak biorazgradive MP (polibutadien stiren, polilaktična kiselina, polibutilen adipat tereftalat) u zemljište je stimulusao transformaciju As (V) u As (III) i povećao biodostupnost (An i dr., 2024).

Za razliku od As, efekat MP na Cd u zemljištu najčešće se povezuje sa povećanjem biodostupnosti i toksičnosti. Dodatak biorazgradive polilaktične kiseline (PLA) u zemljište povećava biodostupnost Cd u poređenju sa polietilenom (PE), što ukazuje da tip MP ima presudan uticaj na distribuciju metala (F. Wang i dr., 2020a). Polilaktična kiselina zbog svoje strukture i degradabilnosti, oslobađa niskomolekularne organske kiseline koje mogu kompleksirati Cd i povećati njegovu mobilnost. S druge strane, PE, kao inertniji materijal, pokazuje manju sposobnost interakcije sa metalima, pa time i manji uticaj na biodostupnost Cd. Takođe, primećeno je da izloženost zemljišta kombinaciji MP i Cd dovodi do povećanja biodostupnosti metala, ali i do smanjenja rasta i povećanja mortaliteta kod kišnih glista (*Eisenia foetida*) (Zhou i dr., 2020a). Do sada objavljene studije ukazuju na sinergistički efekat MP i Cd, pri čemu MP ne samo da povećava biološku dostupnost metala, već i pojačava njegov toksični efekat za živi svet u zemljištu (Wang i dr., 2021).

Adsorpcija Pb, Cd i Zn je ispitivana na polietilen-tereftalat (PET) mikroplastici i otkriveno je da PET-MP ima funkciju vektora koji olakšava transport metala u rizosferi pšenice, što ukazuje da MP može posredno doprineti bioakumulaciji Pb i Cd u biljkama (Abbasi i dr., 2020). Više istraživanja je pokazalo da simultano prisustvo MP i toksičnih metala (Cu, Pb, Cd) ima izraženije negativne efekte u poređenju sa pojedinačnom izloženošću, što potvrđuje da prisustvo MP u životnoj sredini može pogoršati uticaj zagađenja toksičnim metalima (Adeleye i dr., 2024; Liao i dr., 2023; Wu i dr., 2023).

Uticaj MP na toksične elemente u zemljištu zavisi i od morfologije i funkcionalnih grupa prisutnih na površini čestica mikroplastike. Površina i poroznost MP značajno utiču na njihovu sposobnost da adsorbuju različite metale (Godoy i dr., 2020). Povećana specifična površina i narušena tekstura čestica nakon degradacije (npr. pod uticajem UV zračenja) mogu povećati broj

aktivnih mesta za vezivanje metala, čime se povećava njihova ukupna sorpciona sposobnost (Colpaert i dr., 2024). Ovaj efekat dodatno komplikuje procenu rizika, jer degradacija MP u zemljištu vremenom povećava njihovu reaktivnost.

Dostupni rezultati ukazuju na to da MP u zemljištu može delovati dvosmerno u odnosu na toksične elemente — stimulirati njihovu biodostupnost, mobilnost i toksičnost, ili ih redukovati. Niz mehanizama i faktora može uticati na procese adsorpcije i desorpcije, uključujući količinu, oblik i tip MP, pH vrednost zemljišta, salinitet, temperaturu, sadržaj organske materije (OM), prisustvo interferirajućih jona, kao i nekovalentne interakcije i elektrostatičke sile. Ovi uticaji mogu dovesti do sinergističkih ili antagonističkih efekata, što može objasniti kontradiktorne rezultate prisutne u literaturi (Grifoni i dr., 2024).

2.7.2.2. Uticaj mikroplastike na ostale potencijalno toksične elemente u zemljištu

Mikroplastika može adsorbovati i značajne količine kobalta (Co), hroma (Cr), bakra (Cu), nikla (Ni) i cinka (Zn), i time uticati na njihovu distribuciju i dostupnost u zemljištu (Godoy i dr., 2020). Sposobnost adsorpcije dodatno podstiče proces starenja MP i izloženost različitim spoljašnjim uticajima. Polietilentereftalat (PET) izložen UV zračenju pokazao je povećanu adsorpciju Cu i Zn, ukazujući da starost i stepen degradacije MP značajno utiču na interakcije sa PTE (Mao i dr., 2020). Ispitivanjem adsorpcije Cu u zemljištu kontaminiranom polistirenom, ustanovljeno je da MP delimično blokirala strukturu zemljišta, prekrivajući njegova aktivna mesta, čime je smanjena adsorpcija jona Cu^{2+} (za 3.56–16.18 %) i povećana desorpcija (za 0.90–2.07 %) u uzorcima zemljišta. Na taj način povećana je aktivnost i mobilnost Cu^{2+} (Peng i dr., 2024). Slično, prisustvo polietilena (PE) u zemljištu, dovelo je do smanjenja pH i povećanja mobilnosti i biodostupnosti Cr do 43.9 %, što je rezultovalo većim usvajanjem i translokacijom Cr u pšenici gajenoj na kontaminiranom zemljištu (Gan i dr., 2025). Isto tako, dodatak PS doveo je do povećanja potencijalno dostupne frakcije Ni u zemljištu (ekstrakt EDTA) (Huang i dr., 2024). S druge strane, inkubacioni eksperiment u trajanju od pet godina pokazao je da PE menja hemijsku specijaciju potencijalno toksičnih elemenata (Ni, Cu, Cr) u različitim tipovima zemljišta, smanjujući njihove lako dostupne frakcije i povećavajući udeo potencijalno dostupnih formi vezanih za minerale i organsku materiju (Jiang i dr., 2024).

Promene u frakcijama metala pod uticajem mikroplastike primećene su kako u laboratorijskim, tako i u terenskim uslovima. Ispitivanjem u realnim uslovima ustanovljeno je da prisustvo MP menja hemijsko frakcionisanje Cu, Cr i Ni u zemljištu, smanjujući biodostupne oblike ovih elemenata (Yu i dr., 2020). Ovaj efekat se tumači formiranjem kompleksa metala sa MP, čime se smanjuje njihova mobilnost i biodostupnost. Međutim, MP istovremeno menja osnovne osobine zemljišta, uključujući pH i sadržaj OM, što može dovesti do sekundarnih promena u ponašanju metala i mikrobiološkoj aktivnosti. Međutim, zabeleženi su i suprotni rezultati — pozitivne korelacije između količine MP i koncentracija metala (uključujući Zn, Mo, Pb, Cu, Cd, As i Mn) ukazale su da povećano prisustvo mikroplastike u zemljištu prati rast biodostupnih koncentracija

metala (Akhbarizadeh i dr., 2017). Nedavnom studijom je ustanovljena povezanost i fizičkih karakteristika MP (veličina, oblik) sa biodostupnošću Cu, Zn i Fe (Rubab i dr., 2025).

Kompleksna priroda uticaja MP na frakcionisanje potencijalno toksičnih elemenata i često kontradiktorna zapažanja naglašavaju složenost sistema MP–metal–zemljište i potrebu za sveobuhvatnim pristupom.

2.7.2.3. Uticaj mikroplastike na makroelemente Ca, K i Mg u zemljištu

Istraživanja su pokazala da mikroplastika u zemljištu može značajno uticati i na biodostupnost ključnih makroelemenata, pri čemu efekti zavise od vrste, koncentracije i fizičko-hemijskih svojstava MP. Visoke koncentracije MP su povezane sa negativnim efektima na raspoloživost kalijuma (K), dok niže koncentracije mogu imati različite ili čak suprotne efekte. Na primer, LDPE dodat u koncentraciji od 4% u zemljište smanjio je biodostupni sadržaj K (Tahfizi i dr., 2023), dok su PE koncentracije od 0.5–1% smanjile raspoloživost K, a koncentracije veće od 1% dovele do njenog povećanja (Yan i dr., 2023). Ovi rezultati sugerišu da smer uticaja MP može značajno varirati, zavisno od koncentracije i tipa MP.

Slično, LDPE u koncentraciji od 4% najviše utiče na izmenjivu frakciju, smanjujući sadržaj kalcijuma (Ca) u biodostupnim fazama (Tahfizi i dr., 2023). Istovremeno, udeo Ca u slabo dostupnim frakcijama zemljišta takođe je smanjen, dok je ukupna dostupnost Ca neznatno povećana. Ovo ukazuje na postojanje redistribucije Ca između različitih frakcija, pri čemu je efekat dominantan u biodostupnim oblicima. Za magnezijum (Mg) je zabeleženo suprotno — dodatak vlakana MP u zemljište nije izazvao značajne promene u biodostupnosti (Moreno-Jiménez i dr., 2022).

Dostupna literatura sugeriše da je uticaj MP na makroelemente specifičan pri čemu prisustvo MP menja raspodelu istih u zemljištu, što može imati indirektne posledice po nutritivni status biljaka i mikrobiološku aktivnost (Yan i dr., 2023). Imajući u vidu ograničen broj studija u ovoj oblasti, neophodna su dalja istraživanja kako bi se bolje razumele dugoročne i koncentracijski zavisne interakcije MP sa K, Ca, Mg i drugim makroelementima, uključujući i mehanizme koji stoje iza redistribucije i eventualnih sekundarnih efekata na biljke.

2.7.3. Uticaj mikroplastike na biljke u zemljištu

Mikroplastika može predstavljati ozbiljan rizik za funkcionisanje sistema zemljište–biljka, imajući u vidu sposobnost da istovremeno utiče na fizičko-hemijska svojstva zemljišta i na fiziologiju biljaka (Li Chen i dr., 2024; Grifoni i dr., 2024; Y. Liu i dr., 2023; Wang i dr., 2022). Fitotoksični efekti MP mogu nastati putem direktnih i indirektnih mehanizama delovanja. Direktnim putem, MP može penetrirati u biljno tkivo, naročito u korenove ćelije, kroz mikropukotine ili pore u ćelijskim zidovima, gde izaziva niz štetnih efekata poput citotoksičnosti,

genotoksičnosti, oksidativnog oštećenja i inhibicije fotosinteze (Li Chen i dr., 2024). Takve promene mogu poremetiti metaboličku ravnotežu biljaka, smanjiti sintezu hlorofila i ograničiti rast i razvoj.

Indirektno, mikroplastika u zemljištu može delovati kao vektor za metale i metaloide, povećavajući njihovu mobilnost i fitodostupnost (Li Chen i dr., 2024; Grifoni i dr., 2024). Ovaj proces je posebno izražen u zemljištima gde su čestice MP duže izložene procesima starenja, oksidacije ili UV zračenja, jer degradirane čestice poseduju veću površinsku reaktivnost i sposobnost adsorpcije metala (Mao i dr., 2020). Na taj način, MP ne samo da posredno utiče na toksičnost metala, već i menja biogeohemijske procese u rizosferi, uključujući ravnotežu jona, sadržaj hranljivih materija i mikrobiološku aktivnost.

Hemijski sastav i tip polimera od kojih je MP sačinjena imaju presudnu ulogu u definisanju njenog uticaja na zemljišni sistem. Na primer, poliamid (PA), polistiren (PS), poliuretan (PU) i polietilen (PE) dokazano smanjuju pH zemljišta, ali istovremeno povećavaju katjonski izmenjivački kapacitet (CEC) i sadržaj organske materije (OM), što dodatno pospešuje mobilnost metala u zemljištu (Bethanis i Golia, 2023). Intenzitet akumulacije metala i stepen fitotoksičnosti značajno variraju u zavisnosti od vrste polimera i njegovih fizičkih karakteristika. Na primer, i PS i polietilen visoke gustine (HDPE) povećavaju fitodostupnost Cd u zemljištu, ali je utvrđeno da PS izaziva znatno izraženije usvajanje Cd i veću fitotoksičnost u poređenju sa HDPE (F. Wang i dr., 2020b). Istraživanja pokazuju da MP, iako inertna po svojoj osnovnoj prirodi, u stvarnosti aktivno učestvuje u složenim hemijsko-biološkim procesima koji oblikuju dostupnost, toksičnost i usvajanje metala u ekosistemima.

Uticaj mikroplastike na mobilnost metala i njihovu apsorpciju od strane biljaka detaljno je proučavan u poslednjim godinama (Grifoni i dr., 2024; Y. Liu i dr., 2023). Ispitivanje interakcija između MP i reakcije biljaka i dalje predstavlja izazov, budući da efekti MP mogu biti kontradiktorni i u velikoj meri zavise od tipa polimera i biološke vrste koja se posmatra. Iako reakcije biljaka na prisustvo toksičnih elemenata i MP u zemljištu nisu uniformne i značajno zavise od biljne vrste, istraživanja su pokazala su da jestive biljne vrste, poput zelene salate (Bethanis i Golia, 2023), pirinča (Y. Liu i dr., 2023), pšenice (S. Chen i dr., 2023), kukuruza (Zhao i dr., 2023) i mung pasulja (F. Chen i dr., 2023), akumuliraju veće količine metala u zemljištima kojima su dodate različite doze i tipovi MP. Ovi rezultati ukazuju da prisustvo mikroplastike može stimulisati usvajanje potencijalno toksičnih elemenata kod biljaka koje su od značaja za ishranu ljudi.

Međutim, studija o uticaju mikroplastike na lekovite biljne vrste gotovo da nema, iako se tradicionalno koriste širom sveta u proizvodnji biljnih preparata i u narodnoj medicini, što ukazuje na potrebu za dubljim razumevanjem potencijalnih rizika koje mikroplastika može predstavljati za kvalitet i bezbednost lekovitog bilja i proizvoda biljnog porekla.

2.7.3.1. Zdravstveni rizici kao posledica prisustva mikroplastike

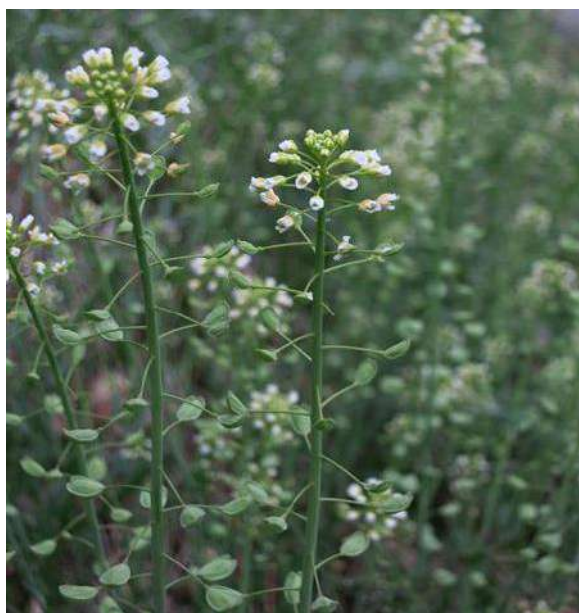
Prisustvo mikroplastike u životnoj sredini predstavlja značajan rizik po zdravlje ljudi, imajući u vidu da može dospeti u organizam putem hrane, udisanjem ili kontaktom sa kožom (Cole i dr., 2011; Prata, 2018). Mikroplastika dospeva u lanac ishrane posredstvom biljaka i životinja, ali i kroz kontaminaciju hrane i pića tokom prerade ili migracijom iz plastične ambalaže (Mason i dr., 2018; Vethaak i Leslie, 2016). Iako postoje dokazi o ćelijskim oštećenjima, inflamatornim reakcijama i poremećajima metabolizma lipida izazvanim izlaganjem mikroplastici (Forte i dr., 2016; Luo i dr., 2019), broj istraživanja o njihovom direktnom uticaju na ljudsko zdravlje i dalje je ograničen. Umesto toga, potencijalni rizici se češće procenjuju kroz posmatranje MP kao vektora za druge kontaminante, kao što su toksični i potencijalno toksični elementi (Sun i dr., 2022), što ukazuje na njihovu posredničku ulogu u transferu i intenziviranju toksičnih efekata.

Potencijalno toksični elementi dospevaju u ljudski organizam prvenstveno putem lanca ishrane, koji čini oko 90% ukupnog unosa (Sanaei i dr., 2021). Efekat zavisi pre svega od hemijskog oblika u kojem se javljaju, a potom od ukupne koncentracije. Nakon unosa hranom, PTE se mogu apsorbovati u digestivnom sistemu i akumulirati u različitim organima, gde izazivaju oksidativni stres, oštećenje proteina, lipida i DNK, kao i poremećaje u sintezi i reparaciji DNK (Perković i dr., 2022). Posledično, mogu narušiti funkcije nervnog, kardiovaskularnog, endokrinog i imunog sistema, dok pojedini (As, Cd, Pb, Ni) ispoljavaju i karcinogeno dejstvo (Balali-Mood i dr., 2021). U biljkama, PTE se akumuliraju u različitim delovima — najčešće u korenu, dok se manji deo translocira u nadzemne organe (Riyazuddin i dr., 2021). Stepen apsorpcije zavisi od vrste i koncentracije metala, njihove biodostupnosti, ali i od biljne vrste, jer pojedine biljke pokazuju znatno veću sposobnost usvajanja određenih elemenata (Perković i dr., 2022). Brojna istraživanja pokazala su da mnoge lekovite vrste imaju sposobnost bioakumulacije različitih metala i metaloida, poput Cd, As, Cr, Cu i Pb, naročito kada rastu u blizini topionica ili drugih industrijskih postrojenja (El Hamiani i dr., 2015; H. S. Kim i dr., 2017; S. W. Kim i dr., 2017; Kohzadi i dr., 2019). S tim u vezi, lekovite biljke koje se koriste u tradicionalnoj medicini zahtevaju redovno ispitivanje na prisustvo PTE kako bi se sprečili mogući štetni efekti po zdravlje ljudi (Rai i dr., 2019).

Imajući u vidu kompleksnost odnosa mikroplastike i PTE, pogotovo kod jestivih i lekovitih vrsta, razumevanje uloge mikroplastike kao posrednika u prenosu i bioakumulaciji toksičnih elemenata od esencijalnog je značaja za procenu rizika po zdravlje ljudi i bezbednost njihove konzumacije, naročito vrsta koji se koriste u fitoterapiji i tradicionalnoj medicini.

2.8. *Capsella bursa-pastoris* (L.) Medik.

Capsella bursa-pastoris (L.) Medik. je višegodišnja biljka iz porodice Brassicaceae (Slika 8), poznata širom sveta po svojoj lekovitoj i upotrebnoj vrednosti. Ujedno je jedna od najstarijih biljaka u ljudskoj upotrebi, sa dokazima koji svedoče da je poznata i korišćena već najmanje 8000 godina (Łukaszyk i dr., 2024). Tokom arheoloških istraživanja neolitskih naselja u Turskoj, koji datiraju oko 5950. godine p.n.e., pronađena su semena *C. bursa-pastoris*, što potvrđuje njen dugotrajan značaj u ljudskoj istoriji i kulturi (Fairbairn i dr., 2007).



Slika 8. *Capsella bursa-pastoris* (L.) Medik.

(Izvori: fsus.ncbg.unc.edu; techno-science.net; uksouthwest.net)

Biljka poseduje jednostavan, beli vretenasti koren koji se često račva na dubini od približno 10–25 cm, u zavisnosti od tipa zemljišta (Khojimatov i dr., 2023). Donji listovi su krupniji, perasto usečeni ili nazubljeni, produženi u lancetasti oblik i suženi u peteljku, dok su listovi stabla manji,

sedeći, lancetasti do izduženi, sa bazom u obliku strelice (Slika 8). Cvetovi su sitni i beli do bledo ružičasti, grupisani u grozdaste (racemozne) cvasti. Čašični i krunični listići raspoređeni su unakrsno, što je karakteristično za predstavnike porodice Brassicaceae. Cvasti sadrže jedan gornji tučak dužine oko 0.5 mm, okružen sa šest prašnika – četiri duža i dva kraća. Oprašivanje se odvija samoprašivanjem ili posredstvom insekata (Łukaszyk i dr., 2024). Plod je trouglast i srcolik, I sadrži između 10 i 20 sitnih, ovalnih, smeđih semenki. U hladnijim klimatskim područjima biljka cveta od marta do aprila, a plod se razvija od aprila do jula, dok u umerenoj klimi period cvetanja traje od marta do oktobra, a plod sazreva približno mesec dana nakon cvetanja (Khojimatov i dr., 2023)

Capsella bursa-pastoris se tradicionalno koristi u medicinske svrhe kao hemostatik, vazokonstriktor i antipiretik, kao i u tretmanu edema, hipertenzije, bubrežnih i nervnih poremećaja. Na osnovu etnofarmakoloških podataka, ovoj biljci se pripisuju brojna biološka i farmakološka dejstva, uključujući antiinflamatorno, antioksidativno, kardioprotektivno, antimikrobno, hepatoprotektivno, sedativno i antikancerogeno delovanje (Cha i dr., 2017). Nadzemni delovi se tradicionalno koriste za pripremu infuzija i tinktura, mogu se konzumirati sveži ili dodavati jelima kao začim, dok se osušeni i samleveni koren ponekad koristi kao zamena za đumbir (Łukaszyk i dr., 2024). Iako vekovima u upotrebi, *C. bursa-pastoris* pripada grupi nedovoljno istraženih lekovitih biljaka.

Istovremeno, *C. bursa-pastoris* je prepoznata i kao pouzdan bioindikator zagađenja metal(oid)ima u urbanim sredinama (Aksoy i dr., 1999; Dar i dr., 2020), čime povezuje dva važna aspekta – fitoterapijski i ekotoksikološki. Ova vrsta pokazuje izuzetnu sposobnost prilagođavanja različitim ekološkim uslovima i brzo kolonizuje ruderalna i antropogeno poremećena staništa, što doprinosi njenoj širokoj rasprostranjenosti. Zbog svoje izuzetne prilagodljivosti i velikom arealu, *C. bursa-pastoris* je jedna od najčešćih kopnenih biljaka na svetu (Choi i dr., 2019).

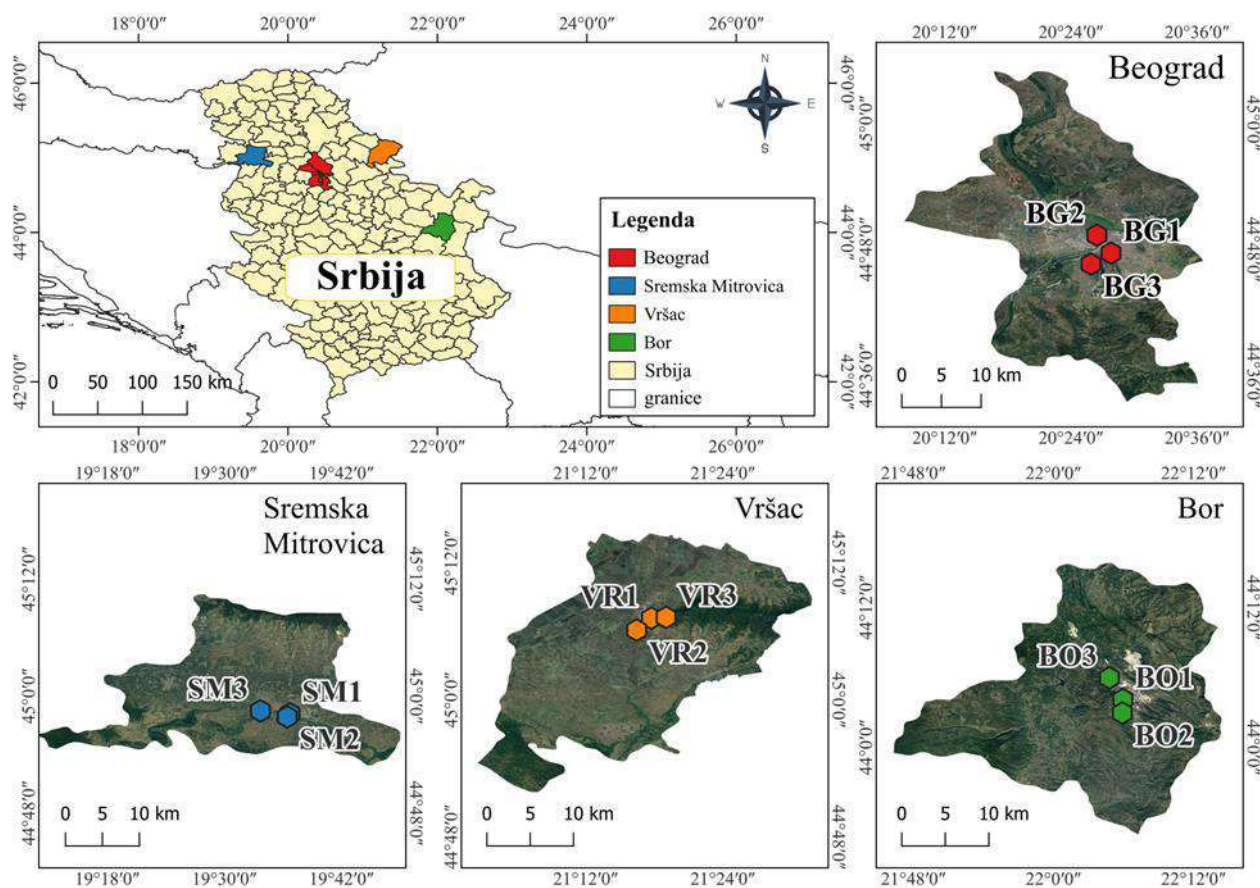
Otpornost na visoke koncentracije PTE i sposobnost njihovog akumuliranja, čini značajnim potencijal ove vrste za biomonitoring u oblastima izloženim intenzivnom antropogenom uticaju. Česta prisutnost na urbanim zemljištima, gde se očekuju visoke koncentracije mikroplastike, sugeriše da *C. bursa-pastoris* može biti pogodan izbor kao model-organizam za procenu uticaja MP na pokretljivost toksičnih metala u sistemu zemljište–biljka (Liu i dr., 2015).

3. EKSPERIMENTALNI DEO

Sprovedeno istraživanje je podrazumevalo niz eksperimentalnih i analitičkih pristupa s ciljem procene uticaja mikroplastike na ponašanje i biodostupnost elemenata u zemljištu i usvajanje od strane lekovite biljke *Capsella bursa-pastoris*. Obuhvatilo je uzorkovanje urbanih zemljišta, laboratorijske eksperimente u kontrolisanim uslovima, analizu hemijskog sastava, ispitivanje interakcija koje se odigravaju na površini MP i procenu posledičnih zdravstvenih rizika.

3.1. Lokacije uzorkovanja

Uzorkovanje zemljišta i biljnog materijala sprovedeno je u junu 2021. godine i obuhvatilo je urbana područja u četiri grada iz različitih regiona Srbije: Beograd, Sremsku Mitrovicu, Vršac i Bor. Gradovi su odabrani na osnovu razlika u gustini naseljenosti i preovlađujućim izvorima zagađenja. Unutar svake lokacije identifikovana su tri podlokaliteta: centar (1), srednje područje (2) i periferija (3), koji predstavljaju potencijalne gradijente zagađenja (Slika 9).



Slika 9. Lokacije uzorkovanja

Beograd (44°49'14"N, 20°27'44"E), glavni i najnaseljeniji grad u Srbiji, i predstavlja područje sa gustim saobraćajem i industrijskom aktivnošću. Tačke uzorkovanja uključivale su BG1 – centar grada, blizu autoputa, gde se očekuje najveće zagađenje iz prašine sa puteva i industrijskih emisija; BG2 – travnata površina u blizini Dunavskog keja, koja predstavlja srednju zonu sa potencijalnim uticajem otpadnih materijala; i BG3 – park Košutnjak (gradska šuma), pretpostavljen kao najmanje zagađen zbog udaljenosti od centra grada.

Bor (44°04'25"N, 22°05'26"E), industrijski grad poznat po rudarskim aktivnostima, obuhvatao je BO1 – urbano stambeno područje u blizini ulice i rudarsko-topioničarkog basena, BO2 – područje 2 km od centra grada, u naseljenoj zoni; i BO3 – Brezonik, prigradsko naselje u severnom delu grada, za koje se očekuje niže zagađenje.

Vršac (45°07'00"N, 21°18'08"E), grad srednje veličine, imao je sledeće tačke uzorkovanja: VR1 – centar grada, sa potencijalnim uticajem saobraćaja; VR2 – područje blizu ulaza u grad i proizvodnog farmaceutske kompleksa; i VR3 – livada na periferiji grada, u podnožju Vršaćkih planina.

Istraživani lokaliteti u Sremskoj Mitrovici (44°58'20"N, 19°36'33"E), u blizini rezervata prirode Zasavica, obuhvatili su SR1 – park u centru grada blizu ulice; SR2 – stambenu zonu pored Savskog keja; i SR3 – prigradsko područje blizu rezervata, sa očekivano nižim nivoima antropogenog uticaja.

Među ispitivanim gradovima i podlokalitetima postoje varijacije u potencijalnim izvorima zagađenja, što omogućava procenu uticaja urbanih i industrijskih aktivnosti na zagađenje zemljišta i biljaka mikroplastikom i PTE. Očekivano je da organizacija uzoraka po gradijentima zagađenja pruži osnovu za procenu akumulacije i biodostupnosti kontaminanata u sistemu zemljište–biljka.

3.2. Uzorkovanje zemljišta i biljnog materijala

Uzorci zemljišta uzeti su iz površinskog sloja do 20 cm dubine, iz zone neposredno oko korenovog sistema biljke *C. bursa-pastoris*. Uzorkovanje je obavljeno pomoću ašova od nerđajućeg čelika, koji je nakon svakog lokaliteta temeljno očišćen kako bi se sprečila kontaminacija. Uzorci zemljišta su čuvani u obeleženim papirnim kesama radi sprečavanja moguće kontaminacije mikroplastikom iz plastične ambalaže. Biljni materijal je prikupljen u vidu kompozitnih uzoraka, koji su se sastojali od približno 30 jedinki po lokalitetu, obuhvatajući reprezentativan deo populacije sa svake lokacije. Nakon prikupljanja, uzorci su transportovani do laboratorije, gde su pažljivo očišćeni od vidljivih čestica zemljišta i pripremljeni za dalju analizu.

Kako je u zemljištu uzorkovanom na periferiji Beograda (BG3) ustanovljeno odsustvo mikroplastike, ono je korišćeno kao kontrola za inkubacioni eksperiment pod kontrolisanim laboratorijskim uslovima. Uzorkovanje za ovaj eksperiment je vršeno u oktobru 2022. godine na istoj lokaciji — Košutnjak, 7 km od centra grada (44°46'0"N, 20°26'1"E). Zbog razlika u teksturi zemljišta, u okviru područja su odabrane dve podlokacije. Nakon uklanjanja biljaka sa površine,

sakupljen je rizosferni sloj zemljišta (0–25 cm dubine) i transportovan u laboratoriju. Za uzorkovanje je korišćen ašov od nerđajućeg čelika, a uzorci su čuvani u vrećama od jute kako bi se sprečila kontaminacija plastikom. Zemljište sa dve podlokacije je pažljivo homogenizovano, a nakon toga sušeno na sobnoj temperaturi tokom dve nedelje. Nakon sušenja, uzorci su prosejani kroz sito od nerđajućeg čelika (2 mm) radi uklanjanja organskih ostataka, grubih čestica i korena biljaka, a tako pripremljeno zemljište korišćeno je za gajenje biljke.

Seme vrste *C. bursa-pastoris* sakupljeno je tokom letnje sezone 2022. godine u Košutnjaku, na istom području gde je vršeno uzorkovanje zemljišta. Prikupljeno je oko 3000 semena, koje su do početka eksperimenta čuvana u frižideru na temperaturi od 3 °C. Za postavljanje eksperimenta odabrane su zdrava, zrela semena ujednačene veličine i boje, bez vidljivih oštećenja na površini, kako bi se obezbedila homogena klijavost i pouzdanost rezultata.

3.3. Priprema uzoraka zemljišta

Nakon transporta u laboratoriju, uzorci zemljišta su sušeni na sobnoj temperaturi tokom dve nedelje, a zatim prosejani kroz sito od nerđajućeg čelika prečnika otvora 2 mm. Frakcija zemljišta manja od 2 mm korišćena je za dalje hemijske analize, u skladu sa standardnom procedurom ISO 11464:2006 za pripremu uzoraka zemljišta. Shodno prethodnim istraživanjima, ista frakcija je korišćena i za analizu mikroplastike (Lee i dr., 2023). Frakcija veća od 2 mm analizirana je odvojeno u cilju određivanja sadržaja mikroplastike u opsegu veličina čestica od 2 do 5 mm.

3.3.1. Fizičko-hemijske osobine zemljišta

pH vrednost zemljišta određena je u destilovanoj vodi (H₂O) i 1 M KCl rastvoru, u odnosu zemljište–rastvor 1:2,5, korišćenjem pH metra SensION3 (Hach, SAD). Redoks potencijal meren je pomoću Hach Pt elektrode 50 56. Sadržaj organske materije (OM) određen je Kotzmanovom metodom (Spahić i dr., 2018). Tekstura zemljišta ispitana je međunarodnom pipetom metodom (International Pipette-B, Gee i Bauder, 1986), dok je klasifikacija teksturnih tipova izvršena prema McDonald i dr.(1998).

3.3.2. Pseudo-totalna koncentracija elemenata

Za određivanje pseudo-totalnih koncentracija elemenata, oko 0,5 g svakog uzorka zemljišta odmereno je i preneto u kivete. Uzorcima je zatim dodato 20 mL carske vode, pripremljene mešanjem 15 mL 37% HCl i 5 mL 65% HNO₃. Uzorci su potom zagrevani na vodenom kupatilu tokom 5 sati na temperaturi od 80 °C. Po hlađenju, suspenzije su centrifugirane (3000 rpm, 5 min)

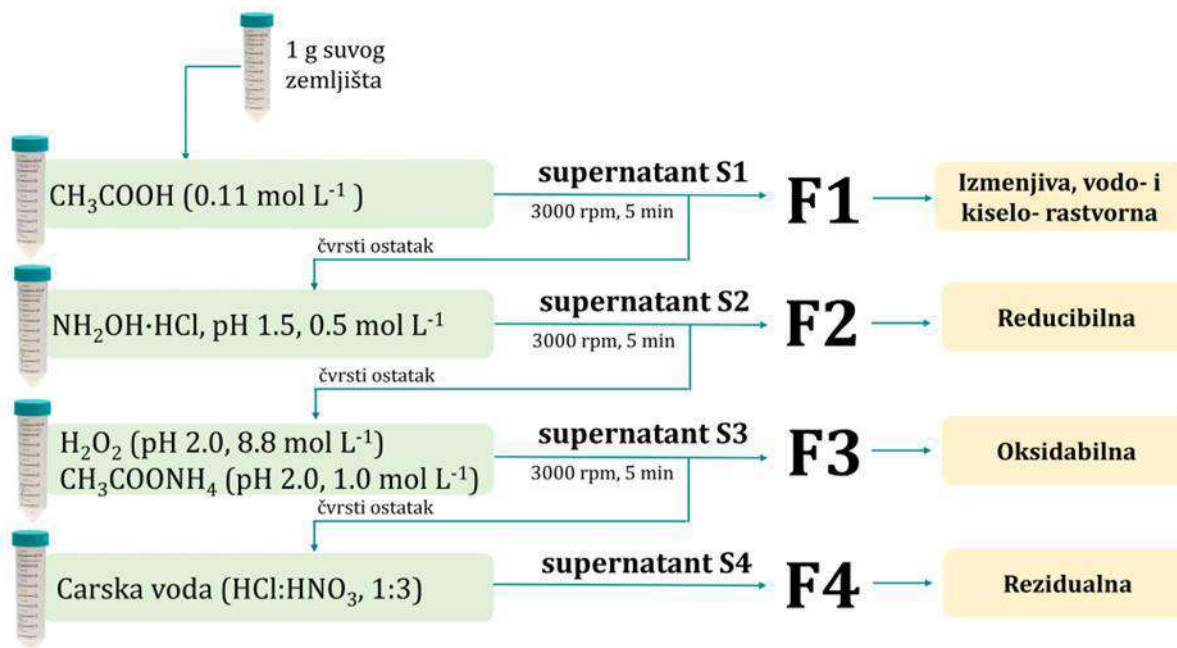
i profiltrirane. Rastvori su prebačeni u normalne sudove zapremine 50 mL i dopunjeni ultra-čistom vodom.

3.3.3. Biodostupna koncentracija elemenata

Biodostupne koncentracije elemenata su određene jednostepenom, tzv „single“ ekstrakcijom. Ekstrakcija je vršena pomoću 0,05 M EDTA rastvora, pripremljenog od dinatrijum etilendiamintetraacetata (Na_2EDTA) analitičkog kvaliteta. Za svaki uzorak, 1 g homogenizovanog zemljišta je odmeren i prenet u kivete. Uzorcima je dodato 20 mL EDTA rastvora. Kivete su zatvorene i rotirane tokom 120 minuta pri sobnoj temperaturi (25°C). Nakon ekstrakcije, suspenzije su centrifugirane (3000 rpm, 5 min). Supernatanti su profiltrirani, preneti u normalne sudove od 50 mL i dopunjeni ultra-čistom vodom.

3.3.4. BCR sekvencijalna ekstrakcija

Određivanje geohemijskih frakcija zemljišta vršeno je pomoću BCR (European Community Bureau of Reference) sekvencijalne ekstrakcije (Slika 10) (Rauret i dr., 1999).



Slika 10. BCR sekvencijalna ekstrakcija zemljišta

Oko 1 g suvog zemljišta podvrgnuto je sekvencijalnoj ekstrakciji koja se sastojala od sledećih koraka: 1) izmenjiva, vodo- i kiselo- rastvorna frakcija (F1) – uzorku zemljišta dodato je 40 mL rastvora sirćetne kiseline CH_3COOH ($0,11 \text{ mol L}^{-1}$) u kiveti za centrifugiranje od 50 mL. Suspenzija

je je mešana 16 h na sobnoj temperaturi na rotacionoj mućkalici, a potom centrifugirana 5 min pri 3000 rpm. Dobijeni supernatant (S1) je profiltriran, prenet u normalni sud od 50 mL i dopunjen ultra-čistom vodom; 2) reducibilna frakcija (F2) - preostali čvrsti ostatak iz F1 tretiran je sa 40 mL rastvora hidroksilamin-hlorida ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1,5), suspenzija je zatim mešana na rotacionoj mućkalici tokom 16 h, centrifugirana (5 min, 3000 rpm, sobna temperatura), a supernatant (S2) filtriran i dopunjen do 50 mL ultra-čistom vodom; 3) oksidabilna frakcija (F3) - talog nakon F2 faze tretiran je sa 10 mL $8,8 \text{ mol L}^{-1}$ vodonik-peroksida (H_2O_2) podešenog na pH 1,5, uz zagrevanje na 85°C tokom 1 h. Nakon toga je dodato 40 mL 1 mol L^{-1} amonijum-acetata (NH_4OAc , pH 2,0), a suspenzija je mešana 16 h i centrifugirana, supernatant profiltriran u normalni sud i dopunjen ultra-čistom vodom do 50 mL (S3); 4) rezidualna frakcija (F4) - čvrsti ostatak posle F3 tretiran je sa 20 mL carske vode (smeša 15 mL 12 mol L^{-1} hlorovodonične — HCl i 5 mL $15,8 \text{ mol L}^{-1}$ azotne kiseline — HNO_3), zagrevan 5 h na 85°C , zatim filtriran i dopunjen ultra-čistom vodom do 50 mL (S4). Koncentracije elemenata određene su u svim supernatantima S1, S2, S3 i S4.

3.4. Priprema biljnog materijala

Biljni uzorci su temeljno oprani česmenskom, a zatim destilovanom vodom. Uzorci su nakon pranja sušeni na sobnoj temperaturi tokom dve nedelje i podeljeni na nadzemni deo (stabljike i listovi) i podzemni deo (koren) u cilju daljih analiza.

Osušeni biljni materijal je usitnjen, odmeren i prenet u teflonske posude za digestiju. Digestija je izvršena pomoću koncentrovane azotne kiseline (HNO_3) i 30% vodonik-peroksida (H_2O_2) u mikrotalasnom digestoru (Ethos 1, Advanced Microwave Digestion System; Milestone, Italija).

Parametri digestije bili su sledeći: postepeno zagrevanje do 200°C u trajanju od 10 minuta, nakon čega je uzorak držan na konstantnoj temperaturi od 200°C još 15 minuta. Po završetku digestije, uzorci su hlađeni 30 minuta, zatim kvantitativno preneti u normalne sudove od 50 mL i dopunjeni ultra-čistom vodom. Dobijeni rastvori korišćeni su za određivanje sadržaja metala.

3.5. Izolovanje mikroplastike iz zemljišta

Za izolovanje mikroplastike iz uzoraka zemljišta primenjen je metod separacije po gustini (Thompson i dr., 2004). S obzirom na to da je nakon razdvajanja uz mikroplastiku ostala značajna količina organske materije iz zemljišta, razvijen je i optimizovan protokol koji uključuje dvo-stepenu razgradnju organske materije.

3.5.1. Optimizacija protokola za izolovanje mikroplastike

Rastvori korišćeni za izolovanje mikroplastike (MP) su pre upotrebe filtrirani kroz PTFE membranske filtere poroznosti 0,45 μm . Sva laboratorijska staklena oprema (set za vakuum filtraciju, erlenmajeri, menzure), magneti i sahatna stakla, isprani su tri puta ultra-čistom vodom pre upotrebe. Kako bi se izbegla kontaminacija, tokom celog postupka korišćena je dejonizovana voda čuvana u staklenim bocama.

Analize su sprovedene u prostoru bez prisustva plastike, opremljenom kompatibilnim materijalima (nerđajući čelik, staklo i dr.), uz korišćenje pamučnih laboratorijskih mantila. Priprema uzoraka, filtracija i pranje staklenog posuđa vršeni su u laminarnoj komori (ALPINA, LVAC-K1300). Tokom prenosa uzoraka iz laminarne komore u FTIR laboratoriju, uzorci i slepe probe su transportovani u zatvorenim Petri šoljama, prekrivenim čistom aluminijumskom folijom, kako bi se sprečila kontaminacija iz okoline.

Frakcija zemljišta > 2 mm vizuelno je pregledana radi identifikacije čestica mikroplastike većih od 2 mm, dok su fragmenti veći od 5 mm isključeni iz analize. Frakcija < 2 mm je sušena na 50°C do konstantne mase, pri čemu je ova temperatura odabrana jer ne utiče na efikasnost izdvajanja MP. Suvi uzorci su potom podvrgnuti ekstrakciji metodom separacije po gustini (Claessens i dr., 2011; Thompson i dr., 2004)

U cilju razaranja organske materije (OM), uzorcima je dodato 30% H_2O_2 . Usled moguće inkorporacije MP u agregate zemljišta, nakon inicijalne reakcije zemljišta sa H_2O_2 , suspenzije su postavljene u ultrazvučno kupatilo u trajanju od 15 min (energija 60 J mL^{-1}), a potom zagrevane na 50°C tokom 24 h. Suvi ostatak je preliven zasićenim rastvorom ZnCl_2 (gustina 1,6 g cm^{-3}) u cilju razdvajanja po gustini. Nakon taloženja čestica zemljišta, gornji sloj rastvora, koji sadrži MP, pažljivo je odvojen i profiltriran kroz filter od nerđajućeg čelika (poroznost 10 μm). Čestice zadržane na filteru su isprane ultra-čistom vodom. Za završnu digestiju organske materije, filteri su preliveni 5% rastvorom NaClO , tretirani ultrazvukom i temeljno isprani. Rastvori su zatim zagrevani 8 sati na 50°C i ponovo filtrirani kroz filter od nerđajućeg čelika (10 μm).

3.5.2. Test efikasnosti izolovanja („recovery test“)

Test efikasnosti izolovanja MP sproveden je korišćenjem stiarda polistirena (PS) u suspenziji (Sigma Aldrich, Product No. 59336, Microparticle Size Stiard based on Polystyrene Monodisperse), sa približno 3.6×10^4 čestica po mililitru i prosečnog prečnika čestica od 100 μm (stiardna devijacija $\leq 2 \mu\text{m}$), u skladu sa sertifikatom.

Metod je validiran pomoću stiarnog rastvora polistirena pripremljenog razblaživanjem 500 μL početnog stiarnog rastvora do zapremine od 10 mL. Zatim je 1 mL pripremljenog rastvora trostruko razblažen, a 10 μL konačnog rastvora dodato uzorcima. Broj čestica prisutan u analiziranih 10 μL odgovarao je broju detektovanih čestica u analiziranim uzorcima.

Spajkovani uzorci (uzorci obogaćeni poznatom količinom stiardnih čestica) korišćeni su za izračunavanje efikasnosti izdvajanja MP iz zemljišta po sledećoj formuli:

$$\% = 100 \times (\text{broj dodatih čestica}) / (\text{broj izolovanih čestica})$$

3.6. Priprema primarne mikroplastike

U okviru inkubacionog eksperimenta, za dodatak zemljištu („soil spiking“), korišćena je primarna komercijalno dostupna mikroplastika na bazi polistirena (PS). Polistiren je odabran jer predstavlja jedan od najzastupljenijih tipova mikroplastike u životnoj sredini (X. Li i dr., 2024). Pre početka eksperimenta, čestice PS su sterilisane rastvorom HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), a zatim temeljno isprane ultra-čistom vodom. Imajući u vidu da je temperatura termičke deformacije polistirena 73°C (Peng i dr., 2024), čestice su sušene na 50°C pre skladištenja, kako bi se izbegla njihova degradacija.

3.7. Instrumentalne analize

Nakon završene pripreme uzoraka zemljišta i biljnog materijala, u njima su određene koncentracije elemenata. Izolovane čestice mikroplastike iz zemljišta su identifikovane i kvantifikovane.

3.7.1. Određivanje sadržaja elemenata u zemljištu i biljkama

Kvantifikacija ukupno 15 elemenata (As, Cd, Pb, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sr, Zn, Ca, K, Mg) u uzorcima zemljišta i biljaka vršena je pomoću induktivno kuplovane plazme optičko emisijske spektroskopije (ICP-OES), model iCAP 6500 (Thermo Fisher Scientific, USA).

3.7.1.1. Kvantifikacija elemenata u uzorcima

Stiardni rastvori koji su sadržali sve analizirane elemente u koncentracionom opsegu od 1 do $100 \mu\text{g L}^{-1}$ korišćeni su za konstruisanje kalibracionih prava, koje prikazuju odnos između intenziteta signala i koncentracije pojedinačnih elemenata. Kalibracioni stiardni su pripremljeni tako da odnos koncentracija elemenata u stiardnoj seriji odgovara njihovom odnosu u analiziranim uzorcima.

Analize su vršene u tri ponavljanja, a svaki uzorak analiziran je u triplikatu. Radni parametri ICP-OES instrumenta bili sledeći: protok gasova kroz nebulajzer $0,5 \text{ L min}^{-1}$, aksijalni protok gasova $0,5 \text{ L}$, protok gasa za hlađenje 12 L min^{-1} , i snaga RF generatora 1150 W .

Granica detekcije (LOD) i granica kvantifikacije (LOQ) određene su analizom deset slepih proba pripremljenih prema stiardnoj proceduri. Nakon određivanja stiardne devijacije blank rastvora, LOD i LOQ su izračunate kao tri, odnosno deset puta vrednost stiardne devijacije.

3.7.1.2. Validacija metode (QA/QC)

Tačnost celokupne analitičke procedure — uključujući mikrotalasnu digestiju, sastav kiselina i temperaturne uslove — kao i preciznost merenja instrumenta, verifikovane su korišćenjem sertifikovanih referentnih materijala ERM-CD281 (ryegrass), koji obezbeđuje Institute for Reference Materials i Measurements (Geel, Belgija), SRM 2711a (Montana II soil), koji izdaje National Institute of Standards and Technology (NIST, Gaithersburg, MD, SAD) i BCR-701 (Institute for Reference Materials i Measurements, Certified Reference Material, Belgija). Vrednosti prinosa (recovery) kretale su se u opsegu od 90,3% do 106,4%, što potvrđuje visoku tačnost i pouzdanost primenjene procedure (Tabele P1-P3, Prilog).

3.7.2. Kvantifikacija, identifikacija i karakterizacija mikroplastike

Za kvantifikaciju čestica mikroplastike korišćen je polarizacioni mikroskop (Carl Zeiss Jena Pol-U). Izdvojene čestice su prebačene sa čeličnog filtera na predmetno staklo, gde su posmatrane i klasifikovane prema unapred definisanim kategorijama prečnika: $< 50 \mu\text{m}$, $50\text{--}100 \mu\text{m}$ i $> 100 \mu\text{m}$.

Stiardne čestice PS su fotografisane pre i nakon postupka izdvajanja, kako bi se procenio nivo eventualne degradacije MP tokom analitičkog procesa (Slika P1, Prilog).

Karakterizacija izolovanih čestica MP, stiardnih čestica korišćenih za proveru metode izolovanja i primarne mikroplastike korišćene za inkubacioni eksperiment vršena je FTIR spektroskopijom sa Fourierovom transformacijom, korišćenjem spektrometra Thermo Scientific Nicolet iS50 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). Spektri su zabeleženi u modu ATR (Attenuated Total Reflection) sa dijamantskim ATR dodatkom, u opsegu talasnih brojeva $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$, uz 64 skeniranja po spektru i rezoluciju od 2 cm^{-1} .

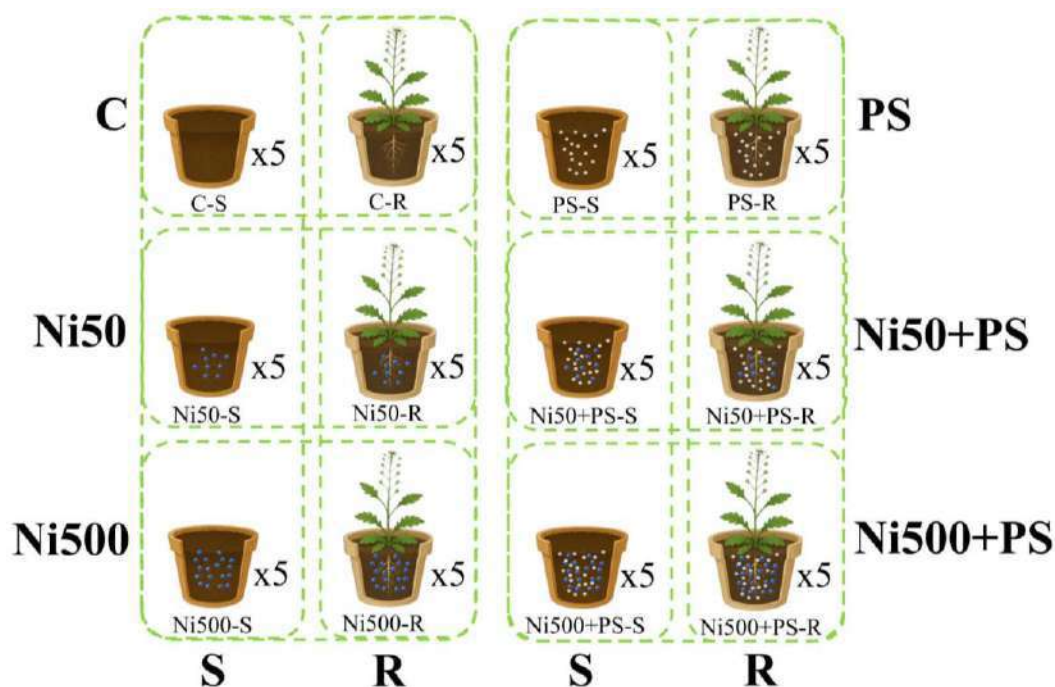
Morfologija površine čestica MP analizirana je skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM, JEOL JSM-IT300). Analiza je sprovedena na uzorcima prevučenim zlatom, u režimu visokog vakuuma, pri naponu ubrzanja od 5 kV i struji sonde od približno $0,1 \text{ nA}$. Snimci su prikupljeni detektorom za povratno rasute elektrone.

3.8. Eksperimentalni dizajn

Sprovedena su dva eksperimenta – terenski, kojim su analizirani prirodni obrasci akumulacije metala i prisustva MP u urbanim uslovima i usvajanja od strane lekovite biljke *C. bursa-pastoris*, i laboratorijski, kojim su kontrolisano ispitani efekti poznatih koncentracija MP i metala na mobilnost metala u sistemu zemljište-biljka.

Kako bi se detaljnije ispitala povezanost prisustva MP i mobilnosti metala u zemljištu, izveden je eksperiment u kontrolisanim laboratorijskim uslovima, u kojem je *C. bursa-pastoris* gajena u zemljištu kontaminiranom poznatim koncentracijama Ni i MP na bazi polistirena. Inkubacioni eksperiment je postavljen u trifaktorskom dizajnu, sa 12 grupa tretmana i pet ponavljanja po tretmanu (Slika 11).

Svaka grupa tretmana obuhvatala je saksije napunjene sa 400 g zemljišta tretiranog polistirenom (PS) u koncentracijama 0 i 1% i niklom (Ni) u koncentracijama 0, 50 i 500 mg kg⁻¹ (Tabela 3). U polovinu saksija svakog tretmana ravnomerno su posejana semena vrste *C. bursa-pastoris*. Po saksiji je dodato deset zrna ujednačene veličine, bez vidljivih oštećenja. Eksperiment je trajao 65 dana i sproveden je u komori za gajenje biljaka, pri konstantnoj temperaturi od oko 25°C. Tokom eksperimenta, zalivano je svakog dana sa 10–15 mL destilovane vode, kako bi se održao sadržaj vlage u zemljištu od oko 35%. Položaj saksija periodično je rotiran tokom perioda gajenja biljaka.



Slika 11. Dizajn inkubacionog eksperimenta

Po završetku perioda rasta, biljke su izdvojene i pripremljene za analizu sadržaja elemenata, dok je zemljište uklonjeno iz saksija, osušeno u sušnici na 50 °C i uzorkovano šahovskom metodom metodom za dalju analizu.

Tabela 3. Oznake i opis tretmana

Oznaka	Tretman
C-S	Kontrola - zemljište bez biljke
C-R	Kontrola - rizosferno zemljište
Ni50-S	50 mg kg ⁻¹ of Ni ²⁺ - zemljište bez biljke
Ni50-R	50 mg kg ⁻¹ of Ni ²⁺ - rizosferno zemljište
Ni500-S	500 mg kg ⁻¹ of Ni ²⁺ - zemljište bez biljke
Ni500-R	500 mg kg ⁻¹ of Ni ²⁺ - rizosferno zemljište
PS-S	1% PS - zemljište bez biljke
PS-R	1% PS - rizosferno zemljište
Ni50+PS-S	1% PS + 50 mg kg ⁻¹ of Ni ²⁺ - zemljište bez biljke
Ni50+PS-R	1% PS + 50 mg kg ⁻¹ of Ni ²⁺ - rizosferno zemljište
Ni500+PS-S	1% PS + 500 mg kg ⁻¹ of Ni ²⁺ - zemljište bez biljke
Ni500+PS-R	1% PS + 500 mg kg ⁻¹ of Ni ²⁺ - rizosferno zemljište

U ovom istraživanju primenjena je koncentracija od 1% PS kako bi se simulirali realni nivoi kontaminacije zemljišta, u skladu sa koncentracijama koje su u prethodnim istraživanjima prepoznate kao ekološki relevantne (De Souza Rocha i dr., 2020; Irshad i dr., 2024; Y. Li i dr., 2024; Qi i dr., 2020; W. Yang i dr., 2021). Prethodne studije su ispitivale uticaj mikroplastike na sistem zemljište–biljka u kontrolisanim uslovima, pri čemu su prijavljene koncentracije u rasponu od 0,1 do čak 20% (L. Xu i dr., 2024). Koncentracija Ni od 50 mg kg⁻¹ odabrana je kao referentna vrednost za zemljišta u Srbiji (Pavlović i dr., 2017), dok je 500 mg kg⁻¹ predstavljala ekstremno nivo zagađenja zemljišta. Vrsta *C. bursa-pastoris* odabrana budući da se smatra pogodnim bioindikatorom za procenu kontaminacije metalima, a takođe se koristi i kao lekovita biljka.

3.9. Obrada rezultata

Eksperimentalni podaci su obrađeni korišćenjem multivarijantnih statističkih metoda, sa ciljem identifikovanja značajnih razlika između lokacija i tretmana, zavisnosti između varijabli i obrazaca u ponašanju elemenata i mikroplastike. Izračunati su stardizovani indeksi koji omogućavaju procenu zagađenosti zemljišta, biodostupnosti elemenata, njihovog transfera u biljkama i potencijalnog rizika po ljudsko zdravlje.

3.9.1. Statističke metode

Deskriptivna statistika je korišćena za sumiranje raspodele koncentracija elemenata u zemljištu i biljci. Distribucija podataka je proverena Kolmogorov-Smirnov i Shapiro-Wilk testovima kako bi se odabrali odgovarajući dalji statistički testovi.

Budući da podaci iz eksperimenta u realnim uslovima nisu pratili normalnu raspodelu, primenjen je neparametarski Kruskal-Wallis test (KW), praćen post-hoc Dunn testom, kako bi se identifikovale značajne razlike u koncentracijama elemenata između uzoraka, kao i Spearman-ova korelaciona analiza, sprovedena radi istraživanja obrazaca i odnosa među MP i elemenata u uzorcima.

Na podacima iz inkubacionog eksperimenta je sprovedena dvofaktorska analiza varijanse (two-way ANOVA), praćena post-hoc Tukey HSD (Honestly Significant Difference) testom, kako bi se procenile značajne razlike u fizičko-hemijskim parametrima zemljišta, raspodeli elemenata u zemljištu i akumulaciji u biljkama. Mantel test je primenjen za analizu odnosa između svojstava zemljišta, raspodele Ni i akumulacije u biljkama, a zatim je sprovedena analiza glavnih komponenti (PCA) radi daljeg identifikovanja obrazaca u podacima i najuticajnijih varijabli na varijacije tretmana. U okviru Mantel testa korišćena je Pearson-ova korelaciona analiza usled normalne raspodele podataka. Analiza glavnih komponenti je korišćena za redukciju dimenzionalnosti varijabli. Kaiser-Meyer-Olkin (KMO) mera prikladnosti uzorka (0.59) i Bartlett test sferičnosti ($p < 0.001$) ukazali su da je primena PCA analize statistički opravdana (Garson, 2022). Komponente PCA objasnile su značajan deo varijanse, pružajući stabilne i interpretabilne obrasce. Metoda parcijalnih najmanjih kvadrata za modelovanje strukturnih jednačina (PLS-SEM) korišćena je za validaciju hipoteze istraživanja kroz ispitivanje strukturnih odnosa i uticaja među varijablama. S obzirom na dizajn studije i veličinu uzorka, PLS-SEM je odabran jer je zasnovan na varijansi i tolerantan na manje uzorke (Hair i dr., 2021). Za osiguranje robusnosti rezultata primenjeno je 10.000 bootstrap resamplovanja, a izračunati su ukupni Goodness-of-Fit (GoF) i R^2 vrednosti za endogene konstrukte, koji su potvrdili adekvatnost modela. Analiza podataka je sprovedena u softveru R, verzija 4.5.0.

3.9.2. Geoakumulacioni indeks i faktor mobilnosti

Geo-akumulacioni indeks (*Igeo*) je pokazatelj koji se koristi za procenu stepena zagađenja zemljišta toksičnim i potencijalno toksičnim elementima (PTE) u odnosu na prirodnu (pozadinsku) koncentraciju tih elemenata u zemljištu (Müller, 1969). *Igeo* je određen prema jednačini (1):

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1.5 \times BC_n} \right) \quad (1)$$

C_n predstavlja izmerenu koncentraciju (potencijalno) toksičnog elementa „n“ u zemljištu, a BC_n odgovarajuću referentnu (pozadinsku) koncentraciju merenog elementa u svetskim zemljištima. Vrednosti BC_n su definisane kao elementarne pozadinske koncentracije u svetskim zemljištima (Alloway, 1995; Aničić Urošević i dr., 2018). Shodno *Igeo* indeksu vrši se klasifikacija zemljišta Miler (1969) prema stepenu zagađenosti (Tabela 4).

Tabela 4. Klasifikacija zemljišta po stepenu zagađenosti

Klasa	<i>Igeo</i>	Klasifikacija zemljišta
0	$I_{geo} \leq 0$	Nezagađeno
1	$0 < I_{geo} < 1$	Nezagađeno do umereno zagađeno
2	$1 < I_{geo} < 2$	Umereno zagađeno
3	$2 < I_{geo} < 3$	Umereno do teško zagađeno
4	$3 < I_{geo} < 4$	Teško zagađeno
5	$4 < I_{geo} < 5$	Teško do ekstremno zagađeno
6	$I_{geo} \geq 5$	Ekstremno zagađeno

Kako biljke mogu koristiti kiselo rastvornu i reduktivnu frakciju, zbir F1 i F2 se može smatrati biodostupnim sadržajem (Jiang i dr., 2024). Faktor mobilnosti (MF), koji pokazuje proporcionalnu mobilnost elementa u zemljištu, izračunat je prema jednačini (2):

$$MF = \frac{F1 + F2}{pseudototal} \times 100 \quad (2)$$

F1 i F2 predstavljaju kiselo rastvornu i reduktivnu frakciju, dok pseudo-ukupno označava ukupni sadržaj elementa u zemljištu, definisan kao zbir četiri BCR faze. Viši MF ukazuje na nižu stabilnost elemenata i veću dostupnost u zemljištu (Gujre i dr., 2021).

3.9.3. Biokoncentracioni i translokacioni faktor

Biokoncentracioni faktor (BCF) izračunat je kao odnos između sadržaja elementa u korenu i biodostupnog sadržaja elementa u zemljištu ($F_1+F_2/EDTA$), prema jednačini (3). Translokacioni faktor (TF) izračunat je kao odnos između koncentracije elementa u nadzemnom delu biljke i korenu, kako bi se procenio transfer iz podzemnih u nadzemne delove biljke, prema jednačini (4).

$$BCF = \frac{C_{\text{koren}}}{C_{F_1+F_2/EDTA}} \quad (3)$$

$$TF = \frac{C_{\text{nadzemni deo}}}{C_{\text{koren}}} \quad (4)$$

C_{koren} i $C_{\text{nadzemni deo}}$ predstavljaju koncentracije elementa u korenu, odnosno nadzemnom delu, a $C_{F_1+F_2/EDTA}$ biodostupni sadržaj elementa u zemljištu, zavisno od tipa ekstrakcije koja je u eksperimentu primenjena.

3.9.4. Procena zdravstvenih rizika

Procena rizika po zdravlje ljudi predstavlja ključni korak u razumevanju potencijalnih efekata prisustva (potencijalno) toksičnih elemenata u zagađenim zemljištima. Kvantitativna analiza nekarcinogenih i karcinogenih rizika za decu i odrasle, kroz različite puteve izloženosti izvršena je u skladu sa smernicama USEPA.

3.9.4.1. Nekarcinogeni rizici

Nekarcinogeni rizik od prisustva potencijalno toksičnih elemenata u zemljištu za decu i odrasle procenjen je pomoću indeksa opasnosti (HI) i koeficijenata opasnosti (HQ) za različite puteve izloženosti — ingestiju (HQ_{ing}), dermalni kontakt (HQ_{der}) i inhalaciju (HQ_{inh}).

Kumulativne vrednosti HI i HQ za sve ispitivane elemente određene su radi procene ukupnog efekta svih analiziranih elemenata (CHI , CHQ_{ing} , CHQ_{der} i CHQ_{inh}). Proračuni su izvedeni u skladu s preporukama USEPA (USEPA 2024a, b), korišćenjem jednačina (5)–(13), gde C predstavlja određenu koncentraciju elementa u zemljištu (mg kg^{-1}), dok su ostali parametri (učestalost izlaganja – EF, trajanje izlaganja – ED, telesna masa – BW, jedinični rizik pri udisanju – IUR itd.) dati u Tabeli 5.

Tabela 5. Vrednosti parametara korišćenih za procenu zdravstvenih rizika

Simbol	Parametar	Jedinica	Vrednost
C	Koncentracija elementa	mg kg ⁻¹	Specifičan za ispitivani lokalitet/tretman
CSFo	Koeficijent nagiba za oralnu izloženost	mg kg ⁻¹ dan ⁻¹	0.5 - Cr, 0.84 - Ni
IngR	Stepen unosa putem ingestije (zemljište)	mg dan ⁻¹	100 - deca, 200 - odrasli
IRD	Stepen unosa putem ingestije (koren)	g dan ⁻¹	0.075 - deca, 0.055 - odrasli
IRD	Stepen unosa putem ingestije (nad.deo)	g dan ⁻¹	0.345 - deca, 0.232 - odrasli
InhR	Stepen udisanja	mg dan ⁻¹	7.63 - deca, 20 - odrasli
BW	Telesna masa	kg	22 - deca, 70 - odrasli
EF	Učestalost izloženosti	dan godina ⁻¹	350 - deca i odrasli
ED	Trajanje izloženosti	godina	6 - deca, 30 - odrasli
ABS	Faktor apsorpcije kroz kožu	bez jedinice	0.03 - As, 0.001 - ostali elementi
SA	Površina izložene kože	cm ²	2800 - deca, 5700 - odrasli
AF	Faktor prijanjanja čestica na kožu	mg cm ²	0.2 - deca, 0.07 - odrasli
AT	Vreme prosečne izloženosti	dan	AT _c =25550 (365 x ED), AT _{nc} =10950(365 x LT)
LT	Životni vek	godina	76 (specifično)
RBA	Relativni faktor bioraspoloživosti	—	0.6 - As, 1 - ostali elementi
PEF	Faktor emisije čestica	m ³ kg ⁻¹	1.36 x 10 ⁹
IFS	Stepen unosa zemljišta ingestijom	mg kg ⁻¹	44625 - faktor unosa sa korekcijom na uzrast
DFS	aktor dermalnog kontakta sa zemljištem	mg kg ⁻¹	136641.4 - faktor unosa sa korekcijom na uzrast
IUR	Jedinični rizik udisanja	(μg m ⁻³) ⁻¹	0.0043 - As, 0.0018 - Cd, 0.000012 - Pb, 0.009 - Co, 0.084 - Cr, 0.0003 - Ni
RfC	Referentna koncentracija za udisanje	mg m ³	0.000015 - As, 0.00001 - Cd, 0.0015 - Pb, 0.0005 - Ba, 0.000006 - Co, 0.0001 - Cr, 0.0024 - Cu, 0.00005 - Mn, 0.00009 - Ni, 0.0353 - Zn
RfDo	Referentna doza za oralnu izloženost	mg kg ⁻¹ dan ⁻¹	0.0003 - As, 0.001 - Cd, 0.00014 - Pb, 0.2 - Ba, 0.005 - Co, 0.003 - Cr, 0.04 - Cu, 0.7 - Fe, 0.024 - Mn, 0.02 - Ni, 0.6 - Sr, 0.3 - Zn
GIABS	Frakcija kontaminanta apsorbovana u gastrointestinalnom traktu	—	As, 1 - Cd, 1 - Pb, 0.07 - Ba, 1 - Co, 0.025 - Cr, 1 - Cu, 1 - Fe, 0.04 - Mn, 0.04 - Ni, 1 - Sr, 1 - Zn

HQ_{inh} nije određen za Fe i Sr, jer njihove referentne koncentracije za inhalaciju nisu definisane. Vrednosti HQ i HI manje od 1 ukazuju na odsustvo štetnih efekata po zdravlje (USEPA, 1989), dok povišene vrednosti ukazuju na povećanu verovatnoću negativnog uticaja na ljudsko zdravlje.

$$HI = HQ_{ing} + HQ_{der} + HQ_{inh} \quad (5)$$

$$CHI = \sum HI \quad (6)$$

$$HQ_{ing} = \frac{C \times IngR \times RBA \times EF \times ED}{BW \times AT \times RfD} \times 10^{-6} \quad (7)$$

$$CHQ_{ing} = \sum HQ_{ing} \quad (8)$$

$$HQ_{der} = \frac{C \times SA \times AF \times ABS \times EF \times ED}{BW \times AT \times RfD \times GIABS} \times 10^{-6} \quad (9)$$

$$CHQ_{der} = \sum HQ_{der} \quad (10)$$

$$HQ_{inh} = \frac{C \times InhR \times EF \times ED}{BW \times AT \times RfC \times PEF} \quad (11)$$

$$CHQ_{inh} = \sum HQ_{inh} \quad (12)$$

Procena nekarcinogenog rizika za elemente u biljci (THQ), izvršena je prema jednačini (13), u skladu sa smernicama USEPA (USEPA, 1989). Ukupan nekarcinogeni rizik (TTHQ) izračunat je kao zbir THQ vrednosti za svaki PTE – jednačina (14).

$$THQ = \frac{C \times IRD \times EF \times ED}{BW \times AT \times RfD} \quad (13)$$

$$TTHQ = \sum THQ \quad (14)$$

C u jednačini označava koncentraciju elementa u sirovoj biljci (mg kg^{-1}). Ostali parametri (stopa unosa – IRD, prosečno vreme izloženosti – AT, referentna doza – RfD itd.) dati su u Tabeli 5.

3.9.4.2. Karcinogeni rizici

Ukupni karcinogeni rizik (TCR) elemenata u zemljištima izračunat je kao zbir karcinogenih rizika (CR) koji potiču iz unosa putem ingestije, dermalne izloženosti i inhalacije za svaki ispitivani element. Oznake CCR i CTCR predstavljaju zbir CR i TCR vrednosti za sve elemente, odnosno kumulativni uticaj svih potencijalno toksičnih elemenata prisutnih u zemljištu. CR, TCR i njihove kumulativne vrednosti određene su prema jednačinama (15)–(22).

$$TCR = CR_{ing} + CR_{der} + CR_{inh} \quad (15)$$

$$CTCR = \sum TCR \quad (16)$$

$$CR_{ing} = \frac{C \times IFS \times RBA \times CSFo}{AT} \times 10^{-6} \quad (17)$$

$$CR_{ing} = \sum CR_{ing} \quad (18)$$

$$CR_{der} = \frac{C \times DFS \times ABS \times CSFo}{AT \times GIABC} \times 10^{-6} \quad (19)$$

$$CCR_{der} = \sum CR_{der} \quad (20)$$

$$CR_{inh} = \frac{C \times EF \times ED \times IUR \times 1000}{AT \times PEF} \times 10^{-6} \quad (21)$$

$$CCR_{inh} = \sum CR_{inh} \quad (22)$$

Na isti način, procenjen je i karcinogeni rizik (LCR) za uzorke biljke – jednačina (23). Ukoliko su vrednosti CR, TCR i LCR manje od 1, ne očekuju se štetni efekti po zdravlje ljudi (USEPA, 2024c).

$$LCR = \frac{C \times IRD \times EF \times ED \times CSFo}{BW \times AT} \times 10^{-6} \quad (23)$$

Karcinogeni rizici su kvantifikovani za one elemente za koje su definisani faktori nagiba CSFo i smatraju se prihvatljivim ako su izračunate vrednosti u opsegu od 1×10^{-6} do 1×10^{-4} (USEPA, 2024c). Svi parametri su dati u Tabeli 5.

Za procenu potencijalnih rizika primenjene su deterministička i probabilistička metoda. Deterministički pristup omogućio je preliminarnu procenu rizika korišćenjem prosečnih ili najverovatnijih vrednosti parametara, dok je probabilistička metoda omogućila obuhvatanje varijabilnosti i nesigurnosti podataka kroz distribucije verovatnoće ulaznih parametara (Fryer i dr., 2006). Kombinacija pristupa omogućava realniju i precizniju kvantifikaciju rizika. U cilju smanjenja nesigurnosti u proračunima parametara i detaljnijeg opisa raspodele rizika, korišćena je Monte Carlo simulacija u programu R (verzija 4.5.0), sa 10.000 iteracija (Zio, 2013).

4. REZULTATI I DISKUSIJA

Ovo istraživanje je usmereno na ispitivanje uticaja mikroplastike i metal(loid)a na zemljište i lekovitu biljku *C. bursa-pastoris*, kako u realnim urbanim uslovima, tako i u kontrolisanim laboratorijskim. Terenski eksperiment omogućio je kvantifikaciju prisustva mikroplastike i procenu njenog uticaja na biodostupnost elemenata, dok je laboratorijski detaljno analizirao interakcije zemljište–biljka pod zagađenjem polistirenom i niklom, uključujući procenu mogućeg rizika po zdravlje ljudi.

4.1. Određivanje sadržaja čestica mikroplastike i njihovog uticaja na sistem zemljište-biljka

Procena prisustva mikroplastike i pseudo-totalnog i biodostupnog sadržaja metal(loid)a u zemljištu omogućava analizu potencijalnog uticaja MP na biodostupnost elemenata. U ovom eksperimentu je po prvi put kvantifikovan sadržaj MP u urbanim zemljištima u Srbiji. Takođe, određen je odnos između dostupnosti potencijalno toksičnih elemenata u zemljištu i njihovog usvajanja od strane lekovite biljke *C. bursa-pastoris*, koja se tradicionalno koristi u medicini.

Ova saznanja pružaju osnovu za razumevanje prisustva MP u urbanim zemljištima i uticaja na mobilnost elemenata u sistemu zemljište–lekovita biljka.

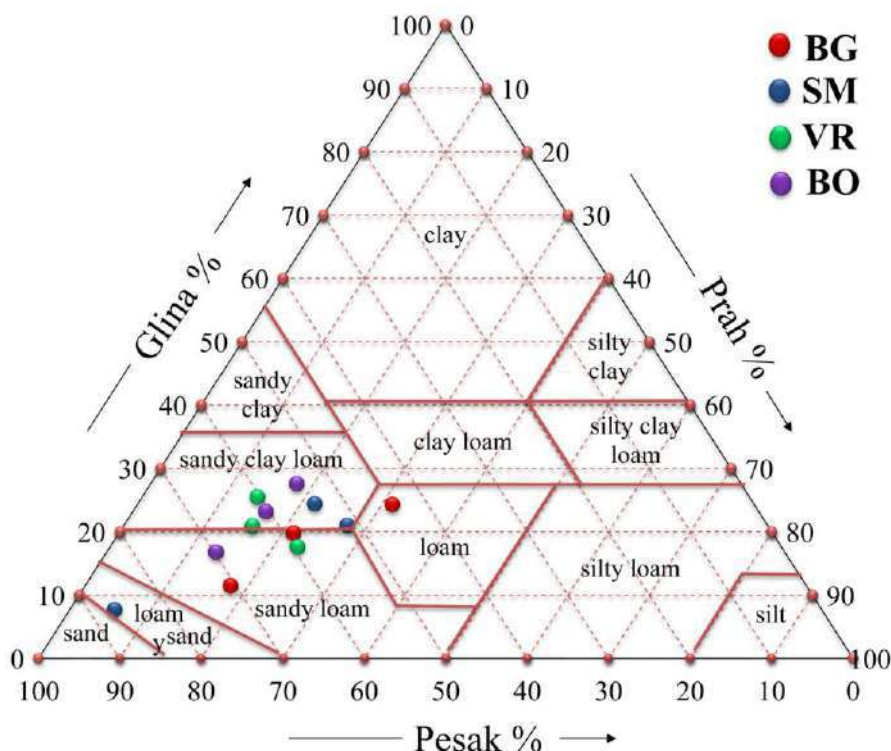
4.1.1. Ispitivanje fizičko-hemijskih osobina zemljišta

Poznavanje hemijskih osobina i teksture zemljišta predstavlja osnovu za razumevanje potencijalnog zadržavanja zagađivača. Kiselost, redoks potencijal, sadržaj organske materije i tekstura zemljišta direktno utiču na mobilnost metala i metaloida i interakciju sa drugim polutantima, kao što je mikroplastika.

Prema ISSS klasifikaciji teksture zemljišta (Shirazi i dr., 2001), proučavana zemljišta su se uglavnom sastojala od peskovitih ilovača i peskovitih glinovitih ilovača (Slika 12). Ovakva tekstura odražava uravnotežen odnos između grubih (peskovitih) i finih (glinovitih) frakcija, što značajno utiče na fizičko-hemijska svojstva zemljišta, uključujući zadržavanje vode, vazduha i hranljivih materija (Huntley, 2023). Ukupno, procenat gline i peska varirao je među zemljištima između 7,7 i 27,6% i 44,4 do 86,8%, redosledno, ukazujući na izraženu heterogenost između lokacija.

Zemljište sa periferije Sremske Mitrovice (SR3) sadržalo je veći sadržaj peska i imalo ilovasto-peskovitu teksturu, što ukazuje na manji kapacitet za zadržavanje vode i hranljivih materija, kao i veću propustljivost u poređenju sa glinovitijim zemljištima, što rezultuje većom aeracijom, ali i smanjenim kapacitetom adsorpcije metala i organskih zagađivača (Feszterová i dr., 2024). Nasuprot tome, sadržaj gline u uzorcima kretao se do 27,6%, koliko je zabeleženo u zemljištu sa podlokacije B02, drugoj tački uzorkovanja u Boru, koja je predstavljala tipično

glinovitu ilovaču. Viši udeo gline povezan je sa većom sposobnošću vezivanja metala i organskih jedinjenja, jer čestice gline poseduju visoko specifično površinsko naelektrisanje i razvijenu površinu za adsorpciju (Huntley, 2023).



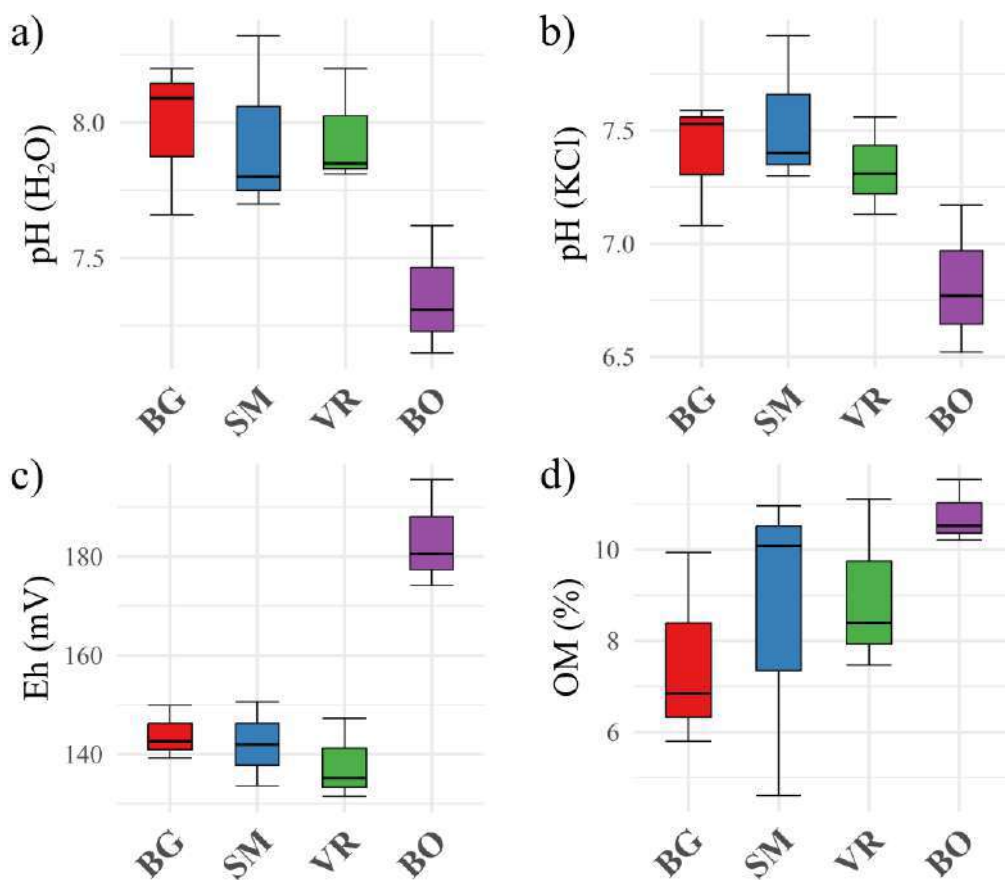
Slika 12. Tekstura analiziranih zemljišta prema ISSS klasifikaciji

Udeo organske materije (OM) je tipično veći u zemljištima fine teksture zbog formiranja stabilnih kompleksa između humusa i čestica gline (Huntley, 2023). Organska materija igra ključnu ulogu u stabilizaciji strukture zemljišta, poboljšanju kapaciteta za zadržavanje vode i hranljivih materija, kao i u regulisanju biodostupnosti metala (Gerke, 2022). U tom smislu, maksimalni doprinos peska u SR3 bio je praćen najnižim sadržajem organske materije (1,6%), što dodatno potvrđuje ograničenu sposobnost takvih zemljišta da akumuliraju organske komponente. Nasuprot tome, zemljište BO2, koje sadrži povećanu količinu gline, pokazalo je jedan od najviših sadržaja OM (3,6%), što je u skladu sa očekivanjima da glinovita zemljišta obično favorizuju akumulaciju organske materije (Slika 12). S tim u vezi, tekstura ima presudan uticaj ne samo na fizička, već i na hemijska svojstva zemljišta i njegovu reakciju na zagađivače.

pH vrednost zemljišta bila je neutralna do blago alkalna, u rasponu od 7,12 izmereno u BO2 do 8,36 određenih u zemljištu s periferije Sremske Mitrovice (SR3). Zabeleženi pH opseg može uticati na rastvorljivost i mobilnost metala, pri čemu blago alkalna sredina obično smanjuje rastvorljivost većine katjonskih metala, ali istovremeno može olakšati mobilizaciju anjonskih oblika (Kabata-Pendias, 2010). Merenja pH u KCl rastvoru pratila su isti trend, što potvrđuje stabilnost reakcije zemljišta na različite uslove (Slika 13). Neutralne i blago alkalne reakcije su

karakteristične za zemljišta centralne i severne Srbije, naročito u oblastima gde je prisutan veći udeo karbonata, koji deluju kao puferi i ublažavaju zakiseljavanje (Djalovic i dr., 2024).

Redoks potencijal (Eh) analiziranih zemljišta varirao je od 124,20 mV, koliko je izmereno u SR2 (druga tačka u Sremskoj Mitrovici), do 206,60 mV u BO1, u centralnom delu Bora, što ukazuje na pretežno aerobno, umereno redukovano okruženje, koje obično omogućava stabilnost oksidovanih oblika metala i smanjuje verovatnoću njihove mobilizacije, ali lokalne mikrozone sa nižim Eh mogu favorizovati redukcione reakcije i oslobađanje metala iz čvrste faze (Husson, 2013). Razlike između lokacija mogu biti rezultat varijacija u sadržaju organske materije, mikrobiološke aktivnosti i stepenu aeracije, ali i prisustva zagađivača koji utiču na mikrobiološke metaboličke puteve.



Slika 13. Fizičko-hemijski parametri ispitivanih zemljišta a) pH (H₂O) b) pH (KCl), c) redoks potencijal, d) sadržaj organske materije

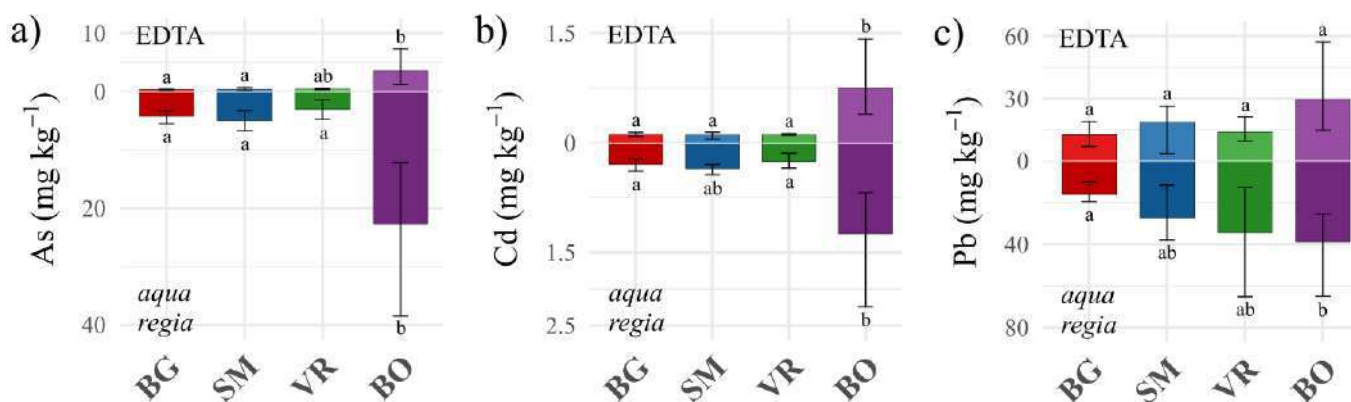
Posmatrani parametri su se značajno razlikovali u zavisnosti od lokacije uzorkovanja, što je potvrđeno Kruskal-Wallis neparametarskim testom (Tabele P4-P5, Prilog). Uočene statističke razlike naglašavaju heterogenost zemljišta u pogledu teksture, hemijskih karakteristika i redoks uslova, što dalje ukazuje na složenost procesa koji kontrolišu ponašanje zagađivača u različitim sredinama. Razumevanje ovih razlika je ključno za tumačenje distribucije i ponašanja potencijalno toksičnih mikro- i makroelemenata u proučavanim područjima.

4.1.2. Određivanje ukupnog i biodostupnog sadržaja elemenata u zemljištu

Urbana zemljišta karakteriše kombinovani uticaj prirodnih geoloških faktora i antropogenih aktivnosti, poput saobraćaja, industrije i atmosferskog taloženja, što kao posledicu može imati promene u raspodeli potencijalno toksičnih elemenata. Pseudo-ukupne i biodostupne frakcije zemljišta su određene u cilju procene mobilnosti elemenata i distribuciji zagađenja usled urbanizacije.

4.1.2.1. Određivanje sadržaja arsena, kadmijuma i olova u zemljištu

Biodostupni (EDTA) i ukupni sadržaja As, Cd i Pb u urbanim zemljištima u Beogradu (BG), Sremskoj Mitrovici (SM), Vršcu (VR) i Boru (BO) predstavljen je na Slici 14. Uočene razlike u obe frakcije ovih metala proističu iz različitih izvora kontaminacije, tipova zemljišta i lokalnih antropogenih uticaja.



Slika 14. Koncentracija u EDTA i *aqua regia* frakcijama zemljišta a) As, b) Cd, c) Pb

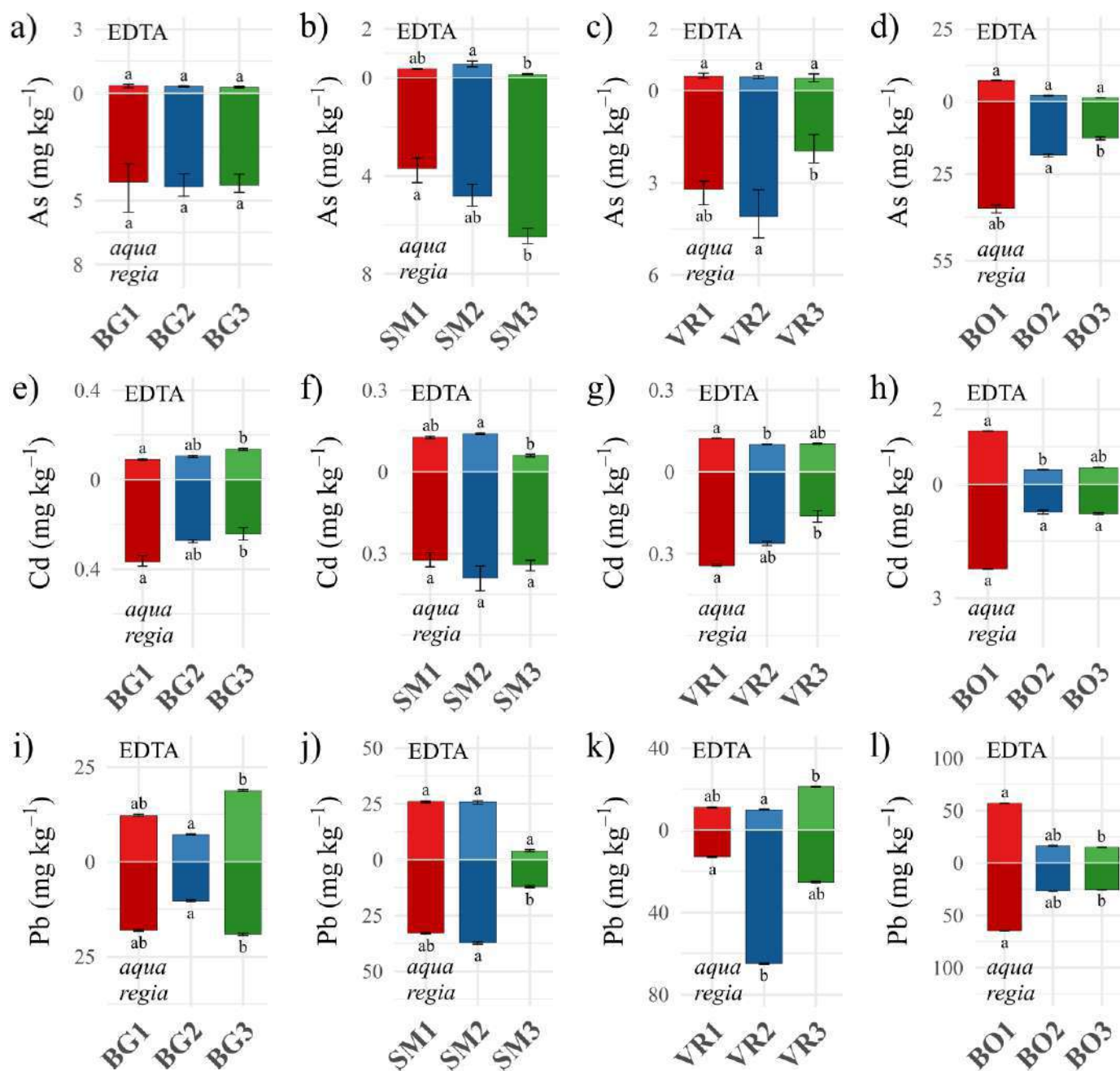
Sadržaj As u biodostupnoj frakciji statistički značajno se razlikovao između lokacija ($p < 0.05$). Prosečne pseudo-totalne koncentracije su kretale između $3,09 \text{ mg kg}^{-1}$ koliko je zabeleženo u Vršcu do $22,69 \text{ mg kg}^{-1}$ u Boru (Slika 14). Kako se koncentracije As u zemljištu do 29 mg kg^{-1} bezbedne za životnu sredinu (Službeni glasnik, 30/2018 i 64/2019), dobijene vrednosti za ispitivana urbana zemljišta se mogu smatrati netoksičnim. Generalno, koncentracije As u svim uzorcima, osim zemljišta iz Bora, bile su ispod evropskog proseka za As (7 mg kg^{-1}) (Farooq i dr., 2016). Osim između lokacija, pseudo-totalna frakcija As se značajno razlikovala i unutar gradova, te su se izmerene vrednosti u Beogradu kretale od $4,15$ (Košutnjak) do $4,35 \text{ mg kg}^{-1}$ (Zemun), Sremska Mitrovica od $3,70$ (centar) do $6,48 \text{ mg kg}^{-1}$ (periferija, put ka Zasavici), Vršac od $1,98$ (periferija, Vršački breg) do $4,09 \text{ mg kg}^{-1}$ (ulaz u grad), i Bor — od $12,63 \text{ mg kg}^{-1}$ (periferija, Brezonik) do čak $36,92 \text{ mg kg}^{-1}$ u centru (Slika 15). Ovi rezultati ukazuju na dominantan uticaj rudarsko-metalurške industrije u Boru, gde su biodostupna i pseudo-total frakcija As značajno iznad

tipičnih urbanih vrednosti. U Beogradu i Sremskoj Mitrovici koncentracije upućuju na kombinaciju više izvora — saobraćaj, sagorevanje goriva i istorijsko zagađenje, dok je u Vršcu zabeležen umeren nivo kontaminacije, verovatno uslovljen poljoprivrednim aktivnostima i atmosferskim taloženjem.

Sličan trend je uočen i kod EDTA frakcije. Najniže biodostupne koncentracije zabeležene su u Beogradu, gde su se vrednosti kretale između 0,28 (periferija, Košutnjak) i 0,35 mg kg⁻¹, dok su u Sremskoj Mitrovici bile u rasponu od 0,14 (periferija) do 0,37 mg kg⁻¹ (centar). U Vršcu su vrednosti bile nešto više — od 0,41 do 0,46 mg kg⁻¹, a najviše koncentracije zabeležene su u Boru, gde dostižu čak 7,28 mg kg⁻¹ u centru i 2,06 mg kg⁻¹ u središnjoj tački (Slika 14). Arsen je u zemljištima sa svih ispitivanih lokacija bio slabo mobilan, pri čemu je biodostupni sadržaj imao manje od 21% uдела pseudo-ukupnog. U zemljištima BG i SM biodostupna frakcija As činila je do 12,8% ukupnog As, dok je u Boru ovaj udeo dostizao 20,38%, što govori o većoj mobilnosti As u uslovima intenzivnog zagađenja i promenjenog hemizma zemljišta. U zemljištu BO je izmeren najniži pH (7,15-7,62) i najviša ukupna koncentracija, što su faktori koji u najvećoj meri utiču na mobilnost, rastvorljivost i biodostupnost elemenata (García-Sánchez i dr, 2010).

Najviše pseudo-ukupne koncentracije Cd zabeležene su u Boru (1,25 mg kg⁻¹ u proseku), što je prevazišlo prosečne nivoe u evropskim i svetskim zemljištima (0,19 mg kg⁻¹, 0,55 mg kg⁻¹, redosledno) (EuroGeoSurveys, 2006; Kabata-Pendias, 2010). Najniži pseudo-ukupni sadržaj Cd izmeren je u zemljištu iz Vršca — 0,26 mg kg⁻¹ (Slika 13). U AR frakciji, Cd se u Beogradu kretao između 0,24 (Košutnjak) i 0,37 mg kg⁻¹ (centar), u Sremskoj Mitrovici od 0,32 (centar) do 0,39 mg kg⁻¹ (Kej), u Vršcu od 0,16 (Vršački breg) do 0,34 mg kg⁻¹ (centar), dok su u Boru vrednosti bile ekstremno visoke — od 0,77 mg kg⁻¹ (periferija) do 2,23 mg kg⁻¹ (centar) (Slika 14). U EDTA frakciji, prosečne koncentracije u Beogradu bile su niske i bez većih oscilacija (0,09–0,14 mg kg⁻¹), u Sremskoj Mitrovici nešto više (0,06–0,14 mg kg⁻¹), dok su u Vršcu sličnog reda veličine (0,10–0,12 mg kg⁻¹). Međutim, u Boru je biodostupni sadržaj Cd bio znatno povišen — od 0,39 mg kg⁻¹ (sredina) do 1,41 mg kg⁻¹ (centar), što ukazuje na izraženu akumulaciju i visok stepen biodostupnosti.

Kadmijum je poznat po visokoj mobilnosti u kiselim uslovima i svojoj sposobnosti da se vezuje za organske ligie (Kubier i dr, 2019), što objašnjava veće udele biodostupne frakcije u Boru, gde zemljišta odlikuje niži pH i jak industrijski uticaj. Udeo biodostupne frakcije u Boru prešao je 60%, dok je u ostalim gradovima iznosio 31,0-42,7%. Biodostupna frakcija Cd u kontaminiranim zemljištima može dostići čak i do 80% ukupnog Cd, što je u najvećoj meri regulisano pH vrednošću zemljišta (Y. Wang i dr, 2020). Kadmijum je bio najmanje dostupan u zemljištima iz Sremske Mitrovice, u kojim je izmeren najviši pH (Slika 13), što potvrđuje da kiselost zemljišta značajno definiše rastvorljivost Cd. U baznim uslovima – iznad pH 7,5, Cd se uglavnom adsorbuje na komponentama zemljišta i nije lako mobilan (Kabata-Pendias, 2010).



Slika 15. Koncentracija As, Cd i Pb u EDTA i *aqua regia* frakcijama zemljišta sa različitih podlokacija BG, SM, VR i BO (1 – centar, 2 – srednje područje, 3 – periferija)

Značajne koncentracije Pb su zabeležene u svim urbanim sredinama. Pseudo-ukupni sadržaj je pretežno bio viši od evropskog proseka od 23,90 mg kg⁻¹ (EuroGeoSurveys, 2006). U AR frakciji, koncentracije Pb su kretale u Beogradu 10,30 (Zemunski Kej) – 19,13 mg kg⁻¹ (Košutnjak), u Sremskoj Mitrovici 12,19 (put ka Zasavici) – 37,23 mg kg⁻¹ (Kej), u Vršcu 12,86 (centar) – 64,83 mg kg⁻¹ (ulaz u grad), a u Boru 25,46 (periferija, Brezonik) – 65,54 mg kg⁻¹ (centar) (Slika 14). U biodostupnoj frakciji, koncentracije u BG zemljištima bile su ujednačene i kretale se u intervalu od 7,19 do 18,75 mg kg⁻¹, dok su u SM izmerene više vrednosti (3,99–26,10 mg kg⁻¹), a u VR 9,98–

21,20 mg kg⁻¹. Najviše koncentracije su ponovo zabeležene u Boru, gde dostižu 56,96 mg kg⁻¹ u centru.

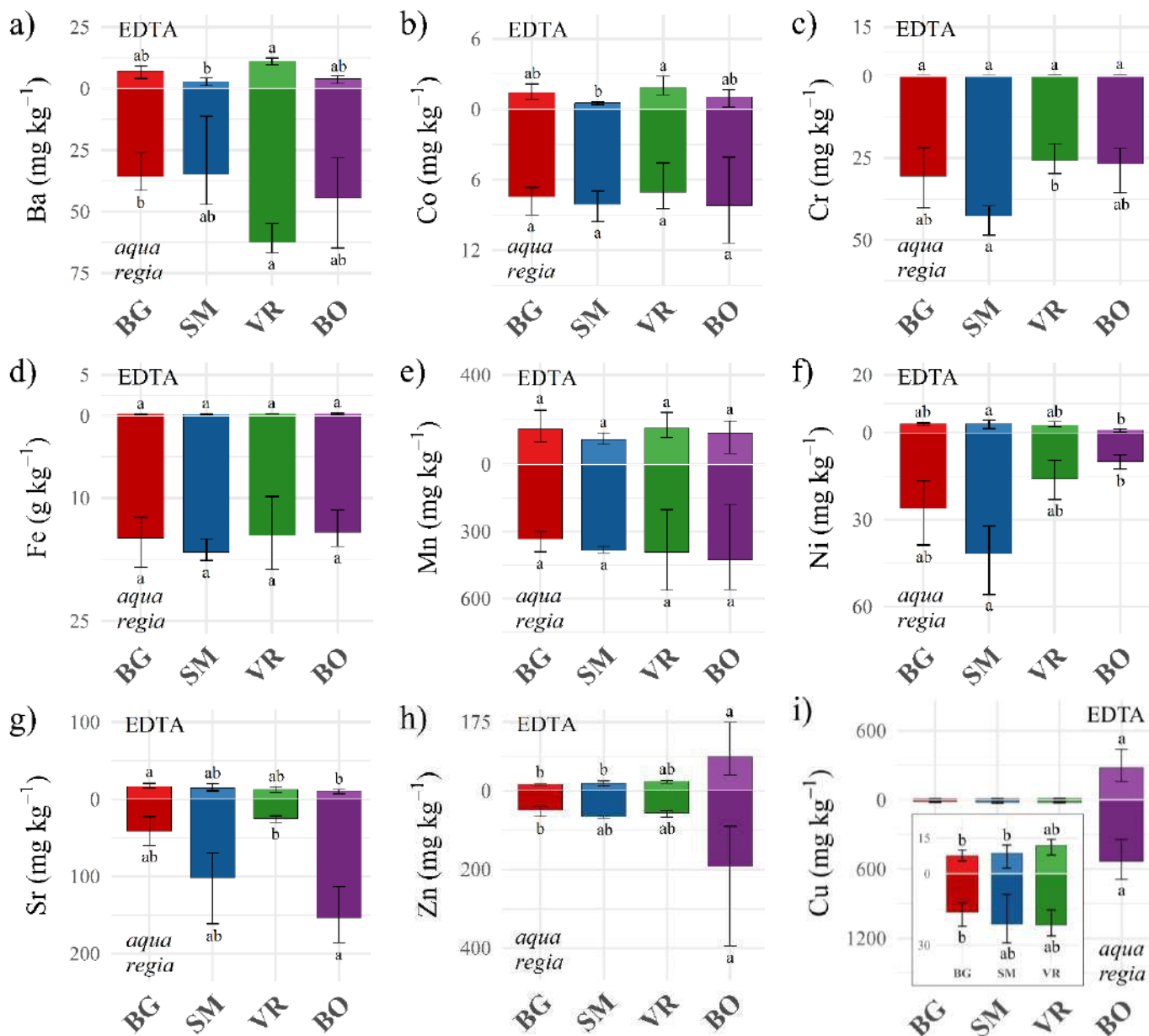
U Boru se Pb akumulira zajedno sa drugim metalima u zoni rudarsko-topioničarskog kompleksa, dok u Beogradu i Vršcu njegova distribucija odražava tipičan gradski obrazac: povišene koncentracije u centru i pad prema periferiji. Odnos biodostupne i pseudo-totalne frakcije pokazuje da je veliki postotak Pb biodostupan, što značajno povećava rizik za prenos kroz lanac ishrane. Sadržaj EDTA frakcije se kretao u intervalu od 41,1% (VR) do čak do 80,2% (BG). Ovako visok sadržaj biodostupnog Pb u centralnim i saobraćajno opterećenim zonama jasno ukazuje na zagađenje antropogenog porekla.

Najviše koncentracije sva tri elementa, kako u pseudo-totalnim, tako i u biodostupnim frakcijama izmerene su u zemljištima u Boru, što potvrđuje direktan uticaj industrijskih aktivnosti, dok Sremsku Mitrovicu, Vršac i Beograd odlikuje umeren nivo kontaminacije. Olovo je bilo najmobilniji element u zemljištu sa do 80,2% sadržaja u biodostupnoj frakciji, dok je ista za Cd iznosila do 60,5% i As do 15,6%. Visoke koncentracije Cd i Pb, kao i povećana biodostupnost ukazuju na potencijalne rizike po zdravlje ljudi.

4.1.2.2. Određivanje sadržaja ostalih potencijalno toksičnih elemenata

Pseudo-ukupne i biodostupne frakcije ostalih potencijalno toksičnih elemenata (PTE) u zemljištu (Slika 16) su se značajno razlikovale kako između gradova uzorkovanja, tako i unutar svake lokacije (Kruskal Wallis test i post hoc Dunn test, $p < 0.05$). Najviše vrednosti zabeležene su u uzorcima iz gradskih centara, dok su periferije sadržale najmanje koncentracije (Slika 16), što ukazuje da su antropogene aktivnosti imale uticaj na sadržaj i biodostupnost PTE u zemljištu. Neravnomerna raspodela i velika varijabilnost između lokacija i okvira istih, mogu ukazivati na vezu između urbanizacije i njenog uticaja na sastav zemljišta (X. Chen i dr., 2025). Koncentracije Cu i Zn su bile izrazito povišene, ukazujući na antropogeno poreklo. Sr, Ni i Cr su karakterisani umerenom mobilnošću, dok je za Fe, Mn, Ba i Co pokazano da su geogeno kontrolisani elementi.

Sadržaj Cu statistički se značajno razlikovao u obe frakcije ($p < 0.001$). Usled dugogodišnjeg atmosferskog taloženja iz bivše topionice bakra, zemljište iz Bora je sadržalo ekstremne koncentracije Cu (Slika 16). Pseudo-ukupne i EDTA-ekstrahovane koncentracije su dvadeset puta premašile evropski prosek za Cu od 16,40 mg kg⁻¹ (EuroGeoSurveys, 2006). Štaviše, premašile su i vrednost sanacije od 190 mg kg⁻¹, definisanu srpskom zakonskom regulativom (Službeni glasnik, 30/2018 i 64/2019). Ovi rezultati ukazuju na to da su osnovne funkcije zemljišta narušene i da su sanacija i obnavljanje zemljišta neophodni. Konkretno, zemljište iz centra Bora (BO1), u neposrednoj blizini rudnika, sadržalo je 688,58 mg kg⁻¹ — 10 puta više od granice toksičnosti od 60 mg kg⁻¹ (Shabbir i dr., 2020). Biodostupna frakcija u Boru iznosi 279,74 mg kg⁻¹, što predstavlja oko 52,5% ukupnog sadržaja. Nasuprot tome, koncentracije Cu u ostalim lokacijama bile su niske — od 7,63 mg kg⁻¹ (BG) do 11,97 mg kg⁻¹ (VR), i približne vrednostima u nezagađenim zemljištima. Visok udeo biodostupnog Cu u Boru potvrđuje njegovu potencijalnu toksičnost i mogućnost akumulacije u biljkama.



Slika 16. Koncentracija EDTA i aqua regia frakcija zemljišta za
a) Ba, b) Co, c) Cr, d) Cu, e) Fe, f) Mn, g) Ni, h) Sr, i) Zn

Cink, uz Cu, karakteriše značajno visoka varijabilnost ($p < 0.001$), mobilnost i antropogeno poreklo. U pseudo-totalnoj frakciji vrednosti su se kretale od 49,70 mg kg⁻¹ u Beogradu do 193,47 mg kg⁻¹ u Boru, što premašuje svetski i evropski prosek (64,0 i 60,90 mg kg⁻¹, redosledno) (EuroGeoSurveys, 2006; Kabata-Pendias, 2010). Koncentracije u zemljištu BO1 bila je čak 396,04 mg kg⁻¹, dva puta viša od praga fitotoksičnosti (Natasha i dr., 2022). Ostale lokacije sadržale su umerene vrednosti približne prirodnim nivoima Zn u zemljištu — od 49,70 (BG) do 66,50 mg kg⁻¹ (SM) (Slika 16). U EDTA frakciji, koncentracija Zn bila je 85,87 mg kg⁻¹ u Boru, što čini oko 44,4%

ukupnog sadržaja biodostupnim. U zemljištima BG, SM i VR, biodostupnost Zn iznosila je 27,8–42,2%, što ukazuje na delimično antropogeni uticaj.

Izražena varijabilnost sa značajnim razlikama među lokacijama ($p < 0.05$ za EDTA, $p < 0.001$ za AR) uočena je i kod Sr. Najviši pseudo-totalni sadržaj registrovan je u Boru ($153,48 \text{ mg kg}^{-1}$). Koncentracije u zemljištima BO1 i BO2 bile su više od evropski prosečan sadržaj za Sr (130 mg kg^{-1}) (EuroGeoSurveys, 2006). Najniži sadržaj Sr u zemljištu zabeležen je u Vršcu ($25,18 \text{ mg kg}^{-1}$). Koncentracija Sr u biodostupnoj frakciji se kretala u intervalu od $10,68 \text{ mg kg}^{-1}$ (BO) do $16,46 \text{ mg kg}^{-1}$ (BG), te se 7,0–39,8% Sr može smatrati biodostupnim. Relativno visoka mobilnost Sr odražava njegovu hemijsku sličnost sa Ca koji je u zemljištu sa blago kiselim do neutralnim pH pretežno prisutan u rastvornim oblicima.

Najviši pseudo-totalni sadržaj Ni zabeležen je u Sremskoj Mitrovici ($41,86 \text{ mg kg}^{-1}$), dok je najniži u Boru ($9,92 \text{ mg kg}^{-1}$) (Slika 16). Vrednosti pseudo-totalnog Ni u SM premašuju evropski prosek ($30,70 \text{ mg kg}^{-1}$) (EuroGeoSurveys, 2006), kao i graničnu maksimalnu vrednost u zemljištu (35 mg kg^{-1}) ali su daleko ispod granične vrednosti remedijacije (210 mg kg^{-1}) (Službeni glasnik RS, 30/2018 i 64/2019). Maksimalna koncentracija Ni je zabeležena u zemljištu na putu ka Zasavici (SM3) u predelu aluvijalne ravni. Obe frakcije zemljišta su bile visoko varijabilne sa statistički značajnim razlike među gradovima ($p < 0.001$). U EDTA frakciji, Ni je najmobilniji u Beogradu i Sremskoj Mitrovici ($3,11$ – $3,13 \text{ mg kg}^{-1}$), što ukazuje na relativno nisku biodostupnost. Prosečan udeo biodostupnog Ni bio 7,4–17,0%. Nikl je generalno u zemljištu vezan za ogranske komponente zemljišta i kao takav slabo dostupan (Kabata-Pendias, 2010).

Koncentracije Cr u pseudo-totalnoj frakciji su se statistički značajno razlikovale ($p < 0.001$), sa najvišim pseudo-totalnim sadržajem zabeleženim u Sremskoj Mitrovici ($42,69 \text{ mg kg}^{-1}$), što prelazi evropski prosek ($32,60 \text{ mg kg}^{-1}$) (EuroGeoSurveys, 2006). Međutim, biodostupne koncentracije bile su izuzetno niske ($0,04$ – $0,10 \text{ mg kg}^{-1}$), što čini svega $<0.3\%$ ukupnog sadržaja. Ovaj podatak ukazuje da se Cr dominantno nalazi u stabilnom, netoksičnom obliku Cr (III), verovatno vezan za okside Fe i Mn (Kabata-Pendias, 2010).

Gvožđe (Fe) ima prosečan pseudototalni sadržaj od $14,19 \text{ g kg}^{-1}$ (BO) do $16,613 \text{ g kg}^{-1}$ (SM), dok se biodostupna frakcija kretala od $154,64 \text{ g kg}^{-1}$ (SM) do $252,20 \text{ g kg}^{-1}$ (BO), što čini svega 0,9–1,8% ukupnog sadržaja. Ovako nizak udeo biodostupne frakcije potvrđuje da se Fe uglavnom nalazi u obliku oksida i hidroksida sa veoma malom mobilnošću (Li i dr., 2023). Dodatno, nedostatak značajnih razlika među lokacijama ($p > 0.05$) ukazuje na dominantno geogeni karakter, što je uočeno i za Mn. U AR frakciji, koncentracije su bile u opsegu od 334,13 (BG) do 428,17 mg kg^{-1} (BO) (Slika 16). EDTA ekstrakcijom izolovano je od 112,41 (SM) do 169,31 mg kg^{-1} (VR) mangana, što odgovara udelu od 29,3–47,0%. Mobilnost Mn zavisi od redoks potencijala i prisustva oksida gvožđa, pa se može očekivati veća biodostupnost u redukcionim uslovima (H. Li i dr., 2021).

Koncentracije Ba su se statistički značajno razlikovale u obe frakcije zemljišta ($p < 0.001$). U biodostupnoj frakciji (EDTA), najviši prosečni sadržaj zabeležen je u Vršcu ($11,19 \text{ mg kg}^{-1}$), dok su najniže vrednosti u Sremskoj Mitrovici ($2,85 \text{ mg kg}^{-1}$). U pseudototalnoj frakciji (AR), trend je sličan — u VR je zabeležen najviši sadržaj ($62,43 \text{ mg kg}^{-1}$), dok je u BG i SM približan ($35,79$ i $34,85 \text{ mg kg}^{-1}$).

kg⁻¹). Biodostupnost Ba je bila relativno niska (8,2–20,0%), što se može dovesti u vezu sa geogenim poreklom Ba.

Sadržaj Co pokazao je manju varijabilnost među lokacijama, a statistička značajnost je bila prisutna samo u EDTA frakciji ($p < 0.01$). Najviše koncentracije u AR frakciji registrovane su u Boru (8,18 mg kg⁻¹) i SM (8,10 mg kg⁻¹), dok su najniže u Vršcu (7,05 mg kg⁻¹). Ove vrednosti su nešto niže od evropskog proseka (8,91 mg kg⁻¹), što ukazuje na odsustvo ozbiljne kontaminacije (EuroGeoSurveys, 2006). Generalno, Co je umereno mobilan element čija biodostupnost zavisi od pH i oksidacionih uslova (Lange i dr., 2016). Udeo biodostupne frakcije je bio 6,8–25,5%, pri čemu su više koncentracije Co u EDTA fazi zabeležene u zemljištima BG i VR (1,41–1,80 mg kg⁻¹), što može biti povezano sa urbanim uticajem i prisustvom organskih liganada koji povećavaju mobilnost Co²⁺ jona (Lange i dr., 2016).

Sadržaj i biodostupnost PTE u analiziranim zemljištima značajno se razlikovala u zavisnosti od lokacije uzorkovanja, pri čemu su najviše vrednosti registrovane u urbanim centrima. Usled izraženog antropogenog uticaja, posebno visok sadržaj zabeležen je zemljištu u centru Bora, u zoni rudarskih aktivnosti (Mikavica i dr., 2025b). Zabeležene koncentracije Cu ukazale su na ekstremno zagađenje ovim metalima.

4.1.2.3. Određivanje sadržaja makroelemenata (kalcijum, kalijum i magnezijum)

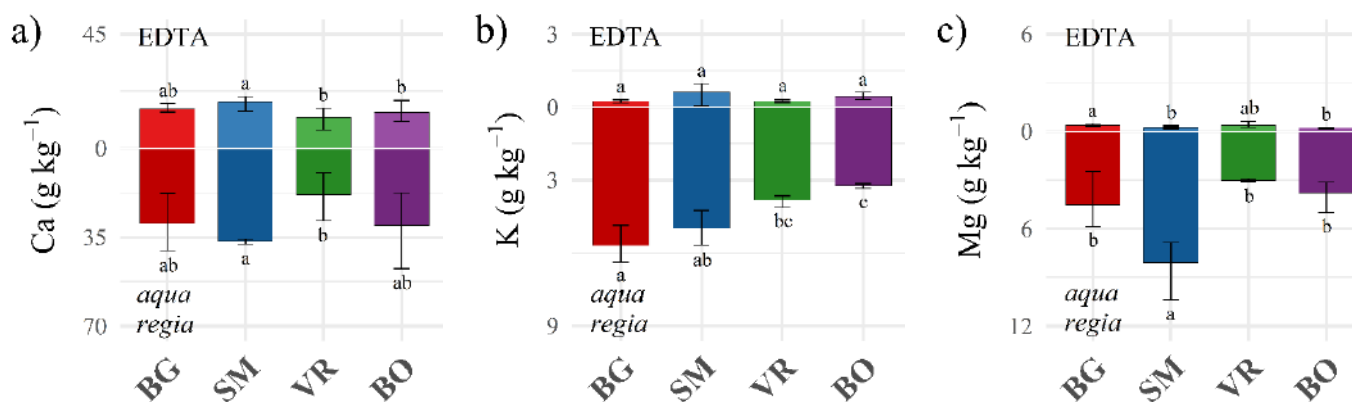
Pored koncentracije potencijalno toksičnih elemenata, sadržaj makroelemenata pruža dodatni uvid u opšte stanje urbanih zemljišta i njihove sposobnosti da ublaže uticaj kontaminanata. Makroelementi kao što su Ca, K i Mg imaju važnu ulogu u održavanju pH ravnoteže i mobilnosti metala i odražavaju interakciju između prirodnih geoloških karakteristika i antropogenih uticaja, poput saobraćaja, industrijskih emisija i građevinskih aktivnosti (Alloway, 1995). U skladu s tim, ovi elementi predstavljaju važan faktor za procenu potencijalnih promena uslovljenih urbanizacijom.

Pseudo-ukupne (AR) i biodostupne (EDTA) koncentracije Ca, K i Mg su se značajno razlikovale među ispitivanim urbanim lokacijama ($p < 0.05$). Najviše AR koncentracije Ca određene su u uzorcima iz Sremske Mitrovice (36,55 g kg⁻¹) i Beograda (29,66 g kg⁻¹), dok su najniže zabeležene u Vršcu (18,22 g kg⁻¹) (Slika 17). Sličan trend uočen je i kod biodostupne frakcije, gde je uzorcima SM takođe zabeležena najviša vrednost (18,30 g kg⁻¹), što ukazuje na značajan udeo Ca dostupnog u zemljišnom rastvoru. Udeo EDTA-frakcije u odnosu na pseudo-ukupni sadržaj kretao se od 50,0 % (SM) do 70,9 % (VR), što ukazuje na visok stepen mobilnosti Ca u većini uzoraka, što može biti povezano sa prisustvom karbonatnih i oksidnih formi Ca (Alloway, 2013).

Pseudo-ukupni sadržaj K se kretao između 3,24 g kg⁻¹ (BO) i 5,70 g kg⁻¹ (BG), dok su biodostupne koncentracije bile znatno niže (0,23–0,61 g kg⁻¹) (Slika 17). Najviši udeo EDTA-frakcije određen je u Boru (13,1 %), a najniži u Beogradu (4,0 %). Ovi rezultati ukazuju da se K u urbanim zemljištima dominantno nalazi u mineralnim formama slabije rastvorljivosti, poput feldspata (Rich, 2015). Ipak, nešto viši procenat biodostupnog K u Boru i Sremskoj Mitrovici može ukazivati

na lokalni doprinos antropogenih izvora, kao što su građevinski materijali i depozicija atmosferskih čestica bogatih alkalnim elementima.

Sadržaj Mg je pokazao izraženiju varijabilnost među lokacijama. Ukupni sadržaj kretao se od $3,04 \text{ g kg}^{-1}$ (VR) do $8,08 \text{ g kg}^{-1}$ (SM), dok su biodostupne koncentracije bile između $0,23 \text{ g kg}^{-1}$ (BO) i $0,38 \text{ g kg}^{-1}$ (BG i VR) (Slika 16). Udeo EDTA-frakcije u pseudo-ukupnom sadržaju Mg varirao je od 3,4 % (SM) do 12,6 % (VR). Ovi podaci ukazuju da, za razliku od Ca, Mg u ispitivanim zemljištima pokazuje manju pokretljivost i slabiju vezu sa karbonatnim fazama. Veća biodostupnost u Vršču može biti posledica kiselijih uslova zemljišta i veće prisutnosti organskih liganada koji povećavaju rastvorljivost Mg^{2+} jona (Tyler i Olsson, 2001).



Slika 17. Koncentracija EDTA i *aqua regia* frakcija zemljišta a) Ca, b) K, c) Mg

Biodostupnost u ispitivanim zemljištima je varirala s trendom $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{K}$, što je u skladu s njihovim hemijskim svojstvima i ponašanjem u zemljištu. Viša mobilnost Ca i delimično Mg može imati važan uticaj na kiselost i jonsku ravnotežu zemljišta, jer prisustvo ovih katjona doprinosi neutralizaciji kiselih komponenti i smanjenju mobilnosti toksičnih metala. Prisustvo Ca^{2+} i Mg^{2+} može inicijalno povećati mobilnost metala putem jonske izmene, ali dugoročno doprinosi njihovoj imobilizaciji povećanjem pH i kompetitivnom adsorpcijom (Sauvé i dr., 2000). S druge strane, nešto veći udeo biodostupnog K u Boru i niža dostupnost Ca i Mg mogu indirektno ukazivati na poremećenu ravnotežu zemljišta. Smanjen sadržaj Ca i Mg može biti povezan sa višim koncentracijama PTE, što je i ranije zabeleženo u degradiranim urbanim zemljištima u blizini industrijskih postrojenja (Madrid i dr., 2004).

Najviše koncentracije potencijalno toksičnih elemenata, As, Cd, Pb, Cu i Zn, zabeležene su u zemljištima iz Bora, što potvrđuje snažan uticaj rudarsko-metalurške industrije. Biodostupnost elemenata varirala je u zavisnosti od svojstava zemljišta, pri čemu je najveća mobilnost uočena u slučaju Pb i Cd. Frakcije Ca, Mg i K su ukazale na sposobnost zemljišta da modifikuje mobilnost metala i reflektuje poremećaje izazvane urbanizacijom.

4.1.2.4. Izračunavanje geoakumulacionih indeksa

Indeks geoakumulacije (*Igeo*) pruža uvid u razlike u distribuciji i akumulaciji elemenata, istovremeno ukazujući na specifične izvore zagađenja i potencijalne rizike. *Igeo* je korišćen za procenu stepena kontaminacije zemljišta različitim elementima na četiri ispitivane lokacije.

4.1.2.4.1. Geoakumulacioni indeksi – arsen, kadmijum i olovo

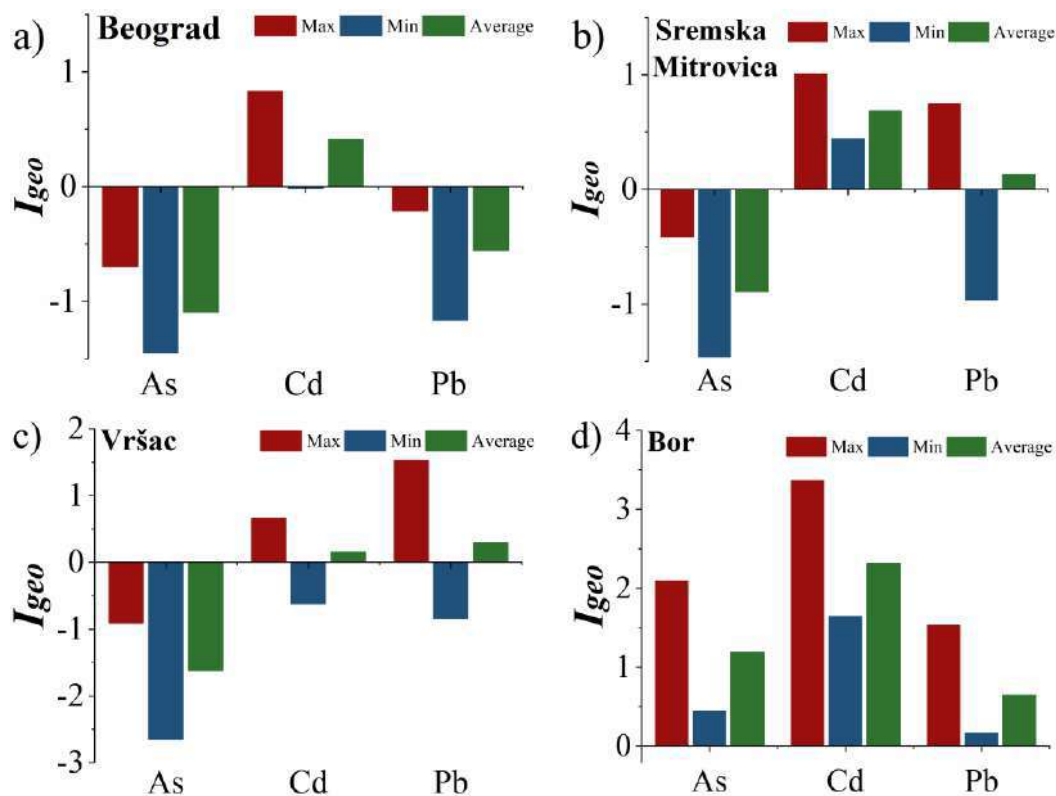
Vrednosti *Igeo* indeksa za toksične elemente As, Cd i Pb značajno su se razlikovale u zavisnosti od lokaliteta uzorkovanja ispitivanih zemljišta (Slika 18). Za As, *Igeo* bio je izrazito negativan na svim lokacijama osim u Boru. Vrednosti zabeležene u Beogradu su se kretale od -1,5 do -0,7 (-1,1 u proseku), što ukazuje na nezagađeno zemljište. Sličan nivo zabeležen je u Sremskoj Mitrovici (-1,5 do -0,4) i Vršcu (-2,6 do -0,9), te se ova zemljišta mogu klasifikovati kao nezagađena. Nasuprot tome, u Boru su vrednosti značajno više i kretale su se u opsegu od 0,4 do 2,1, ukazujući na umereno do značajno zagađenje arsenom, što je očekivano imajući u vidu intenzivne rudarsko-metalurške aktivnosti u ovom području.

Nasuprot As, za Cd su zabeležene pozitivne srednje vrednosti *Igeo* u sve četiri ispitivane urbane oblasti, ali sa značajnim razlikama. *Igeo* za zemljišta iz Beograda ($< 0,8$) ukazao je na blago zagađenje. Stepenn kontaminacije u Sremskoj Mitrovici je bio nešto viši, ali i dalje umeren — *Igeo* do 1,0. U Vršcu je indeks geoakumulacije bio nešto niži i u opsegu od -0,6 do 0,7, pa se zemljište može smatrati nezagađenim do blago zagađenim. Najviše vrednosti su i u slučaju Cd zabeležene u Boru (1,6–3,4), što ukazuje na značajnu do jaku kontaminaciju zemljišta kadmijumom.

Igeo za Pb u Beogradu je bio uglavnom negativan, i kretao se u intervalu od -1,2 do -0,2, ukazujući na odsustvo kontaminacije. Iako su u Sremskoj Mitrovici i Vršcu registrovane nešto više vrednosti (0,1 i 0,3 u proseku, redosledno), zemljišta se i dalje mogu smatrati nezagađenim do blago zagađenim. Najviši nivo kontaminacije olovom utvrđen je u Boru, gde je *Igeo* iznosio do 1,5. Ove vrednosti sugerišu na umereno zagađenje, koje vode poreklo od metalurških emisija i depozicije iz atmosfere.

Analiza *Igeo* indeksa ukazala je na prostornu diferencijaciju zagađenja. Iako je reč o urbanim lokalitetima, Beograd, Sremska Mitrovica i Vršac se mogu svrstati u kategoriju nezagađenih do blago zagađenih zemljišta. Izrazito nizak geoakumulacioni indeks za As, Cd, i Pb u području Beograda zabeležen je i u prethodnim studijama (Jonjev i dr, 2024). Ranijim ispitivanjima zemljišta u Sremskoj Mitrovici dobijene su pretežno negativne vrednosti za *Igeo* ovih elemenata (Grba i dr, 2015), dok su u ovom eksperimentu za Cd i Pb zabeležene niske pozitivne vrednosti. Svakako, reč je o malim odstupanjima koja ne dovode do značajnijih promena u klasifikaciji zemljišta po Mileru (1969). S druge strane, Bor se izdvojio kao područje izrazito zagađeno arsenom i kadmijumom, i u manjoj meri olovom. Slični rezultati dobijeni su i u okviru prethodnih istraživanja u kojim su zabeležene vrednosti *Igeo* indeksa za As, Cd i Pb iznosile do 4,3, 2,9 i 2,7, redosledno (Anicic Urosevic i dr, 2024). Ipak, pojedine studije su u zemljištima u Boru ustanovile i odsustvo zagađenja

olovom (Filimon i dr, 2021). Kako sastav zemljišta nije homogen u urbanim sredinama, do odstupanja u rezultatima može doći usled razlika u podlokacijama uzorkovanja.



Slika 18. I_{geo} indeksi za As, Cd i Pb

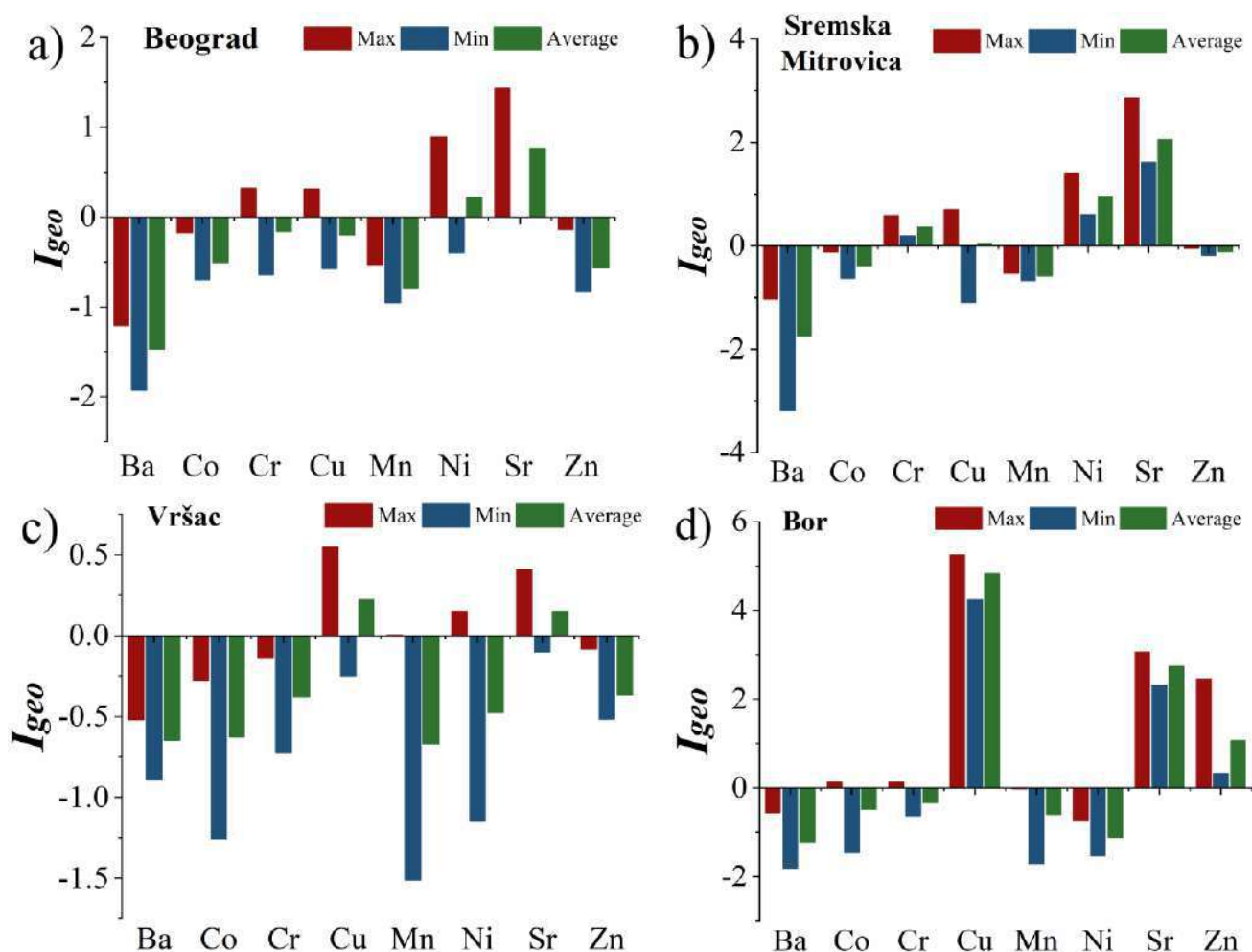
Dobijeni rezultati potvrdili su uticaj antropogenih aktivnosti na zagađenje zemljišta arsenom, kadmijumom i olovom u urbanim oblastima, i ukazali na potrebu za daljim praćenjem i procenom ekotoksičnih rizika.

4.1.2.4.1. Geoakumulacioni indeksi – barijum, kobalt, hrom, bakar, mangan, nikl, stroncijum i cink

Značajne varijacije geoakumulacionih indeksa između posmatranih lokaliteta uočene su i za ostale potencijalno toksične elemente (Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Sr, Zn) (Slika 19). Izražen antropogeni uticaj primećen je kod Cu, Ni i Zn, dok su elementi sa dominantno litogenim poreklom bili Ba, Mn, Co, Cr. Oba uticaja, antropogeni i litogeni primećeni su u slučaju Sr.

Maksimalne vrednosti geoakumulacionog indeksa uočene su za Cu i Zn, u uzorcima iz Bora. Vrednosti I_{geo} za Cu za zemljište sa ove lokacije kretale su se u intervalu od 4,2 do 5,2, što ukazuje na izuzetno visoku kontaminaciju (klasa 6 prema Mileru, 1969). Ovi rezultati su u skladu sa činjenicom da je Bor područje sa intenzivnim antropogenim aktivnostima, gde emisije iz topionice i depozicija iz atmosfere doprinose akumulaciji Cu u površinskom sloju zemljišta. Približne

vrednosti I_{geo} za Cu (do 1,9) zabeležene su i u prethodnim studijama (Filimon i dr., 2021). Znatno viši I_{geo} u odnosu na ostale lokacije (Beograd, Sremska Mitrovica i Vršac), gde su prosečne vrednosti bile u proseku oko 0,2, potvrđuju da su antropogeni procesi dominantan izvor kontaminacije bakrom u ovom području. Sličan obrazac zabeležen je i za Zn. U Boru, I_{geo} je varirao između 0,3 i 2,5, ukazujući na umereno do jako zagađenje, što je u skladu s prethodno objavljenim studijama (Filimon i dr., 2021). U ostalim gradovima vrednosti su bile negativne (–0,6 u Beogradu, –0,1 u Sremskoj Mitrovici i –0,4 u Vršcu), sugerišući da je zemljište na ovim lokacijama nezagađeno kad je reč o Zn. Za Ni, čije prisustvo u zemljištu može karakterisati antropogeno poreklo, vrednosti I_{geo} su bile povišene u Beogradu (–0,4 – 0,9) i Sremskoj Mitrovici (0,6 – 1,4), dok su u Boru i Vršcu bile pretežno negativne (–1,1 za Bor i –0,5 za Vršac). Nikl se u zemljištu može akumulirati usled saobraćajnih emisija, sagorevanja goriva i atmosferske depozicije (H. S. Kim i dr., 2017). Generalno posmatrano, geoakumulacioni indeksi za Ni i Zn ukazuju na izražen uticaj antropogenih izvora u urbanim i industrijskim zonama. Izrazito visok I_{geo} zabeležen je za Cu, u Boru.



Slika 19. I_{geo} indeksi za ostale potencijalno toksične elemente

S druge strane, I_{geo} vrednosti za Ba, Mn, Co, Cr bile su negativne ili nisko pozitivne i upućivale na prirodno poreklo i odsustvo značajnijih antropogenih izvora. I_{geo} za Ba je bio

negativan na svim lokacijama (od -1,7 u Sremskoj Mitrovici do -0,6 u Vršcu), što odgovara klasi nezagađenog zemljišta. Slični trendovi su uočeni i za Mn, gde se *Igeo* kretao od -0,8 u Beogradu do -0,6 u Sremskoj Mitrovici i Boru. Mangan je element visoke prirodne varijabilnosti, koji u urbanim uslovima retko pokazuje povišene vrednosti ukoliko nije direktno vezan za industrijski otpad (Ljung i dr., 2006). Vrednosti *Igeo* za Co i Cr takođe su bile ujednačene i blago negativne (-0,5 do -0,3 za Co i -0,2 do 0,4 za Cr). Najviše prosečne vrednosti za Cr zabeležene su u Sremskoj Mitrovici (0,4). Zagađenje zemljišta hromom se može dovesti u vezu sa saobraćajnim aktivnostima i industrijskim emisijama (Modrzewska i Wyszowski, 2014). Dobijene vrednosti su bile u okviru kategorija nezagađenog do blago zagađenog zemljišta, s litogenim karakterom i minimalnim uticajem antropogenih faktora.

Geoakumulacioni indeks za Sr zabeležen u Boru (2,3–3,1) ukazao je na značajno zagađenje, dok su u ostalim lokacijama vrednosti bile znatno niže — 0,8 u Beogradu, 2,1 u Sremskoj Mitrovici i 0,2 u Vršcu. Kako Sr može poticati i iz prirodnih (litogenih) i antropogenih izvora, ovakav rezultat sugeriše prisustvo oba faktora (Li i dr., 2024). Povišene vrednosti u Boru mogu biti posledica industrijskih aktivnosti.

Posmatrajući *Igeo* indekse za ispitivane lokacije može se uočiti gradacija — dok Vršac predstavlja lokaciju sa najnižim stepenom kontaminacije, Beograd i Sremska Mitrovica pokazuju lokalizovane slučajeve akumulacije (Sr i Ni). Bor se izdvojio kao žarište zagađenja zemljišta, sa izrazito visokim *Igeo* vrednostima za As, Cd, Pb, Cu, Sr i Zn. Arsen, Cd i Pb bili su ujedno i glavni indikatori degradacije kvaliteta zemljišta na gotovo svim lokacijama. Primetan je i gradijent zagađenja u okviru posmatranih lokaliteta, budući da se *Igeo* povećavao sa smanjenjem blizine centru grada. Slični rezultati su zabeleženi u drugim urbanim sredinama, gde su povišeni nivoi Cu i Zn povezani sa antropogenim doprinosima kao što su industrijska aktivnost, saobraćaj i spaljivanje otpada (Filimon i dr., 2021; Moreno-Alvarez i dr., 2020; Wu i dr., 2022) Barijum, Cr, Co, i Mn bili u granicama prirodnih varijacija. Visok stepen zagađenja zemljišta može predstavljati pretnju kroz različite puteve izloženosti, i stoga zahteva detaljnu procenu rizika kao ključnog pokazatelja stvarne opasnosti po zdravlje ljudi.

4.1.2.5. Procena rizika

Procena zdravstvenih rizika predstavlja korak od suštinskog značaja u razumevanju potencijalnih posledica ekspozicije PTE prisutnim u urbanim zemljištima. Analiza obuhvata nekarinogene efekte (hronične i reverzibilne poremećaje funkcija organizma) i karinogene efekte (povećan rizik od nastanka malignih oboljenja). U proceni su kombinovani deterministički i probabilistički pristupi kako bi se obuhvatile varijacije u koncentracijama metala, putanjama izloženosti i razlikama između populacionih grupa (deca i odrasli). Razmotreni su rizici između urbanih sredina sa različitim stepenom urbanizacije i antropogenih aktivnosti, budući da iste predstavljaju glavne izvore emisija As, Cd i Pb. Analiza indeksa opasnosti (HI) i ukupnih karinogenih rizika (TCR) pokazala je ne samo lokacijske varijacije, već i kumulativne efekte metala koji mogu doprineti ukupnim zdravstvenim rizicima.

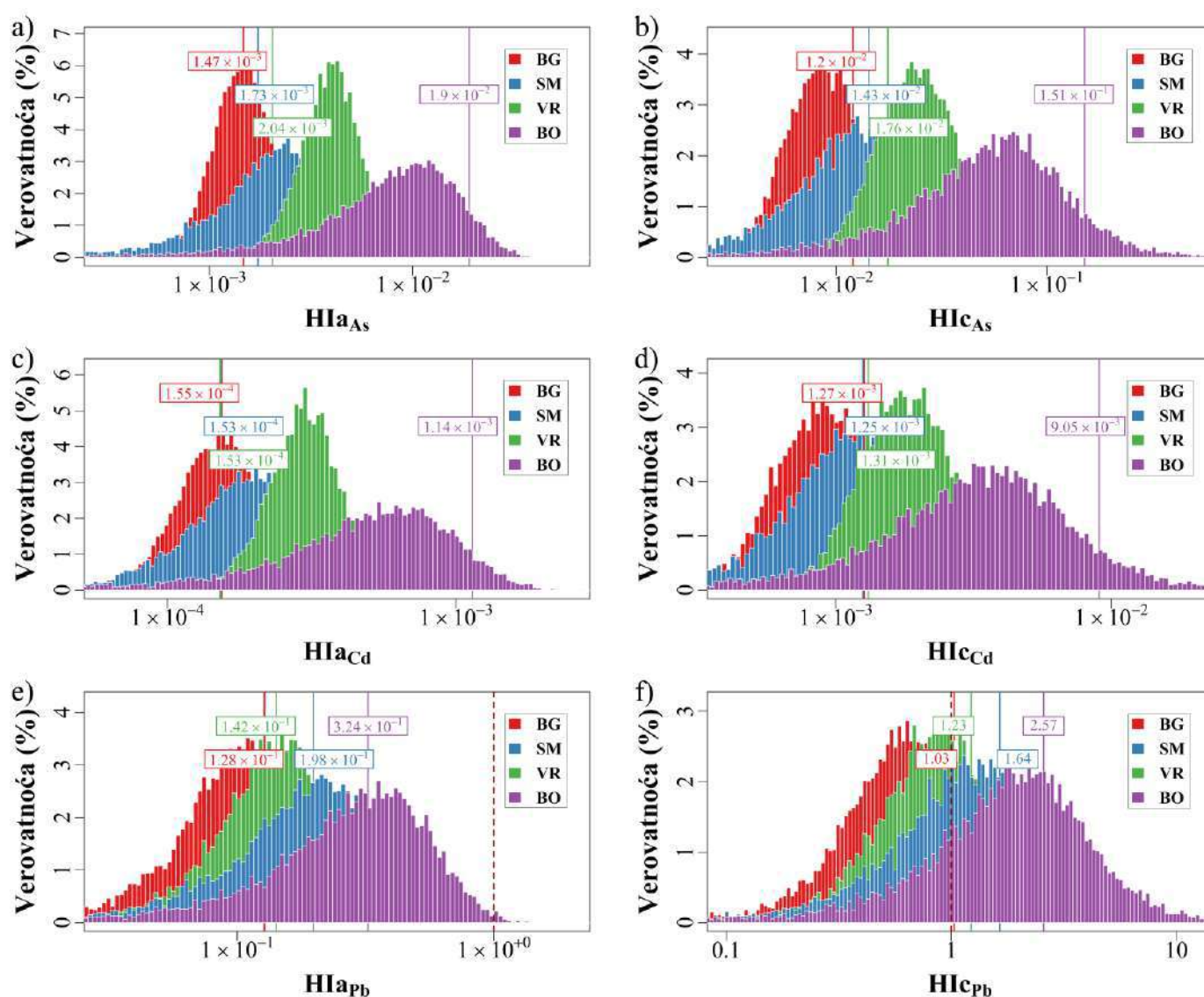
4.1.2.5.1. Nekarcinogeni rizici usled izloženosti arsenu, kadmijumu i olovu u zemljištu

Indeks opasnost (HI) od nekarcinogenih rizika određen Monte Karlo simulacijom korišćen je za procenu potencijalnih zdravstvenih efekata koji ne dovode do kancera (Slika 20).

Distribucije HI za As pokazuju izražene razlike među lokacijama, kako kod dece (Slika 20a) tako i kod odraslih (Slika 20b). Uočljivo je da su najniže vrednosti HI zabeležene u uzorcima iz Beograda, dok su najviše u Boru. Srednje vrednosti HI za As u zemljištu iz Bora iznosile su $1,90 \times 10^{-2}$ kod odraslih i $1,20 \times 10^{-2}$ kod dece, što ukazuje na znatno veći potencijal izloženosti. Ove vrednosti, iako ispod granične vrednosti od 1 (USEPA, 2024) pokazuju da As daje značajan doprinos ukupnom nekarcinogenom riziku. Indeks opasnosti za As je kod dece generalno bio viši nego kod odraslih. Mlađe populacije se smatraju osetljivijim usled većeg unosa kontaminanata po jedinici telesne mase (Scheuplein i dr., 2002). Ovo se pokazalo posebno izraženim u urbanim zonama u kojima dominira višedecenijsko zagađenje arsenom usled visokog intenziteta saobraćaja i industrijskih emisija. Iako niže, vrednosti HI za odrasle su pratile sličan trend — BO > VR > SM > BG.

Distribucije HI za Cd (Slika 20c i 20d) pokazale su nešto niže vrednosti u odnosu na As. Najviši rizici su i u ovom slučaju procenjeni za zemljište iz Bora, dok je indeks opasnosti za preostala tri lokaliteta bio do jednog reda veličine niži i bez značajnijih razlika. Kod odraslih, srednje vrednosti su se kretale od $1,53 \times 10^{-3}$ (SM i VR) do $1,14 \times 10^{-3}$ (BO), dok su kod dece dostizale $1,25 \times 10^{-3}$ (SM) do $9,05 \times 10^{-4}$ (BO). Iako nekoliko redova veličine niže od referentne granice rizika, ove vrednosti ipak ukazuju na prisustvo izvora Cd u ispitivanim oblastima. Kadmijum je poznat po visokoj toksičnosti čak i pri niskim koncentracijama, a njegova mobilnost u zemljištu je značajno veća u kiselijim uslovima i u prisustvu organskih liganada (Kubier i dr., 2019). Time se može objasniti nešto šira distribucija vrednosti HI za Cd u odnosu na As, budući da čak i male promene u uslovima zemljišta mogu značajno uticati na biodostupnost Cd. Kod dece su rizici ponovo izraženiji, što potvrđuje povećanu osetljivost ove populacije. Iako su prosečne vrednosti HI bile ispod granice rizika, kombinovani efekti sa As mogu doprineti povećanom ukupnom potencijalnom riziku stanovnika posmatranih urbanih sredina.

Srednje vrednosti HI za Pb bile su znatno više u odnosu na As i Cd. Distribucije vrednosti ukazuju na značajne razlike u stepenu zagađenja kako između lokacija tako i unutar pojedinih lokaliteta, što sugerise na postojanje specifično lokalizovanih izvora kontaminacije. Bor se i u ovom slučaju izdvojio kao oblast s najvišim nekarcinogenim rizikom. Srednje vrednosti HI za odrasle su bile blizu granične i kretale se u intervalu od $1,28 \times 10^{-1}$ (BG) do $3,24 \times 10^{-1}$ (BO). Kod dece, indeks opasnosti je bio iznad maksimalne dozvoljene vrednosti od 1 za sve četiri ispitivane lokacije (Slika 20), što ukazuje da Pb, za razliku od As i Cd, može predstavljati relevantan rizik.

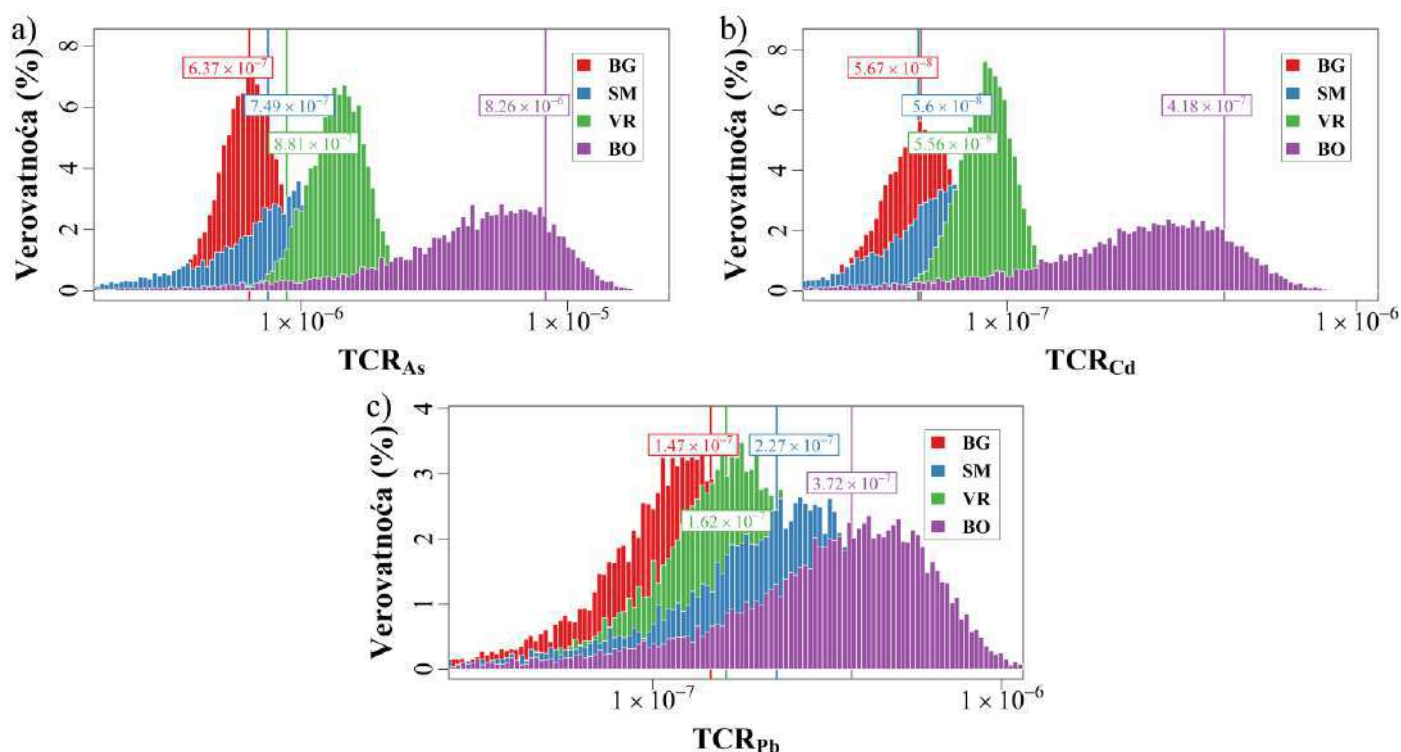


Slika 20. Indeksi opasnosti za As, Cd i Pb za odrasle (a, c, e) i decu (b, d, f)

Sveukupno, rezultati ukazuju da su nekarcinogeni rizici povezani sa ekspozicijom arsenu, kadmijumu i olovu u zemljištu značajno varirali, s najvišim vrednostima u Boru. Iako su prosečne vrednosti HI za As i Cd bile ispod referentne granice, njihov kumulativni efekat može doprineti povećanom ukupnom riziku, naročito kod dece. Za razliku od As i Cd, HI za decu za Pb je bio iznad kritične vrednosti u svim urbanim područjima, ukazujući na postojanje zdravstvenih rizika.

4.1.2.5.2. Karcinogeni rizici usled izloženosti arsenu, kadmijumu i olovu u zemljištu

Distribucije ukupnih karcinogenih rizika (TCR) za As, Cd i Pb predstavljene su na Slici 21. Vrednosti TCR su procenjene kombinovanjem svih relevantnih puteva izloženosti (oralni unos, dermalni kontakt i inhalacija).



Slika 21. Ukupni karcinogeni rizici za As, Cd i Pb

Distribucije TCR za As (Slika 21a) pokazale su jasnu prostornu separaciju među lokacijama. Porast rizika pratio je sledeći trend: BG < SM < VR < BO. Najniži TCR je dobijen za uzorke iz Beograda (srednja vrednost $6,37 \times 10^{-7}$), dok je najviši zabeležen u Boru ($8,26 \times 10^{-6}$), gde su vrednosti višestruko prelazile prosečne rizike ostalih lokacija. Srednje vrednosti TCR za As u Boru približavaju se gornjoj granici prihvatljivog opsega od 1×10^{-6} do 1×10^{-4} (USEPA, 2024), što znači da izloženost arsenu može imati potencijalan dugoročni uticaj na zdravlje stanovništva. U poređenju s drugim lokacijama, distribucije TCR u Boru pokazuju širi raspon i asimetričan oblik, što upućuje na heterogenost izvora zagađenja i varijabilnost u sadržaju As u urbanom zemljištu. TCR_{SM} i TCR_{VR} su bili u intervalu od $7,49 \times 10^{-7}$ do $8,81 \times 10^{-7}$, što ukazuje na umerenu, ali prisutnu karcinogenu opasnost, naročito u zonama s povećanim sadržajem As u biodostupnim frakcijama. Iako ove vrednosti ne prelaze referentni prag rizika, dovoljno su visoke da zahtevaju kontinuirano praćenje.

TCR za Cd (Slika 21b) imao je znatno niže vrednosti u odnosu na As. I u ovom slučaju Bor se izdvaja kao oblast s najvećim rizikom ($4,18 \times 10^{-7}$), dok su vrednosti za ostale lokacije red veličine niže i kreću se oko $5,60 \times 10^{-8}$, bez značajnih razlika između lokacija. Iako prisutan u nižim koncentracijama, Cd je i dalje značajan element rizika zbog svoje visoke biodostupnosti i sklonosti ka akumulaciji u organizmu tokom vremena (Charkiewicz i dr., 2023). Imajući u vidu da je Cd poznat karcinogen grupe 1 (IARC, 1990), čak i relativno male koncentracije mogu predstavljati relevantan zdravstveni problem u dugoročnom smislu (Huff i dr., 2007). Šira raspodela vrednosti TCR za Cd u Boru sugerise veći uticaj antropogenih faktora, poput sagorevanja fosilnih goriva i emisija iz industrijskih procesa.

Ukupni karcinogeni rizici za Pb (Slika 21c) imali su sličan trend, a najviše vrednosti su registrovane u Boru ($3,72 \times 10^{-7}$), a najniže u Beogradu ($1,47 \times 10^{-7}$). Izračunati TCR za Pb bili su ispod gornje granice prihvatljivog rizika (1×10^{-4}). Za Pb je, pored karcinogenog delovanja, utvrđen i izražen nekarcinogeni efekat, što povećava ukupni zdravstveni rizik posmatrajući kumulativno As, Cd i Pb. Budući da Pb u urbanim zemljištima uglavnom potiče od upotrebe olovnog benzina, boja i industrijskih emisija (Santoro i dr., 2024) prisustvo u svim analiziranim lokacijama potvrđuje dugotrajno prisustvo u zemljištu. Distribucije TCR za Pb su u poređenju sa As i Cd pomerene ka višim vrednostima, što ukazuje da olovo ima bitan uticaj na ukupni karcinogeni rizik. Najveća varijabilnost rizika uočena je u Boru, što potvrđuje ostale rezultate koji ukazuju na značajan stepen zagađenja metalima u ovoj oblasti.

Ukupni karcinogeni rizici (TCR) za As, Cd i Pb bili su najviši u Boru, dok ostale urbane sredine pokazuju značajno niže vrednosti. Bor, kao industrijski centar s dugotrajnom metalurškom aktivnošću, predstavlja područje s najvećim potencijalom karcinogenog rizika. Iako nijedan pojedinačni TCR ne prelazi granične vrednosti od 1×10^{-4} koje označavaju visok rizik, zbirni efekat više metala može rezultovati povećanim kumulativnim karcinogenim rizikom, naročito u područjima sa višedecenijskim zagađenjem.

Rezultati procene rizika ukazali su na postojanje razlika između ispitivanih urbanih sredina. Iako su prosečni indeksi opasnosti za As i Cd bili ispod referentnih granica, njihov zbirni efekat i interakcije sa Pb ukazuju na mogućnost značajnog kumulativnog dejstva, naročito kod dece. Sa druge strane, ukupni karcinogeni rizici za sva tri elementa zadržali su se ispod granične vrednosti, ali su u Boru dostigli nivoe koji ukazuju na potencijalni dugoročni rizik po zdravlje. Interakcije između metala i drugih polutanata, mogu znatno uticati na njihovu biodostupnost i toksičnost, što povećava kompleksnost procene stvarnog rizika. Zbog svoje sposobnosti da adsorbuje i transportuje toksične metale u životnoj sredini prisustvo MP u zemljištu može predstavljati važan dodatni faktor u proceni stvarnih zdravstvenih rizika (Chen i dr., 2024a).

4.1.3. Određivanje sadržaja mikroplastike u zemljištu i njena karakterizacija

Mikroplastika u zemljištu postaje sve značajniji indikator urbanog i industrijskog zagađenja, a njeno precizno izolovanje i karakterizacija predstavljaju osnovu za razumevanje izvora i sudbine ovih čestica u životnoj sredini. Informacije o sadržaju, morfologiji i hemijskom sastavu MP pružaju dragocen uvid u njeno poreklo, načine transporta i potencijalne rizike po ekosistem i zdravlje ljudi.

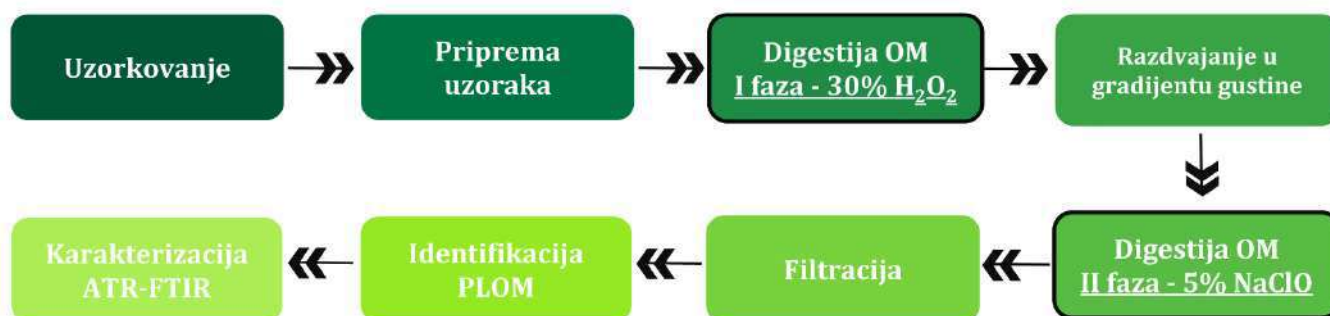
4.1.3.1. Optimizacija protokola za izolovanje mikroplastike

Razvoj stardizovanih i reproduktivnih metoda za izolovanje mikroplastike iz zemljišta predstavlja ključni korak ka objedinjavanju rezultata različitih studija i tipova zemljišta, kao i ka povećanju tačnosti i pouzdanosti identifikacije i kvantifikacije MP u složenim matriksima (G. Liu i

dr., 2021). Tipovi zemljišta se značajno razlikuju po sadržaju organske materije (OM), mineralnih čestica i teksturi, što utiče na mogućnost ekstrakcije i selektivnog razdvajanja MP. Organska materija u zemljištu često ima gustinu u opsegu gustina plastičnih polimera, što otežava preciznu selekciju MP i može dovesti do konfuzije između čestica mikroplastike i zaostalog organskog materijala. Organska materija zbog toga predstavlja primarnu prepreku za izolovanje MP, što je podstaklo razvoj različitih strategija za njeno efikasno uklanjanje, bilo pre same ekstrakcije mikroplastike ili nakon nje, kako bi se smanjila interferencija sa analizom.

Hemijska digestija OM se koristi za razlaganje organskih komponenti u zemljištu, što može dodatno osloboditi čestice mikroplastike zarobljene u agregatima i povećava prinos ekstrakcije. Ovaj proces obuhvata primenu različitih hemijskih reagensa koji selektivno oksiduju OM, dok strukture polimera ostaju nenarušene (He i dr., 2021). Nedavne studije su pokazale da dodatak natrijum hipohlorita (NaClO) može značajno povećati efikasnost digestije OM, uz minimalan uticaj na hemijsku i strukturnu stabilnost MP (Bottone i dr., 2022). Na osnovu ovih saznanja, za izolovanje MP iz analiziranih zemljišta primenjena je dvostepena hemijska digestija, koja kombinuje inicijalnu oksidaciju sa 30% H_2O_2 i sekundarni korak sa 5% NaClO (Slika 22) po principu digestija-ekstrakcija-digestija. Prva faza razlaže slabo vezanu i lako oksidabilnu OM, dok druga faza — dodatak NaClO , omogućava efikasnije uklanjanje stabilnijih frakcija OM i smanjuje ostatke organske materije koji mogu maskirati MP. U poređenju sa digestijom bez sekundarnog koraka, dvostepena procedura je pokazala dvostruko veću efikasnost, čime je značajno povećana pouzdanost i reproduktivnost metode.

Kako bi se smanjilo zadržavanje MP u porama filtera tokom procesa oksidacije i olakšao prenos čestica za dalju analizu, korišćen je filter od nerđajućeg čelika sa veličinom otvora od 10 μm . Iako je ovo ograničilo detekciju MP na čestice prečnika preko 10 μm , metoda se pokazala neagresivnom i pogodnom za očuvanje strukture čestica MP, uz zadovoljavajući stepen uklanjanja OM. Analiza skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) potvrdila je da primenjena digestija ima minimalan uticaj na hemijski sastav i morfologiju MP (Slika P1, Prilog), što je posebno važno za dalju identifikaciju tipa polimera i procenu njihove veličine i oblika.



Slika 22. Optimizovani protokol izolovanja mikroplastike iz zemljišta

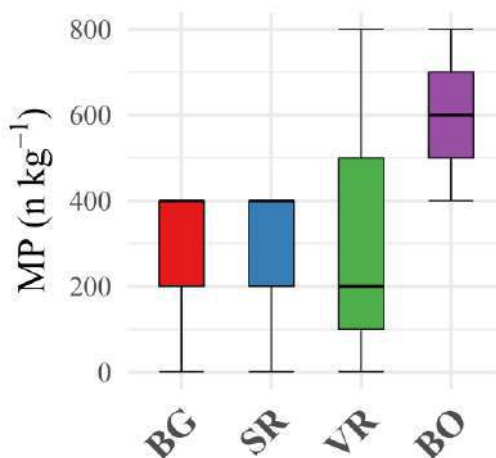
Prinos metode, definisan kao procenat izolovanih MP u odnosu na poznatu dodatku količinu u uzorku, kretao se između 89% i 93%, što ukazuje na visoku efikasnost i pouzdanost razvijene

procedure. Uzorci slepe probe tretirani su na identičan način kako bi se detektovali i kvantifikovali potencijalni izvori kontaminacije ili nečistoće tokom eksperimenta. Dobijeni rezultati su korigovani oduzimanjem pozadinskih vrednosti, što osigurava da kvantifikacija MP odražava stvarni sadržaj u zemljištu, bez uticaja eksperimentalne pozadine ili slučajne kontaminacije.

4.1.3.2. Kvantifikacija mikroplastike u analiziranim zemljištima

U analiziranim uzorcima je u proseku zabeleženo 489 ± 281 čestica MP po kilogramu suvog zemljišta (Slika 23), što sugerise umerenu do visoku kontaminaciju u poređenju sa urbanim područjima širom sveta (Cohen i dr., 2021; Nematollahi i dr., 2022). Dobijene vrednosti ukazuju na izraženu varijabilnost među lokacijama, verovatno usled razlika u gustini saobraćaja, stepenu urbanizacije, prisustvu industrijskih zona i načinu korišćenja zemljišta. Ova heterogenost tipična je za urbane predele, gde su izvori MPs višestruki — od atmosferskog taloženja i abrazije guma, do raspadanja komunalnog otpada i plastične ambalaže (Cohen i dr., 2021).

Prosečna koncentracija MP utvrđena u ovoj studiji uporediva je sa rezultatima Nematollahi i dr. (2022), koji su u gradskim zemljištima metropole Ahvaz (Iran) zabeležili 619 čestica po kilogramu, pri čemu su najviše vrednosti registrovane u centralnim delovima grada sa intenzivnim saobraćajem i visokom gustinom naseljenosti. Sličan nivo kontaminacije pronađen je i u zelenim površinama istočne Kine, gde je prosečno izmereno 461 čestica po kilogramu zemljišta (Zhou i dr., 2022). Rekreativne zone, iako udaljenije od direktnih izvora emisije, mogu predstavljati značajno sekundarno skladište MP zbog atmosferskog prenosa i akumulacije.



Slika 23. Koncentracija MP u zemljištu ispitivanih lokacija

Nasuprot tome, nekoliko istraživanja u evropskim i azijskim gradovima pokazalo je znatno više koncentracije MP u urbanim zemljištima, ukazujući da lokalni uslovi i tip antropogenog uticaja imaju ključnu ulogu u određivanju stepena kontaminacije. Cohen i dr. (2021) pronašli su prosečno 4825 ± 6513 čestica MP po kilogramu zemljišta u parkovima i rekreativnim područjima u Holliji, što je više redova veličine iznad vrednosti dobijenih u ovoj studiji. Takve razlike mogu se pripisati

različitim metodama ekstrakcije i detekcije, granulometrijskom sastavu zemljišta, kao i stepenu degradacije plastičnih materijala u površinskom sloju.

S druge strane, pojedine studije došle su i do znatno nižih koncentracija. Hoshyari i saradnici (2022) utvrdili su 93 ± 119 čestica kg^{-1} , dok su Singh i dr. (2023) utvrdili 180 ± 13 čestica kg^{-1} , što pokazuje da zagađenje mikroplastikom u urbanim sredinama može značajno varirati u zavisnosti od socio-ekonomskih i klimatskih uslova, kao i načina održavanja javnih površina. Takve razlike ističu potrebu za daljom stardizacijom metoda i harmonizacijom analitičkih protokola, kako bi poređenja među studijama bila pouzdanija i interpretacija rezultata jasnija.

Suprotno očekivanjima, zemljišta iz Beograda, kao najnaseljenijeg i najurbanizovanijeg područja, sadržala su najnižu prosečnu koncentraciju MP (267 ± 231 čestica po kilogramu) (Slika 22). Ovo zapažanje može ukazivati na to da gustina naseljenosti i intenzitet urbanog života nisu uvek presudni faktori za akumulaciju MP u zemljištu. Distribucija i količina čestica MP u velikim gradovima često zavise od kombinacije lokalnih uslova — poput tipa površinskog pokrivača (asfalt, trava, zemljište), režima čišćenja i održavanja javnih površina, kao i prisustva vegetacije koja može zadržavati ili filtrirati atmosferske čestice pre nego što dospeju do tla. Gust vegetacioni pokrivač može smanjiti taloženje MP filtriranjem čestica iz vazduha.

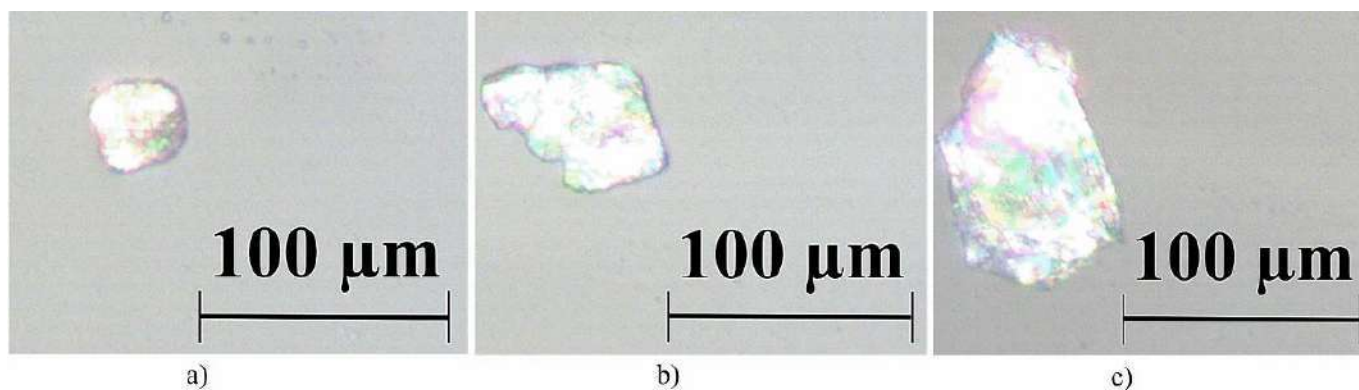
Najveća prosečna količina MP zabeležena je u industrijskom gradu Boru (BO), sa 600 ± 200 čestica po kilogramu, što je u skladu sa dugotrajnom izloženošću ovog područja industrijskim emisijama i rudarsko-metalurškim aktivnostima. Povišene koncentracije utvrđene su i u Vršcu (VR), gde je prosečno izmereno 333 ± 416 čestica po kilogramu, što se može povezati sa postojanjem farmaceutske industrije i prometnim saobraćajnim koridorima u okolini mesta uzorkovanja. Nasuprot tome, Sremska Mitrovica (SR) i Beograd (BG) pokazali su slične vrednosti, što ukazuje da zagađenje mikroplastikom u urbanim zonama ne mora biti direktno proporcionalno stepenu urbanizacije, već zavisi od tipa dominantnih izvora, karakteristika lokacije uzorkovanja i načinom korišćenja površine.

Najviše koncentracije MP uočene na pojedinačnim podlokacijama su u Vršcu (VR2), pored glavnog puta i u blizini industrijskog pogona, kao i u centru Bora (BO1), u neposrednom okruženju rudarskih postrojenja. Ovi rezultati sugerišu da industrijske aktivnosti, saobraćaj i atmosfersko taloženje predstavljaju glavne doprinose lokalnoj akumulaciji mikroplastike. Iako su periferne lokacije u Beogradu i Vršcu pokazale niže koncentracije, nije uočena jasna pravilnost u između gustine naseljenosti u okviru lokacija i nivoa kontaminacije, što dodatno potvrđuje složenost faktora koji utiču na raspodelu MP u urbanim zemljištima.

Posebno je zanimljivo da zemljište iz gradskog parka u centru Sremske Mitrovice nije sadržalo detektabilne količine MP. Uzorkovanje je obavljeno u parku sa bujnom vegetacijom i visokim drvećem koje formira zatvoren biljni pokrivač. Takva vegetaciona struktura može delovati kao fizička barijera za atmosfersko taloženje čestica, dok prostrane i dobro održavane zelene površine između staza smanjuju mogućnost nakupljanja i zadržavanja MP u površinskom sloju zemljišta. Ovaj podatak ukazuje na značaj vegetacionog sloja u smanjenju zagađenja MP u urbanim sredinama, čak i u centralnim delovima grada.

4.1.3.2. Fizičke karakteristike izolovanih čestica mikroplastike

Analizom polarizacionim mikroskopom utvrđeno je da su izolovane plastične čestice pretežno imale prečnik od oko 50 μm , dok se značajan broj nalazio u rasponu između 50 i 100 μm (Slika 23). Distribucija veličina MP pokazuje da su u analiziranim uzorcima dominantne fine frakcije MP, koje lako mogu proći kroz veće pore zemljišta i biti prenete putem vetra, padavina ili površinskog oticanja. Veće čestice, iznad 100 μm , bile su ređe, što može biti posledica prirodne fragmentacije većih plastičnih ostataka usled foto-oksidacije, mehaničke erozije i termičkih promena u površinskom sloju zemljišta.



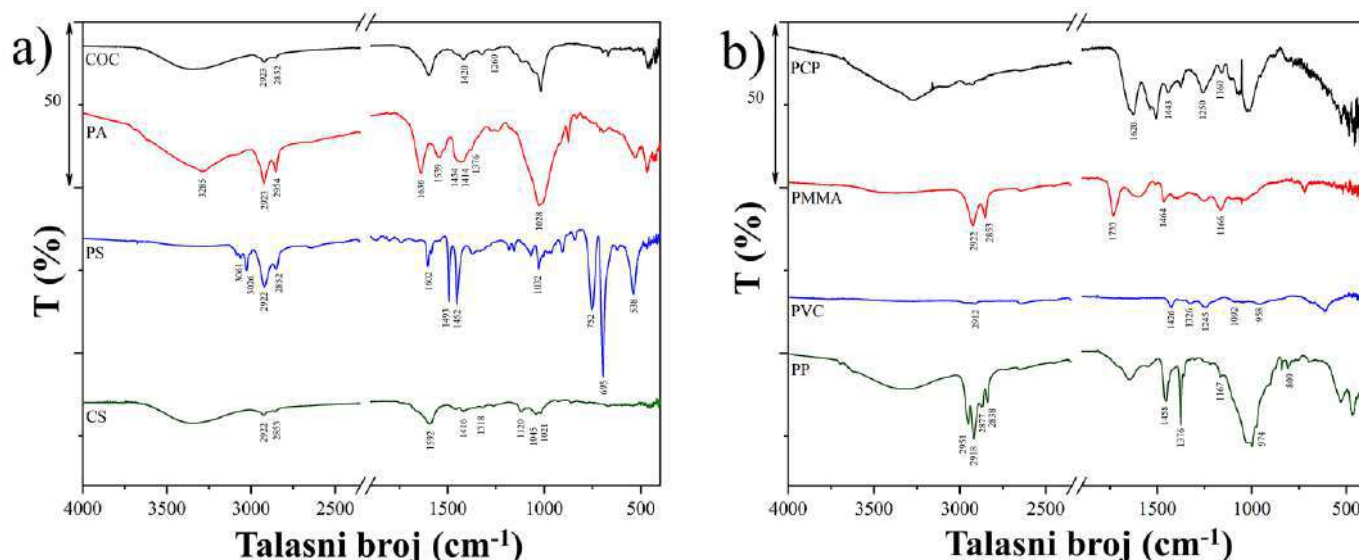
Slika 24. Izolovane čestice MP a) < 50 μm , b) 50 - 100 μm , c) >100 μm

Sve ekstrahovane čestice bile su bele do providne boje i klasifikovane su kao fragmenti (Slika 24). Dominacija svetlih i providnih čestica sugeriše da potiču od materijala za jednokratnu upotrebu, poput plastičnih kesa, ambalažnih folija i kontejnera, koji su najpodložniji degradaciji usled atmosferskih uslova. Istovremeno, gubitak intenzivne boje može ukazivati i na dugotrajno izlaganje sunčevoj svetlosti, što dovodi do fotohemijских reakcija koje uzrokuju gubitak boje i oksidaciju površine plastike (Weber i Opp, 2020). Promene boje i teksture predstavljaju pouzdan vizuelni indikator stepena degradacije i starosti mikroplastike.

Čestice MP međusobno su se razlikovale i po obliku i stepenu zaobljenosti ivica. Prisustvo glatkih ivica i zaobljenih kontura upućuje na to da su čestice duže vreme bile izložene spoljnim uticajima, što je dovelo do njihovog postepenog habanja i mehaničke erozije. Nasuprot tome, oštro definisane ivice i pravilni oblici karakteristični su za novije fragmente, koji su verovatno tek nedavno dospeli u ekosistem, najverovatnije putem atmosferskog taloženja ili neposrednog odlaganja otpada (Nematollahi i dr., 2022).

4.1.3.2. Karakterizacija izolovanih čestica mikroplastike

Plastična priroda svih izolovanih čestica potvrđena je ATR-FTIR spektroskopijom, kojom je identifikovano sedam tipova sintetičkih polimera (Slika 25). Spektri dobijeni za svaku česticu upoređeni su sa referentnom bibliotekom spektara dostupnom u instrumentu, a kao validni su uzeti samo oni koji su pokazivali stepen podudarnosti od najmanje 70 %. Ovakav pristup obezbeđuje pouzdanu identifikaciju polimera i minimizuje mogućnost pogrešnog klasifikovanja drugih sintetičkih ili prirodnih čestica kao mikroplastike. Time je potvrđeno da izolovani fragmenti zaista predstavljaju plastične polimere, a ne biološke ostatke ili mineralne mikročestice slične morfologije.



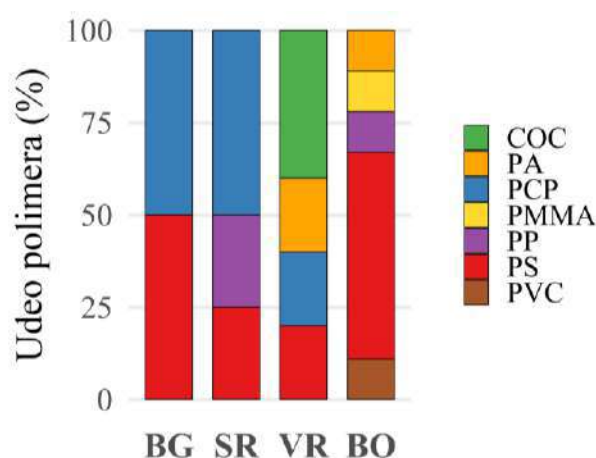
Slika 25. ATR-FTIR spektri reprezentativnih čestica a) COC (ciklični olefinski kopolimer), PA (poliamid), PS (polistiren), CS (hitozan), b) PCP (fosforilisani kardanol prepolimer), PMMA (polimetilmetakrilat), PVC (polivinilhlorid), PP (polipropilen)

Poznavanje hemijskog sastava MP od suštinskog je značaja za razumevanje njihovog porekla, ponašanja i potencijalnog uticaja na životnu sredinu. Analiza identifikovanih polimera omogućava prepoznavanje dominantnih izvora kontaminacije i mehanizama transporta MP u zemljištu. U ovom istraživanju, detektovane kategorije plastike ukazale su na postojanje širokog spektra mogućih izvora, koji obuhvataju kako komunalni, tako i industrijski otpad.

Među identifikovanim tipovima polimera, fosforilovani kardanol prepolimer (PCP) činio je gotovo 24% svih čestica MP (Slika 25). Ovaj polimer se koristi kao multifunkcionalni plastifikator u proizvodima od prirodnog kaučuka i gume, što sugerise da njegovo prisustvo može poticati od otpadnih gumenih materijala, delova automobilskih guma ili industrijskih premaza. Fosforilovani kardanol prepolimer je dominantno detektovan u urbanim zonama – u centru Beograda i na periferiji Sremske Mitrovice – što dodatno ukazuje na doprinos saobraćaja, eroziju drumskih površina i habanje gumenih komponenti kao mogućih izvora.

Prisustvo cikličnog olefinskog kopolimera (COC) u zemljištu upućuje na uticaj polimera visoke čistoće koji se koriste u optičkim komponentama, farmaceutskoj i elektronskoj industriji. S tim u vezi, pored komunalnog otpada, i industrijske aktivnosti doprinose ukupnom opterećenju zemljišta mikroplastikom, naročito u oblastima gde postoji kombinacija stambenih i industrijskih zona.

Polipropilen (PP), polimetil metakrilat (PMMA) i poliamid (PA) bili su prisutni u približno jednakim udelima kao COC (Slika 26), što ukazuje na njihovu široku upotrebu i raznovrsne puteve dospevanja u zemljište. Ovi polimeri su sastavni deo brojnih proizvoda za domaćinstvo, ambalaže, građevinskog materijala, elektronskih uređaja i automobilskih delova. Njihovo prisustvo u zemljištu najverovatnije je posledica degradacije i fragmentacije plastičnih predmeta koji se svakodnevno odlažu, ali i sekundarnog transporta putem vetra.



Slika 26. Tipovi mikroplastike i njihov udeo u ukupnom broju izolovanih čestica (COC (ciklični olefinski kopolimer), PA (poliamid), PS (polistiren), CS (hitozan), PCP (fosforilisani kardanol prepolimer), PMMA (polimetilmetakrilat), PVC (polivinilhlorid), PP (polipropilen)

Poliamid je pretežno identifikovan u uzorcima iz predgrađa Vršca, što može ukazivati na lokalni uticaj otpadnih voda ili habanje tekstilnih vlakana iz sintetičke odeće tokom pranja. Polipropilen je, s druge strane, bio najzastupljeniji u prigradskim područjima Sremske Mitrovice, naročito u blizini Savskog keja, što bi moglo ukazivati na doprinos plastičnog otpada iz rekreativnih i saobraćajnih zona. Uzorci s periferije Bora sadržali su čestice oba polimera, što može biti povezano s kombinacijom industrijskih i domaćih izvora zagađenja.

Polimetilmetakrila je identifikovan isključivo u zemljištu s druge lokacije u Boru, udaljene oko 2 km od centra grada. Ovaj polimer, poznat i kao "akrilno staklo", široko se koristi u proizvodnji prozora, reklama, displeja i zaštitnih panela, pa njegovo prisustvo može poticati od lokalnih komercijalnih aktivnosti, prodavnica i kontejnera za otpad, gde se PMMA često koristi kao zamena za staklo.

Zbog svoje široke upotrebe u ambalaži, potrošačkoj robi i izolacionim materijalima, polistiren (PS) je bio dominantna kategorija plastike, čineći skoro 30% ukupno detektovane MP (Slika 26). Ovaj polimer je identifikovan na šest podlokacija, što potvrđuje njegovu sveprisutnost i

otpornost na degradaciju. Visok udeo MP na bazi PS može biti povezan sa česticama koje potiču od odbačenog stiropora, čaša i posuda za jednokratnu upotrebu, koji se lako fragmentišu i prenose vetrom.

Sastav izolovanih čestica upućuje na kombinovani uticaj lokalnih izvora (komunalni otpad, saobraćaj, rekreativne aktivnosti) i difuznih izvora, kao što su vetar i površinsko oticanje, koji doprinose prostornoj redistribuciji čestica u urbanim i prigradskim područjima. Sveobuhvatno poznavanje hemijskog sastava i distribucije MP stoga predstavlja osnovu za razvoj ciljnih strategija upravljanja otpadom i smanjenje zagađenja zemljišta.

Dobijeni rezultati demonstrirali su visoku efikasnost razvijenog protokola za izolovanje MP i potvrdili da urbana zemljišta predstavljaju značajan rezervoar čestica plastike različitog porekla i hemijskog sastava. Identifikovani polimeri se mogu dovesti u vezu sa mešovitim izvorima zagađenja, uključujući industrijske, saobraćajne i komunalne aktivnosti, dok prostorna varijabilnost odražava složenost lokalnih uticaja.

4.1.4. Određivanje sadržaja elemenata u biljci

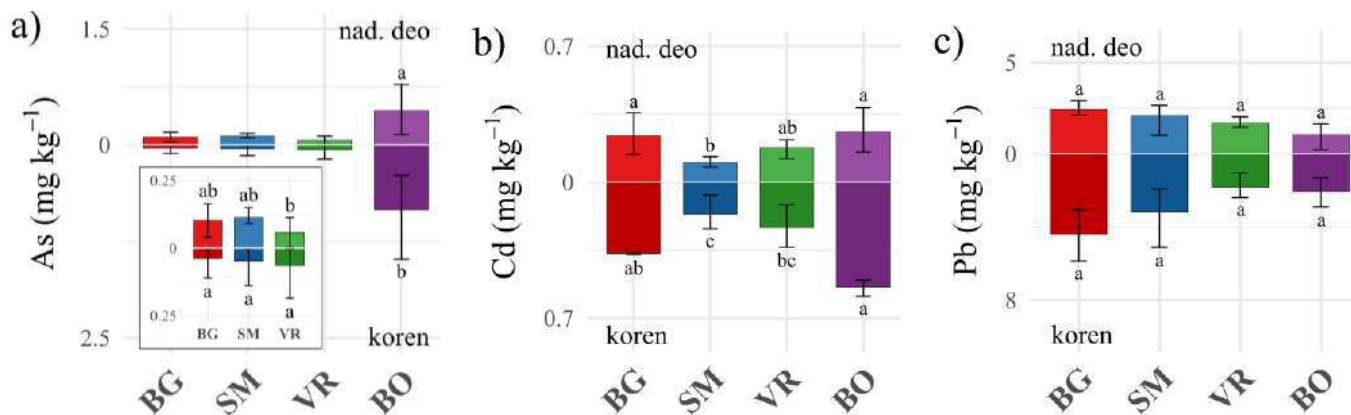
Procena akumulacije i raspodele elemenata u biljci uzorkovanoj u područjima s kombinovanim zagađenjem mikroplastikom i metalima, zajedno sa analizom faktora bioakumulacije (BCF) i translokacije (TF), pruža uvid u mehanizme usvajanja i transfera elemenata u sistemu zemljište–biljka. Ovi parametri, u kombinaciji sa procenom karcinogenih i nekarcinogenih rizika, omogućavaju sveobuhvatno sagledavanje ekotoksikoloških implikacija kontaminacije.

4.1.4.1. Određivanje sadržaja arsena, kadmijuma i olova u biljci

Analiza sadržaja PTE (As, Cd i Pb) u organima *C. bursa-pastoris* sprovedena je u cilju procene njenog potencijala kao bioindikatora kontaminacije urbanih i industrijskih zemljišta, kao i potencijalnih zdravstvenih rizika. Koncentracije As, Cd i Pb u korenu i nadzemnom delu biljaka prikupljenih na teritoriji Beograda, Sremske Mitrovice, Vršca i Bora pružile su uvid u obrasce akumulacije i translokacije metala i metaloida, kao i uticaj stepena kontaminacije zemljišta na raspodelu ovih elemenata u biljnim tkivima.

Sadržaj As u uzorcima *C. bursa-pastoris* značajno je varirao između lokacija, kao i između korena i nadzemnog dela biljke (Slika 27). U proseku, najveće koncentracije As zabeležene su na lokaciji Bor, dok su najniže vrednosti utvrđene u uzorcima sa lokacija BG i SM. U uzorcima BO, sadržaj As u nadzemnom delu varirao je između 0,07 i 0,19 mg kg⁻¹. Vrednosti u korenu bile su generalno ispod granice detekcije, osim na lokaciji BG2 gde je koncentracija iznosila 0,18 mg kg⁻¹, što ukazuje na to da As nije bio značajno akumuliran u korenu. Na području Sremske Mitrovice, sadržaj As u nadzemnim delovima bio je u rasponu 0,11–0,16 mg kg⁻¹, dok su koncentracije u korenu bile uglavnom niske, osim na lokaciji SM3 gde je detektovana vrednost od 0,14 mg kg⁻¹. Ovi

rezultati sugerišu da je usvajanje As iz zemljišta ograničeno, sa lokalnim povećanjem u SM3, što može biti povezano osobinama zemljišta, kao što su pH, redoks uslovi, sadržaj OM.



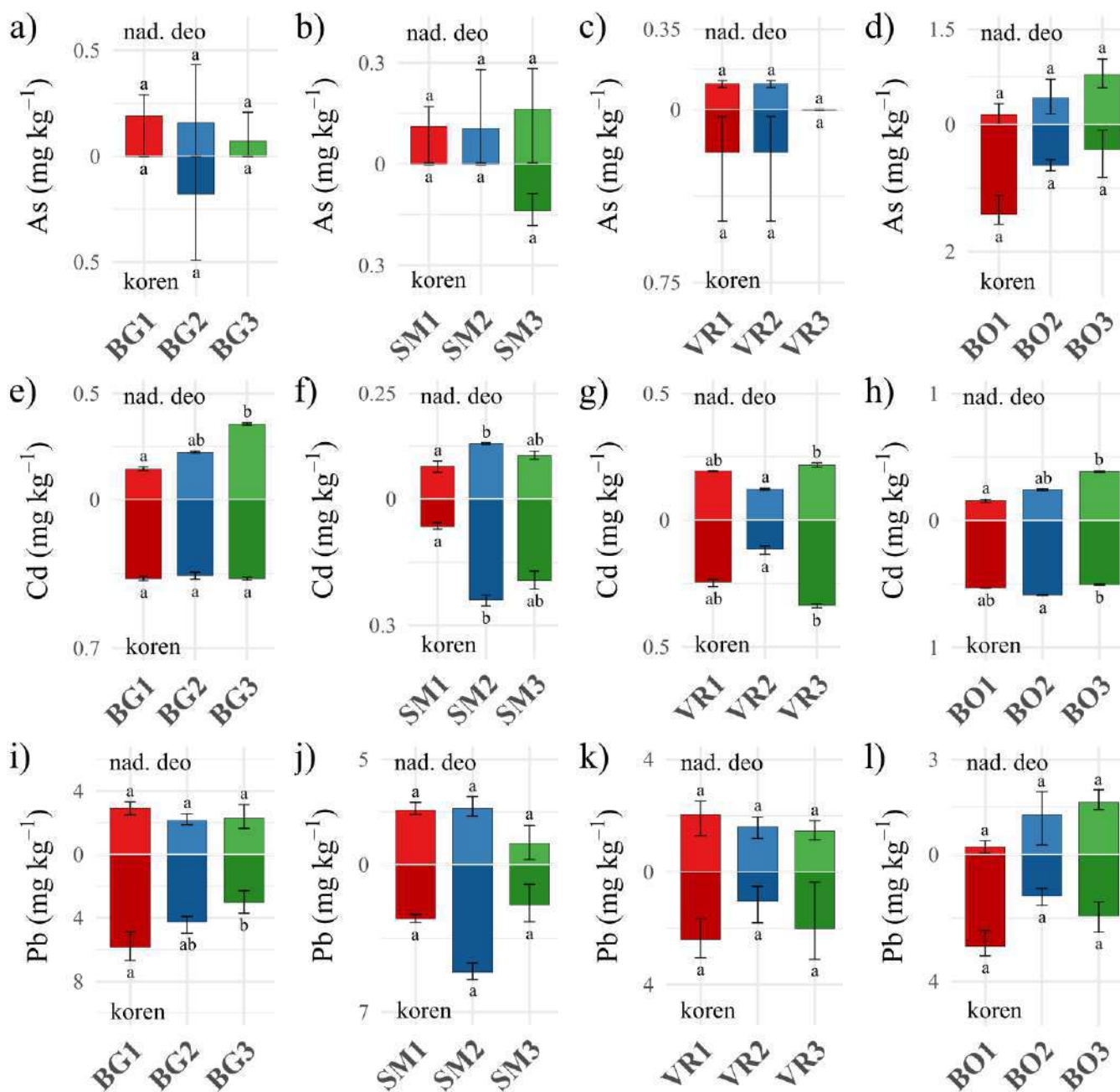
Slika 27. Koncentracija u podzemnim i nadzemnim delovima biljke a) As, b) Cd, c) Pb

U uzrocima VR, koncentracije As u nadzemnim delovima iznosile su 0,11 mg kg⁻¹ (VR1 i VR2), dok su u korenu bile znatno više (0,18 mg kg⁻¹), što upućuje na izraženije zadržavanje As u podzemnom delu biljke, tj. mogućnost da *C. bursa-pastoris* u ovim uslovima deluje kao “excluder” vrsta, ograničavajući translokaciju As prema nadzemnim organima. Najizraženija akumulacija As zabeležena je na lokacijama u Boru. Koncentracije u korenu kretale su se od 0,40 do 1,41 mg kg⁻¹, dok su u nadzemnim delovima iznosile od 0,15 do 0,78 mg kg⁻¹. Više vrednosti u korenu ukazuju na akumulaciju As iz zemljišta, verovatno uslovljenu zagađenjem karakterističnim za ovo područje. Iako su koncentracije u nadzemnom delu bile niže nego u korenu, njihova relativno visoka prisutnost ukazuje da deo akumuliranog As može biti translociran u nadzemne organe, ali i da doprinos može poticati od pojačane atmosferske depozicije karakteristične za područje Bora, što je posebno važno jer je reč o lekovitoj biljnoj vrsti.

Značajne varijacije između lokacija i delova biljke su uočene i u koncentracijama Cd (Tabela P5, Prilog). Generalno, Cd je bio prisutan u svim uzorcima, sa tendencijom većeg akumuliranja u korenu u poređenju sa nadzemnim delovima (Slika 27). U BG uzorcima zabeležene su njegove relativno ujednačene koncentracije. U korenu su se vrednosti kretale u intervalu 0,36–0,37 mg kg⁻¹, dok su u nadzemnim delovima bile nešto niže, u rasponu od 0,14 do 0,36 mg kg⁻¹. Slične rezultate dobili su Drozdova i dr.(2019), prilikom ispitivanja sadržaja Cd u *C. bursa-pastoris* uzorkovanoj u urbanom parku botaničke bašte u Sankt Petersburgu. U ovoj studiji, koncentracije Cd u korenu su iznosile 0,25 ± 0,03, u stabljici 0,18 ± 0,01, i u listovima 0,23 ± 0,03.

Razlike između delova biljke su u BG manje izražene u odnosu na ostale lokacije, što može ukazivati na nisku varijabilnost u biodostupnom sadržaju Cd u zemljištu (Slika 28). Ipak, nešto viši sadržaj u korenu ukazuje da biljka akumulira Cd pretežno u podzemnim organima. Na području Sremske Mitrovice, vrednosti Cd bile su niže nego u Beogradu, sa koncentracijama u nadzemnim delovima između 0,08 i 0,13 mg kg⁻¹, dok su u korenu iznosile 0,07 (SM1) – 0,24 mg kg⁻¹ (SM2), što može ukazivati na lokalno povećanje dostupnosti Cd u zemljištu (Slika 27). Generalno, niže

koncentracije Cd u SM u korenu i nadzemnom delu biljke u odnosu na BG i BO sugerišu manju izloženost kontaminaciji i ograničen transport Cd iz zemljišta ka nadzemnim delovima.



Slika 28. Koncentracije As, Cd i Pb u korenu i nadzemnom delu *C. bursa-pastoris* u podlokacijama BG, SM, VR i BO

U biljkama prikupljenim na teritoriji Vršca, koncentracije Cd u nadzemnim delovima kretale su se od 0,12 (VR2) do 0,21 mg kg⁻¹ (VR3), dok su u korenu bile u rasponu 0,12 (VR2) – 0,34 mg kg⁻¹ (VR3). Na lokalitetima VR1 i VR3 zabeležene su nešto više vrednosti u korenu, što može ukazivati na efikasnije vezivanje Cd u rizosferi ili na sposobnost biljke da zadrži metal u podzemnom delu kako bi smanjila njegovu toksičnost u nadzemnim organima (Syta i dr., 2020). Najviše koncentracije Cd registrovane su na lokacijama u Boru. U korenu su vrednosti dostizale 0,50 (B03)

– 0,59 mg kg⁻¹ (BO2), dok su u nadzemnim delovima iznosile 0,16 (BO1) – 0,38 mg kg⁻¹ (BO3), što je u skladu s rezultatima prethodnih istraživanja (Kılıç, 2022; Liu i dr., 2015). Iako je translokacija u nadzemne delove delimično prisutna, koncentracije su i dalje niže nego u korenu, što potvrđuje efikasnu retenciju metala u podzemnim organima kao mehanizam zaštite nadzemnih delova i fotosintetske aktivnosti biljke (Syta i dr., 2020)

Koncentracije Pb u uzorcima *C. bursa-pastoris* su se takođe značajno razlikovale u zavisnosti od lokacije uzorkovanja ($p < 0,05$). Na svim lokalitetima Pb je bio prisutan u znatno višim koncentracijama u odnosu na As i Cd, što ukazuje na njegovu veću akumulaciju u biljnim tkivima (Slika 26). Generalno, veće vrednosti su registrovane u korenu u odnosu na nadzemni deo, što potvrđuje ograničenu translokaciju ovog elementa ka nadzemnim organima (Alloway, 2013). U BG uzorcima, sadržaj Pb u korenu kretao se u rasponu 3,04 mg kg⁻¹ (BG3) – 5,86 mg kg⁻¹ (BG1), dok su u nadzemnim delovima vrednosti bile između 2,14 mg kg⁻¹ (BG2) i 2,91 mg kg⁻¹ (BG1). Najviše koncentracije u oba dela biljke utvrđene su na BG1 (Slika 28), što može ukazivati na povećan stepen kontaminacije poreklom iz saobraćajnih i industrijskih izvora i akumulaciju Pb. U nadzemnim delovima biljaka uzorkovanih u Sremskoj Mitrovici, koncentracije su se kretale od 1,02 mg kg⁻¹ (SM3) do 2,66 mg kg⁻¹ (SM2), dok su u korenu iznosile 1,92 mg kg⁻¹ (SM3) – 5,12 mg kg⁻¹ (SM2). Najviše vrednosti u korenu zabeležene u SM2 (Savski Kej) se mogu dovesti u vezu sa povećanom biodostupnošću Pb u zemljištu (Slika 14). Relativno visoke vrednosti i u nadzemnim delovima (posebno SM1 i SM2) ukazuju da u uslovima veće kontaminacije dolazi i do translokacije Pb prema listovima. Na području Vršca, koncentracije Pb u korenu iznosile su 1,05 mg kg⁻¹ (VR2) – 2,39 mg kg⁻¹ (VR1), a u nadzemnim delovima 1,45 mg kg⁻¹ (VR3) – 2,03 mg kg⁻¹ (VR1). Iako su vrednosti u korenu generalno više, razlike između delova biljke su manje izražene nego u BG i SM uzorcima, što može ukazivati na nešto veću mobilnost Pb u zemljištu i mogućnost njegovog transfera u nadzemne organe. Na lokacijama u Boru, ukupne koncentracije Pb bile su niže u poređenju sa drugim lokalitetima, iako je u korenu zabeleženo do 2,90 mg kg⁻¹ (BO1). Vrednosti u nadzemnim delovima kretale su se između 0,25 mg kg⁻¹ (BO2) i 1,64 mg kg⁻¹ (BO1), što ukazuje na ograničen transport Pb iz korena (Slika 28). Izuzev BO, primetan je pad koncentracije Pb kako lokacije postaju manje urbanizovane, što je uočeno i prilikom ispitivanja *C. bursa-pastoris* iz urbanih oblasti Bredforda (Ujedinjeno Kraljevstvo) (Aksoy i dr., 1999).

Prema dobijenim rezultatima, *C. bursa-pastoris* je pokazala sposobnost akumulacije As, Cd i Pb shodno stepenu kontaminacije zemljišta, pri čemu su se isti pretežno zadržavaju u korenu uz delimičan transport ka nadzemnim organima. Kao posledica visoke biodostupnosti metala u zemljištu u Boru, najviše koncentracije u biljnom materijalu su zabeležene upravo na ovoj lokaciji. Kako *C. bursa-pastoris* predstavlja lekovitu, samoniklu biljnu vrstu, često korišćenu u tradicionalnoj medicini, prisustvo potencijalno toksičnih elemenata u biljnim tkivima može predstavljati rizik po zdravlje ljudi.

4.1.4.2. Određivanje sadržaja ostalih potencijalno toksičnih elemenata u biljci

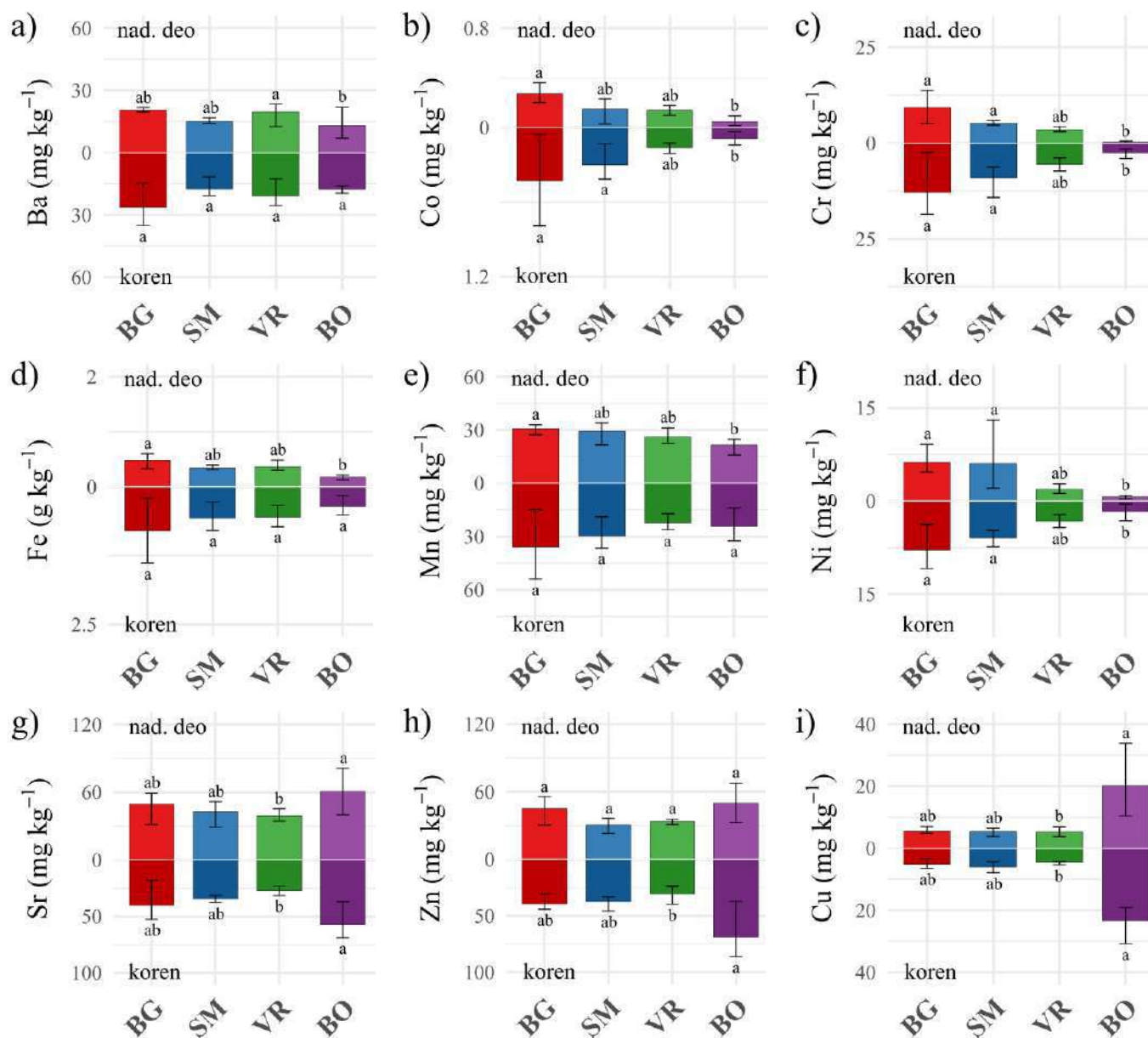
Elementi prisutni u biljnom materijalu odražavaju kako osobine zemljišta, tako i sposobnost biljke da ih usvaja, translocira i akumulira u različitim organima. Sadržaj i distribucija potencijalno toksičnih elemenata (PTE) u *C. bursa-pastoris* pruža uvid u mehanizme adaptacije ove biljne vrste na kontaminirana staništa, ali i omogućava procenu rizika od njihovog prenosa kroz lanac ishrane.

Koncentracije Cu u uzorcima *Capsella bursa-pastoris* bile su relativno ujednačene u korenu i nadzemnom delu na većini lokaliteta, uz blago povećanje u nadzemnim organima u uzorcima iz Beograda i Vršca (Slika 28). Bakar predstavlja element s esencijalnom ulogom u fiziološkim procesima biljke, posebno u enzimatskim reakcijama i fotosintezi (Mydy i dr., 2021). Sadržaj Cu u korenu se kretao od 4,57 mg kg⁻¹ (VR) do 23,36 mg kg⁻¹ (BO), dok su u nadzemnom delu varirali između 5,40 mg kg⁻¹ (VR) i 20,21 mg kg⁻¹ (BO). Uzorci iz Bora izdvajaju se po najvišim vrednostima Cu kako u podzemnom, tako i u nadzemnom delu biljke, prateći izrazito visoke koncentracije Cu u zemljištu (Slika 15). Iako Cu pripada esencijalnim mikroelementima, koncentracije iznad fiziološkog raspona (5–20 mg kg⁻¹ u biljkama) mogu izazvati fitotoksične efekte, uključujući oštećenja membrana, poremećaj fotosinteze i povećanu produkciju reaktivnih kiseoničnih vrsta (G. Chen i dr., 2022). Koncentracije Cu u nadzemnim delovima biljke u Boru sugerisu prelazak biljke iz nutritivne u toksičnu zonu akumulacije (Slika 28), što predstavlja potencijalni rizik za primenu *C. bursa-pastoris* na zagađenim lokalitetima u medicinske svrhe, jer prisustvo Cu iznad granica nutritivnih potreba može predstavljati zdravstveni rizik pri oralnoj upotrebi biljnih preparata (E. Xu i dr., 2024).

Distribucija Zn u biljci bila je takođe ravnomerna na svim lokacijama. Koncentracije su se kretale u rasponu od 30,39 mg kg⁻¹ (VR) do 68,99 mg kg⁻¹ (BO) u korenu i od 30,74 mg kg⁻¹ (SM) do 49,99 mg kg⁻¹ (BO) u nadzemnom delu. Primetno je blago povećanje koncentracija u nadzemnom delu u uzorcima BG i SM, ukazujući na translokaciju kroz vaskularni sistem biljke. Najviše koncentracije zabeležene su u Boru, što je u skladu sa izraženim antropogenim uticajem i većim sadržajem Zn u zemljištu (Slika 15). Kao esencijalni mikroelement, Zn ima važnu ulogu u brojnim enzimskim procesima, ali pri povišenim koncentracijama može izazvati fiziološke poremećaje, naročito u biljkama izloženim višestrukome stresu od metala (Alloway, 2013). Budući da se nadzemni deo *C. bursa-pastoris* često koristi u tradicionalnoj medicini, značajno prisustvo Zn u tkivu može imati dvojak efekat – doprinos normalnim metaboličkim funkcijama u niskim koncentracijama, ali i potencijalni rizik od akumulacije pri višim nivoima. Dobijeni rezultati potvrđuju sposobnost vrste da akumulira i prenosi Zn, što je čini pogodnim bioindikatorom (Aksoy i dr., 1999), ali zahteva kontrolu porekla biljnog materijala pre upotrebe.

U korenu *C. bursa-pastoris* sadržaj Sr se kretao od 27,18 mg kg⁻¹ (VR) do 57,04 mg kg⁻¹ (BO), dok je nadzemni deo sadržao od 39,21 mg kg⁻¹ (VR) do 60,78 mg kg⁻¹ (BO). Blago povišene koncentracije Sr u nadzemnim delovima biljke uočene na svim lokalitetima (Slika 29) ukazuju na visoku mobilnost i efikasnu translokaciju Sr kroz biljku. Imajući u vidu hemijsku sličnost Sr i Ca, potencijalni scenario podrazumeva da biljka ne razlikuje ove elemente tokom usvajanja i transporta, što rezultira njihovom sličnom distribucijom u tkivima. Najviše vrednosti registrovane

su u uzorcima iz Bora, gde je evidentan i veći unos drugih metala i metaloida, što potvrđuje povezanost akumulacije Sr sa opštim stepenom kontaminacije zemljišta (Slika 16). Budući da Sr nema esencijalnu biološku funkciju, njegova sposobnost da se usvaja u biljnim tkivima može predstavljati indikator kontaminacije i rizik za medicinsku upotrebu biljke kada potiče iz zagađenih područja (E. Xu i dr., 2024).



Slika 29. Koncentracija u korenu i nadzemnom delu *C. bursa-pastoris*
a) Ba, b) Co, c) Cr, d) Cu, e) Fe, f) Mn, g) Ni, h) Sr, i) Zn

Koncentracije Mn u biljnom materijalu su varirale od 22,47 mg kg^{-1} (VR) do 35,91 mg kg^{-1} (BG) u korenu i od 21,61 mg kg^{-1} (BO) do 30,75 mg kg^{-1} (BG) u nadzemnim delovima (Slika 28). U većini uzoraka, sadržaj Mn je bio relativno ravnomerno distribuiran između podzemnog i

nadzemnog dela. Mangan je esencijalan mikronutrijent uključen u fotosintezu i antioksidativne procese, ali u povišenim koncentracijama može izazvati oksidativni stres i poremećaje u metabolizmu (Fernio i Lynch, 2015).

Sličan opseg koncentracija u biljci je uočen i za Ba (Slika 29). Vrednosti su se kretale od 13,11 do 26,33 mg kg⁻¹, pri čemu su veće vrednosti zabeležene u korenu u odnosu na nadzemne delove biljke. Najviše koncentracije registrovane su uzorcima BG. S obzirom da Ba nema esencijalnu biološku funkciju i da u većim količinama može izazvati toksične efekte (Kabata-Pendias, 2010), njegovo prisustvo u biljkama sa medicinskom primenom može biti potencijalni rizik.

Sadržaj Ni u biljci je varirao od 0,63 mg kg⁻¹ (BO) do 7,90 mg kg⁻¹ (BG), pri čemu su više vrednosti uglavnom zabeležene u korenu, osim na lokalitetu SM gde je sadržaj bio gotovo ujednačen između delova biljke. Najveće koncentracije zabeležene su u uzorcima BG, usled uticaja urbanog zagađenja i veće dostupnost Ni u zemljištu (Slika 15). Iako je Ni u tragovima esencijalan za biljni metabolizam, povećane količine mogu izazvati fitotoksične efekte (Chen i dr., 2009), kao i rizik po zdravlje ako se biljke koriste u fitoterapijske svrhe.

Raspodela koncentracija Co, Cr i Fe u biljci bila je slična — više vrednosti su zabeležene u korenu nego u nadzemnom delu, što ukazuje na njihovu ograničenu mobilnost unutar biljke. Sadržaj Co se kretao od 0,05 do 0,43 mg kg⁻¹, Cr od 0,27 do 12,85 mg kg⁻¹, a Fe od 0,17 do 0,79 g kg⁻¹. Najviše koncentracije sva tri elementa zabeležene su na lokalitetu BG, što verovatno odražava uticaj urbanog zagađenja i intenzivniji antropogeni uticaj (Slika 29).

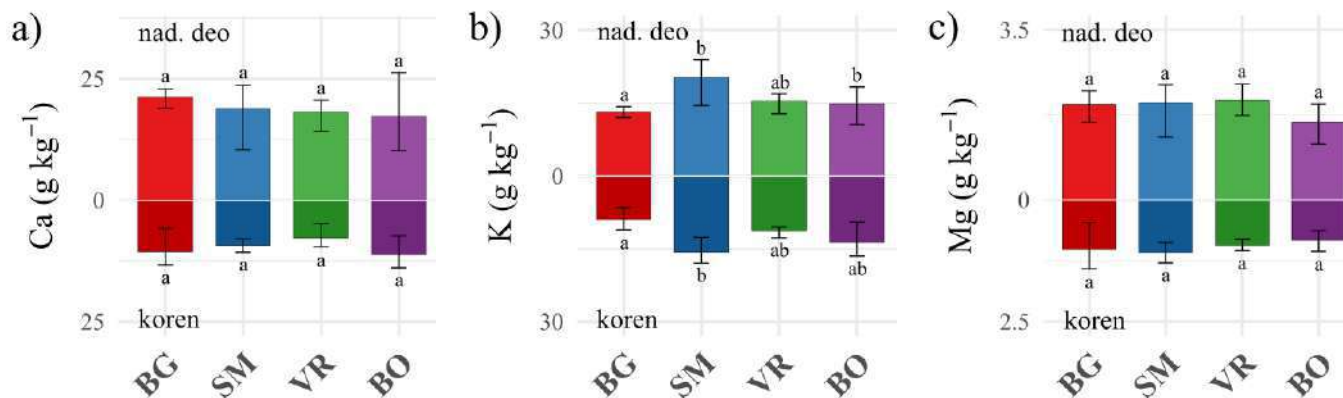
Dobijeni rezultati ukazuju da *C. bursa-pastoris* efikasno akumulira metale sa ograničenom translokacijom, čime može poslužiti kao koristan bioindikator stanja urbanih zemljišta.

4.1.4.3. Određivanje sadržaja makroelemenata (kalcijuma, kalijuma i magnezijuma) u biljci

Makroelementi Ca, K i Mg imaju ključnu ulogu u fiziološkim procesima biljaka, uključujući fotosintezu, enzimsku aktivnost, osmoregulaciju i stabilnost ćelijskih zidova (Maathuis, 2009). Koncentracije u nadzemnim i podzemnim delovima biljke zavise od hemijskih osobina zemljišta, raspoloživosti makroelemenata u zemljištu i kompeticije sa PTE (Kalavrouziotis i Koukoulakis, 2012). Analiza distribucije ovih elemenata između korena i nadzemnog dela pruža uvid u nutritivni status biljke i moguće mehanizme adaptacije na stresne uslove sredine.

Sadržaj Ca bio je viši u nadzemnom delu biljke u odnosu na koren u svim lokalitetima, što upućuje na efikasnu translokaciju ovog elementa iz korena ka listovima i stabljici (Slika 30). Najveća koncentracija Ca u nadzemnom delu zabeležena je na lokalitetu BG (21,22 g kg⁻¹), dok su nešto niže vrednosti uočene u VR (18,17 g kg⁻¹), SM (18,85 g kg⁻¹) i BO (17,26 g kg⁻¹). U korenu, koncentracije su bile u rasponu od 7,78 g kg⁻¹ (VR) do 11,18 g kg⁻¹ (BO). Iako postoji određena varijabilnost između lokaliteta, akumulacija Ca u biljci je bila relativno ujednačena — dominantno u nadzemnim organima, što je u skladu sa njegovom ulogom u formiranju ćelijskih zidova i regulaciji membranskog integriteta (Demarty i dr., 1984). Niže koncentracije Ca u korenu mogu biti

posledica i kompeticije sa drugim katjonima, posebno sa Mg^{2+} i metalima, koji zauzimaju slična adsorptivna mesta u rizosferi. Takođe, prisustvo mikroplastike ili povećane koncentracije Ni mogu ograničiti mobilnost Ca u zemljištu putem kompleksiranja ili promena pH vrednosti, što utiče na njegovu dostupnost (Z. Chen i dr., 2025).



Slika 30. Koncentracija u korenu i nadzemnom delu *C. bursa-pastoris*
a) Ca, b) K, c) Mg

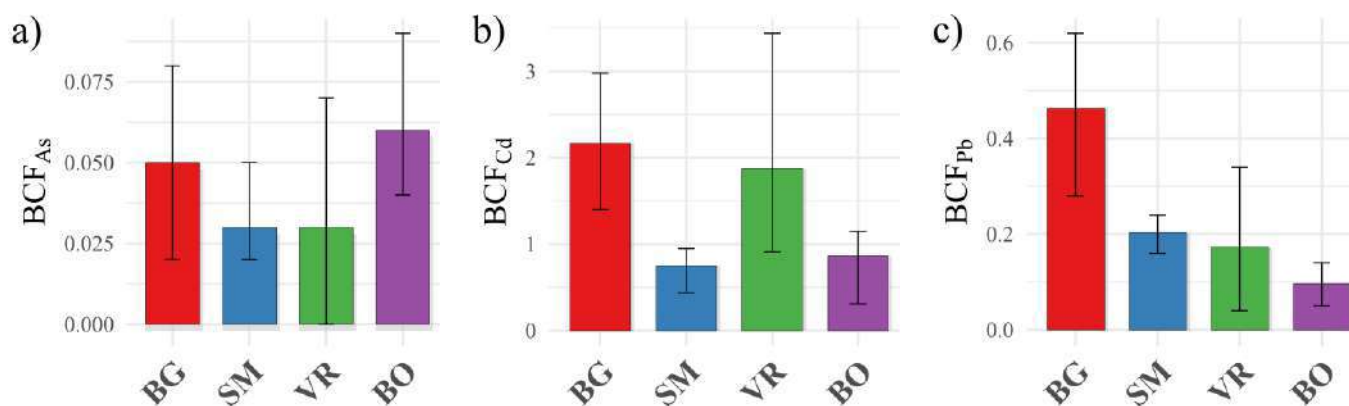
Koncentracije K imale su veću varijabilnost među lokacijama u poređenju sa Ca. Najviša koncentracija K u nadzemnom delu registrovana je u SM (20,35 g kg⁻¹), dok su niže vrednosti zabeležene u VR (15,39 g kg⁻¹), BO (14,91 g kg⁻¹) i BG (13,20 g kg⁻¹). U korenu, vrednosti su bile nešto ujednačenije, od 8,95 g kg⁻¹ (BG) do 15,71 g kg⁻¹ (SM). Za razliku od Ca, na pojedinim lokalitetima (posebno SM i BO) koncentracija K u korenu bila približna sadržaju u nadzemnim organima, što ukazuje na njegovu aktivnu ulogu u osmotskoj regulaciji u zoni korena (Ahmad i Maathuis, 2014). Ova razlika može odražavati adaptivni mehanizam biljaka u uslovima potencijalnog jonskog stresa — akumulacija K u korenu može doprineti održavanju osmotskog balansa i poboljšanoj apsorpciji vode (Wang i dr., 2013). Međutim, smanjene vrednosti K u nadzemnim delovima na pojedinim lokalitetima mogu ukazivati na inhibiciju transporta ka listovima usled prisustva konkurentnih jona ili promena u fiziološkoj aktivnosti korena.

Najniže koncentracije među analiziranim makroelementima zapažene su u slučaju Mg (Slika 30). Najviši sadržaj Mg u nadzemnom delu zabeležen je u VR (2,05 g kg⁻¹), a zatim slede SM (2,01 g kg⁻¹), BG (1,96 g kg⁻¹) i BO (1,61 g kg⁻¹). U korenu su vrednosti bile niže, u rasponu od 0,82 g kg⁻¹ (BO) do 1,08 g kg⁻¹ (SM). Distribucija Mg bila je slična distribuciji Ca — dominira akumulacija u nadzemnom delu, što odražava njegovu ulogu u sintezi hlorofila i fotosintetičkoj aktivnosti (Maathuis, 2009). Nešto niže koncentracije u korenu mogu se povezati sa ograničenom mobilnošću Mg u zemljištu, kao i sa njegovim delimičnim antagonizmom prema Ca i K (Hermans i Verbruggen, 2005). Odnos Ca/Mg i K/Mg ukazuje na dobro nutritivno stanje biljaka, bez značajnih znakova jonske neravnoteže, iako lokalne varijacije mogu biti posledica različitih hemijskih karakteristika zemljišta (Fageria, 2001).

Kalcijum i Mg dominantno su akumulirani u nadzemnim organima, dok je K pokazao veći stepen varijabilnosti i nešto izraženiju akumulaciju u korenu na pojedinim lokalitetima.

4.1.4.4. Izračunavanje bioakumulacionih i translokacionih faktora

Vrednosti biokoncentracionog (BCF) i translokacionog faktora (TF) za As, Cd i Pb kod *C. bursa-pastoris* su se značajno razlikovale između ispitivanih lokaliteta, kao i između samih elemenata (Slika 31). Ovi parametri omogućavaju procenu sposobnosti biljke da akumulira elemente iz zemljišta (BCF) i da ih transportuje iz korena u nadzemne organe (TF), što predstavlja direktnu vezu s potencijalnim rizicima od dospevanja PTE u lanac ishrane.

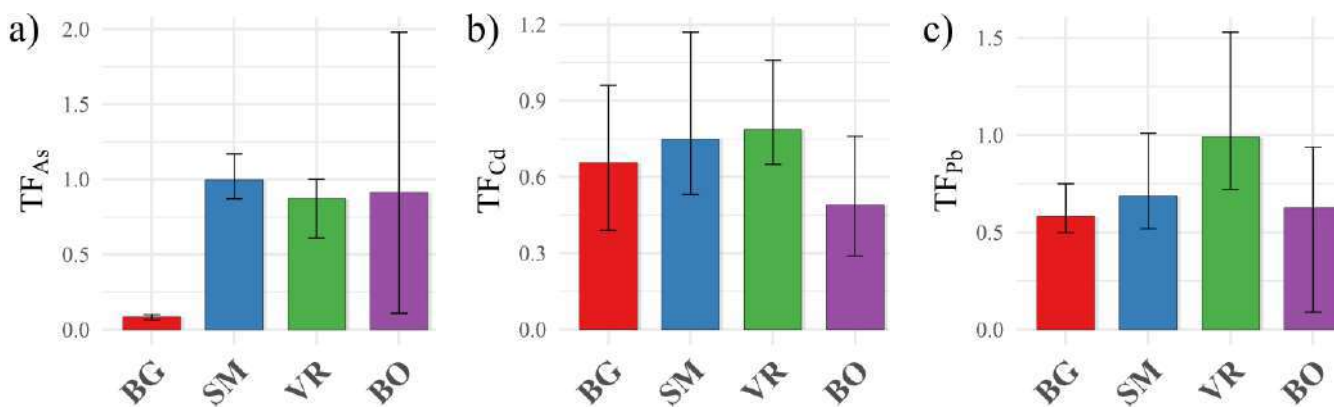


Slika 31. Bioakumulacioni faktori za a) As, b) Cd, c) Pb

Vrednosti BCF za As bile su veoma niske (Slika 31), ukazujući na ograničenu sposobnost *C. bursa-pastoris* da akumulira As iz zemljišta. Najviše vrednosti BCF registrovane su na lokacijama BG3, VR1 i BO2, ali su i dalje bile ispod 0,10. Znatno više BCF vrednosti zabeležene su za Cd, u rasponu od 0,21 do 2,12. Najviše vrednosti zabeležene su na lokalitetima BG2 (1,54) i VR3 (2,12), što potvrđuje visoku biodostupnost Cd (Slika 13) i sposobnost *C. bursa-pastoris* da ga akumulira (Slika 26). Vrednosti BCF za Pb su bile niske i kretale se u opsegu od 0,02 do 0,41. Najviše vrednosti utvrđene su u Beogradu (BG3), dok su najniže zabeležene u Boru i Vršcu (0,02–0,08). Vrednosti dobijene u okviru ovog istraživanja su u skladu s rezultatima Drozdova i dr.(2019) ($BCF < 0,4$).

Vrednosti translokacionog faktora za As su bile generalno niske (< 1 , Slika 32). Mogućnost značajnije translokacije As ka nadzemnim delovima je uočena na pojedinim lokalitetima, kao što je ulaz u Vršac (VR1, 2,14) i periferija Bora (BO3, 3,84). Na osnovu BCF i TF vrednosti se može zaključiti da je As mobilniji u okviru biljke u odnosu na sistem zemljište-biljka, tj. transfer iz korena na nadzemnom delu je bio intenzivniji od transfera As iz zemljišta u koren. Vrednosti translokacionog faktora za Cd u opsegu od 0,29 do 1,20 ukazale su da se Cd pretežno zadržava u korenu, uz ograničen transport ka nadzemnim delovima. Na pojedinim lokalitetima, kao što su SR1 i VR1, TF je bio nešto veći od 1. Ovi rezultati potvrđuju da *C. bursa-pastoris* poseduje izražen afinitet prema Cd (Kılıç, 2022; Liu i dr., 2015). Vrednosti translokacionog faktora za Pb su pokazale izraženiju varijabilnost (0,09–2,05). Najviše vrednosti zabeležene su u Vršcu, na ulazu u grad (VR1, 2,05) i periferiji (VR3, 1,40). Pored generalno ograničenog usvajanja, Pb može u određenim

uslovima biti i translocirano ka nadzemnim delovima, što predstavlja potencijalni rizik kod lekovitih biljnih vrsta. Vrednosti za BCF i TF za ostale PTE su predstavljeni u Tabelama P6 i P7 (Prilog).



Slika 32. Translokacioni faktori za a) As, b) Cd, c) Pb

Sumarno, vrednosti BCF i TF pokazuju da *C. bursa-pastoris* ima ograničenu sposobnost akumulacije As i Pb, ali izraženiju za Cd, pri čemu se sva tri elementa dominantno zadržavaju u korenu. Vrednosti $TF > 1$ za pojedine elemente i lokalitete upućuju na mogućnost delimične translokacije. Dobijeni rezultati potvrđuju da *C. bursa-pastoris* funkcioniše kao “excluder” vrsta, sposobna da zadrži toksične elemente u podzemnim organima, što je značajno sa aspekta fitostabilizacije, ali i relevantno za procenu rizika usled upotrebe biljaka sakupljenih u kontaminiranim područjima u medicinske svrhe.

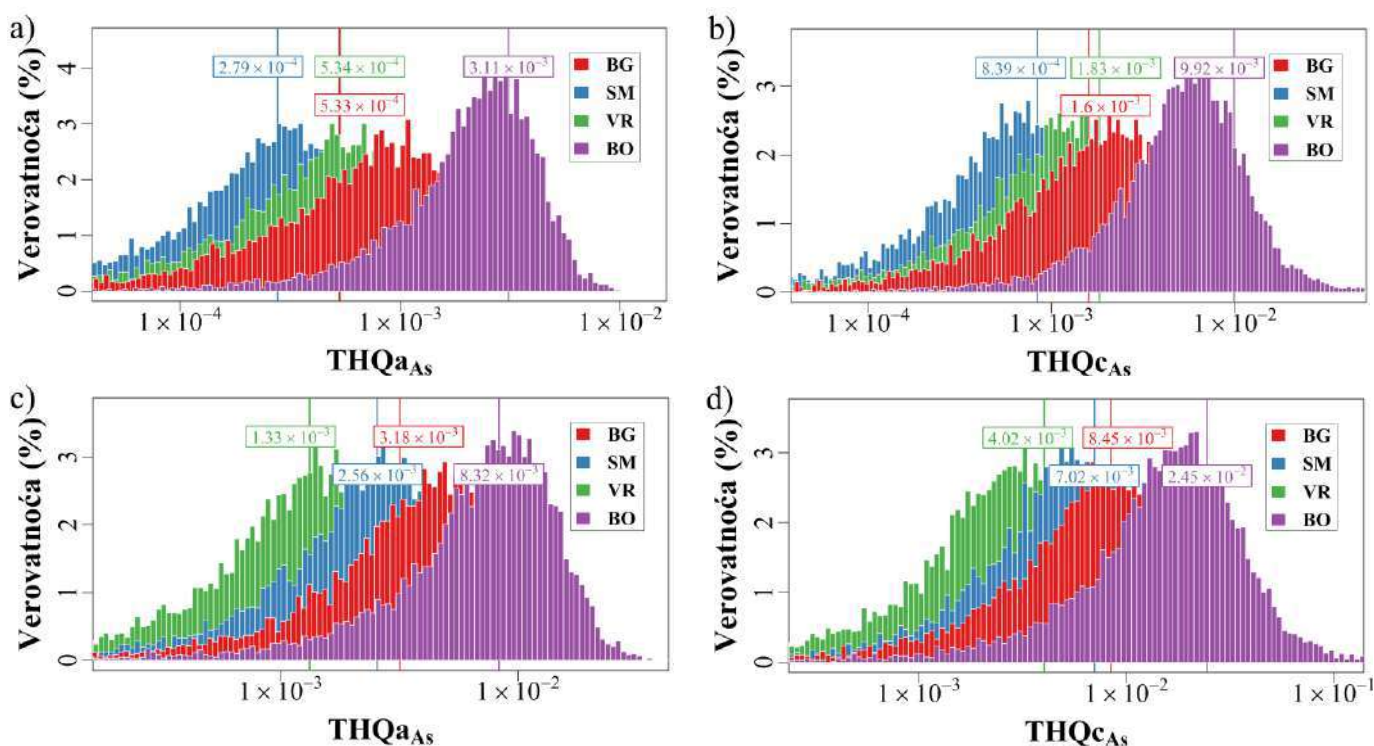
4.1.4.5. Procena rizika

Procena rizika igra važnu ulogu u razumevanju potencijalnog uticaja prisutnih elemenata na ljudsko zdravlje, jer omogućava kvantifikaciju nivoa izloženosti i identifikaciju mogućih zdravstvenih posledica.

4.1.4.5.1. Nekarcinogeni rizici usled izloženosti arsenu, kadmijumu i olovu u biljci

Procena nekarcinogenih rizika omogućava identifikaciju potencijalnih zdravstvenih efekata izazvanih dugotrajnom izloženosti PTE putem lanca ishrane. Koeficijent opasnosti (THQ) predstavlja odnos između izloženosti i referentne doze, a vrednosti veće od 1 ukazuju na mogućnost pojave štetnih efekata po zdravlje (USEPA, 1989). Iako koncentracije PTE u biljkama često ne prelaze regulatorne granice, kumulativni efekti i lokalne razlike u bioakumulaciji mogu značajno uticati na potencijalne rizike.

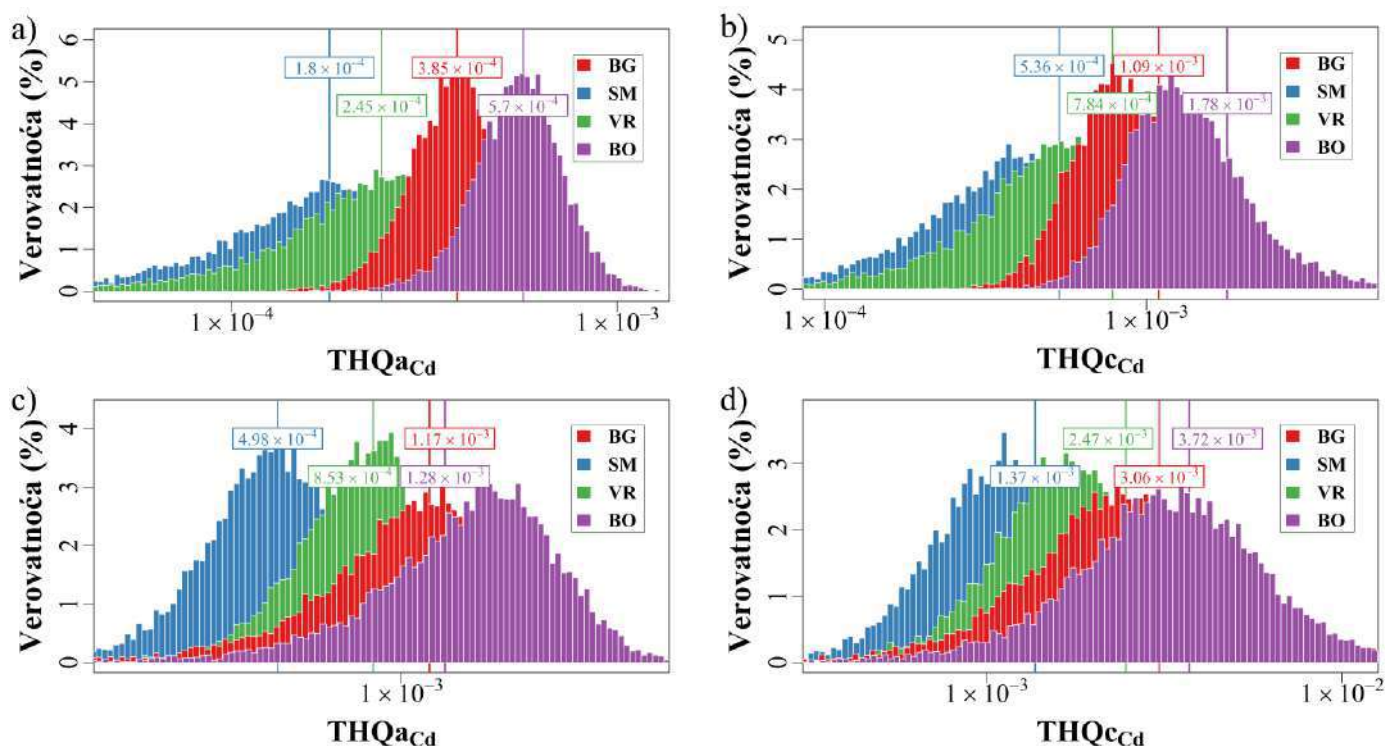
Vrednosti THQ_{As} za *C. bursa-pastoris* značajno su varirale zavisno od lokacije uzorkovanja i analiziranog dela biljke (Slika 33). Najviše vrednosti za koren zabeležene su u uzorcima BO ($3,11 \times 10^{-3}$ za odrasle i $9,92 \times 10^{-3}$ za decu), kao i nadzemni deo ($8,32 \times 10^{-3}$ za odrasle i $2,45 \times 10^{-2}$ za decu). Vrednosti THQ su pratile generalni trend $SM < VR < BG < BO$, za obe populacije i oba analizirana dela biljke, koji se može dovesti u vezi sa stepenom zagađenosti urbanih sredina. Sličan trend uočen je u koncentracijama As u zemljištu (Slika 14) i biljci (Slika 27), što potvrđuje značaj mobilnosti elemenata, pogotovu toksičnih kao što je As, kako u zemljištu, tako i u sistemu zemljište-biljka. Iako je indeks opasnosti bio ispod granične vrednosti (1), primetno je da su vrednosti za decu više, što ih čini ugroženijom grupom.



Slika 33. Koeficijent opasnosti za As za odrasle i decu u a) i b) korenu i c) i d) nadzemnom delu *C. bursa-pastoris*

Vrednosti THQ_{Cd} pokazale su izražene razlike između lokaliteta i između nadzemnog i podzemnog dela biljke (Slika 34). Najviše vrednosti za odrasle osobe registrovane su na lokalitetu BO ($5,70 \times 10^{-4}$ za koren i $1,28 \times 10^{-3}$ za nadzemni deo), dok su najniže vrednosti uočene u SM ($1,80 \times 10^{-4}$ i $4,98 \times 10^{-4}$). Kod dece su sve vrednosti bile više nego kod odraslih, što je očekivano zbog manjeg telesnog indeksa i veće stope unosa u odnosu na telesnu masu (Scheuplein i dr, 2002). Generalno, THQ_{Cd} je bio viši u nadzemnim delovima nego u korenu, što ukazuje na veću bioakumulaciju Cd u jestivim ili izloženijim organima biljke. Više vrednosti u BO i BG u odnosu na SM i VR mogu se dovesti u vezu s višim stepenom zagađenja u ovim oblastima. Iako nijedna od vrednosti THQ_{Cd} nije prelazila graničnu vrednost 1, što ukazuje na odsustvo neposrednog nekarcinogenog rizika, viši THQ u BO lokalitetu sugerise povećanu potencijalnu izloženost,

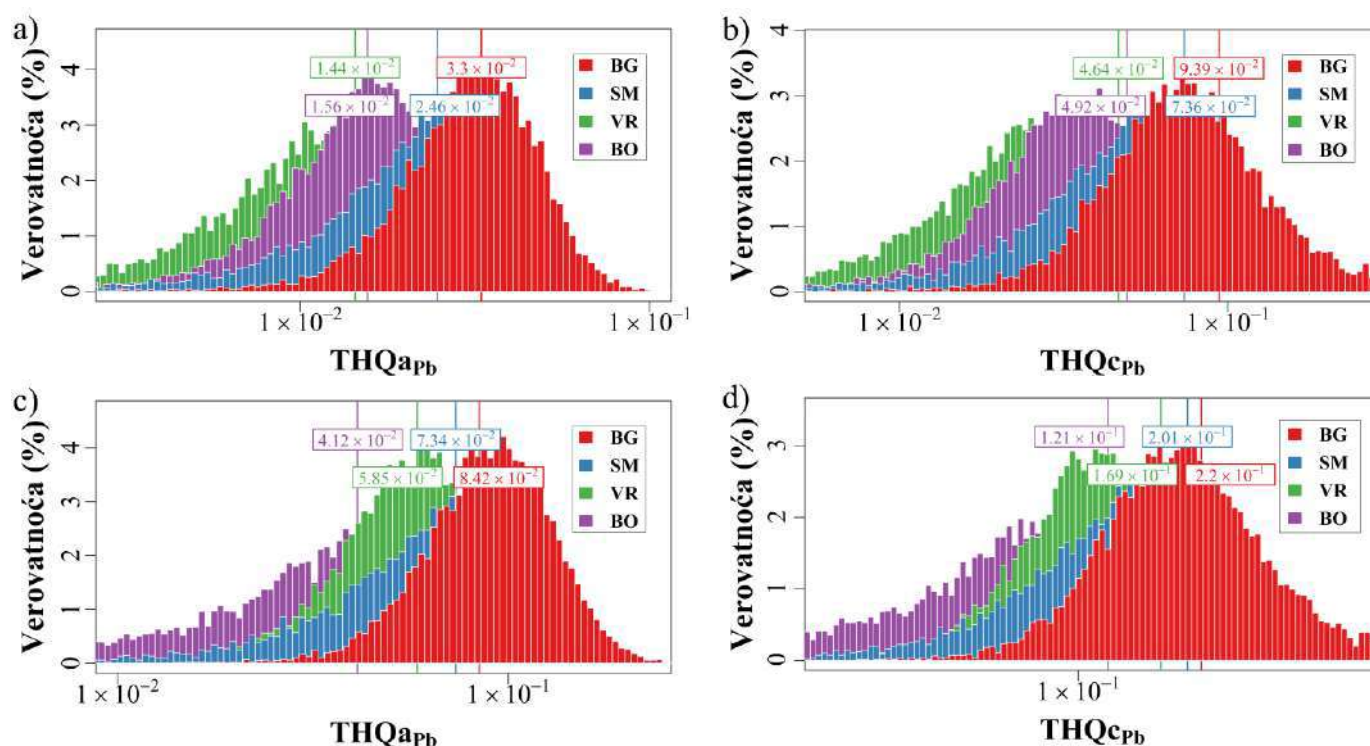
naročito kod dece. To može biti posledica kombinacije višeg ukupnog sadržaja Cd u zemljištu (Slika 14) i efikasnijeg usvajanja od strane biljke, posebno u nadzemnim delovima (Slika 27).



Slika 34. Koeficijent opasnosti za Cd za odrasle i decu u a) i b) korenu i c) i d) nadzemnom delu *C. bursa-pastoris*

Prosečne vrednosti THQ_{Pb} bile su više u poređenju sa THQ_{As} i THQ_{Cd} , što ukazuje na veći doprinos Pb ukupnom nekarcinogenom riziku (Slika 35). Najviše vrednosti za odrasle osobe zabeležene su na lokalitetu BG ($3,30 \times 10^{-2}$ u korenu i $8,42 \times 10^{-2}$ u nadzemnom delu), dok su najniže vrednosti uočene u VR ($1,44 \times 10^{-2}$) i BO ($4,12 \times 10^{-2}$). Kod dece je rizik, kao i kod Cd, bio izraženiji — dostižući do $1,02 \times 10^{-1}$ u nadzemnim delovima na lokalitetu BG. Olovo je predstavljalo značajniji izvor potencijalne izloženosti u odnosu na As i Cd, naročito u područjima sa intenzivnijim antropogenim uticajem. Imajući u vidu relativno nisku mobilnost Pb u biljci, viši sadržaj u nadzemnim organima može ukazivati na adsorpciju Pb na površinu listova (Kabata-Pendias, 2010; Pourrut i dr., 2011). Povećane vrednosti THQ_{Pb} u nadzemnim delovima mogu ukazivati na dodatni doprinos atmosferskih depozita Pb, koji dospeva na površinu biljke iz vazduha i prašine, pored translokacije usvojenog Pb iz korena. To može objasniti činjenicu da su razlike između lokaliteta izraženije za nadzemne delove nego za koren.

Koeficijenti opasnosti sugerišu da As, Cd i Pb u *C. bursa-pastoris* ne predstavljaju neposredan nekarcinogeni rizik, ali ukazuju na jasne razlike u stepenu izloženosti. Najveći rizik identifikovan je za lokalitet BG u slučaju Pb i BO u slučaju As i Cd. Nadzemni delovi generalno doprinose većem THQ u odnosu na koren, što ima značajnu implikaciju za procenu rizika putem ingestije. U svim slučajevima vrednosti THQ bile su ispod granične vrednosti od 1, što ukazuje na nizak rizik po zdravlje.



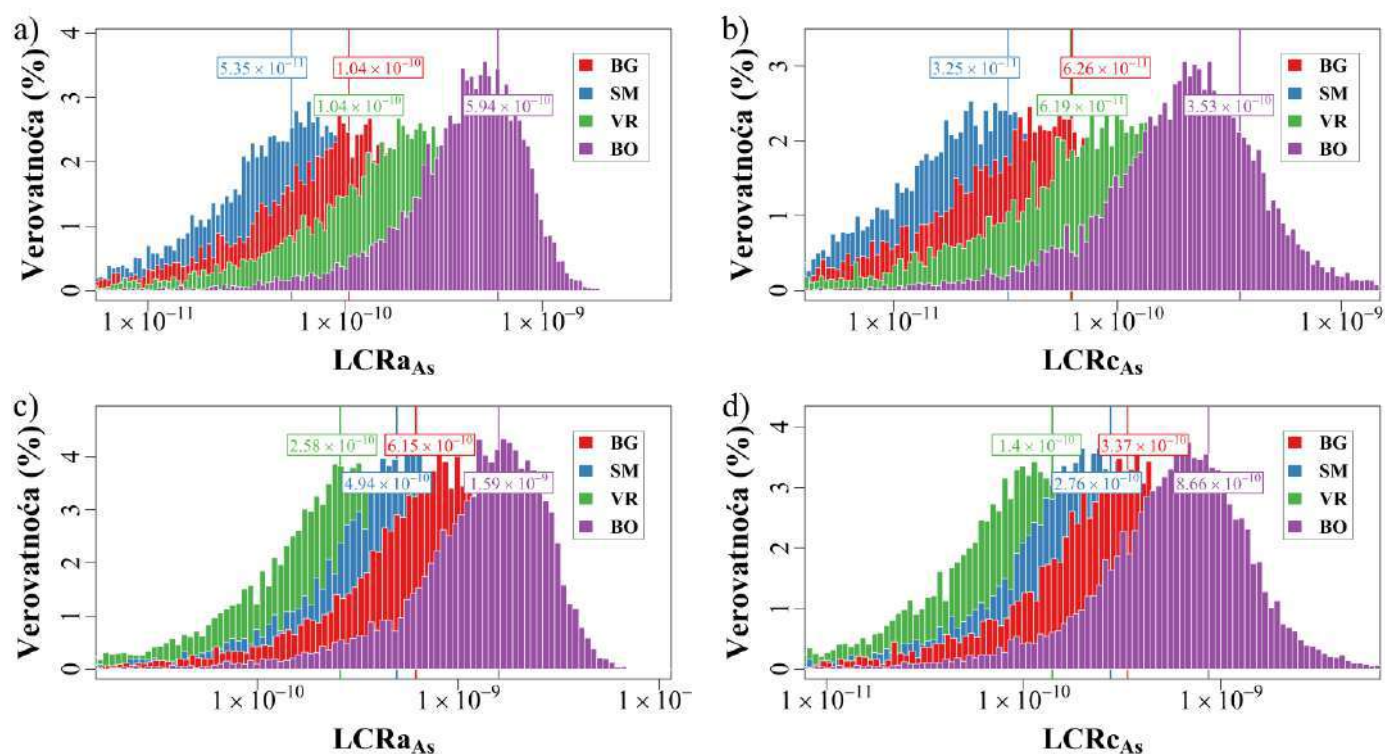
Slika 35. Koeficijent opasnosti za Pb za odrasle i decu u a) i b) korenu i c) i d) nadzemnom delu *C. bursa-pastoris*

Ipak, kumulativna izloženost višim koncentracijama ovih elemenata, naročito kod dece, nije zanemarljiva, budući da i male doze mogu doprineti hroničnim efektima usled bioakumulacije.

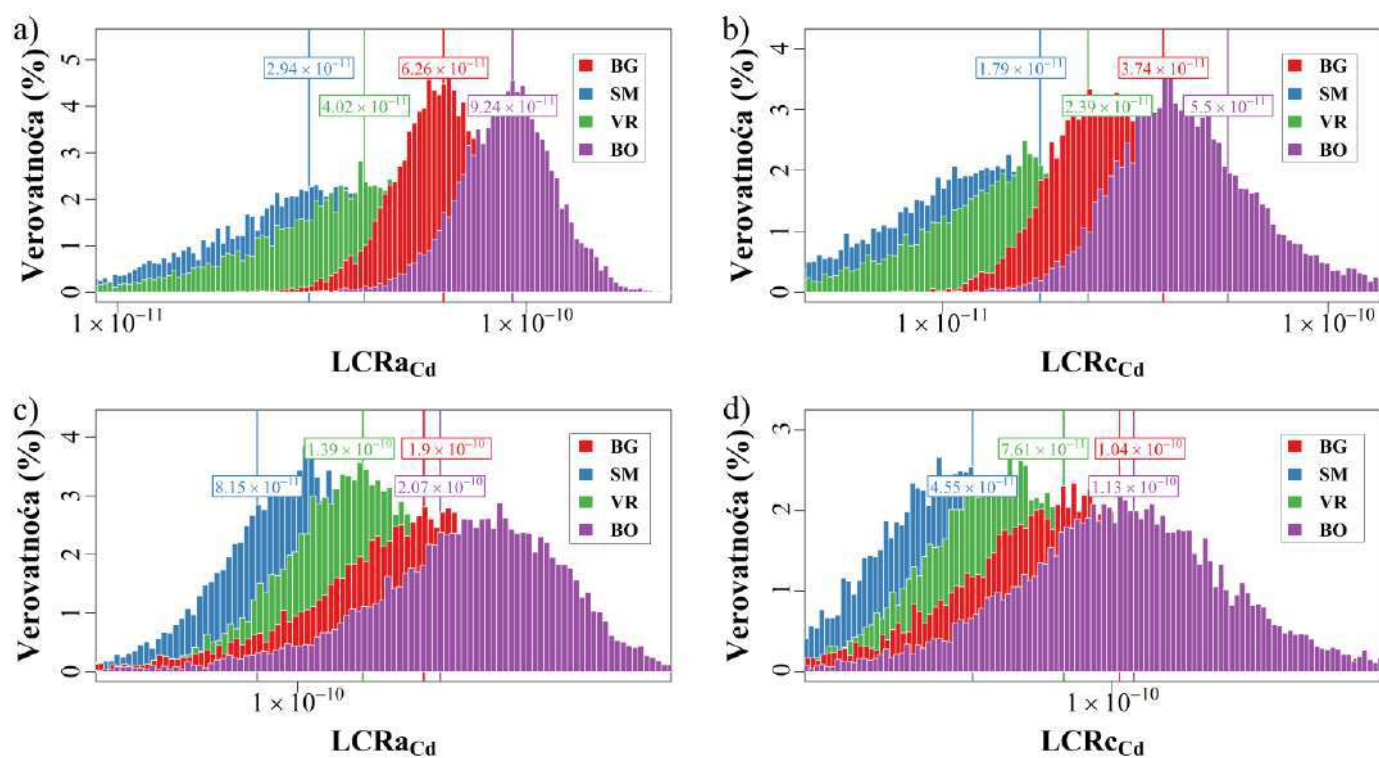
4.1.4.5.2. Karcinogeni rizici usled izloženosti arsenu, kadmijumu i olovu u biljci

Karcinogeni rizik (LCR) predstavlja verovatnoću pojave kancerogenih efekata tokom životnog veka usled izloženosti toksičnim elementima. Prema stiardima USEPA (1989), prihvatljiv opseg rizika kreće se između 10^{-6} i 10^{-4} , dok vrednosti iznad 10^{-4} ukazuju na povećanu verovatnoću pojave kancerogenih posledica. Procena LCR za As, Cd i Pb u biljnim delovima *C. bursa-pastoris* (Slike 36, 37 i 38) omogućava uvid u potencijalni doprinos ovih elemenata karcinogenim efektima u različitim lokalitetima.

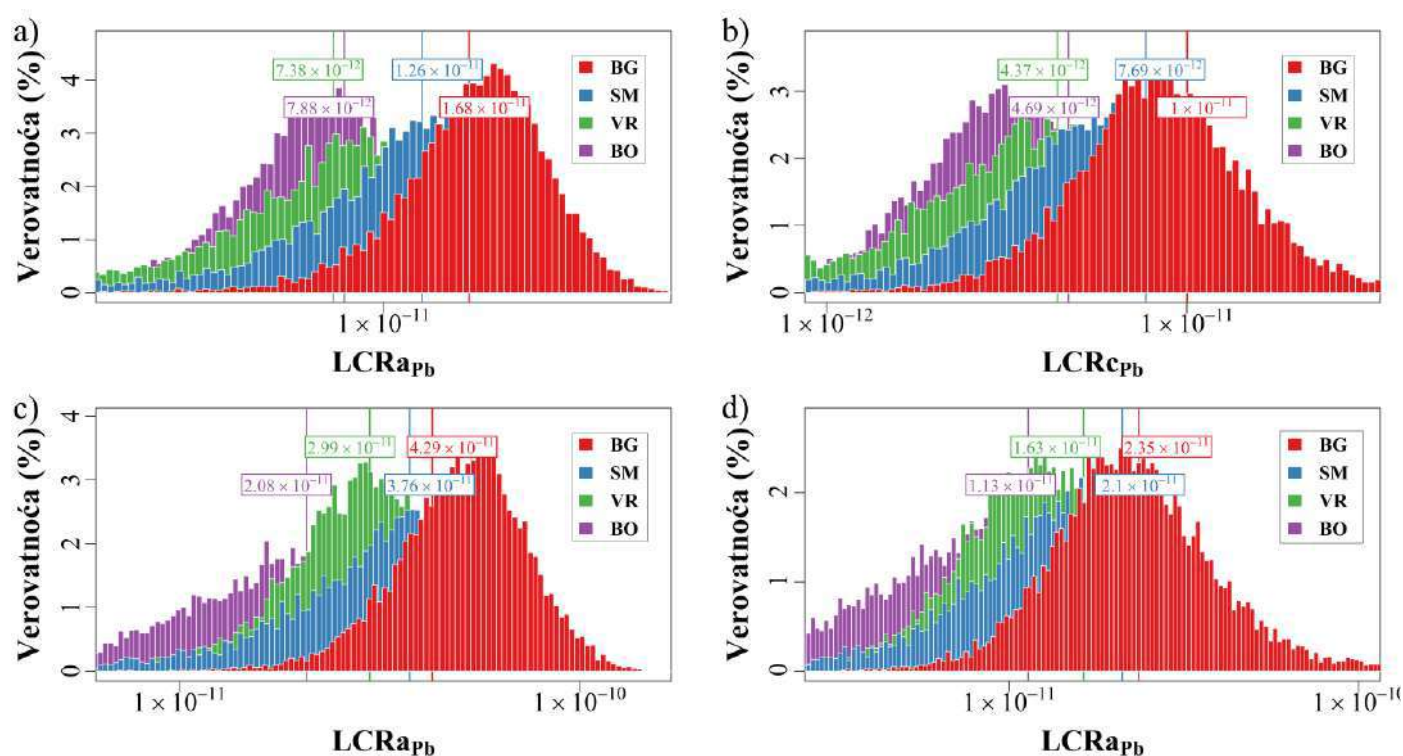
Distribucije LCR vrednosti za As za odrasle i decu u korenu i nadzemnom delu *C. bursa-pastoris* predstavljene su na Slici 36. Maksimalne vrednosti su uočene za lokalitet BO ($5,94 \times 10^{-10}$ koren – odrasli, $3,53 \times 10^{-10}$ koren - deca, $1,59 \times 10^{-9}$ nadzemni deo - odrasli i $8,66 \times 10^{-10}$ nadzemni deo - deca. Opšti trend za odrasle i decu za koren je bio $SM < BG < VR < BO$, a za nadzemni deo $VR < SM < BG < BO$. Iako su sve srednje vrednosti LCR za As bile ispod granične vrednosti od 1×10^{-4} , vrednosti za BO uzorke ukazuju na potencijalni hronični rizik pri dugotrajnoj ekspoziciji. Ovi rezultati naglašavaju potrebu za daljim praćenjem bioakumulacije As u urbanim ekosistemima i procenom rizika po zdravlje stanovništva.



Slika 36. Karcinogeni rizici za As za odrasle i decu u a) i b) korenu i c) i d) nadzemnom delu *C. bursa-pastoris*



Slika 37. Karcinogeni rizici za Cd za odrasle i decu u a) i b) korenu i c) i d) nadzemnom delu *C. bursa-pastoris*



Slika 38. Karcinogeni rizici za Pb za odrasle i decu u a) i b) korenu i c) i d) nadzemnom delu *C. bursa-pastoris*

Distribucija LCR_{Cd} pokazuje da su sve vrednosti ispod granice prihvatljivog rizika (10^{-4}), ali da postoje uočljive razlike između lokaliteta (Slika 37). Najveće vrednosti LCR_{Cd} kod odraslih osoba u korenu zabeležene su na lokalitetu BO ($9,24 \times 10^{-11}$), dok su najmanje u SM ($5,35 \times 10^{-11}$). U nadzemnim delovima, rizici su nešto viši, dostižući $2,07 \times 10^{-10}$ u BO, dok su u SM iznosili $8,15 \times 10^{-11}$.

Kod dece su sve vrednosti bile više u poređenju sa odraslima, pri čemu su najveće zabeležene takođe u BO ($5,5 \times 10^{-11}$ u korenu i $1,30 \times 10^{-10}$ u nadzemnom delu). Iako prisutan u niskim koncentracijama, Cd pokazuje izvesnu tendenciju povećanja rizika na lokalitetima sa većim ukupnim sadržajem i većom mobilnošću ovog metala u zemljištu. Dominantne vrednosti u BO i BG mogu se dovesti u vezu sa uticajem antropogenih aktivnosti, dok više vrednosti u nadzemnim delovima potvrđuju efikasnu translokaciju Cd (Slika 27). Iako su svi dobijeni karcinogeni rizici znatno niži od regulativnog praga, činjenica da su vrednosti kod dece više nego kod odraslih ukazuje na veću osetljivost mlađe populacije.

U poređenju sa As i Cd, LCR za Pb je imao nešto niže vrednosti LCR (Slika 38). Najviše vrednosti LCR_{Pb} kod odraslih osoba u korenu zabeležene su u BG ($1,68 \times 10^{-11}$), dok su u BO bile najmanje ($7,88 \times 10^{-12}$). U nadzemnim delovima, maksimalne vrednosti iznosile su $4,29 \times 10^{-11}$ u BG, dok su najniže bile u BO ($2,08 \times 10^{-11}$). Kod dece su vrednosti bile više. Olovo, iako manje mobilan element u biljnim tkivima, može doprineti karcinogenom riziku pre svega kroz nadzemne delove biljke. Veće vrednosti u BG u odnosu na ostale lokalitete mogu ukazivati na veći stepen kontaminacije olovom, kao i na moguće atmosferske depozite koji doprinose ukupnom unosu Pb u biljku. Relativno niske vrednosti LCR_{Pb} u SM i VR sugerišu na manju izloženost u tim područjima,

što može biti rezultat povoljnijih hemijskih karakteristika zemljišta i manjeg antropogenog opterećenja.

Karcinogeni rizici od As, Cd i Pb u *C. bursa-pastoris* veoma niski i daleko ispod granične vrednosti. Svakako, lokacijske razlike nagoveštavaju uticaj lokalnih faktora na nivoe rizika. Najviše LCR su uočene u uzorcima BG i BO, što može ukazivati na povećano prisustvo ovih metala u zemljištu i atmosferi. Veće vrednosti kod dece potvrđuju veću ranjivost ove populacije, dok dominacija nadzemnih delova kao nosilaca rizika naglašava značaj pažljivog praćenja biljnih tkiva koja mogu ući u lanac ishrane.

Sveobuhvatna procena pokazala je da su karcinogeni i nekarcinogeni rizici prisutni u različitim stepenima u zavisnosti od elementa, lokaliteta i dela biljke. Iako većina vrednosti ne prelazi preporučene granice, uočeni trendovi ukazuju na potrebu za stalnim praćenjem kontaminacije i procenom mogućih dugoročnih efekata na zdravlje stanovništva.

4.1.5. Potencijalni uticaj mikroplastike na sistem zemljište-biljka

Analiza glavnih komponenti (PCA) i korelaciona analiza koriste se za identifikaciju ključnih faktora koji utiču na distribuciju i mobilnost elemenata u zemljištu i biljkama. Ove statističke metode omogućile su uočavanje obrazaca povezanosti između prisustva MP, fizičko-hemijskih osobina zemljišta i koncentracija elemenata u različitim frakcijama zemljišta i delovima biljaka.

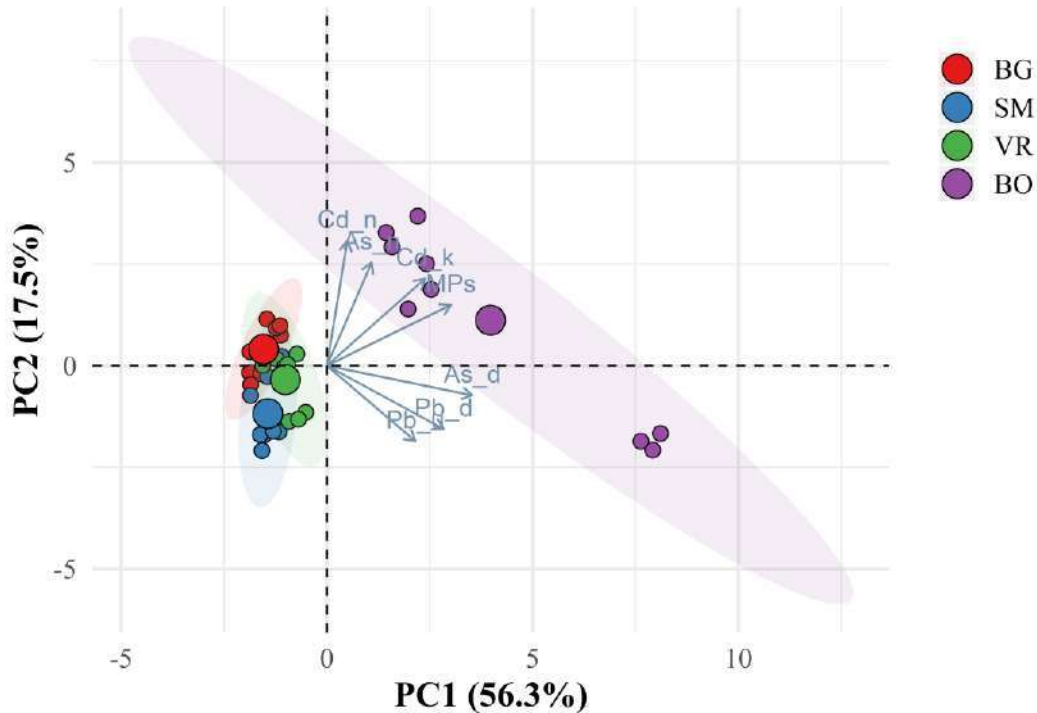
4.1.5.1. Analiza glavnih komponenti (PCA analiza)

Rezultati analize glavnih komponenti ukazuju na jasnu diferencijaciju lokaliteta u pogledu prisustva As, Cd, Pb i MP (Slika 39). Prva glavna komponenta (PC1), koja objašnjava 56,3% ukupne varijanse, dominira u strukturi podataka i odvaja lokalitet Bor (BO) od ostalih analiziranih lokaliteta (Beograd – BG, Sremska Mitrovica – SM i Vršac – VR). Uočeno razdvajanje sugeriše u Boru na postojanje kombinacije faktora koji značajno doprinose varijabilnosti u sistemu zemljište-biljka, a u prvom redu to su povišene koncentracije MP i metala.

Vektori koji opisuju dostupne i ukupne sadržaje As, Cd i Pb, kao i njihove koncentracije u biljnim organima pokazuju različite obrasce povezanosti. Posebno je značajno da vektor koji se odnosi na koncentraciju MP u zemljištu pokazuje snažnu korelaciju sa koncentracijama Cd i As u korenu i nadzemnom delu biljke, što sugeriše da MP može igrati aktivnu ulogu u povećanju mobilnosti ovih elemenata i njihovoj akumulaciji u biljnom tkivu. Suprotno tome, vektori koji se odnose na sadržaj Pb u zemljištu i biljci pokazuju nešto slabiju povezanost sa MP, što ukazuje da je u slučaju Pb mobilnost i usvajanje u većoj meri kontrolisano drugim faktorima, nego prisustvom MP.

Ova zapažanja su potvrđena i geografskom distribucijom uzoraka. Klasteri uzoraka iz Beograda, Sremske Mitrovice i Vršca grupisani su blizu koordinatnog centra, što pokazuje da su koncentracije As, Cd, Pb i MP niže i relativno ujednačene. S druge strane, uzorci iz Bora jasno se

izdvajaju duž pozitivnog dela PC1 ose, u pravcu vektora za MPs i koncentracije Cd i As u biljci. S tim u vezi, Bor se istakao kao lokacija sa najvećim zagađenjem As i Cd, ali i MP. Poreklo zagađenja najverovatnije potiče od intenzivnih industrijskih aktivnosti, što doprinosi i povećanoj mobilnosti Cd i As u zemljištu i njihovoj translokaciji u biljke.



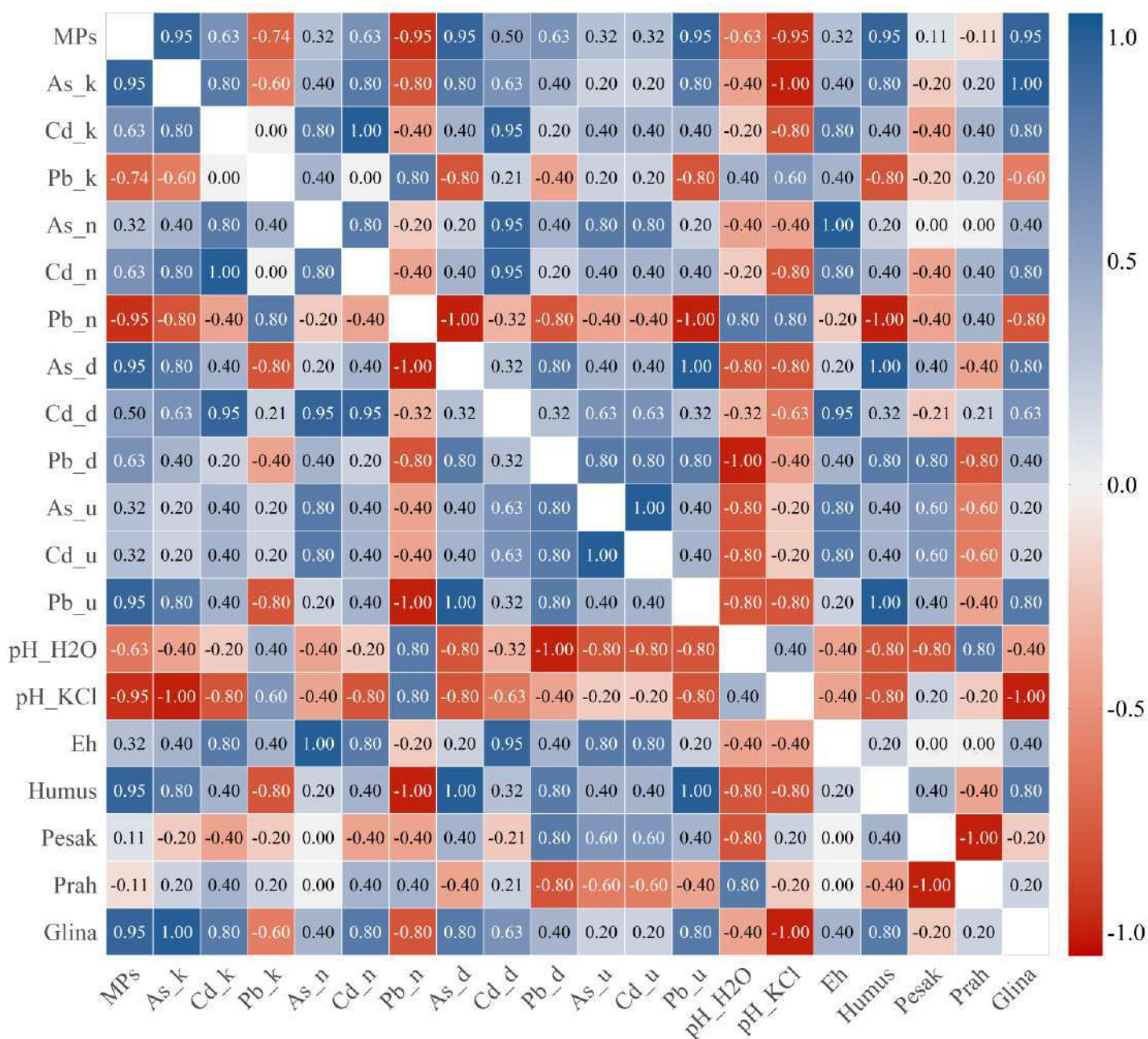
Slika 39. Analiza glavne komponente (PCA)

PC2 komponenta objašnjava 17,5% varijanse, i delimično razdvaja uzorke unutar BG, SM i VR, ali mnogo manje doprinosi ukupnoj varijabilnosti. Ipak, važno je primetiti da su vektori Cd i As u nadzemnom delu *C. bursa-pastoris* i MP orijentisani pozitivno u odnosu na PC2, što dodatno potvrđuje povezanost MP sa procesima akumulacije u nadzemnim delovima biljaka.

Prisustvo MP značajno je promenilo obrasce biodostupnosti elemenata, posebno Cd i As, povećavajući rizik za biljke i potencijalno za lanac ishrane. Dobijeni rezultati sveukupno sugerišu da MP nije samo pasivni indikator zagađenja, već potencijalno ključni posrednik u ciklusu elemenata u ekosistemima.

4.1.5.2. Korelaciona analiza

Korelacionom analizom ustanovljeno je postojanje značajne međuzavisnosti između sadržaja MP, fizičko-hemijskih osobina zemljišta i mobilnosti PTE (Slika 40).



Slika 40. Spearman-ova korelaciona analiza

(k – koren, n – nadzemni deo, d – dostupni i u – ukupni sadržaj)

Razmatrajući potencijalne veze između fizičko-hemijskih osobina zemljišta i sadržaja MP, najpre su uočene značajne negativne korelacije između MP i pH vrednosti merenih u KCl i H₂O (–

0.63 i -0.95, redosledno). Ovo zapažanje ukazuje da je viši sadržaj MP povezan sa višim pH vrednostima zemljišta. Rezultati dostupni u literaturi o uticaju MP na karakteristike zemljišta su prilično nedosledni, u pogledu uticaja MP na kiselost zemljišta. Prema Biow i dr.(2017) i Boots i dr.(2019), izloženost zemljišta česticama polietilena velike gustine (HDPE) rezultovalo je smanjenjem pH vrednosti. S druge strane, neki autori ističu da dodatkom različitih tipova MP dolazi do povećanja pH (Chia i dr., 2022; Medyńska-Juraszek i Jadhav, 2022; Zhao i dr., 2021). Jake pozitivne korelacije uočene su između sadržaja MP, OM i gline (Slika 39), sugerišući da različite elektrostatičke interakcije mogu biti faktor s dominantnim uticajem na interakcije između MP i komponenti zemljišta. Svakako, smer i intenzitet efekta MP verovatno zavise od više faktora, uključujući tip polimera i sastav zemljišta (De Souza Machado i dr., 2018; Zhao i dr., 2021).

Rezultati korelacione analize su pokazali postojanje značajnih pozitivnih korelacija između biodostupnih frakcija Cd, As i Pb i sadržaja MP u zemljištu, ukazujući da MP potencijalno može uticati na mobilnost Cd i Pb u zemljištu (Slika 40). Nakon odbacivanja, plastika biva podvrgnuta procesima starenja koji dovode do adsorpcije metala na karakterističnim sorpcionim mestima na površini plastike (C- i S-elementi), koja je praćena brzom desorpcijom elemenata u zonu rizosfere (X. Zhang i dr., 2021; Li Chen i dr., 2024).

Mikroplastika ima niži adsorpcioni kapacitet u poređenju s komponentama zemljišta, što rezultuje tzv. „razblaženjem“ i efektom „vektora“ koji vode ka povećanju labilnih i dostupnih frakcija Cd i Pb (F. Wang i dr., 2020b; Y. Liu i dr., 2023). Više mehanizama i faktora može uticati adsorpcione i desorpcione procese, kao što su koncentracija, oblik i tip MP, pH zemljišta, temperatura, sadržaj OM, koncentracija interferirajućih jona, nekovalentnih interakcija i elektrostatičkih sila. Kao rezultat, dolazi do sinergističkih i antagonističkih efekata, što može objasniti kontradiktorne rezultate iz literature, a tiču se interakcija As-MP u zemljištu (Wang i dr., 2022; Ivy i dr., 2023; Grifoni i dr., 2024). Suprotno našim rezultatima, Li Chen i dr.(2024) su utvrdili smanjenu biodostupnost As u zemljištima kontaminiranim mikroplastikom.

Sadržaj MP u zemljištu pozitivno je korelisan i sa koncentracijom Cd u korenu i nadzemnom delu *C. bursa-pastoris*, ukazujući na potencijalnu ulogu MP u stimulisanju usvajanja Cd od strane biljaka. Poznato je da biodostupnost potencijalno toksičnih elemenata predstavlja dominantan faktor koji odeduje njihovu akumulaciju i transfer u biljkama. Priroda uticaja MP na mobilnost Cd u zemljištu je kompleksna i zavisi od doze, veličine i tipa MP, što posledično utiče i na usvajanje od strane biljaka. Sadržaj Cd u podzemnim i nadzemnim delovima zelene salate (*Lactuca sativa* L.) značajno je povećan u zemljištu izloženom MP na bazi polietilena (PE) (Wang i dr., 2021). Nasuprot tome, dodatak MP u zemljište kontaminirano kadmijumom inhibirao je usvajanje Cd od strane kineskog kupusa (*Brassica chinensis* L.) (Z. Zhang i dr., 2022) i pirinča (Y. Liu i dr., 2023). Dodatak polilaktične kiseline (PLA) i polietilena (PE) zemljištu povećali su biodostupnost Cd, ali nije imao značajan uticaj na sadržaj Cd u korenu i nadzemnom delu kukuruza (*Zea mays* L.) (Y. Liu i dr., 2023). Dodatno, različiti efekti uočeni su kod čestica MP malog i velikog dijametra (Zhao i dr., 2023).

Korelacije između koncentracije MP u zemljištu i As u korenu *C. bursa-pastoris* sugerisale su na potencijalni uticaj MP na usvajanje As. Interakcije As i MP mogu dovesti do stimulativnih ili inhibitornih efekata, ili učiniti da drugi kontaminant postane još toksičniji (Ivy i dr., 2023; Grifoni i dr., 2024). Prethodne studije su pokazale da NMP i MP mogu uticati na akumulaciju As u biljnim

tkivima, pri čemu NMP potstiče usvajanje, dok MP ima suprotan efekat (Mamathaxim i dr., 2023). Iako su prethodna istraživanja pokazala da MP stimuliše usvajanje Pb (Li Chen i dr., 2024), u okviru ovog eksperimenta ustanovljene su negativne korelacije između koncentracije Pb u organima biljke i MP u zemljištu. Uzrok tome može ležati u smanjenom usvajanju Pb od strane *C. bursa-pastoris* i interaktivnim efektima između Pb i MP. Usvajanje i translokacija Pb u mungo pasulju (*Vigna radiata* L.) bili su u najvećoj meri određeni dozama Pb i MP u zemljištu (F. Chen i dr., 2023).

Uprkos činjenici da su MP i PTE sveprisutni zagađivači, njihovi sinergistički efekti i posledično uvećana toksičnost su još uvek nedovoljno istraženi. Ishod ovog istraživanja (Mikavica i dr., 2024) pružio je nove podatke o uticaju MP na dostupnost i usvajanje elemenata u prirodnim uslovima.

4.2. Ispitivanje uticaja polistirena na sistem zemljište-biljka

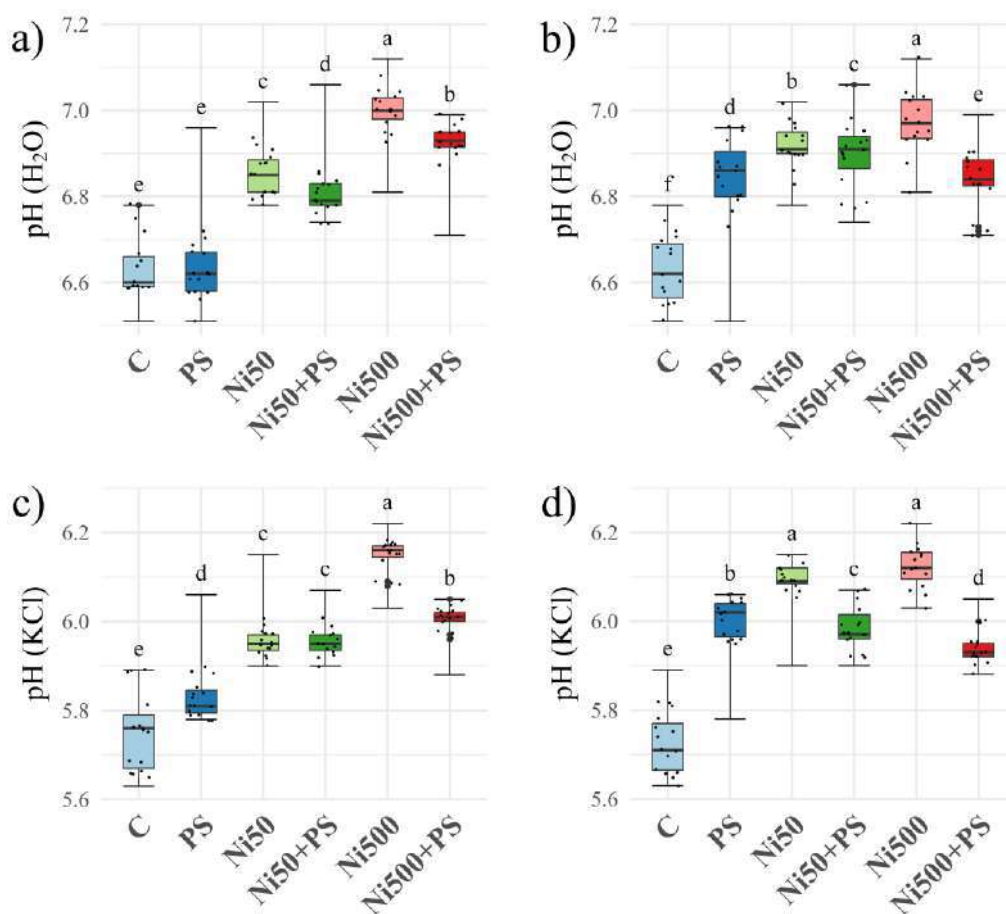
U cilju detaljnog ispitivanja zapažanja terenskih istraživanja, sproveden je eksperiment, gde su u kontrolisanim, laboratorijskim uslovima ispitivane reakcije sistema zemljište-*Capsella bursa-pastoris* izložene zagađenju polistirenom (PS) i niklom (Ni). Zemljišta u Srbiji su prirodno bogata ovim elementom usled prisustva ultramafičnih stena (Pavlović i dr., 2017), pa je pojava Ni praćena polistirenom u realnim uslovima očekivana. Hipoteza je podrazumevala da PS u zemljištu utiče na redistribuciju Ni, transformišući ga u labilnije, dostupne forme, čime se povećava usvajanje od strane biljke, a time i potencijalni rizik po zdravlje ljudi.

4.2.1. Uticaj mikroplastike na fizičko-hemijske osobine zemljišta

Mikroplastika može imati stimulativan, inhibirajući ili neutralan efekat na svojstva zemljišta (Saljnikov i dr., 2025). Kako fizičko-hemijske osobine određuju biodostupnost i mobilnost elemenata u zemljištu, promene izazvane prisustvom MP i/ili drugih zagađivača mogu stvoriti povoljne ili nepovoljne uslove za raspodelu čestica i jona. Direktna međusobna interakcija zagađivača i indirektni uticaj na promene u fizičko-hemijskim karakteristikama zemljišta oblikuju biodostupnost i bioakumulaciju elemenata u sistemu zemljište-biljka.

4.2.1.1. pH vrednost

Dodatak polistirena i nikla uzrokovao je različite efekte na kiselost zemljišta bez biljke (S) (Slika 41a) i sa biljkom (R) (Slika 41b). Polistiren u kontrolnim uzorcima C-S i C-R je izazvao povećanje pH vrednosti do 3,4%, odnosno 0.2 pH jedinice. Kako u svojoj strukturi ne sadrži funkcionalne grupe jakih kiselina i baza, polistiren inicijalno nema značajan direktan uticaj na promenu pH zemljišta (Colpaert i dr., 2024). Ekspirani polistiren često sadrži različite aditive koji mogu stvoriti slabo baznu sredinu u zemljištu (Garfansa i dr., 2025). Blag porast pH vrednosti u zemljištu u prisustvu fragmenata PS prethodno je objavljen u studiji Zhao i dr. (2021) baziranoj na 31-dnevnom inkubacionom eksperimentu. S druge strane, u zemljištima **Ni50+PS** i **Ni500+PS** izmerene su niže vrednosti pH u odnosu na uzorke bez polistirena (**Ni50** i **Ni500**). Individualan dodatak Ni doveo je do povećanja pH vrednosti do 5,2% s trendom $C < Ni50 < Ni500$ u obe grupe uzoraka (S i R) (Slika 41), dok je dodatak čestica PS izazvao neznatan pad. U prisustvu jona Ni, mesta za vezivanje na površini PS mogu biti popunjena i samim tim privlačiti H^+ jone smanjenim kapacitetom, što potencijalno može dovesti do oslobađanja istih i povećanja kiselosti. Slabo primetne razlike u promeni pH u prisustvu PS su takođe uočene u slučaju 0,5%, 0,1% i 0,01% PS u zemljištu (Chen i dr., 2024). Prethodne studije su pokazale da se intenzivnije promene u kiselosti zemljišta mogu javiti pri višim koncentracijama PS — preko 2% (Feng i dr., 2022). Sličan trend uočen je i merenjima u zasićenom rastvoru KCl (Slika 41c, d).

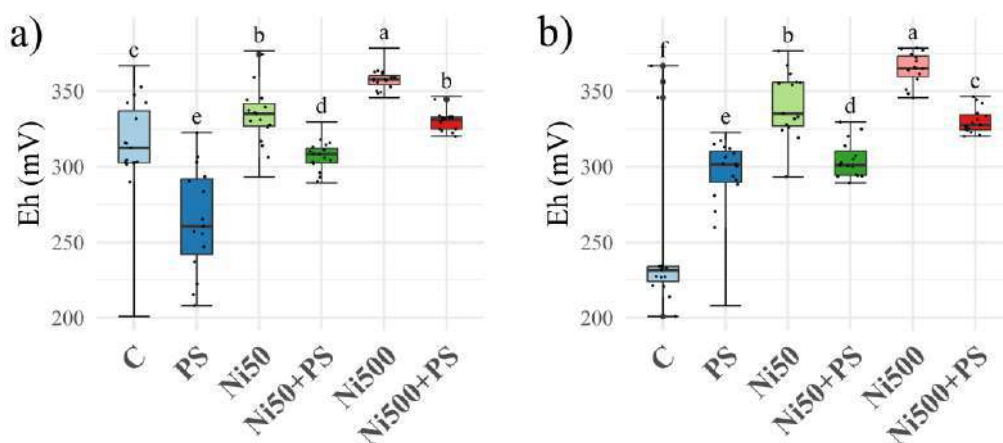


Slika 41. pH vrednosti u H₂O u a) S i b) R uzorcima, i u KCl u a) S i b) R uzorcima

Rezultati analize varijanse pokazali su da promene u pH vrednostima nastale kao posledica dodatka PS nisu statistički značajne, za razliku od dodatka Ni i prisustva biljke (Tabele P8-P9, Prilog). Ni-acetat je bazna so čiji dodatak u zemljište dovodi do porasta pH vrednosti. U zemljištima u kojim je rasla biljka (R), pretežno su zabeležene više vrednosti u poređenju sa odgovarajućim uzorcima bez biljke (S). Povećanje pH uočeno je kod **C-R**, **PS-R**, **Ni50-R**, **Ni50+PS-R**, i u destilovanoj vodi i zasićenom KCl, dok su niže vrednosti izmerene u **Ni500-R** i **Ni500+PS-R**. Biljni koren u zemljištu može apsorbovati anjone i katjone iz zemljišnog rastvora i tako uticati na povećanje ili smanjenje H⁺ i OH⁻ jona u neposrednoj blizini. Takođe, tkivo korena luči eksudate — organske kiseline, šećere, fenolna jedinjenja, aminokiseline i sekundarne metabolite u rizosferu i time dodatno menja pH zemljišta (Fu i dr., 2023). Dodatno, mikrobi u rizosferi svojom aktivnošću modifikuju kiselost. U slučajevima simultanog zagađenja mikroplastikom i većom koncentracijom nikla, kiselost zemljišta je smanjena za 3,8%, tj. 0,25 pH jedinice.

4.2.1.2. Redoks potencijal

Polistiren u zemljištima kontaminiranim niklom (**Ni50-S**, **Ni50-R**, **Ni500-S** i **Ni500-R**) doveo je do smanjenja redoks potencijala za prosečno 9,0% (od 7,6% do 10,7%). Budući da je ustanovljeno da MP ima adsorptivnu prirodu, slobodni joni se mogu vezati za površinu polistirena i tako menjati adsorpcioni/desorpcioni balans zemljišta (Gong i dr., 2024). Taj efekat je bio nešto izraženiji pri nižim koncentracijama Ni (Slika 42). Redoks potencijal meren u **Ni50+PS-S** i **Ni50+PS-R** je bio niži za 10,7% i 8,5% u poređenju sa **Ni50-S** i **Ni50-R**, dok su tretmani s većom koncentracijom nikla (**Ni500+PS-S** i **Ni500+PS-R**) imali redoks potencijal niži za 9,5% i 7,6% u odnosu na odgovarajuće bez MP (**Ni500-S** i **Ni500-R**). Visoke koncentracije Ni u zemljišnom rastvoru mogu dovesti do zasićenja površine PS, čime ovaj uticaj biva ublažen. Izuzetak je uočen kod tretmana **PS-R** gde je došlo do porasta od 18,2%. U istom je prisustvo biljke dovelo do značajnog povećanja redoks potencijala. S tim u vezi, kumulativni uticaj prisustva mikroplastike i biljke može biti uzrok odstupanja u trendu.

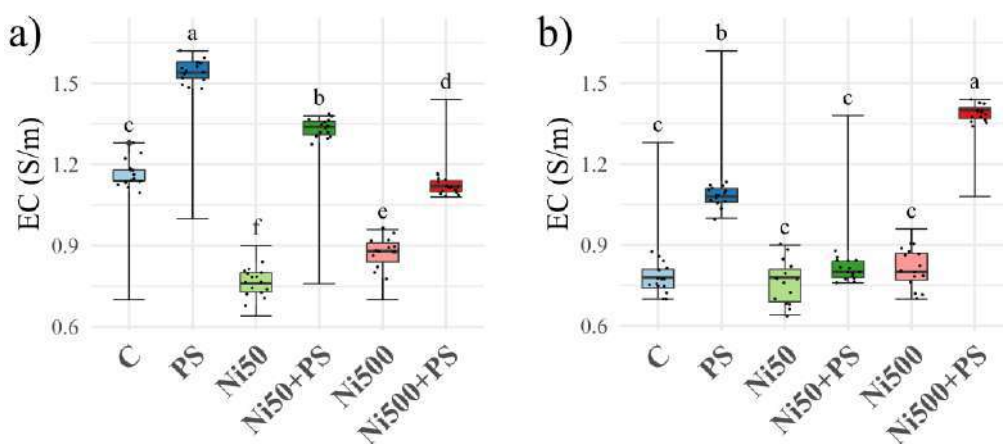


Slika 42. Redoks potencijal u a) S i b) R uzorcima

Generalno, Ni i PS prisutni simultano u zemljištu doveli su do povećanja redoks potencijala za 7,3% za nižu i 16,0% za višu koncentraciju nikla, u poređenju s kontrolom. Oba polutanata pojedinačno, kao i kombinovani tretmani dovode do statistički značajnih razlika prema rezultatima dvofaktorske analize varijanse (Tabela P10-P11, Prilog). Intenzitet i smer uticaja zavisi od tipa polutanata, tj. MP i PTE. Prema rezultatima predhodnih studija, MP na bazi polietilena (PE) u kombinaciji sa arsenom dovodi do povećanja Eh vrednosti (Xiao i dr., 2025). Čestice MP poseduju sopstveni redoks potencijal te dolazi do elektronskog transfera i redoks reakcija između kontaminanata, čime se menja i Eh zemljišta (L. Chen i dr., 2023). Interakcije između MP i metala ne deluju samo aditivno, već mogu imati sinergijske ili antagonističke efekte na redoks procese, i shodno tome različit uticaj na biodostupnost metala.

4.2.1.3. Konduktivitet

Dodatak PS značajno je povećao električni konduktivitet u kontrolnom zemljištu (+35.4%), zemljištu sa 50 mg kg⁻¹ Ni (+40.7%), i sa 500 mg kg⁻¹ Ni (+49.0%) (Slika 43). Mikroplastika u zemljištu dovodi do efekta kompeticije — joni se ne vezuju samo za čestice zemljišta, već i za površinu čestica platike. Iako se slobodni joni mogu adsorbovati njenoj površini, adsorptivni kapacitet mikroplastike je niži u odnosu na kapacitet zemljišta, te se joni lako otpuštaju i oslobađaju u zemljišni rastvor, čime se EC povećava.

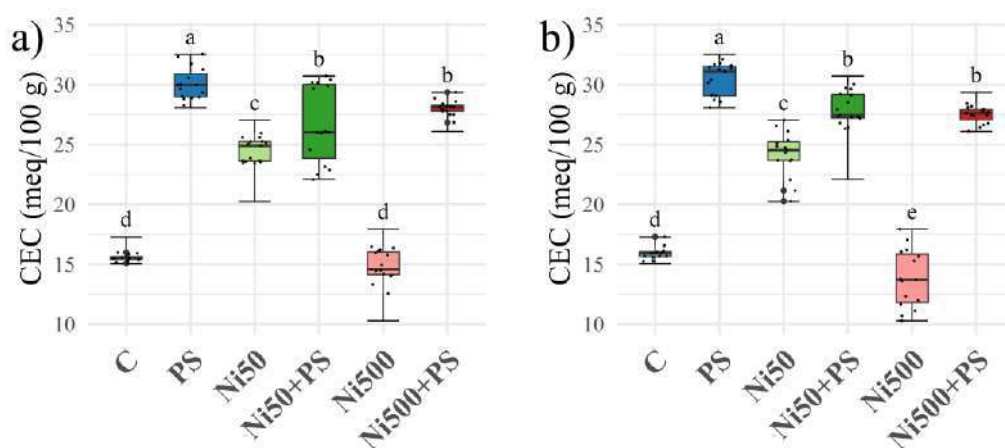


Slika 43. Električni koduktivitet u a) S i b) R uzorcima

Taj efekat je bio intenzivniji u tretmanima sa biljkom—**PS-R** (+39,5%) i **Ni500+PS-R** (+71,5%), dok su u S uzorcima zabeležene nešto niže vrednosti — +37,7% za **PS-S** i +27,75 za **Ni500+PS**. Prisustvo korena povećava konduktivitet u rizosferi kroz lučenje enzima, organskih kiselina, neorganskih katjona i anjona, što direktno povećava EC (Ni i dr., 2019). Takođe, rizosfera je bogata mikrobima, čija aktivnost podstiče razlaganje organske materije i oslobađanje jona (Rao i dr., 2019). Međutim, EC može i da se smanji ukoliko je usvajanje jona brže od njihovog oslobađanja. S tim u vezi, uočeno je odstupanje kod zemljišta s nižom koncentracijom nikla, gde je porast EC u uzorcima s biljkom iznosio svega 6,5%, dok je isti u zemljištu bez biljke bio 74,8%. Pri niskoj koncentraciji Ni, biljka je fiziološki aktivna, te koren intenzivno usvaja jone, čime se koncentracija istih u zemljišnom rastvoru smanjuje, a efekat povećanja EC biva ublažen (Ni i dr., 2019). Budući da biljka nije pod stresom, koren aktivno luči egzudate i organske kiseline koji mogu kompleksirati Ni²⁺ i time smanjiti koncentraciju slobodnih jona, a time i doprinos konduktivitetu. S druge strane, PS u zemljištu bez biljke povećava mobilnost jona pri čemu nema biljke koja bi iste usvojila, što rezultuje velikim povećanjem EC. Pri većoj kontaminaciji (**Ni500**), usled stresa biljke i pojačane mobilizacije PTE, situacija se menja i EC raste snažnije u tretmanima s biljkom. Analiza varijanse je potvrdila statistički značajan uticaj prisustva biljke na povećanje konduktiviteta (Tabela P12-P13, Prilog).

4.2.1.4. Kapacitet katjonske izmene

Polistiren dodat sa i bez Ni izazvao je značajno povećanje kapaciteta katjonske izmene. Tretmani **PS** i **Ni500+PS** pokazali su povećanje od 92,1% i 93,2%, redosledno, u poređenju sa **C** i **Ni500** (Slika 44). Polistiren u zemljištu povećava aktivnu površinu za vezivanje i pruža dodatna mesta za adsorpciju katjona, što može biti uzrok za gotovo dvostruko povećanje kapaciteta. Mikroplastika može menjati mikrobiološku aktivnost i stabilnost agregata (De Souza Rocha i dr., 2020). Time se dodatno povećava broj mesta za vezivanje katjona, te je čak i pri visokim koncentracijama Ni, CEC ostao vrlo visok. Promene u aktivnosti mikroba u velikoj meri utiču na odgovor zemljišta na prisustvo različitih zagađivača, kao što su MP i metali, pri čemu stepen uticaja može biti u vezi sa površinskom i hemijskom strukturom MP (G. Chen i dr., 2024). Veličina čestica MP takođe reguliše smer delovanja na CEC. Ustanovljeno je da MP veličine 200 μm blago smanjuje kapacitet, dok manje čestice (10 μm) dovode do povećanja (Q. Zhang i dr., 2023).

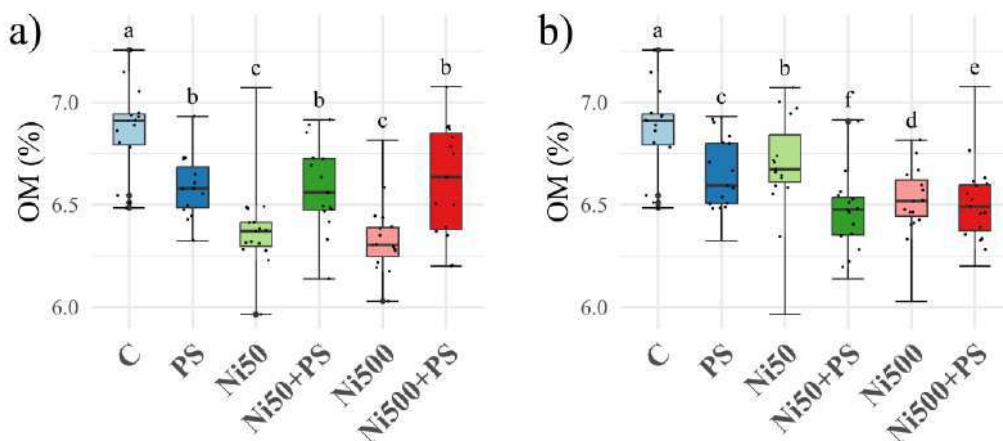


Slika 44. Kapacitet katjonske izmene u a) S i b) R uzorcima

Nasuprot tome, porast CEC u **Ni50+PS** je bio značajno niži. Umeren nivo Ni (**Ni50**) može dovesti do konkurencije između Ni^{2+} i drugih baznih katjona (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+}) za mesta na površini. Broj jona je u ovom slučaju nedovoljan da sva dostupna mesta za vezivanje na PS budu popunjena. Istovremeno, umeren stres biljke i mikroorganizama pri ovoj koncentraciji može dovesti do slabijeg oslobađanja egzudata i slabije humifikacije. Nedovoljno Ni^{2+} za popunjavanje dodatnih mesta za vezivanje uz kompeticiju i poremećaj u ravnoteži katjona, dovodi do toga da je ukupni porast CEC-a značajno manji. Analizom varijanse je ustanovljeno da uticaj biljke na promene u CEC vrednostima nije bio statistički značajan (Tabela P14-P15, Prilog). Prisustvo PS predstavljao je ključni faktor u oblikovanju kapaciteta katjonske izmene u zemljištu. Međutim, intenzitet odgovora zavisi od nivoa Ni i sposobnosti zemljišta da zadrži ravnotežu između različitih katjona. Time se potvrđuje da interakcije MP i metala nisu linearne, već zavise od složenih biohemijskih i fizičko-hemijskih procesa u zemljištu.

4.2.1.5. Sadržaj organske materije u zemljištu

Sadržaj OM u zemljištima je pokazao male oscilacije usled dodatka PS. Zemljišta **PS** i **Ni50+PS** imala su nešto niži sadržaj OM u odnosu na **C** i **Ni50** (–3,4% i –0,1%, redosledno), dok je **Ni500+PS** imao viši sadržaj OM u odnosu na **Ni500** za 2,0% (Slika 45). Značajnije razlike uočene su kao posledica prisustva biljke i dodatka Ni. Korenov sistem u zemljištu je doveo do sniženja sadržaja OM—uzorci **Ni50-R** sadržali su manje OM u odnosu na **Ni50-S** za 5,7%. Slično, **Ni500-R** ima je za 3,5% manje OM od **Ni500-S**. Prisustvo korena u ovom eksperimentu dovelo je do smanjenja OM, što se može objasniti intenzivnijom razgradnjom organske materije podstaknutom korenovim egzudatima, kao i većom potrošnjom ugljenika od strane mikroorganizama u rizosferi (Wang i dr., 2016). Slično, dodatak Ni-acetata je doveo do smanjenja OM za 4,8% u **Ni50** i 6,3% u **Ni500** u odnosu na **C**. Opaženo smanjenje može biti povezano sa interakcijama Ni^{2+} sa zajednicama mikroba i procesima razgradnje, pri čemu dolazi do promene dinamike razgradnje organske materije u zemljištu (Vischetti i dr., 2022).



Slika 45. Sadržaj organske materije u a) S i b) R uzorcima

Suprotno od očekivanog, PS u zemljištu je imao blag do zanemarljiv uticaj na promene u sadržaju OM u zemljištu. Analiza varijanse ukazala je da uticaj MP nije bio statistički značajan, za razliku od prisustva biljke i dodatka Ni (Tabela P16-P17, Prilog). Slični rezultati zabeleženi su od strane (Zhao i dr., 2023). Razlaganje MP i plastičnih međuproizvoda, kao potencijalnih izvora ugljenika, može direktno doprineti porastu rastvorenog organskog ugljenika — komponente organske materije (Wang i dr., 2022; P. Zhang i dr., 2023). Mikroplastika u zemljištu može dovesti do povećanja (L. Xu i dr., 2024) ili smanjenja (Dong i dr., 2021) sadržaja OM. Neslaganje u rezultatima je uslovljeno tipom zemljišta, veličinom, oblikom, dozom, tipom MP i periodom izloženosti (Wang i dr., 2022). Iako sam PS nije imao značajan efekat, kombinovani uticaj PS i Ni na sadržaj OM bio je statistički značajan (Tabela P17, Prilog), što sugeriše da PS u kombinaciji s Ni može modifikovati hemijske osobine zemljišta i potencijalno uticati na biodostupnost Ni i drugih metala za biljke.

4.2.1.6. Tekstura zemljišta

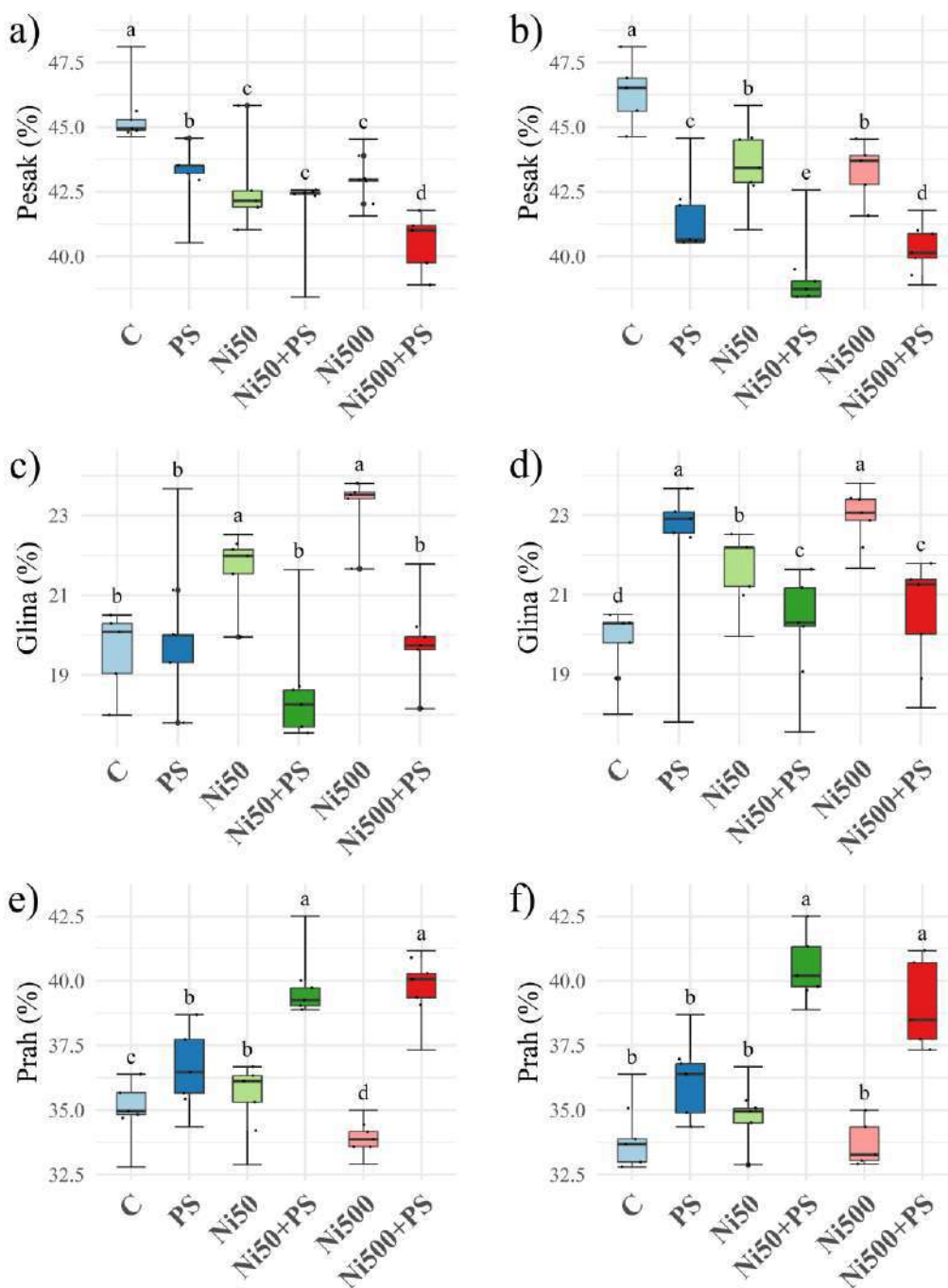
Posmatrani scenariji zagađenja statistički značajno su uticali na teksturu posmatranih zemljišta (Slika 46). Nakon dospevanja u zemljište, PS može interagovati sa česticama zemljišta, formirajući nove mikro-agregate time modifikujući opštu raspodelu peska, gline i praha (Guo i dr., 2022). Tekstura je fizička veličina zemljišta i odraz karakteristika geoloških materijala. Kao takva, verovalo se da ne može biti promenjena pod uticajem zagađenja mikroplastikom (Chia i dr., 2022). Uprkos tome, nove studije su pokazale da mikroplastika, u zavisnosti od oblika i koncentracije, može značajno menjati agregaciju, poroznost i hidraulička svojstva zemljišta, čime posredno utiče i na njegovu teksturu (G. S. Zhang i dr., 2019; Z. Wang i dr., 2023).

Udeo peska u tretmanima **PS**, **Ni50+PS** i **Ni500+PS** smanjen je za 7,4%, 5,8% i 6,4% u odnosu na odgovarajuće grupe bez MP (**C**, **Ni50** i **Ni500**). Izraženiji efekti primećeni su u tretmanima s biljkom — dodatak PS je doveo do smanjenja sadržaja peska za 11,2%, 11,0% i 7,0% u **PS-R**, **Ni50+PS-R** i **Ni500+PS-R** u poređenju s tretmanima **PS-R**, **Ni50-R** i **Ni500-R**. Taj uticaj je bio nešto niži u **PS-S**, **Ni50+PS-S** i **Ni500+PS-S** (3,5%, 0,6% i 5,7%, redosledno). Ovi rezultati ukazuju da prisustvo korena intenzivira efekte PS na teksturu zemljišta, verovatno usled interakcije između MP, supstanici koje koren luči u rizosferu i agregacije čestica. Smanjenje udela peska u tretmanima MP bilo je praćeno proporcionalnim povećanjem udela gline i praha, što sugeriše da dodatak PS modifikuje raspodelu čestica i utiče na finu teksturu zemljišta.

Sadržaj praha je povećan za 5,3%, 13,9% i 16,8% za iste tretmane redosledno. Prethodno je takođe ustanovljeno da 1% PS dodat u zemljište može interagovati s frakcijom mikro-agregata u zemljištu i time menjati udeo gline i praha (Bashir i dr., 2024). Ove promene su takođe bile izraženije u rizosfernom zemljištu—**PS-R** je sadržao za 6,5% više praha od **C-R**, dok je udeo praha u **PS-S** bio za 4,2% viši od **C-S**, a **Ni50+PS-R** i **Ni50+PS-S**—17,7% i 10,2%, redosledno, u odnosu na **Ni50-R** i **Ni50-S**. Pri većim koncentracijama Ni, dolazi do promene u ovom trendu. **Ni500+PS-R** i **Ni500+PS-S** sadržali su 15,9% i 17,7% više praha naspram zemljišta sa 500 mg kg⁻¹ Ni i bez MP, što sugeriše da uticaj biljke pri ekstremnim koncentracijama Ni biva potisnut.

Smer dejstva MP na udeo gline u zemljištu zavisio je od koncentracije Ni. Zemljište **PS** je u proseku sadržalo 7,7% manje gline od **C**, a **Ni50+PS** i **Ni500+PS** manje za 11,0% i 13,0% u odnosu na **Ni50** i **Ni500**, što je u skladu s rezultatima nedavnog istraživanja koja su pokazala da MP veličine 200 μm u zemljištu nakon 6 meseci smanjuje udeo gline i praha (Q. Zhang i dr., 2023). Ustanovljeno je i da manje čestice MP više utiču na agregaciju čestica zemljišta, te izazivaju i veće razlike u raspodeli agregata (Zhang i Liu, 2018). U tretmanima bez biljke je ovo smanjenje bilo izraženije (Slika 46). Sva tri posmatrana faktora u eksperimentu (PS, Ni i biljka) su dovodila do statistički značajnih razlika (Tabela P18-P23, Prilog).

U dostupnoj literaturi i dalje postoje značajne praznine u eksperimentalnim dokazima o povezanosti MP i promene teksture zemljišta, što ukazuje na potrebu za daljim sistematičnim istraživanjima u ovoj oblasti.



Slika 46. Sadržaj peska u a) uzorcima S i b) R, gline u c) S i d) R i praha u e) S i f) R

Iako je generalno klasifikacija zemljišta ostala nepromenjena, čak i male promene u teksturi mogu dovesti do povećanja zastupljenosti finih frakcija što dalje može imati direktne posledice po zadržavanje i mobilnost metala, budući da glina i prah predstavljaju glavne adsorpcione površine u zemljištu. Na taj način, modifikacija teksture uslovljena prisustvom MP potencijalno utiče i na biodostupnost elemenata u zemljištu.

4.2.2. Uticaj mikroplastike na distribuciju i mobilnost elemenata u zemljištu

Prisustvo MP u zemljištu može direktno ili indirektno uticati na promene u mobilnosti i biodostupnosti hranljivih materija, ali i drugih zagađujućih supstanci, kao što su potencijalno toksični elementi. Akumulacija zagađujućih supstanci i deficit hranljivih materija direktno oblikuju metabolizam biljke, čime predstavljaju i ozbiljan rizik po lanac ishrane i zdravlje ljudi (Kumar i dr., 2022). U tom kontekstu, određivanje sadržaja i mobilnosti Ni, makronutrijenata i potencijalno toksičnih elemenata predstavlja važan korak ka sagledavanju posledica zagađenja.

4.2.2.1. Raspodela nikla u frakcijama po BCR metodi

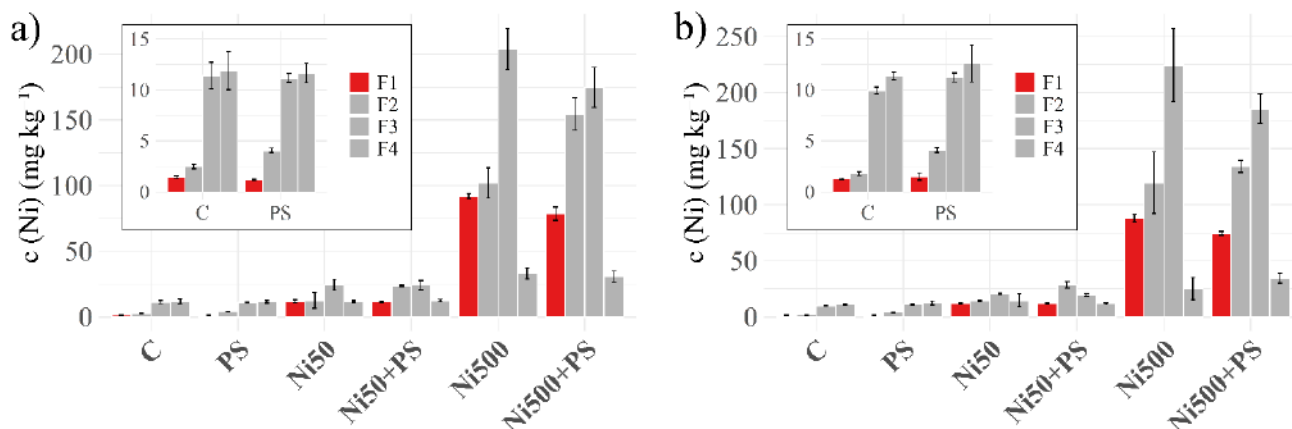
Sekvencijalna ekstrakcija prema BCR metodi omogućava detaljan uvid u raspodelu elemenata između različitih zemljišnih faza, pri čemu se dobijaju informacije o njihovoj potencijalnoj mobilnosti i biodostupnosti (Ali i dr., 2024). Svaka od frakcija (izmenjiva, reducibilna, oksidabilna i rezidualna) odražava različite oblike vezivanja elemenata, koji zavise od osobina zemljišta, prisustva biljaka, kao i uticaja dodatih zagađivača poput MP. Interakcije između MP i Ni modifikuju raspodelu u okviru ovih faza, budući da promene u vezivanju direktno utiču na biodostupnost, a samim tim i potencijalnu toksičnost i rizik od prenosa kroz lanac ishrane.

4.2.2.1.1. Izmenjiva (vodo- i kiselo- rastvorna) frakcija

Izmenjiva frakcija (prva faza BCR ekstrakcije – F1) obuhvata elemente koji su najslabije vezani u zemljištu i stoga se najlakše oslobađaju u životnu sredinu. Prisutni su na površini koloida zemljišta ili slabo adsorbovani na čestice, pa njihova mobilnost zavisi od promena u pH i jonskoj jačini zemljišnog rastvora (Ali i dr., 2024). Iz tog razloga, smatraju se najdostupnijim za usvajanje od strane biljaka i mikroorganizama (Jiang i dr., 2024a). Visoke koncentracije elemenata u izmenjivoj frakciji ukazuju na veću mobilnost, a time i veći potencijal za prenos kroz sistem zemljište-biljka.

Očekivano, koncentracija Ni u izmenjivoj frakciji je zavisila u najvećoj meri od dodate koncentracije Ni (Slika 47). Tretmani **C** i **PS** su u sadržali najniže koncentracije — 1,44 i 1,20 mg kg⁻¹ u proseku, redosledno. U zemljištima **Ni50** i **Ni50+PS** izmereno je 12,01 i 11,49 mg kg⁻¹, dok su najviše koncentracije zabeležene u uzorcima **Ni500** i **Ni500+PS** — 92,19 i 78,62 mg kg⁻¹. Dodati Ni predstavljao je glavni faktor koji je određivao koncentraciju u izmenjivoj frakciji, dok je prisustvo PS modifikovalo ovaj odnos. Polistiren u zemljištu doveo je do značajnih razlika između odgovarajućih tretmana sa i bez MP (Tabela P24-P25, Prilog). Najizraženiji uticaj je uočen u kontrolnom zemljištu, gde je dodatak PS doveo do smanjenja koncentracije Ni u izmenjivoj fazi za 26,9%, što se može objasniti niskom početnom koncentracijom mobilnog Ni, kao i adsorpcijom jona na površinu čestica PS i njihovom preraspodelom u stabilnije frakcije. Do smanjenja je došlo i

u zemljištu **Ni50+PS** (6,9%). Nasuprot tome, u **Ni500+PS**, došlo je do porasta izmenjivog Ni za 5,0%, potencijalno usled poremećaja ravnoteže sorpcionih procesa i oslobađanja dela metala u mobilniju formu. Suprotno od ovih podataka, pojedine prethodne studije objavile su da MP podstiče transformaciju metala iz slabo dostupnih faza u izmenjivu (F1) frakciju u zagađenim zemljištima (Wen i dr., 2022; Guo i dr., 2023; Liu i dr., 2025). S druge strane, ustanovljeno je da MP na bazi poliuretana (PU) dovodi do smanjenja udela F1 za Cd, Cu, Pb i Zn (Wen i dr., 2022; Yu i dr., 2023). U tom kontekstu, različiti tipovi mikroplastike mogu dovesti do različitih obrazaca raspodele elemenata u zemljištu.



Slika 47. Sadržaj Ni u izmenjivoj fazi (mg kg^{-1}) u različito tretiranom a) zemljištu bez biljke i b) zemljištu sa biljkom

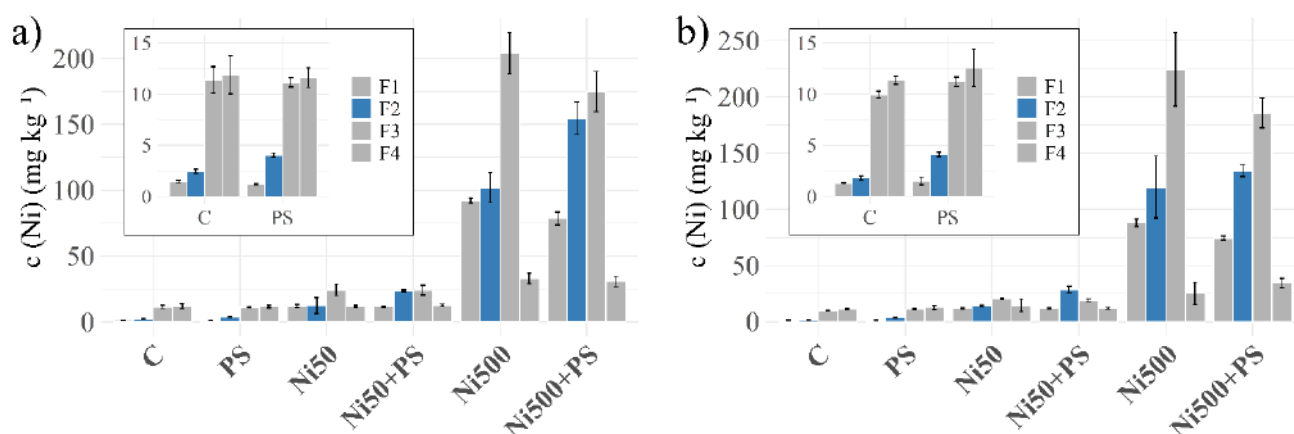
Uticaj prisustva biljke je takođe bio statistički značajan i dominantan u kontrolnom zemljištu – dodatak PS u C-S uzorke doveo je do smanjenja izmenjivog Ni za 20,6%, dok je u C-R uzorcima primećen porast za 15,3%. Sličan trend, ali sa blažim efektom uočen je u **Ni50+PS-S** (–4,5%) i **Ni50+PS-R** (3,6%), dok je uticaj u tretmanima **Ni500+PS-S** i **Ni500+PS-R** bio inhibirajući u obe grupe: –17,2% i –18,0%, redosledno. Stoga, uticaj PS na promene u izmenjivoj frakciji zemljišta zavisi od stepena kontaminacije i interakcije sa matriksom zemljišta, pri čemu interakcije između korena, PS i zemljišta mogu dodatno usmeravati redistribuciju Ni.

4.2.2.1.2. Reducibilna frakcija

Za razliku od izmenjive frakcije, koja obuhvata metal(oid)e najslabije vezane u zemljištu, reducibilna frakcija – F2, se odnosi na metal(oid)e vezane za Fe-Mn okside. Iako Fe-Mn oksidi predstavljaju važan sorpciono-retencioni sistem u zemljištu, vezivna mesta na površini istih su termodinamički nestabilna i podložna rastvaranju u uslovima redukcije (Ali i dr., 2024). Iz tog razloga, metal(oid)i u ovoj frakciji se ne smatraju odmah dostupnim, ali imaju potencijal da postanu raspoloživi usled promena redoks uslova u zemljištu.

Koncentracija Ni u F2 varirala je shodno inicijalno dodatom sadržaju Ni, od 2,48 do 154,52 mg kg^{-1} , pri čemu su najniže koncentracije izmerene u tretmanima **C** i **PS**, a najviše u **Ni500** i

Ni500+PS (Slika 48). Dodatak PS je doveo do značajnog povećanja udela reducibilne frakcije u obe grupe uzoraka (S i R) i pri svim koncentracijama Ni (Tabela P26-P27, Prilog). U tretmanima **PS-S** i **PS-R**, koncentracija Ni u F2 je povećana za 39,0% i 56,1%, redosledno. Slično tome, **Ni50+PS-S** i **Ni50+PS-R** sadržali su 47,8% i 50,4% više Ni u F2 u odnosu na **Ni50-S** i **Ni50-R**, dok koncentracija Ni u **Ni500+PS-S** i **Ni500+PS-R** bila veća od iste u **Ni500-S** i **Ni500-R** za 34,0% i 10,9%. Značajan uticaj MP na reducibilnu frakciju zabeležen je i u prethodnim studijama. Dodatak 1% polietilena (PE) značajno je povećao sadržaj Pb u reducibilnoj fazi (Yu i dr., 2023), dok je koncentracija Cu u F2 je povećana pod uticajem dodatka PE (M. Li i dr., 2021). Isto tako, u drugoj studiji polietilen niske gustine (LDPE) je doveo do značajnog povećanja F2 za Cd (24,0 – 29,4 %), Cu (25,7 – 34,9 %), Pb (74,3 – 81,1 %) i Zn (28,8 – 34,2 %) (Wen i dr., 2022). Nasuprot tome, smanjenje koncentracije Ni u reducibilnoj frakciji je uočeno u prisustvu PE u zemljištu (Li i dr., 2021), što potvrđuje da MP može značajno modifikovati raspodelu Ni u reducibilnoj fazi, pri čemu efekat zavisi od tipa i koncentracije MP, kao i od početnog nivoa kontaminacije.

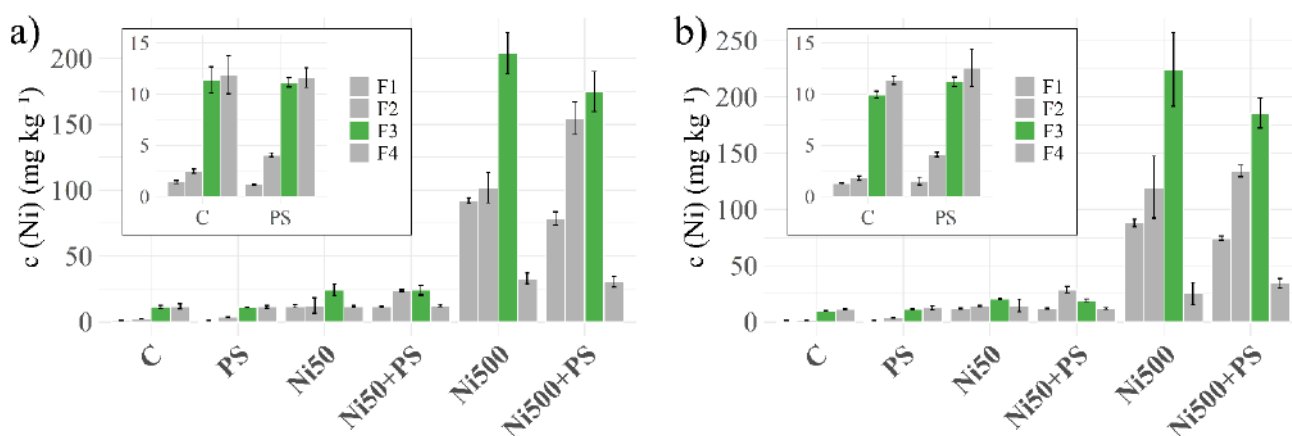


Slika 48. Sadržaj Ni u reducibilnoj fazi (mg kg^{-1}) u a) S uzorcima i b) R uzorcima

U skladu s tim, i uticaj prisustva biljke se menjao s promenom polazne koncentracije Ni. Tretman **C-R** je sadržao za 27,8% više Ni u F2 od **C-S**, dok je razlika između **PS-R** i **PS-S** bila svega 0,02%. U tretmanima **Ni50-R** i **Ni50+PS-R** zabeleženo je za 1,7% i 4,8% više Ni u F2, u poređenju sa **Ni50-S** i **Ni50+PS-S**. S druge strane, koncentracija Ni u reducibilnoj fazi u uzorcima **Ni500-R** je bila za 17,8% manja od koncentracije u **Ni500-S**, dok je kod uzoraka sa PS primećen suprotan efekat — **Ni500+PS-R** je u F2 sadržao 20,2% više Ni u odnosu na **Ni500+PS-S**. Razlike u udelu reducibilne frakcije između zemljišta sa i bez biljke sugerišu da MP u rizosferi može menjati mikrookruženje regulišući metaboličke aktivnosti biljaka i mikroorganizama, i tako diferencijalno uticati na redistribuciju Ni u zavisnosti od nivoa kontaminacije. Ovakve promene mogu dodatno stimulisati transformaciju metala iz rezidualnih u biodostupne oblike (Huang i dr., 2024).

4.2.2.1.3. Oksidabilna frakcija

Oksidabilna frakcija – F3 obuhvata elemente vezane za organsku materiju i sulfidne minerale, koji se mogu osloboditi usled oksidacionih procesa (Ali i dr., 2024). Ova frakcija je od posebnog značaja jer promene u redoks uslovima u zemljištu, uzrokovane aktivnošću biljaka, mikroorganizama ili antropogenim faktorima, mogu dovesti do mobilizacije elemenata. Iako se elementi u F3 generalno smatraju manje dostupnim u poređenju sa izmenjivom i reducibilnom fazom, destabilizacija organske materije ili sulfida može znatno povećati njihov rizik po životnu sredinu (B. Liu i dr., 2023). U tom pogledu, interakcije MP i Ni mogu dodatno uticati na redistribuciju u ovoj fazi, menjajući potencijalnu mobilnost PTE.



Slika 49. Sadržaj Ni u oksidabilnoj fazi (mg kg⁻¹) u a) S uzorcima i b) R uzorcima

Opseg koncentracija Ni u F3 bio 11,17 – 204,11 mg kg⁻¹ u S grupi uzoraka, i 9,96 – 224,63 mg kg⁻¹ u R uzorcima (Slika 49), što je ovu fazu činilo najzastupljenijom u celokupnom toku BCR ekstrakcije u svim ispitivanim tretmanima. Uticaj biljke je bio najizraženiji u zemljištu s nižom koncentracijom Ni. Prisustvo korena u zemljištu dovelo je do pada koncentracije Ni u F3 za 12,7% u C-R, 17,1% u Ni50-R i 19,8% u Ni50+PS-R. Budući da se treća faza može smatrati potencijalno dostupnom za biljke, uočeno smanjenje sadržaja Ni može biti posledica usvajanja od strane biljke. Pri visokim inicijalnim koncentracijama Ni (Ni500 i Ni500+PS) došlo je do povećanja udela F3, što može ukazivati da je biljka u uslovima stresa smanjila unos dostupnog Ni. Takođe, korenovi egzudati i aktivnost rizosfernih mikroba su dodatno povećali rastvorljivost Ni vezanog za OM i sulfide u zemljištu (Wang i dr., 2016). Uprkos ovim razlikama, rezultati analize varijanse ukazali su da uticaj biljke na F3 nije statistički značajan, za razliku od dodatka Ni i PS (Tabela P28-P29, Prilog).

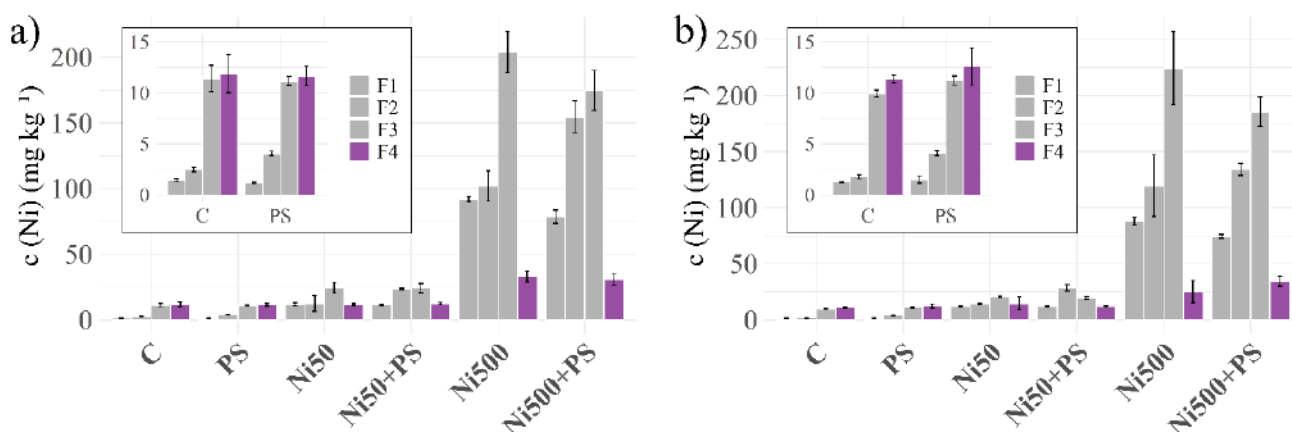
Dodatak MP je doveo do značajnog smanjenja koncentracija Ni u oksidabilnoj fazi u PS-S (–2,2%), Ni50+PS (–2,1% i –5,5% za S i R, redosledno) i Ni500+PS (–16,7% za S i –20,9% za R uzorke) (Slika 48). Odstupanje je uočeno u PS-R, gde je sadržaj u F3 povećan za 11,2%. Uzrok ovome može biti prisustvo čestica PS na površini korena, što u uslovima izuzetno niskih početnih koncentracija Ni dovodi do znatno smanjenog usvajanja, i samim tim povećanja dostupnog Ni. Pad udela oksidabilne faze primećen je i u prethodnim studijama. Sadržaj Ni i Cu u oksidabilnoj fazi je

opao nakon dodatka PE u zemljište (Wen i dr., 2022), dok je udeo F3 u distribuciji Cd povećan nakon kontaminacije zemljišta ovim tipom MP (Q.-Y. Wang i dr., 2024). Suprotni rezultati sugerišu da veza između MP i PTE složena i zavisi od tipa i koncentracije oba zagađivača.

4.2.2.1.4. Rezidualna frakcija

Rezidualna frakcija – F4, predstavlja elemente čvrsto vezane u kristalnoj strukturi primarnih i sekundarnih minerala, zbog čega se smatra najmanje mobilnom i ekotoksično značajnom u poređenju sa ostalim frakcijama (Ali i dr., 2024). Oslobođanje PTE iz ove frakcije zahteva intenzivne geološke ili hemijske procese, poput dugotrajne vremenske degradacije ili jakih kiselih uslova. Zbog svoje stabilnosti, F4 se često koristi kao indikator prirodne geogenetske pozadine metala u zemljištu, dok se njen udeo u poređenju sa drugim frakcijama uzima kao pokazatelj potencijalne mobilnosti i dostupnosti PTE (B. Liu i dr., 2023).

Sadržaj Ni u rezidualnoj frakciji je u zemljištima bez biljke varirao od 11,64 mg kg⁻¹ (**PS-S**) do 33,07 mg kg⁻¹ (**Ni500-S**), dok je opseg u R uzorcima bio 11,36 mg kg⁻¹ (**C-R**) – 34,60 mg kg⁻¹ (**Ni500+PS-R**) (Slika 50). Udeo rezidualne faze je bio obrnuto proporcionalan inicijalnom dodatku Ni u R grupi uzoraka. Kontrolna zemljišta i zemljišta tretirana samo mikroplastikom (**C-R** i **PS-R**) sadržala su 46,6% i 42,8% Ni u rezidualnoj fazi, dok je trend u uzorcima bez biljke bio obrnut — udeo F4 u **Ni500-S** i **Ni500+PS-S** bio 33,1% i 30,8%. Niži udeo rezidualne frakcije pri višim inicijalnim koncentracijama Ni ukazuje na to da je deo PTE mobilisan u nestabilnije forme, što može biti posledica zasićenja mineralne matrice i promene uslova u rizosferi. S tim u vezi, i dodatak PS je doveo do različitih efekata na sadržaj Ni u F4 u S i R zemljištima (Tabele P30-P31, Prilog).



Slika 50. Sadržaj Ni u rezidualnoj fazi (mg kg⁻¹) u a) S uzorcima i b) R uzorcima

U tretmanima **PS-S**, **Ni50+PS-R** i **Ni500+PS-S** PS je smanjio sadržaj Ni u F4 za 2,4%, 22,8% i 7,4%, redosledno, dok je u **PS-R**, **Ni50+PS-S** i **Ni500+PS-R** povećao isti za 9,8%, 5,5% i 27,0%. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da smer i stepen uticaja MP zavisi od prisustva biljke i nivoa zagađenja. Različiti efekti MP su primećeni i u okviru prethodnih studija. Polietilen je u

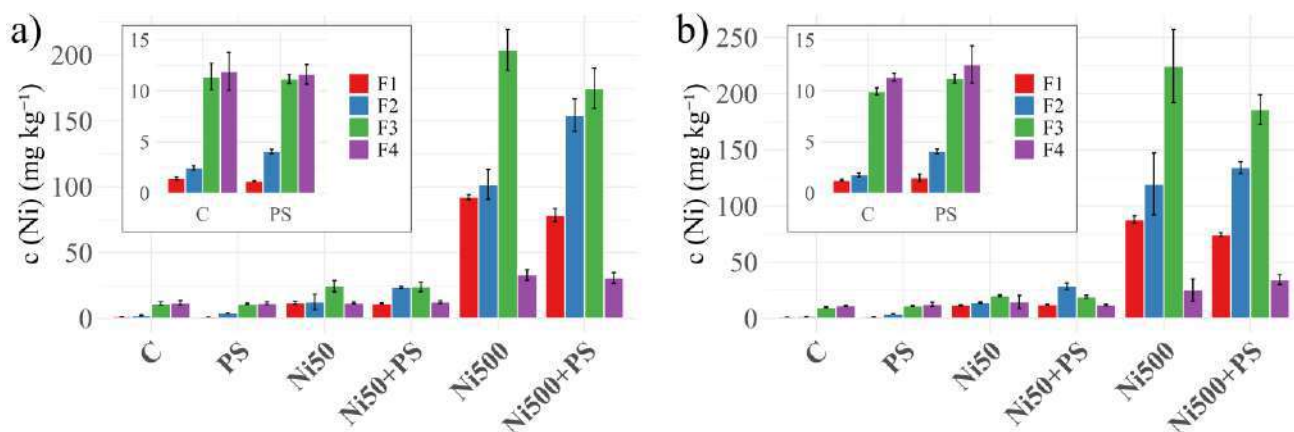
zemljištu smanjio udeo F4 za Cu i Ni (Wen i dr., 2022), dok su rezidualne frakcije Cr, Cu i Zn značajno povećane dodatkom MP na bazi polietilentereftalata (PET) (Tang i dr., 2024), što potvrđuje da interakcije između tipa MP i stepena kontaminacije imaju presudan značaj u određivanju ponašanja PTE u rezidualnoj frakciji.

4.2.2.2. Promene biodostupnosti nikla u zemljištu

Uopšteno posmatrano, F1 frakcija (izmenljiva) se smatra najpristupačnijom za usvajanje od strane biljaka, F2 frakcija (redukciona, slabo vezana za Fe-Mn okside) može biti delimično usvojena, dok su metali(loidi) vezani za F3 frakciju (oksidaciona, organski vezana) teško dostupni za apsorpciju (Jiang i dr., 2024). Shodno tome, zbir F1 i F2 frakcija označava slabo vezane oblike metal(oid)a i može se smatrati bio-dostupnim sadržajem Ni u zemljištu (Jiang i dr., 2024). Dodatak Ni značajno je povećao biodostupnost (F1+F2) u oba tipa tretmana (S i R) (Slika 51). Dostupni Ni u tretmanima **Ni50** i **Ni500** bio je u proseku 8, odnosno 67 puta viši u poređenju sa kontrolom (**C**). Pored toga, dodatak PS u zemljište podstakao je migraciju Ni u biodostupne forme, čime je direktno povećana toksičnost za organizme u zemljištu. Iako je efekat bio manje izražen u poređenju sa tretmanima samo niklom, uticaj PS na dostupnost Ni pokazao se statistički značajnim (Tabele 6 i 7). Biodostupnost nikla u prisustvu PS povećana je do 81,2% u poređenju sa odgovarajućim tretmanima bez MP. Najveći porast zabeležen je u **PS-S**, zatim u **Ni50+PS-S** (+57,1%), **Ni50+PS-R** (+46,5%) i **PS-R** (+34,5%) (Slika 52). Povećana dostupnost obično dovodi do intenzivnijeg usvajanja od strane zemljišnih organizama, pa se razlike između S i R tretmana mogu objasniti upravo pojačanim usvajanjem nikla od strane biljaka.

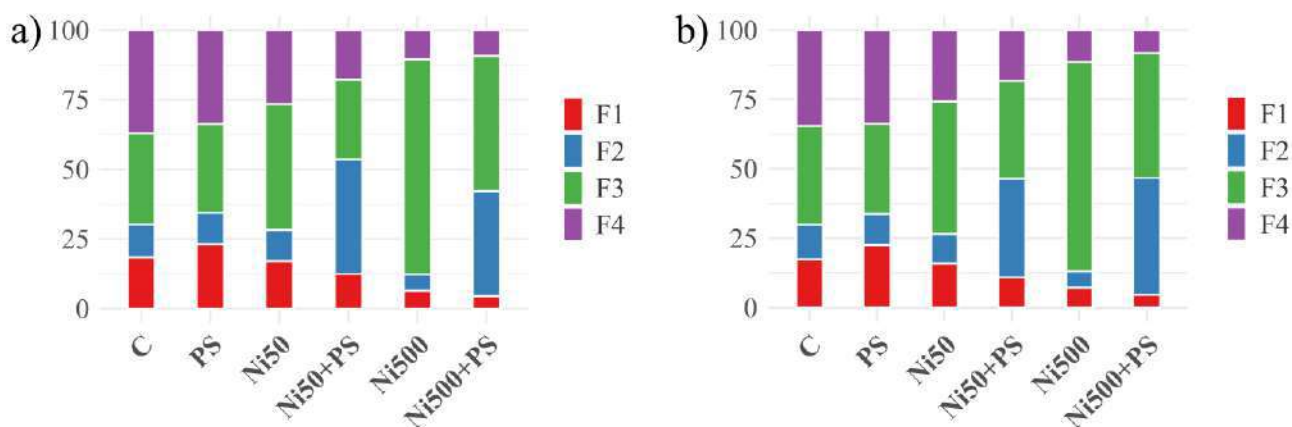
Kombinovani tretman polistirenom i niklom ispoljilo je snažniji uticaj u poređenju sa pojedinačnim tretmanima. Mikroplastika može biti u kompeticiji s mineralima zemljišta u procesu adsorpcije metala, pri čemu niža adsorpciona sposobnost MP može dovesti do tzv. „efekta razblaženja“ (Gong i dr., 2024). Ovaj fenomen može smanjiti kapacitet zemljišta za vezivanje elemenata i istovremeno povećati stepen njihove desorpcije, čime se povećava njihova biodostupnost. Shodno tome, koegzistencija MP i Ni potencijalno dovodi do oslobađanja Ni sa vezivnih mesta i slabljenja njihove retencije u zemljištu (Zhang i dr., 2024). Faktori mobilnosti (MF) (Tabela P32, Prilog) bili su viši u zemljištima tretiranim PS u svim ispitivanim grupama tretmana, što ukazuje na povećanu mobilnost Ni u uslovima zagađenja PS. Ipak, čini se da je PS imao najveći uticaj u zemljištima sa umerenim sadržajem Ni.

Dodatak polistirena povećao je MF u kontrolnom zemljištu sa 13,6% (**C**) na 18,9% (**PS**), dok je u zemljištu sa 50 mg kg⁻¹ Ni vrednost MF porasla sa 41,5% (**Ni50**) na 52,6% (**Ni50+PS**). Povećanje MF usled dodatka PS u tretmanima sa 500 mg kg⁻¹ Ni iznosilo je od 44,5% (**Ni500**) do 50,9% (**Ni500+PS**), što ukazuje da u visoko kontaminiranim zemljištima efekti PS mogu biti ublaženi. Ovi rezultati su u skladu sa studijom (Huang i dr., 2024), gde je dodatak PS rizosferskim sedimentima takođe povećao potencijalno biodostupan Ni (EDTA-ekstrahovan).



Slika 51. Raspona Ni po BCR fazama (mg kg^{-1}) u a) S uzorcima i b) R uzorcima

Ipak, dostupna literatura ukazuje na postojanje kontradiktornih rezultata. Tako je interakcija PS nanoplastike i Cd u zemljištu dovela do smanjenja biodostupnosti Cd za 12,6% (X. Li i dr., 2024), dok u Cd-kontaminiranom zemljištu sa „oštećenim“ (starenjem izmenjenim) PS nisu zabeleženi značajni efekti na dostupnost Cd (X.-C. Chen i dr., 2024). Pored toga, u zemljištu kontaminiranom bakrom, primena 1% PS smanjila je oslobađanje Cd (Bashir i dr., 2024).



Slika 52. Raspona Ni po BCR fazama (%) u a) S uzorcima i b) R uzorcima

Različiti podaci sugerišu da pravac i intenzitet uticaja MP zavise prvenstveno od njihove koncentracije, tipa i specifičnih interakcija sa PTE i matriksom zemljišta. Prisustvo PS značajno je povećalo biodostupnost i mobilnost Ni, posebno u zemljištima sa umerenim stepenom kontaminacije. Ovakav efekat proizlazi iz kompeticije MP i mineralnih čestica zemljišta za vezivna mesta, što dovodi do smanjene retencije i lakšeg oslobađanja metala. Kombinovani tretmani PS i Ni pokazali su izraženiji uticaj od pojedinačnih, naglašavajući kompleksnost interakcija MP i metala.

Tabela 6. Rezultati analize varijanse za uticaj Ni, PS i prisustva biljke za biodostupnu frakciju Ni (F1+F2) za različite tretmane zemljišta

	Ni	PS	Biljka	Ni+PS	Ni+Biljka	PS+Biljka	Ni+PS+Biljka
<i>p vrednost</i>	0.0000	0.0000	0.6920	0.0000	0.087913	0.0009	0.0000
	***	***	ns	***	ns	***	***

*ns — bez statistički značajne razlike, * — <0.05, ** — <0.01, *** — <0.001

Tabela 7. Tukijev HSD post-hoc test za biodostupnu frakciju Ni (F1+F2) za različite tretmane zemljišta

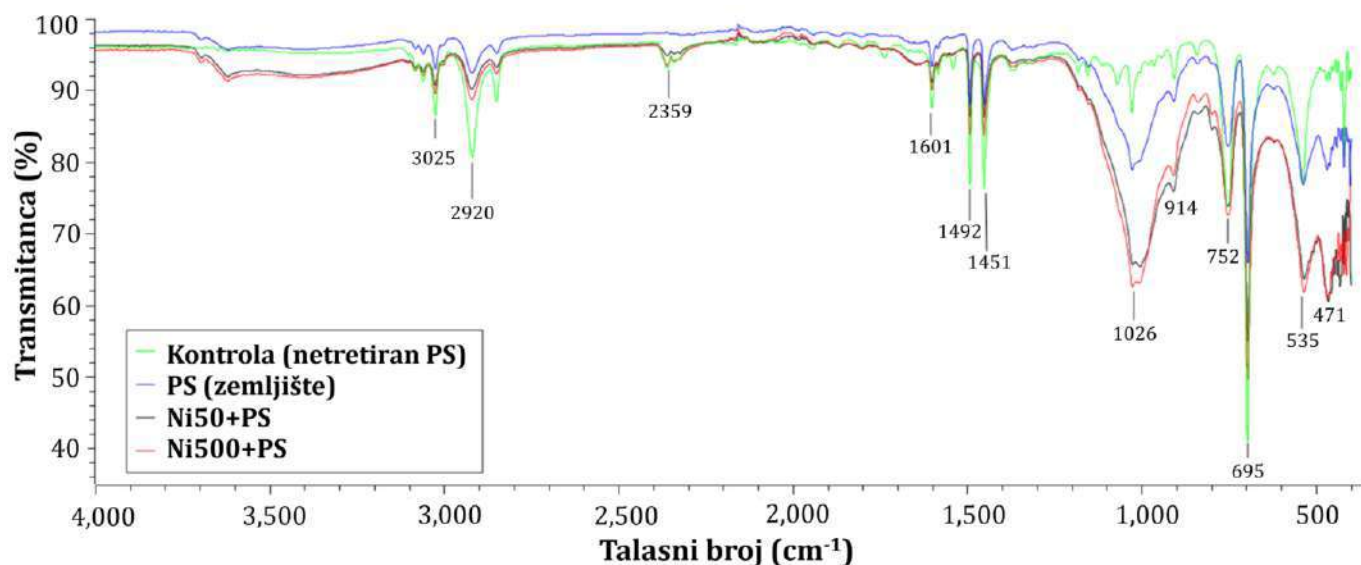
	C-S	C-S+P	Ni50-S	Ni50-S+P	PS-S	PS-S+P	Ni50+PS-S	Ni50+PS-S+P	Ni500-S	Ni500-S+P	Ni500+PS-S	Ni500+PS-S+P
C-S		ns	ns	ns	***	***	***	***	***	***	***	***
C-S+P	1,000000		ns	ns	***	***	***	***	***	***	***	***
Ni50-S	1,000000	0.999993		ns	***	***	***	***	***	***	***	***
Ni50-S+P	1,000000	0.999969	1,000000		***	***	***	***	***	***	***	***
PS-S	0.000027	0.000020	0.000078	0.000112		ns	ns	**	***	***	***	***
PS-S+P	0.000019	0.000018	0.000025	0.000030	1,000000		ns	**	***	***	***	***
Ni50+PS-S	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.204268	0.430772		ns	***	***	***	***
Ni50+PS-S+P	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.001931	0.008750	0.961425		***	***	***	***
Ni500-S	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018		*	***	**
Ni500-S+P	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.024910		***	ns
Ni500+PS-S	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018		***
Ni500+PS-S+P	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.009012	1,000000	0.000018	

*ns — bez statistički značajne razlike, * — <0.05, ** — <0.01, *** — <0.001

4.2.2.3. Hemijska karakterizacija površine polistirena u različitim tretmanima

Različite reakcije i kontradiktorni rezultati su do sada zabeleženi u pogledu odnosa između MP, metala(loida) i zemljišta. Ovo može biti posledica više faktora, uključujući osobine zemljišta, tipove i koncentracije MP i elemenata, kao i oblik i veličinu čestica MP, dok površinsko naelektrisanje MP i prisustvo reaktivnih grupa mogu imati posebno značajnu ulogu.

Infracrveni spektar netretiranog polistirena (Kontrola, Slika 53) pokazuje karakteristične pikove na 3025 cm^{-1} usled vibracije aromatskih C-H veza, 2920 cm^{-1} pripisan simetričnoj i asimetričnoj vibraciji $-\text{CH}_2$, 1601 cm^{-1} , 1492 cm^{-1} i 1451 cm^{-1} koje predstavljaju apsorpciju vibracije aromatskih C=C veza, 1026 cm^{-1} – vibracija savijanja C-H prstena u ravni, i 752 cm^{-1} , 695 cm^{-1} i 535 cm^{-1} odgovaraju vibracijama savijanja C-H van ravni (Bhutto i dr., 2003). Karakteristični opsezi u zemljištu ukazuju na vibraciju savijanja -OH (3696 cm^{-1}), Al-OH vibraciju (3620 i 914 cm^{-1}), Si-O-Si vibraciju (1033 cm^{-1}), oscilaciju $-\text{CH}_2$ (694 cm^{-1}) i Fe-O vibraciju (471 i 535 cm^{-1}).



Slika 53. ATR-FTIR spektar PS iz različitih tretmana **PS**, **Ni50+PS**, i **Ni500+PS**

Uočene su izražene spektroskopske promene za PS iz kontrolnog zemljišta (PS, Slika 52), uključujući povećanje pikova vezanih za komponente zemljišta – 914 cm^{-1} (Al-O vibracija), 535 cm^{-1} i 471 cm^{-1} (Fe-O vibracije) – što ukazuje na formiranje interakcija PS–zemljište (Peng i dr., 2024). Značajno proširenje opsega na 1026 cm^{-1} , koji se preklapa sa vibracijom rastezanja Si-O-Si minerala zemljišta (1033 cm^{-1}), dodatno potvrđuje interakcije između PS i silikatnih struktura. Istovremeno, blago smanjenje intenziteta pikova polistirena na 1601 , 1492 i 1451 cm^{-1} , kao i 695 cm^{-1} , sugerise da su vibracije specifične za PS delimično maskirane slojem zemljišta. Starenje PS u zemljištu odvija se brzo (čak i u roku od jednog meseca), što utiče na strukturu površine i stvaranje reaktivnih grupa (Colpaert i dr., 2024). Posledično, površina PS u kombinaciji sa komponentama zemljišta može formirati mikrogelsku strukturu bogatu funkcionalnim grupama i potencijalnim vezivnim mestima za Ni (Xiao-Chen Chen i dr., 2024).

Dodatne spektralne promene postale su izraženije sa povećanjem koncentracije Ni. U spektrima PS iz zemljišta tretiranog različitim koncentracijama Ni (**Ni50+PS** i **Ni500+PS** tretmani), pik na 1026 cm^{-1} značajno je porastao, što ukazuje na interakcije između Ni i Si–O grupa mineralnih komponenti unutar PS–zemljišnih agregata. Povećan intenzitet Al–O vibracije na 914 cm^{-1} i pojačani dalekoj IR oblasti ($<650\text{ cm}^{-1}$, Fe–O/Mn–O vibracije) sugerišu vezivanje Ni sa oksidima Al, Fe i Mn. Ova zapažanja su u skladu sa redistribucijom Ni u F2 frakciju zemljišta (Deo 4.2.2.2.), koja predstavlja slabo vezane, reduktivne oblike koji doprinose mobilnosti Ni. Uočene spektralne promene potvrđuju da Ni prvenstveno interaguje sa mineralnim mestima koja sadrže kiseonik (Si–O, Al–O i Fe/Mn–O), što predstavlja glavni mehanizam vezivanja u sistemu.

Važno je napomenuti da male, ali konzistentne promene u pikovima specifičnim za PS ($1601, 1492, 1451$ i 695 cm^{-1}) u spektrima PS iz tretmana sa dodatkom Ni ukazuju da deo Ni takođe interaguje sa površinom PS. Ove promene se pripisuju π –metal interakcijama ili slabom elektrostatičkom vezivanju između Ni jona i aromatskih prstenova PS. Iako je ovo vezivanje manje, ono može izazvati konkurenciju između PS i zemljišta za dostupni Ni, što dovodi do redistribucije i smanjenja Ni vezanog za mineralna mesta. S obzirom na nižu adsorpcionu sposobnost PS, Ni vezan za PS se lakše desorbuje, stvarajući tzv. „efekat razblaženja“ koji povećava biodostupnost Ni (Ji i dr., 2025).

Pri izmerenim pH vrednostima zemljišta ($\text{pH} < 8$), Ni se javlja u više jonskih formi (Ni^{2+} , NiOH^+ , H_2NiO_2^+ , $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$). Pozitivno naelektrisani oblici Ni se pretežno vezuju za komponente zemljišta, ali mogu biti zamenjeni drugim katjonima (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) putem jonske izmene. Nasuprot tome, negativno naelektrisani oblici mogu biti izloženi elektrostatičkom odbijanju od površine PS bogate π –elektronima, što pospešuje migraciju Ni u rastvor zemljišta. Ovi kombinovani efekti dodatno doprinose povećanoj mobilnosti Ni.

Na kraju, veličina čestica MP takođe utiče na procese adsorpcije i desorpcije. Manje čestice imaju veći odnos površine i zapremine i jaču sposobnost vezivanja metal(oid)a, dok veće, poput onih korišćenih u ovoj studiji, mogu prekrivati aktivna mesta u zemljištu i smanjivati njihovu efektivnu vezivnu sposobnost. Iako ovaj efekat nije direktno vidljiv u FTIR spektrima, verovatno se javlja u realnim sistemima i doprinosi mobilnosti metala u zemljištima kontaminiranim MP na bazi polistirena.

4.2.2.4. Ostali potencijalno toksični elementi

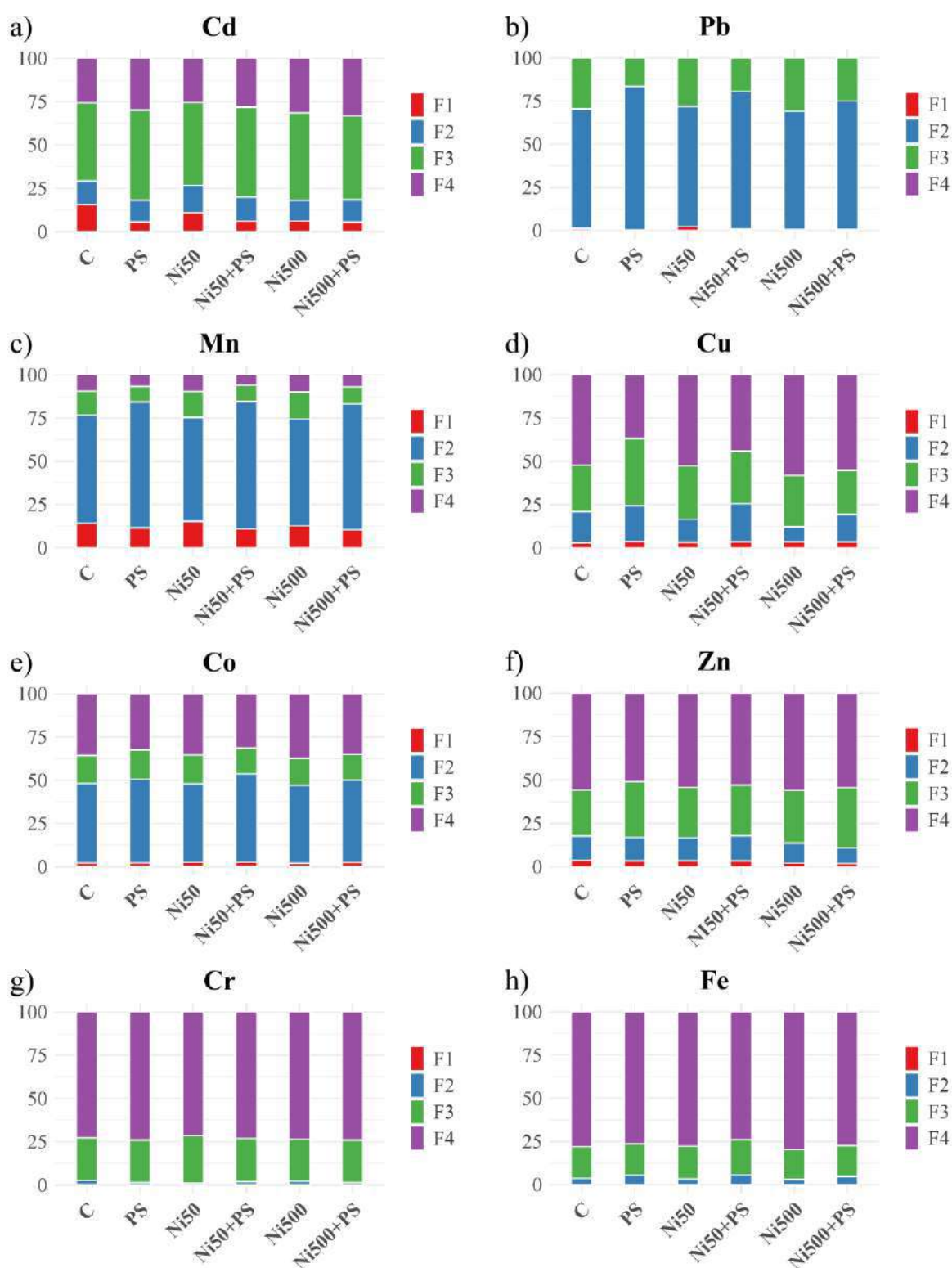
Brojne studije ukazuju da PS može stimulisati transformaciju metala u labilnije frakcije, povećavajući njihovu biodostupnost i potencijalni rizik za biljke i životnu sredinu (Wang i dr., 2025). Neki autori beleže suprotan efekat, tj. smanjenje udela mobilnih frakcija i jaču vezanost metala u stabilnijim oblicima, što vodi ka imobilizaciji i smanjenoj biodostupnosti (Zong i dr., 2021). Razlike upućuju da veza između MP i frakcionisanja metala zavisi od niza faktora, uključujući tip i koncentraciju metala, osobine zemljišta i interakcije sa drugim zagađivačima. Uticaj PS na raspodelu potencijalno toksičnih elemenata (Cd, Pb, Mn, Cu, Co, Zn, Cr, Fe) u zemljištu

ispostavio se izrazito kompleksnim i kontradiktornim. Primećeni su stimulativni, ali i inhibitorni efekti, a smer je zavisio od koncentracije Ni kao drugog zagađivača.

Dodatak PS je stimulisao transformaciju Cd iz izmenjive i reducibilne faze u oksidabilnu i rezidualnu (Slika 54). Izmenjiva faza se pokazala napodložnijom promenama usled dodatka PS. Koncentracija Cd u F1 je smanjena za 63,0% u **PS** u poređenju s kontrolom. Taj uticaj je slabio s porastom koncentracije Ni, te je Cd u F1 u uzorcima **Ni50+PS** bio manji za 44,8% u odnosu na **Ni50**, i za 10,2% u **Ni500+PS** u poređenju s **Ni500**. S druge strane, udeo F3 i F4 povećan je za 15,7% i 16,4%, redosledno. Polistiren u zemljištu predstavlja dodatni sorbent koji menja uslove u zemljištu (pH, redoks potencijal, konduktivitet, itd), što potencijalno može stimulirati imobilizaciju Cd i njegov prelazak iz labilnijih (F1, F2) u stabilnije frakcije (F3, F4). Kao rezultat toga, biodostupnost Cd (F1+F2) je smanjena za 37,6% u **PS**, 27,3% u **Ni50+PS** i 0,5% u **Ni500+PS**. Uočeni opadajući trend uslovljen povećanjem koncentracije Ni, može biti posledica kompeticije između Cd i Ni za vezivanje na površini čestica (uključujući i PS), što može smanjiti efekat redistribucije Cd. Do sada je ustanovljeno da PS može delovati stimulativno na transformaciju Cd u biodostupne frakcije u zemljištu (Zhao i dr., 2023; Colpaert i dr., 2024; Wang i dr., 2025), smanjiti je (Zong i dr., 2021; X. Li i dr., 2024), ili biti bez značajnijeg efekta (Xiao-Chen Chen i dr., 2024). Može se zaključiti da dodatak PS može značajno modifikovati raspodelu Cd u zemljištu, pri čemu intenzitet ovog efekta zavisi od konkurencije sa drugim PTE, što objašnjava heterogenost rezultata prethodnih istraživanja.

U kontrolnom zemljištu, Pb je primarno bilo zastupljeno u reducibilnoj fazi (F2) — u proseku oko 70% (Slika 54), a s dodatkom PS, taj udeo je povećan za 13,7%. Sa porastom koncentracije Ni, porast F2 je ublažen, te je u **Ni50+PS** bio veći od **Ni50** za 10,1%, a 5,9% u **Ni500+PS** u poređenju s **Ni500**. Slični rezultati objavljeni su u okviru prethodnog istraživanja, gde je reducibilno Pb povećano za 6–12% u prisustvu PS (Gaobin Chen i dr., 2024). S druge strane, sadržaj Pb je opadao u oksidabilnoj fazi (F3) s dodatkom PS — udeo F3 u PS je smanjen za 13,0%, u **Ni50+PS** za 8,7% i **Ni500+PS** za 5,9%. Transformacija Pb iz slabo dostupne F3 u mobilnu F2 frakciju dovela je do povećanja biodostupnosti Pb u zemljištu. Ovo potvrđuje da prisustvo PS podstiče povećanje biodostupnosti Pb, što dalje može rezultirati većim ekološkim i zdravstvenim rizicima (Gaobin Chen i dr., 2024). Zavisno od eksperimentalnih uslova, dodatak PS može dovesti i do raspodele iz biodostupnih ka rezidualnim frakcijama. Tako je primećeno da je PS smanjio biodostupni sadržaj Pb za 61,9%–76,8%, određivan ekstrakcijom u NH_4NO_3 (Huang i dr., 2024). Razlike u dobijenim rezultatima, i pored različitih metodoloških pristupa, jasno sugeriraju značajan potencijal PS da deluje i inhibitorno na biodostupnost Pb i da efekat PS nije jednoznačan, već zavisi od uslova sistema.

Preraspodela frakcija Mn pod uticajem PS vodila je povećanju samo reducibilne faze (10,3%–13,7%). U poređenju s ostalim fazama, F2 frakcija potencijalno toksičnih elemenata već se pokazala kao najosetljivija na prisustvo MP (Jiang i dr., 2024). Izmenjiva faza je smanjena u proseku za 3,1%, oksidabilna za 58,3% i rezidualna 3,2% (Slika 54). Prelaz Mn iz drugih frakcija u F2 doveo je do značajnog povećanja biodostupnosti. Tretmani **PS**, **Ni50+PS** i **Ni500+PS** sadržali su za 7,6%, 9,2% i 8,6% više biodostupnog Mn u poređenju sa **C**, **Ni50** i **Ni500**.



Slika 54. Raspodela BCR faza za a) Cd, b) Pb, c) Mn, d) Cu, e) Co, f) Zn, g) Cr, h) Fe

Osim PS, ustanovljeno je da različiti tipovi MP, kao što su polietilen (PE), polietilen-tereftalat (PET), poliprolilen (PP), poliuretan (PU), polilaktična kiselina (PLA), i polietersulfon (PES) mogu dovesti do povećanja biodostupnosti Mn (An i dr., 2023). Povećana biodostupnost Mn usled

prisustva MP može olakšati njegovu apsorpciju kod biljaka, ali istovremeno povećava rizik od toksičnosti i potencijalnog prenosa u lanac ishrane ljudi.

Sadržaj Cu u rezidualnoj fazi značajno je smanjen s dodatkom PS (Slika 54). Tretmani **PS**, **Ni50+PS** i **Ni500+PS** sadržali su 15,4%, 8,4% i 3,1% manje Cu u F4 u odnosu na **C**, **Ni50** i **Ni500**. Prelaz Cu iz rezidualne faze išao je primarno u reducibilnu frakciju, te je koncentracija Cu u F2 bila veća za 2,8% u **PS**, 8,7% u **Ni50+PS** i 7,3% u **Ni500+PS**, a u tretmanu **PS** i u oksidabilnu (12,0%). S tim u vezi, povećana je i biodostupnost Cu — 3,5% (**PS**), 9,0% (**Ni50+PS**) i 7,2% (**Ni500+PS**). Poznato je da različiti tipovi MP dovode do različitih promena u distribuciji metala (An i dr., 2023). Na osnovu rezultata prethodnih istraživanja, ustanovljeno je da LLDPE povećava udeo Cu u F2 za 25,7 – 34,9%, dok PU povećava F4 za 47,6 – 59,7% (Wen i dr., 2022).

S druge strane, promene u hemijskoj raspodeli Cu i drugih metala, nastale pod dejstvom PA, PS i LDPE nisu bile značajne u poređenju s kontrolnim zemljištem (Wen i dr., 2022). Ovi rezultati ukazuju da PS može delimično mobilisati Cu iz stabilnijih rezidualnih faza prema frakcijama koje su potencijalno dostupnije biljkama. Promene u frakcionisanju metala u zemljištu zavise i od početnog sadržaja Ni, jer prisustvo Ni može modifikovati interakciju Cu sa MP i česticama zemljišta. Time se potvrđuje da interakcija MP sa metalima u zemljištu predstavlja kompleksan proces, u kojem tip MP i interakcija sa metalima određuje krajnju biodostupnost i frakcionu raspodelu metala.

Kobalt je u kontrolnom zemljištu (**C**) bio najviše zastupljen u reducibilnoj i rezidualnoj fazi (F2 – 45,9% i F4 – 35,6%). Dodatak Ni nije imao uticaj na promene u raspodeli, dok je PS u zemljištu doveo do povećanja udela Co u F2 za 2,4 do 5,7%. Istovremeno, sadržaj Co u F4 je smanjen za 2,3 – 3,9%. Uticaj na F1 i F3 je za to vreme bio neznatan. Naintenzivniji uticaj PS na povećanje biodostupnosti uočen je u zemljištu s nižom koncentracijom Ni – **Ni50+PS**, gde je F1+F2 povećan za 5,8%. Stoga, PS može selektivno mobilisati Co iz stabilnijih frakcija prema reducibilnoj fazi u zavisnosti od prisustva drugih zagađivača, i time povećavajući njegovu potencijalnu dostupnost za biljke. S obzirom na ograničene podatke u literaturi o uticaja MP na sadržaj i distribuciju Co u zemljištu, ovi rezultati dodatno potvrđuju potrebu za detaljnijim istraživanjima interakcije MP sa Co i drugim metalima u zemljištu.

Dodatak PS nije izazvao značajne promene u distribuciji Zn, Cr i Fe (Slika 54). Kao i kod prethodno diskutovanih elemenata, varijacije su se najviše ispoljile na F2 i F4, dok smer uticaja nije bio uniforman. Efekat na reducibilnu fazu se kretao od –2,5% do +1,22%, a na rezidualnu –4,8% do –1,4%. Ovi rezultati ukazuju da, iako PS nije izazvao značajne promene ukupne raspodele Zn i Cr, MP može delimično modulirati prelaz metala između frakcija, što potencijalno menja njihovu biodostupnost u zemljištu. Promene u raspodeli uočene su i s dodatkom PE u zemljište, što je dovelo do povećanja udela Zn u F2 i smanjenja istog u F3 i F4 (Yu i dr., 2023). S druge strane, ustanovljeno je i da MP stimuliše transformaciju Cr iz F1, F2 i F3 u rezidualnu frakciju (Yu i dr., 2020). Time se potvrđuje da uticaj MP na metale zavisi od specifičnih interakcija sa pojedinačnim elementima i hemijskim frakcijama zemljišta.

Dok kod nekih metala, poput Cd i Pb, PS može stimulisati transformaciju iz mobilnijih u stabilnije frakcije ili obrnuto, kod drugih, kao što su Zn i Cr, efekti su minimalni ili zavise od

dodatnih faktora poput koncentracije Ni. Opšti obrazac sugerise da PS može delimično mobilisati metale iz rezidualnih faza ka reducibilnim ili oksidabilnim frakcijama, povećavajući njihovu biodostupnost i potencijalni rizik za biljke i životnu sredinu, ali intenzitet i smer tih promena zavise od kombinacije i tipa MP, koncentracije metala i karakteristika zemljišta. Interakcije MP sa metalima u zemljištu predstavljaju dinamičan i višefaktorski proces, te naglašavaju potrebu za daljim istraživanjima ekoloških i zdravstvenih implikacija prisustva MP u zemljištima kontaminiranim toksičnim i potencijalno toksičnim metalima.

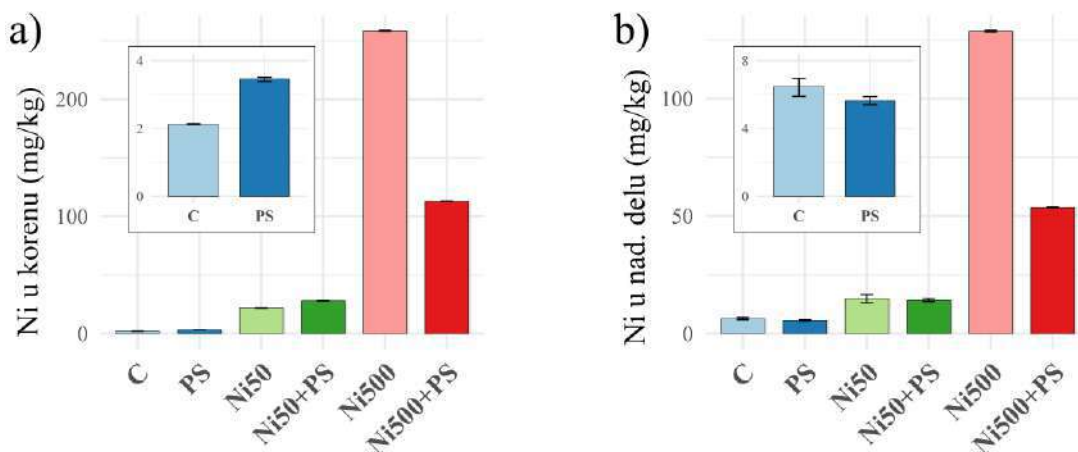
4.2.2.3. Makroelementi (kalcijum, kalijum i magnezijum)

Promena u frakcionisanju Ca, K i Mg posmatrana je u kontekstu promene dostupnost istih za biljke, budući da je reč o makroelementima, esencijalnim za rast i razvoj biljaka (Barker i Pilbeam, 2015). Nedostatak bilo kog od ovih makroelemenata može dovesti do smanjenja rasta, promene boje listova, slabijeg razvoja korena i plodova, te povećane osetljivosti na bolesti (Hursesht i Jalali, 2025). S tim u vezi, manja biodostupnost može predstavljati potencijalni rizik. Prisustvo MP u zemljištu može modifikovati raspodelu i dostupnost makroelemenata, delimično menjajući njihovo frakcionisanje između mobilnih i stabilnijih oblika, što dalje može uticati na efikasnost apsorpcije Ca, K i Mg od strane biljaka, posebno u sistemima sa visokim sadržajem MP ili u kombinaciji sa drugim zagađivačima (Shi i dr., 2023). Stoga, pored klasičnih parametara zemljišta, prisustvo MP predstavlja dodatni faktor koji može indirektno uticati na nutritivni status biljaka i njihovu otpornost na stres (Colzi i dr., 2022).

U pogledu raspodele Ca, prisustvo PS u zemljištu se najviše odrazilo na reducibilnu frakciju (F2). U svim tretmanima MP udeo Ca je povećan za 4,6% (**PS**), 7,0% (**Ni50+PS**) i 6,3% (**Ni500+PS**) (Slika 55). Za to vreme, koncentracija u izmenjivoj fazi (F1) je smanjena za 2,9%, 5,9% i 3,7%, redosledno. Prethodno istraživanje je takođe pokazalo da je MP dodata u zemljište (LDPE, 4%) najviše uticala na izmenjivu fazu, pri čemu je sadržaj Ca u F1 smanjen za 2,6% (Tahfizi i dr.2023). Udeo F3 i F4 je takođe smanjen za u proseku 2,0% i 0,3%. Kao rezultat ovih promena, dostupnost Ca je neznatno povećana (1,7 – 2,6%), što upućuje na postojanje uticaja MP na redistribuciju Ca u zemljištu, ali je isti bio dominantan u biodostupnim frakcijama, i kako je suprotan, zbirni efekat je gotovo nepromenjena biodostupnost. Kako su podaci o uticaju MP na makroelemente u literaturi oskudni, dalja istraživanja su neophodna u cilju ispitivanja promena u njihovoj raspodeli i dostupnosti.

Promene u preraspodeli K najizraženije su bile u rezidualnoj fazi, gde je koncentracija smanjena za 6,6 % u **PS**, 4,7% u **Ni50+PS** i 2,0% u **Ni500+PS**, u odnosu na odgovarajuće tretmane bez MP – **C**, **Ni50** i **Ni500**. Udeo reducibilne i oksidabilne faze je povećan za prosečno 2,1% i 1,7%, redosledno (Slika 54). Značajnije povećanje izmenjive faze uočeno je samo u **PS** (+2,5%), dok je u tretmanima s dodatim Ni sadržaj K u istoj neznatno smanjen. Sveukupno, biodostupnost K je povećana, u najvećoj meri u **PS** (+4%), a potom je opadala s porastom Ni – 3,1% u **Ni50+PS** i 1% u **Ni500+PS**. Reč je svakako o ne previše izraženim promenama, s aspekta dostupnosti i potencijalnog usvajanja od strane biljke. Prethodne studije su pokazale da visoke koncentracije MP

moгу prizvesti negativne efekte na biodostupnost K u zemljištu (M. Yang i dr., 2021). Polietilen niske gustine dodat u koncentraciji od 4% u zemljište, je smanjio sadržaj K u F1 za 7% (Tahfizi i dr.2023). Polietilen dodat u zemljište u koncentracijama od 0,5% – 1% smanjio je raspoloživost K u izmenjivoj fazi, dok je u koncentracijama >1% došlo do povećanja (Yan i dr., 2023), što sugerise da smer uticaja može značajno varirati zavisno do koncentracije i tipa MP.



Slika 55. Raspodela BCR faza za a) Ca, b) K i c) Mg

Redistribucija Mg pod uticajem PS u zemljištu se najviše odrazila na oksidabilnu fazu, gde je udeo povećan za 3,0%, 0,7% i 0,8% u **PS**, **Ni50+PS** i **Ni500+PS**. Blago smanjenje izmenjive frakcije Mg je uočeno i prilikom dodatka LDPE (Tahfizi i dr.2023). Sadržaj u ostalim fazama je neznatno varirao (Slika 54). Kao rezultat, biodostupnost Mg je smanjena za 2,9% u **PS**, 0,6% u **Ni50+PS** i 2,0% u **Ni500+PS**, u poređenju s tretmanima bez MP (**C**, **Ni50**, **Ni500**). Biodostupnost Mg nije značajno promenjena ni prilikom dodatka vlakana MP zemljištu u koncentraciji od 0,4% (Moreno-Jiménez i dr., 2022). Prisustvo PS može izazvati blage promene u raspodeli Mg između frakcija, ali ukupna biodostupnost ostaje relativno stabilna. Imajući u vidu ograničen broj studija koje se bave uticajem MP na makroelemente poput Mg, potrebno je sprovesti dodatna istraživanja kako bi se preciznije razumela dinamika ovih promena u različitim tipovima zemljišta i pri različitim koncentracijama MP.

Ukupno gledano, prisustvo PS u zemljištu može izazvati blage promene u raspodeli i biodostupnosti makroelemenata Ca, K i Mg, pri čemu su promene najizraženije u reducibilnoj i oksidabilnoj frakciji. Iako su pojedinačne frakcije pod uticajem MP, zbirni efekti na ukupnu biodostupnost su uglavnom minimalni, što ukazuje na relativnu stabilnost makroelemenata u zemljištu. S obzirom na ograničen broj dostupnih studija, naročito u kontekstu interakcije sa drugim zagađivačima poput Ni, neophodna su dalja istraživanja kako bi se bolje razumeo rast i razvoj biljaka u sistemima kontaminiranim MP.

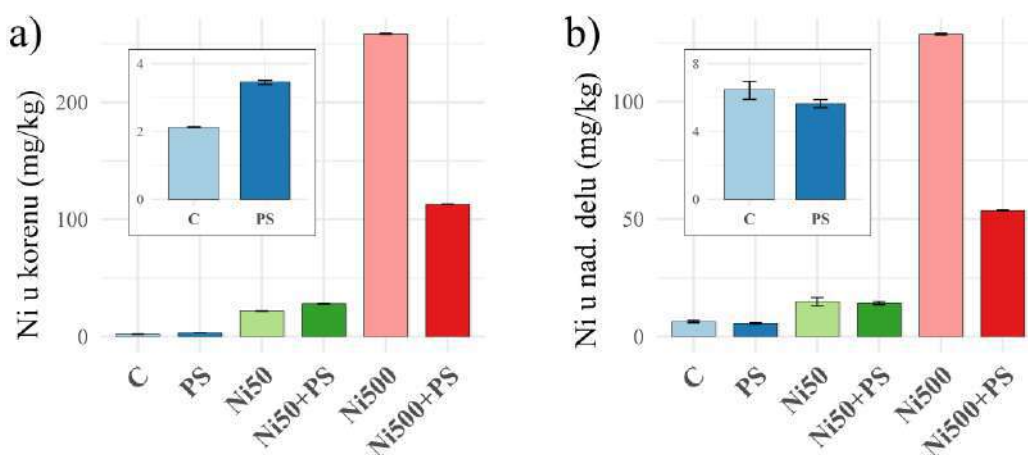
4.2.3. Uticaj mikroplastike na sadržaj i distribuciju elemenata u biljci

Ustanovljeno je da MP može uticati i na usvajanje i translokaciju elemenata u biljkama menjajući dostupnost hranljivih materija i PTE u rizosferi. Poremećaji u transportu mogu dovesti do akumulacije određenih elemenata u korenu, uz smanjeni prenos ka nadzemnim organima, ili obrnuto, što zavisi od tipa MP i interakcije sa prisutnim supstancama (Zhang i dr., 2024). Date promene utiču kako na nutritivni status biljaka i njihov rast, tako i na pojačanu akumulaciju PTE u jestivim delovima biljke, što dovodi do rizika po bezbednost hrane i zdravlje ljudi.

4.2.2.1. Nikl u korenu i nadzemnom delu *C. bursa-pastoris*

Promenjena hemijska raspodela i biodostupnost Ni značajno utiču na obrasce akumulacije i transporta ovog metala u *C. bursa-pastoris*. Utvrđeno je da tretmani sa dodatkom Ni (**C**, **Ni50**, **Ni500**) dovode do višestrukog povećanja koncentracija u korenu i nadzemnom delu – i do 120 puta u poređenju sa kontrolom (Slika 55), što se može smatrati očekivanim, s obzirom na to da povećana koncentracija Ni u zemljištu obično rezultuje njegovim proporcionalno višim usvajanjem i akumulacijom u biljnim tkivima (Kabata-Pendias, 2010). Koncentracije u korenu i izdancima (259 i 129 $\mu\text{g g}^{-1}$ u tretmanu **Ni500**) višestruko su premašile preporučene granične vrednosti za biljke (10 $\mu\text{g g}^{-1}$; Mustafa i dr., 2023), čime se dovodi u pitanje bezbednost korišćenja ove biljne vrste u tradicionalnoj medicini, ali i potencijalno ukazuje na rizik od prenosa Ni kroz lanac ishrane. Isto tako, mung pasulj (*Vigna radiata* L.) sadržao je drastično visoke koncentracije Pb u korenu i izdancima u tretmanima s dodatim Pb (F. Chen i dr., 2023), pšenica (*Triticum aestivum* L.) je usvojila znatno veće koncentracije Cu i Cd usled dodatka tih metala u zemljište (Zong i dr., 2021), a dodatak Cd je doveo do izuzetno visokih koncentracija u sadnicama kukuruza (*Zea mays* L.) (Zhang i dr., 2024).

Posebno je značajno da je dodatak PS dodatno stimulisao akumulaciju Ni (Slika 55), što potvrđuje da prisustvo MP u zemljištu može pojačati efekte zagađenja metalima. Razlike između posmatranih tretmana bile su statistički značajne (Tabele 8 i 9). Najveća promena uočena je u tretmanu **PS**, gde je sadržaj Ni u korenu povećan za 62,4%. Povećanje koncentracije Ni u zemljištu smanjilo je stepen usvajanja, te je u **Ni50+PS** zabeležen porast od 28,7%, a u **Ni500+PS** je usvajanje značajno smanjeno, te je koncentracija Ni u podzemnom delu biljke bila manja za 56,3%, što ukazuje da efekti PS nisu linearni i zavise od doze i stepena zagađenja. Dodatak PS je doveo do promena fizičko-hemijskih svojstava zemljišta, čime je povećana biodostupnost Ni i olakšan njegov unos u koren. Pri nižim koncentracijama Ni (**PS** i **Ni50+PS**), ovaj efekat je bio izražen kroz povećanu akumulaciju metala, što ukazuje na stimulativnu ulogu PS u procesu usvajanja. Drugim rečima, istovremeno prisustvo PS i Ni može biti više toksično za biljke nego bilo koji od ovih zagađivača pojedinačno.



Slika 56. a) Koncentracija Ni u korenu (mg kg^{-1}) i b) nadzemnom delu (mg kg^{-1})

Međutim, pri visokom nivou zagađenja (**Ni500+PS**) zabeleženo je značajno smanjenje akumulacije Ni u tkivima. Ovaj efekat se može delimično pripisati interakcijama PS i Ni u zoni rizosfere (Huang i dr., 2024), koje mogu uticati na dostupnost metala, ali i metaboličkoj regulaciji unosa Ni u biljku. Naime, usvajanje Ni je aktivan proces posredovan specifičnim transporterima, a biljke poseduju unutrašnje mehanizme kojima ograničavaju unos kada je njegova koncentracija u spoljašnjoj sredini previsoka (Kabata-Pendias, 2010). Efikasnost ovih mehanizama zavisi od vrste, što dodatno može doprineti uočenom smanjenju akumulacije pri najvišem stepenu zagađenja. Mikroplastika ima tendenciju da se nakuplja u zoni korena, čime se menjaju fizičko-hemijska svojstva zemljišta (poroznost, aeracija), ali i u interakcijama na nivou korenskih ćelija, gde mikroplastika podstiče izlučivanje rastvorljivih proteina i pospešuje osmotsku regulaciju. U prilog ovoj interpretaciji ide i saznanje da veličina MP igra presudnu ulogu — veće čestice lakše mehanički ometaju kontakt korena i zemljišta (Zhao i dr., 2023). Ovakav obrazac potvrđuje da međudejstvo PS i Ni zavisi od koncentracije, pri čemu MP može delovati i stimulatивно i inhibirajuće u zavisnosti od intenziteta stresnog faktora, što je u skladu sa već objavljenim rezultatima, gde je uočeno da PS u kombinaciji sa Pb pri nižim koncentracijama podstiče, a pri višim ograničava njihov unos (F. Chen i dr., 2023).

S druge strane, koncentracija Ni u nadzemnom delu je opadala sa dodatkom PS, te je u **PS** bila niža za 12,8% u poređenju s **C**, u **Ni50+PS** je zabeleženo 5,4% manje Ni nego u **Ni50**, a u **Ni500+PS** čak 58,4% u odnosu na **Ni500** (Slika 55). Oba dodata zagađivača, Ni i PS, dovela su do značajnih razlika u koncentracijama u nadzemnom delu (Tabele 8 i 9). Interakcije Ni i PS ne utiču samo na usvajanje od strane korena, već i na intracelularne i transportne procese u biljci. Kombinovani efekti MP i metala ne mogu se posmatrati samo kao jednostavan zbir pojedinačnih efekata, već da dolazi do kompleksnih interakcija, zavisnih od koncentracije, trajanja izlaganja i fizioloških karakteristika vrste.

Tabela 8. Rezultati analize varijanse za uticaj Ni, PS i prisustva biljke za koncentracije Ni u korenu i nadzemnom delu za različite tretmane zemljišta

Deo biljke	Stat. značajnost	Ni	PS	Ni+PS
koren	<i>p vrednost</i>	0.0000 ***	0.0000 ***	0.0000 ***
nad. deo	<i>p vrednost</i>	0.0000 ***	0.0000 ***	0.0000 ***

*ns — bez statistički značajne razlike, * — <0.05, ** — <0.01, *** — <0.001

Tabela 9. Tukijev HSD post-hoc test za koncentracije Ni u korenu za različite tretmane zemljišta

	C	Ni50	PS	Ni50+PS	Ni500	Ni500+PS
C		***	***	***	***	***
Ni50	0.000159		***	***	***	***
PS	0.000159	0.000159		***	***	***
Ni50+PS	0.000159	0.000159	0.000159		***	***
Ni500	0.000159	0.000159	0.000159	0.000159		***
Ni500+PS	0.000159	0.000159	0.000159	0.000159	0.000159	

*ns — bez statistički značajne razlike, * — <0.05, ** — <0.01, *** — <0.001

Tabela 10. Tukijev HSD post-hoc test za koncentracije Ni u nadzemnom delu za različite tretmane zemljišta

	C	Ni50	PS	Ni50+PS	Ni500	Ni500+PS
C		***	***	ns	***	***
Ni50	0.000159		***	***	ns	***
PS	0.000159	0.000159		***	***	***
Ni50+PS	0.815126	0.000159	0.000159		***	***
Ni500	0.000159	0.832540	0.000159	0.000159		***
Ni500+PS	0.000159	0.000159	0.000159	0.000159	0.000159	

*ns — bez statistički značajne razlike, * — <0.05, ** — <0.01, *** — <0.001

Dobijeni rezultati su u skladu sa ranijim istraživanjima — PS je uticao na povećano usvajanje Pb u maslačku (*Taraxacum* spp.) (Gao i dr., 2022), As u pirinču (*Oryza sativa*) (Mamathaxim i dr., 2023) i Cd u kukuruzu (*Zea mays*) (Zhao i dr., 2023). Ova zapažanja potvrđuju da MP u zemljištu ne deluje izolovano, već u interakciji sa metal(oid)ima, menjajući njihovu dostupnost i dinamiku u biljci. Potencijalni mehanizam leži u nakupljanju MP u rizosferi, čime se menjaju fizičko-hemijska svojstva zemljišta (poroznost, aeracija), ali i u interakcijama na nivou ćelija korena, gde MP podstiče izlučivanje rastvorljivih proteina i pospešuje osmotsku regulaciju. Na taj način, PS ne samo da olakšava ulazak metal(oid)a u koren, već i potencijalno povećava rizik od njihove bioakumulacije.

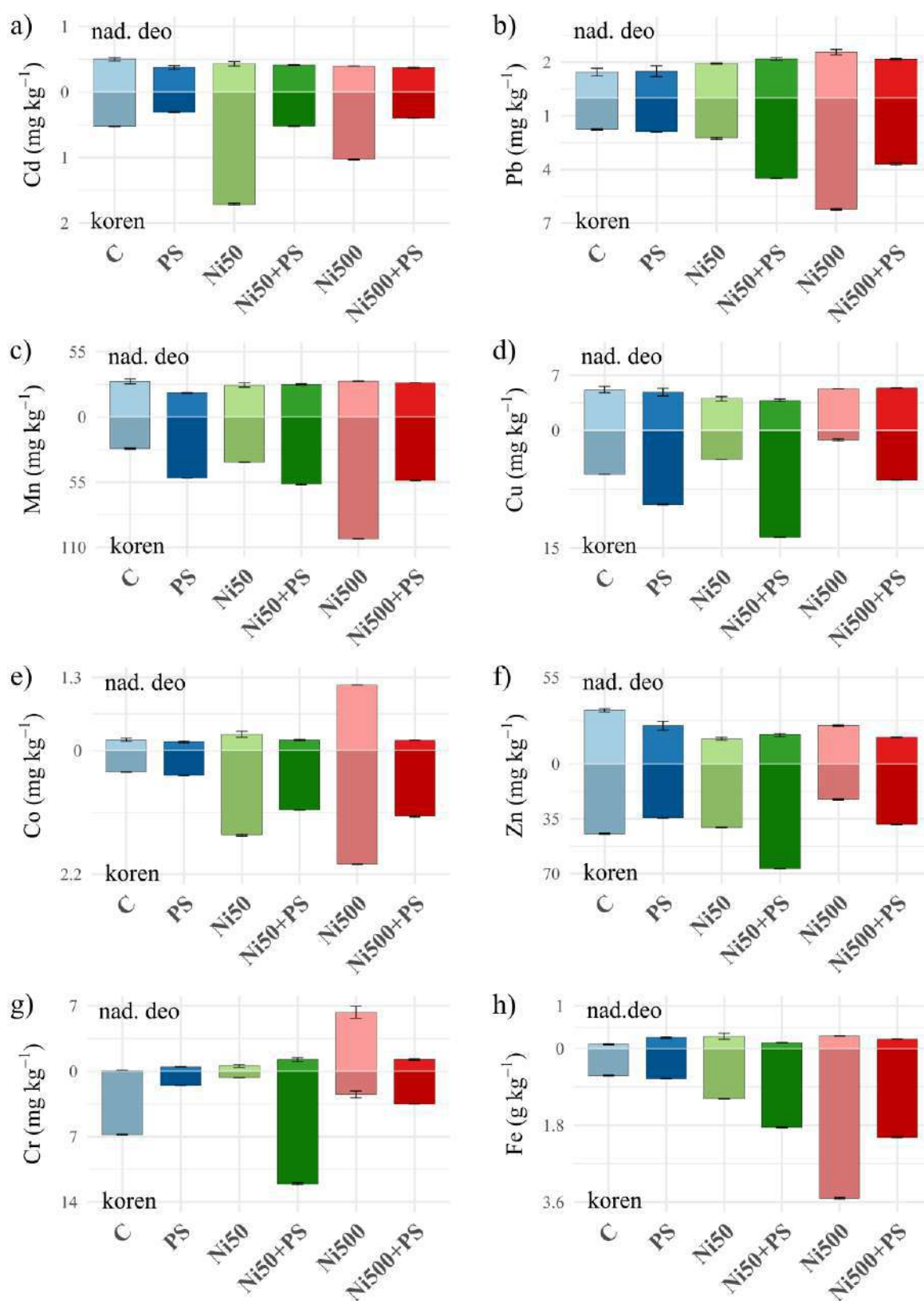
Sveukupno, rezultati naglašavaju važnost integrisanog sagledavanja uticaja MP i PTE. Dok Ni sam po sebi predstavlja ozbiljan stresni faktor, njegovi efekti se u značajnoj meri modifikuju u prisustvu MP, te se MP u zemljištu može posmatrati kao posredni “vektor” zagađenja potencijalno toksičnim elementima, sa dalekosežnim posledicama po biljke, poljoprivredu i zdravlje ljudi.

4.2.2.2. Ostali potencijalno toksični elementi

Promene u distribuciji PTE u zemljištu direktno su se odrazile na sadržaj i raspodelu elemenata u biljci, te je kontaminacija zemljišta PS-om indirektno uticala na njihovu akumulaciju i translokaciju u analiziranoj vrsti (Slika 57). Prisustvo drugog kontaminanta — Ni, je dovelo do dodatnih izmena u obrascima usvajanja Cd, Pb, Mn, Cu, Co, Zn, Cr i Fe. Usvajanje pojedinih elemenata je značajno uvećano, dok su koncentracije drugih u biljci bile znatno niže nakon tretmana, što sugeriše da reakcija na PS i Ni, i njihovu kombinaciju, zavisi od tipa i karakteristika posmatranog elementa.

Interakcije PS i Cd u zemljištu redukovale su biodostupnost Cd u zemljišnom rastvoru, time redukujući i mogućnost biljke za usvajanje. Koren i nadzemni deo *C. bursa-pastoris* tretirane PS-om i Ni-om su sadržali приметно manje koncentracije Cd (Slika 57). U korenu, koncentracija Cd značajno je opala usled prisustva PS, sa 0,52 mg kg⁻¹ u kontroli na 0,31 mg kg⁻¹ (–41,6%). Slično, dodatak PS u kombinaciji sa Ni doveo je do snažnog smanjenja Cd — u **Ni50+PS** koncentracija je iznosila 0,52 mg kg⁻¹, čak 69,6% niže u odnosu na **Ni50**, dok je u **Ni500+PS** Cd bio 0,39 mg kg⁻¹, što predstavlja pad od 61,6% u poređenju sa **Ni500**. Ovi rezultati ukazuju da PS u značajnoj meri ograničava akumulaciju Cd u korenu, bez obzira na prisustvo Ni. Istovremeno, dodatak PS zemljištu je inhibirao translokaciju u nadzemni deo, gde su efekti PS bili blaži, ali i dalje dominantno negativni. U kontroli je sadržaj Cd iznosio 0,50 mg kg⁻¹, dok je u prisustvu PS pao na 0,37 mg kg⁻¹ (–25,6%). U tretmanu **Ni50+PS** koncentracija Cd u nadzemnom delu smanjena je za 4,1% u poređenju sa **Ni50**, dok je u **Ni500+PS** Cd opao za 6,7% u odnosu na **Ni500**. Za razliku od korena, gde su razlike bile drastičnije, u nadzemnom delu se smanjenje akumulacije Cd u prisustvu PS pokazalo umerenim, što može ukazivati na to da je transport Cd ograničen još u korenu. Smanjen intenzitet usvajanja Cd usled dodatka PS u zemljište zapažen i u maslačku (X. Li i dr., 2024), dok je u zelenoj salati (G. Xu i dr., 2023) i sirku akumulacija Cd uvećana (Duan i dr., 2024).

S druge strane, u prisustvu samo PS, koncentracija Pb u korenu je blago porasla sa 1,76 mg kg⁻¹ na 1,90 mg kg⁻¹ (+7,8%) (Slika 57). Najizraženiji efekat je uočen u kombinaciji sa niskom dozom Ni — **Ni50** i **Ni50+PS**, gde je sadržaj Pb povećan sa 2,25 mg kg⁻¹ na 4,50 mg kg⁻¹, što je preko +100,3%, s tim da su ove koncentracije i dalje jako niske. Drugim rečima, PS je u prisustvu Ni50 skoro udvostručio akumulaciju Pb u korenu. Nasuprot tome, pri visokoj koncentraciji Ni (**Ni500**) dodatak PS je redukovao usvajanje u korenu, sa 6,22 mg kg⁻¹ na 3,69 mg kg⁻¹, tj. –40,6%.



Slika 57. Koncentracije PTE u korenu i nadzemnom delu *C. bursa-pastoris*

a) Cd, b) Pb, c) Mn, d) Cu, e) Co, f) Zn, g) Cr, h) Fe

U nadzemnom delu PS samostalno dao je blagi porast sadržaja Pb, od 1,45 mg kg⁻¹ (C) na 1,50 mg kg⁻¹ (PS), tj. +3,0%. Pri nižim koncentracijama Ni, porast sadržaja Pb je bio umereniji (+13,3%), od 1,93 mg kg⁻¹ (Ni50) do 2,18 mg kg⁻¹ (Ni50+PS), dok je kod Ni500+PS zabeležen pad od -15,1% — 2,56 mg kg⁻¹ (Ni500) na 2,17 mg kg⁻¹ (Ni500+PS).

U prisustvu PS i 50 mg kg⁻¹ Ni zabeleženo je povećanje akumulacije u korenu i delimično intenziviranje translokacije Pb, dok pri višim koncentracijama Ni (500 mg kg⁻¹) dolazi do prelaska efekta u inhibiciju, kako u korenu, tako i u nadzemnom delu biljke. Sličan odgovor biljke na zagađenje zemljišta PS zabeležen je i u podzemnom i nadzemnom delu mungo pasulja u kom su akumulacija i transfer Pb primarno bili definisani različitim dozama PS, a potom i koncentracijom dodatog Pb — niska koncentracija Pb stimulisala je usvajanje i translokaciju (F. Chen i dr., 2023).

U korenu *C. bursa-pastoris*, koncentracija Mn se u prisustvu PS gotovo udvostručila (+93,0%) u odnosu na kontrolu — od 26,68 mg kg⁻¹ (C) do 51,51 mg kg⁻¹ (PS). Sličan trend zabeležen je i u Ni50 tretmanima, gde je sadržaj Mn porastao za +48,3% sa 38,10 mg kg⁻¹ (Ni50) na 56,51 mg kg⁻¹ (Ni50+PS). Nasuprot tome, u uslovima izuzetno visoke koncentracije Ni (Ni500), prisustvo PS dovelo je do značajnog smanjenja sadržaja Mn u korenu od 102,77 mg kg⁻¹ koliko je zabeleženo u Ni500 do 53,35 mg kg⁻¹ u Ni500+PS, odnosno -48,1%. U nadzemnom delu, PS je generalno imao suprotan efekat. U kontroli, koncentracija Mn se smanjila sa 30,04 mg kg⁻¹ na 20,28 mg kg⁻¹, tj. za 32,5%, dok je u Ni50 tretmanima ostao približno isti. U Ni50 je izmeren sadržaj Mn od 26,93 mg kg⁻¹, a u Ni50+PS bio 27,51 mg kg⁻¹. Slično, u uzorcima tretiranim visokim koncentracijama Ni zabeležen je blagi pad Mn od -4,6% — 30,20 mg kg⁻¹ u Ni500 i 28,80 mg kg⁻¹ u Ni500+PS. Ovi rezultati ukazuju da PS samostalno i u kombinaciji s niskom koncentracijom Ni povećava sadržaj Mn u korenu, dok istovremeno ograničavaju njegov transport u nadzemne organe. Međutim, PS kombinovan sa visokim koncentracijama Ni menja svoj efekat — smanjuje usvajanje i translokaciju Mn verovatno zbog jakog toksičnog stresa ili oštećenja transportnih kanala u korenu. Slični rezultati zabeleženi su i prilikom ispitivanja uticaja MP na usvajanje elemenata u soji (*Glycine max*), pri čemu je PLA doveo do značajnog povećanja akumulacije Mn u korenu (Lian i dr., 2022).

Slično Mn, sadržaj Cu u korenu se u prisustvu PS uvećao za +68,9%, tj. sa 5,60 mg kg⁻¹ (C) na 9,45 mg kg⁻¹ (PS), što sugerise stimulatívni efekat MP na akumulaciju Cu (Slika 57). U kombinaciji sa 50 mg kg⁻¹ Ni, PS je dodatno povećao koncentraciju Cu. U Ni50 iznosila je 3,72 mg kg⁻¹, a u Ni50+PS 13,63 mg kg⁻¹, što predstavlja rast od čak +266,1%. Tretmanom PS-om kombinovan s 500 mg kg⁻¹ Ni takođe je imao stimulatívni efekat na akumulaciju Cu. Sadržaj u korenu u Ni500 bio je 2,21 mg kg⁻¹, dok je u Ni500+PS bio povećan za +185,8%, tj. 6,32 mg kg⁻¹. U nadzemnom delu, PS je generalno imao neutralan ili blago inhibirajući efekat u kontrolnom zemljištu — u PS je primećen pad koncentracije Cu u nadzemnom delu od -4,9%, u Ni50+PS -5,4%, a u Ni500+PS blagi porast od +1,9% (Slika 56). Ovi rezultati pokazuju da PS u zemljištu značajno povećava akumulaciju Cu u korenu, dok je uticaj na transport u nadzemne delove slab ili neutralan. Najveći stimulatívni efekat primećen je u Ni50+PS tretmanu, što može biti posledica sinergijskog efekta PS i Ni na dostupnost Cu u zemljištu ili pojačane aktivacije transportnih mehanizama. Drugačija zapažanja uočena su prilikom ispitivanja uticaja MP u zemljištu na usvajanje metala od strane vrste *Aegiceras corniculatum*, kod koje je zabeležen značajan rast

koncentracije Cu u listovima, uzrokovan dodatkom PS (Huang i dr., 2024). S druge strane, u grašku (*Pisum sativum*) nisu primećene značajne promene u koncentraciji Cu, u prisustvu PS (Kim i dr., 2022).

Dodatak PS je doveo do umerenog porasta koncentracije Co u korenu u odnosu na kontrolu (0,44 mg kg⁻¹ naspram 0,38 mg kg⁻¹, tj. +15,7%). Međutim, u kombinaciji sa Ni-om, efekti su bili suprotni – u **Ni50+PS** koncentracija Co smanjena je za 29,8% u odnosu na **Ni50**, dok je u **Ni500+PS** pad bio još izraženiji (-42,2% u odnosu na **Ni500**). Ovi rezultati pokazuju da je PS samostalno blago stimulisao akumulaciju Co u korenu, ali je u prisustvu Ni značajno ograničio njegovo usvajanje. U nadzemnom delu, trend je bio ujednačeniji – PS je u odnosu na kontrolu smanjio koncentraciju Co (0,16 mg kg⁻¹ u odnosu na C — 0,19 mg kg⁻¹, ili -18,0%), dok je u kombinaciji sa Ni efekat bio još izraženiji: u **Ni50+PS** došlo je do smanjenja Co za 34,5%, a u **Ni500+PS** čak za 84,0%. Dakle, PS dosledno ograničava translokaciju Co u nadzemne organe, posebno u uslovima visokog stresa izazvanog Ni. U dostupnoj literaturi nema podataka o uticaju MP na usvajanje i translokaciju Co u biljnim vrstama.

Koncentracija Zn u korenu se u prisustvu PS smanjila u odnosu na kontrolu, sa 44,52 mg kg⁻¹ (C) na 34,46 mg kg⁻¹ (PS), tj. za -22,6%. Nasuprot tome, u kombinaciji sa niskom koncentracijom Ni (**Ni50**), PS je doveo do značajnog povećanja sadržaja Zn, sa 40,52 mg kg⁻¹ (**Ni50**) na 66,83 mg kg⁻¹ (**Ni50+PS**), što predstavlja porast od +64,9%. Još izraženiji efekat uočen je u uslovima visoke Ni kontaminacije (**Ni500**), gde je koncentracija Zn u korenu porasla sa 22,65 mg kg⁻¹ na 38,51 mg kg⁻¹, tj. za +70,0%. Dakle, iako PS samostalno smanjuje akumulaciju Zn u korenu, u kombinaciji sa Ni značajno stimuliše njegovo usvajanje. Suprotni efekti uočeni su u nadzemnom delu — u kontroli je zabeležen pad Zn od -28,9% (sa 34,19 mg kg⁻¹ na 24,33 mg kg⁻¹). U tretmanima **Ni50**, PS je blago povećao akumulaciju (sa 15,92 mg kg⁻¹ na 18,60 mg kg⁻¹; +16,9%). Međutim, pri najvišoj koncentraciji Ni (**Ni500**), Zn u nadzemnom delu se smanjio sa 24,44 mg kg⁻¹ na 16,89 mg kg⁻¹, što predstavlja pad od -30,9%. Prethodno je ustanovljeno da PS ima stimulatívni uticaj na usvajanje Zn u korenu zelene salate (*Lactuca sativa* L.), dok je translokacija u nadzemni deo bila smanjena (G. Xu i dr., 2023). S druge strane, primećeno je da je transfer Zn u nadzemni deo luka (*Allium cepa*) povećan u odnosu na kontrolu bez MP (Moreno-Jiménez i dr., 2022). Suprotni rezultati ukazuju da efekat PS na usvajanje i translokaciju Zn zavisi od vrste biljke i uslova stresa, pri čemu u nekim slučajevima prevladava stimulacija akumulacije u korenu, dok u drugim dolazi do olakšane translokacije u nadzemne organe.

Slično kao i kod Zn, i u slučaju Cr uočeno je dvostruko dejstvo PS. U korenu, PS je u kontroli smanjio akumulaciju Cr u poređenju sa C, dok je u kombinaciji sa Ni — naročito pri nižoj koncentraciji — podstakao njegovo usvajanje. U nadzemnom delu efekat je bio još izraženiji, pa je PS generalno povećavao akumulaciju Cr u kontroli i pri **Ni50** tretmanu, dok je u uslovima visoke kontaminacije (**Ni500**) došlo do naglog smanjenja koncentracije. Nasuprot tome, MPs je stimulisala usvajanje i translokaciju Cr u pšenici (*Triticum aestivum* L.) (Gan i dr., 2025). Ovi rezultati ukazuju da uticaj PS na Cr zavisi od intenziteta stresa i da pri ekstremnim uslovima prevladava inhibicija usvajanja i translokacije.

Polistiren je smanjio akumulaciju Fe u korenu *C. bursa-pastoris*, u odnosu na kontrolu (384,4 mg kg⁻¹ u C naspram 280,3 mg kg⁻¹ u PS, tj. -27,1%). Međutim, u kombinaciji sa **Ni50**, sadržaj Fe je

blago povećan (+8,4%), dok je u uslovima visokog Ni (**Ni500**) prisustvo PS dovelo do snažnog porasta koncentracije u korenu sa 296,7 mg kg⁻¹ na 511,2 mg kg⁻¹ (+72,3%). Dakle, PS samostalno ograničava akumulaciju Fe, dok u kombinaciji sa Ni, naročito pri višim koncentracijama, može znatno stimulisati njegovo usvajanje. U nadzemnom delu je primećeno suprotno — u kontroli i **Ni50** tretmanima, PS je blago smanjio sadržaj Fe (-9,5% i -10,6%), dok je u uslovima visokog sadržaja Ni došlo do povećanja sa 221,5 mg kg⁻¹ (**Ni500**) na 252,7 mg kg⁻¹ (**Ni500+PS**), što je porast od +14,1%. Ovi rezultati pokazuju da PS ima dvostruko dejstvo na Fe, slično kao što je uočeno kod Cr i Zn — samostalno ograničava njegovo usvajanje i translokaciju, ali u kombinaciji sa Ni, posebno pri visokim koncentracijama, može podstaći akumulaciju u korenu i delimično u nadzemnom delu.

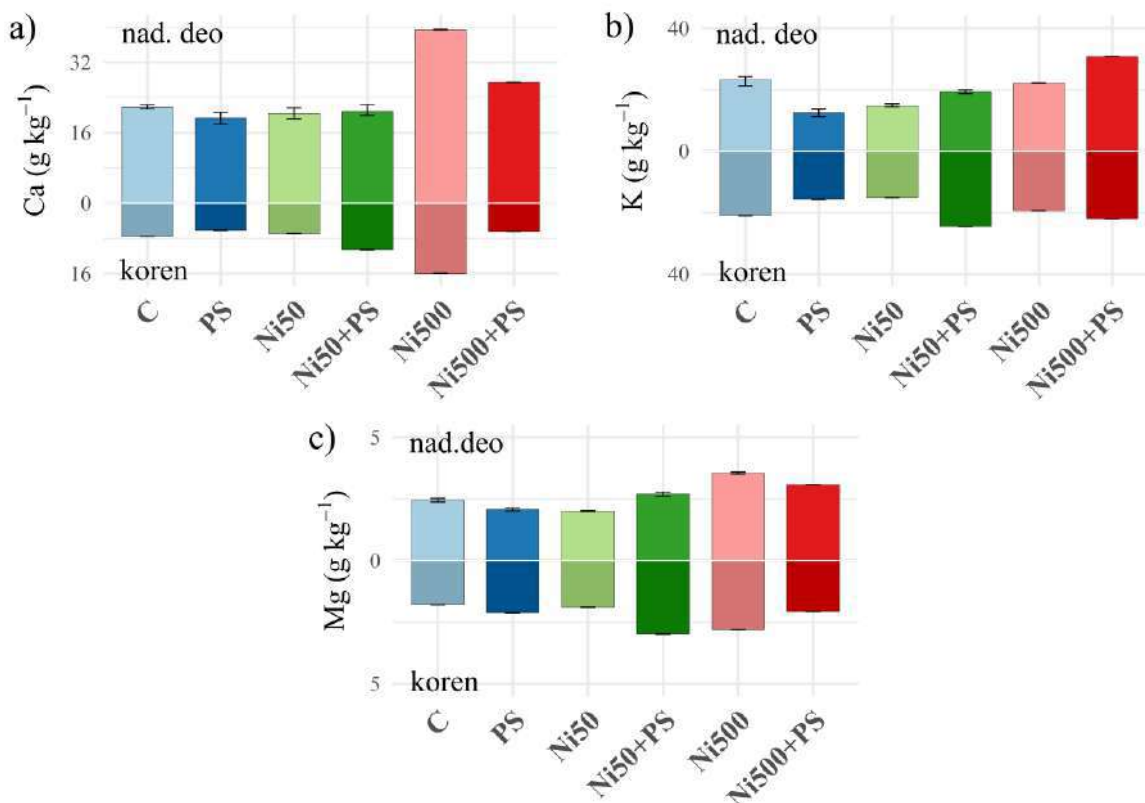
Dobijeni rezultati ukazuju da interakcije između PS i Ni ne utiču uniformno na sve elemente, već kreiraju kompleksne obrasce akumulacije i translokacije, što dodatno usložnjava procenu rizika i predviđanje odgovora biljaka u uslovima istovremene kontaminacije različitim zagađivačima.

4.2.2.3. Makroelementi (kalcijum, kalijum i magnezijum)

Makroelementi, kao što su Ca, K i Mg imaju centralnu ulogu u održavanju fiziološke ravnoteže biljaka, jer učestvuju u regulaciji ćelijske strukture, osmotskog pritiska i procesa fotosinteze (He i dr., 2024). Njihovo optimalno usvajanje uslov je za stabilan rast i otpornost biljaka na različite stresne faktore. Međutim, rezultati ovog istraživanja ukazuju da prisustvo MP u zemljištu može narušiti dostupnost i transport ovih elemenata, što se odražava na nutritivni status biljke. Takvi poremećaji u usvajanju mogu imati dalekosežne posledice, umanjujući vitalnost i produktivnost biljaka, pa je razumevanje ovih promena od suštinskog značaja za procenu rizika od zagađenja MP.

Dodatak PS u kontrolno zemljište značajno je smanjio sadržaj Ca u korenu i nadzemnom delu *C. bursa-pastoris*. Koncentracija Ca u korenu u tretmanu **PS** smanjena je za 18,9%, dok je u nadzemnom delu bila za 11,6% niža u odnosu na **C** (Slika 58). Čestice PS mogu remetiti strukturu zemljišta, menjajući kapacitet adsorpcije i ravnotežu između katjona, što može smanjiti dostupnost Ca biljci. Takođe, PS u rizosferi može otežati transport Ca kroz membranu korena — može se ponašati kao fizička barijera ili interagovati sa kanalima za Ca (Zhao i dr., 2023). Slični rezultati objavljeni su i u prethodnim studijama. Redukovano usvajanje Ca uočeno je u stabljici i listovima bundeve (*Cucurbita pepo* L.) usled prisustva PP, PE, PVC, i PET u zemljištu (Colzi i dr., 2022). Takođe, sadržaj Ca u korenu pirinča (*Oryza sativa* L.) je smanjen pod uticajem dodatka PE u zemljište (Tang i dr., 2022). Znatno umanjeno sadržaj Ca uočeno je u čili paprici (*Capsicum annuum*) usled dejstva HDPE, PVC i LDPE (Alharbi i dr., 2023). Dodatak Ni u nižoj koncentraciji doveo je do povećanja koncentracije Ca u korenu za 52,9%, i 2,6% u nadzemnom delu. Umeren stres od Ni može pokrenuti zaštitne mehanizme biljke, uključujući i povećan unos Ca, koji ima ključnu ulogu u odgovoru na toksičnost metalima (T. Wang i dr., 2023) (Jalmi i dr., 2018). S povećanjem koncentracije Ni (**Ni500+PS**), nivo Ca je opao za 60,1% u korenu i 30,4% u nadzemnom delu, u poređenju s **Ni500**. Visoka koncentracija Ni u kombinaciji s PS izaziva ozbiljan stres biljke, pri čemu može doći do

oštećenja membranskih transportera i poremećaja u ravnoteži katjona usled kompeticije između Ni^{2+} i Ca^{2+} , što smanjuje usvajanje i transport Ca u biljci (Robinson i dr., 2003), (Pishchik i dr., 2021). Iz dobijenih rezultata se može zaključiti da stepen i smer uticaja PS zavisi i od koncentracije drugih загаđivača.



Slika 58. Koncentracije u korenu i nadzemnom delu *C. bursa-pastoris*
a) Ca, b) K i c) Mg

Polistiren u kontrolnom zemljištu doveo do značajnog smanjenja koncentracije K u korenu (–18,9%) i nadzemnom delu (–11,6%) (Slika). Slični rezultati objavljeni su i od strane Roy i dr.(2024) — prisustvo PS u zemljištu redukovalo je usvajanje K od strane crvenog amaranta (*Amaranthus tricolor* L.). Takođe, usvajanje i translokacija K u jagodama (*Fragaria × ananassa*) su značajno smanjeni usled prisustva PS u zemljištu (Bai i dr., 2024). Deficit kalijuma može ozbiljno narušiti metaboličke funkcije biljaka, dovesti do smanjenog rasta, poremećaja fotosinteze i smanjene otpornosti biljaka na stres (Qiu i dr., 2024). Na molekularnom i fiziološkom nivou, manjak K direktno smanjuje efikasnost fotosinteze, narušava osmoregulaciju i povećava oksidativni stres kroz akumulaciju ROS, što vodi do oštećenja ćelijskih membrana i usporenog rasta (Johnson i dr., 2022). S druge strane, sadnice italijanskog prosa (*Setaria italica*) usvajale su više K iz zemljišta kontaminiranog PET-om (Y. Guo i dr., 2024). U ovom eksperimentu, s dodatkom Ni, došlo je takođe do suprotne reakcije, te je sadržaj K u korenu bio veći za 61,7% u **Ni50+PS** u odnosu na **Ni50**, i 30,0% u **Ni500+PS** naspram **Ni500**. Slično tome, nadzemni deo je u ovim uzorcima sadržao 13,9% (**Ni50+PS**) i 38,7% (**Ni500+PS**) više Ni u poređenju s odgovarajućim tretmanima

bez MP (**Ni50** i **Ni500**). Dobijeni rezultati ukazuju da efekat MP na usvajanje K nije jednoznačan, već zavisi od interakcije sa drugim stresorima, poput prisustva PTE, što naglašava složenost mehanizama kojima MP menja nutritivni status biljaka.

Za razliku od Ca i K, MP u zemljištu je imala stimulatívni efekat na usvajanje Mg od strane *C. bursa-pastoris* (Slika 57). Koncentracija u korenu je povećana za 18,1% u **PS** i 56,7% u **Ni50+PS**. Isto tako, u uzorcima **Ni50+PS** MP je imala stimulatívni efekat na translokaciju, te je koncentracija Mg u nadzemnom delu bila viša za 33,9%. Ipak, ekstremne koncentracije Ni u kombinaciji s **PS** (**Ni500+PS**) dovele su do smanjenja od -26,1% u korenu. Takođe, translokacija u nadzemni deo je bila inhibirana u uzorcima **PS** i **Ni500+PS** (-15,6% i -13,3%, redosledno). Slični rezultati su objavljeni u prethodnim studijama. U korenu paradajza (*Lycopersicon esculentum* L.), primećen je smanjen sadržaj Mg pod uticajem MP (Colzi i dr., 2022). Značajne promene u koncentracijama Mg zabeležene su i u nadzemnom delu pšenice (*Zea mays*) (Igiebor i Uwuigiarén, 2024). Disbalans u koncentracijama Mg u biljkama može imati ozbiljne posledice, budući da je Mg katalizator velikog broja enzima i glavna komponenta strukture hloroplasta igrajući ključnu ulogu u metaboličkim aktivnostima brojnih biljnih vrsta (Qiu i dr., 2024). S tim u vezi, izmene u akumulaciji i translokaciji Mg uzrokovane prisustvom MP i u kombinaciji sa drugim zagađivačima, mogu narušiti mehanizme nutritivne ravnoteže, fotosintezu i produktivnost biljaka.

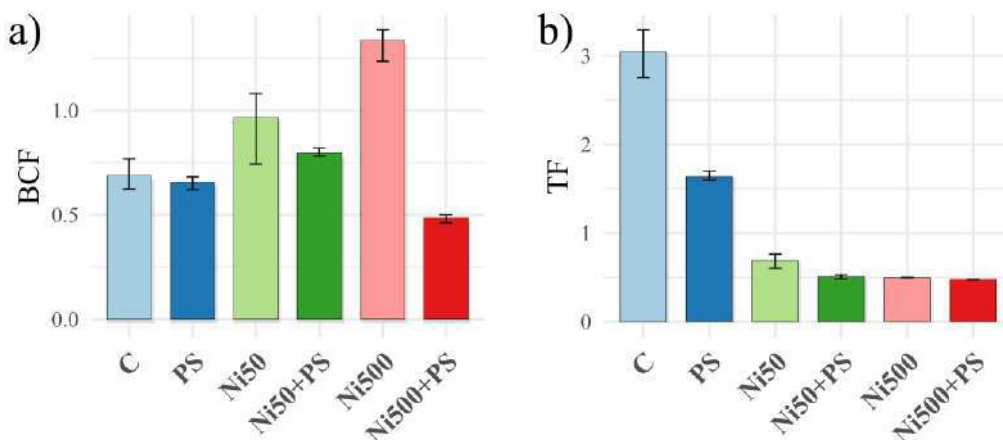
Rezultati dobijeni u ovom eksperimentu potvrđuju da prisustvo MP može značajno izmeniti usvajanje i translokaciju Ca, K i Mg, ali pravac i intenzitet nisu uniformni i zavise od interakcija sa drugim zagađivačima. Kontradiktornosti u rezultatima sugerišu da su mehanizmi delovanja MP na nutritivni status biljaka nedovoljno razjašnjeni. Poremećaji u balansu nutrijenata mogu se dugoročno odraziti na rast, fotosintezu i produktivnost biljaka, što dalje predstavlja potencijalni rizik za poljoprivredne ekosisteme i bezbednost hrane.

4.2.2.4. Biokoncentracioni i translokacioni faktori

Promene u sadržaju elemenata usled prisustva MP mogu direktno uticati na biokoncentracione (BCF) i translokacione faktore (TF), jer poremećaji u usvajanju ili transportu elemenata menjaju njihovu raspodelu unutar biljke. Analiza BCF i TF omogućava procenu sposobnosti biljaka da akumuliraju elemente iz kontaminiranog zemljišta i da ih efektivno translociraju, što predstavlja kvantitativnu osnovu za ispitivanje složenih interakcija između MP, drugih zagađivača, elemenata u zemljištu i odgovora biljke na takve uslove.

Prisutnost PS u zemljištu je u svim tretmanima (sa i bez Ni) uzrokovala pad vrednosti BCF faktora za Ni (Slika 58), a u najvećoj meri u tretmanu sa visokom koncentracijom Ni — **Ni500+PS** s vrednošću 1,34, skoro 3-puta manjom u odnosu na **Ni500** (0,48). Takođe, BCF u tretmanu **Ni50+PS** bila je 0,97, dok je ista u kontrolnom zemljištu (**C**) iznosila 0,79 (Slika 59). Pad vrednosti BCF u prisustvu PS, naročito u tretmanu **Ni500+PS**, potencijalno odražava smanjenu sposobnost biljaka da akumuliraju Ni iz kontaminiranog zemljišta, što može biti posledica fizičkog ometanja korenovog sistema ili kompeticije između Ni i drugih katjona zbog MP. Razlika između BCF za **C** i **PS** bila neznatna. S druge strane, TF je najizraženije promenjen upravo između ova dva tretmana.

TF za **C** je iznosio 3,0, dok je za **PS** izračunata gotovo duplo niža vrednost — 1,6. Nasuprot tome, razlike između **Ni50+PS** i **Ni50**, kao i **Ni500+PS** i **Ni500** nisu bile tako izražene. Smanjenje TF između **C** i **PS** tretmana ukazuje da PS takođe ograničava transport Ni iz korena u nadzemni deo, dok minimalne promene između kombinacija sa Ni i PS sugerišu da efekat MP na translokaciju zavisi od koncentracije potencijalno toksičnih elemenata i mogućih adaptivnih odgovora biljke.



Slika 59. a) Biokoncentracioni i b) translokacioni faktori za Ni

Vrednosti BCF za ostale PTE pokazuju da prisustvo PS u zemljištu u većini tretmana smanjuje sposobnost biljaka da akumuliraju metale iz zemljišta (Tabela P33, Prilog). Za Cd, BCF se smanjio sa 0,2 u kontroli na 0,05 u prisustvu PS, dok je za Co zabeležen pad sa 0,12 na 0,08. Slično, BCF za Cr je opao sa 2,17 (**C**) na 0,27 (**PS**), a za Zn sa 14,28 na 6,14, što sugerise da MP može značajno ograničiti apsorpciju ovih elemenata. U kombinaciji sa Ni, BCF je dodatno smanjen: u **Ni50+PS**, BCF za Cd je pao sa 0,07 (**Ni50**) na 0,01, a za Co sa 0,06 na 0,03, dok su kod visoke koncentracije Ni (**Ni500+PS**) zabeležene ekstremno niske vrednosti BCF za većinu elemenata, uključujući Cd (0,002) i Co (0,006). Ovi rezultati ukazuju da MP u kombinaciji sa Ni može značajno ograničiti akumulaciju metala u korenu, naglašavajući složenost efekata PS na metabolizam biljaka, koji zavise od vrste elementa i koncentracije zagađivača.

Analiza TF za je ukazala da prisustvo PS u zemljištu značajno menja i transport različitih metala iz korena u nadzemni deo biljke (Tabela P34, Prilog). Za Cd, TF se povećao sa 0,9 u kontroli na 1,2 u prisustvu PS, što ukazuje na stimulativni efekat MP na transport ovog elementa. Nasuprot tome, TF za Co se smanjio sa 0,5 (**C**) na 0,4 (**PS**), dok je TF za Cu pao sa 0,9 na 0,5, što sugerise inhibiciju translokacije određenih mikronutrijenata. Kombinacija Ni i PS dodatno menja TF: u **Ni50+PS** TF za Cd se povećao sa 0,2 (**Ni50**) na 0,8, dok je za Cr zabeležen pad sa 0,8 (**Ni50**) na 0,1 (**Ni50+PS**), a za Cu sa 1,0 na 0,3. Kod visokog Ni tretmana (**Ni500+PS**), TF za Cr je smanjen sa ekstremne vrednosti 25,7 (**Ni500**) na 0,4, dok je TF za Cd povećan sa 0,4 (**Ni500**) na 0,9. Ove promene ukazuju da efekat MP na translokaciju metala zavisi od vrste elementa i koncentracije Ni, pri čemu PS može delovati stimulativno za neke elemente (npr. Cd), a inhibitivno za druge (npr. Co, Cr, Cu), naglašavajući složenost interakcija u rizosferi i njihov uticaj na sadržaj i distribuciju elemenata u biljci.

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da prisustvo PS značajno menja akumulaciju i transport Ni i ostalih PTE u biljci, pri čemu efekti zavise od vrste elementa i koncentracije Ni. Dok PS u nižim koncentracijama može stimulisati translokaciju u nadzemni deo, u većini tretmana dolazi do inhibicije akumulacije i transporta, naglašavajući složenost interakcija između MP i PTE.

4.2.5. Uticaj mikroplastike na sistem zemljište-biljka

Prisustvo MP u zemljištu može izazvati kompleksne promene koje se istovremeno odražavaju na svojstva zemljišta i elementarni status biljaka. Da bi se razumela međusobna povezanost ovih promena, korišćeni su Mantel test i PCA analiza za otkrivanje obrazaca zajedničke varijabilnosti, dok je PLS-SEM primenjen radi razjašnjavanja direktnih i indirektnih puteva uticaja. Ovakav pristup omogućava dublji uvid u mehanizme interakcije sistema zemljište—biljka pod uticajem MP.

4.2.5.1. Korelaciona analiza

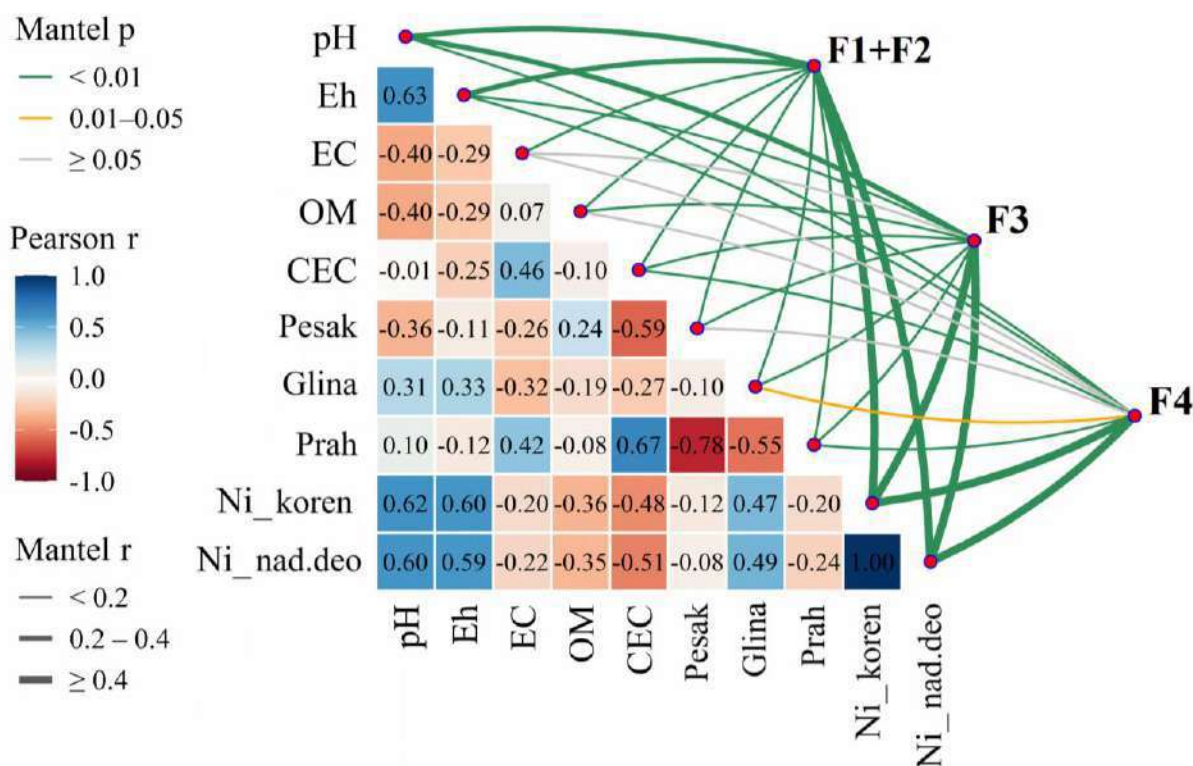
Mantel test predstavlja statističku metodu kojom se procenjuje značaj povezanosti između dve zasebne matrice, a u ovom istraživanju korišćen je da bi se ispitali odnosi između osobina zemljišta (pH, Eh, EC, OM, CEC i sadržaj peska, praha i gline) i frakcija Ni dobijenih sekvencijalnom ekstrakcijom (F1+F2, tj. biodostupni Ni, F3 i F4), kao i akumulacije Ni u korenu i nadzemnom delu *C. bursa-pastoris*. U matrici su predstavljeni koeficijenti Pearson-ove korelacije između ispitivanih osobina, kao i linije koje predstavljaju značajne veze dobijene Mantelovim testom (zeleno $p < 0,01$; narižasto 0,01–0,05; sivo $\geq 0,05$). Debljina linija odražava jačinu korelacije (Mantel r).

Rezultati ukazuju na snažnu i višestruku povezanost frakcija Ni sa osobinama zemljišta i akumulacijom u biljkama. Biodostupni Ni pokazao je značajne veze sa gotovo svim osobinama zemljišta, uključujući pH, Eh, EC, OM i granulometrijski sastav. Ova frakcija se predstavlja mobilni i biljkama najpristupačniji oblik metala. Istakla se i pozitivna povezanost sa pH i Eh, što sugerise da oksidaciono-redukcioni uslovi i reakcija zemljišta snažno kontrolišu dostupnost Ni. Slične tendencije zabeležene su i u ranijim istraživanjima koja su pokazala da promene pH i Eh pod uticajem MP mogu znatno modifikovati frakcionisanje metal(oid)a u zemljištu (Yu i dr., 2021).

Frakcija F3 takođe pokazuje značajne korelacije sa osobinama zemljišta, ali su veze nešto slabije u poređenju sa F1+F2. To je i očekivano, jer se oslobađanje metala iz ove frakcije odvija sporije i zavisi od razgradnje organske materije (Ali i dr., 2024). Mantel test ukazuje da su upravo OM i CEC među ključnim faktorima koji utiču na ovu frakciju, što potvrđuje ulogu koloidnih komponenti zemljišta u zadržavanju i postepenom oslobađanju Ni.

Frakcija F4, kao najstabilniji oblik, pokazala je ipak značajne veze sa više parametara zemljišta. Najizraženija je povezanost sa granulometrijskim sastavom – glinom i prahom – što je u skladu sa činjenicom da su metali u ovoj frakciji u najvećoj meri ugrađeni u kristalnu rešetku

minerala (Ali i dr., 2024). Značajna veza sa akumulacijom Ni u biljkama ukazuje da ni rezidualni oblik nije potpuno inertan, već da dugoročno može doprineti bioraspoloživosti kroz spore geohemijske procese.



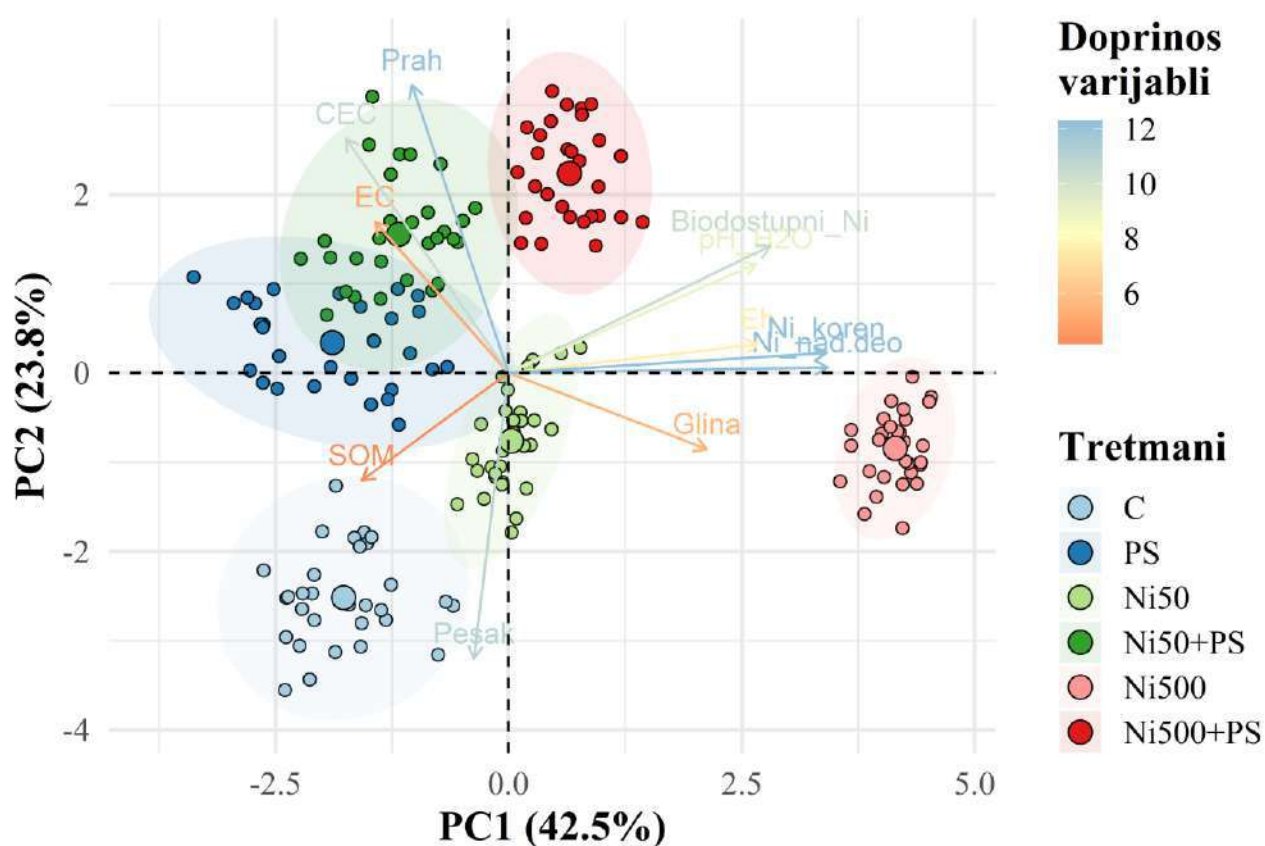
Slika 60. Korelaciona analiza (Mantelov test)

Što se tiče akumulacije Ni u biljkama, rezultati jasno pokazuju da i koren i nadzemni deo imaju snažne veze sa frakcijama Ni, posebno F1+F2 i F3, što potvrđuje da se dostupnost Ni u rizosferi prvenstveno određuje njegovim prisustvom u mobilnim frakcijama. Na primer, pozitivna povezanost akumulacije Ni sa pH i Eh naglašava da blago alkalniji i oksidativniji uslovi pogoduju povećanom usvajanju metala. S druge strane, negativne korelacije sa sadržajem peska ukazuju da propusna, siromašna zemljišta manje vezuju Ni, što smanjuje njegovu biodostupnost. Snažna povezanost pH i F1+F2 može se tumačiti kroz konkurenciju protona i Ni^{2+} jona za adsorptivne površine. Istovremeno, povezanost CEC i F3 ukazuje da kapacitet zemljišta da vezuje katjone određuje koliko će Ni ostati u potencijalno mobilnom obliku. Ove međuzavisnosti naglašavaju da se ponašanje Ni ne može svesti na izolovani uticaj jednog parametra, već na kombinovani efekat hemijskih i strukturnih karakteristika zemljišta.

Generalno, rezultati Mantel testa potvrđuju da PS i dodatak Ni menjaju ne samo koncentraciju metala u zemljištu i biljkama, već i osnovne relacije između parametara zemljišta i dostupnih faza. Značajne korelacije sugerišu da prisustvo MP može delovati kao katalizator koji pojačava uticaj pH, Eh i organske materije na specijaciju Ni, a samim tim i na rizike za biljke i lanac ishrane.

4.2.5.2. Analiza glavnih komponenti (PCA analiza)

Analiza glavnih komponenti omogućila je identifikaciju ključnih faktora i međusobnih veza između fizičko-hemijskih karakteristika zemljišta, frakcija Ni i njegove akumulacije u *C. bursa-pastoris*. Grafik PCA (Slika 61) obuhvata rezultate fizičko-hemijskih osobina zemljišta, teksturu, biodostupne koncentracije Ni u zemljištu i koncentracije Ni u korenu i nadzemnom delu biljke. Na osi x predstavljena je prva glavna komponenta (PC1) koja objašnjava 42,5% ukupne varijanse, dok druga glavna komponenta (PC2) objašnjava dodatnih 23,8% varijanse. Zajedno, ove dve komponente objašnjavaju oko 66,3% ukupne varijanse u podacima, što ukazuje da PCA model prilično dobro sumira informacije sadržane u originalnim varijablama.



Slika 61. Analiza glavne komponente (PCA)

Uočeno je jasno grupisanje tretmana u prostoru definisanog prvom i drugom komponentom. Skorovi su jasno odvojeni i bez preklapanja s ostalim tretmanima. **PS** je blago pomeren ka gornjem delu u odnosu na **C** što potvrđuje da PS ima uticaj na fizičko-hemijske osobine zemljišta i biodostupnost Ni, iako bez prisustva dodatnog Ni. **Ni50** i **Ni50+PS** tretmani grupisani su u centralnom regionu, pri čemu je **Ni50+PS** blago pomeren ka gornjem levom kvadrantu, što može ukazivati na interakciju između dodatka Ni i PS u oblikovanju biodostupnosti Ni i koncentraciji u biljci. **Ni500** i **Ni500+PS** tretmani zauzimaju desni deo grafika, pri čemu se

Ni500+PS nalazi nešto iznad, dok je **Ni500** u potpunosti odvojen, što može ukazivati na jači uticaj PS u kombinaciji s visokom koncentracijom Ni na teksturu zemljišta i bioakumulaciju Ni. Ovo grupisanje ukazuje na jasnu diferencijaciju tretmana po kombinaciji prisustva PS i koncentracije Ni, što je u skladu sa očekivanim uticajem PS na sistem zemljište-biljka različitih stepena kontaminiranosti.

Vektori varijabli (loadings) jasno ilustruju koji faktori doprinose razlikovanju tretmana. Na PC1 osi, varijable glina i Ni u nadzemnom delu biljke orijentisane su ka desnoj strani, što ukazuje da povećanje ovih varijabli doprinosi pozitivnim vrednostima PC1 i razlikuje tretmane sa visokim dodatkom Ni, posebno **Ni500** i **Ni500+PS**. Suprotno, varijable pesak, OM i CEC su orijentisane ka levoj strani PC1, što sugeriše da tretmani sa nižim Ni dodacima i kontrola karakterišu veće vrednosti ovih osobina.

PC2, koja objašnjava 23,8% varijanse, uglavnom diferencira tretmane po parametrima biodostupnog Ni i koncentracije Ni u korenu. Varijable Eh, pH, EC i biodostupni Ni orijentisane su ka gornjem delu grafika, dok su Ni u korenu i određene fizičko-hemijske karakteristike zemljišta blago raspoređene oko centra ili ka donjem delu. Ova orijentacija sugeriše da varijabilnost u biodostupnosti Ni i Ni u korenu doprinosi dodatnoj diferencijaciji tretmana, posebno između **Ni50** i **Ni50+PS** tretmana, kao i između **Ni500** i **Ni500+PS**.

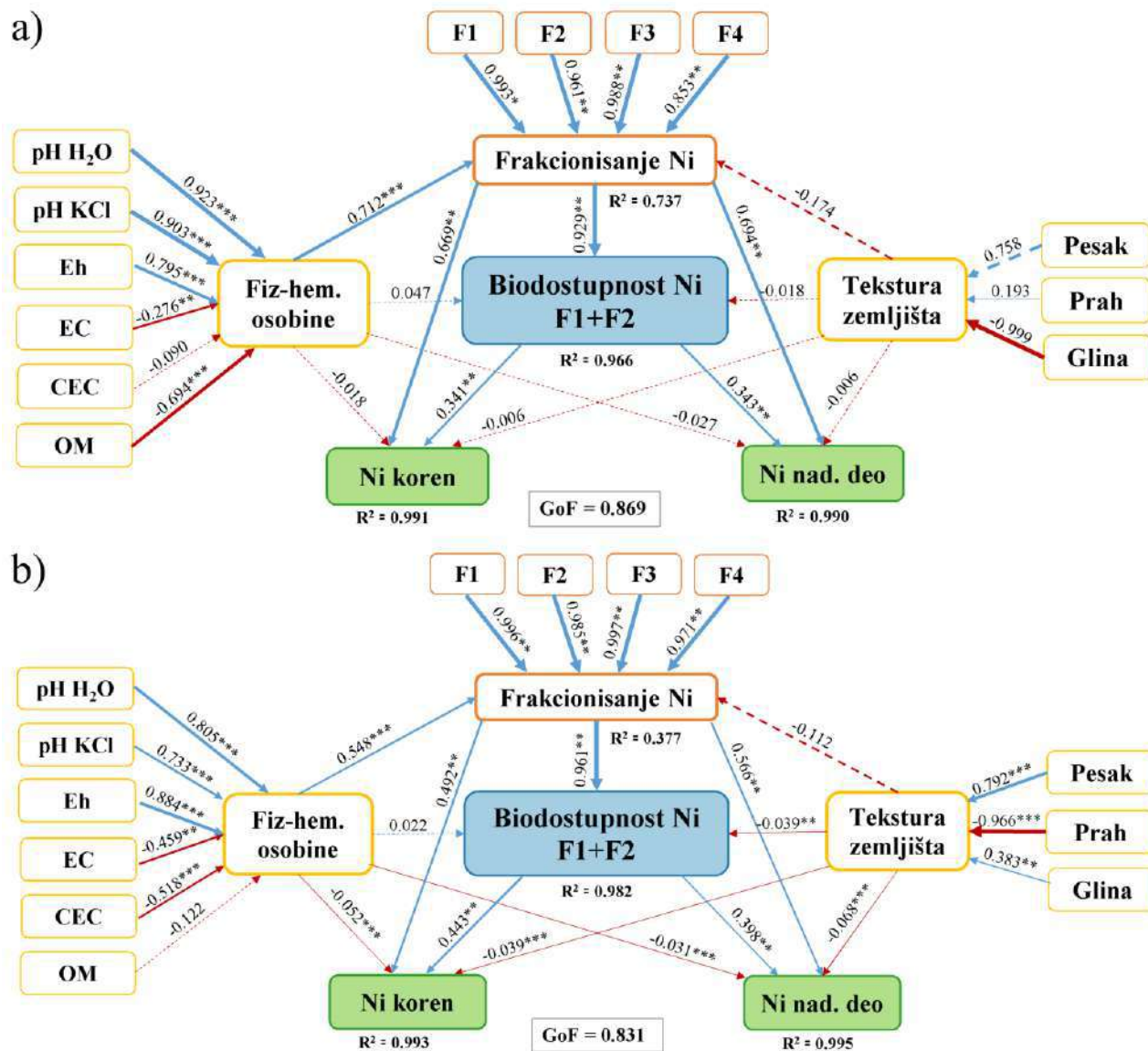
Korelacija između varijabli je takođe jasno vidljiva — varijable koje su orijentisane u istom pravcu pozitivno su korelisane, dok su varijable suprotnih orijentacija negativno korelisane. Na primer, prisustvo čestica gline i Ni u nadzemnom delu pozitivno su povezani, što ukazuje da teške frakcije zemljišta mogu doprineti većoj akumulaciji Ni u nadzemnom delu biljke. Suprotno, pesak i OM pokazuju negativnu korelaciju sa Ni u nadzemnom delu, što sugeriše da zemljišta peskovitije teksture i ona bogatija organskom materijom manje akumuliraju Ni u biljci.

Širenje i oblik elipsi oko grupa tretmana daje vizuelni uvid u varijabilnost unutar tretmana. **C** i **PS** pokazuju relativno slabo rasipanje rezultata, što ukazuje na konzistentnost fizičko-hemijskih parametara i akumulacije Ni. **Ni50** i **Ni50+PS** tretmani imaju nešto šire elipse, što može reflektovati heterogeniji odgovor biljaka i zemljišta na dodatak niže koncentracije Ni. Najveća varijabilnost primećena je kod **Ni500+PS** tretmana, što je logično s obzirom na kombinovani stres prisustva PS i visokog sadržaja Ni, koji može indukovati različite reakcije u zemljištu i biljci.

Analiza glavnih komponenti pružila je uvid u diferencijaciju tretmana po kombinaciji fizičko-hemijskih osobina zemljišta, biodostupnog Ni i bioakumulacije Ni u korenu i nadzemnom delu. PC1 dominantno oslikava uticaj nivoa Ni i teksture zemljišta, dok PC2 dodatno diferencira tretmane na osnovu biodostupnosti Ni i koncentracija u korenu. Vektori varijabli i grupisanje tretmana pokazuju da dodatak MP modifikuje efekat Ni, što je uočljivo kod svih tretmana s MP — **PS**, **Ni50+PS** i **Ni500+PS**. Analiza glavnih komponenti dala je čvrstu osnovu za dalje ispitivanje interakcija između zemljišta, biodostupnosti Ni i akumulacije u biljci, kao i za dalje modelovanje dobijenih rezultata.

4.2.5.3. Metoda parcijalnih najmanjih kvadrata za modelovanje strukturnih jednačina (PLS-SEM)

Modelovanje strukturnih jednačina metodom parcijalnih najmanjih kvadrata (PLS-SEM) pružilo je informacije o ključnim mehanizmima koji vode ka akumulaciji u korenu i nadzemnom delu *C. bursa-pastoris*. Formirana su u dva nivoa - *Frakcionisanje Ni* i *Biodostupnost Ni*. Oba modela — sa i bez PS (Slika 61a i 61b) karakterišu jake i stabilne međuveze, ali su se jačina i doprinos pojedinih menjali u prisustvu MP.



Slika 62. PLS-SEM analiza za tretmane, a) bez PS, b) sa PS

Model bez PS (Slika 61a) objasnio je veoma visok udeo varijanse u izlaznim konstraktima: R^2 za *Biodostupnost Ni* — 0,966, za *Ni koren* — 0,991 i za *Ni nad. deo* — 0,990, što znači da je model vrlo dobro objasnio varijabilnost koncentracija Ni u biljkama. GoF = 0,869 je potvrdio dobar

ukupan fit. Sa PS (slika 61b) R^2 vrednosti ostale su vrlo visoke za *Biodostupnost Ni* (0,982) i za *Ni* u biljci (0,993 i 0,995), što znači da je model i u prisustvu PS i dalje efikasno objasnio akumulaciju *Ni*. Međutim, GoF je opao na 0,831, što sugerise da se struktura veza blago menja i da je model u prisustvu PS imao nešto manje optimalan ukupan fit nego bez PS. U oba modela BCR faze F1–F4 imale su vrlo jaka indikatorska opterećenja na latentni konstrukt *Frakcionisanje Ni* (sve putanje visokog značaja), što potvrđuje da su frakcije konzistentne mere tog konstrukt-nivoa. Fizičko-hemijske osobine zemljišta (pH, Eh, EC, CEC, OM) pokazale su snažan uticaj na *Frakcionisanje Ni*, a time i direktno na biodostupnost u modelu bez PS — tj. fizičko-hemijske karakteristike su važan izvor varijabilnosti frakcija i time indirektno utiču na biodostupnost i akumulaciju. U prisustvu PS vidno je smanjenje objašnjenja varijanse za latentni konstrukt *Frakcionisanje Ni* (R^2 frakcije je opao — u modelu b je znatno niži nego u a), što implicira da dodatak PS menja povezanost između fizičko-hemijskih svojstava i način na koji se *Ni* frakcioniše.

Najkonzistentnija i najsnažnija putanja u oba modela vodila je od konstrukta *Frakcionisanje Ni* ka *Biodostupnost Ni*, s vrlo visokim koeficijentom i visokom statističkom značajnošću. To ukazuje da promene u raspodeli *Ni* među frakcijama direktno određuju biodostupnost, a biodostupnost je, pak, glavni prediktor koncentracija *Ni* u korenu i u nadzemnom delu — putanje *Biodostupnost Ni* ka *Ni koren* i *Biodostupnost Ni* ka *Ni nad.deo* su pozitivne i značajne. Dakle, većina efekta fizičko-hemijskih faktora i frakcija na biljku deluje posredno preko biodostupnosti, a ne kroz direktne putanje.

Direktne putanje od *Fiz-hem. osobine* i iz *Tekstura zemljišta* prema *Ni koren* i *Ni nad.deo* bile su slabe ili neznatne u oba modela, s malim ili nerelevantnim koeficijentima, što naglašava dominantnu posredničku ulogu biodostupnosti. Međutim, prisustvo PS promenilo je neke od tih odnosa. U modelu sa PS određene veze između teksture i *Ni* u nadzemnom delu (ili između teksture i biodostupnosti) postale su relativno jače, što sugerise da PS modifikuje kako strukturu (pesak, prah i glinu), tako utiče i na raspodelu i dostupnost *Ni*.

Poredeći modele sa i bez PS (a i b), glavna zapažanja su:

- (1) biodostupnost ostaje glavni i stabilan mehanizam koji određuje akumulaciju *Ni* i u odsustvu i u prisustvu PS;
- (2) PS smanjuje udeo varijanse unutar latentnog konstrukta *Frakcionisanje Ni* — manji R^2 , što znači da u prisustvu čestica PS mobilizacija i vezivanje *Ni* postaju heterogeniji i manje predvidivi samo pomoću stardnih fizičko-hemijskih parametara;
- (3) GoF pada sa PS, što ukazuje na to da dodatak PS uvodi dodatne procese (npr. adsorpciju na površini MP, promene u mikrookolini) koje model ne hvata u potpunosti kroz postojeće indikatore.

Iako PS menja obrasce raspodele i vezivanja *Ni* u zemljištu (Mikavica i dr., 2025a), biodostupnost ostaje snažan medijator i dominantan faktor koji upravlja akumulacijom *Ni* u biljci, te je od suštinskog značaja za procene rizika u sistemu zemljište–biljka.

4.2.6. Procenjeni rizici kao posledica uticaja mikroplastike

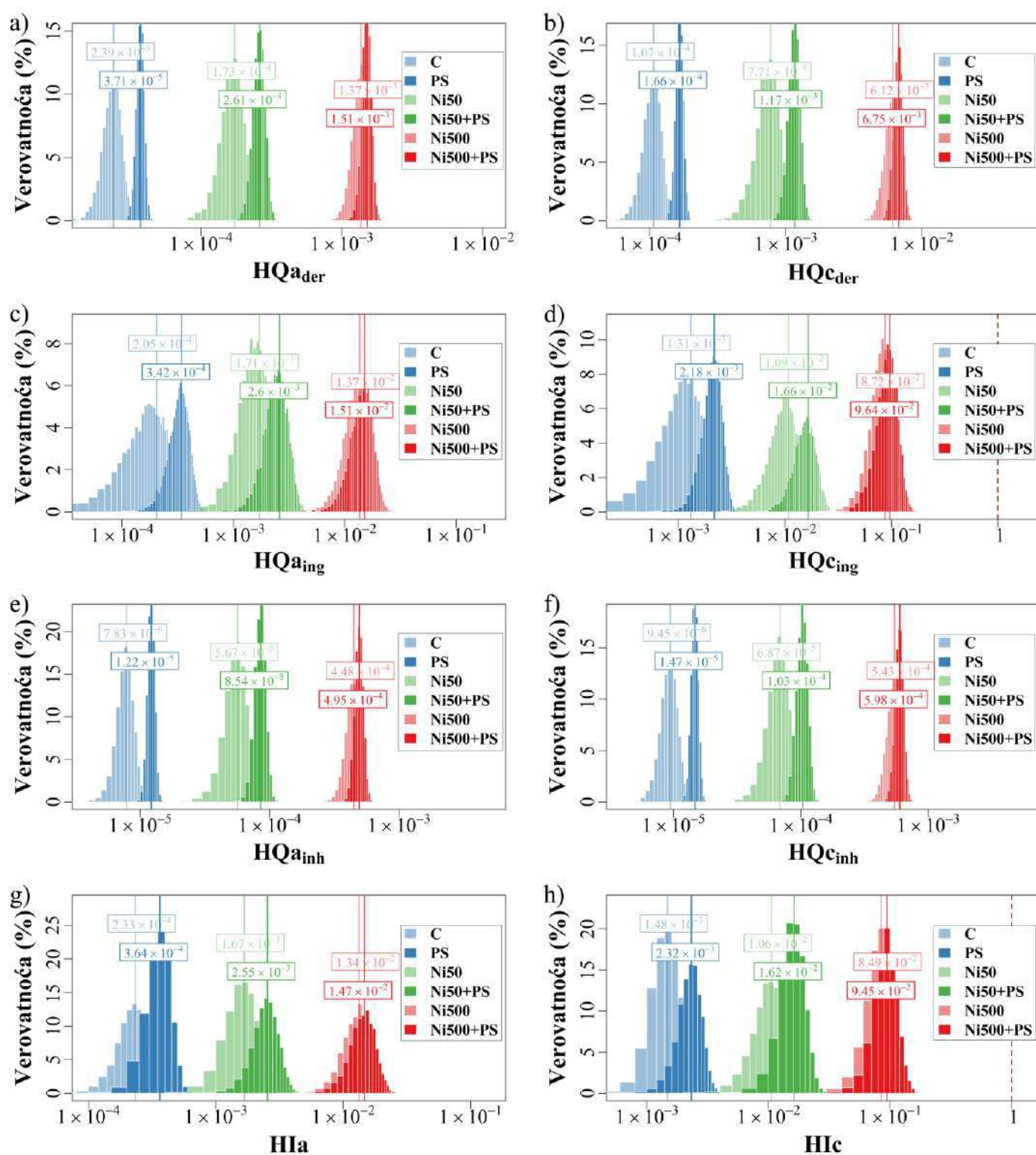
Rastvorni i nerastvorni oblici Ni mogu izazvati ozbiljne zdravstvene probleme i svrstani su u grupu I kancerogena za ljude (Klein i Costa, 2022). Putevi izloženosti niklu u zemljištu uključuju kontakt sa zagađenim zemljištem, oralni unos kontaminirane hrane i udisanje čestica (Rizwan i dr., 2024). Biljke i drugi organizmi u zemljištu mogu apsorbirati Ni iz neposredne sredine, zbog čega predstavljaju i prvu kariku u lancu ishrane i potencijalni put izloženosti ljudi. Procena rizika i ispitivanje njihove verovatnoće pomoću Monte Karlo simulacija može pružiti uvid u posledice izloženosti Ni i uticaj MP na ove procese.

4.2.6.1. Nekarcinogeni rizici usled izloženosti niklu u zemljištu

U cilju ispitivanja uticaja MP u zemljištu na promene nekancerogenog rizika od izloženosti niklu u zemljištu, svih šest tretmana je obuhvaćeno analizom: kontrola (C), prisustvo MP (PS), dodaci Ni (**Ni50** i **Ni500**), kao i njihova kombinacija sa MP (**Ni50+PS** i **Ni500+PS**). Na Slici 63 su predstavljeni rezultati Monte Karlo simulacija za procenu koeficijenata opasnosti (HQ) i indeksa opasnosti (HI) pri različitim putevima izloženosti, za odrasle i decu. Analizirana su sva tri puta izloženosti — dermalni kontakt (HQ_{der}), unos putem hrane (HQ_{ing}) i udisanje (HQ_{inh}). Njihov zbirni uticaj predstavljen je kroz indeks opasnost (HI).

Vrednosti izračunatih HQ za dermalni kontakt za odrasle bile su izuzetno niske u svim tretmanima i daleko ispod granične vrednosti 1 (Slika 63a). Očekivano, najviše vrednosti uočene su u tretmanima sa visokom koncentracijom nikla (**Ni500** — $1,37 \times 10^{-3}$ i **Ni500+PS** — $1,51 \times 10^{-3}$), ali i tada su bile znatno ispod praga potencijalnog rizika. Kod dece (Slika 63b), HQ za dermalni kontakt je nešto viši, $6,11 \times 10^{-3}$ za **Ni500** i $6,75 \times 10^{-3}$ za **Ni500+PS**. Dečija koža je tanja i kontaktna površina u odnosu na telesnu kožu je veća (Sripada i dr., 2022). Ipak, ni u ovom slučaju vrednosti ne prelaze prag rizika, što ukazuje da dermalni kontakt sam po sebi ne predstavlja dominantan put nekancerogene izloženosti niklu.

Rezultati HQ za oralni unos za odrasle (Slika 63a) i decu (Slika 63b) jasno ukazuju da je unos putem hrane daje najveći doprinos ukupnom riziku. U tretmanima sa 500 mg kg^{-1} Ni (**Ni500**), HQ vrednosti su značajno više, i približavaju se pragu rizika kod dece ($8,72 \times 10^{-2}$). Ovi podaci sugerišu da unos hrane kontaminirane zemljištem predstavlja realnu opasnost i da su deca su posebno osetljiva. Ovo je očekivano budući da je stepen unosa hrane po jedinici telesne mase veći kod dece i da još uvek nije došlo do razvoja detoksikacionih mehanizama (Kordas i dr., 2022). Dodatak MP (**Ni500+PS**) dodatno je povećao rizik ($9,58 \times 10^{-2}$). Isti efekat uočen je i u tretmanu s nižom koncentracijom Ni i PS (**Ni50+PS** — $1,03 \times 10^{-4}$) u odnosu na tretman bez MP (**Ni50** — $6,58 \times 10^{-5}$), kao i kontrolnim zemljištima (PS — $1,47 \times 10^{-5}$ i C — $9,47 \times 10^{-6}$), što ukazuje na sinergističko dejstvo MP na biodostupnost i mobilnost Ni u zemljištu.



Slika 63. Koeficijenti opasnosti na osnovu Monte Karlo simulacija za različite puteve izloženosti niklu u zemljištu - dermalni kontakt za a) odrasle, b) decu, unos putem hrane za c) odrasle, d) decu, udisanje za e) odrasle, f) decu, i indeks opasnosti za g) odrasle, h) decu

Na osnovu HQ_{inh} može se zaključiti da udisanje kontaminiranih čestica zemljišta nosi najmanji udeo u ukupnom riziku. Iako je veća osetljivost ustanovljena kod dece, vrednosti za

odrasle (Slika 62e) i decu (Slika 63f) su izrazito niske, čak i u tretmanu **Ni500+PS**. S tim u vezi, inhalacija nije bila dominantan put nekancerogene izloženosti. Međutim, u realnim uslovima poljoprivrednih aktivnosti ili u urbanim sredinama sa intenzivnim resuspenzovanjem čestica, značaj ovog puta ne bi trebalo zanemariti (W. Li i dr., 2024).

Indeksi opasnosti (HI), kao zbir svih potencijalnih izvora izloženosti, pružaju najbolji uvid u potencijalne rizike. HI vrednosti za odrasle (Slika 63h) u **C** i **PS** su niske i daleko ispod praga rizika. Usled dodatka Ni, naročito pri visokim koncentracijama i u kombinaciji s MP, HI raste i dostiže vrednosti blizu 1 ($1,33 \times 10^{-2}$ za **Ni500** i $1,48 \times 10^{-2}$ — **Ni500+PS**). Situacija je znatno ozbiljnija kod dece (Slika 62), gde su vrednost za HI bile preko 7 puta više od istih za odrasle ($8,47 \times 10^{-2}$ i $9,41 \times 10^{-2}$ za **Ni500** i **Ni500+PS**, redosledno).

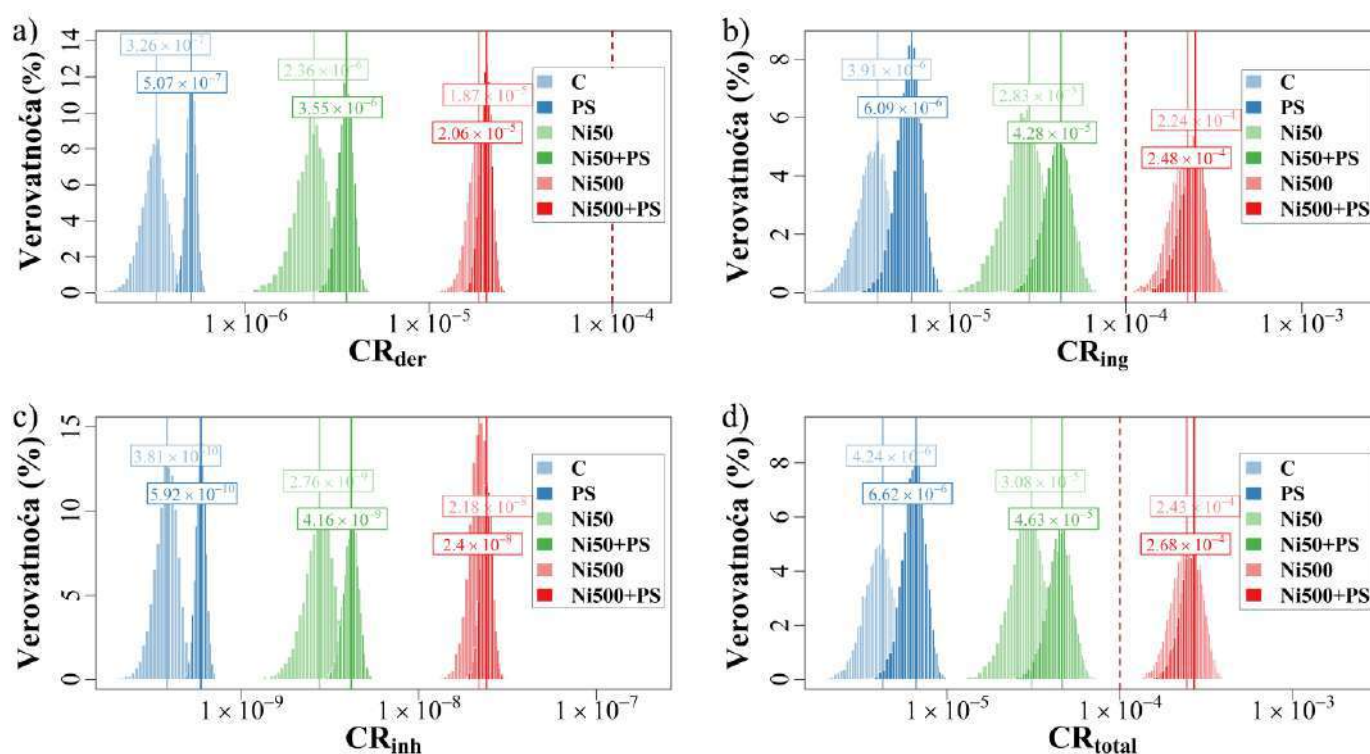
Dobijeni rezultati pokazuju da je oralni unos kotaminiranog zemljišta bio ključni mehanizam izloženosti niklu, sa posebno izraženim efektima kod dece. Dodatak MP je značajno pojačao rizike. Uzrok tome mogu biti interakcije MP sa česticama zemljišta i jonima Ni i posledično povećana biodostupnosti Ni u zemljištu.

4.2.6.2. Karcinogeni rizici usled izloženosti niklu u zemljištu

Za procenu karcinogenih rizika razmotreni su isti putevi izloženosti. Na Slici 64 predstavljeni su rezultati Monte Karlo simulacija za dermalni kontakt (CR_{der}), unos kontaminirane hrane (CR_{ing}), udisanje čestica (CR_{inh}) — kao i zbirni (totalni) karcinogeni rizik (CR_{total}). Referentna granica za prihvatljiv karcinogeni rizik obično se smatra u intervalu od 1×10^{-6} do 1×10^{-4} , gde vrednosti iznad gornje granice (10^{-4}) ukazuju na neprihvatljiv rizik (Shetty i dr., 2024).

Dermalna ekspozicija u kontrolnim uslovima (**C**, **PS**) i pri nižem sadržaju Ni (**Ni50** i **Ni50+PS**) dovela je do vrlo niskih CR vrednosti, daleko ispod praga rizika (reda veličine 10^{-7} do 10^{-6}). Iako i dalje ispod kritične granice, vrednosti CR_{der} u tretmanima s visokom koncentracijom Ni (**Ni500** i **Ni500+PS**), vrednosti su značajno porasle ($1,86 \times 10^{-5}$ i $2,06 \times 10^{-5}$, redosledno). Iako je ovaj porast primarno poticao od ekstremne koncentracije Ni, uočljivo je i povećanje rizika usled dodatka PS (Slika 63). Ovi rezultati ukazuju da dermalni put ne predstavlja glavni doprinos, ali pri visokim koncentracijama Ni i u kombinaciji s MP, može značajno doprineti karcinogenom riziku.

Kao i kod nekarcinogenog rizika, najveći doprinos potekao je od oralnog unosa (Slika 64). U tretmanima **Ni500** i **Ni500+PS**, vrednosti CR_{ing} dostižu $2,24 \times 10^{-4}$ i $2,49 \times 10^{-4}$, što prelazi gornju granicu prihvatljivog rizika (1×10^{-4}). S tim u vezi, oralni put se može smatrati najkritičnijim u proceni karcinogenih rizika, naročito u zemljištima kontaminiranim visokim koncentracijama Ni i u prisustvu MP. Niže koncentracije nikla (**Ni50** i **Ni50+PS**) ostaju unutar prihvatljivog intervala, ali se kreću ka njegovoj gornjoj granici, što ukazuje na potencijalnu zabrinutost u uslovima hronične izloženosti. Srednja vrednost CR_{ing} u **Ni50** bila je $2,84 \times 10^{-4}$, a u **Ni50+PS** $2,49 \times 10^{-4}$, što dodatno ističe značaj uticaja MP na porast rizika pri umerenom zagađenju niklom. Tretman **Ni50+PS** predstavlja scenario koji u najvećoj meri odražava realne okolnosti i umereno zagađenje životne sredine, te dobijeni rezultati ukazuju na potencijalnu zabrinutost u uslovima hronične izloženosti.



Slika 64. Karcinogeni rizici na osnovu Monte Karlo simulacija za različite puteve izloženosti niklu u zemljištu a) dermalni kontakt, b) unos putem hrane, c) unos udisanjem i d) totalni kancerogeni rizik

Najniže vrednosti od svih puteva izloženosti zabeležene su za CR_{inh} . U svim tretmanima, uključujući **Ni500+PS**, vrednosti su reda veličine 10^{-9} do 10^{-8} , što je daleko ispod donje granice od 10^{-6} . Inhalacija nije predstavljala značajan doprinos ukupnom karcinogenom riziku. Ipak, kao i kod nekancerogenih rizika, u realnim urbanim ili poljoprivrednim uslovima resuspenzija čestica može značajno uvećati značaj ovog puta.

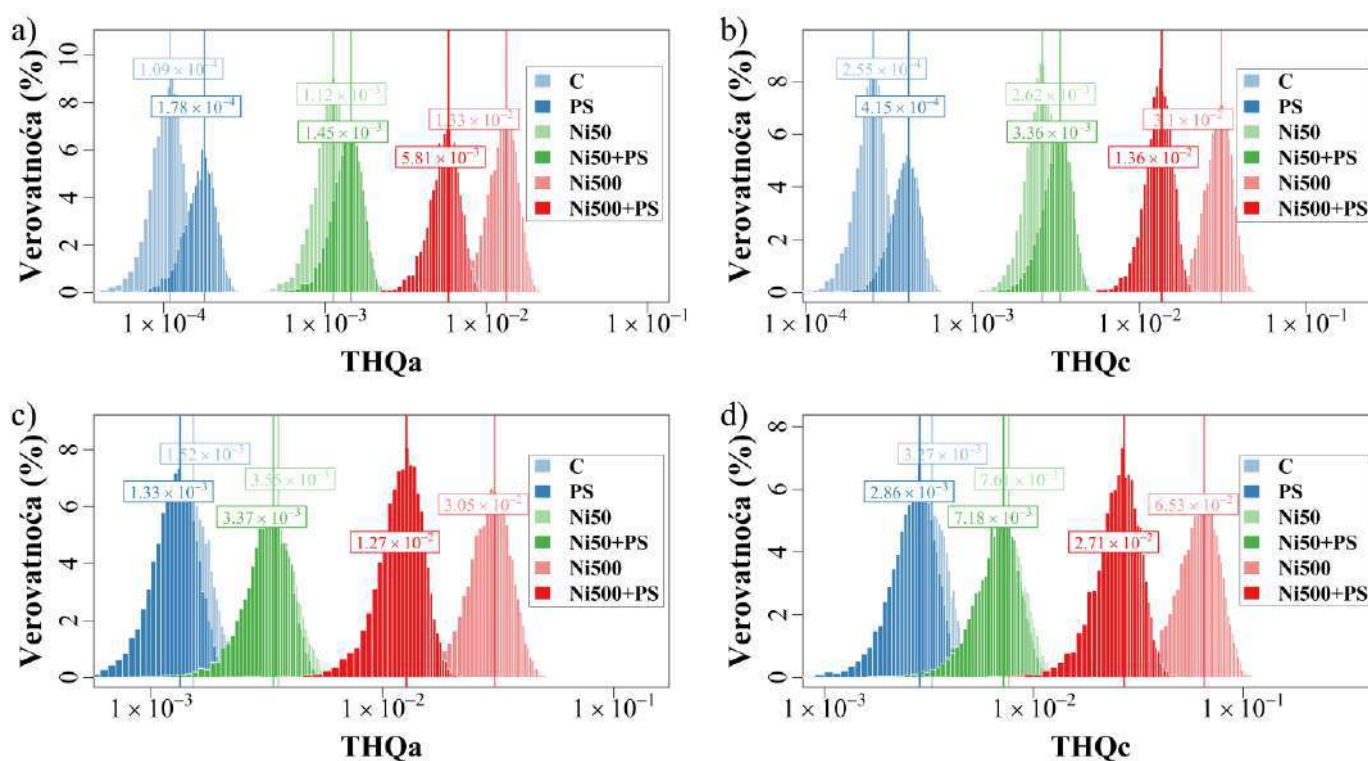
Zbirni rizici u **C** i **PS** tretmanima, kao i **Ni50** i **Ni50+PS**, bili su u prihvatljivom intervalu (reda veličine 10^{-6} do 10^{-5}). S druge strane, u **Ni500** i **Ni500+PS** vrednosti su prevazišle graničnu vrednosti (Slika 64), što upućuje da kontaminacija visokim koncentracijama nikla, posebno u kombinaciji sa MP, predstavlja realnu karcinogenu opasnost, dominantno kroz oralni put.

Ukupno posmatrano, kontaminacija visokim koncentracijama nikla (**Ni500**) i njena kombinacija sa MP (**Ni500+PS**) dovode do vrednosti iznad prihvatljivog rizika, što predstavlja ozbiljnu zabrinutost za javno zdravlje i ukazuje na potrebu za kontrolom zagađenja zemljišta i hrane.

4.2.6.3. Nekarcinogeni rizici usled izloženosti niklu u biljci

Za procenu nekarcinogenih rizika od Ni u lekovitoj biljci *C. bursa-pastoris* korišćene su takođe Monte Karlo simulacije. Rizik izražen preko koeficijenata opasnosti (THQ) određen je za odrasle i decu, zasebno za koren i nadzemni deo biljke. Prag od $THQ = 1$ predstavlja granicu iznad koje postoji potencijalni rizik za ljudsko zdravlje, dok vrednosti ispod 1 označavaju prihvatljiv nivo izloženosti.

U kontrolnim tretmanima (**C** i **PS**), vrednosti THQ bile su vrlo niske, reda veličine 10^{-4} , što ukazuje da konzumacija korena u ovim uslovima ne predstavlja zdravstveni rizik (Slika 64). Dodatkom 50 mg kg^{-1} Ni (**Ni50** i **Ni50+PS**) došlo je do blagog povećanja vrednosti THQ, ali one i dalje ostaju značajno ispod jedinice (srednje vrednosti oko $1,45 \times 10^{-3}$ i $1,12 \times 10^{-3}$), što je pokazalo da niski nivoi kontaminacije ne ugrožavaju bezbednost ishrane. Međutim, u tretmanima sa 500 mg kg^{-1} Ni, THQ vrednosti rastu na red veličine 10^{-2} ($5,80 \times 10^{-2}$ za **Ni500** i $1,33 \times 10^{-2}$ za **Ni500+PS**). Iako ispod kritične vrednosti 1, ove vrednosti ukazuju na višestruko povećanje rizika u poređenju sa **C**, što znači da akumulacija Ni u korenu može biti značajna pri visokoj kontaminaciji. Dejstvo **PS** dodatno je povećalo THQ, sugerišući da prisustvo **PS** stimuliše biodostupnost Ni korenu.



Slika 65. Koeficijenti opasnosti na osnovu Monte Karlo simulacija za izloženost niklu u korenu (a i b) i nadzemnom delu (c i d) *C. bursa-pastoris*

Kod dece su zabeležene znatno više vrednosti THQ u poređenju sa odraslima, što je očekivano zbog manjeg telesnog indeksa i većeg relativnog unosa hrane (Sanaei i dr., 2021). **C** i **PS** su i kod

dece imali bezbedne vrednosti ($2,55 \times 10^{-4}$ i $4,14 \times 10^{-4}$, redosledno), dok su **Ni50** i **Ni50+PS** srednje vrednosti THQ dostigle $3,37 \times 10^{-3}$ i $2,62 \times 10^{-3}$, što je gotovo dvostruko više nego kod odraslih. Mikroplastika je dodatno povećala izloženost i približila vrednosti THQ graničnim. Najkritičniji su svakako bili tretmani **Ni500** i **Ni500+PS**, gde su vrednosti dostigle $1,56 \times 10^{-2}$ i $1,35 \times 10^{-2}$, ukazujući da unos kontaminiranog korena iz visoko zagađenih zemljišta može predstavljati ozbiljan rizik pri dugotrajnoj konzumaciji.

Za odrasle potrošače nadzemnih delova biljke, u kontrolnim uslovima i pri prisustvu PS, vrednosti THQ su veoma niske, reda 10^{-3} , što ne predstavlja rizik (Slika 64). Niža koncentracija Ni u kombinaciji s MP (**Ni50** i **Ni50+PS**) dovela je do blagog povećanja, ali srednje vrednosti su ostale na nivou od $3,38 \times 10^{-3}$ i $3,55 \times 10^{-3}$. Pri višim koncentracijama Ni uz prisustvo MP (**Ni500** i **Ni500+PS**) uočen je značajniji rast THQ, sa vrednostima $3,03 \times 10^{-2}$ i $1,27 \times 10^{-2}$. Iz dobijenih rezultata se uočava da nadzemni deo akumulira manje Ni od korena, pa je samim tim manje rizičan za konzumaciju kod odraslih. Deca su, kao i u slučaju korena, bila podložnija riziku. U **C**, **PS**, **Ni50** i **Ni50+PS** THQ je imao bezbedne vrednosti, dok su u **Ni500** i **Ni500+PS** srednje vrednosti bile $6,52 \times 10^{-2}$ i $2,72 \times 10^{-2}$, što je duplo više od istih zabeleženih za odrasle (Slika 64), i potvrđuje da deca imaju povećanu osetljivost na kontaminaciju.

Generalno, prisustvo MP u nekontaminiranim i blago kontaminiranim zemljištima dovelo je do povećanja THQ vrednosti za koren i nadzemni deo biljke. U tretmanima **Ni500** i **Ni500+PS**, to pak nije slučaj, što se može dovesti u vezu sa smanjenim usvajanjem Ni od strane biljke usled jakog toksičnog stresa.

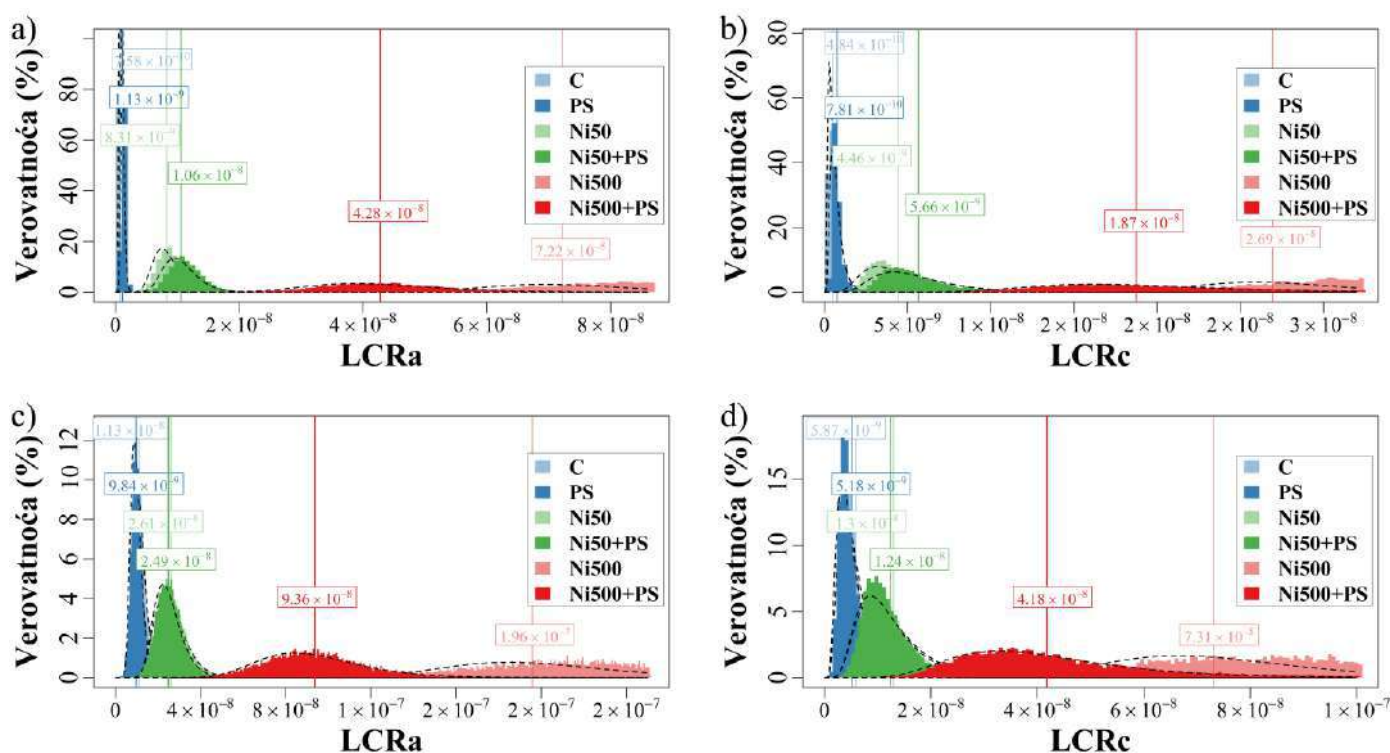
4.2.6.4.. Karcinogeni rizici usled izloženosti niklu u biljci

Rezultati Monte Karlo simulacija za raspodelu karcinogenog rizika (CR) pri izloženosti niklu iz korena i nadzemnog dela biljke *C. bursa-pastoris* predstavljeni su na Slici 65. Slike 65a i c se odnose na odraslu populaciju, dok se 65b i d odnose na decu. Svi tretmani (**C**, **PS**, **Ni50**, **Ni50+PS**, **Ni500**, **Ni500+PS**) su uzeti u razmatranje, kako bi se ispitaio kako uticaj PS i Ni pojedinačno, tako i njihove kombinacije u zemljištu.

Dobijene vrednosti CR za tretmane **C** i **PS** za odrasle bile su veoma niske (reda veličine 10^{-10}), što govori da u ovom slučaju konzumacija korena *C. bursa-pastoris* od strane odraslih jedinki ne predstavlja rizik (Slika 65). Iako niske, ove vrednosti ipak ukazuju da MP bez dodatka Ni značajno doprinosi povećanju rizika ($7,58 \times 10^{-10}$ – **C** i $1,13 \times 10^{-10}$ – **PS**). Kod **Ni50** ($8,31 \times 10^{-9}$) i **Ni50+PS** ($1,06 \times 10^{-8}$) uočava se pomeranje raspodele ka višim vrednostima, i znatno povećanje rizika u prisustvu MP. Ovaj uticaj je pri visokim koncentracijama Ni nestao, te vrednosti zabeležene kod **Ni500** ($7,22 \times 10^{-8}$) i **Ni500+PS** ($4,28 \times 10^{-8}$) sugerišu da MP u ekstremnom zagađenju niklom ima suprotan, antagonistički, efekat. Uočeni obrazac kod dece bio je sličan, ali su srednje vrednosti CR niže u odnosu na odrasle. Tretmani **C** i **PS** su značajno ispod kritične vrednosti (reda veličine 10^{-10}), kao i **Ni50** i **Ni50+PS** (10^{-9}), i kod svih je primetan stimulativni uticaj MP na procenjene karcinogene rizike. Situacija se i ovde menja kod **Ni500** i **Ni500+PS**, gde su niže vrednosti zabeležene u tretmanu sa MP. Vrednosti su svakako i dalje niske, ali sugerišu da je rizik od

konzumacije korena *C. bursa pastoris* niži nego kod odraslih, što se može dovesti u vezi sa smanjenim kumulativnim izlaganjem po jedinici mase.

Prilikom unosa nadzemnog dela kod odraslih, raspodele pokazuju sličan trend, ali se srednje vrednosti pomeraju ka višim vrednostima (Slika 65c). Rezultati sugerišu da vrednosti CR rastu s dodatkom PS u C i Ni50, odnosno veći stepen akumulacije i efikasniji transport Ni u nadzemne delove biljke. Očekivano, najviše vrednosti primećene su kod Ni500 u Ni500+PS ($1,96 \times 10^{-7}$ i $9,36 \times 10^{-8}$), kao i odsustvo stimulativnog uticaja MP. Kod dece, distribucija rizika je uža, ali Ni500 i Ni500+PS i ovde pokazuju najviše vrednosti ($7,31 \times 10^{-8}$ i $4,18 \times 10^{-8}$), iako niže nego kod odraslih (Slika 65d). Porast CR usled dodatka MP je uočen takođe u kontrolnim tretmanima i sa nižom koncentracijom Ni.



Slika 66. Karcinogeni rizici na osnovu Monte Karlo simulacija za izloženost niklu u korenu (a i b) i nadzemnom delu (c i d) *C. bursa-pastoris*

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da MP značajno povećava potencijalne rizike od oralnog unosa zemljišta i konzumacije biljaka, naročito iz nekontaminiranih i blago kontaminiranih područja. Ovo dodatno povećava zabrinutost budući da se radi o približno realnim uslovima u životnoj sredini, odnosno tretmanima koji simuliraju oblasti koje se generalno smatraju bezbednim za skupljanje lekovitog bilja. Poređenje ovih rezultata sa zapažanjima iz terenskih istraživanja omogućava sveobuhvatniju procenu uticaja MP i Ni na sistem zemljište-biljka.

5. ZAKLJUČAK

Ova doktorska teza predstavlja prvo istraživanje zagađenja zemljišta mikroplastikom u Srbiji, kao i ispitivanje uticaja mikroplastičnih čestica na usvajanje elemenata od strane biljke *Capsella bursa-pastoris* (L.) Medik. Dva eksperimentalna pristupa omogućila su sveobuhvatno sagledavanje ovog problema — kroz analizu stvarnih uslova zagađenja urbanih zemljišta i kroz simulaciju kombinovanog zagađenja mikroplastikom i niklom u laboratorijskim uslovima.

U okviru ove disertacije optimizovan je protokol za ekstrakciju mikroplastičnih čestica iz zemljišta koji uključuje digestiju organske materije pomoću H_2O_2 i $NaClO$. Mikroplastične čestice su efikasno izolovane (efikasnost veća od 90%), sa očuvanim integritetom u pogledu veličine, oblika i tipa.

Određen je sadržaj MP čestica u ispitivanim uzorcima zemljišta, koji je iznosio 489 čestica po kilogramu, uz značajne razlike među lokacijama. Najveća zastupljenost registrovana je u zemljištima gradova Bor (600 ± 200 čestica kg^{-1}) i Vršac (333 ± 416 čestica kg^{-1}), dok su Beograd i Sremska Mitrovica imali slične prosečne vrednosti (267 ± 231 čestica kg^{-1}).

Korelaciona analiza pokazala je značajnu povezanost između prisustva MP, pH vrednosti, sadržaja organske materije i frakcije gline sa mobilnošću elemenata u sistemu zemljište–biljka. Dobijene su visoke pozitivne korelacije između MP i biodostupnog sadržaja Cd, As i Pb ($\rho = 0,82$, $0,95$ i $0,63$), što ukazuje da MP mogu povećati mobilnost ovih elemenata. Takođe je dobijena značajna korelacija između sadržaja Cd u korenu i nadzemnim delovima biljke i prisustva MP u zemljištu ($\rho = 0,65$ i $0,61$), kao i između As u korenu i MP ($\rho = 0,83$), dok su za Pb zabeležene negativne korelacije ($\rho = -0,74$ i $-0,95$).

Dobijeni rezultati ukazuju da zajedničko prisustvo mikroplastičnih čestica i potencijalno toksičnih elemenata u zemljištu može doprineti povećanju njihove biodostupnosti, olakšati njihovo usvajanje od strane biljaka i time povećati rizike po zdravlje ljudi i životnu sredinu, pogotovo ukoliko se radi o lekovitim vrstama, kao što je *C. bursa-pastoris*.

Ispitivanje uticaja PS na fiziko-hemijske parametre zemljišta je pokazalo da prisustvo PS menja parametre zemljišta kao i geohemijsko ponašanje Ni. Polistiren je stimulusao transformaciju Ni u labilne frakcije zemljišta, pri čemu se reducibilna faza povećala i do 125%, dok je biodostupnost Ni porasla do 81,2%, što je dovelo do intenzivnijeg usvajanja od strane biljke. Najizraženiji efekti zabeleženi su pri umerenom zagađenju ($50 \text{ mg } kg^{-1}$), koje je uobičajeno za prirodne uslove, dok je pri visokoj koncentraciji ($500 \text{ mg } kg^{-1}$) efekat bio ublažen, potencijalno usled zasićenja površine mikroplastike i jače izraženih fitotoksičnih efekata nikla. Analiza glavnih komponenti (PCA) i modelovanje strukturnih jednačina (PLS-SEM) potvrdili su da prisustvo PS značajno utiče na osobine zemljišta, mobilnost Ni i njegov transport u biljci.

Procenjeni rizici po zdravlje ukazuju da umereno zagađenje Ni uz prisustvo PS povećava rizik od razvoja karcinoma za 28,6%, pri čemu su deca identifikovana kao posebno osetljiva grupa.

Rezultati ukazuju da mikroplastika nije pasivan zagađivač, već aktivni učesnik u transformaciji i biodostupnosti elemenata u zemljištu. Prisustvo mikroplastike, posebno polistirena, može menjati fizičko-hemijska svojstva zemljišta, povećavati mobilnost elemenata i podsticati njihovo usvajanje u biljkama koje imaju prehrambenu i farmaceutsku upotrebu. Time mikroplastika postaje posredni faktor u prenosu toksičnih elemenata u lanac ishrane, direktno utičući na bezbednost biljaka i zdravlje ljudi. Eksperimentalni rezultati potvrđuju potrebu za integrisanim pristupom u proceni rizika, koji uključuje fizičko-hemijsku analizu zemljišta, ponašanje mikroplastike i bioakumulaciju u biljkama. Istraživanje je potvrdilo da mikroplastika s toksičnim elementima deluje sinergistički, a ne nezavisno, čime se otvara novo polje proučavanja njihovog zajedničkog ekotoksikološkog uticaja.

Rezultati ove disertacije predstavljaju osnovu za buduće smernice u oblasti razvoja analitičkih metoda, zaštite životne sredine, upravljanja otpadom i bezbednosti hrane, posebno u urbanim područjima gde su mikroplastika i teški metali najzastupljeniji.

6. LITERATURA

- Abbasi, S., Keshavarzi, B., Moore, F., Turner, A., Kelly, F.J., Dominguez, A.O., Jaafarzadeh, N., 2019. Distribution and potential health impacts of microplastics and microrubbers in air and street dusts from Asaluyeh County, Iran. *Environ. Pollut.* 244, 153–164.
- Abbasi, S., Moore, F., Keshavarzi, B., Hopke, P.K., Naidu, R., Rahman, M.M., Oleszczuk, P., Karimi, J., 2020. PET-microplastics as a vector for heavy metals in a simulated plant rhizosphere zone. *Sci. Total Environ.* 744, 140984.
- Adeleye, A.T., Bahar, M.M., Megharaj, M., Fang, C., Rahman, M.M., 2024. The Unseen Threat of the Synergistic Effects of Microplastics and Heavy Metals in Aquatic Environments: A Critical Review. *Curr. Pollut. Rep.* 10, 478–497.
- Adrees, M., Ali, S., Rizwan, M., Ibrahim, M., Abbas, F., Farid, M., Zia-ur-Rehman, M., Irshad, M.K., Bharwana, S.A., 2015. The effect of excess copper on growth and physiology of important food crops: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 8148–8162.
- Ahmad, I., Maathuis, F.J.M., 2014. Cellular and tissue distribution of potassium: Physiological relevance, mechanisms and regulation. *J. Plant Physiol.* 171, 708–714.
- Akhbarizadeh, R., Moore, F., Keshavarzi, B., Moeinpour, A., 2017. Microplastics and potentially toxic elements in coastal sediments of Iran's main oil terminal (Khark Isl). *Environ. Pollut.* 220, 720–731.
- Aksoy, A., Hale, W.H.G., Dixon, J.M., 1999. *Capsella bursa-pastoris* (L.) Medic. as a biomonitor of heavy metals. *Sci. Total Environ.* 226, 177–186.
- Alharbi, K., Aqeel, M., Khalid, N., Nazir, A., Irshad, M.K., Alzuaibr, F.M., AlHaithloul, H.A.S., Akhter, N., Al-Zoubi, O.M., Qasim, M., Syaad, K.M.A., AlShaqhaa, M.A., Noman, A., 2023. Microplastics in soil differentially interfere with nutritional aspects of chilli peppers. *South Afr. J. Bot.* 160, 402–413.
- Ali, J., Tuzen, M., Shaikh, Q., Jatoti, W.B., Feng, X., Sun, G., Saleh, T.A., 2024. A review of sequential extraction methods for fractionation analysis of toxic metals in solid environmental matrices. *TrAC Trends Anal. Chem.* 173, 117639.
- Alloway, B.J. (Ed.), 1995. *Heavy Metals in Soils*. Springer Netherlis, Dordrecht.
- Alloway, B.J. (Ed.), 2013. *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability, Environmental Pollution*. Springer Netherlis, Dordrecht.
- An, L., Liu, Q., Deng, Y., Wu, W., Gao, Y., Ling, W., 2020. Sources of Microplastic in the Environment. In: He, D., Luo, Y. (Eds.), *Microplastics in Terrestrial Environments, The Handbook of Environmental Chemistry*. Springer International Publishing, Cham, pp. 143–159.
- An, Q., Zhen, Z., Zhong, N., Qiu, D., Xie, Y., Yan, C., 2024. Effects of biodegradable microplastics on arsenic migration and transformation in paddy soils: a comparative analysis with conventional microplastics. *J. Hazard. Mater.* 469, 134053.
- An, Q., Zhou, T., Wen, C., Yan, C., 2023. The effects of microplastics on heavy metals bioavailability in soils: a meta-analysis. *J. Hazard. Mater.* 460, 132369.
- Ierson, J.C., Park, B.J., Palace, V.P., 2016. Microplastics in aquatic environments: Implications for Canadian ecosystems. *Environ. Pollut.* 218, 269–280.
- Anicic, U., Radnovic, D., Ilic, M., Krmar, M., Kodranov, I., Relic, D., Popovic, A., 2024. Atmospheric deposition of potentially toxic elements over the territory of Serbia assessed by moss biomonitoring in five-year time: 2015 vs. 2020. *J. Serbian Chem. Soc.* 89, 1543–1557.

- Aničić Urošević, M., Vuković, G., Vasić, P., Jakšić, T., Nikolić, D., Škrivanj, S., Popović, A., 2018. Environmental implication indices from elemental characterisations of collocated topsoil and moss samples. *Ecol. Indic.* 90, 529–539.
- Ashton, K., Holmes, L., Turner, A., 2010. Association of metals with plastic production pellets in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* 60, 2050–2055.
- Bai, H., Yang, Y., Huang, Y., 2024. Distribution of microplastics and their effects on nutrient absorption in strawberry plants. *Sci. Hortic.* 332, 113214.
- Baker, I., 2018. Polystyrene. In: *Fifty Materials That Make the World*. Springer International Publishing, Cham, pp. 175–178.
- Balali-Mood, M., Naseri, K., Tahergorabi, Z., Khazdair, M.R., Sadeghi, M., 2021. Toxic Mechanisms of Five Heavy Metals: Mercury, Lead, Chromium, Cadmium, and Arsenic. *Front. Pharmacol.* 12, 643972.
- Biow, N., Will, V., Wachtendorf, V., Simon, F.-G., 2017. Contaminant release from aged microplastic. *Environ. Chem.* 14, 394.
- Barker, A.V., Pilbeam, D.J. (Eds.), 2015. *Handbook of Plant Nutrition*, 0 ed. CRC Press.
- Bashir, M.S., Saeed, U., Khan, J.A., Saeed, M., Mustafa, G., Malik, R.N., 2024. Mitigating potential of polystyrene microplastics on bioavailability, uptake, and toxicity of copper in maize (*Zea mays* L.). *Environ. Pollut.* 356, 124299.
- Bethanis, J., Golia, E.E., 2023. Revealing the Combined Effects of Microplastics, Zn, and Cd on Soil Properties and Metal Accumulation by Leafy Vegetables: A Preliminary Investigation by a Laboratory Experiment. *Soil Syst.* 7, 65.
- Bhutto, A.A., Vesely, D., Gabrys, B.J., 2003. Miscibility and interactions in polystyrene and sodium sulfonated polystyrene with poly(vinyl methyl ether) PVME blends. Part II. FTIR. *Polymer* 44, 6627–6631.
- Billings, A., Carter, H., Cross, R.K., Jones, K.C., Pereira, M.G., Spurgeon, D.J., 2023. Co-occurrence of macroplastics, microplastics, and legacy and emerging plasticisers in UK soils. *Sci. Total Environ.* 880, 163258.
- Boots, B., Russell, C.W., Green, D.S., 2019. Effects of Microplastics in Soil Ecosystems: Above and Below Ground. *Environ. Sci. Technol.* 53, 11496–11506.
- Bottone, A., Boily, J., Shchukarev, A., Iersson, P.L., Klaminder, J., 2022. Sodium hypochlorite as an oxidizing agent for removal of soil organic matter before microplastics analyses. *J. Environ. Qual.* 51, 112–122.
- Boyer, R.F., 1981. Anecdotal History of Styrene and Polystyrene. *J. Macromol. Sci. Part - Chem.* 15, 1411–1434.
- Bradney, L., Wijesekara, H., Palansooriya, K.N., Obadamudalige, N., Bolan, N.S., Ok, Y.S., Rinklebe, J., Kim, K.-H., Kirkham, M.B., 2019. Particulate plastics as a vector for toxic trace-element uptake by aquatic and terrestrial organisms and human health risk. *Environ. Int.* 131, 104937.
- Campanale, C., Galafassi, S., Savino, I., Massarelli, C., Ancona, V., Volta, P., Uricchio, V.F., 2022. Microplastics pollution in the terrestrial environments: Poorly known diffuse sources and implications for plants. *Sci. Total Environ.* 805, 150431.
- Cha, J., Suh, W., Lee, T., Subedi, L., Kim, S., Lee, K., 2017. Phenolic Glycosides from *Capsella bursa-pastoris* (L.) Medik and Their Anti-Inflammatory Activity. *Molecules* 22, 1023.
- Charkiewicz, A.E., Omeljaniuk, W.J., Nowak, K., Garley, M., Nikliński, J., 2023. Cadmium Toxicity and Health Effects—A Brief Summary. *Molecules* 28, 6620.
- Chebbi, L., Boughattas, I., Helaoui, S., Mkhinini, M., Jabnoui, H., Ben Fadhl, E., Alphonse, V., Livet, A., Giusti-Miller, S., Banni, M., Bousserhine, N., 2024. Environmental microplastic interact with heavy metal in polluted soil from mine site in the North of Tunisia: Effects on heavy metal

- accumulation, growth, photosynthetic activities, and biochemical responses of alfalfa plants (*Medicago saliva* L.). *Chemosphere* 362, 142521.
- Chen, C., Huang, D., Liu, J., 2009. Functions and Toxicity of Nickel in Plants: Recent Advances and Future Prospects. *CLEAN – Soil Air Water* 37, 304–313.
- Chen, F., Aqeel, M., Khalid, N., Nazir, A., Irshad, M.K., Akbar, M.U., Alzuaibr, F.M., Ma, J., Noman, A., 2023. Interactive effects of polystyrene microplastics and Pb on growth and phytochemicals in mung bean (*Vigna radiata* L.). *J. Hazard. Mater.* 449, 130966.
- Chen, G., Feng, Q., Wang, J., 2020. Mini-review of microplastics in the atmosphere and their risks to humans. *Sci. Total Environ.* 703, 135504.
- Chen, G., Li, J., Han, H., Du, R., Wang, X., 2022. Physiological and Molecular Mechanisms of Plant Responses to Copper Stress. *Int. J. Mol. Sci.* 23, 12950.
- Chen, Gaobin, Huang, X., Chen, P., Gong, X., Wang, X., Liu, S., Huang, Z., Fang, Q., Pan, Q., Tan, X., 2024. Polystyrene influence on Pb bioavailability and rhizosphere toxicity: Challenges for ramie (*Boehmeria nivea* L.) in soil phytoremediation. *Sci. Total Environ.* 954, 176322.
- Chen, H., Chen, Y., Xu, Y., Xiao, C., Liu, J., Wu, R., Guo, X., 2022. Different functional areas and human activities significantly affect the occurrence and characteristics of microplastics in soils of the Xi'an metropolitan area. *Sci. Total Environ.* 852, 158581.
- Chen, L., Wang, D., Sun, T., Fan, T., Wu, S., Fang, G., Yang, M., Zhou, D., 2023. Quantification of the redox properties of microplastics and their effect on arsenite oxidation. *Fundam. Res.* 3, 777–785.
- Chen, Li, Chang, N., Qiu, T., Wang, N., Cui, Q., Zhao, S., Huang, F., Chen, H., Zeng, Y., Dong, F., Fang, L., 2024. Meta-analysis of impacts of microplastics on plant heavy metal(loid) accumulation. *Environ. Pollut.* 348, 123787.
- Chen, Long, Zhou, S., Zhang, Q., Su, B., Yin, Q., Zou, M., 2024. Global occurrence characteristics, drivers, and environmental risk assessment of microplastics in lakes: A meta-analysis. *Environ. Pollut.* 344, 123321.
- Chen, S., Feng, T., Lin, X., Hou, Z., Chao, L., Zhang, X., Liu, Y., 2023. Effects of microplastics and cadmium on the soil-wheat system as single and combined contaminants. *Plant Physiol. Biochem.* 196, 291–301.
- Chen, X., Ren, Y., Li, C., Shang, Y., Ji, R., Yao, D., He, Y., 2025. Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Typical Heavy Metals in the Soil of the Heavy Industrial City Baotou. *Processes* 13, 170.
- Chen, Xiao-Chen, Wang, A., Wang, J.-J., Zhang, Z.-D., Yu, J.-Y., Yan, Y.-J., Zhang, J.-Y., Niu, J., Cui, X.-Y., Liu, X.-H., 2024. Influences of coexisting aged polystyrene microplastics on the ecological and health risks of cadmium in soils: A leachability and oral bioaccessibility based study. *J. Hazard. Mater.* 469, 133884.
- Chen, Z., Carter, L.J., Banwart, S.A., Kay, P., 2025. Environmental levels of microplastics disrupt growth and stress pathways in edible crops via species-specific mechanisms. *Front. Plant Sci.* 16, 1670247.
- Chia, R.W., Lee, J.-Y., Jang, J., Kim, H., Kwon, K.D., 2022. Soil health and microplastics: a review of the impacts of microplastic contamination on soil properties. *J. Soils Sediments* 22, 2690–2705.
- Choi, B., Jeong, H., Kim, E., 2019. Phenotypic plasticity of *Capsella bursa-pastoris* (Brassicaceae) and its effect on fitness in response to temperature and soil moisture. *Plant Species Biol.* 34, 5–10.
- Claessens, M., Meester, S.D., Liuyt, L.V., Clerck, K.D., Janssen, C.R., 2011. Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the Belgian coast. *Mar. Pollut. Bull.* 62, 2199–2204.

- Cohen, Q.M., Glaese, M., Meng, K., Geissen, V., Huerta-Lwanga, E., 2021. Parks and Recreational Areas as Sinks of Plastic Debris in Urban Sites: The Case of Light-Density Microplastics in the City of Amsterdam, The Netherlands. *Environments* 9, 5.
- Cole, M., Lindeque, P., Halsbi, C., Galloway, T.S., 2011. Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. *Mar. Pollut. Bull.* 62, 2588–2597.
- Colpaert, R., De Vaufleury, A., Rieffel, D., Amiot, C., Crini, N., Gimbert, F., 2024. The effects of polystyrene microparticles on the environmental availability and bioavailability of As, Cd and Hg in soil for the li snail *Cantareus aspersus*. *Sci. Total Environ.* 947, 174451.
- Colzi, I., Renna, L., Bianchi, E., Castellani, M.B., Coppi, A., Pignattelli, S., Loppi, S., Gonnelli, C., 2022. Impact of microplastics on growth, photosynthesis and essential elements in *Cucurbita pepo* L. *J. Hazard. Mater.* 423, 127238.
- Corradini, F., Meza, P., Eguiluz, R., Casado, F., Huerta-Lwanga, E., Geissen, V., 2019. Evidence of microplastic accumulation in agricultural soils from sewage sludge disposal. *Sci. Total Environ.* 671, 411–420.
- Dar, F.A., Pirzadah, T.B., Malik, B., 2020. Accumulation of Heavy Metals in Medicinal and Aromatic Plants. In: Aftab, T., Hakeem, K.R. (Eds.), *Plant Micronutrients*. Springer International Publishing, Cham, pp. 113–127.
- De Souza Machado, A.A., Kloas, W., Zarfl, C., Hempel, S., Rillig, M.C., 2018. Microplastics as an emerging threat to terrestrial ecosystems. *Glob. Change Biol.* 24, 1405–1416.
- De Souza Machado, A.A., Lau, C.W., Kloas, W., Bergmann, J., Bachelier, J.B., Faltin, E., Becker, R., Görlich, A.S., Rillig, M.C., 2019. Microplastics Can Change Soil Properties and Affect Plant Performance. *Environ. Sci. Technol.* 53, 6044–6052.
- De Souza Rocha, A.F., Vitorino, L.C., Bessa, L.A., Costa, R.R.G.F., Da Silva Brasil, M., Souchie, E.L., 2020. Soil parameters affect the functional diversity of the symbiotic microbiota of *Hymenaea courbaril* L., a Neotropical fruit tree. *Rhizosphere* 16, 100237.
- Demarty, M., Morvan, C., Thellier, M., 1984. Calcium and the cell wall. *Plant Cell Environ.* 7, 441–448.
- Djalovic, I., Prasad, P.V.V., Pezo, L., Janić Hajnal, E., Saulic, M., Dugalić, M., Kolarić, L., 2024. Heavy Metals in the Cultivated Soils of Central and Western Serbia. *Agronomy* 14, 1836.
- Dong, Y., Gao, M., Qiu, W., Song, Z., 2021. Effect of microplastics and arsenic on nutrients and microorganisms in rice rhizosphere soil. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 211, 111899.
- Drozdova, I., Alekseeva-Popova, N., Dorofeyev, V., Bech, J., Belyaeva, A., Roca, N., 2019. A comparative study of the accumulation of trace elements in Brassicaceae plant species with phytoremediation potential. *Appl. Geochem.* 108, 104377.
- Duan, L.-Y., Zhang, Y., Li, Y.-Y., Li, X.-Q., Liu, Y.-Q., Li, B.L., Ding, C.-Y., Ren, X.-M., Duan, P.-F., Han, H., Chen, Z.-J., 2024. Effects of combined microplastic and cadmium pollution on sorghum growth, Cd accumulation, and rhizosphere microbial functions. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 277, 116380.
- Eberhard, F.S., Bowtell, L., Lenske, B., Islam, M.M., 2023. Investigation of Gas Release from Recycled Plastic Shopping Bags during Melting at Low Temperatures. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2023, 1–9.
- El Hamiani, O., El Khalil, H., Sirguy, C., Ouhammou, A., Bitton, G., Schwartz, C., Boularbah, A., 2015. Metal Concentrations in Plants from Mining Areas in South Morocco: Health Risks Assessment of Consumption of Edible and Aromatic Plants. *CLEAN – Soil Air Water* 43, 399–407.
- Enders, K., Tagg, A.S., Labrenz, M., 2020. Evaluation of Electrostatic Separation of Microplastics From Mineral-Rich Environmental Samples. *Front. Environ. Sci.* 8, 112.
- EuroGeoSurveys, 2006. *Geochemical atlas of Europe: Parts 1 and 2, Version 1*. ed. The Association of Geological Surveys of the European Union, Brussels.

- Fageria, V.D., 2001. NUTRIENT INTERACTIONS IN CROP PLANTS. *J. Plant Nutr.* 24, 1269–1290.
- Fairbairn, A., Martinoli, D., Butler, A., Hillman, G., 2007. Wild plant seed storage at Neolithic Çatalhöyük East, Turkey. *Veg. Hist. Archaeobotany* 16, 467–479.
- Farooq, M.A., Islam, F., Ali, B., Najeeb, U., Mao, B., Gill, R.A., Yan, G., Siddique, K.H.M., Zhou, W., 2016. Arsenic toxicity in plants: Cellular and molecular mechanisms of its transport and metabolism. *Environ. Exp. Bot.* 132, 42–52.
- Felsing, S., Kochleus, C., Buchinger, S., Brennholt, N., Stock, F., Reifferscheid, G., 2018. A new approach in separating microplastics from environmental samples based on their electrostatic behavior. *Environ. Pollut.* 234, 20–28.
- Feng, X., Wang, Q., Sun, Y., Zhang, S., Wang, F., 2022. Microplastics change soil properties, heavy metal availability and bacterial community in a Pb-Zn-contaminated soil. *J. Hazard. Mater.* 424, 127364.
- Fernio, D.R., Lynch, J.P., 2015. Manganese phytotoxicity: new light on an old problem. *Ann. Bot.* 116, 313–319.
- Feszterová, M., Kowalska, M., Hudec, M., 2024. Assessing the Impact of Soil Humic Substances, Textural Fractions on the Sorption of Heavy Metals (Cd, Pb). *Appl. Sci.* 14, 2806.
- Filimon, M.N., Caraba, I.V., Popescu, R., Dumitrescu, G., Verdes, D., Petculescu Ciochina, L., Sinitean, A., 2021. Potential Ecological and Human Health Risks of Heavy Metals in Soils in Selected Copper Mining Areas—A Case Study: The Bor Area. *Int. J. Environ. Res. Public. Health* 18, 1516.
- Fischer, E.K., Paglialonga, L., Czech, E., Tamminga, M., 2016. Microplastic pollution in lakes and lake shoreline sediments – A case study on Lake Bolsena and Lake Chiusi (central Italy). *Environ. Pollut.* 213, 648–657.
- Forte, M., Iachetta, G., Tussellino, M., Carotenuto, R., Prisco, M., De Falco, M., Laforgia, V., Valiante, S., 2016. Polystyrene nanoparticles internalization in human gastric adenocarcinoma cells. *Toxicol. In Vitro* 31, 126–136.
- Free, C.M., Jensen, O.P., Mason, S.A., Eriksen, M., Williamson, N.J., Boldgiv, B., 2014. High-levels of microplastic pollution in a large, remote, mountain lake. *Mar. Pollut. Bull.* 85, 156–163.
- Fryer, M., Collins, C.D., Ferrier, H., Colvile, R.N., Nieuwenhuijsen, M.J., 2006. Human exposure modelling for chemical risk assessment: a review of current approaches and research and policy implications. *Environ. Sci. Policy* 9, 261–274.
- Fu, X., Huang, Y., Fu, Q., Qiu, Y., Zhao, J., Li, J., Wu, X., Yang, Y., Liu, H., Yang, X., Chen, H., 2023. Critical transition of soil microbial diversity and composition triggered by plant rhizosphere effects. *Front. Plant Sci.* 14, 1252821.
- Fuller, S., Gautam, A., 2016. A Procedure for Measuring Microplastics using Pressurized Fluid Extraction. *Environ. Sci. Technol.* 50, 5774–5780.
- Galafassi, S., Nizzetto, L., Volta, P., 2019. Plastic sources: A survey across scientific and grey literature for their inventory and relative contribution to microplastics pollution in natural environments, with an emphasis on surface water. *Sci. Total Environ.* 693, 133499.
- Gan, C., Liao, Y., Liu, H., Yang, J., Nikitin, A., 2025. Microplastic-induced changes in Cd and Cr behavior in the agricultural soil-wheat system: Insights into metal bioavailability and phytotoxicity. *J. Hazard. Mater.* 482, 136592.
- Gao, M., Bai, L., Li, X., Wang, S., Song, Z., 2022. Effects of polystyrene nanoplastics on lead toxicity in dielion seedlings. *Environ. Pollut.* 306, 119349.
- García-Sánchez, A., Alonso-Rojo, P., Santos-Francés, F., 2010. Distribution and mobility of arsenic in soils of a mining area (Western Spain). *Sci. Total Environ.* 408, 4194–4201.

- Garfansa, M.P., Zalizar, L., Husen, S., Triwanto, J., Iswahyudi, I., Jamaludin, M., Lasaksi, P., 2025. Assessing toxicity of photoaged polystyrene microplastics to growth performance of rice (*Oryza sativa*). *Bioresour. Technol. Rep.* 29, 102079.
- Garson, G.D., 2022. *Factor Analysis and Dimension Reduction in R: A Social Scientist's Toolkit*, 1st ed. Routledge, London.
- Gee, G.W. and Bauder, J.W. (1986) Particle Size Analysis. In: Klute, A., Ed., *Methods of Soil Analysis, Agronomy Monograph*, 2nd Edition, ASA and SSSA, Madison, WI, 383-411.
- Gerke, J., 2022. The Central Role of Soil Organic Matter in Soil Fertility and Carbon Storage. *Soil Syst.* 6, 33.
- Geyer, R., 2020. A Brief History of Plastics. In: Streit-Bianchi, M., Cimadevila, M., Trettnak, W. (Eds.), *Mare Plasticum - The Plastic Sea*. Springer International Publishing, Cham, pp. 31–47.
- Geyer, R., Jambeck, J.R., Law, K.L., 2017. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.* 3, e1700782.
- Ghoshal, T., Parmar, P.R., Bhuyan, T., Biyopadhyay, D., 2023. Polystyrene Foams: Materials, Technology, and Applications. In: Gupta, R.K. (Ed.), *ACS Symposium Series*. American Chemical Society, Washington, DC, pp. 121–141.
- Gilbert, M., 2017. Plastics Materials. In: *Brydson's Plastics Materials*. Elsevier, pp. 1–18.
- Godoy, V., Martínez-Férez, A., Martín-Lara, M.Á., Vellido-Pérez, J.A., Calero, M., Blázquez, G., 2020. Microplastics as Vectors of Chromium and Lead during Dynamic Simulation of the Human Gastrointestinal Tract. *Sustainability* 12, 4792.
- Gong, J., Xie, P., 2020. Research progress in sources, analytical methods, eco-environmental effects, and control measures of microplastics. *Chemosphere* 254, 126790.
- Gong, K., Zhang, Q., Shao, X., Wu, Y., Qiao, Z., Qiu, L., Zhang, W., Peng, C., 2024. Microplastics alter Cr accumulation and fruit quality in Cr(VI) contaminated soil-cucumber system during the lifecycle: Insight from rhizosphere bacteria and root metabolism. *Sci. Total Environ.* 912, 168792.
- Grba, N., Neubauer, F., Sajnovic, A., Stojanovic, K., Jovancicevic, B., 2015. Heavy metals in neogene sedimentary rocks as a potential geogenic hazard for sediment, soil, surface and groundwater contamination (Eastern Posavina and Lopare Basin, Bosnia and Herzegovina). *J. Serbian Chem. Soc.* 80, 827–838.
- Grifoni, M., Pellegrino, E., Arrighetti, L., Bronco, S., Pezzarossa, B., Ercoli, L., 2024. Interactive impacts of microplastics and arsenic on agricultural soil and plant traits. *Sci. Total Environ.* 912, 169058.
- Gujre, N., Mitra, S., Soni, A., Agnihotri, R., Rangan, L., Rene, E.R., Sharma, M.P., 2021. Speciation, contamination, ecological and human health risks assessment of heavy metals in soils dumped with municipal solid wastes. *Chemosphere* 262, 128013.
- Guo, J.-J., Li, F., Xiao, H.-C., Liu, B.-L., Feng, L.-N., Yu, P.-F., Meng, C., Zhao, H.-M., Feng, N.-X., Li, Y.-W., Cai, Q.-Y., Xiang, L., Mo, C.-H., Li, Q.X., 2023. Polyethylene and polypropylene microplastics reduce chemisorption of cadmium in paddy soil and increase its bioaccessibility and bioavailability. *J. Hazard. Mater.* 449, 130994.
- Guo, X., Wang, L., Wang, X., Li, D., Wang, H., Xu, H., Liu, Y., Kang, R., Chen, Q., Zheng, L., Wu, S., Guo, Z., Zhang, S., 2024. Discovery and analysis of microplastics in human bone marrow. *J. Hazard. Mater.* 477, 135266.
- Guo, Y., Liu, L., Fan, Y., Du, S., Chen, Y., Duan, Y., Han, R., Xu, S., Wen, G., Zhou, W., Zhang, H., Yang, P., Zhang, L., Liang, Z., Wang, Y., Zhang, B., 2024. Polyethylene terephthalate nanoplastics affect potassium accumulation in foxtail millet (*Setaria italica*) seedlings. *BMC Plant Biol.* 24, 1253.

- Guo, Z., Li, P., Yang, X., Wang, Z., Lu, B., Chen, W., Wu, Y., Li, G., Zhao, Z., Liu, G., Ritsema, C., Geissen, V., Xue, S., 2022. Soil texture is an important factor determining how microplastics affect soil hydraulic characteristics. *Environ. Int.* 165, 107293.
- Hair, J.F., Hult, G.T.M., Ringle, C.M., Sarstedt, M., Danks, N.P., Ray, S., 2021. Partial Least Squares Structural Equation Modeling (PLS-SEM) Using R: A Workbook, Classroom Companion: Business. Springer International Publishing, Cham.
- Hasan Anik, A., Hossain, S., Alam, M., Binte Sultan, M., Hasnine, Md.T., Rahman, Md.M., 2021. Microplastics pollution: A comprehensive review on the sources, fates, effects, and potential remediation. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 16, 100530.
- He, B., Shi, C., Chen, B., Wu, H., Goonetilleke, A., Liu, A., 2023. Occurrence and risk associated with urban road-deposited microplastics. *J. Hazard. Mater.* 459, 132012.
- He, D., Zhang, X., Hu, J., 2021. Methods for separating microplastics from complex solid matrices: Comparative analysis. *J. Hazard. Mater.* 409, 124640.
- He, Z., Shang, X., Jin, X., Wang, X., Xing, Y., 2024. Calcium and Magnesium Regulation of Kernel Sugar Content in Maize: Role of Endogenous Hormones and Antioxidant Enzymes. *Int. J. Mol. Sci.* 26, 200.
- Hermans, C., Verbruggen, N., 2005. Physiological characterization of Mg deficiency in *Arabidopsis thaliana*. *J. Exp. Bot.* 56, 2153–2161.
- Hodson, M.E., Duffus-Hodson, C.A., Clark, A., Prendergast-Miller, M.T., Thorpe, K.L., 2017. Plastic Bag Derived-Microplastics as a Vector for Metal Exposure in Terrestrial Invertebrates. *Environ. Sci. Technol.* 51, 4714–4721.
- Hoshyari, E., Hassanzadeh, N., Keshavarzi, B., Jaafarzadeh, N., Rezaei, M., 2022. Characterization of Microplastic, Metals Associated and Ecological Risk Assessment in the Soil Under Different Li-Use Types of Shiraz, South West of Iran. *SSRN Electron. J.*
- Hu, C., Lu, B., Guo, W., Tang, X., Wang, X., Xue, Y., Wang, L., He, X., 1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Tarim University, Alar 843300, Xinjiang, China, 2. College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China, 3. Rural Energy and Environment Agency, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100125, China, 2021. Distribution of microplastics in mulched soil in Xinjiang, China. *Int. J. Agric. Biol. Eng.* 14, 196–204.
- Huang, J.-W., Sun, Y.-Y., Li, Q.-S., Zhou, H.-Z., Li, Y.-H., Fan, X.-X., Wang, J.-F., 2024. Increased risk of heavy metal accumulation in mangrove seedlings in coastal wetli environments due to microplastic inflow. *Environ. Pollut.* 349, 123927.
- Huang, Z., Hu, B., Wang, H., 2023. Analytical methods for microplastics in the environment: a review. *Environ. Chem. Lett.* 21, 383–401.
- Huerta Lwanga, E., Mendoza Vega, J., Ku Quej, V., Chi, J.D.L.A., Sanchez Del Cid, L., Chi, C., Escalona Segura, G., Gertsen, H., Salánki, T., Van Der Ploeg, M., Koelmans, A.A., Geissen, V., 2017. Field evidence for transfer of plastic debris along a terrestrial food chain. *Sci. Rep.* 7, 14071.
- Huff, J., Lunn, R.M., Waalkes, M.P., Tomatis, L., Infante, P.F., 2007. Cadmium-induced Cancers in Animals and in Humans. *Int. J. Occup. Environ. Health* 13, 202–212.
- Huntley, B.J., 2023. Soil, Water and Nutrients. In: *Ecology of Angola*. Springer International Publishing, Cham, pp. 127–147.
- Hurley, R.R., Lusher, A.L., Olsen, M., Nizzetto, L., 2018. Validation of a Method for Extracting Microplastics from Complex, Organic-Rich, Environmental Matrices. *Environ. Sci. Technol.* 52, 7409–7417.
- Hurseresht, Z., Jalali, M., 2025. Assessment of Trace and Macro Elements in Medicinal Plants: Implications for Safety and Phytoremediation. *Biol. Trace Elem. Res.*

- Husson, O., 2013. Redox potential (Eh) and pH as drivers of soil/plant/microorganism systems: a transdisciplinary overview pointing to integrative opportunities for agronomy. *Plant Soil* 362, 389–417.
- Igiebor, F.A., Uwuigiaran, N.J., 2024. Influence of soil microplastic contamination on maize (*Zea mays*) development and microbial dynamics. *Discov. Environ.* 2, 122.
- Ihenetu, S.C., Li, G., Mo, Y., Jacques, K.J., 2024. Impacts of microplastics and urbanization on soil health: An urgent concern for sustainable development. *Green Anal. Chem.* 8, 100095.
- International Agency for Research on Cancer (IARC). Chromium, Nickel and Welding. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volume 49; World Health Organization: Lyon, France, 1990; Available online: <https://publications.iarc.fr/49>
- Irshad, M.K., Kang, M.W., Aqeel, M., Javed, W., Noman, A., Khalid, N., Lee, S.S., 2024. Unveiling the detrimental effects of polylactic acid microplastics on rice seedlings and soil health. *Chemosphere* 355, 141771.
- ISO (2006) ISO 11464:2006 — Soil quality — Pretreatment of samples for physico-chemical analyses. Geneva: International Organization for Standardization.
- Jalmi, S.K., Bhagat, P.K., Verma, D., Noryang, S., Tayyeba, S., Singh, K., Sharma, D., Sinha, A.K., 2018. Traversing the Links between Heavy Metal Stress and Plant Signaling. *Front. Plant Sci.* 9, 12.
- Ji, Y., Yang, K., Li, X., Wang, L., Xu, H., Wu, J., 2025. Effects of polystyrene fragments on the transport of Pb²⁺ in saturated porous media: The role of microplastics characteristics and flow velocity. *J. Hazard. Mater.* 493, 138362.
- Jiang, W., Wang, Z., Xiao, H., Abou-Elwafa, S.F., Alshehri, M.A., Wu, Y., Yu, H., Tan, W., 2024. Response of soil heavy metal forms and bioavailability to the application of microplastics across five years in different soil types. *J. Hazard. Mater.* 480, 136068.
- Johnson, R., Vishwakarma, K., Hossen, Md.S., Kumar, V., Shackira, A.M., Puthur, J.T., Abdi, G., Sarraf, M., Hasanuzzaman, M., 2022. Potassium in plants: Growth regulation, signaling, and environmental stress tolerance. *Plant Physiol. Biochem.* 172, 56–69.
- Jonjev, M., Miletić, Z., Pavlović, D., Matić, M., Čakmak, D., Mitrović, M., Pavlović, P., 2024. Health risk assessment of potentially toxic elements in the riparian zone of the Sava River (southeastern Europe): effects of high and low water events. *Environ. Sci. Eur.* 36, 133.
- Kabata-Pendias, A., 2010. Trace Elements in Soils and Plants, 0 ed. CRC Press.
- Kalavrouziotis, I.K., Koukoulakis, P.H., 2012. Contribution of elemental interactions in total essential nutrient and heavy metal content in cabbage under treated wastewater irrigation. *Plant Biosyst. - Int. J. Deal. Asp. Plant Biol.* 1–9.
- Kang, Q., Zhang, K., Dekker, S.C., Mao, J., 2025. Microplastics in soils: A comprehensive review. *Sci. Total Environ.* 960, 178298.
- Kannankai, M.P., Alex, R.K., Muralidharan, V.V., Nazeer Khan, N.P., Radhakrishnan, A., Devipriya, S.P., 2022. Urban mangrove ecosystems are under severe threat from microplastic pollution: a case study from Mangalavanam, Kerala, India. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 29, 80568–80580.
- Kato, E.T., Katima, Z.J., Minja, R.J.A., 2024. Vertical distribution of microplastics in urban farmlands. A case of Mabibo Bonde la Mchicha farm, Dar es Salaam, Tanzania. *Environ. Adv.* 17, 100558.
- Khojimatov, O.K., Khamraeva, D.T., Bussmann, R.W., 2023. *Capsella bursa-pastoris* (L.) Medik - BRASSICACEAE. In: Khojimatov, O.K., Gafforov, Y., Bussmann, R.W. (Eds.), *Ethnobiology of Uzbekistan, Ethnobiology*. Springer International Publishing, Cham, pp. 227–234.
- Kılıç, C.S., 2022. *Capsella bursa-pastoris* (L.) Medik. In: Gurağaç Dereli, F.T., İlhan, M., Belwal, T. (Eds.), *Novel Drug Targets With Traditional Herbal Medicines*. Springer International Publishing, Cham, pp. 79–93.

- Kim, D., An, S., Kim, L., Byeon, Y.M., Lee, J., Choi, M.-J., An, Y.-J., 2022. Translocation and chronic effects of microplastics on pea plants (*Pisum sativum*) in copper-contaminated soil. *J. Hazard. Mater.* 436, 129194.
- Kim, H.S., Kim, K.-R., Kim, W.-I., Owens, G., Kim, K.-H., 2017. Influence of Road Proximity on the Concentrations of Heavy Metals in Korean Urban Agricultural Soils and Crops. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 72, 260–268.
- Kim, S.W., Chae, Y., Moon, J., Kim, D., Cui, R., An, G., Jeong, S.-W., An, Y.-J., 2017. In Situ Evaluation of Crop Productivity and Bioaccumulation of Heavy Metals in Paddy Soils after Remediation of Metal-Contaminated Soils. *J. Agric. Food Chem.* 65, 1239–1246.
- Klein, C.B., Costa, M., 2022. Nickel. In: *Handbook on the Toxicology of Metals*. Elsevier, pp. 615–637.
- Kohzadi, S., Shahmoradi, B., Ghaderi, E., Loqmani, H., Maleki, A., 2019. Concentration, Source, and Potential Human Health Risk of Heavy Metals in the Commonly Consumed Medicinal Plants. *Biol. Trace Elem. Res.* 187, 41–50.
- Kordas, K., Cantoral, A., Desai, G., Halabicky, O., Signes-Pastor, A.J., Tellez-Rojo, M.M., Peterson, K.E., Karagas, M.R., 2022. Dietary Exposure to Toxic Elements and the Health of Young Children: Methodological Considerations and Data Needs. *J. Nutr.* 152, 2572–2581.
- Koutnik, V.S., Leonard, J., Alkidim, S., DePrima, F.J., Ravi, S., Hoek, E.M.V., Mohanty, S.K., 2021. Distribution of microplastics in soil and freshwater environments: Global analysis and framework for transport modeling. *Environ. Pollut.* 274, 116552.
- Koutnik, V.S., Leonard, J., El Rassi, L.A., Choy, M.M., Brar, J., Glasman, J.B., Cowger, W., Mohanty, S.K., 2023. Children's playgrounds contain more microplastics than other areas in urban parks. *Sci. Total Environ.* 854, 158866.
- Kubier, A., Wilkin, R.T., Pichler, T., 2019. Cadmium in soils and groundwater: A review. *Appl. Geochem.* 108, 104388.
- Kumar, R., Ivy, N., Bhattacharya, S., Dey, A., Sharma, P., 2022. Coupled effects of microplastics and heavy metals on plants: Uptake, bioaccumulation, and environmental health perspectives. *Sci. Total Environ.* 836, 155619.
- Kurniawan, S.B., Said, N.S.M., Imron, M.F., Abdullah, S.R.S., 2021. Microplastic pollution in the environment: Insights into emerging sources and potential threats. *Environ. Technol. Innov.* 23, 101790.
- La, Y., Zhang, L., Zhao, N., Ye, H., Zeng, Q., Zhao, L., Wang, Z., Lin, D., Wang, R., 2024. The microplastics distribution characteristics and their impact on soil physicochemical properties and bacterial communities in food legumes farmlands in northern China. *J. Hazard. Mater.* 471, 134282.
- Lange, B., Pourret, O., Meerts, P., Jitaru, P., Cancès, B., Grison, C., Faucon, M.-P., 2016. Copper and cobalt mobility in soil and accumulation in a metallophyte as influenced by experimental manipulation of soil chemical factors. *Chemosphere* 146, 75–84.
- Lee, H., Kim, S., Sin, A., Kim, G., Khan, S., Nadagouda, M.N., Sahle-Demessie, E., Han, C., 2023. Pretreatment methods for monitoring microplastics in soil and freshwater sediment samples: A comprehensive review. *Sci. Total Environ.* 871, 161718.
- Leitão, I.A., Van Schaik, L., Ferreira, A.J.D., Alexire, N., Geissen, V., 2023. The spatial distribution of microplastics in topsoils of an urban environment - Coimbra city case-study. *Environ. Res.* 218, 114961.
- Li, C., Busquets, R., Campos, L.C., 2020. Assessment of microplastics in freshwater systems: A review. *Sci. Total Environ.* 707, 135578.
- Li, G., Cui, X., Tariq, M., Khan, I., Khan, A.R., Obaid, S.A., Ansari, M.J., Zhou, H., Iqbal, B., Zhao, X., 2024. Microplastic and cadmium contamination: Impact on the soil by inhibiting the growth of pak choi (*Brassica rapa* subsp. *chinensis*). *Process Saf. Environ. Prot.* 189, 714–727.

- Li, H., Santos, F., Butler, K., Herndon, E., 2021. A Critical Review on the Multiple Roles of Manganese in Stabilizing and Destabilizing Soil Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* 55, 12136–12152.
- Li, J., Gan, C., Du, X., Yuan, X., Zhong, W., Yang, M., Liu, R., Li, X., Wang, H., Liao, Y., Wang, Z., Xu, M., Yang, J., 2024. Distribution, risk evaluation, and source allocation of cesium and strontium in surface soil in a mining city. *Environ. Geochem. Health* 46, 270.
- Li, M., Liu, Y., Xu, G., Wang, Y., Yu, Y., 2021. Impacts of polyethylene microplastics on bioavailability and toxicity of metals in soil. *Sci. Total Environ.* 760, 144037.
- Li, Q., Hu, W., Li, L., Li, Y., 2023. Interactions between organic matter and Fe oxides at soil micro-interfaces: Quantification, associations, and influencing factors. *Sci. Total Environ.* 855, 158710.
- Li, Q., Wu, J., Zhao, X., Gu, X., Ji, R., 2019. Separation and identification of microplastics from soil and sewage sludge. *Environ. Pollut.* 254, 113076.
- Li, W., Wufuer, R., Duo, J., Wang, S., Luo, Y., Zhang, D., Pan, X., 2020. Microplastics in agricultural soils: Extraction and characterization after different periods of polythene film mulching in an arid region. *Sci. Total Environ.* 749, 141420.
- Li, W., Zhou, J., Boon, D., Fan, T., Anneser, E., Goodman, J.E., Prueitt, R.L., 2024. Nickel in ambient particulate matter and respiratory or cardiovascular outcomes: A critical review. *Environ. Pollut.* 347, 123442.
- Li, X., Du, X., Zhou, R., Lian, J., Guo, X., Tang, Z., 2024. Effect of cadmium and polystyrene nanoplastics on the growth, antioxidant content, ionome, and metabolism of dielion seedlings. *Environ. Pollut.* 354, 124188.
- Li, Y., Chen, Y., Li, P., Huang, H., Xue, K., Cai, S., Liao, X., Jin, S., Zheng, D., 2024. Microplastics in soil affect the growth and physiological characteristics of Chinese fir and Phoebe bournei seedlings. *Environ. Pollut.* 358, 124503.
- Lian, Y., Liu, W., Shi, R., Zeb, A., Wang, Q., Li, J., Zheng, Z., Tang, J., 2022. Effects of polyethylene and polylactic acid microplastics on plant growth and bacterial community in the soil. *J. Hazard. Mater.* 435, 129057.
- Liao, Y., Tang, Q., Yang, J., 2023. Microplastic characteristics and microplastic-heavy metal synergistic contamination in agricultural soil under different cultivation modes in Chengdu, China. *J. Hazard. Mater.* 459, 132270.
- Liu, B., Jiang, S., Guan, D.-X., Song, X., Li, Y., Zhou, S., Wang, B., Gao, B., 2023. Geochemical fractionation, bioaccessibility and ecological risk of metallic elements in the weathering profiles of typical skarn-type copper tailings from Tongling, China. *Sci. Total Environ.* 894, 164859.
- Liu, G., Dave, P.H., Kwong, R.W.M., Wu, M., Zhong, H., 2021. Influence of Microplastics on the Mobility, Bioavailability, and Toxicity of Heavy Metals: A Review. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 107, 710–721.
- Liu, M., Lu, S., Song, Y., Lei, L., Hu, J., Lv, W., Zhou, W., Cao, C., Shi, H., Yang, X., He, D., 2018. Microplastic and mesoplastic pollution in farmlands in suburbs of Shanghai, China. *Environ. Pollut.* 242, 855–862.
- Liu, S., Huang, J., He, W., Shi, L., Zhang, W., Li, E., Hu, J., Zhang, C., Pang, H., 2024. Effects of microplastics on microbial community structure and wheatgrass traits in Pb-contaminated riparian sediments under flood-drainage-planting conditions. *J. Hazard. Mater.* 470, 134283.
- Liu, W., Zhang, J., Liu, H., Guo, X., Zhang, X., Yao, X., Cao, Z., Zhang, T., 2021. A review of the removal of microplastics in global wastewater treatment plants: Characteristics and mechanisms. *Environ. Int.* 146, 106277.

- Liu, X., He, S., Tong, Y., Liu, Z., Li, W., Xiayihazi, N., Lu, J., 2022. Microplastic pollution in urban green-belt soil in Shihezi City, China. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 29, 59403–59413.
- Liu, Y., Cui, W., Li, W., Xu, S., Sun, Y., Xu, G., Wang, F., 2023. Effects of microplastics on cadmium accumulation by rice and arbuscular mycorrhizal fungal communities in cadmium-contaminated soil. *J. Hazard. Mater.* 442, 130102.
- Liu, Y., Lin, L., Jin, Q., Zhu, X., 2015. Cadmium accumulation and tolerance in the Cd-accumulator *Capsella bursa-pastoris*. *Environ. Prog. Sustain. Energy* 34, 663–668.
- Łukaszyk, A., Kwiecień, I., Szopa, A., 2024. Traditional Uses, Bioactive Compounds, and New Findings on Pharmacological, Nutritional, Cosmetic and Biotechnology Utility of *Capsella bursa-pastoris*. *Nutrients* 16, 4390.
- Luo, T., Wang, C., Pan, Z., Jin, C., Fu, Z., Jin, Y., 2019. Maternal Polystyrene Microplastic Exposure during Gestation and Lactation Altered Metabolic Homeostasis in the Dams and Their F1 and F2 Offspring. *Environ. Sci. Technol.* 53, 10978–10992.
- Lwanga, E.H., Beriot, N., Corradini, F., Silva, V., Yang, X., Baartman, J., Rezaei, M., Van Schaik, L., Riksen, M., Geissen, V., 2022. Review of microplastic sources, transport pathways and correlations with other soil stressors: a journey from agricultural sites into the environment. *Chem. Biol. Technol. Agric.* 9, 20.
- Ljung, K., Otabbong, E., Selinus, O., 2006. Natural and anthropogenic metal inputs to soils in urban Uppsala, Sweden. *Environ. Geochem. Health* 28, 353–364.
- Maathuis, F.J., 2009. Physiological functions of mineral macronutrients. *Curr. Opin. Plant Biol.* 12, 250–258.
- Madrid, L., Díaz-Barrientos, E., Reinoso, R., Madrid, F., 2004. Metals in urban soils of Sevilla: seasonal changes and relations with other soil components and plant contents. *Eur. J. Soil Sci.* 55, 209–217.
- Mamathaxim, N., Song, W., Wang, Y., Habibul, N., 2023. Effects of microplastics on arsenic uptake and distribution in rice seedlings. *Sci. Total Environ.* 862, 160837.
- Mao, R., Lang, M., Yu, X., Wu, R., Yang, X., Guo, X., 2020. Aging mechanism of microplastics with UV irradiation and its effects on the adsorption of heavy metals. *J. Hazard. Mater.* 393, 122515.
- Marfella, R., Prattichizzo, F., Sardu, C., Fulgenzi, G., Graciotti, L., Spadoni, T., D’Onofrio, N., Scisciola, L., La Grotta, R., Frigé, C., Pellegrini, V., Municinò, M., Siniscalchi, M., Spinetti, F., Vigliotti, G., Vecchione, C., Carrizzo, A., Accarino, G., Squillante, A., Spaziano, G., Mirra, D., Esposito, R., Altieri, S., Falco, G., Fenti, A., Galoppo, S., Canzano, S., Sasso, F.C., Maticchione, G., Olivieri, F., Ferraraccio, F., Panarese, I., Paolisso, P., Barbato, E., Lubritto, C., Balestrieri, M.L., Mauro, C., Caballero, A.E., Rajagopalan, S., Ceriello, A., D’Agostino, B., Iovino, P., Paolisso, G., 2024. Microplastics and Nanoplastics in Atheromas and Cardiovascular Events. *N. Engl. J. Med.* 390, 900–910.
- Mason, S.A., Welch, V.G., Neratko, J., 2018. Synthetic Polymer Contamination in Bottled Water. *Front. Chem.* 6, 407.
- Mathew, J.T., Inobeme, A., Adetuyi, B.O., Adetunji, C.O., Popoola, O.A., Olaitan, F.Y., Akinbo, O., Shahnawaz, Mohd., Oyewole, O.A., K.I.T., E., Yerima, M.B., 2024. General Introduction of Microplastic: Uses, Types, and Generation. In: Shahnawaz, Mohd., Adetunji, C.O., Dar, M.A., Zhu, D. (Eds.), *Microplastic Pollution*. Springer Nature Singapore, Singapore, pp. 3–21.
- Mbachu, O., Jenkins, G., Pratt, C., Kaparaju, P., 2021. Enzymatic purification of microplastics in soil. *MethodsX* 8, 101254.
- McDonald, R.C., Isbell, R.F., Speight, J.G., Walker, J., Hopkins, M.S., 1998. Australian Soil and Li Survey Field Handbook, Australian Collaborative Li Evaluation Program. CSIRO Publishing, Canberra, pp. 264.

- Medyńska-Juraszek, A., Jadhav, B., 2022. Influence of Different Microplastic Forms on pH and Mobility of Cu²⁺ and Pb²⁺ in Soil. *Molecules* 27, 1744.
- Mikavica, I., Ranđelović, D., Ilić, M., Jakovljević, K., Mišljenović, T., Sokić, M., Mutić, J., 2025a. Polystyrene-Nickel Interactions in Soil: Implications for Metal Mobility, Plant Uptake, and Human Health. *J. Hazard. Mater.* 140494.
- Mikavica, I., Ranđelović, D., Ilić, M., Obradović, M., Stojanović, J., Mutić, J., 2024. Distribution of microplastics in (sub)urban soils of Serbia and Cd, As, and Pb uptake by *Capsella bursa-pastoris* (L.) Medik. *Chemosphere* 363, 142891.
- Mikavica, I., Ranđelović, D., Ilić, M., Simić, M., Petrović, J., Koprivica, M., Mutić, J., 2025b. Health Risk Assessment and Accumulation of Potentially Toxic Elements in *Capsella bursa-pastoris* (L.) Medik. *Processes* 13, 2222.
- Modrzewska, B., Wyszowski, M., 2014. Trace metals content in soils along the state road 51 (northeastern Poli). *Environ. Monit. Assess.* 186, 2589–2597.
- Mokhtarzadeh, Z., Keshavarzi, B., Moore, F., Busquets, R., Rezaei, M., Padoan, E., Ajmone-Marsan, F., 2022. Microplastics in industrial and urban areas in South-West Iran. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 19, 10199–10210.
- Möller, J.N., Heisel, I., Satzger, A., Vizsolyi, E.C., Oster, S.D.J., Agarwal, S., Laforsch, C., Löder, M.G.J., 2022. Tackling the Challenge of Extracting Microplastics from Soils: A Protocol to Purify Soil Samples for Spectroscopic Analysis. *Environ. Toxicol. Chem.* 41, 844–857.
- Möller, J.N., Löder, M.G.J., Laforsch, C., 2020. Finding Microplastics in Soils: A Review of Analytical Methods. *Environ. Sci. Technol.* 54, 2078–2090.
- Moreno-Alvarez, J.M., Orellana-Gallego, R., Ferniez-Marcos, M.L., 2020. Potentially Toxic Elements in Urban Soils of Havana, Cuba. *Environments* 7, 43.
- Moreno-Jiménez, E., Leifheit, E.F., Plaza, C., Feng, L., Bergmann, J., Wulf, A., Lehmann, A., Rillig, M.C., 2022. Effects of microplastics on crop nutrition in fertile soils and interaction with arbuscular mycorrhizal fungi. *J. Sustain. Agric. Environ.* 1, 66–72.
- Müller, G. Index of Geoaccumulation in the Sediments of the Rhine River. *Geojournal* 1969, 2:108–118.
- Munyanaza, J., Jia, Q., Qaraah, F.A., Hossain, M.F., Wu, C., Zhen, H., Xiu, G., 2022. A review of atmospheric microplastics pollution: In-depth sighting of sources, analytical methods, physiognomies, transport and risks. *Sci. Total Environ.* 822, 153339.
- Mustafa, A., Zulfiqar, U., Mumtaz, M.Z., Radziemska, M., Haider, F.U., Holatko, J., Hammershmiedt, T., Naveed, M., Ali, H., Kintl, A., Saeed, Q., Kucerik, J., Brtnicky, M., 2023. Nickel (Ni) phytotoxicity and detoxification mechanisms: A review. *Chemosphere* 328, 138574.
- Mydy, L.S., Chigumba, D.N., Kersten, R.D., 2021. Plant Copper Metalloenzymes As Prospects for New Metabolism Involving Aromatic Compounds. *Front. Plant Sci.* 12, 692108.
- Napper, I.E., Bakir, A., Rowli, S.J., Thompson, R.C., 2015. Characterisation, quantity and sorptive properties of microplastics extracted from cosmetics. *Mar. Pollut. Bull.* 99, 178–185.
- Natasha, N., Shahid, M., Bibi, I., Iqbal, J., Khalid, S., Murtaza, B., Bakhat, H.F., Farooq, A.B.U., Amjad, M., Hammad, H.M., Niazi, N.K., Arshad, M., 2022. Zinc in soil-plant-human system: A data-analysis review. *Sci. Total Environ.* 808, 152024.
- Nematollahi, M.J., Keshavarzi, B., Mohit, F., Moore, F., Busquets, R., 2022. Microplastic occurrence in urban and industrial soils of Ahvaz metropolis: A city with a sustained record of air pollution. *Sci. Total Environ.* 819, 152051.
- Ni, J., Cheng, Y., Bordoloi, S., Bora, H., Wang, Q., Ng, C., Garg, A., 2019. Investigating plant root effects on soil electrical conductivity: An integrated field monitoring and statistical modelling approach. *Earth Surf. Process. Lif.* 44, 825–839.

- Nihart, A.J., Garcia, M.A., El Hayek, E., Liu, R., Olewine, M., Kingston, J.D., Castillo, E.F., Gullapalli, R.R., Howard, T., Bleske, B., Scott, J., Gonzalez-Estrella, J., Gross, J.M., Spilde, M., Adolphi, N.L., Gallego, D.F., Jarrell, H.S., Dvorscak, G., Zuluaga-Ruiz, M.E., West, A.B., Campen, M.J., 2025. Bioaccumulation of microplastics in decedent human brains. *Nat. Med.* 31, 1114–1119.
- Nizzetto, L., Futter, M., Langaas, S., 2016. Are Agricultural Soils Dumps for Microplastics of Urban Origin? *Environ. Sci. Technol.* 50, 10777–10779.
- Othman, A.R., Hasan, H.A., Muhamad, M.H., Ismail, N., 'Izzati, Abdullah, S.R.S., 2021. Microbial degradation of microplastics by enzymatic processes: a review. *Environ. Chem. Lett.* 19, 3057–3073.
- Pavlović, P., Kostić, N., Karadžić, B., Mitrović, M., 2017. *The Soils of Serbia*, World Soils Book Series. Springer Netherlis, Dordrecht.
- Peng, H., Lin, Z., Lu, D., Yu, B., Li, H., Yao, J., 2024. How do polystyrene microplastics affect the adsorption of copper in soil? *Sci. Total Environ.* 924, 171545.
- Peng, Y., Wu, P., Schartup, A.T., Zhang, Y., 2021. Plastic waste release caused by COVID-19 and its fate in the global ocean. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 118, e2111530118.
- Perković, S., Paul, C., Vasić, F., Helming, K., 2022. Human Health and Soil Health Risks from Heavy Metals, Micro(nano)plastics, and Antibiotic Resistant Bacteria in Agricultural Soils. *Agronomy* 12, 2945.
- Pfeiffer, F., Fischer, E.K., 2020. Various Digestion Protocols Within Microplastic Sample Processing—Evaluating the Resistance of Different Synthetic Polymers and the Efficiency of Biogenic Organic Matter Destruction. *Front. Environ. Sci.* 8, 572424.
- Pfohl, P., Roth, C., Meyer, L., Heinemeyer, U., Gruending, T., Lang, C., Nestle, N., Hofmann, T., Wohlleben, W., Jessl, S., 2021. Microplastic extraction protocols can impact the polymer structure. *Microplastics Nanoplastics* 1, 8.
- Pischedda, A., Tosin, M., Degli-Innocenti, F., 2019. Biodegradation of plastics in soil: The effect of temperature. *Polym. Degrad. Stab.* 170, 109017.
- Pishchik, V., Mirskaya, G., Chizhevskaya, E., Chebotar, V., Chakrabarty, D., 2021. Nickel stress-tolerance in plant-bacterial associations. *PeerJ* 9, e12230.
- Pourrut, B., Shahid, M., Dumat, C., Winterton, P., Pinelli, E., 2011. Lead Uptake, Toxicity, and Detoxification in Plants. In: Whitacre, D.M. (Ed.), *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 213*, Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. Springer New York, New York, NY, pp. 113–136.
- Prata, J.C., 2018. Airborne microplastics: Consequences to human health? *Environ. Pollut.* 234, 115–126.
- Primpke, S., Lorenz, C., Rascher-Friesenhausen, R., Gerdt, G., 2017. An automated approach for microplastics analysis using focal plane array (FPA) FTIR microscopy and image analysis. *Anal. Methods* 9, 1499–1511.
- Prosenc, F., Leban, P., Šunta, U., Bavcon Kralj, M., 2021. Extraction and Identification of a Wide Range of Microplastic Polymers in Soil and Compost. *Polymers* 13, 4069.
- Qi, Y., Ossowicki, A., Yang, X., Huerta Lwanga, E., Dini-Ireote, F., Geissen, V., Garbeva, P., 2020. Effects of plastic mulch film residues on wheat rhizosphere and soil properties. *J. Hazard. Mater.* 387, 121711.
- Qiu, G., Wang, Q., Wang, T., Zhang, S., Song, N., Yang, X., Zeng, Y., Sun, Z., Wu, G., Yu, H., 2024. Microplastic risk assessment and toxicity in plants: a review. *Environ. Chem. Lett.* 22, 209–226.
- Qiu, R., Song, Y., Zhang, X., Xie, B., He, D., 2020. Microplastics in Urban Environments: Sources, Pathways, and Distribution. In: He, D., Luo, Y. (Eds.), *Microplastics in Terrestrial*

- Environments, The Handbook of Environmental Chemistry. Springer International Publishing, Cham, pp. 41–61.
- Radford, F., Zapata-Restrepo, L.M., Horton, A.A., Hudson, M.D., Shaw, P.J., Williams, I.D., 2021. Developing a systematic method for extraction of microplastics in soils. *Anal. Methods* 13, 1695–1705.
- Ragusa, A., Svelato, A., Santacroce, C., Catalano, P., Notarstefano, V., Carnevali, O., Papa, F., Rongioletti, M.C.A., Baiocco, F., Draghi, S., D'Amore, E., Rinaldo, D., Matta, M., Giorgini, E., 2021. Plasticenta: First evidence of microplastics in human placenta. *Environ. Int.* 146, 106274.
- Rai, P.K., Lee, S.S., Zhang, M., Tsang, Y.F., Kim, K.-H., 2019. Heavy metals in food crops: Health risks, fate, mechanisms, and management. *Environ. Int.* 125, 365–385.
- Ramage, S.J.F.F., Pagaling, E., Haghi, R.K., Dawson, L.A., Yates, K., Prabhu, R., Hillier, S., Devalla, S., 2022. Rapid extraction of high- and low-density microplastics from soil using high-gradient magnetic separation. *Sci. Total Environ.* 831, 154912.
- Ramasamy, B.S.S., Palanisamy, S., 2021. A review on occurrence, characteristics, toxicology and treatment of nanoplastic waste in the environment. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28, 43258–43273.
- Rao, S., Meunier, F., Ehosioke, S., Lesparre, N., Kemna, A., Nguyen, F., Garré, S., Javaux, M., 2019. Impact of Maize Roots on Soil–Root Electrical Conductivity: A Simulation Study. *Vadose Zone J.* 18, 190037.
- Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., Quevauviller, Ph., 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.* 1, 57–61.
- Rich, C.I., 2015. Mineralogy of Soil Potassium. In: Kilmer, V.J., Younts, S.E., Brady, N.C. (Eds.), ASA, CSSA, and SSSA Books. American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society of America, Madison, WI, USA, pp. 79–108.
- Riyazuddin, R., Nisha, N., Ejaz, B., Khan, M.I.R., Kumar, M., Ramteke, P.W., Gupta, R., 2021. A Comprehensive Review on the Heavy Metal Toxicity and Sequestration in Plants. *Biomolecules* 12, 43.
- Rizwan, M., Usman, K., Alsafran, M., 2024. Ecological impacts and potential hazards of nickel on soil microbes, plants, and human health. *Chemosphere* 357, 142028.
- Robinson, B.H., Lombi, E., Zhao, F.J., McGrath, S.P., 2003. Uptake and distribution of nickel and other metals in the hyperaccumulator *Berkheya coddii*. *New Phytol.* 158, 279–285.
- Roy, R., Hossain, A., Sultana, S., Deb, B., Ahmod, Md.M., Sarker, T., 2024. Microplastics increase cadmium absorption and impair nutrient uptake and growth in red amaranth (*Amaranthus tricolor* L.) in the presence of cadmium and biochar. *BMC Plant Biol.* 24, 608.
- Rubab, S., Khan, M.U., Mehboob, M., Malik, R.N., 2025. Spatial insights into microplastics and heavy metals levels, and risks in wastewater irrigated surface soils of Okara, Pakistan: Microplastics sizes impacts on heavy metals distribution using structure equation model. *Environ. Pollut.* 368, 125786.
- Sahai, H., Aguilera Del Real, A.M., Alcayde, A., Bueno, M.J.M., Wang, C., Hernio, M.D., Fernández-Alba, A.R., 2025. Key insights into microplastic pollution in agricultural soils: A comprehensive review of worldwide trends, sources, distribution, characteristics and analytical approaches. *TrAC Trends Anal. Chem.* 185, 118176.
- Saljnikov, E., Grujić, T., Jovković, M., Perović, V., Čakmak, D., Zhapparova, A., Radović, V., Stefanović, S., Miladinović, V., Stanković, S., Marjanović, Ž., Kenzhegulova, S., Tleppayeva, A., Kunypiyaeva, G., Krnjajić, S., 2025. Changes in Soil Properties Under the Influence of Microplastics in Plastic and Open Field Production in Three Serbian Valleys. *Horticulturae* 11, 305.

- Sanaei, F., Amin, M.M., Alavijeh, Z.P., Esfahani, R.A., Sadeghi, M., Biarrig, N.S., Fatehizadeh, A., Taheri, E., Rezakazemi, M., 2021. Health risk assessment of potentially toxic elements intake via food crops consumption: Monte Carlo simulation-based probabilistic and heavy metal pollution index. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28, 1479–1490.
- Sanchez-Herniez, J.C. (Ed.), 2019. *Bioremediation of Agricultural Soils*, 1st ed. CRC Press, Boca Raton, FL : CRC Press, Taylor & Francis Group, 2019.
- Santoro, N., Singer, D.M., Mulvey, B.K., Halasa, K., Teutsch, N., Shedleski, A., Wood, M., 2024. Neighborhood-scale lead (Pb) speciation in Akron, Ohio (USA) soils: primary sources, post-deposition diagenesis, and high concentrations of labile Pb. *Environ. Geochem. Health* 46, 164.
- Sarker, A., Deepo, D.M., Nii, R., Rana, J., Islam, S., Rahman, S., Hossain, M.N., Islam, Md.S., Baroi, A., Kim, J.-E., 2020. A review of microplastics pollution in the soil and terrestrial ecosystems: A global and Bangladesh perspective. *Sci. Total Environ.* 733, 139296.
- Sauvé, S., Hendershot, W., Allen, H.E., 2000. Solid-Solution Partitioning of Metals in Contaminated Soils: Dependence on pH, Total Metal Burden, and Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* 34, 1125–1131.
- Savino, I., Campanale, C., Trotti, P., Massarelli, C., Corriero, G., Uricchio, V.F., 2022. Effects and Impacts of Different Oxidative Digestion Treatments on Virgin and Aged Microplastic Particles. *Polymers* 14, 1958.
- Scheuplein, R., Charnley, G., Dourson, M., 2002. Differential Sensitivity of Children and Adults to Chemical Toxicity. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 35, 429–447.
- Scheurer, M., Bigalke, M., 2018. Microplastics in Swiss Floodplain Soils. *Environ. Sci. Technol.* 52, 3591–3598.
- Sebastião, G.I.A., Rani-Borges, B., Dipold, J., Freitas, A.Z., Wetter, N.U., Io, R.A., Waldman, W.R., 2025. Forensic determination of adhesive vinyl microplastics in urban soils. *J. Environ. Manage.* 373, 123498.
- Seo, Y., Chevali, V., Lai, Y., Zhou, Z., Chen, G., Burey, P., Wang, S., Song, P., 2025. Microplastics in soils: A comparative review on extraction, identification and quantification methods. *J. Environ. Manage.* 377, 124556.
- Shabbir, Z., Sardar, A., Shabbir, A., Abbas, G., Shamshad, S., Khalid, S., Natasha, Murtaza, G., Dumat, C., Shahid, M., 2020. Copper uptake, essentiality, toxicity, detoxification and risk assessment in soil-plant environment. *Chemosphere* 259, 127436.
- Sheppard, S.C., 1992. Summary of phytotoxic levels of soil arsenic. *Water. Air. Soil Pollut.* 64, 539–550.
- Shetty, B.R., Pai, B.J., Salmataj, S.A., Naik, N., 2024. Assessment of Carcinogenic and non-carcinogenic risk indices of heavy metal exposure in different age groups using Monte Carlo Simulation Approach. *Sci. Rep.* 14, 30319.
- Shi, R., Liu, W., Lian, Y., Zeb, A., Wang, Q., 2023. Type-dependent effects of microplastics on tomato (*Lycopersicon esculentum* L.): Focus on root exudates and metabolic reprogramming. *Sci. Total Environ.* 859, 160025.
- Shirazi, M.A., Boersma, L., Johnson, C.B., 2001. Particle-Size Distributions: Comparing Texture Systems, Adding Rock, and Predicting Soil Properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65, 300–310.
- Singh, S., Chakma, S., Alawa, B., Kalyanasundaram, M., Diwan, V., 2023. Identification, characterization, and implications of microplastics in soil – A case study of Bhopal, central India. *J. Hazard. Mater. Adv.* 9, 100225.
- Spahić, M.P., Sakan, S., Cvetković, Ž., Tančić, P., Trifković, J., Nikić, Z., Manojlović, D., 2018. Assessment of contamination, environmental risk, and origin of heavy metals in soils surrounding industrial facilities in Vojvodina, Serbia. *Environ. Monit. Assess.* 190, 208.

- Sripada, K., Wierzbicka, A., Abass, K., Grimalt, J.O., Erbe, A., Röllin, H.B., Weihe, P., Díaz, G.J., Singh, R.R., Visnes, T., Rautio, A., Odli, J.Ø., Wagner, M., 2022. A Children's Health Perspective on Nano- and Microplastics. *Environ. Health Perspect.* 130, 015001.
- Su, X., Liu, M., Dou, J., Tang, Y., Lu, Z., Xu, J., He, Y., 2024. Comprehensive Understanding on the Aging Process and Mechanism of Microplastics in the Sediment–Water Interface: Untangling the Role of Photoaging and Biodegradation. *Environ. Sci. Technol.* 58, 16164–16174.
- Sun, Y., Yang, C., Liang, H., Zhang, S., Zhang, R., Dong, Y., Tanveer, S.K., Hai, J., 2022. Health risk analysis of microplastics in soil in the 21st century: A scientometrics review. *Front. Environ. Sci.* 10, 976237.
- Syberg, K., Nielsen, M.B., Westergaard Clausen, L.P., Van Calster, G., Van Wezel, A., Rochman, C., Koelmans, A.A., Cronin, R., Pahl, S., Hansen, S.F., 2021. Regulation of plastic from a circular economy perspective. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 29, 100462.
- Sytar, O., Ghosh, S., Malinska, H., Zivcak, M., Brestic, M., 2020. Physiological and molecular mechanisms of metal accumulation in hyperaccumulator plants. *Physiol. Plant.* ppl.13285.
- Tafvizi, M., Babaakbari, M., & Delavar, M. A. (2023). Effect of polyethylene microplastic particles on some of nutrients concentration in a calcareous soil. *Applied Soil Research*, 11(1), 30–42. <https://doi.org/10.30466/asr.2023.121320>
- Takahashi, Y., Tanaka, K., Kajiwara, T., Suzuki, G., Osako, M., Kuramochi, H., 2023. Cross-sectional microstructural analysis to evaluate the crack growth pattern of weathered marine plastics. *Chemosphere* 331, 138794.
- Tamis, J.E., Koelmans, A.A., Dröge, R., Kaag, N.H.B.M., Keur, M.C., Tromp, P.C., Jongbloed, R.H., 2021. Environmental risks of car tire microplastic particles and other road runoff pollutants. *Microplastics Nanoplastics* 1, 10.
- Tang, M., Huang, Yongchuang, Zhang, W., Fu, T., Zeng, T., Huang, Yongdong, Yang, X., 2022. Effects of Microplastics on the Mineral Elements Absorption and Accumulation in Hydroponic Rice Seedlings (*Oryza sativa* L.). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 108, 949–955.
- Tang, Y., Xing, Y., Wang, X., Ya, H., Zhang, T., Lv, M., Wang, J., Zhang, H., Dai, W., Zhang, D., Zheng, R., Jiang, B., 2024. PET microplastics influenced microbial community and heavy metal speciation in heavy-metal contaminated soils. *Appl. Soil Ecol.* 201, 105488.
- Thakur, B., Singh, Jaswinder, Singh, Joginder, Angmo, D., Vig, A.P., 2023. Identification and characterization of extracted microplastics from agricultural soil near industrial area: FTIR and X-ray diffraction method. *Environ. Qual. Manag.* 33, 173–181.
- The World Counts. How Many Plastic Bags Are Used Each Year? 2023. Available online: <https://www.theworldcounts.com/challenges/planet-earth/waste/plastic-bags-used-per-year>
- Thompson, R.C., Olsen, Y., Mitchell, R.P., Davis, A., Rowli, S.J., John, A.W.G., McGonigle, D., Russell, A.E., 2004. Lost at Sea: Where Is All the Plastic? *Science* 304, 838–838.
- Tuladhar, T.R., Mackley, M.R., 2004. Experimental observations and modelling relating to foaming and bubble growth from pentane loaded polystyrene melts. *Chem. Eng. Sci.* 59, 5997–6014.
- Tyler, G., Olsson, T., 2001. Concentrations of 60 elements in the soil solution as related to the soil acidity. *Eur. J. Soil Sci.* 52, 151–165.
- Tziourrou, P., Golia, E.E., 2024. Plastics in Agricultural and Urban Soils: Interactions with Plants, Micro-Organisms, Inorganic and Organic Pollutants: An Overview of Polyethylene (PE) Litter. *Soil Syst.* 8, 23.
- Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih, štetnih and opasnih materija u zemljištu, Službeni glasnik RS“, br. 30/2018 and 64/2019
- USEPA. Guidelines for Carcinogen Risk Assessment. 2024. Available online: <https://www.epa.gov/risk/guidelines-carcinogenrisk-assessment>

- USEPA. Guidelines for Carcinogen Risk Assessment. 2024c. Available online: <https://www.epa.gov/risk/guidelines-carcinogenrisk-assessment>
- USEPA. Regional Screening Levels (RSLs)—Equations. 2024a. Available online: www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rslsequations
- USEPA. Regional Screening Levels (RSLs)—User's Guide. 2024b. Available online: www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-users-guide
- USEPA. Risk assessment guidance for superfund, Volume I: Human health evaluation manual (Part A), Interim Final, Office of Emergency and Remedial Response, EPA/540/1-89/0 02. 1989. Available online: <https://www.epa.gov/sites/default/files/>
- Uttaravalli, A.N., Dinda, S., Gidla, B.R., 2020. Scientific and engineering aspects of potential applications of post-consumer (waste) expied polystyrene : A review. *Process Saf. Environ. Prot.* 137, 140–148.
- Van Den Berg, P., Huerta-Lwanga, E., Corradini, F., Geissen, V., 2020. Sewage sludge application as a vehicle for microplastics in eastern Spanish agricultural soils. *Environ. Pollut.* 261, 114198.
- Vethaak, A.D., Leslie, H.A., 2016. Plastic Debris Is a Human Health Issue. *Environ. Sci. Technol.* 50, 6825–6826.
- Vischetti, C., Marini, E., Casucci, C., De Bernardi, A., 2022. Nickel in the Environment: Bioremediation Techniques for Soils with Low or Moderate Contamination in European Union. *Environments* 9, 133.
- Wagner, B.E., 2011. Leo Baekeli's Legacy – 100 Years of Plastics. In: Strom, E.T., Rasmussen, S.C. (Eds.), *ACS Symposium Series*. American Chemical Society, Washington, DC, pp. 31–67.
- Wang, C., Shi, J., Liu, K., Bai, L., Qu, C., 2025. Mechanistic Insights into the Effects of Aged Polystyrene Nanoplastics on the Toxicity of Cadmium to *Triticum Aestivum*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 114, 25.
- Wang, F., Wang, Q., Adams, C.A., Sun, Y., Zhang, S., 2022. Effects of microplastics on soil properties: Current knowledge and future perspectives. *J. Hazard. Mater.* 424, 127531.
- Wang, F., Wang, X., Song, N., 2021. Polyethylene microplastics increase cadmium uptake in lettuce (*Lactuca sativa* L.) by altering the soil microenvironment. *Sci. Total Environ.* 784, 147133.
- Wang, F., Zhang, X., Zhang, Shuqi, Zhang, Shuwu, Adams, C.A., Sun, Y., 2020a. Effects of Co-Contamination of Microplastics and Cd on Plant Growth and Cd Accumulation. *Toxics* 8, 36.
- Wang, F., Zhang, X., Zhang, Shuqi, Zhang, Shuwu, Sun, Y., 2020b. Interactions of microplastics and cadmium on plant growth and arbuscular mycorrhizal fungal communities in an agricultural soil. *Chemosphere* 254, 126791.
- Wang, J., Liu, W., Wang, X., Zeb, A., Wang, Q., Mo, F., Shi, R., Liu, J., Yu, M., Li, J., Zheng, Z., Lian, Y., 2024. Assessing stress responses in potherb mustard (*Brassica juncea* var. *multiceps*) exposed to a synergy of microplastics and cadmium: Insights from physiology, oxidative damage, and metabolomics. *Sci. Total Environ.* 907, 167920.
- Wang, M., Zheng, Q., Shen, Q., Guo, S., 2013. The Critical Role of Potassium in Plant Stress Response. *Int. J. Mol. Sci.* 14, 7370–7390.
- Wang, Q.-Y., Wang, Q.-R., Wang, T.-Y., Zhang, S.-Q., Yu, H.-W., 2024. Impacts of polypropylene microplastics on the distribution of cadmium, enzyme activities, and bacterial community in black soil at the aggregate level. *Sci. Total Environ.* 917, 170541.
- Wang, T., Chen, X., Ju, C., Wang, C., 2023. Calcium signaling in plant mineral nutrition: From uptake to transport. *Plant Commun.* 4, 100678.
- Wang, X., Tang, C., Severi, J., Butterly, C.R., Baldock, J.A., 2016. Rhizosphere priming effect on soil organic carbon decomposition under plant species differing in soil acidification and root exudation. *New Phytol.* 211, 864–873.

- Wang, Y., Okochi, H., Tani, Y., Hayami, H., Minami, Y., Katsumi, N., Takeuchi, M., Sorimachi, A., Fujii, Y., Kajino, M., Adachi, K., Ishihara, Y., Iwamoto, Y., Niida, Y., 2023. Airborne hydrophilic microplastics in cloud water at high altitudes and their role in cloud formation. *Environ. Chem. Lett.* 21, 3055–3062.
- Wang, Y., Su, Y., Lu, S., 2020. Predicting accumulation of Cd in rice (*Oryza sativa* L.) and soil threshold concentration of Cd for rice safe production. *Sci. Total Environ.* 738, 139805.
- Wang, Z., Li, J., Li, W., Yang, W., Zhao, G., Lyu, J., 2023. Effects of microplastics on the porosity and connectivity with different soil textures: Based on CT scanning.
- Weber, C.J., Opp, C., 2020. Spatial patterns of mesoplastics and coarse microplastics in floodplain soils as resulting from li use and fluvial processes. *Environ. Pollut.* 267, 115390.
- Wen, X., Yin, L., Zhou, Z., Kang, Z., Sun, Q., Zhang, Y., Long, Y., Nie, X., Wu, Z., Jiang, C., 2022. Microplastics can affect soil properties and chemical speciation of metals in yellow-brown soil. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 243, 113958.
- Winiarska, E., Jutel, M., Zemelka-Wiacek, M., 2024. The potential impact of nano- and microplastics on human health: Understiing human health risks. *Environ. Res.* 251, 118535.
- Woo, H., Seo, K., Choi, Y., Kim, J., Tanaka, M., Lee, K., Choi, J., 2021. Methods of Analyzing Microsized Plastics in the Environment. *Appl. Sci.* 11, 10640.
- Wu, C., Song, X., Wang, D., Ma, Yajie, Ren, X., Hu, H., Shan, Y., Ma, X., Cui, J., Ma, Yan, 2023. Effects of long-term microplastic pollution on soil heavy metals and metal resistance genes: Distribution patterns and synergistic effects. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 262, 115180.
- Wu, Y., Liu, Q., Ma, J., Zhao, W., Chen, H., Qu, Y., 2022. Antimony, beryllium, cobalt, and vanadium in urban park soils in Beijing: Machine learning-based source identification and health risk-based soil environmental criteria. *Environ. Pollut.* 293, 118554.
- Xiao, X., Li, J.-L., Rao, W.-L., Zhao, C.-M., He, E.-K., Tang, Y.-T., Chen, H.-Y., Qiu, R.-L., 2025. Effect of Microplastics on the Bioavailability of (Semi-)Metals in the Soil Earthworm *Eisenia fetida*. *Agronomy* 15, 1052.
- Xu, C., Wang, H., Zhou, L., Yan, B., 2023. Phenotypic and transcriptomic shifts in roots and leaves of rice under the joint stress from microplastic and arsenic. *J. Hazard. Mater.* 447, 130770.
- Xu, E., Liu, Y., Gu, D., Zhan, X., Li, J., Zhou, K., Zhang, P., Zou, Y., 2024. Molecular Mechanisms of Plant Responses to Copper: From Deficiency to Excess. *Int. J. Mol. Sci.* 25, 6993.
- Xu, G., Lin, X., Yu, Y., 2023. Different effects and mechanisms of polystyrene micro- and nano-plastics on the uptake of heavy metals (Cu, Zn, Pb and Cd) by lettuce (*Lactuca sativa* L.). *Environ. Pollut.* 316, 120656.
- Xu, L., Xie, W., Dai, H., Wei, S., Skuza, L., Li, J., Shi, C., Zhang, L., 2024. Effects of combined microplastics and heavy metals pollution on terrestrial plants and rhizosphere environment: A review. *Chemosphere* 358, 142107.
- Xu, Z., Sun, D., Xu, J., Yang, R., Russell, J.D., Liu, G., 2024. Progress and Challenges in Polystyrene Recycling and Upcycling. *ChemSusChem* 17, e202400474.
- Yan, S., Zhang, S., Xu, B., Yan, P., Wang, J., Wang, H., Aurangzeib, M., 2023. Microplastics change the leaching of nitrogen and potassium in Mollisols. *Sci. Total Environ.* 878, 163121.
- Yang, H., Yumeng, Y., Yu, Y., Yinglin, H., Fu, B., Wang, J., 2022. Distribution, sources, migration, influence and analytical methods of microplastics in soil ecosystems. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 243, 114009.
- Yang, L., Qiao, F., Lei, K., Li, H., Kang, Y., Cui, S., An, L., 2019. Microfiber release from different fabrics during washing. *Environ. Pollut.* 249, 136–143.
- Yang, M., Huang, D.-Y., Tian, Y.-B., Zhu, Q.-H., Zhang, Q., Zhu, H.-H., Xu, C., 2021. Influences of different source microplastics with different particle sizes and application rates on soil properties

- and growth of Chinese cabbage (*Brassica chinensis* L.). *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 222, 112480.
- Yang, S., Zhang, Y., Chen, Y., Zeng, Y., Yan, X., Tang, X., Pu, S., 2024. Studies on the transfer effect of aged polyethylene microplastics in soil-plant system. *Chemosphere* 349, 141001.
- Yang, W., Cheng, P., Adams, C.A., Zhang, S., Sun, Y., Yu, H., Wang, F., 2021. Effects of microplastics on plant growth and arbuscular mycorrhizal fungal communities in a soil spiked with ZnO nanoparticles. *Soil Biol. Biochem.* 155, 108179.
- Yang, Z., Lü, F., Zhang, H., Wang, W., Shao, L., Ye, J., He, P., 2021. Is incineration the terminator of plastics and microplastics? *J. Hazard. Mater.* 401, 123429.
- Yu, H., Hou, J., Dang, Q., Cui, D., Xi, B., Tan, W., 2020. Decrease in bioavailability of soil heavy metals caused by the presence of microplastics varies across aggregate levels. *J. Hazard. Mater.* 395, 122690.
- Yu, H., Zhang, Z., Zhang, Y., Fan, P., Xi, B., Tan, W., 2021. Metal type and aggregate microenvironment govern the response sequence of speciation transformation of different heavy metals to microplastics in soil. *Sci. Total Environ.* 752, 141956.
- Yu, Q., Gao, B., Wu, P., Chen, M., He, C., Zhang, X., 2023. Effects of microplastics on the phytoremediation of Cd, Pb, and Zn contaminated soils by *Solanum photeinocarpum* and *Lantana camara*. *Environ. Res.* 231, 116312.
- Yuan, W., Liu, X., Wang, W., Di, M., Wang, J., 2019. Microplastic abundance, distribution and composition in water, sediments, and wild fish from Poyang Lake, China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 170, 180–187.
- Yuan, Y., Zu, M., Li, R., Zuo, J., Tao, J., 2023. Soil properties, microbial diversity, and changes in the functionality of saline-alkali soil are driven by microplastics. *J. Hazard. Mater.* 446, 130712.
- Zhang, G.S., Liu, Y.F., 2018. The distribution of microplastics in soil aggregate fractions in southwestern China. *Sci. Total Environ.* 642, 12–20.
- Zhang, G.S., Zhang, F.X., Li, X.T., 2019. Effects of polyester microfibers on soil physical properties: Perception from a field and a pot experiment. *Sci. Total Environ.* 670, 1–7.
- Zhang, J., Hao, A., Zhao, B., Ma, F., Zhang, X., Zhang, Y., Duan, K., Li, Y., 2024. Effects of microplastics and cadmium co-contamination on soil properties, maize (*Zea mays* L.) growth characteristics, and cadmium accumulation in maize in loessial soil-maize systems. *Environ. Pollut.* 356, 124363.
- Zhang, J., Zou, G., Wang, X., Ding, W., Xu, L., Liu, B., Mu, Y., Zhu, X., Song, L., Chen, Y., 2021. Exploring the Occurrence Characteristics of Microplastics in Typical Maize Farmlands With Long-Term Plastic Film Mulching in Northern China. *Front. Mar. Sci.* 8, 800087.
- Zhang, M., Liu, L., Xu, D., Zhang, B., Li, J., Gao, B., 2022. Small-sized microplastics (< 500 µm) in roadside soils of Beijing, China: Accumulation, stability, and human exposure risk. *Environ. Pollut.* 304, 119121.
- Zhang, P., Yuan, Y., Zhang, J., Wen, T., Wang, H., Qu, C., Tan, W., Xi, B., Hui, K., Tang, J., 2023. Specific response of soil properties to microplastics pollution: A review. *Environ. Res.* 232, 116427.
- Zhang, Q., Guo, W., Wang, B., Feng, Yuanyuan, Han, L., Zhang, C., Xie, H., Liu, X., Feng, Yanfang, 2023. Influences of microplastics types and size on soil properties and cadmium adsorption in paddy soil after one rice season. *Resour. Environ. Sustain.* 11, 100102.
- Zhang, S., Wang, J., Liu, X., Qu, F., Wang, Xueshan, Wang, Xinrui, Li, Y., Sun, Y., 2019. Microplastics in the environment: A review of analytical methods, distribution, and biological effects. *TrAC Trends Anal. Chem.* 111, 62–72.
- Zhang, S., Yang, X., Gertsen, H., Peters, P., Salánki, T., Geissen, V., 2018. A simple method for the extraction and identification of light density microplastics from soil. *Sci. Total Environ.* 616–617, 1056–1065.

- Zhang, Z., Li, Y., Qiu, T., Duan, C., Chen, L., Zhao, S., Zhang, X., Fang, L., 2022. Microplastics addition reduced the toxicity and uptake of cadmium to *Brassica chinensis* L. *Sci. Total Environ.* 852, 158353.
- Zhao, M., Xu, L., Wang, X., Li, C., Zhao, Y., Cao, B., Zhang, C., Zhang, J., Wang, J., Chen, Y., Zou, G., 2023. Microplastics promoted cadmium accumulation in maize plants by improving active cadmium and amino acid synthesis. *J. Hazard. Mater.* 447, 130788.
- Zhao, T., Lozano, Y.M., Rillig, M.C., 2021. Microplastics Increase Soil pH and Decrease Microbial Activities as a Function of Microplastic Shape, Polymer Type, and Exposure Time. *Front. Environ. Sci.* 9, 675803.
- Zheng, S., Wang, Q., Yu, H., Huang, X., Li, F., 2020. Interactive effects of multiple heavy metal(loid)s on their bioavailability in cocontaminated paddy soils in a large region. *Sci. Total Environ.* 708, 135126.
- Zhou, Y., Liu, X., Wang, J., 2020a. Ecotoxicological effects of microplastics and cadmium on the earthworm *Eisenia foetida*. *J. Hazard. Mater.* 392, 122273.
- Zhou, Y., Wang, J., Zou, M., Yin, Q., Qiu, Y., Li, C., Ye, B., Guo, T., Jia, Z., Li, Y., Wang, C., Zhou, S., 2022. Microplastics in urban soils of Nanjing in eastern China: Occurrence, relationships, and sources. *Chemosphere* 303, 134999.
- Zhou, Y., Yang, Y., Liu, G., He, G., Liu, W., 2020b. Adsorption mechanism of cadmium on microplastics and their desorption behavior in sediment and gut environments: The roles of water pH, lead ions, natural organic matter and phenanthrene. *Water Res.* 184, 116209.
- Zio, E., 2013. The Monte Carlo simulation method for system reliability and risk analysis, Springer series in reliability engineering. Springer, London ; New York.
- Zong, X., Zhang, J., Zhu, J., Zhang, L., Jiang, L., Yin, Y., Guo, H., 2021. Effects of polystyrene microplastic on uptake and toxicity of copper and cadmium in hydroponic wheat seedlings (*Triticum aestivum* L.). *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 217, 112217.

7. PRILOZI

Tabela P1. Rezultati određivanja As, Cd, Pb, Cr, Cu, Mn, Ni and Zn u stiarnom referentnom materijalu ERM-CD281 (ryegrass)

Element	ERM-CD281		
	Referentna vrednost ± stiarna devijacija* (mg kg ⁻¹)	Izmerena vrednost ± stiarna devijacija (mg kg ⁻¹)	Recovery (%)
As	0,042 ± 0,010	0,043 ± 0,007	102,38
Cd	0,120 ± 0,007	0,117 ± 0,004	97,5
Pb	1,67 ± 0,11	1,64 ± 0,09	98,2
Cr	24,8 ± 1,3	25,1 ± 1,1	101,2
Cu	10,2 ± 0,5	10,4 ± 0,6	102
Mn	82 ± 4	80 ± 3	97,6
Ni	15,2 ± 0,6	15,3 ± 0,4	100,7
Zn	30,5 ± 1,1	29,7 ± 1,3	97,4

*nivo pouzdanosti 95%

Tabela P2. Rezultati određivanja As, Cd, Pb, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sr, Zn, Ca, K and Mg u stiarnom referentnom materijalu SRM 2711a (Montana II soil)

Element	SRM 2711a (Montana II soil)		
	Referentna vrednost ± stiarna devijacija* (mg kg ⁻¹)	Izmerena vrednost ± stiarna devijacija (mg kg ⁻¹)	Recovery (%)
As	107 ± 5	105 ± 3	98,1
Cd	54,1 ± 0,5	53,4 ± 0,3	98,7
Pb	0,140 ± 0,001	0,133 ± 0,003	95,0
Ba	730 ± 15	729 ± 13	99,9
Co	9,89 ± 0,18	9,82 ± 0,17	99,3
Cr	52,3 ± 2,9	50,7 ± 2,6	96,9
Cu	140 ± 2	141 ± 3	100,7
Fe	2,82 ± 0,04	2,79 ± 0,02	98,9
Mn	675 ± 18	675 ± 17	100,0
Ni	21,7 ± 0,7	19,6 ± 0,6	90,3
Sr	242 ± 10	243 ± 11	100,4
Zn	414 ± 11	413 ± 8	99,8
Ca	2,42 ± 0,06	2,39 ± 0,04	98,8
K	2,53 ± 0,10	2,47 ± 0,08	97,6
Mg	1,07 ± 0,06	1,05 ± 0,04	98,1

*nivo pouzdanosti 95%

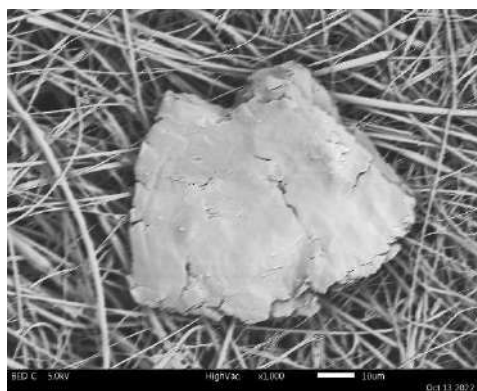
Tabela P3. Rezultati određivanja Cd, Pb, Cr, Cu, Ni and Zn u stiardnom referentnom materijalu BCR-701

Element	BCR-701		
	Referentna vrednost ± stiardna devijacija* (mg kg ⁻¹)	Izmerena vrednost ± stiardna devijacija (mg kg ⁻¹)	Recovery (%)
Cd	0,13 ± 0,08	0,12 ± 0,06	92,3
Pb	11 ± 6	11,7 ± 5	106,4
Cr	63 ± 8	62,5 ± 7	99,2
Cu	39 ± 12	37,9 ± 13	97,2
Ni	41 ± 4	40 ± 5	97,6
Zn	95 ± 13	96 ± 12	101,1

*nivo pouzdanosti 95%



a)



b)

Slika P1. SEM fotografije stiarda polistirena a) pre, b) posle tretmana

Tabela P4. Kruskal Wallis neparametrijski test za fizičko-hemijske osobine zemljišta and sadržaj mikroplastike

	pH (H ₂ O)	pH (KCl)	Eh	OM	pesak	glina	prah	MP
<i>p</i>	***	***	**	***	ns	ns	ns	ns
ns — bez statistički značajne razlike, * — <0.05, ** — <0.01, *** — <0.001								

Tabela P5. Kruskal Wallis neparametrijski test za ispitivane elemente u frakcijama zemljišta and delovima biljke

	As	Cd	Pb	Ba	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Sr	Zn	Ca	K	Mg
<i>aqua regia</i>	***	***	***	***	ns	***	***	ns	ns	***	***	***	***	***	***
EDTA	***	***	***	***	**	ns	***	ns	ns	***	*	***	ns	***	***
koren	***	***	**	ns	*	**	***	ns	ns	***	***	**	ns	***	ns
nad. deo	ns	***	**	*	***	***	***	***	**	***	*	ns	ns	***	***

ns — bez statistički značajne razlike, * — <0.05, ** — <0.01, *** — <0.001

Tabela P6. Vrednosti BCF za potencijalno toksične elemente za različite lokalitete uzorkovanja

	Ba	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Sr	Zn
BG1	0,88	0,05	0,44	0,29	0,04	0,04	0,12	0,24	0,88
BG2	1,12	0,12	0,63	0,46	0,10	0,10	0,18	0,48	1,20
BG3	0,36	0,01	0,11	0,22	0,02	0,02	0,04	0,23	0,80
SM1	0,25	0,02	0,17	0,31	0,02	0,02	0,05	0,15	0,21
SM2	0,45	0,05	0,16	0,20	0,04	0,04	0,09	0,15	0,51
SM3	1,80	0,04	0,29	0,49	0,05	0,05	0,09	0,13	0,45
VR1	0,38	0,03	0,25	0,18	0,03	0,03	0,06	0,19	1,46
VR2	0,19	0,01	0,14	0,16	0,02	0,02	0,03	0,14	0,95
VR3	0,45	0,04	0,27	0,34	0,07	0,07	0,13	0,35	0,91
B01	0,30	0,01	0,12	0,04	0,03	0,03	0,06	0,33	0,35
B02	0,43	0,01	0,09	0,06	0,03	0,03	0,05	0,11	0,43
B03	0,56	0,01	0,07	0,04	0,01	0,01	0,08	0,06	0,33

Tabela P7. Vrednosti TF za potencijalno toksične elemente za različite lokalitete uzorkovanja

	Ba	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Sr	Zn
BG1	0,59	0,83	0,51	0,75	0,64	0,64	0,83	0,51	1,10
BG2	0,74	0,33	0,28	1,25	0,24	0,24	0,51	0,84	1,20
BG3	1,33	3,59	5,70	1,49	2,98	2,98	2,20	1,34	1,74
SM1	1,20	1,39	0,70	0,83	1,14	1,14	1,80	0,63	1,53
SM2	0,81	0,64	0,79	1,03	0,51	0,51	0,94	2,32	1,25
SM3	0,70	0,08	0,42	0,90	0,50	0,50	0,59	0,28	0,94
VR1	0,50	0,70	0,46	1,31	0,52	0,52	1,03	0,39	1,21
VR2	1,87	1,45	1,11	1,64	1,45	1,45	1,80	1,26	1,48
VR3	0,92	0,63	0,54	0,71	0,42	0,42	0,86	0,37	1,68
B01	0,54	0,19	0,03	0,53	0,37	0,37	0,77	0,11	0,94
B02	0,40	0,17	0,06	0,55	0,32	0,32	0,60	0,66	0,58
B03	1,37	2,90	0,35	1,66	1,33	1,33	1,73	1,32	2,20

Tabela P8. Rezultati analize varijanse za uticaj Ni, PS and prisustva biljke na pH vrednosti merene u destilovanoj vodi za različite tretmane zemljišta

	Ni	PS	Biljka	Ni + PS	Ni + Biljka	PS + Biljka	Ni + PS + Biljka
<i>p vrednost</i>	0.0000	0.2015	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0000
	***	ns	***	***	***	***	***

ns — bez statistički značajne razlike, * — <0.05, ** — <0.01, *** — <0.001

Tabela P9. Tukijev HSD post-hoc test za pH vrednosti merene u destilovanoj vodi za različite tretmane zemljišta

	C-S	C-S+P	Ni50-S	Ni50-S+P	PS-S	PS-S+P	Ni50+PS-S	Ni50+PS-S+P	Ni500-S	Ni500-S+P	Ni500+PS-S	Ni500+PS-S+P
C-S		ns	***	ns	***	***	***	***	***	***	***	***
C-S+P	1.00000		***	ns	***	***	***	***	***	***	***	***
Ni50-S	0.00002	0.00002		***	ns	ns	ns	ns	***	***	ns	*
Ni50-S+P	1.00000	0.99997	0.00002		***	***	***	***	***	***	***	***
PS-S	0.00002	0.00002	0.09204	0.00002		ns	ns	***	ns	*	**	ns
PS-S+P	0.00002	0.00002	1.00000	0.00002	0.06299		ns	***	***	***	ns	*
Ni50+PS-S	0.00002	0.00002	0.65508	0.00002	0.99764	0.55913		***	ns	***	ns	ns
Ni50+PS-S+P	0.00002	0.00002	0.30427	0.00002	0.00002	0.38848	0.00026		***	***	ns	***
Ni500-S	0.00002	0.00002	0.00002	0.00002	0.52182	0.00002	0.05407	0.00002		ns	***	ns
Ni500-S+P	0.00002	0.00002	0.00002	0.00002	0.01440	0.00002	0.00022	0.00002	0.96326		***	ns
Ni500+PS-S	0.00002	0.00002	0.99764	0.00002	0.00283	0.99935	0.09204	0.92558	0.00002	0.00002		***
Ni500+PS-S+P	0.00002	0.00002	0.01620	0.00002	0.99999	0.01004	0.92558	0.00002	0.87336	0.08392	0.00026	

ns — bez statistički značajne razlike, * — <0.05, ** — <0.01, *** — <0.001

Tabela P10. Rezultati analize varijanse za uticaj Ni, PS and prisustva biljke za redoks potencijal za različite tretmane zemljišta

	Ni	PS	Biljka	Ni + PS	Ni + Biljka	PS + Biljka	Ni + PS + Biljka
<i>p vrednost</i>	0.0000	0.0000	0.3164	0.0070	0.0217	0.0001	0.0000
	***	***	ns	**	*	***	***

*ns — bez statistički značajne razlike, * — <0.05, ** — <0.01, *** — <0.001

Tabela P11. Tukijev HSD post-hoc test za redoks potencijal za različite tretmane zemljišta

	C-S	C-S+P	Ni50-S	Ni50-S+P	PS-S	PS-S+P	Ni50+PS-S	Ni50+PS-S+P	Ni500-S	Ni500-S+P	Ni500+PS-S	Ni500+PS-S+P
C-S												
C-S+P	0.000018	***	***	ns	***	***	***	***	***	***	***	***
Ni50-S	0.000019	0.359258	ns	***	ns	ns	ns	ns	***	***	ns	ns
Ni50-S+P	0.918850	0.000018	0.004308	**	***	***	ns	ns	***	***	**	**
PS-S	0.000018	0.177891	0.000025	0.000018	***	***	***	***	***	***	***	***
PS-S+P	0.000018	0.657859	0.000392	0.000018	0.999844	ns	*	*	ns	ns	ns	ns
Ni50+PS-S	0.000018	0.915253	0.999259	0.000094	0.000707	0.014701	ns	ns	***	***	ns	ns
Ni50+PS-S+P	0.000018	0.964870	0.995697	0.000046	0.001626	0.028291	1.00000	ns	***	***	ns	ns
Ni500-S	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.150590	0.015184	0.000018	0.000018	***	***	**	**
Ni500-S+P	0.000018	0.000164	0.000018	0.000018	0.752822	0.244442	0.000018	0.000018	0.998402	ns	ns	ns
Ni500+PS-S	0.000018	0.940026	0.004087	0.000018	0.979243	0.999994	0.085152	0.141320	0.001807	0.059393		ns
Ni500+PS-S+P	0.000018	0.953852	0.005089	0.000018	0.971437	0.999983	0.099340	0.162214	0.001433	0.050170	1.00000	

*ns — bez statistički značajne razlike, * — <0.05, ** — <0.01, *** — <0.001

Tabela P12. Rezultati analize varijanse za uticaj Ni, PS and prisustva biljke za konduktivitet za različite tretmane zemljišta

	Ni	PS	Biljka	Ni + PS	Ni + Biljka	PS + Biljka	Ni + PS + Biljka
<i>p vrednost</i>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0002	0.0003	0.0004
	***	***	***	***	***	***	***

*ns — bez statistički značajne razlike, * — <0.05, ** — <0.01, *** — <0.001

Tabela P13. Tukijev HSD post-hoc test za konduktivitet za različite tretmane zemljišta

	C-S	C-S+P	Ni50-S	Ni50-S+P	PS-S	PS-S+P	Ni50+PS-S	Ni50+PS-S+P	Ni500-S	Ni500-S+P	Ni500+PS-S	Ni500+PS-S+P
C-S		***	***	***	ns	ns	ns	***	ns	***	***	***
C-S+P	0.000018		***	***	***	***	***	***	***	***	***	ns
Ni50-S	0.000018	0.000283		***	***	***	***	***	***	***	***	ns
Ni50-S+P	0.000018	0.000018	0.000018		***	***	***	***	***	***	***	***
PS-S	0.999106	0.000018	0.000018	0.000018		ns	ns	***	ns	***	***	***
PS-S+P	0.999608	0.000018	0.000018	0.000018	1,00000		ns	***	ns	***	***	***
Ni500-S	0.770505	0.000018	0.000018	0.000018	0.185804	0.220703		***	ns	*	***	***
Ni500+PS-S+P	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	***	***	***	ns	***
Ni500-S	0.770505	0.000018	0.000018	0.000018	0.185804	0.220703	1,000000	0.000018	***	*	***	***
Ni500-S+P	0.000019	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.012078	0.000018	0.012078		***	***
Ni500+PS-S	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.054853	0.000018	0.000018		***
Ni500+PS-S+P	0.000018	0.399359	0.561652	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	

*ns — bez statistički značajne razlike, * — <0.05, ** — <0.01, *** — <0.001

Tabela P14. Rezultati analize varijanse za uticaj Ni, PS and prisustva biljke za kapacitet katjonske izmene za različite tretmane zemljišta

	Ni	PS	Biljka	Ni + PS	Ni + Biljka	PS + Biljka	Ni + PS + Biljka
<i>p vrednost</i>	0.0000	0.0000	0.9624	0.0000	0.0308	0.1408	0.2998
	***	***	ns	***	*	ns	ns

*ns — bez statistički značajne razlike, * — <0.05, ** — <0.01, *** — <0.001

Tabela P15. Tukijev HSD post-hoc test za kapacitet katjonske izmene za različite tretmane zemljišta

	C-S	C-S+P	Ni50-S	Ni50-S+P	PS-S	PS-S+P	Ni50+PS-S	Ni50+PS-S+P	Ni500-S	Ni500-S+P	Ni500+PS-S	Ni500+PS-S+P
C-S			***	***	***	***	***	***	**	ns	***	***
C-S+P	0.999865	ns	***	***	***	***	***	***	ns	ns	***	***
Ni50-S	0.000018	0.000018		ns	***	***	**	***	***	***	***	**
Ni50-S+P	0.000018	0.000018	0.999978		***	***	*	***	***	***	***	*
PS-S	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018		ns	***	***	***	***	***	***
PS-S+P	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.999991		***	**	***	***	***	***
Ni50+PS-S	0.000018	0.000018	0.001128	0.013338	0.000018	0.000018			***	***	ns	ns
Ni50+PS-S+P	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000752	0.007841	0.438573		***	***	ns	ns
Ni500-S	0.008462	0.096324	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018		ns	***	***
Ni500-S+P	0.785802	0.994104	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.741516		***	***
Ni500+PS-S	0.000018	0.00018	0.000025	0.000204	0.00018	0.000032	0.997640	0.972625	0.000018	0.000018		ns
Ni500+PS-S+P	0.000018	0.00018	0.001731	0.018875	0.000018	0.000018	1.000000	0.371661	0.000018	0.000018	0.994664	

*ns — bez statistički značajne razlike, * — <0.05, ** — <0.01, *** — <0.001

Tabela P16. Rezultati analize varijanse za uticaj Ni, PS and prisustva biljke za sadržaj organske materije za različite tretmane zemljišta

	Ni	PS	Biljka	Ni + PS	Ni + Biljka	PS + Biljka	Ni + PS + Biljka
<i>p vrednost</i>	0.0000	0.1585	0.0071	0.0000	0.3338	0.0000	0.0001
	***	ns	**	***	ns	***	***

*ns — bez statistički značajne razlike, * — <0.05, ** — <0.01, *** — <0.001

Tabela P17. Tukijev HSD post-hoc test za sadržaj organske materije za različite tretmane zemljišta

	C-S	C-S+P	Ni50-S	Ni50-S+P	PS-S	PS-S+P	Ni50+PS-S	Ni50+PS-S+P	Ni500-S	Ni500-S+P	Ni500+PS-S	Ni500+PS-S+P
C-S		ns	ns	**	ns	***	***	***	***	***	***	**
C-S+P	1,000000		ns	**	ns	***	***	**	***	***	***	*
Ni50-S	0.058382	0.104176		ns	ns	***	ns	ns	ns	***	ns	ns
Ni50-S+P	0.001699	0.003886	0.998259		ns	**	ns	ns	ns	**	ns	ns
PS-S	0.568712	0.713017	0.996697	0.683704		***	**	ns	ns	***	*	ns
PS-S+P	0.000018	0.000018	0.000128	0.008005	0.000018		ns	**	ns	ns	ns	**
Ni50+PS-S	0.000018	0.000018	0.000128	0.008005	0.000018			ns	ns	ns	ns	ns
Ni50+PS-S+P	0.001401	0.003229	0.997354	1,000000	0.651225	0.009519	0.766713		ns	**	ns	ns
Ni500-S	0.000053	0.000119	0.832252	0.999709	0.172440	0.109206	0.993312	0.999837		*	ns	ns
Ni500-S+P	0.000018	0.000018	0.000028	0.001315	0.000018	0.999999	0.465686	0.001595	0.028203		ns	***
Ni500+PS-S	0.000018	0.000020	0.360593	0.942035	0.022729	0.473620	0.999999	0.953413	0.999932	0.200393		ns
Ni500+PS-S+P	0.007543	0.015883	0.999985	1,000000	0.893631	0.001813	0.471292	1,000000	0.990796	0.000248	0.778828	

*ns — bez statistički značajne razlike, * — <0.05, ** — <0.01, *** — <0.001

Tabela P18. Rezultati analize varijanse za uticaj Ni, PS and prisustva biljke za sadržaj peska za različite tretmane zemljišta

	Ni	PS	Biljka	Ni + PS	Ni + Biljka	PS + Biljka	Ni + PS + Biljka
<i>p vrednost</i>	0.0000	0.0000	0.0153	0.3555	0.0852	0.0000	0.0057
	***	***	*	ns	ns	***	**

*ns — bez statistički značajne razlike, * — <0.05, ** — <0.01, *** — <0.001

Tabela P19. Tukihev HSD post-hoc test za sadržaj peska za različite tretmane zemljišta

	C-S	C-S+P	Ni50-S	Ni50-S+P	PS-S	PS-S+P	Ni50+PS-S	Ni50+PS-S+P	Ni500-S	Ni500-S+P	Ni500+PS-S	Ni500+PS-S+P
C-S		ns	***	**	**	***	***	***	***	***	***	***
C-S+P	0.638911		***	ns	ns	*	***	**	ns	*	***	***
Ni50-S	0.000126	0.000128		*	**	ns	*	ns	*	ns	ns	ns
Ni50-S+P	0.001502	0.322097	0.013823		ns	ns	***	ns	ns	ns	***	***
PS-S	0.002194	0.392136	0.009763	1,00000		ns	***	ns	ns	ns	***	***
PS-S+P	0.000134	0.010636	0.374344	0.952671	0.919699		***	ns	ns	ns	**	*
Ni50+PS-S	0.000126	0.000126	0.014077	0.000126	0.000126	0.000126		***	***	***	ns	ns
Ni50+PS-S+P	0.000128	0.003239	0.638759	0.794597	0.723493	1,000000	0.000137		ns	ns	*	ns
Ni500-S	0.000469	0.140913	0.043954	0.999999	0.999992	0.997010	0.000126	0.957004		ns	***	**
Ni500-S+P	0.000168	0.035746	0.166719	0.997331	0.992838	0.999999	0.000127	0.999398	0.999988		**	*
Ni500+PS-S	0.000126	0.000126	0.914169	0.000205	0.000176	0.009299	0.464463	0.028973	0.000510	0.002558		ns
Ni500+PS-S+P	0.000126	0.000126	0.993371	0.000563	0.000403	0.033976	0.211403	0.093697	0.001856	0.010060	0.999998	

*ns — bez statistički značajne razlike, * — <0.05, ** — <0.01, *** — <0.001

Tabela P20. Rezultati analize varijanse za uticaj Ni, PS and prisustva biljke za sadržaj gline za različite tretmane zemljišta

	Ni	PS	Biljka	Ni + PS	Ni + Biljka	PS + Biljka	Ni + PS + Biljka
<i>p vrednost</i>	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0515	0.0000	0.3636
	***	***	***	***		ns	ns

*ns — bez statistički značajne razlike, * — <0.05, ** — <0.01, *** — <0.001

Tabela P21. Tukijev HSD post-hoc test za sadržaj gline za različite tretmane zemljišta

	C-S	C-S+P	Ni50-S	Ni50-S+P	PS-S	PS-S+P	Ni50+PS-S	Ni50+PS-S+P	Ni500-S	Ni500-S+P	Ni500+PS-S	Ni500+PS-S+P
C-S		ns	***	ns	ns	ns	ns	ns	ns	***	ns	ns
C-S+P	0.999922		***	ns	ns	**	*	*	ns	***	ns	ns
Ni50-S	0.000213	0.000133			***	ns	ns	ns	***	ns	**	***
Ni50-S+P	0.999990	1.00000	0.000137			*	*	*	ns	***	ns	ns
PS-S	0.053462	0.008240	0.668209	0.011866			ns	ns	***	ns	ns	**
PS-S+P	0.146362	0.027604	0.386919	0.038613	0.999999			ns	***	ns	ns	*
Ni50+PS-S	0.998036	0.887677	0.002507	0.931084	0.392711	0.674442		ns	***	ns	ns	ns
Ni50+PS-S+P	0.075998	0.315043	0.000126	0.251344	0.000127	0.000130	0.005545		***	***	**	ns
Ni500-S	0.000184	0.000130	1.000000	0.000133	0.595460	0.323791	0.001779	0.000126		ns	**	***
Ni500-S+P	0.000140	0.000127	0.999997	0.000128	0.349057	0.155003	0.000603	0.000126	1.000000		**	***
Ni500+PS-S	0.975080	0.704116	0.007002	0.780184	0.620371	0.868415	1.000000	0.001950	0.005074	0.001595		ns
Ni500+PS-S+P	0.999764	1.000000	0.000131	1.000000	0.006474	0.022057	0.852114	0.361349	0.000129	0.000127	0.650741	

*ns — bez statistički značajne razlike, * — <0.05, ** — <0.01, *** — <0.001

Tabela P22. Rezultati analize varijanse za uticaj Ni, PS and prisustva biljke za sadržaj praha za različite tretmane zemljišta

	Ni	PS	Biljka	Ni + PS	Ni + Biljka	PS + Biljka	Ni + PS + Biljka
<i>p vrednost</i>	0.0000	0.0000	0.0356	0.0000	0.1327	0.1193	0.0689
	***	***	*	***	ns	ns	ns

*ns — bez statistički značajne razlike, * — <0.05, ** — <0.01, *** — <0.001

Tabela P23. Tukijev HSD post-hoc test za sadržaj praha za različite tretmane zemljišta

	C-S	C-S+P	Ni50-S	Ni50-S+P	PS-S	PS-S+P	Ni50+PS-S	Ni50+PS-S+P	Ni500-S	Ni500-S+P	Ni500+PS-S	Ni500+PS-S+P
C-S		ns	ns	**	ns	ns	***	***	ns	ns	***	***
C-S+P	0.373555		ns	ns	ns	ns	***	***	ns	ns	***	***
Ni50-S	0.61658	0.999197		ns	ns	ns	***	***	ns	ns	***	***
Ni50-S+P	0.001119	0.0510728	0.957304		ns	ns	***	*	**	**	*	***
PS-S	0.969895	0.990411	0.680655	0.051968		ns	***	***	ns	ns	***	***
PS-S+P	0.107957	0.999961	1,00000	0.886280	0.819391		***	***	ns	ns	***	***
Ni50+PS-S	0.000126	0.000126	0.000126	0.000139	0.000126	0.000126		ns	***	***	ns	ns
Ni50+PS-S+P	0.000126	0.000130	0.000246	0.012181	0.000126	0.000177	0.696505		***	***	ns	ns
Ni500-S	1,000000	0.401822	0.069181	0.001282	0.976774	0.120005	0.000126	0.000126		***	***	***
Ni500-S+P	1,000000	0.615865	0.146474	0.003429	0.997863	0.235977	0.000126	0.000126	1,000000		***	***
Ni500+PS-S	0.000126	0.000152	0.000744	0.042547	0.000126	0.000396	0.396439	0.999999	0.000126	0.000126		ns
Ni500+PS-S+P	0.000126	0.000126	0.000131	0.001007	0.000126	0.000128	0.990222	0.999403	0.000126	0.000126	0.975970	

*ns — bez statistički značajne razlike, * — <0.05, ** — <0.01, *** — <0.001

Tabela P24. Rezultati analize varijanse za uticaj Ni, PS and prisustva biljke za izmenjivu frakciju Ni (F1) za različite tretmane zemljišta

	Ni	PS	Biljka	Ni + PS	Ni + Biljka	PS + Biljka	Ni + PS + Biljka
<i>p vrednost</i>	0.0000	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.3767	0.8244
	***	***	***	***	***	ns	ns

*ns — bez statistički značajne razlike, * — <0.05, ** — <0.01, *** — <0.001

Tabela P25. Tukijev HSD post-hoc test za izmenjivu frakciju Ni (F1) za različite tretmane zemljišta

	C-S	C-S+P	Ni50-S	Ni50-S+P	PS-S	PS-S+P	Ni50+PS-S	Ni50+PS-S+P	Ni500-S	Ni500-S+P	Ni500+PS-S	Ni500+PS-S+P
C-S		ns	ns	ns	***	***	***	***	***	***	***	***
C-S+P	1,000000		ns	ns	***	***	***	***	***	***	***	***
Ni50-S	1,000000	1,000000		ns	***	***	***	***	***	***	***	***
Ni50-S+P	1,000000	1,000000	0.999999		***	***	***	***	***	***	***	***
PS-S	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018		ns	ns	ns	***	***	***	***
PS-S+P	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	1,000000		ns	ns	***	***	***	***
Ni50+PS-S	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.999873	0.999998		ns	***	***	***	***
Ni50+PS-S+P	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	1,000000	0.999975	0.993631		***	***	***	***
Ni500-S	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018		***	***	***
Ni500-S+P	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018		***	***
Ni500+PS-S	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018		***
Ni500+PS-S+P	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	

*ns — bez statistički značajne razlike, * — <0.05, ** — <0.01, *** — <0.001

Tabela P26. Rezultati analize varijanse za uticaj Ni, PS and prisustva biljke za reducibilnu frakciju Ni (F2) za različite tretmane zemljišta

	Ni	PS	Biljka	Ni + PS	Ni + Biljka	PS + Biljka	Ni + PS + Biljka
<i>p vrednost</i>	0.0000	0.0000	0.6952	0.0000	0.4101	0.0001	0.0000
	***	***	ns	***	ns	***	***

*ns — bez statistički značajne razlike, * — <0.05, ** — <0.01, *** — <0.001

Tabela P27. Tukijev HSD post-hoc test za reducibilnu frakciju Ni (F2) za različite tretmane zemljišta

	C-S	C-S+P	Ni50-S	Ni50-S+P	PS-S	PS-S+P	Ni50+PS-S	Ni50+PS-S+P	Ni500-S	Ni500-S+P	Ni500+PS-S	Ni500+PS-S+P
C-S		ns	ns	ns	ns	*	***	***	***	***	***	***
C-S+P	1,000000		ns	ns	ns	*	***	***	***	***	***	***
Ni50-S	0.999999	0.999962		ns	ns	ns	***	***	***	***	***	***
Ni50-S+P	0.999999	0.999962	1,000000		ns	ns	***	***	***	***	***	***
PS-S	0.151808	0.090394	0.394912	0.397931		ns	ns	***	***	***	***	***
PS-S+P	0.039153	0.020362	0.143412	0.145021	0.999999		ns	**	***	***	***	***
Ni50+PS-S	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.055418	0.198281		ns	***	***	***	***
Ni50+PS-S+P	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000277	0.002243	0.970294		***	***	***	***
Ni500-S	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018		***	***	***
Ni500-S+P	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000041		***	***
Ni500+PS-S	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018		***
Ni500+PS-S+P	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	

*ns — bez statistički značajne razlike, * — <0.05, ** — <0.01, *** — <0.001

Tabela P28. Rezultati analize varijanse za uticaj Ni, PS and prisustva biljke za oksidabilnu frakciju Ni (F3) za različite tretmane zemljišta

	Ni	PS	Biljka	Ni + PS	Ni + Biljka	PS + Biljka	Ni + PS + Biljka
<i>p vrednost</i>	0.0000	0.0000	0.0528	0.0000	0.0000	0.4194	0.4046
	***	***	ns	***	***	ns	ns

*ns — bez statistički značajne razlike, * — <0.05, ** — <0.01, *** — <0.001

Tabela P29. Tukijev HSD post-hoc test za oksidabilnu frakciju Ni (F3) za različite tretmane zemljišta

	C-S	C-S+P	Ni50-S	Ni50-S+P	PS-S	PS-S+P	Ni50+PS-S	Ni50+PS-S+P	Ni500-S	Ni500-S+P	Ni500+PS-S	Ni500+PS-S+P
C-S		ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	***	***	***	***
C-S+P	1,000000		ns	ns	*	ns	ns	ns	***	***	***	***
Ni50-S	1,000000	1,000000		ns	ns	ns	ns	ns	***	***	***	***
Ni50-S+P	1,000000	1,000000	1,000000		ns	ns	ns	ns	***	***	***	***
PS-S	0.109082	0.041592	0.093979	0.096730		ns	ns	ns	***	***	***	***
PS-S+P	0.664615	0.425938	0.625461	0.633020	0.998494		ns	ns	***	***	***	***
Ni50+PS-S	0.146093	0.058865	0.127069	0.130553	1,000000	0.999534		ns	***	***	***	***
Ni50+PS-S+P	0.817279	0.599681	0.785949	0.792130	0.989428	1,000000	0.995418		***	***	***	***
Ni500-S	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	***	***	***	***
Ni500-S+P	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000206	***	***	***
Ni500+PS-S	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	ns
Ni500+PS-S+P	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.000018	0.001965	0.000018	0.359191	

*ns — bez statistički značajne razlike, * — <0.05, ** — <0.01, *** — <0.001

Tabela P30. Rezultati analize varijanse za uticaj Ni, PS and prisustva biljke za rezidualnu frakciju Ni (F4) za različite tretmane zemljišta

	Ni	PS	Biljka	Ni + PS	Ni + Biljka	PS + Biljka	Ni + PS + Biljka
<i>p vrednost</i>	0.0000	0.0970	0.7445	0.0073	0.0843	0.0072	0.0000
	***	ns	ns	**	ns	**	***

*ns — bez statistički značajne razlike, * — <0.05, ** — <0.01, *** — <0.001

Tabela P31. Tukijev HSD post-hoc test za rezidualnu frakciju Ni (F4) za različite tretmane zemljišta

	C-S	C-S+P	Ni50-S	Ni50-S+P	PS-S	PS-S+P	Ni50+PS-S	Ni50-S	Ni50-S+P	Ni500-S	Ni500-S+P	Ni500+PS-S	Ni500+PS-S+P
C-S		ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	***	***	***	***
C-S+P	1,000000		ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	***	***	***	***
Ni50-S	1,000000	1,000000		ns	ns	ns	ns	ns	ns	***	***	***	***
Ni50-S+P	0,999999	0,999483	0,999957		ns	ns	ns	ns	ns	***	***	***	***
PS-S	1,000000	1,000000	1,000000	0,999998		ns	ns	ns	ns	***	***	***	***
PS-S+P	0,708254	0,435889	0,573916	0,939863	0,689738		ns	ns	ns	***	***	***	***
Ni50+PS-S	0,999999	0,999615	0,999971	1,000000	0,999999	0,932535		ns	ns	***	***	***	***
Ni50+PS-S+P	1,000000	0,999999	1,000000	1,000000	1,000000	0,766450	1,000000		ns	***	***	***	***
Ni500-S	0,000018	0,000018	0,000018	0,000018	0,000018	0,000018	0,000018	0,000018		***	***	ns	ns
Ni500-S+P	0,000018	0,000018	0,000018	0,000018	0,000018	0,000018	0,000018	0,000018	0,000018	0,000022		**	***
Ni500+PS-S	0,000018	0,000018	0,000018	0,000018	0,000018	0,000018	0,000018	0,000018	0,000018	0,918797	0,008513		ns
Ni500+PS-S+P	0,000018	0,000018	0,000018	0,000018	0,000018	0,000018	0,000018	0,000018	0,000018	0,996403	0,000018	0,264416	

*ns — bez statistički značajne razlike, * — <0.05, ** — <0.01, *** — <0.001

Tabela P32. Vrednosti MF za potencijalno toksične elemente za različite tretmane

	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
C	29,24	48,17	2,62	21,00	3,65	76,63	70,41	17,74
PS	18,11	50,55	1,38	24,46	5,45	84,27	83,46	16,91
Ni50	26,74	47,94	1,19	16,58	3,26	75,30	71,85	16,73
Ni50+PS	19,94	53,73	1,95	25,57	5,70	84,53	80,57	17,90
Ni500	18,00	47,15	2,23	12,19	3,01	74,52	69,13	13,67
Ni500+PS	18,27	50,10	1,38	19,34	4,83	83,12	75,03	10,95

Tabela P33. Vrednosti BCF za potencijalno toksične elemente za različite tretmane

	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
C	2,11	0,07	4,91	1,84	1,16	0,08	0,14	5,21
PS	1,98	0,07	1,63	2,67	0,79	0,10	0,12	3,74
Ni50	7,77	0,30	1,22	1,55	2,51	0,12	0,19	5,23
Ni50+PS	3,26	0,16	11,35	3,68	2,09	0,10	0,27	7,20
Ni500	7,67	0,38	2,09	0,00	7,59	0,32	0,52	3,16
Ni500+PS	2,93	0,19	3,80	2,26	2,66	0,11	0,24	6,16

Tabela P34. Vrednosti TF za potencijalno toksične elemente za različite tretmane

	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
C	0,96	0,50	0,02	0,92	0,16	1,13	0,83	0,77
PS	1,22	0,35	0,33	0,52	0,37	0,39	0,79	0,71
Ni50	0,25	0,19	0,83	1,08	0,25	0,71	0,86	0,39
Ni50+PS	0,79	0,18	0,10	0,28	0,08	0,49	0,49	0,28
Ni500	0,39	0,58	2,57	4,37	0,08	0,29	0,41	1,08
Ni500+PS	0,94	0,16	0,36	0,86	0,11	0,54	0,59	0,44

Biografija

Ivana Mikavica je rođena 17.03.1993. u Priboju. Osnovnu školu and gimnaziju – prirodno-matematički smer završila je kao nosilac diplome „Vuk Karadžić“. Osnovne studije na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu, studijski program diplomirani hemičar, upisala je školske 2012/2013. godine. Diplomirala je 2016. godine s prosečnom ocenom 8,23 and ocenom 10 na odbrani diplomskog rada na temu „Određivanje sadržaja metala u košticama voća“. Po završetku osnovnih studija, školske 2016/2017. godine upisala je master akademske studije na studijskom programu hemija, a iste završila u martu 2018. godine s prosečnom ocenom 9,75 and ocenom 10 na odbrani master rada pod nazivom „Određivanje sadržaja metala u orhideji *Anacamptis morio* and mogućnost njene primene u fitoremedijaciji“. Doktorske studije upisala je školske 2019/2020. godine pod mentorstvom prof. dr. Jelene Mutić. Položila je sve planom and programom predviđene ispite na doktorskim studijama sa prosečnom ocenom 10,00.

U periodu od decembra 2017. godine do aprila 2020. bila je zaposlena u kompaniji „Trimo Group“ kao procesni inženjer and lice odgovorno za zaštitu životne sredine. U novembru 2018. godine stekla je licencu savetnika za hemikalije, a u oktobru 2019. sertifikat za upravljanje opasnim otpadom. Od aprila 2020. zaposlena je u Institutu za tehnologiju nuklearnih and drugih mineralnih sirovina, kao istraživač pripravnik. Aprila 2023. stekla je zvanje istraživač-saradnik.

Spisak radova publikovanih iz doktorske disertacije:

Radovi objavljeni u vodeći međunarodnim časopisima kategorije M21a+

Mikavica, I., Ranđelović, D., Ilić, M., Jakovljević, K., Mišljenović, T., Sokić, M., Mutić, J., 2025. Polystyrene-Nickel Interactions in Soil: Implications for Metal Mobility, Plant Uptake, and Human Health. *J. Hazard. Mater.* 140494. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2025.140494>

Radovi objavljeni u vodeći međunarodnim časopisima kategorije M21a

Mikavica, I., Ranđelović, D., Ilić, M., Obradović, M., Stojanović, J., Mutić, J., 2024. Distribution of microplastics in (sub)urban soils of Serbia and Cd, As, and Pb uptake by *Capsella bursa-pastoris* (L.) Medik. *Chemosphere* 363, 142891. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142891>

Radovi objavljeni u međunarodnim časopisima kategorije M22

Mikavica, I., Ranđelović, D., Ilić, M., Simić, M., Petrović, J., Koprivica, M., Mutić, J., 2025. Health Risk Assessment and Accumulation of Potentially Toxic Elements in *Capsella bursa-pastoris* (L.) Medik. *Processes* 13, 2222. <https://doi.org/10.3390/pr13072222>

Radovi objavljeni u vodećem nacionalnom časopisu (M51)

Mikavica, I., Ranđelović, D., Ilić, M., Milojkov, D., Jovanović, A., Mišić, M., Mutić, J., 2025. Environmental Impacts of Microplastics in Contaminated Soils: Potential Implications for Cu, Mn, and Sr Phytoremediation. *Metallurgical and Materials Data* 3, pp 75-78. <https://doi.org/10.30544/MMD63>

Mikavica, I., Ranđelović, D., Mutić, J., 2023. Microplastic sources, reduction and remediation: current state and future trends. *Metallurgical and Materials Data* 1, pp 103-109. <https://doi.org/10.30544/MMD15>

Saopštenja sa međunarodnih skupova štampana u celini (M33)

Mikavica, I., Ranđelović, D., Obradović, M., Stojanović, J., Mutić, J., 2023. Microplastic textile fibers in urban soils of Serbia, 54th International October Conference On Mining and Metallurgy, Bor: University of Belgrade, Technical Faculty in Bor, Serbia. ISBN: 978-86-6305-140-9, pp 366-369

Mikavica, I., Randelović, D., Stojanović, J., Mutić J., 2022. Microplastic occurrence in urban and suburban soils of Bor, Eastern Serbia, 29th International Conference Ecological Truth and Environmental Research - EcoTER'22, University of Belgrade, Technical Faculty Bor, Serbia. ISBN 978-86-6305-123-2, pp 319-324

Saopštenja sa međunarodnih skupova štampana u izvodu (M34)

Mikavica, I., Randelović, D., Ilić, M., Milojkov, D., Jovanović, A., Mišić, M., Mutić, J., 2025. Potential effects of environmental microplastics on phytoremediation of Cu, Mn And Sr from serbian urban soils, 6th Metallurgical & Materials Engineering Congress of South-East Europe, ISBN: 978-86-87183-34-6, pp125-125

Mikavica, I., Randelović, D., Ilić, M., Petrović, J., Simić, M., Koprivica, M., Mutić, J., 2025. Potential effects of environmental microplastics on essential elements uptake by *Capsella bursa-pastoris* (L.) Medik., 3rd European Symposium on Phytochemicals in Medicine and Food, ISBN: 978-86-7834-453-4, pp 158-158

Mikavica, I., Ilić, M., Pantović Spajić, K., Jovanović, A., Milojkov, D., Dimitrijević, J., Mutić, J., 2025. Health risk assessment of As, Cd and Pb in infusions prepared from *Capsella bursa-pastoris* L. Medik., 3rd European Symposium on Phytochemicals in Medicine and Food, ISBN: 978-86-7834-453-4, pp 159-159

Mikavica, I., Mutić J., Randelović, D., 2024. Effects of Microplastics and Nickel on Soil-Medicinal Plant System: Risks to Food Security and Human Health, Food Safety: Global and National Problems Abstracts of VI International scientific-practical conference, 2024, ISBN: 978-9910-9785-5-5, pp 309-310

Mikavica, I., Randelović, D., Ilić, M., Mutić, J., 2024. Human health risk assessment of PTEs in *Capsella bursa-pastoris* and its extracts, 3rd International UNIfood Conference, ISBN: 978-86-7834-438-1, pp 142-142

Mikavica, I., Randelović, D., Ilić, M., Obradović, M., Stojanović, J., Mutić, J., 2023. Microplastics in urban soils of Belgrade: Abundance and potential sources, Twenty-First Young Researchers' Conference - Materials Science and Engineering, ISBN: 978-86-80321-38-7, pp 50-50

Mikavica, I., Randelović, D., Mutić, J., 2022. Different approaches to microplastic extraction from soils, Young Researches Conference 2022, YOURS 2022, Abstract proceedings, ISBN 978-86-84231-50-7, pp 10-10

Saopštenja sa skupova nacionalnog značaja štampana u celini (M63)

Mikavica, I., Randelović, D., Mutić, J., 2023. Zagađenje mikroplastikom: izvori, redukcija i remedijacija, Industija 4.0 u cirkularnoj ekonomiji i zaštiti i oporavku životne sredine, ISBN: 978-86-82563-26-6, pp 92-101

Mikavica, I., Randelović, D., Stojanović, J., Mutić, J., 2022. Zagađenje zemljišta mikroplastikom u području Zasavice, Simpozijum sa međunarodnim učešćem „Zemljište u doba precizne poljoprivrede i informacionih tehnologija”, Poljoprivredni fakultet Univerziteta u Novom Sadu, Srpsko društvo za proučavanje zemljišta i Institut za ratarstvo i povrtarstvo, ISBN: 978-86-7520-556-2, pp 8-14