



Универзитет у Београду  
Биолошки факултет  
Београд 2025.

# ПРОЈЕКАТ ЈАДАР – МОГУЋИ ШТЕТНИ УТИЦАЈИ НА ЖИВИ СВЕТ И ЗДРАВЉЕ ЧОВЕКА



Милена Катарановски  
Тамара Ракић  
Елизабет Пауновић  
Предраг Симоновић

# Пројекат Јадар – могући штетни утицаји на живи свет и здравље човека

УРЕДНИЦИ

Милена Катарановски

Тамара Ракић

Елизабет Пауновић

Предраг Симоновић

Универзитет у Београду - Биолошки факултет

Београд, 2025



**Уредници**

Милена Катарановски, Тамара Ракић, Елизабет Пауновић,  
Предраг Симоновић

**Издавач**

Универзитет у Београду - Биолошки факлутет

**Главни и одговорни уредник**

Славиша Станковић

**Лектура**

Весна Јевремовић

**Аутор корица**

Никола Стевановић

**Илустрације**

Војислав Симић

**Припрема за штампу**

Ивана Стеваноски

**Аутори фотографија**

Данило Стојановић, Предраг Симоновић

**Штампа**

Алта Нова, Земун - Београд

**Тираж**

100

**ISBN -978-86-7078-186-3**

**подржано од стране**

Удружења токсиколога Србије

# САДРЖАЈ

<b>Предговор .....</b>	<b>1</b>
<i>Милена Катарановски, Тамара Ракић, Иван Павловић, Елизабет Пауновић, Предраг Симоновић</i>	
• Поглавље 1	
<b>Легислативни, међународни и стручни методолошки оквир за процену утицаја на животну средину и здравље.....</b>	<b>5</b>
<i>Елизабет Пауновић</i>	
• Поглавље 2	
<b>Порекло и доступност литијума, арсена, бора и честичних материја у животној средини .....</b>	<b>19</b>
<i>Јелена Мутић, Милена Катарановски</i>	
• Поглавље 3	
<b>Утицај повишенih концентрација литијума, арсена и бора на алге и водене биљке .....</b>	<b>56</b>
<i>Гордана Субаков Симић, Ивана Трбојевић</i>	
• Поглавље 4	
<b>Утицај литијума, арсена, бора и честичних материја (<math>PM_{2,5}</math>; <math>PM_{10}</math>) на лишаје.....</b>	<b>63</b>
<i>Славиша Стаменковић</i>	
• Поглавље 5	
<b>Утицај повишенih концентрација литијума, бора и арсена на биљке .....</b>	<b>70</b>
<i>Тамара Ракић, Томица Мишљеновић</i>	
• Поглавље 6	
<b>Анализа утицаја арсена, литијума и бора на фауну водених бескичмењака .....</b>	<b>94</b>
<i>Ивана Живић, Видак Лакушић, Милена Божанић</i>	

- Поглавље 7

**Ризик од утицаја непречишћених подземних вода из рудника „Јадар“ по рибе реке Јадар као главног реципијента отпадних вода из рудника ..... 106**

*Предраг Симоновић, Вера Николић*

- Поглавље 8

**Токсични ефекти литијума, бора, арсена и честичних материја на водоземце у воденим и сувоземним екосистемима ..... 124**

*Јелка Црнобрња-Исаиловић, Богдан Јовановић*

- Поглавље 9

**Шта је познато о последицама екстракције литијума, бора, арсена и ширења честичних материја на локалне популације гмишаваца?..... 141**

*Јелка Црнобрња-Исаиловић, Јелена Ђоровић*

- Поглавље 10

**Сисари и загађење животне средине – утицај литијума (Li), арсена (As) и бора (B) ..... 154**

*Јелена Благојевић, Иван Павловић*

- Поглавље 11

**Експериментална испитивања штетних ефеката арсена, литијума, бора и честичних материја на лабораторијским врстама ситних сисара ..... 173**

*Милена Катарановски*

- Поглавље 12

**Могући утицаји пројекта „Јадар“ на здравље локалног становништва ..... 194**

*Петар Булат, Зорица Булат*

## ЛИСТА АУТОРА

*Благојевић Јелена*

Универзитет у Београду, Институт за биолошка истраживања „Синиша Станковић“ – Институт од националног значаја за Републику Србију, Београд.

*Божанић Миленка*

Универзитет у Београду, Биолошки факултет, Београд.

*Булат Петар*

Универзитет у Београду, Медицински факултет, Београд.  
Институт за медицину рада Србије „Драгомир Кајић“, Београд.

*Булат Зорица*

Универзитет у Београду, Фармацеутски факултет, Београд.

*Живић Ивана*

Универзитет у Београду, Биолошки факултет, Београд.

*Јовановић Богдан*

Универзитет у Београду, Институт за биолошка истраживања „Синиша Станковић“ – Институт од националног значаја за Републику Србију, Београд.

*Катарановски Милена*

Универзитет у Београду, Институт за биолошка истраживања „Синиша Станковић“ – Институт од националног значаја за Републику Србију, Београд;  
Универзитет у Београду, Биолошки факултет, Београд; у пензији.

*Лакушић Видак*

Универзитет у Београду, Биолошки факултет, Београд.

*Мишљеновић Томица*

Универзитет у Београду, Биолошки факултет, Београд.

*Мутић Јелена*

Универзитет у Београду, Хемијски факултет, Београд.

*Николић Вера*

Универзитет у Београду, Биолошки факултет, Београд.  
Универзитет у Бањој Луци, Природно-математички факултет, Бања Лука, Босна и Херцеговина.

Павловић Иван	Научни институт за ветеринарство Србије, Београд.
Пауновић Елизабет	Светска здравствена организација, Европски центар за животну средину и здравље Бон, Немачка; у пензији.
Ракић Тамара	Универзитет у Београду, Биолошки факултет, Београд.
Симоновић Предраг	Универзитет у Београду, Биолошки факултет, Београд; Универзитет у Бањој Луци, Природно- математички факултет, Бања Лука, Босна и Херцеговина.
Стаменковић Славиша	Универзитет у Нишу, Природно-математички факултет, Ниш.
Субаков Симић Гордана	Универзитет у Београду, Биолошки факултет, Београд.
Трбојевић Ивана	Универзитет у Београду, Биолошки факултет, Београд.
Ђоровић Јелена	Универзитет у Београду, Институт за биолошка истраживања "Синиша Станковић" – Институт од националног значаја за Републику Србију, Београд.
Црнобрња-Исаиловић Јелка	Универзитет у Нишу, Природно-математички факултет, Ниш. Универзитет у Београду, Институт за биолошка истраживања „Синиша Станковић“ – Институт од националног значаја за Републику Србију, Београд.

## РЕЦЕНЗЕНТИ

*Проф. др Жељко Томановић*

Универзитет у Београду, Биолошки факултет; дописни члан Српске академије наука и уметности.

*Проф. др Владимир Костић*

Универзитет у Београду, Медицински факултет; у пензији; редовни члан Српске академије наука и уметности.

## ЗАХВАЛНИЦА

Проф. др Гордана Субаков Симић едитори изражавају велику захвалност на несебичној помоћи у почетној фази настанка овог зборника. Њена подршка била је ветар у леђа који је омогућио окупљање аутора поглавља и реализацију важних аспеката неопходних за финализацију зборника.

## Предговор

Река Јадар се налази у западној Србији, дугачка је 79 km и десна је притока реке Дрине. Област око реке Јадар је подељена у два подрегијона: Горњи Јадар (око Осечине), који је део много већег региона Рађевине, и Доњи Јадар, који је такође део другог већег региона – Подриња. Центар Доњег Јадра је град Лозница, који није на реци Јадар, већ је око 10 km ка југозападу. Област реке Јадар, тј. њена долина, ограничена је планинама Влашић, Цер, Гучево и Соколским планинама. Доњи Јадар је низијска и пољопривредна област, док је Горњи Јадар важан рударски регион, са рудницима антимона „Зајача“ и „Бела Црква“.

Објекти геонаслеђа који представљају геодиверзитет тог подручја налазе се у широј околини планираног подземног рудника „Јадар“, где постоји неколико заштићених природних добара. На простору Доњег Јадра распострањено је девет различитих локалних типова предела, чија структура у највећој мери зависи од рељефних карактеристика. Ови типови предела прелазе од алувијалне равни реке Јадар, са дугим визурама, до заталасаног рељефа спирања и јаружања у којем се визуре смењују од веома затворених до отворених. Више од половине типова предела припада комплексу обрадивих површина и агротумском комплексу. Поред тога, на подручју Јадра налазе се и велике пашне површине и ловишта са изразитом разноврсношћу биљног и животињског света.

Ово подручје је познато по својој еколошкој и биолошкој разноврсности. Распострањеност биљних и животињских врста условљена је заступљеним стаништима на посматраном подручју. На подручју Пројекта „Јадар“ регистрован је 101 тип станишта, од којих је 31 тип приоритетно станиште. Одређивање мера заштите биодиверзитета извршено је на основу два независна истраживања. Прво истраживање, које је обухватило проучавање заједнице водених и копнених екосистема долине Јадра и разноврсности врста, спроведено је у периоду 2016–2020. године, а извела га је међународна компанија за управљање ресурсима животне средине. Након тога је Конзор-

цијум стручњака са неколико факултета и научних института из Србије, 2020. године истраживао типове станишта, распуштањене кључне врсте биљака и животиња и потенцијалне утицаје рударења.

Приказ ефекта рада рудника јадарита изложен у овом зборнику текстова дат је ради процене ризика по стање природних станишта и биљних и животињских врста као интегралног дела животне средине, као и ризика по здравље људи на простору Јадра. Основна намера овог зборника текстова је да се из угла биолошке и медицинске науке прикажу и објасне потенцијални ризици по природу, животну средину и здравље људи регије Јадар. На природне ресурсе животног простора Јадра директно се ослањају људи који ту живе и раде. Стога, укупно стање природних ресурса директно утиче на здравље не само људи из области Јадра већ и свих потрошача који користе њихове производе. Анализа потенцијално штетних ефеката рударења за живи свет и човека приказаних у овом зборнику у складу је са концептом „Једно здравље“, у свету прихваћеним мултидисциплинарним приступом за сагледавање и разумевање штетних ефеката различитих агенаса и прављења стратегија одговора на загађење.

Један од озбиљних извора загађења животне средине који генерише рударство је изузетно велика количина индустриског отпада који садржи већи број тешких метала и процесних хемикалија. Депонија фино гранулисаног чврстог отпада која по правилу заузима велику површину и временом је све веће дубине, њене честице које се са површине депоније разносе ветром, као и отпадне воде из рударства представљају дуготрајан извор загађења свих околних копнених природних и агрокосистема, површинских и подземних вода тешким металима и процесним хемикалијама и негативно утичу на њихов живи свет.

Рударење и прерада јадарита неће довести само до повећања садржаја арсена, бора и литијума у земљишту већ и до повећања садржаја других метала који су саставни део тих стена. Озбиљни загађивачи животне средине као арсен, бор и литијум и пре почетка рада рудника већ су присутни у водама које се одливају из истражних бушотина. Треба имати у виду да се због дугогодишњег загађења земљишта металима

који пристижу у ниским концентрацијама њихов садржај у земљишту с временом накупља до нивоа који су токсични за биљке и за све земљишне организме.

Могући ефекат рада рудника литијума и бора је и општа девастација простора Јадра; прво тешким загађењем основних природних ресурса станишта (земљишта, воде и ваздуха), а онда и губитком знатне, ако не и готово целокупне биолошке разноврсности. То би водило ка немогућности даљег обављања традиционалних привредних делатности, пре свега пљојопривреде ради производње здраве хране која је досад представљала основ живота становника тог подручја. Ништа мање битно није ни уништавање предеоног диверзитета регије Јадра на знатној површини и свих екосистемских сервиса који из њега произиствују.

За квалификовану процену утицаја пројекта експлоатације рудника јадарита на здравље људи нема довољно података од стране инвеститора, фирме Рио Тинто. На основу тих података, на начин одређен међународним и нашим правним актима и стручним методолошким препорукама Светске здравствене организације, тај утицај би се могао проценити са одређеним степеном поузданости. Стога је неопходно захтевати да инвеститор обезбеди потребне податке применом утврђених методолошких приступа и да пружи доказе да може да смањи утицаје и гарантује најниже могуће ризике по здравље људи.

Одлуке о пројекту „Јадар“ досад су доношene без примене Закона о планском систему Републике Србије, усвојеног 2018. године. Није донет План развоја Републике Србије, а самим тим ни Инвестициони план. Из тих разлога нису ни урађене студије које би националним консензусом о правцима нашег развоја процениле да ли је пројекат „Јадар“ уопште потребан, да ли је у складу са осталим приоритетним активностима и да ли је економски исплатив. У поступку усвајања Студије стратешке процене утицаја на животну средину и Просторног плана подручја посебне намене јавна расправа није вођена довољно широко, нити су уважене бројне примедбе изнете у њој. Последица тога је да се и Студија процене утицаја на животну средину ради не потпуно и нетранспарентно.

Посебан и велики проблем у вези са свим овим јесте дуготрајна, ако не и потпuna немогућност ревитализације и ре-

култивације тако загађеног и опустошеног простора и враћање његових екосистемских улога од значаја за људе и њихов живот, као и за биљке и животиње. Такође, нема могућности да са гледамо крајње домете загађења и величине простора на који ће оно имати опустошујући ефекат, као и броја људи на које ће деловати. Социолошка и економска разматрања требало би да нам прикажу димензије нематеријалних и материјалних губитака који би настали услед таквих ефеката по животну средину и здравље, укључујући и дуготрајност (практично немогућност) санације резерви подземних вода на ужем (Јадар) и ширем простору (Мачва, Посавина и Београд) из којих се пијаћом водом снабдева више стотина хиљада, ако не и милиони становника Србије.

Имајући у виду обим, многостраност и очекивану снагу утицаја пројекта „Јадар“ на животну средину, како директно на њене поједине компоненте, тако и индиректно, преко укључивања појединачних утицаја у природне екосистеме и њихове ланце исхране, те очекиване заједничке, комбиноване и синергијске ефекте по биљке, животиње и становништво на подручју које треба да буде обухваћено планираним проектним активностима, сматрали смо да све то треба да буде размотрено у мери у којој је до сада познато и доступно. Нека знања о механизима деловања и очекиваним утицајима појединачних потенцијалних загађујућих супстанци (нпр. арсена и бора) постоје већ дugo, али има и још увек мало проучених, посебно оних везаних за литијум у животној средини. Актуелизација експлоатације литијума у светским размерама ипак је последњих пар деценија довела до истраживања и дала резултате које су аутори покушали да представе овом публикацијом. С обзиром на очекиване негативне ефекте рада рудника јадарита и екстракције литијума и бора, шира јавност има право да буде упозната са свим тим јер је знање о ризицима који постоје кључно за опредељивање приликом одлучивања о будућој сопственој добробити.

• Поглавље 1

## **Легислативни, међународни и стручни методолошки оквир за процену утицаја на животну средину и здравље**

### **Сажетак**

Процена утицаја на здравље у оквиру студије процене утицаја на животну средину регулисана је међународним правним оквиром, српским законодавним оквиром, који је у великој мери усаглашен са међународним оквиром, стручно-методолошким упутствима Светске здравствене организације и другим стручним институцијама. То је активност која помаже политичарима да разумеју здравље као појам много шири од здравственог система и лечења. Здравствени ризици морају постојати при свакој људској активности, а посебно при рударским активностима, а циљ процене утицаја на здравље је да се процени колики су ти утицаји, да ли је могуће да буду мањи и да ли предложени технолошки поступци гарантују најниже могуће ризике. Дакле, основни циљ студија јесте да се ризици сведу на најмању могућу меру. У конкретном случају, упркос законским одредбама и ратификованим међународним документима, у званично усвојеном документу који се односи на Просторни план подручја посебне намене за реализацију пројекта експлоатације и прераде минерала јадарита „Јадар“ и стратешку процену утицаја тог плана налази се само један пасус на страници 78. Он се не односи на процену утицаја на здравље, него на праћење неких утицаја на здравље тек пошто пројекат буде имплементиран. Имајући у виду претходно наведена докумената, он нема стручно утемељење, јер није базиран на процени утицаја (процењује се да је потребно праћење болести дисајних органа), његов циљ је непознат, а и није наведено не зна се о којим је болестима, с којима је у вези, конкретно реч и зашто баш о њима, пошто је циљ стратешке процене пре свега предвиђање негативних утицаја које желимо да спречимо. Тадео у овом документу недостаје. Такође, у нацрту студије процене утицаја објављеном на сајту фирме Рио Тинто не постоји

процена утицаја овог пројекта на здравље у смислу како је то дефинисано међународном и српском легислативом и стручним методолошким препорукама Светске здравствене организације. Конкретно, недостају одговори на кључна питања на која се мора одговорити:

Да ли ће утицаји пројекта на здравље бити значајни у смислу броја погођених појединача, и/или величине непосредности утицаја?

- Да ли постоје доступне методе, стручне анализе и докази неопходни за процену утицаја постојећег пројекта на здравље?
- Који су извори података доступни за процену?
- Пошто на ова питања није одговорено, није било могуће урадити главни део процене утицаја на здравље, те ове процене нема.

Студија без процењених здравствених ризика не сме да буде прихваћена од стране надлежног Министарства за заштиту животне средине јер је то противно примени наших закона.

### **Шта је Процена утицаја на здравље (ХИА) у Процени утицаја на животну средину (ЕИА)?**

Светска здравствена организација дефинише Процену утицаја на здравље (1) (у даљем тексту ХИА) у овом контексту као „практичан приступ који се користи за процену потенцијалних здравствених ефеката политике, програма или пројекта на популацију, посебно на угрожене групе или групе у неповољном положају“. Циљ процене је да се дају препоруке за доносице одлука и заинтересоване стране, ради максимизирања позитивних ефеката предлога пројекта на здравље и минимирања негативних ефеката на здравље.

Приступ се може применити у различитим привредним секторима и користи квантитативне, квалитативне и партиципативне технике. Процена утицаја на здравље је, како кажу Cole & Fielding, „активност која помаже политичарима да разумеју здравље као појам много шири од здравственог система и лечења“ (2). У многим међународним документима овај принцип

је присутан не само кроз дефиницију здравља Светске здравствене организације (3), која здравље дефинише као „стање потпуног физичког, менталног и социјалног благостања, а не само као одсуство болести и слабости“, већ и кроз принцип „здравље у свим политикама“ (4). Ови принципи су и окосница српске законске регулативе из области јавног здравља, о чему ће бити нешто више речи у даљем тексту.

ХИА обезбеђује и каналисан и законски дефинисан начин ангажовања јавности, тј. оног дела друштва које утиче на одређени предлог. Такође помаже доносиоцима одлука да размотре алтернативе и побољшања у смислу спречавања болести или повреда и да активно промовишу здравље. Заснива се на четири међусобно повезане вредности: демократији (промовисање учешћа заинтересованих страна), правичности (узимајући у обзир утицај на целокупну популацију), одрживом развоју и етичкој употреби доказа.

### **Међународни правно обавезујући оквир за примену процене утицаја на здравље из животне средине**

#### Конвенција о процени утицаја на животну средину у прекограницном контексту (5)

Ова конвенција је незванично названа Еспо конвенција. То је конвенција Економске комисије Уједињених нација за Европу (УНЕЦЕ), која је потписана у Еспоу, у Финској, 1991. године, а ступила је на снагу 1997. године.

Списак активности за које постоји међународна обавеза за претходну процену утицаја на животну средину налази се у Анексу ове Конвенције.

У тачки 14 Анекса Конвенције наводе се велики рударски захвати, директна екстракција и прерада металних руда или угља као активности за које се ради процена утицаја на здравље и животну средину. У додатку 3 Конвенције дати су општи критеријуми за примену и наводе се ефекти које треба анализирати, као и активности са посебно сложеним и потенцијално негативним ефектима, укључујући и оне који представљају озбиљне ефекте на људе или на врсте и организме

којима је додељен неки од статуса угрожености, оне које представљају претње постојећем или потенцијалном коришћењу оштећене области и оне које узрокују додатно оптерећење које капацитет животне средине не може поднети.

Као што видимо, Конвенција изричito спомиње процену ефеката на људе.

Стратешка процена (СЕА) утицаја на животну средину – Протокол о стратешкој процени утицаја на животну средину уз Конвенцију о процени утицаја на животну средину у прекограничном контексту (6)

Стратешка процена утицаја на животну средину (СЕА) предузима се много раније у процесу доношења одлука о процени утицаја пројекта на животну средину (ЕИА) и стога се сматра кључним инструментом за обезбеђивање одрживог развоја. Протокол такође предвиђа велико учешће јавности у доношењу одлука владе у бројним развојним секторима.

Да би се са проценом утицаја нових планова и пројеката из животне средине на здравље отпочело на време, пре спровођења самих пројекта, а како би се негативни утицаји предупредили и како би јавност била на време не само обавештена већ и узела активно учешће у јавној расправи, државе чланице Еспо конвенције су 2003. године усвојиле Кијевски протокол који детаљније регулише одредбе Еспо конвенције већ у процесу доношења стратешких одлука.

У Протоколу се земље чланице обавезују да ће „препознајући значај интегрисања питања везаних за животну средину, укључујући и здравље, у припрему и усвајање планова, програма... обезбеђујући јавну расправу... интегрисањем помоћу ових средстава питања везана за животну средину, укључујући и здравље, укључити у мере и инструменте донете да допринесу одрживом развоју“.

То значи да и Кијевски протокол укључује утицаје на здравље као интегрални елемент који мора бити инкорпориран у студије којима се процењује утицај свих нових планова или програма.

## Амандмани ЕУ Директиве 2014/52/EU Европског парламента и Савета од 16. априла 2014. (7)

Ови амандмани посебно су важни за примену процене здравствених ризика јер се у њима веома јасно на прво место ставља утицај на становништво и здравље људи.

Као земља кандидат за чланство у ЕУ, Република Србија се у Споразуму о стабилизацији и придрживању обавезала да ће своју законску регулативу ускладити са ЕУ регулативом, те зато наводимо и ову Директиву.

У тексту Директиве, у члану 3, каже се следеће:

1. Процена утицаја на животну средину ће идентификовати, описати и проценити на одговарајући начин, у светлу сваког појединачног случаја, директне и индиректне значајне ефекте пројекта на следеће факторе:

- (а) становништво и здравље људи;
- (б) биодиверзитет, са посебном пажњом на врсте и станишта заштићене Директивом 92/43/ЕЕЗ и Директивом 2009/147/ЕЦ;
- (в) земљиште, тло, воду, ваздух и климу;
- (г) материјална добра, културно наслеђе и пејзаж;
- (д) интеракцију између фактора наведених у тачкама (а) до (г).

Поред овог међународног обавезујућег стратешког оквира, о самом процесу примене и приступању ХИА у оквиру ЕИА, важно је поменути и следећи документ.

## **Гетеборшки консензус документ (8)**

У стручној јавности која се бави проценом утицаја на здравље пројектата и програма који емисијама у животну средину и њене медије мењају њен састав тако да то може представљати ризик по здравље, постигнут је стручни консензус о томе како се то ради још крајем деведесетих година прошлог века.

Сваки стручњак који приступи овој анализи мора познавати ову методологију да би се уклопио у неку од препоручених фаза и активности. Справођење оних активности које у својој

основи немају овај приступ сматра се нестручним и не представља процену утицаја на здравље у смислу наведених међународних докумената, али и добре праксе базиране на данас познатој научној литератури. И Светска здравствена организација у својим новијим документима који се односе на ову област, узима Гетеборшки консензус документ као златни стандард стручног приступа и о томе ће бити више речи у делу који се односи на методологију. Ови документи СЗО ће бити споменути у даљем тексту.

### **Законодавни оквир у Републици Србији**

Република Србија је Конвенцију о процени утицаја на животну средину у прекограницном контексту ратификовала 2007. године (9).

Република Србија је Протокол о стратешкој процени утицаја на животну средину уз Конвенцију о процени утицаја на животну средину у прекограницном контексту ратификовала 2010. године (10).

Поред овога, Република Србија је принципе из ових међународних докумената у највећој мери уградила и у своје законе који регулишу стратешку процену утицаја и процену утицаја, као и у корпус закона и стратегија који регулишу активности у јавном здрављу.

Закон о стратешкој процени утицаја на животну средину (11) базiran је на Кијевском протоколу и заснован је на главним принципима овог документа. Он у члану 15, став 4 наводи:

„Процена могућих утицаја планова и програма на животну средину садржи следеће елементе: ... 4. начин на који су при процени утицаја узети у обзир чиниоци животне средине, укључујући податке о: ваздуху, води, земљишту, клими, јонизујућем и нејонизујућем зрачењу, буци и вибрацијама, биљном и животињском свету, стаништима и биодиверзитету; заштићеним природним добрима; становништву, здрављу људи, градовима и другим насељима, културно-историјској баштини, инфраструктурним, индустријским и другим објектима или другим створеним вредностима.“

Упркос оваквим законским одредбама и ратификованим међународним документима, у званично усвојеном документу који се односи на Просторни план подручја посебне намене за реализацију пројекта експлоатације и прераде минерала јадарита „Јадар“ (12) налази се само један пасус на страници 78 који се не односи на процену утицаја на здравље, него на праћење неких утицаја на здравље, а пошто пројекат буде имплементиран. Имајући у виду претходно наведена документа, то нема стручно утемељење јер није базирано на процени утицаја (процењује се да је потребно праћење болести дисајних органа) и то са непознатим циљем, а и не зна се у вези са којим болестима је повезано и зашто, имајући у виду да је циљ стратешке процене предвиђање негативних утицаја које желимо да спречимо. Тадео у овом документу недостаје.

Закон о процени утицаја на животну средину (13) који регулише процену утицаја појединачног пројекта у оквиру претходно изменењеног Просторног плана прописује и израду студије која би то проценила за сваки појединачни пројекат. У члану 2. Закона дефинишу се појмови, те је јасно да процена утицаја на здравље мора бити интегрални део ове студије:

„Процена утицаја на животну средину јесте превентивна мера заштите животне средине заснована на изради студија и спровођењу консултација уз учешће јавности и анализи алтернативних мера, са циљем да се прикупе подаци и предвиде штетни утицаји одређених пројекта на живот и здравље људи, флору и фауну, земљиште, воду, ваздух, климу и пејзаж, материјална и културна добра и узајамно деловање ових чинилаца, као и утврде и предложе мере којима се штетни утицаји могу спречити, смањити или отклонити имајући у виду изводљивост тих пројекта (у даљем тексту: процена утицаја).“

Надлежни орган за спровођење ових активности је Министарство за заштиту животне средине и ово министарство је за сада само покренуло поступак израде студије за пројекат „Јадар“ још 2021. и поставило услове које би требало да испуни Студија процене утицаја (14). У поменутом решењу о садржају студије захтева се од фирме Рио Тинто да „свеобухватно и детаљно опише све могуће значајне утицаје пројекта на животну средину, укључујући и кумулативне ефекте на биодиверзитет, становништво, чиниоце животне средине... опис могућих зна-

чајних утицаја пројекта на животну средину обухвата и квалитативни и квантитативни приказ могућих промена у животној средини за време извођења пројекта, редовног рада и за случај удеса... у погледу здравља становништва... Такође, између осталог, захтева се навођење мера које се односе на заштиту здравља становништва... као и приказ плана спровођења мониторинга здравља становништва у току реализације пројекта".

У међувремену, док процес у вези са израдом студије о процени утицаја на животну средину пројектом „Јадар“ траје, Народна скупштина Републике Србије је донела нове законе о Стратешкој процени утицаја на животну средину (15) и Процени утицаја на животну средину (16), и то на истој седници и, мора се нагласити, без расправе о овим законима. Иако остаје нејасно који ће закон о процени утицаја пројекта „Јадар“ бити примењен, важно је напоменути да се у оба нова закона утицај нових пројекта на здравље ставља на прво место, јер је тај део текста оба закона, који садржи набрајање који све утицаји морају да буду анализирани, усклађен са текстом претходно поменуте ЕУ Директиве 2014/52/EU Европског парламента и Савета од 16. априла 2014. Нови закони такође наводе и елементе које процена утицаја мора да садржи, а који су такође утемељени на тексту поменуте Директиве и стручних препорука наведених и у овом тексту. Можемо закључити да који год закон буде примењен, стари или нови, неопходно је урадити и процену утицаја пројекта „Јадар“ на здравље.

У Нацрту студије процене утицаја који је постављен на сајту фирме Рио Тинто (17) у вези са утицајем на здравље налази се текст на страни 191 и странама 585–587 (од 896 страница процена разних утицаја) који се односи на утицај на здравље, а који ни садржајем ни обимом не испуњава услове које је наш надлежни орган поставило, али не испуњава ни методолошке стручне захтеве изrade студија процене утицаја на здравље који ће бити укратко описани у следећем поглављу.

Како се здравствени утицаји, упркос овде изнетим одредбама и нашег законодавства и међународних уговора које смо ратификовали, нису у до сада прихваћеним студијама процењивали, снажно се залажемо за то да се у студији која ће овде следити, али и у свим осталим студијама код нових проје-

ката, уради и процена утицаја на здравље.

Ова област је очигледно за наше стручњаке разних експертиза нова (поред токсиколошке експертизе која се бави хемијским утицајима, потребно је укључити и низ осталих стручњака), јер се код нас овакве комплексне процене утицаја на здравље до сада нису радиле, па је стога важно и потребно размотрити приступ који би омогућио добијање квалитетне студије ХИА.

Важно је такође напоменути да и корпус Закона о јавном здрављу (18) препознаје потребу обезбеђивања овакве стручне здравствене експертизе у другим секторима. У члану 8. овог Закона (Животна средина и здравље) прописује се да су институти и заводи за јавно здравље носиоци следећих активности:

„6) давање мишљења о документима просторног и урбанистичког планирања, укључујући и техничку документацију, у смислу закона којим се уређује планирање и изградња у делу који се односи на здравље становништва;

7) процену ризика по здравље становништва на основу регистра извора (катастра) загађивања;

8) праћење и анализа здравственог стања становништва и процена ризика по здравље у вези са утицајима из животне средине, укључујући и процену епидемиолошке ситуације.“

У Стратегији јавног здравља у Републици Србији 2018–2026. године 61/ 2018-6(19), и то у поглављу које се односи на животну средину и здравље, надлежне институције се обавезују да обављају следеће активности:

„4.2.1.4. Обезбеђивање повољног окружења за активно спровођење прихваћених међународних обавеза из области животне средине и здравља (ЕИА – декларације, протоколи, акциони планови и сл.);

4.2.1.5. Активно спровођење прихваћених међународних обавеза из области животне средине и здравља (ЕИА – Декларације, Протоколи, Акциони планови и сл.)“

Као што видимо, спровођење активности процене утицаја

животне средине на здравље (ХИА) у оквиру горе наведених међународних обавеза јесте и експлицитно споменута обавеза у Стратегији јавног здравља, а одговорни за њено спровођење су институти и заводи за јавно здравље.

Како је већ наглашено, ове активности до сада се очигледно нису спроводиле, иако за то постоји солидна законска основа, те се може реално претпоставити да је спровођење активности у овој области, у смислу како су овде описане, свакако изазов за надлежне институције. И из горе наведеног текста види се да је нека мерења тренутног стања радио Институт за јавно здравље Србије, али сама процена будућих утицаја описане технологије путем процене здравствених ризика није урађена. Томе свакако доприноси и чињеница да је и опис технологије која би имплементацијом овог пројекта била примењена у материјалима доступним на сајту фирме Рио Тинто недовољно детаљан. Зато би Министарство здравља и Влада Републике Србије могли да размотре захтев за техничку помоћ од Светске здравствене организације. Многе земље се суочавају са сличним проблемима и област је релативно нова, захтева мултидисциплинарност и сарадњу већег броја стручњака различних профиле, те би помоћ из неке од земаља које имају добро развијене активности те врсте била доброДошла.

### **Основе методолошког приступа у изради процене утицаја на здравље које нису примењене у нацрту студије**

Светска здравствена организација у свом најновијем документу који се односи на смернице за спровођење ХИА у оквиру ЕИА наводи: Сажетак за доносиоце одлука о процени утицаја на здравље и укључивању здравља у процену утицаја на животну средину (20) даје и препоручену методологију. Сам почетак активности је такозвани скрининг, тј. одређивање ко треба да ради процену здравствених утицаја и како ће то урадити, а онда следи процена да ли се на основу расположивих података могу уопште предвидети неке штетне последице по здравље. Као што је већ споменуто, све рударске активности носе здравствене ризике, па је стога и у складу са међународним и нашим прописима и захтевано да процена утицаја по

здравље буде део процене утицаја на животну средину код свих нових рударских пројекта. Овај почетни корак у поменутом Нацрту студије није урађен.

После фазе скрининга која се може сматрати уводном, следи још шест веома сложених фаза које захтевају већи мултидисциплинарни тим стручњака, укључујући и токсикологе. У споменутим материјалима постављеним на сајту фирме Рио Тинто у неколико страница које се баве здравственим разматрањима наводе се само литературни подаци о томе који су могући негативни или позитивни ефекти описане технологије, али колики су ту утицаји није наведено, односно процена ризика није урађена.

Конкретно, недостају одговори на кључна питања на која се мора одговорити:

- Да ли ће утицаји пројекта на здравље бити значајни у смислу броја погођених појединача, и/или величине непосредности утицаја?
- Да ли постоје доступне методе, стручне анализе и докази неопходни за процену утицаја постојећег пројекта на здравље?
- Који су извори података доступни за процену?

Пошто на ова питања није одговорено, није било могуће ни урадити главни део процене утицаја на здравље, те ове процене нема, а када би била урађена морала би да садржи следеће елементе:

- Примену анкета, интервјуа, и фокус група и њихову анализу
- Теренска посматрања
- Здравствене статистичке анализе и ГИС мапирања
- Интерпретацију података
- Идентификацију и навођење доказа који документују наведене препоруке за смањивање здравствених ризика.

Потпуно је јасно да здравствени ризици морају постојати, а циљ процене утицаја на здравље јесте да се процени колики

су, да ли је могуће да буду мањи и да ли предложени технолошки поступци гарантују најниже могуће ризике. Све ово у студији недостаје.

Стандардна јавноздравствена методологија укључује епидемиолошке методе, праћење дефинисаних параметара, процену ризика из радне и животне средине, промоцију здравља и управљање здрављем, али поред тога и медицину у ширем смислу, психологију, социјалне и економске науке. Најважније је да овај мултидисциплинарни приступ у јавном здрављу омогући да се посебна пажња обрати на све популационе групе и да се идентификују и предложеним мерама заштите најрањији (СЗО, 2023). И ова разматрања у нацрту студије недостају.

## Закључак

Из наведеног се може закључити да у тренутно доступним материјалима на сајту фирме Рио Тинто који представљају Нацирт студије процене утицаја на животну средину и здравље, не постоји процена утицаја овог пројекта на здравље у смислу како је то дефинисано међународном и српском легислативом и стручним методолошким препорукама Светске здравствене организације. Студија без процењених здравствених ризика не би требало буде прихваћена од стране надлежног Министарства за заштиту животне средине јер би то било противно примени наших закона.

## Литература

1. Copenhagen: WHO Regional Office for Europe Implementation of health impact assessment and health in environmental assessment across the WHO European Region; 2023. Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO.
2. Cole B, Fielding J. Health Impact Assessment: A Tool to Help Policy Makers Understand Health Beyond Health Care, Annual Review of Public Health, Vol. 28:393-412, 2007, doi.org./10.1146/annurev.pub-health.28.083006/131942)
3. World Health Organization, Constitution of the World Health Organization.
4. World Health Organization, Health in All Policies, Framework for Coun-

- try Action 2014.
5. United Nations, Convention on Environmental Impact Assessment in a Transboundary Context, 1991.
  6. United Nations Economic Commission for Europe, Protocol on Strategic Environmental Assessment to the Convention of Environmental Impact Assessment in Transboundary Context, 2003.
  7. Амандман ЕУ Директиве 2014/52/EU Европског парламента и Савета од 16. априла 2014.
  8. WHO Regional Office for Europe, European Centre for Health Policy, Health Impact Assessment: main concept and suggested approach, Gothenburg Consensus paper, 1999.
  9. Закон о потврђивању Конвенције о процени утицаја на животну средину у прекограницном контексту, Службени гласник Републике Србије, Међународни уговори, 102/2007.
  10. Указ о проглашењу Закона о потврђивању протокола о стратешкој процени утицаја на животну средину уз Конвенцију о процени утицаја на животну средину, Службени гласник Републике Србије, Међународни уговори 1/2010.
  11. Закон о стратешкој процени утицаја на животну средину, Службени гласник Републике Србије, 135/2004, 88/2010.
  12. Просторни план подручја посебне намене за реализацију пројекта експлоатације и прераде минерала Јадарита „Јадар“ – Извештај о стратешкој процени утицаја просторног плана на животну средину.
  13. Закон о процени утицаја на животну средину, Службени гласник Републике Србије, 25/2004, 36/2009.
  14. Министарство за заштиту животне средине, Решење о обиму и садржају студије о процени утицаја на животну средину пројекта подземне експлоатације лежишта литијума и бора „Јадар“, постројења за обогаћивање руде и одлагања јаловине настале при рударским активностима, 2021.
  15. Закон о стратешкој процени утицаја на животну средину, Службени гласник Републике Србије 94/2024.
  16. Закон о процени утицаја на животну средину, Службени гласник Републике Србије 94/2024.
  17. Рио Тинто, Нацрт текста студије о процени утицаја на животну средину пројекта подземне експлоатације лежишта литијума и бора „Јадар“, постројења за обогаћивање руде и одлагања јаловине настале при рударским активностима, 2024.
  18. Закон о јавном здрављу, Службени гласник Републике Србије, 15/2016.

19. Стратегија јавног здравља у Републици Србији од 2018-2026,  
Службени Гласник Републике Србије 61/2018
20. A place in the public health toolbox: policy brief 1 on health impact  
assessments and incorporating health into environmental assess-  
ments. Copenhagen: WHO Regional Office for Europe; 2023.

## • Поглавље 2

### **Порекло и доступност литијума, арсена, бора и честичних материја у животној средини**

- Арсен, литијум, бор и честичне материје у животну средину могу да доспеју природним процесима, али активност човека (индустрија, рударство) знатно повећава њихово присуство.
- Сложени хемијски, физички и биолошки процеси утичу на судбину арсена у површинским водама и земљишту и његово доспевање у подземне воде.
- Литијум настао под утицајем човекових активности се врло лако креће кроз земљиште и спира у површинске изворе и подземне воде.
- Из отпадних вода и са индустријских депонија бор доспева у земљиште и воде.
- Арсен, бор и литијум из воде и земљишта улазе у мрежу исхране, јер се накупљају у многим биљним врстама којима се хране животиње, а неке од њих се користе у ис храни човека.
- Прашина (скуп малих честица) има штетан утицај на животну средину и здравље биљака и животиња. Код човека је узрок озбиљних здравствених проблема.

### **Кретање арсена у животној средини**

#### **Дистрибуција арсена у животној средини**

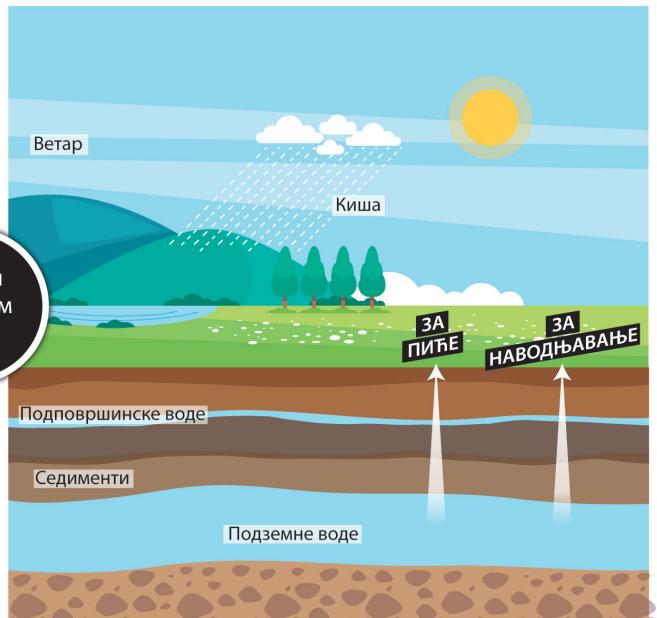
Арсен се у земљиној кори налази са концентрацијом од приближно 3 mg/kg, што га, према неким проценама, чини два-десетим елементом по заступљености у тој средини (1). У животну средину арсен доспева на два начина: 1. из геогених извора, тј. природним путем, захваљујући геолошким процесима, и 2. из антропогених извора, због активности које човек спроводи у животној средини.

Природни извори



Арсен  
Литијум  
Бор

Човекова активност



Арсен  
Литијум  
Бор

Земљиште

Трава



У геогене изворе спадају геотермалне воде, стене у чији састав улазе минерали који садрже арсен и потповршински водноносни слојеви. У геотермалним водама концентрација арсена може да достигне и  $2 \text{ mg/L}$  (2). Из термалних вода арсен стиже у површинске воде и на крају у речни седимент. Преко 245 минерала, међу којима су карбонати, оксиди, силикати и сулфиди, садржи арсен (3). Арсенопирит, арсенов сулфид гвожђа,  $\text{FeAsS}$ , најчешћи је минерал који садржи арсен (4). Из стена и минерала арсен се ослобађа под утицајем падавина и површинских и подземних вода (3). У зависности од матичне стене од које је настало земљиште, концентрација арсена варира од 5 до  $10 \text{ mg/kg}$  (5). Из земљишта арсен доспева у воде цеђењем и спирањем (6). Појава арсена у воденој средини зависи од локалних геолошких и хидролошких карактеристика, као и од геохемијских карактеристика потповршинских водноносних слојева (7). У подземне воде арсен доспева углавном из природних извора, а у појединим подручјима комбиновано, природним путем и из антропогених извора (8). Природни извори мање доприносе присуству арсена у животној средини у односу на антропогене. Дистрибуција арсена из стена и минерала је генерално ограничена, јер су ови геогени извори локализовани, али њихово рударење значајно повећава присуство и кретање овог металоида у животној средини (9).

Антропогене активности као што су рударство, индустријска постројења за обраду руда и коришћење фосилних горива, доприносе доспевању арсена у животну средину (10). Ове активности највише загађују земљиште (11), али доприносе и повећању концентрације арсена у подземним водама, што је значајно посебно у подручјима где се оне користе као вода за пиће и за наводњавање (12). Од антропогених активности, рударство је међу најзначајнијим изворима загађења арсеном (9). У киселим рудничким водама концентрација арсена може да буде веома висока, од 2 до  $13 \text{ mg/L}$  (13). Високе концентрације арсена забележене су и у површинским водама у близини рудника метала (14, 15). Иначе,  $10 \mu\text{g/L}$  је концентрација препоручена као сигурна од стране Светске здравствене организације (16).

Арсен доспева у животну средину и ваздушним струјама. У сеоским подручјима се концентрације арсена крећу у опсе-

гу  $0,02\text{--}4 \text{ ng/m}^3$ , док у подручјима под антропогеним утицајима могу да буду и педесет до сто пута веће ( $3\text{--}200 \text{ ng/m}^3$ ) (10).

## Хемијске форме арсена

Арсен (As) се сврстава у металоиде, групу хемијских елемената који имају својства и метала и неметала. Јавља се у четири оксидациона стања ( $-3, 0, +3, +5$ ), тј. као  $\text{As}^{3-}$  (у арсину,  $\text{AsH}_3$ ),  $\text{As}^0$  (елементарни арсен),  $\text{As}^{3+}$  [арсенит, As(III)], као арсенитна киселина,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , и арсен триоксид,  $\text{As}_2\text{O}_3$ , и  $\text{As}^{5+}$  [арсенат, As(V), као арсенатна киселина,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ] (17).

Захваљујући својој електронској структури и способности стварања хемијских веза, арсен је хемијски варијабилан и постоји у облику различитих неорганских и органских форми. У аеробним условима (у присуству кисеоника) у воденим срединама и у земљишту претежно се јавља неоргански арсенат као арсенатна киселина, док је у анаеробним условима, у одсуству кисеоника, заступљенији арсенит као арсенитна киселина (7). Оксидо-редукциони процеси омогућавају превођење неорганског арсена из  $\text{As}^{3+}$  у  $\text{As}^{5+}$  и обратно. Органске форме арсена настају као резултат биолошких процеса организама водених и сувоземних средина (18). Међу њима су најзаступљеније метиловане форме арсена, као што су монометиларсонска киселина, MMA(V), монометил арсинска киселина, MMA(III), диметил арсонска, DMMA(V) и диметил арсинска киселина, DMMA(III) (19). Ове хемијске форме настају заменом хидроксилних (-OH) група метил (-CH<sub>3</sub>) групама у неорганском арсенату и арсениту. Сложеније органске форме арсена настају заменом метил или хидроксил групе већим органским групама као што су липиди, шећери или цикличне групе (19). Арсенобетаин, арсенохолин као и арсеношећери примери су таквих форми (20).

Генерално, As(III) је токсичнији од As(V), док су метиловане форме арсена, осим за неке врсте риба, много мање токсичне од неорганских (21). Токсичност As(III) се заснива на његовом високом афинитету према сулфхидрилним (SH) групама биомолекула, што омета њихову активност (22). Арсенат је структурни аналог фосфата и омета њихову активност у многим биохемијским реакцијама (23). Сложене органске форме арсена су веома слабо токсичне.

## Физико-хемијски процеси и мобилност арсена у животној средини

На доспевање арсена у животну средину и његово кретање/мобилност у земљишту и води утичу сложени, међусобно повезани физико-хемијски процеси као што су таложење и растворавање, задржавање, накупљање и отпуштање са површине чврстог материјала (сорпција/адсорпција и десорпција) и хемијска трансформација оксидацијом и редукцијом (24). На ове процесе утичу карактеристике дате средине као што су киселост или базност средине, присуство или одсуство кисеоника, као и присуство неорганских и органских материја (25). Мобилност арсена из средина под утицајем антропогених активности је много већа него из средина са геогеним изворима (26).

У процесу мобилизације арсена из минерала стварају се различите хемијске форме арсена, почевши од једноставних, као што је арсен триоксид,  $\text{As}_2\text{O}_3$ , до сложенијих који садрже оксиде и метале.  $\text{As}^{3+}$  ствара комплексе претежно са оксидима, а  $\text{As}^{5+}$  са сулфидима (27).

Капацитет стварања веза са атомима других елемената, оксидационо стање, одређује сорпцију (задржавање) или мобилност арсена (28). Процеси кретања арсена у животној средини нису до краја познати, а највише је података добијено из анализа механизама који утичу на доспевање арсена у подземне воде (29). Арсенити и арсенати се добро адсорбују, накупљају, на површини минерала који садрже оксиде гвожђа, што доводи до њиховог таложења. Адсорпција арсенита је слабија, па су стога они мобилнији (19). Интензитет адсорпције арсена зависи од оксидационог стања гвожђа, pH средине и присуства кисеоника (29). Арсенити се боље адсорбују у базним условима,  $\text{pH} > 8$ , док је у благо киселим условима,  $\text{pH}$  око 6, боља адсорпција арсената. Растворене органске материје (30), фосфати пореклом из ђубрива у земљишту и бикарбонати настали услед ерозије и растворавања карбоната из седимената (7), могу да утичу на десорпцију, тј. ослобађање арсена, што омогућава његову мобилизацију у подземне воде.

У површинским водама богатим кисеоником, арсенати су стабилни и адсорбовани за седимент (7). Повећање концентрације органских материја доводи до десорпције арсена и повећања његове мобилности (30). У водама близу рудника

метала, у којима је повећана његова концентрација, арсен се преноси у колоидима формираним са Fe(III)хидроксидом (31). Колоиди арсена и Fe(III)оксида, као и арсена и растворених органских материја, начини су на које се арсен преноси током непогода и бујица.

Мобилност арсена у земљишту зависи од типа земљишта и његових карактеристика (26). У земљишту богатом гвожђем може доћи до акумулације арсена путем адсорпције за Fe(III) оксиде (32). Током екстремних временских услова, сушних периода или поплава, долази до промена редокс потенцијала земљишта, његове pH вредности и распадања или растворења органских материја, што утиче на хемијску специјацију и мобилност арсена. Стварање анаеробних услова и повећање редокс потенцијала у води земљишта због распадања органских материја доводе до десорпције арсена са оксида гвожђа и повећања концентрације арсена у земљишту (31).

## **Биотички процеси и дистрибуција арсена у животној средини**

### **Микроорганизми**

Прокариоти, једноставни организми без једра, као што су бактерије, археје (раније познате као архебактерије, прабактерије) и неке врсте алги, као и поједине врсте еукариота, организма са једром, као што су микроскопске гљиве, представљају биотичке факторе који утичу на судбину арсена у животној средини (33). Узимајући земљиште као пример, где густина микроорганизама достиже  $10^{10}$  ћелија по граму, већ само њихов присуство утиче на адсорпцију арсена, а трансформација арсена као и других микроелемената, гвожђа и сумпора, коју врше микроорганизми, утиче на његову мобилност у животној средини (34). У односу на абиотичку трансформацију арсена, тј. трансформацију физико-хемијским процесима у одсуству микрорганизама, биотичка трансформација је бржа (35), а због велике заступљености микрорганизама у животној средини њен допринос специјацији арсена је највећи (36). Стога биотрансформација има кључну улогу у кретању арсена и његовој токсичности у животној средини (37).

Због токсичности арсена може доћи до инхибиције раста и елиминације микроорганизама. У одбрани од токсичности метала и металоида микроорганизми су развили више механизма, укључујући спречавање уласка арсена у ћелију или активно избацање из ћелије, затим ензимску детоксификацију, као и уклањање помоћу стварања слабијих хемијских веза и преципитације (38). Неки микроорганизми користе арсен и гвожђе као извор енергије за свој раст (34). Присуство и активност микроорганизама мења физико-хемијске карактеристике средине у којој се налазе, што утиче на абиотичке процесе хемијске специјације арсена и гвожђа (29).

Захваљујући електростатичким интеракцијама хемијских група бактеријског зида долази до биосорпције, задржавања арсена на површини микророганизма, што смањује мобилност арсена и омогућава улазак у ћелију (37). У бактеријској ћелији одвија се трансформација арсена која укључује оксидацију, редукцију, метилирање и деметилирање. Бактерије које имају ензим арсенит-оксидазу врше оксидацију арсенита у арсенате (34, 39). Код неких врста бактерија ова реакција је у склопу реакција детоксификације, што доприноси толеранцији на арсен, док друге на тај начин обезбеђују енергију за раст (39). Редукција арсената у арсените се код неких аеробних бактерија врши у оквиру детоксификације и успостављања резистенције на арсен, а код неких анаеробних бактерија у оквиру респирације, где је арсенат прималац електрона у електронском транспортном ланцу (33). Редукција арсената у арсенит смањује везивање арсена за  $\text{Fe}^{3+}$  микророганизми врше редукцију у  $\text{Fe}^{2+}$ , што стимулише мобилизацију арсена (32).

Захваљујући ензимским системима као што су редуктазе, трансферазе и метил-трансферазе, анаеробни и аеробни микроорганизми у води и земљишту могу да врше метилирање со-лубилног и адсорбованог арсена (26, 37). Процесом метилирања настају монометил арсонска киселина (MMAA), диметил арсинска киселина (DMAA) и триметил-арсиноксид (TMAO), док се процесом деметилирање врши конверзија у неорганске форме (40). Стварање со-лубилних тровалентних и пентавалентних хемијских форми арсена се сматра начином мобилизације арсена, због мање адсорпције метилованих у поређењу са неор-

ганским формама арсена (41). Даљом активношћу микроорганизма метиловане форме арсена се преводе у метил-арсин (MMA), диметил-арсин (DMA) и триметил-арсин (TMA) (40). Гасовити арсини су веома мобилни у поређењу са раствореним формама арсена и могу да се нађу далеко у атмосфери.

## Биљке

Биљке акумулирају арсен из земљишта, воде и ваздуха. У сувоземним срединама корен је главно место прикупљања арсена. Доступност арсена биљкама зависи од више срединских фактора међу којима су физичке и хемијске карактеристике земљишта које утичу на стварање различитих хемијских форми арсена. Растворене органске материје стимулишу мобилизацију неорганских арсенита и арсената у течну фазу земљишта што га чини доступним за биљке (42). As<sup>3+</sup> је доминантна врста у плавним подручјима, што га чини биолошким доступним за биљке у тим срединама (43). Присуство гвожђа у подручју земљишта око корена, ризосфери, олакашава сорпцију арсена и потом апсорпцију од стране корена. Арсен се апсорбује у корену као As<sup>5+</sup>, а у анаеробним условима као As<sup>3+</sup>. Биљке преузимају и метиловане форме арсена (44). У биљкама се арсен трансформише процесима оксидације, редукције и метилизације, а неке га и акумулирају, што налази примену у поступцима којима се жели постићи смањење концентрације арсена у земљишту (фиторемедијација земљишта). Арсен се накупља у многим биљним врстама којима се хране животиње и које се користе у исхрани човека, као што су поврће и житарице, тако да може да доспе у мрежу исхране (44). Улазак арсена у биљке преко кореновог система је почетни ниво у ланцима исхране у сувоземним срединама (45).

Токсичност арсена за биљке, посебно за врсте које се користе у исхрани, представља велики проблем, јер може смањити њихов квалитет и целокупну продуктивност (46), а преко ланаца исхране угрозити здравље животиња и човека. Стога су неопходна испитивања биолошке доступности и специјације арсена у тим биљкама. Она би допринела бољем разумевању значаја загађења извора хране арсеном.

## Бескичмењаци

У телу сувоземних бескичмењака се обично детектују неорганске форме и метиловане форме органског арсена (47). Арсен доспева у тело бескичмењака директно, уношењем у организам, или кроз телесни зид. О механизима излучивања арсена се не зна довољно, а има и података који указују на биоакумулацију у овим животињским врстама. Бескичмењаци у сувоземним срединама чине важан део ланаца исхране, јер се њима хране мале животиње, укључујући жабе, ситне сисаре и птице (45).

## Слатководне средине

Концентрација арсена у овим срединама је обично већа него у срединама са сланом водом, због атмосферских утицаја, геотермалних извора и антропогених утицаја. По неким подацима, неоргански арсен, As(V), представља једину форму која се може наћи у фитопланктону, док су органске форме арсена, MMA(V) и DMMA(III), као и арсеношећери, главне врсте у зоопланктону (48). У језерима са повишеном концентрацијом арсена у зоопланктону преовлађује неоргански арсен.

Хемијска специјација арсена у телу бескичмењака водених средина разликује се међу различитим врстама. У ларвама водених инсеката углавном је заступљен DMAA, док се код пужева мочварних подручја може, осим ове, наћи више органских врста арсена, укључујући арсенобетаин и арсенохолин (49). Код речних риба најчешће су метиловане форме арсена, MMA(V) и DMMA(V), као и органске форме арсена, углавном арсенобетаин (50). Концентрација арсена у телу риба на нижем месту у ланцу исхране већа је него код риба на вишим позицијама (51), што се може сматрати биолошким смањењем концентрације арсена дуж ланаца исхране.

## Животиње и човек

Велики број студија испитивао је судбину арсена у организму животиња и човека због високог места у ланцу исхране и утицаја на здравље. Пошто организми на вишим трофичким нивоима у ланцима исхране, уносе више хране или биомасе како

би обезбедили енергију за животне функције, претпоставља се да може доћи до биолошког повећања, биомагнификације, концентрације арсена у мрежама исхране. Главни пут изложености арсену код животиња је преко пијаће воде и путем конзумирања биљака и животиња контаминираних арсеном (24). Човек је изложен арсену, осим наведеним путевима, и у професионалном окружењу (8).

Арсенати у ћелије животиња и човека доспевају помоћу транспортних система за фосфате, а арсенити помоћу транспортера за мале молекуле као што је глицерол. У крви  $\text{As}^{5+}$  може да се редукује до  $\text{As}^{3+}$  који се накупља у јетри где се даље трансформише редукцијом и оксидативном метилацијом, када настају MMA(III) и DMA(III) (52, 53). Метилација неорганског арсена и превођење у мање токсичне органске форме арсена сматра се примарним начином детоксификације код животиња и човека. Сматра се да се мања осетљивост сисара на токсичност може приписати већој разноврсности ензима за метилацију арсена (54). Из организма животиња и човека метаболити арсена излучују се путем мокраће (55).

## Кретање литијума у животној средини

### Увод

Литијум се користи у органској синтези, производњи пластике и стакла (углавном оптичких). Процењена светска производња литијума за 2008. годину износила је 27.400 тона, док је у 2023. години процењена на 180.000 тона (56). Светска годишња потрошња и потражња за литијумом настављају да расту са развојем нових технологија (57).

Разлог интензивне производње је широка употреба литијума у батеријама за видео-камере, компјутере, телефоне и бејичне инструменте. Дронови, како комерцијални тако и војни, користе литијум јонске батерије високог капацитета, које су лагане и имају високу енергетску густину. Батерија дрона пружа снагу потребну моторима за полетање, и њене перформансе значајно утичу на укупно време лета, брзину и стабилност дрона. Осим тога, литијум се додаје ракетним горивима и мазиви-

ма. Такође се користи у фармацеутској индустрији, у лековима за третман психијатријских и и неуролошких оболења.

Међутим, свест о литијуму у животној средини је недавно порасла због његове екстензивне употребе у енергетском сектору (58). Недавно је привукао пажњу шире јавности и научне заједнице и сматра се новом загађујућом материјом животне средине.

### Дистрибуција литијума у животној средини

Литијум је најлакши метал широко и релативно равномерно распоређен кроз Земљину кору, у опсегу од 20 до 60 mg/kg (0,002–0,006%) (59), најчешће концентрисан у киселим магматским стенама и у глиновитим седиментним стенама (60). Како је високо реактивни катјон релативно малог јонског пречника, лако замењује у геохемијским процесима катјоне који имају довољно сличне јонске радијусе:  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ . Литијум је веома мобилан у геохемијским процесима и улази у силикатне минерале пре него у сулфидне. У природи се углавном налази у стенама, минералима или рудницима у различитим концентрацијама (61, 62).

У природи, под утицајем временских прилика, литијум се лако ослобађа из примарних минерала у оксидационим и киселим срединама, а затим се уградије у минерале глине и Fe–Mn хидроксиде, акумулира се у фосфатним стенама, а такође се лако апсорбује на органској материји. Природни процеси у геолошким формацијама, као и топли извори који произлазе из геотермалних активности и вулканских ерупција, главни су геогени извори који ослобађају литијум у животну средину (63).

Садржај литијума у земљишту је више контролисан условима формирања земљишта него његовим почетним садржајем у матичним стенама. Његова расподела у земљишним профилима прати опште трендове циркулације земљишног раствора; међутим, она може бити веома неправилна.

Просечни садржај литијума у земљиштима широм света креће се од 13 до 28 mg/kg. Гледано по врсти земљишта, најнижа вредност је у песковитим земљиштима (22 mg/kg), а највећа у глиновитим (53 mg/kg) и земљишту кречњачког типа (56 mg/kg). Већи садржај литијума је у дубљим хоризонтима,

то јест слојевима земљишта. Део литијума који се сматра биодоступним и најмобилнијом фракцијом у земљиштима је веома низак и не прелази 3%–5% од његовог укупног садржаја (64). Најчешће је та изменјива фракција литијума снажно повезана са калцијумом и магнезијумом у земљишту.

У сувим климатским зонама, литијум се може таложити у горњим хоризонтима заједно са лако растворљивим солима хлорида, сулфата и бората. Текстура минералног земљишта је најзначајнији фактор који контролише статус литијума у земљиштима, док су сви остали параметри, као што су садржај укупне органске материје (COM), изменјиви катјонски капацитет (SEC) и pH вредност, много мање значајни (60).

### **Извори литијума у животној средини**

Геогени извори литијума су: руде и лежишта, распадање стена под утицајем временских прилика, литијумом богат угаљ, вулканске ерупције, геотермални извори и природне минералне воде. Као најзначајнији антропогени извори се наводе: топљење и испопавање руда, хемијска производња, одбачене литијумске батерије и слично.

### **Хемијске форме**

Као реактивни елемент, литијум се у природи не појављује у слободном облику већ је претежно повезан са минералним компонентама као што су апатит или алуминијум силикати (60) и у различитим солима као што су: литијум-карбонат ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), литијум-хлорид ( $\text{LiCl}$ ) и литијум-хидроксид ( $\text{LiOH}$ ). Литијумова једињења су јако растворљива (нпр.  $\text{LiCl}$ ) и релативно хемијски инертна. У термалним бањама које рекламирају воду богату литијумом концентрације су од 1 до 10 mg/L (65).

### **Мобилност**

Литијум се у траговима природно налази у површинским водама, подземним водама, океанима и атмосфери, и ретко се јавља у повишеним концентрацијама у води, земљишту или седиментима. Водорастворни облици литијума у земљишта достижу око 5% од укупног садржаја литијума и стога је вероватно да ће се литијум појавити у подземним водама подручја

са повиšеним садржајем литијума у стенама и земљишту. Садржај литијума премашује свој природни праг у животној средини углавном као последица различитих антропогених активности (66). Контаминација литијумом у животној средини, која може бити и геогеног и антропогеног порекла (62), даље се може поделити на тачкасте и нетачкасте изворе на основу тачне локације литијума у животној средини (тј. ваздух, вода и земљиште). Тачкасти извор загађења је јединствени извор загађења ваздуха, воде и земљишта, док загађење од нетачкастих извора настаје из више расутих извора где је тешко пратити загађење од само једног извора. Тако су, рецимо, примери загађења које настаје као последица отицања са земље: падавине, атмосферско таложење, дренаже, цурења или хидролошке модификације (кише и топљења снега) и слично.

Док је геогени литијум умерено растворљив, литијум унет у животну средину услед антропогених активности један је од најмобилнијих катјона у земљишту (67). С обзиром на високу мобилност, литијум и његова једињења лако се могу спирати у изворе површинских и подземних вода (68), и тиме постају високо биодоступни са тенденцијом да се биоакумулирају у одређеној микробиоти.

Литијум такође може ући у животну средину кроз депоније отпадног материјала и одводњавање рудника (69). Антропогени извори емисије литијума у атмосферу укључују сагревање угља обогаћеног литијумом, прашине и ситних честица које се ослобађају током активности прераде руде, кућног електронског отпада из рециклажних центара и током спаљивања отпада (70, 71). Dai и сар. (72) открили су да је испарљиви губитак литијума током сагревања угља мањи од 5%. Ипак, једном у атмосфери, литијум се може кондензовати на финим честицама и преносити ветром на велике удаљености, што може допринети таложењу литијума у копненим и воденим срединама.

## Литијум у ваздуху

Литијум је запаљиви метал и потенцијално експлозиван када се изненада изложи довољној количини ваздуха. Честице прашине литијума (углавном у облику литијум-хидроксида, LiOH) могу да експлодирају на топлоти. У присуству влаге, литијум-хексафлуороарсенат има потенцијал да формира водо-

ник-флуорид који је високо корозиван. Концентрација литијума у ваздуху је углавном ниска ( $2\text{--}4 \text{ ng/m}^3$ ) и зависи од локације.

Литијум доспева у атмосферу као саставни део честица летећег пепела које настају сагоревањем угља. Процењује се да око 10% литијума од сагоревања угља излази као аеросол летећег пепела. Рударске компаније користе велике количине слане воде за производњу литијума. На пример, 750 тона воде је потребно за производњу једне тоне литијума. На местима где слана вода са литијумом испараја, садржај литијума у ваздуху могао би бити већи (62).

Током рециклаже литијумских батерија фине честице се испуштају у ваздух и могу штетно деловати на респираторни систем радника у рециклажним центрима (73). Како се по тражња повећава, а екстракција литијума може изазивати загађење ваздуха, потребно је проценити који су све могући токсични ефекти на респираторни систем.

## Биљке

Иако није познато да је литијум есенцијални нутријент за биљке, постоје неки докази да литијум може утицати на раст и развој биљака (74) и да може играти неку метаболичку функцију у халофитима.

Растворљиви литијум у земљишту је лако доступан биљкама; стога се верује да је садржај овог елемента у биљци добар водич за статус литијума у земљишту (75). Постоје значајне разлике у толеранцији различитих биљних врста на концентрације литијума, као и у способности биљака да усвајају овај елемент. Концентрација литијума у биљкама обично је између 0,2 и 30 mg/kg и зависи од биљне врсте и локације на којој се узгаја (76). Buendía-Valverde и сар. (77) израчунали су биоконцентрациони фактор, тј. однос концентрација литијума у биљци и у површинском слоју земљишта. За биљке породице Rosaceae са највећим просечним садржајем литијума, овај индекс је 0,6, док за биљке Polygonaceae износи 0,04. Највећа вредност овог индекса, 0,8, израчуната је за биљке Solanaceae, за које се зна да имају највећу толеранцију на литијум. Неке биљке из ове породице, када се узгајају у сушним климатским зонама, акумулирају више од 1000 mg Li/kg (78). Највећи унос литијума је забе-

лежен за биљне врсте које расту на „натричним“ земљиштима или другим земљиштима са повећаним садржајем алкалних метала.

Чини се да литијум дели  $K^+$  транспортни носач па се стога лако транспортује у биљке и углавном је транслоциран у листовима. Садржај литијума у јестивим деловима биљке управо показује да су, у поређењу са кореном или луковицом, листови главно место за акумулирање литијума. Међутим, врло често се пријављује висок садржај литијума и у коренима, што указује на чињеницу да је разлика у толеранцији биљака на концентрацију литијума углавном повезана са механизмима биолошких баријера у ткивима корена.

Код биљака које расту у индустријским регионима посебно је приметна већа концентрација литијума у надземним деловима биљака него у корену; на пример, однос листова и корена за литијум у маслачку из руралног региона је 0,8, а из индустријског региона је 5,0 (60). Wallace и сар. (79) закључили су да је у већини експерименталних третмана пасуљ акумулирао више литијума у изданицима него у корену. Такође су известили да су виши нивои литијума смањили садржај цинка у листовима и повећали садржај калцијума, гвожђа и мангана у свим биљним ткивима.

Повећан садржај литијума у земљишту може бити токсичан за неке биљке (60). Стабла цитруса су вероватно најподложнија вишку литијума, а њихов раст у литијумом обогаћеном земљишту може бити значајно смањен због високог садржаја литијума. Примећени су умерени до озбиљни токсични ефекти када су концентрације у опсегу од 4 до 40 mg Li/kg у листовима цитруса. У кукурузу који расте на земљиштима са високим садржајем овог елемента, примећена су оштећења врхова корена, оштећен раст корена и хлоротичне и некротичне мрље на листовима (60).

## Микроорганизми

Микроорганизми имају важну улогу у екологији земљишта и укључени су у различите биохемијске циклусе угљеника и других нутритијената. Истраживања у којима су испитивани ефекти литијума на активност микроорганизама указују на то да по-

већање концентрације литијума редукује њихову респирацију (80). Смањена микробиолошка активност у земљишту доводи до смањења бактеријске продуктивности, дестабилизације у ланцу исхране и промена у биогеохемијским циклусима.

Вишак литијума у ћелијама микроорганизама доводи до штетних ефеката као што су: прекомерна производња реактивних врста кисеоника, протеина, и смањена функција ензима, опструкција узимања хране, липидна пероксидација, оштећење ДНК. Као резултат токсичности, микроорганизми и микробна заједница трпе неповратну штету због мутагености и/или смрти ћелије (81).

Иако су неки микроорганизми релативно осетљиви на повећан ниво литијума, познато је да се неке гљиве *Pencillium* и *Aspergillus* лако прилагођавају и расту на медијумима који га садрже.

## Токсичност

Литијум се не убраја у есенцијалне елементе јер његов недостатак не изазива симптоме код људи. Када је присутан у високим дозама (приближно 17,5–24 mg/L) у крви, литијум изазива замућење вида, проблеме са бубрезима и њихово оштећење; дозе преко 24 mg/L изазивају срчани застој и кому (62). Испитивања утицаја повишеног концентрација LiCl на пацовима показују директан утицај на функцију ткива тестиса, што доводи до мушке неплодности путем поремећене стероидогенезе и сперматогенезе (82). Такође је нађено да се литијум акумулира у мозгу, шкргама и бубрезима риба, што може представљати ризик јер се он тако укључује у ланац исхране (83). Предложени дневни унос литијума за одраслу особу износи 14,3 µg/kg телесне тежине (61). Упркос значајном напретку, изложеност критичним концентрацијама литијума и повезани здравствени ризици и даље су слабо истражени (84).

Литијум се користи за лечење биполарног афективног поремећаја, па је већина токсиколошких студија заснована на клиничким испитивањима пацијената који су били подвргнути третману литијумом. Утврђено је да овај елемент има нежељено дејство на бubrege, а најчешће такво дејство је нефрогени инсипидни дијабетес. Међутим, код пацијената

који су лечени литијумом примећени су и неки додатни нежељени ефекти на функцију штитасте жлезде, првенствено асимптоматска хипотиреоза (85). Излучивање литијума из организма животиња и људи одвија се претежно преко бубрега; проксимални бubreжни тубул реапсорбује приближно 80% литијума, а око 20% се излучује урином.

### Кретање бора у животној средини

Бор (B) је широко, али неравномерно распоређен у животној средини, са просечном концентрацијом од 15 mg/kg у Земљиној кори. Његов садржај у магматским стенама креће се од 5 до 30 mg/kg и повећава се са киселошћу стена. У седиментним стенама његов садржај је већи него у магматским стенама и уску је повезан са фракцијом глине.

У природи, бор се налази у океанима, седиментним стенама, угљу и земљишту (86). Његови најчешћи минерали су боракс ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), колеманит ( $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), улексит ( $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), кернит ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) и турмалин веома сложеног састава. Наслаге бората су прилично ретке у свету и углавном се налазе у регионима са сушном климом, који имају историју вулканских или хидротермалних активности. Производња чистог бора је прилично захтевна због његове високе тачке топљења и корозивних својстава у течном облику.

Иако присутан у траговима, бор се јавља у хидросфери и литосфери, а у животну средину доспева природним геогеним и антропогеним дејством (87).

Природни извори бора у животној средини укључују боросиликатне минерале, вулканске ерупције, геотермалне и подземне воде, као и морску воду у којој је концентрација бора до 4,5 mg/L, што утиче на његово присуство и у морским седиментима и у сланом земљишту (88, 89). Наслаге богате бором се налазе у областима повезаним са вулканском активношћу или у областима где су мочваре и језера испарили услед суше. Неке од главних области које су богате бором налазе се у Калифорнији, на високим Андима и у висоравни алпско-хималајског система (86). Процењује се да се вулканским активностима сваке године еmitује приближно 300.000 тона

бора у атмосферу. Бор се у облику растворног бората налази у океанима, посебно оним који леже на границама тектонских плоча јер тектонска активност доводи до његовог ослобађања. Он је десети елемент по заступљености у океанима.

Други извор бора у животној средини јесте антропогени. Светска потрошња бора превазилази 1,5 милиона тона годишње због широког спектра употребе бора у синтези стакла, керамике, фармацеутских производа, козметике, детерцената за чишћење, ђубрива, антикорозивних материјала, производа високе отпорности на топлоту и слично (90). Иако је највећа примена бора у производњи стакла и стаклених предмета, главни извори загађења су контаминиране воде за наводњавање, материјали настали испуштањем из постројења за пречишћавање отпадних вода, ђубрива богата бором и пепео из електрана на угљу који садржи бор (91, 92). Концентрације бора су повишене у угљеничним седиментима и неким угљевима, па је стога и садржај бора висок у летећем пепелу, где се просечни садржај процењује на 509 mg/kg (93).

Концентрације бора у ваздуху крећу се од 0,5 (и мање) до 80 ng/m<sup>3</sup> (просечни садржај је 20 ng/m<sup>3</sup>), у земљишту од 10 до 300 mg/kg, са просечним садржајем од 30 mg/kg. У површинским водама концентрације бора су углавном у опсегу од 0,1 (и мање) до 0,5 mg/L, али у зависности од геохемијске природе и локације могу да буду много више.

## Хемијске форме бора

Бор припада групи хемијских елемената које називамо металоидима јер имају својства и метала и неметала. Налази се у 13. групи (или, по старијој класификацији, IIIa групи) Периодног система елемената и има само три валентна електрона (94). Бор је један од најлакших и најмобилнијих елемената, са тенденцијом формирања анјонских комплекса због свог високог потенцијала јонизације.

У природи бор има само два стабилна изотопа. Они имају атомску масу 10 и 11 и јављају се у односу 20 : 80, што доводи до просечне атомске масе од 10,81 g/mol (95). У неким околностима ова чињеница се може користити за идентификацију извора воде према њиховом односу изотопа бора, Другим ре-

чима, различити извори воде увек имају незнатно различите односе изотопа.

У природи, сав бор је у тровалентном (+3) оксидационом стању, али не постоји као тровалентни катјон у условима који се налазе у природи, већ се увек налази везан за кисеоник (96). Такође, због своје мале величине и високог јонског потенцијала бор може да формира само ковалентне везе (94).

У воденим растворима, хемијско понашање бора је контролисано концентрацијом и pH вредношћу раствора. У неутралним и слабо киселим условима у природним водама и земљиштима, бор се јавља као недисосована борна киселина  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , која је слаба Луисова киселина добро растворна у води. При вишим pH вредностима борна киселина формира боратне јоне  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ , док се при високим концентрацијама бора формирају полиборати. Током процеса распадања стена под утицајем временских прилика, бор лако прелази у раствор, формирајући неколико анјона као што су:  $\text{BO}_2^-$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$  и  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  (97).

### Физико-хемијски процеси и мобилност бора у животној средини

Бор се ослобађа у животну средину различитим процесима. У атмосферу доспева емисијом из димњака током производње керамике, стакла и целулозе. Процењује се да су океани одговорни за 65%–85% атмосферског бора јер је у океанима просечни садржај бора 4,6 mg/L, а креће се од 0,52 mg/L у Балтичком мору до 9,57 mg/L у Медитерану. У површинске воде доспева кроз отпадне воде индустрија за производњу стакла, керамике, ћубрива, као и током производње и употребе детерцената. Велики део бора на депонијама завршава одлагањем стакленог и керамичког посуђа. Када се једном нађе на депонији, бор ће свакако пронаћи свој пут до земљишта и природних вода. Показано је да је бор који потиче из пепела угља на депонијама високо мобилан, тако да је потпуно извесно његово миграње у земљиште (98).

Бор у земљиште доспева путем атмосферске депозије, старења стена, разлагања органске материје, спирања са депонија и коришћењем ћубрива. Доступност бора у земљишту зависи од физико-хемијских карактеристика земљишта као што су: текстура земљишта, pH и садржај влаге. Концентра-

ција бора је углавном већа у глиновитим него у пешчаним земљиштима. Бор је најмобилнији у површинским хоризонтима пешчаних земљишта, али његова мобилност опада са дубином због повећаног садржаја глине и смањеног кретања воде. Већина укупног бора у земљишту везана је за органску материју одакле се он ослобађа дејством микроорганизама (99). Међутим, у сушним условима активност микроорганизама се смањује због чега бор остаје фиксиран и недоступан за биљке. Бројни су механизми интеракције између бора и земљишта, укључујући: 1) сорпцију боратног јона, 2) сорпцију молекулске борне киселине, 3) формирање органских комплекса, 4) таложење нерастворног бората са алуминијумом и силицијумом и 5) уградњивање бора у структуре глине. Борна киселина је облик који је доминантнији на pH вредностима мањим од 7, а боратни јон је заступљенији облик на вишим pH. Органска материја има највећи утицај на доступност бора у земљиштима са pH мањим од 7, а са повећањем садржаја органске материје расте и доступност бора (100).

## Биљке

Растворљиви облици бора су лако доступни биљкама које могу да усвајају како борну киселину тако и друге облике бора присутне у раствору. Бор један од седам есенцијалних микронутријената, или елемената у траговима за биљке, и стога је изузетно важан у производњи комерцијалних усева. Управо је тај податак довео до значајног интересовања за све аспекте бора и његов утицај на усеве (101). Истраживање је открило да бор игра улогу у метаболизму угљених хидрата, транслокацији шећера, клијању полена, деловању хормона, синтези нуклеинских киселина и томе слично. Својство борне киселине да формира комплексе са полисахаридима игра важну улогу у пасивној сорпцији. Апсорпција бора се одвија преко корена биљке, тако што се он апсорбује из земљишног раствора већином као недисосована борна киселина коју мембрана може пропустити. Усвајање бора у вишим биљкама је пасивни транспорт и примарно зависи од концентрације бора у земљишном раствору и од брезине транспирације, али је под контролом пропусне мембрane и унутрашњег формирања комплекса (60).

Међутим, примарне функције бора остају нејасне. Недавна истраживања показују да је бор укључен у умрежавање ће-

лијског зида, укључујући комплексирање са специфичним компонентама пектина (102), али опсег између његове дефицитарности и токсичности у биљкама веома је мали.

Критичан ниво за различите биљке постављен за водорастворни бор у земљишту износи  $0,5 \text{ mg/kg}$ . Постоји класификација биљака на две категорије у зависности од транслокационе моћи: врсте са ограниченом мобилношћу бора и врсте са значајном мобилношћу.

Један од најважнијих фактора који утичу на биодоступност бора јесте pH земљишта. Најнижи обим усвајања је у земљиштима чији је pH приближно 7. У алкалном земљишту расте доступност бора са повећањем pH. Апсорпција такође зависи од температуре и расте током топлих периода у години.

Осетљиве врсте укључују цитрусе, коштичаво воће и орахе; полуторантне врсте су памук, кртоле, житарице и маслине, а већина повртних биљака је толерантна (60). Иако много ређе од недостатка, земљишта богата бором могу да узрокују смањење приноса у неким регионима света. Међутим, фитотоксичност обично настаје као резултат антропогених активности, попут летећег пепела, употребе бором контаминираних вода за наводњавање и прекомерне примене бором богатих ђубрива. Повишене концентрације бора код неких усева (обично у житарицама и сунцокрету) најчешће се јављају на земљишту контаминираном бором због: (1) наводњавања комуналним отпадним водама или речном водом са високим садржајем бора, (2) додавања пепела и (3) због фолијарне примене бором обогаћених ђубрива на воћњацима цитруса и/или јабука. Концентрација бора у води за наводњавање не би смела да прелази  $0,3 \text{ mg/L}$  за осетљиве биљке или  $2\text{--}4 \text{ mg/L}$  за биљке које су изразито толерантне на бор.

Хлороза и некроза иглица бора *Pinus* sp., као и повишена концентрација бора у њима, примећене су на локацијама близу фабрика стакла где је висока концентрација бора у ваздуху (86). Комунални отпад и пепео од угља који се заједно компостирају представљају нарочите изворе доступног бора и негативно утичу на раст неког поврћа (60). У биљкама које се узгајају на заслањеним земљиштима, фолијарни нивои бора могу бити смањени због високог салинитета тла (103). Биљке које показују толеранцију на високе концентрације соли обично су

толерантне и на повишене концентрације бора у медијуму за раст.

### **Водени организми**

Акутна токсичност бора за различите врсте риба била је у фокусу бројних студија. Најосетљивија слатководна риба до сада је дужичаста пастрмка *Oncorhynchus mykiss*. Велика мрестилишта пастрмке обично користе воде које садрже до 1 mg/L бора без очигледних проблема (86, 92). Када су у питању морски узгојни системи, студије испитивања токсичности бора на шкампе (*Americamysis bahia*) у сланој води наводе да ниво без учених штетних ефеката (НОАЕЛ) не зависи само од концентрације бора него и од салинитета воде.

### **Микроорганизми**

Токсични праг (ТП) за различите микроорганизме дефинисан је као концентрација на којој инхибиција под дејством хемикалије доводи до разлике веће од 3% у односу на контролну групу. Тако је код зелених алги *Scendesmus quadricauda* ТП 0,16 mg/L, док је код *Entosiphon sulcatum* 0,28 mg/L. Примећено је значајно смањење хемијске потрошње кисеоника на концентрацији већој од 10 mg/L у аеробном муљу (93).

### **Прашина у животној средини**

Прашина се према Међународној агенцији за стандарде, ISO, (104) дефинише као скуп малих честица пречника мањег од 75 $\mu\text{m}$  које се таложе под деловањем своје тежине, али остају суспендоване и неко време лебде у ваздуху.

У рудницима у којима се користе минералне сировине на површини или плитко испод површине, површинским коповима, као и у подземним рудницима, прашина настаје током различитих процеса припреме и обраде стена, укључујући минирање, бушење, дробљење, мрвљење и друге. Дробљење руде производи највише прашине (105, 106).

Тврдоћа, величина честица, њихова густина и влажност утичу на карактеристике прашине. Минералошки и хемијски

састав прашине може да се разликује од састава матичне стене, јер током обраде може да дође до уситњавања и других минерала (107). Величина честица је важан параметар јер од ње зависе многа својства прашине и њен начин штетног деловања на живе организме. Она се изражава аеродинамичким пречником, који обједињава аеродинамичка својства честице од којих зависи њен транспорт и судбина. Величина честица је спретнута са њиховим хемијским саставом и пореклом (108), а хемијски састав честица зависи од руде која се копа.

Честице (енгл. *Particulate Matter, PM*) деле се према величини на крупне, фине и ултрафине. У крупне честице спадају укупне суспендоване честице величине од  $10 \mu\text{m}$  до  $100 \mu\text{m}$ , са честицама аеродинамичног пречника  $30 \mu\text{m}$  као представницима (109) и честице аеродинамичног пречника од  $2,5 \mu\text{m}$  до  $10 \mu\text{m}$ ,  $\text{PM}_{2,5-10}$  (110). Фине честице,  $\text{PM}_{2,5}$ , имају пречник мањи од  $2,5 \mu\text{m}$ , а ултрафине честице су оне мање од  $0,1 \mu\text{m}$  (109). Дробљењем настају крупне честице које се таложе близу места настанка. У површинским рудницима у случају секундарног дробљења крупне честице се могу наћи и на удаљености од  $350 \text{ m}$  (105), а понекад чак и неколико километара од места настанка (111).  $\text{PM}_{10}$  честице могу да путују ношено ветром и до  $100 \text{ km}$  удаљености, остајући у ваздуху данима, док  $\text{PM}_{2,5}$  могу да путују и хиљадама километара далеко, остајући у ваздуху недељама (112).

У подземним рудницима прашина се накупља у радним галеријама, где се руда ископава, а заступљене су укупне суспендоване честице и фине честице (106). Крупније честице чији је пречник мањи од  $500 \mu\text{m}$ , због тежине се таложе ближе месту настанка, док се фине честице транспортују даље од места на ком су настале, у друге рудничке просторе (113). Са повећањем дубине рудника, кретање и ширење финих честица је теже предвидети пре свега због неодговарајуће вентилације рудника (108, 114).

Због коришћења машина за пребацивање и транспорт руде које користе дизел гориво, у подземним рудницима стварају се и издувни гасови који су, према Међународној агенцији за истраживање рака, *International Agency for Research on Cancer – IARC*, канцерогени за човека (115). Издувни гасови дизел горива су смеша честица и гасова, као што су оксиди азота.

Честице се састоје од елементарног угљеника, органског угљеника, пепела и сумпорних једињења. Органска компонента, углавном полициклични ароматични угљоводоници, има велику површину за коју може да се адсорбује велики број хемијских материја, укључујући метале и друге органске материје (116). Према неким подацима, честице из издувних гасова дизел горива представљају од скоро 80%, па чак до 98% финих честица пречника мањег од 2,5 μm (117).

Осим повеличине честица, постоји класификација прашине према њеном ефекту на животну средину, изложености човека и према патофизиолошким ефектима (118). У прашину која има утицај на животну средину спадају (1) произведена прашина настала механичким процесима распарчавања/уситњавања руде, (2) укупна суспендована прашина која се задржава у ваздуху, (3) непријатна прашина која садржи крупне честице и (4) бежећа прашина коју чини наталожена прашина коју разносе машине или ветар са места настанка. У контексту потенцијалног здравственог ризика од професионалне и других врста изложености човека прашини, извршена је класификација честица из ваздуха на инхалаторне, које доспевају у уста и нос током удисања, торакалне, које стижу даље од гркљана, и респираторне, које доспевају најдубље у плућа (119). Фине честице, PM<sub>2,5</sub> и мање од PM<sub>2,5</sub>, из плућа доспевају у крвоток, одакле се транспортују у готово све органе, у којима могу да изазову различите акутне ефekte, а у дужем периоду и хроничне болести (хронична опструктивна болест плућа, кардиоваскуларне болести, можданi удар, диабетес и слично).

Што се тиче патофизиолошких ефеката, прашина се класификује као (а) токсична – може да изазове хемијску реакцију, оштети плућно ткиво и апсорбује се у крвоток, (б) канцерогена – узрочник канцера, (в) фиброгена – покретач дуготрајне реакције која води стварању ожилјног ткива и губитку еластичности плућа, (г) експлозивна и (д) непријатна (120). У поделу према патофизиолошким ефектима убрајају се, према другим ауторима, и честице издувних гасова дизел горива и радиоактивне честице (114), а уводи се и подела према запаљивости на запаљиву/експлозивну и незапаљиву прашину (114).

Што се тиче утицаја на животну средину, прашина може да измени изглед предела и смањи видљивост. У зависности од концентрације честица, величине, брзине таложења и хемијског састава, прашина утиче на хемијски састав земљишта, здравље биљака, метеоролошке услове и локалну микроклиму, а такође продире у вегетацију (121). Прашина може штетно да делује на биљке и животиње (122) и да изазове иритацију коже и слузнице носа код људи (120).

Прашина се сматра узроком професионалних болести, „највећим професионалним убицом“ (123). Различите врсте прашине, у зависности од физичких и хемијских својстава, могу да изазову штетне ефекте у организму човека путем контакта са кожом и очима, оралним путем и удисањем (124). Оболења које се најчешће јављају код рудара и особа у рударској делатности су запаљењске болести плућа, смањење протока крви кроз артерије и исхемијска болест срца и кожне алергијске реакције (125, 126).

Прашина може да угрози сигурност на послу због смањене видљивости, непријатног осећаја или због могућности експлозија. Због таложења прашине на машинама и електричним постројењима, као и на рудним производима, смањује се век трајања опреме и мењају својства произведених артикала, што смањује продуктивност (118).

Због утицаја на животну средину, здравље биљака, животиња и човека и продуктивност рудника, рудничка прашина је велики проблем за руководство рударске производње. Регулатива постоји само у развијеним земљама које имају добро развијену стратегију управљања животном средином, у којима мониторинг и поступке смањења штетног утицаја спроводе рударске компаније. Међутим, поступци су веома скучи, а резултати врло често нису задовољавајући. Стога се предлаже да побољшање постојећег мониторинга изведу квалификовани стручњаци уз разматрање посебних карактеристика процеса. Пре прављења било какве стратегије, неопходан је правilan, одговарајући приступ и што боље разумевање природе проблема. Неусвајање ових препорука доводи до усвајања неадекватне стратегије процене опасности и мера контроле.

## Литература

1. Khalid S, Shahid M, Niazi NK, Rafiq M, Bakhat HF, Imran M, et al. Arsenic behaviour in soil-plant system: Biogeochemical reactions and chemical speciation influences. *Enhancing Cleanup of Environmental Pollutants*. 2017 May 9; 2:97-140.
2. Webster JG, Nordstrom DK. Geothermal Arsenic. Arsenic in Geosphere and Human Diseases, As 2010 - 3rd International Congress: Arsenic in the Environment [Internet]. 2003 [cited 2024 Dec 28];101–25. Available from: [https://link.springer.com/chapter/10.1007/0-306-47956-7\\_4](https://link.springer.com/chapter/10.1007/0-306-47956-7_4)
3. Drahota P, Filippi M. Secondary arsenic minerals in the environment: A review. *Environ Int*. 2009 Nov 1; 35(8):1243-55.
4. Corkhill CL, Vaughan DJ. Arsenopyrite oxidation – A review. *Applied Geochemistry*. 2009 Dec 1; 24(12):2342-61.
5. Atsdr. TOXICOLOGICAL PROFILE FOR ARSENIC. 2007.
6. Podgorski J, Berg M. Global threat of arsenic in groundwater. *Science* (1979) [Internet]. 2020 May 22 [cited 2024 Dec 28];368(6493):845–50. Available from: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.aba1510>
7. Raju NJ. Arsenic in the geo-environment: A review of sources, geochemical processes, toxicity and removal technologies. *Environ Res* [Internet]. 2022 Jan 1 [cited 2024 Dec 28];203. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/34343549/>
8. Huang Y, Miao Q, Kwong RWM, Zhang D, Fan Y, Zhou M, et al. Leveraging the One Health concept for arsenic sustainability. *Eco-Environment & Health* [Internet]. 2024 Sep 1 [cited 2024 Dec 28];3(3):392. Available from: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC11401129/>
9. Masuda H. Arsenic cycling in the Earth's crust and hydrosphere: interaction between naturally occurring arsenic and human activities. *Prog Earth Planet Sci* [Internet]. 2018 Dec 1 [cited 2024 Dec 28]; 5(1):1-11. Available from: <https://progearthplanetsci.springeropen.com/articles/10.1186/s40645-018-0224-3>
10. Bissen M, Frimmel FH. Arsenic – A review. Part I: Occurrence, toxicity, speciation, mobility. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*. 2003 Jun; 31(1):9-18.
11. Sarkar A, Paul B. The global menace of arsenic and its conventional remediation - A critical review. *Chemosphere*. 2016 Sep 1; 158:37–49.
12. Schlutow A, Schröder W, Scheuschner T. Assessing the relevance of atmospheric heavy metal deposition with regard to ecosystem integrity and human health in Germany. *Environ Sci Eur* [Internet]. 2021 Dec 1 [cited 2024 Dec 28]; 33(1):1-34. Available from: <https://enveurope.org>

- springeropen.com/articles/10.1186/s12302-020-00391-w
13. Tamaki S, Frankenberger WT. Environmental biochemistry of arsenic. *Rev Environ Contam Toxicol* [Internet]. 1992 [cited 2024 Dec 28]; 124:79-110. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/1732996/>
  14. Palmer M, Galloway J, Jamieson HE, Berghe M van den, Patterson RT, Kokelj SV, et al. The concentration of arsenic in lakes of the Yellowknife area. [Internet]. 2015 [cited 2024 Dec 28]. Available from: <https://pure.qub.ac.uk/en/publications/the-concentration-of-arsenic-in-lakes-of-the-yellowknife-area>
  15. Cai Y, Zhang H, Yuan G, Li F. Sources, speciation and transformation of arsenic in the gold mining impacted Jiehe River, China. *Applied Geochemistry*. 2017 Sep 1; 84:254-61.
  16. WHO. Guidelines for drinking-water quality, 4th edition, incorporating the 1st addendum. Geneva: World Health Organization. Geneva, Switzerland. World Health Organization [Internet]. 2017 [cited 2024 Dec 28]; Available from: <https://www.who.int/publications/item/9789241549950>
  17. Smedley PL, Nicoll HB, Macdonald DMJ, Barros AJ, Tullio JO. Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *Applied Geochemistry*. 2002 Mar 1; 17(3):259-84.
  18. Cullen WR, Reimer KJ. Arsenic Speciation in the Environment. *Chem Rev* [Internet]. 1989 [cited 2024 Dec 28];89(4):713–64. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00094a002>
  19. O'Day PA. Chemistry and Mineralogy of Arsenic. *Elements*. 2006; 2(2):77-83.
  20. Ng JC. Environmental Contamination of Arsenic and its Toxicological Impact on Humans. *Environmental Chemistry* [Internet]. 2005 Sep 27 [cited 2024 Dec 28]; 2(3):146-60. Available from: <https://www.publish.csiro.au/en/EN05062>
  21. Jain CK, Ali I. Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques. *Water Res*. 2000 Dec 1; 34(17):4304-12.
  22. Aposhian HV, Aposhian MM. Arsenic toxicology: Five questions. *Chem Res Toxicol* [Internet]. 2006 Jan [cited 2024 Dec 28]; 19(1):1-15. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/tx050106d>
  23. Cui J, Jing C. A review of arsenic interfacial geochemistry in groundwater and the role of organic matter. *Ecotoxicol Environ Saf* [Internet]. 2019 Nov 15 [cited 2024 Dec 28];183. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/31419698/>
  24. Barral-Fraga L, Barral MT, MacNeill KL, Martíñá-Prieto D, Morin S, Rodríguez-Castro MC, et al. Biotic and Abiotic Factors Influencing

- Arsenic Biogeochemistry and Toxicity in Fluvial Ecosystems: A Review. International Journal of Environmental Research and Public Health 2020, Vol 17, Page 2331 [Internet]. 2020 Mar 30 [cited 2024 Dec 28]; 17(7):2331. Available from: <https://www.mdpi.com/1660-4601/17/7/2331/htm>
- 25. Butaciu S, Senila M, Sarbu C, Ponta M, Tanaselia C, Cadar O, et al. Chemical modeling of groundwater in the Banat Plain, southwestern Romania, with elevated As content and co-occurring species by combining diagrams and unsupervised multivariate statistical approaches. Chemosphere [Internet]. 2017 [cited 2024 Dec 28]; 172:127-37. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28063315/>
  - 26. Palansooriya KN, Shaheen SM, Chen SS, Tsang DCW, Hashimoto Y, Hou D, et al. Soil amendments for immobilization of potentially toxic elements in contaminated soils: A critical review. Environ Int. 2020 Jan 1; 134:105046.
  - 27. Bodek I, Lyman W, Reehl W, Rosenblatt D. Environmental inorganic chemistry: properties, processes, and estimation methods. 1988 [cited 2024 Dec 28]; Available from: <https://library.wur.nl/WebQuery/titel/531808>
  - 28. Greenwood NN, Earnshaw A. Chemistry of the Elements. Elsevier; 2012.
  - 29. Hassan Z, Westerhoff H V. Arsenic Contamination of Groundwater Is Determined by Complex Interactions between Various Chemical and Biological Processes. Toxics 2024, Vol 12, Page 89 [Internet]. 2024 Jan 19 [cited 2024 Dec 28]; 12(1):89. Available from: <https://www.mdpi.com/2305-6304/12/1/89/htm>
  - 30. Majumder S, Nath B, Sarkar S, Chatterjee D, Roman-Ross G, Hidalgo M. Size-fractionation of groundwater arsenic in alluvial aquifers of West Bengal, India: the role of organic and inorganic colloids. Sci Total Environ [Internet]. 2014 Jan 15 [cited 2024 Dec 28]; 468-469:804-12. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/24070874/>
  - 31. Aftabtalab A, Rinklebe J, Shaheen SM, Niazi NK, Moreno-Jiménez E, Schaller J, et al. Review on the interactions of arsenic, iron (oxy)(hydr) oxides, and dissolved organic matter in soils, sediments, and groundwater in a ternary system. Chemosphere [Internet]. 2022 Jan 1 [cited 2024 Dec 28]; 286(Pt 2). Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/34388870/>
  - 32. Blodau C, Fulda B, Bauer M, Knorr KH. Arsenic speciation and turnover in intact organic soil mesocosms during experimental drought and re-wetting. Geochim Cosmochim Acta. 2008 Aug 15; 72(16):3991-4007.
  - 33. Mohsin H, Shafique M, Rehman Y. Genes and Biochemical Pathways Involved in Microbial Transformation of Arsenic. Arsenic Toxicity: Challenges and Solutions. 2021 Jan 1; 391-413.

34. Oremland RS, Stoltz JF. The ecology of arsenic. *Science* [Internet]. 2003 May 9 [cited 2024 Dec 28]; 300(5621):939-44. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/12738852/>
35. Jones CA, Langner HW, Anderson K, McDermott TR, Inskeep WP. Rates of Microbially Mediated Arsenate Reduction and Solubilization. *Soil Science Society of America Journal* [Internet]. 2000 Mar 1 [cited 2024 Dec 28]; 64(2):600-8. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.2136/sssaj2000.642600x>
36. Meng X, Jing C, Korfiatis GP. A Review of Redox Transformation of Arsenic in Aquatic Environments. *ACS Symposium Series*. 2002; 835:70-83.
37. Huang JH. Impact of Microorganisms on Arsenic Biogeochemistry: A Review. *Water Air Soil Pollut*. 2014; 225(2).
38. Gadd GM. Metals, minerals and microbes: geomicrobiology and bioremediation. *Microbiology (Reading)* [Internet]. 2010 [cited 2024 Dec 28]; 156(Pt 3):609-43. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/20019082/>
39. Santini JM, Sly LI, Schnagl RD, Macy JM. A new chemolithoautotrophic arsenite-oxidizing bacterium isolated from a gold mine: phylogenetic, physiological, and preliminary biochemical studies. *Appl Environ Microbiol* [Internet]. 2000 [cited 2024 Dec 28]; 66(1):92-7. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/10618208/>
40. Dhuldhaj UP, Yadav IC, Singh S, Sharma NK. Microbial interactions in the arsenic cycle: adoptive strategies and applications in environmental management. *Rev Environ Contam Toxicol* [Internet]. 2013 [cited 2024 Dec 28]; 224:1-28. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23232917/>
41. Lafferty BJ, Loepert RH. Methyl Arsenic Adsorption and Desorption Behavior on Iron Oxides. *Environ Sci Technol* [Internet]. 2005 Apr 1; 39(7):2120-7. Available from: <https://doi.org/10.1021/es048701+>
42. Williams PN, Zhang H, Davison W, Meharg AA, Hossain M, Norton GJ, et al. Organic matter-solid phase interactions are critical for predicting arsenic release and plant uptake in Bangladesh paddy soils. *Environ Sci Technol* [Internet]. 2011 Jul 15 [cited 2024 Dec 28]; 45(14):6080-7. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/21692537/>
43. Xu XY, McGrath SP, Meharg AA, Zhao FJ. Growing rice aerobically markedly decreases arsenic accumulation. *Environ Sci Technol* [Internet]. 2008 Aug 1 [cited 2024 Dec 28]; 42(15):5574-9. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/18754478/>
44. Rehman MU, Khan R, Khan A, Qamar W, Arafah A, Ahmad A, et al. Fate of arsenic in living systems: Implications for sustainable and safe food chains. *J Hazard Mater* [Internet]. 2021 Sep 5 [cited 2024 Dec 28]; 410:125451.

- 28]; 417. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/34229383/>
45. Ali H, Khan E. Trophic transfer, bioaccumulation, and biomagnification of non-essential hazardous heavy metals and metalloids in food chains/webs—Concepts and implications for wildlife and human health. *Human and Ecological Risk Assessment*. 2019 Aug 18; 25(6):1353-76.
46. Bhattacharya S, Gupta K, Debnath S, Ghosh UC, Chattopadhyay D, Mukhopadhyay A. Arsenic bioaccumulation in rice and edible plants and subsequent transmission through food chain in Bengal basin: a review of the perspectives for environmental health. *Toxicological & Environmental Chemistry* [Internet]. 2012 Mar [cited 2024 Dec 28]; 94(3):429-41. Available from: [https://www.academia.edu/1793438/Arsenic\\_bioaccumulation\\_in\\_rice\\_and\\_edible\\_plants\\_and\\_subsequent\\_transmission\\_through\\_food\\_chain\\_in\\_Bengal\\_basin\\_a\\_review\\_of\\_the\\_perspectives\\_for\\_environmental\\_health](https://www.academia.edu/1793438/Arsenic_bioaccumulation_in_rice_and_edible_plants_and_subsequent_transmission_through_food_chain_in_Bengal_basin_a_review_of_the_perspectives_for_environmental_health)
47. Koch I, Mace J V., Reimer KJ. Arsenic speciation in terrestrial birds from Yellowknife, Northwest Territories, Canada: the unexpected finding of arsenobetaine. *Environ Toxicol Chem* [Internet]. 2005 Jun [cited 2024 Dec 28]; 24(6):1468-74. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/16117124/>
48. Caumette G, Koch I, Estrada E, Reimer KJ. Arsenic speciation in plankton organisms from contaminated lakes: Transformations at the base of the freshwater food chain. *Environ Sci Technol* [Internet]. 2011 Dec 1 [cited 2024 Dec 28]; 45(23):9917-23. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es2025092>
49. Henry TR. Technical summary of information available on the bioaccumulation of arsenic in aquatic 1026 organisms. Office of Science and Technology Office of Water, US Environmental Protection Agency, 1027 Washington, DC, pp 42 [Internet]. 2003; Available from: <http://www.epa.gov/waterscience/humanhealth/.iiiACKNOWLEDGMENTS>
50. Azizur Rahman M, Hasegawa H, Peter Lim R. Bioaccumulation, biotransformation and trophic transfer of arsenic in the aquatic food chain. *Environ Res* [Internet]. 2012 Jul [cited 2024 Dec 28]; 116:118-35. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/22534144/>
51. Burger J, Gaines KF, Boring CS, Stephens WL, Snodgrass J, Dixon C, et al. Metal levels in fish from the Savannah river: Potential hazards to fish and other receptors. *Environ Res*. 2002; 89(1):85-97.
52. Vahter M, Norin H. Metabolism of 74As-labeled trivalent and pentavalent inorganic arsenic in mice. *Environ Res*. 1980 Apr 1; 21(2):446-57.
53. Yamauchi H, Yamamura Y. Concentration and chemical species of arsenic in human tissue. *Bull Environ Contam Toxicol* [Internet]. 1983 Sep [cited 2024 Dec 28]; 31(3):267-70. Available from: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF01608697>

54. Goering PL, Aposhian HV, Mass MJ, Cebrián M, Beck BD, Waalkes MP. The enigma of arsenic carcinogenesis: role of metabolism. *Toxicological Sciences* [Internet]. 1999 May 1 [cited 2024 Dec 28];49(1):5-14. Available from: <https://dx.doi.org/10.1093/toxsci/49.1.5>
55. Yamato N. Concentrations and chemical species of arsenic in human urine and hair. *Bull Environ Contam Toxicol* [Internet]. 1988 May [cited 2024 Dec 28]; 40(5):633-40. Available from: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF01697507>
56. Statista - The Statistics Portal for Market Data, Market Research and Market Studies [Internet]. [cited 2024 Dec 28]. Available from: <https://www.statista.com/>
57. Choi H Bin, Ryu JS, Shin WJ, Vigier N. The impact of anthropogenic inputs on lithium content in river and tap water. *Nat Commun.* 2019 Dec 1;10(1).
58. Bibienne T, Magnan JF, Rupp A, Laroche N. From Mine to Mind and Mobiles: Society's Increasing Dependence on Lithium. *Elements*. 2020; 16(4):265-70.
59. Danielik V, Fellner P. Content of Sodium and Lithium in Aluminium in Equilibrium with Cryolite Melts Experimental Data and Thermodynamic Model. *Chem Papers*. 1998; 52(4):195-8.
60. Kabata-Pendias A. Trace elements in soils and plants: Fourth edition. *Trace Elements in Soils and Plants, Fourth Edition* [Internet]. 2010 Jan 1 [cited 2024 Dec 28]; 1-520. Available from: <https://www.taylorfrancis.com/books/mono/10.1201/b10158/trace-elements-soils-plants-alina-kabata-pendias>
61. Aral H, Vecchio-Sadus A. Toxicity of lithium to humans and the environment--a literature review. *Ecotoxicol Environ Saf* [Internet]. 2008 Jul [cited 2024 Dec 28]; 70(3):349-56. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/18456327/>
62. Aral H, Vecchio-Sadus A. Lithium: Environmental Pollution and Health Effects. *Encyclopedia of Environmental Health, Volume 1-5*. 2011 Jan 1; 3:V3-499-V3-508.
63. Robinson BH, Yalamanchali R, Reiser R, Dickinson NM. Lithium as an emerging environmental contaminant: Mobility in the soil-plant system. *Chemosphere* [Internet]. 2018 Apr 1 [cited 2024 Dec 28]; 197:1-6. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/29324285/>
64. Anderson MA, Bertsch PM, Miller WP. The distribution of lithium in selected soils and surface waters of the southeastern USA. *Applied Geochemistry* [Internet]. 1988 Jan 1 [cited 2024 Dec 28]; 3(2):205-12. Available from: <https://eurekamag.com/research/001/970/001970282.php>
65. Kszos LA, Stewart AJ. Review of Lithium in the Aquatic Environ-

- ment: Distribution in the United States, Toxicity and Case Example of Groundwater Contamination. *Ecotoxicology* [Internet]. 2003 Oct [cited 2024 Dec 28]; 12(5):439-47. Available from: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1026112507664>
66. Mohr SH, Mudd GM, Giurco D. Lithium resources and production: Critical assessment and global projections. *Minerals*. 2012 Mar 19; 2(1):65-84.
67. Bolan N, Hoang SA, Tanveer M, Wang L, Bolan S, Sooriyakumar P, et al. From mine to mind and mobiles – Lithium contamination and its risk management. *Environmental Pollution*. 2021 Dec 1; 290:118067.
68. Robinson BH, Yalamanchali R, Reiser R, Dickinson NM. Lithium as an emerging environmental contaminant: Mobility in the soil-plant system. *Chemosphere*. 2018 Apr 1; 197:1-6.
69. Kavanagh L, Keohane J, Cabellos GG, Lloyd A, Cleary J. Induced Plant Accumulation of Lithium. *Geosciences* 2018, Vol 8, Page 56 [Internet]. 2018 Feb 6 [cited 2024 Dec 28]; 8(2):56. Available from: <https://www.mdpi.com/2076-3263/8/2/56/htm>
70. Bernardes AM, Espinosa DCR, Tenório JAS. Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. *J Power Sources*. 2004 May 3; 130(1-2):291-8.
71. Li L, Ge J, Chen R, Wu F, Chen S, Zhang X. Environmental friendly leaching reagent for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries. *Waste Management*. 2010 Dec 1; 30(12):2615-21.
72. Dai S, Zhao L, Peng S, Chou CL, Wang X, Zhang Y, et al. Abundances and distribution of minerals and elements in high-alumina coal fly ash from the Jungar Power Plant, Inner Mongolia, China. *Int J Coal Geol*. 2010 Apr 1; 81(4):320-32.
73. Chalvatzaki E, Aleksandropoulou V, Lazaridis M. A case study of landfill workers exposure and dose to particulate matter-bound metals. *Water Air Soil Pollut*. 2014 Jan; 225(1).
74. Angino EE, Cannon HL, Hambidge KM, Voors AW. Lithium, Geochemistry and the Environment. Washington D C. 1974; 36.
75. Gough LP, Shacklette HT, Case AA. Element concentrations toxic to plants, animals, and man. *Bulletin* [Internet]. 1979 [cited 2024 Dec 28]; Available from: <https://pubs.usgs.gov/publication/b1466>
76. Ammari TG, Al-Zu'bi Y, Abu-Baker S, Dababneh B, Gnemat W, Tahboub A. The occurrence of lithium in the environment of the Jordan Valley and its transfer into the food chain. *Environ Geochem Health*. 2011 Oct; 33(5):427-37.
77. Buendía-Valverde M de la L, Gómez-Merino FC, Fernández-Pavía YL, Mateos-Nava RA, Trejo-Téllez LI. Lithium: An Element with Potential for Biostimulation and Biofortification Approaches in Plants. *Horti-*

- culturae 2024, Vol 10, Page 1022 [Internet]. 2024 Sep 26 [cited 2024 Dec 28]; 10(10):1022. Available from: <https://www.mdpi.com/2311-7524/10/10/1022/htm>
- 78. Sievers ML, Cannon HL. Disease patterns of Pima Indians of the Gila River Indian Reservation of Arizona in relation to the geochemical environment. *Trace Subst Environ Health.* 1975; 7.
  - 79. Wallace A, Romney EM, Cha JW, Chaudhry FM. Lithium toxicity in plants. *Commun Soil Sci Plant Anal* [Internet]. 1977 Jan 1; 8(9):773-80. Available from: <https://doi.org/10.1080/00103627709366772>
  - 80. Porter TA, Bernot MJ. Effects of Lithium on Sediment Microbial Activity. *Journal of Young.* 2010.
  - 81. Shakoor N, Adeel M, Ahmad MA, Hussain M, Azeem I, Zain M, et al. Environment relevant concentrations of lithium influence soybean development via metabolic reprogramming. *J Hazard Mater.* 2023 Jan 5; 441.
  - 82. Allagui M, Hfaiedh N, Croute F, Guermazi F, Vincent C, Soleilhavoup JP, et al. [Side effects of low serum lithium concentrations on renal, thyroid, and sexual functions in male and female rats]. *C R Biol.* 2005 Jan 1; 328:900-11.
  - 83. Thibon F, Weppe L, Vigier N, Churlaud C, Lacoue-Labarthe T, Metian M, et al. Large-scale survey of lithium concentrations in marine organisms. *Science of The Total Environment.* 2021 Jan 10; 751:141453.
  - 84. Shakoor N, Adeel M, Ahmad MA, Zain M, Waheed U, Javaid RA, et al. Reimagining safe lithium applications in the living environment and its impacts on human, animal, and plant system. *Environmental Science and Ecotechnology.* 2023 Jul 1; 15:100252.
  - 85. McKnight RF, Adida M, Budge K, Stockton S, Goodwin GM, Geddes JR. Lithium toxicity profile: a systematic review and meta-analysis. *Lancet* [Internet]. 2012 [cited 2024 Dec 28]; 379(9817):721-8. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/22265699/>
  - 86. Howe PD. A review of Boron effects in the environment. *Biol Trace Elem Res* [Internet]. 1998 Dec 5 [cited 2024 Dec 28]; 66(1-3):153-66. Available from: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02783135>
  - 87. Bolan S, Wijesekara H, Amarasiri D, Zhang T, Ragályi P, Brdar-Jokanović M, et al. Boron contamination and its risk management in terrestrial and aquatic environmental settings. *Science of The Total Environment.* 2023 Oct 10; 894:164744.
  - 88. Degryse F. Boron fertilizers: Use, challenges and the benefit of slow-release sources – a review. *Journal of Boron* [Internet]. 2017 Dec 30 [cited 2024 Dec 28]; 2(3):111-22. Available from: <https://dergipark.org.tr/en/pub/boron/issue/33625/373087>
  - 89. Gmélinc K, Németh K, Martin U, Eby N, Varga Z. Boron concentrations

- of volcanic fields in different geotectonic settings. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 2007 Jan 1; 159(1-3):70-84.
90. Özdemir M, Kipçak İ. Recovery of boron from borax sludge of boron industry. *Miner Eng*. 2010 Aug 1; 23(9):685-90.
91. Eisler R. Boron Hazards to Fish, Wildlife, and Invertebrates: A Synoptic Review. *Contaminant Hazard Reviews*. 1990.
92. Butterwick L, de Oude N, Raymond K. Safety assessment of boron in aquatic and terrestrial environments. *Ecotoxicol Environ Saf [Internet]*. 1989 [cited 2024 Dec 28]; 17(3):339-71. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/2743923/>
93. Parks JL, Edwards M. Boron in the Environment. *Crit Rev Environ Sci Technol [Internet]*. 2005 [cited 2024 Dec 28];35(2):81–114. Available from: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10643380590900200>
94. Brady JE., Humiston GE. General chemistry : principles and structure. 1978 [cited 2024 Dec 28]; 786. Available from: [https://books.google.com/books/about/General\\_Chemistry.html?id=yYj2Wnlof6IC](https://books.google.com/books/about/General_Chemistry.html?id=yYj2Wnlof6IC)
95. Power PP, Woods WG. The chemistry of boron and its speciation in plants. *Plant and Soil* 1997 193:1 [Internet]. 1997 [cited 2024 Dec 28]; 193(1):1-13. Available from: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1004231922434>
96. Holleman AF, Wiberg E, Wiberg N, Brewer W. M. L Eagleson, translators. *Textbook of Inorganic Chemistry*. 2001.
97. Paliewicz C, Sirbescu ML, Sulatycky T, Van Hees E. Environmentally Hazardous Boron in Gold Mine Tailings, Timmins, Ontario, Canada. *Mine Water Environ*. 2014 Nov 8; 34.
98. Argust P. Distribution of Boron in the environment. *Biol Trace Elem Res*. 1998; 66(1-3):131-43.
99. Kot FS. Boron sources, speciation and its potential impact on health. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 2008 8:1 [Internet]. 2008 Aug 15 [cited 2024 Dec 28]; 8(1):3-28. Available from: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11157-008-9140-0>
100. Evans CM, Sparks DL. On the chemistry and mineralogy of boron in pure and in mixed systems: A review. *Commun Soil Sci Plant Anal [Internet]*. 1983 Aug 1 [cited 2024 Dec 28]; 14(9):827-46. Available from: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00103628309367412>
101. Dell B, Huang L. Physiological response of plants to low boron. *Plant and Soil* 1997 193:1 [Internet]. 1997 [cited 2024 Dec 28]; 193(1):103-20. Available from: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1004264009230>
102. Nable RO, Bañuelos GS, Paull JG. Boron toxicity. *Plant and Soil* 1997 193:1 [Internet]. 1997 [cited 2024 Dec 28]; 193(1):181-98. Available

- from: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1004272227886>
- 103. Ferreyra RE, Aljaro AU, Ruiz RS, Rojas LP, Oster JD. Behavior of 42 crop species grown in saline soils with high boron concentrations. *Agric Water Manag.* 1997 Aug 1; 34(2):111-24.
  - 104. Henry R. Tala. Technical summary of information available on the bio-accumulation of arsenic in aquatic 1026 organisms. [Internet]. Office of Science and Technology Office of Water, U.S. Environmental Protection Agency, 1027 Washington, DC, pp. 42; 2003 [cited 2024 Dec 28]. Available from: <https://www.iso.org/standard/14534.html>
  - 105. Sairanen M, Rinne M. Dust emission from crushing of hard rock aggregates. *Atmos Pollut Res.* 2019 Mar 1; 10(2):656-64.
  - 106. Colinet J, Rider J, Listak JM, Organiscak JA, Wolfe AL. Best practices for dust control in coal mining. *Information Circular 9517.* 2010 Jan 1;
  - 107. Hazard prevention and control in the work environment: Airborne dust [Internet]. [cited 2024 Dec 28]. Available from: <https://www.who.int/publications/i/item/WHO-SDE-OEH-99-14>
  - 108. Gautam S, Patra AK, Sahu SP, Hitch M. Particulate matter pollution in opencast coal mining areas: a threat to human health and environment. *Int J Min Reclam Environ* [Internet]. 2018 Feb 17 [cited 2024 Dec 28]; 32(2):75-92. Available from: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/17480930.2016.1218110>
  - 109. US EPA OO of AQP and S. Chapter 13: Miscellaneous Sources, AP 42, Fifth Edition, Volume I.
  - 110. Hinds WC, Zhu Y. *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*, 3rd Edition | | Wiley. 2022 [cited 2024 Dec 28]; 448. Available from: <https://www.wiley.com/en-be/Aerosol+Technology%3A+Properties%2C+Behavior%2C+and+Measurement+of+Airborne+Particles%2C+3rd+Edition-p-9781119494041>.
  - 111. Cattle SR, Hemi K, Pearson GL, Sanderson T. Distinguishing and characterising point-source mining dust and diffuse-source dust deposits in a semi-arid district of eastern Australia. *Aeolian Res.* 2012 Oct; 6:21-9.
  - 112. Richardson C, Rutherford S, Agranovski I. Characterization of particulate emissions from Australian open-cut coal mines: Toward improved emission estimates. *J Air Waste Manag Assoc* [Internet]. 2018 Jun 3 [cited 2024 Dec 28]; 68(6):598-607. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/29309263/>
  - 113. Trechera P, Moreno T, Córdoba P, Moreno N, Zhuang X, Li B, et al. Mineralogy, geochemistry and toxicity of size-segregated respirable deposited dust in underground coal mines. *J Hazard Mater.* 2020 Nov 15; 399:122935.

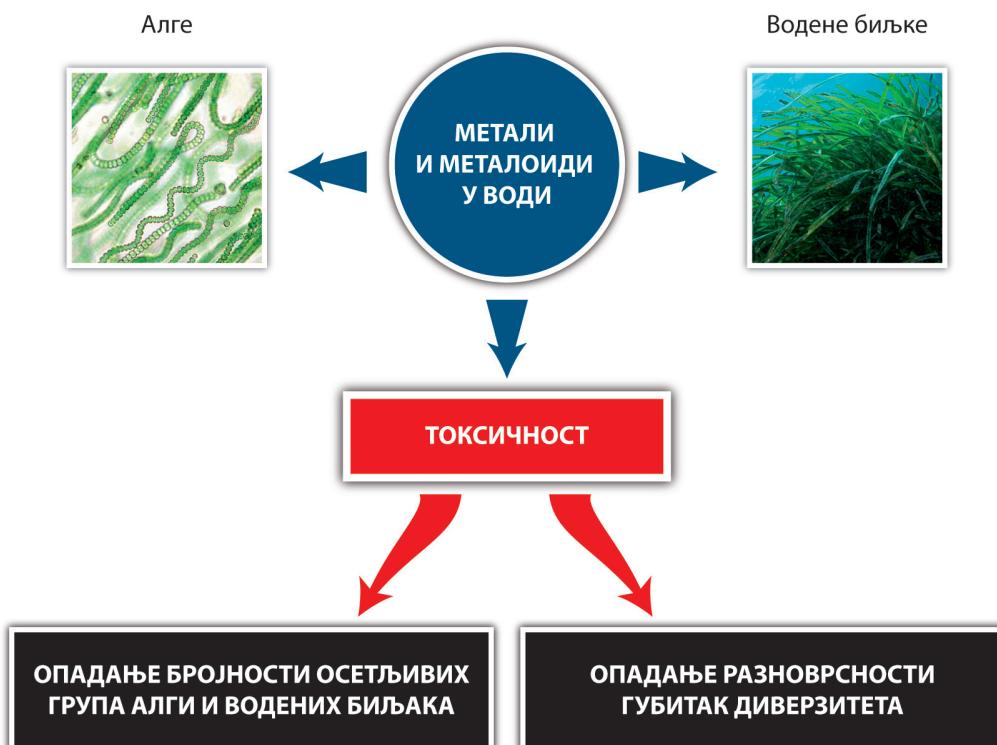
114. Paluchamy B, Mishra DP, Panigrahi DC. Airborne respirable dust in fully mechanised underground metalliferous mines – Generation, health impacts and control measures for cleaner production. *J Clean Prod.* 2021 May 10; 296:126524.
115. Lyon, France. IARC: DIESEL ENGINE EXHAUST CARCINOGENIC. 2012 [cited 2024 Dec 28]; Available from: [http://terrance.who.int/media-centre/audio/press\\_briefings/](http://terrance.who.int/media-centre/audio/press_briefings/)
116. Saarikoski S, Teinilä K, Timonen H, Aurela M, Laaksovirta T, Reyes F, et al. Particulate matter characteristics, dynamics, and sources in an underground mine. *Aerosol Science and Technology*. 2018 Jan 2; 52(1):114-22.
117. McDonald JD, Zielinska B, Sagebiel JC, McDaniel MR, Mousset-Jones P. Source Apportionment of Airborne Fine Particulate Matter in an Underground Mine. *J Air Waste Manage Assoc* [Internet]. 2003 Apr 1; 53(4):386-95. Available from: <https://doi.org/10.1080/10473289.2003.10466178>
118. Petavratzi E, Kingman S, Lowndes I. Particulates from mining operations: A review of sources, effects and regulations. *Miner Eng.* 2005; 18(12):1183-99.
119. Standardization EC for. Workplace atmospheres – Sizefraction definitions for measurement of airborne particles. British standard [Internet]. 1993 [cited 2024 Dec 28];(481):1–15. Available from: <https://www.en-standard.eu/bs-en-481-1993-workplace-atmospheres-size-fraction-definitions-for-measurement-of-airborne-particles/>
120. Meyer C, Du Plessis J, Oberholzer J. Handbook to reduce the exposure of workers to dust. [Internet]. 1996 [cited 2024 Dec 28]. Available from: <http://hdl.handle.net/10204/1351>
121. Environmental A, Division GBritainM. The Environmental Effects of Dust from Surface Mineral Workings: Technical report [Internet]. H.M. Stationery Office; 1996. Available from: <https://books.google.rs/books?id=mILLSAACAAJ>
122. Balkau F. Pollution prevention and abatement guidelines for the mining industry. UNEP IE/paC, 2nd Draft, paris. 1993.
123. Congress. TU. Hazards at work : TUC guide to health and safety. London: Trade Union Congress; 2001.
124. Executive S. Health and Safety Executive Dust in the workplace General principles of protection Guidance Note EH44 (Fourth edition) HSE Books.
125. Hazard prevention and control in the work environment: Airborne dust [Internet]. [cited 2024 Dec 28]. Available from: <https://www.who.int/publications/i/item/WHO-SDE-OEH-99-14>
126. Duarte J, Castelo Branco J, Rodrigues F, Vaz M, Santos Baptista J.

Occupational Exposure to Mineral Dust in Mining and Earthmoving Works: A Scoping Review. Safety 2022, Vol 8, Page 9 [Internet]. 2022 Jan 30 [cited 2024 Dec 28]; 8(1):9. Available from: <https://www.mdpi.com/2313-576X/8/1/9/htm>

• Поглавље 3

## Утицај повишених концентрација литијума, арсена и бора на алге и водене биљке

- Литијум, бор и арсен имају различите ефекте на алге и водене биљке.
- Ниске концентрације литијума могу деловати стимулативно на алге и водене биљке.
- Арсен на алге и водене биљке делује токсично.
- Бор је у ниским дозама неопходан за раст и развој алги, али у већим концентрацијама је изузетно токсичан.
- Повећане концентрације сва три елемента негативно утичу на разноликост и богатство врста, као и на број јединки у популацији.
- Континуирани мониторинг потенцијално угрожених водених екосистема мора бити обавезан.



## Увод

Литијум, арсен и бор имају различите утицаје на алге и водене биљке, а ти утицаји могу варирати у зависности од концентрације метала, врсте алги и екосистема. Нажалост, постоји веома мали број истраживања о утицају ових елемената на раст и развој алги и водених биљака.

### Преглед утицаја литијума, арсена и бора на алге

#### Литијум

Литијум је елемент који је нашао широку примену у склађиштењу електричне енергије (литијумске батерије), у војној и ваздухопловној индустрији, где улази у састав легура, у индустрији стакла и керамике, али и у медицини, где улази у састав антидепресива. Последњих година расте потражња за литијумом првенствено због литијумских батерија које се масовно користе у аутомобилској индустрији, што је утицало на повећану производњу литијума. Отпад који садржи литијум представља велику опасност за животну средину. Литијум се изузетно добро растворава у води, често формирајући слободне катјоне са малим наелектрисањем. Концентрације литијума варирају у природним водама, а у незагађеним водним телима јавља се у траговима, односно сматра се ретким елементом. Концентрација литијума у површинским водама се креће од 0,5 до 91 µg/L, у подземним водама од 0,05 до 150 µg/L, а у морској води од 170 до 190 µg/L (1).

Литијум се не сматра есенцијалним елементом у расту и развоју биљака, али нека истраживања су открила његову корисну улогу у биљкама. Због физичко-хемијских сличности између литијума, натријума, калијума и калцијума, транспортни системи биљака лако преузимају ове елементе (1).

У ниским концентрацијама литијум може имати стимулативан ефекат, а у већим концентрацијама инхибиторан – токсичан. Као и већина других токсичних супстанци, повећане концентрације литијума смањују диверзитет алги у воденим екосистемима.

Утицај литијума на водене биљке, механизам апсорпције/акумулације и негативне последице нису довољно познати. До сада је једна студија истраживала утицај повећане концентрације литијума на врсту *Salvinia natans*. Према резултатима ове студије, *Salvinia natans* има потенцијал да акумулира литијум из водене средине, при чему излагање високим концентрацијама литијума код биљака узрокује смањење садржаја калијума и фотосинтетских пигмената (1, 21).

## Бор

Бор је металоид и есенцијални микронутријент неопходан за раст и развој васкуларних биљака, маринских, силикатних, флагелатних алги и цијанобактерија, јер учествује у одржавању ћелијске структуре и функције (2). Бор је елемент који се широко користи у различитим индустријама и доприноси загађењу воде широм света. О токсичности бора и његовом утицају на водени свет постоји врло мало научних података. Истраживања су показала да повећане концентрације бора у води негативно утичу на фотосинтезу и раст испитиваних водених биљака (3).

Концентрације бора у ненарушеним природним површинским водама не би требало да прелазе  $0,1 \text{ mg/L}$  али рударење и експлоатација руда могу да доведу до значајног повећања концентрације бора у неким површинским водама (4). Бор се веома добро растворава у води, па се примећује повећање његове концентрације у водним телима широм планете (5).

Велики број врста алги има ниску границу толеранције на токсичност бора (6). Као резултат тога, високе концентрације бора у води спречавају развој осетљивих врста фитопланктона (микроалги), што има за последицу смањење њиховог диверзитета.

Хемијска једињења која у себи садрже бор акумулирају се у фитопланкtonу и тако улазе у ланац исхране. На пример, фитопланктоном се храни зоопланктон, а зоопланктоном рибе, рибама се хране друге крупније рибе или птице, сисари, као и човек. Путем биомагнификације (повећања концентрације опасних једињења на вишим нивоима ланаца исхране) у телу животиња и људи бор се може акумулирати у далеко вишим

концентрацијама и представљати озбиљну претњу по њихово здравље (7).

Изузев једног податка да у повишеним концентрацијама бор узрокује фото-оксидативни стрес и негативно утиче на раст код представника макроскопских алги рода *Chara* (14), ни ефекти арсена и литијума на пршљенчице нису познати.

Висок капацитет акумулације резидуа бора из контаминиране водене средине показан је код флотантне врсте *Lemna gibba*, а као хиперакумулатори овог елемента препознате су бројне емерзне водене биљке. Субмерзна врста *Myriophyllum elatinoides* такође је потенцијални хиперакумулатор овог елемента. Истраживање је показало да бор оштећује ћелије *Myriophyllum elatinoidesa*, а циљне органеле су хлоропласти у ћелијама листа, митохондрије у ћелијама стабла и корена и једра у ћелијама корена. Излагање чак и ниским концентрацијама бора, код врста *Salvinia natans* и *Lemna minor* узрокује снижену стопу раста и редукцију фотосинтетског капацитета биљака (27, 28, 29).

## Арсен

Изузетно мало података има о утицају арсена на алге. Из доступне литературе до сада су резултати истраживања показали да је арсен веома токсичан за алге. У повећаним концентрацијама, арсен негативно утиче на процес фотосинтезе, што има за последицу смањење раста и умножавања алги. Као и остали елементи, арсен у воденим екосистемима смањује диверзитет, фаворизујући толерантније врсте.

Врсте субмерзних биљака *Hidrilla verticillata*, *Ceratophyllum demersum* и *Potamogeton malaianus* тестиране су као биоакумулатори арсена из воде и све три врсте су биле способне да апсорбују арсен. Најефикаснија је била *Hidrilla verticillata*, а код свих врста је у односу на контролне групе забележена и драстично смањена биомаса. Флотантне водене биљке *E. crassipes* и *P. stratiotes* такође имају способност биоакумулације различитих форми арсена из воде (21, 26).

## Литература

1. Török AI, Moldovan A, Kovacs E, Cadar O, Becze A, Levei EA, et al. Lithium Accumulation in *Salvinia natans* Free-Floating Aquatic Plant. Materials. 2022 Jan; 15(20):7243.
2. Brown PH, Bellaloui N, Wimmer MA, Bassil ES, Ruiz J, Hu H, et al. Boron in Plant Biology. Plant Biology. 2002; 4(2):205-23.
3. Cui R, Kwak JI, An YJ. Understanding boron toxicity in aquatic plants (*Salvinia natans* and *Lemna minor*) in the presence and absence of EDTA. Aquatic Toxicology. 2024 Apr; 269:106886.
4. Nable RO, Bañuelos GS, Paull JG. Boron toxicity. Plant and Soil. 1997 Jun 1; 193(1):181-98.
5. Rees R, Robinson BH, Menon M, Lehmann E, Günthardt-Goerg MS, Schulin R. Boron accumulation and toxicity in hybrid poplar (*Populus nigra* × *euramericana*). Environ Sci Technol. 2011 Dec 15; 45(24):10538-43.
6. Çelik K, Öz F. Phytoplankton Community of a Boron Mine Waste Storage Reservoir. Journal of Limnology and Freshwater Fisheries Research. 2021 Apr 29; 7(1):61-8.
7. Oberholster PJ, Myburgh JG, Ashton PJ, Botha AM. Responses of phytoplankton upon exposure to a mixture of acid mine drainage and high levels of nutrient pollution in Lake Loskop, South Africa. Ecotoxicology and Environmental Safety. 2010 Mar 1; 73(3):326-35.
8. Clabeaux BL, Navarro DAG, Aga DS, Bisson MA. Cd Tolerance and Accumulation in the Aquatic Macrophyte, *Chara australis*: Potential Use for Charophytes in Phytoremediation. Environ Sci Technol. 2011 Jun 15; 45(12):5332-8.
9. Sooksawat N, Meetam M, Kruatrachue M, Pokethitiyook P, Nathalang K. Phytoremediation potential of charophytes: Bioaccumulation and toxicity studies of cadmium, lead and zinc. Journal of Environmental Sciences. 2013 Mar; 25(3):596-604.
10. Herbst A, Patzelt L, Schoebe S, Schubert H, Von Tümpeling W. Bioremediation approach using charophytes – preliminary laboratory and field studies of mine drainage water from the Mansfeld Region, Germany. Environ Sci Pollut Res. 2019 Dec; 26(34):34983-92.
11. Herbst A, Ranawakage V, Asaeda T, Schubert H. Immediate response of *Chara braunii* exposed to zinc and hydrogen peroxide. Phycological Research. 2022 Jan; 70(1):57-65.
12. Kalin-Seidenfaden M, Wheeler WN, editors. Mine Wastes and Water, Ecological Engineering and Metals Extraction: Sustainability and Circular Economy [Internet]. Cham: Springer International Publishing; 2022 [cited 2024 Nov 13]. Available from: <https://link.springer.com>.

- com/10.1007/978-3-030-84651-0
- 13. Napiórkowska-Krzelbietke A, Skrzypczak AR. A new charophyte habitat with a stabilized good ecological potential of mine water. *Sci Rep.* 2021 Jul 15; 11(1):14564. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-93827-z>.
  - 14. Lambert SJ, Davy AJ. Water quality as a threat to aquatic plants: discriminating between the effects of nitrate, phosphate, boron and heavy metals on charophytes. *New Phytologist.* 2011; 189(4):1051-9.
  - 15. Scheffer M, Hosper SH, Meijer ML, Moss B, Jeppesen E. Alternative equilibria in shallow lakes. *Trends in Ecology & Evolution.* 1993 Aug 1; 8(8):275-9.
  - 16. Jeppesen E, Søndergaard M, Søndergaard M, Christoffersen K, editors. *The Structuring Role of Submerged Macrophytes in Lakes* [Internet]. New York, NY: Springer; 1998 [cited 2024 Dec 17]. (Caldwell MM, Heldmaier G, Lange OL, Mooney HA, Schulze ED, Sommer U, editors. *Ecological Studies*; vol. 131). Available from: <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4612-0695-8>
  - 17. Hilt S, Brothers S, Jeppesen E, Veraart AJ, Kosten S. Translating Regime Shifts in Shallow Lakes into Changes in Ecosystem Functions and Services. *BioScience.* 2017 Oct 1; 67(10):928-36.
  - 18. Poikane S, Portielje R, Denys L, Elferts D, Kelly M, Kolada A, et al. Macrophyte assessment in European lakes: Diverse approaches but convergent views of 'good' ecological status. *Ecological Indicators.* 2018 Nov 1; 94:185-97.
  - 19. Ferreira RCF. A Comparative Study of the Sensitivity of Selected Aquatic Plants to Mining Effluents. *Limnetica.* 2002 Jun 15; 21(1):129-34.
  - 20. Anishchenko OV, Tolomeev AP, Ivanova EA, Drobotov AV, Kolmakova AA, Zuev IV, et al. Accumulation of elements by submerged (*Stuckenia pectinata* (L.) Börner) and emergent (*Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud.) macrophytes under different salinity levels. *Plant Physiology and Biochemistry.* 2020 Sep 1; 154:328-40.
  - 21. Ali S, Abbas Z, Rizwan M, Zaheer IE, Yavaş İ, Ünay A, et al. Application of Floating Aquatic Plants in Phytoremediation of Heavy Metals Polluted Water: A Review. *Sustainability.* 2020 Jan; 12(5):1927.
  - 22. Pan Y, Xiong G, Zhou F, Li X, Zhang X, Zhang J. Absorption of three different forms of arsenic in water by three aquatic plants and their bioremediation potential. *Materials Express.* 2022 Aug 1; 12(8):1116-25.
  - 23. Basallote MD, Zarco V, Macías F, Cánovas CR, Hidalgo PJ. Metal bioaccumulation in spontaneously grown aquatic macrophytes in Fe-rich substrates of a passive treatment plant for acid mine drainage. *Journal of Environmental Management.* 2023 Nov 1; 345:118495.

24. Ceschin S, Bellini A, Scalici M. Aquatic plants and ecotoxicological assessment in freshwater ecosystems: a review. Environ Sci Pollut Res. 2021 Feb; 28(5):4975-88.
25. Di Marzio WD, Sáenz ME, Martinez RS. Ecotoxicity, Oxidative Stress and Phytoremediation of Nickel on Aquatic Plants. In: Lithium and Nickel Contamination in Plants and the Environment [Internet]. WORLD SCIENTIFIC; 2023 [cited 2024 Nov 13]. p. 185–218. (World Scientific Series on Advances in Environmental Pollution Management; vol. Volume 1). Available from: [https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/9789811283123\\_0008](https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/9789811283123_0008)
26. Wang H, Cui S, Ma L, Wang Z, Wang H. Variations of arsenic forms and the role of arsenate reductase in three hydrophytes exposed to different arsenic species. Ecotoxicology and Environmental Safety. 2021 Sep 15; 221:112415.
27. Xia J, Hua T, Xue Y, Zhao L, Sun H, Liu C. *Myriophyllum elatinoides*: A potential candidate for the phytoremediation of water with low level boron contamination. Journal of Hazardous Materials. 2021 Jan 5; 401:123333.
28. Sasmaz M, Senel GU, Obek E. Boron Bioaccumulation by the Dominant Macrophytes Grown in Various Discharge Water Environments. Bull Environ Contam Toxicol. 2021 Jun; 106(6):1050-8.

- Поглавље 4

## Утицај литијума, арсена, бора и честичних материја ( $PM_{2,5}$ ; $PM_{10}$ ) на лишаје

- Разноврсност и екофизиологија лишаја међу најбољим су биолошким индикаторима квалитета ваздуха у природним срединама, као и у срединама измењеним антропогеним деловањем.
- Лишаји су посебно осетљиви на присуство азотних и сумпорних оксида у ваздуху, али и других физичко-хемијских супстанци.
- Иако релативно оскудна, истраживања односа и утицаја арсена (As), бора (B), литијума (Li) и „честичних материја“ ( $PM_{2,5}$ ) на лишаје говоре о негативном утицају ових хемијских елемената на њихов виталитет и, последично, о смањењу диверзитета лишаја.

### Увод

Лишаји су заједница два различита организма – алге (фотобионт) и гљиве (микобионт). Корист од ове симбиозе имају оба члана, јер се међусобно функционално допуњују и омогућују опстанак један другом. Алга обавља фотосинтезу и снабдева гљиву органским материјама потребним за њен живот, док гљива помоћу хифа упија из подлоге воду са минералним солима обезбеђујући елементе за фотосинтезу алге, али и стварајући влажну средину која је неопходна за опстанак алге. Размена материја између алге и гљиве обавља се преко њихових ћелијских зидова. Гљива је есенцијални део и градитељ лишаја, јер чини највећи део биомасе лишаја.

Тело (талус) лишаја не личи ни на гљиву, ни на алгу. Основни типови лишајског талуса могу бити: корасти (крустозни), листасти (фолиозни), жбунасти (фрутикозни). У односу на подлогу (супстрат) на којој се налазе, ови организми категоришу се као саксиколни, када се налазе на површини камена или стене, или ендолитни, када залазе у унутрашњост камена. Териколни лишаји налазе се на површини земљишта а лигниколни на дрвена-

стој подлози. Кортиколни лишаји насељавају кору стабла дрвеће врсте. Лешаји који се налазе на подлози органске природе бољи су биолошки индикатори квалитета ваздуха (животне средине) него они лишаји који насељавају неорганску подлогу и у том смислу најбољи индикатори су кортиколни лишаји.

### **УТИЦАЈ ЛИТИЈУМА, АРСЕНА, БОРА И ЧЕСТИЧНИХ МАТЕРИЈА ( $PM_{2,5}$ ; $PM_{10}$ ) НА ЛИШАЈЕ**



Лишаји су веома осетљиви на промене квалитета ваздуха. Њихова осетљивост на промене квалитета ваздуха примећена је још 1866. године (1). Тада је први пут запажена особина лишаја да реагују на штетне састојке у ваздуху и то је приписано утицају фабричког дима. Примећено је да је потпуни нестанак лишаја из Луксембуршког парка у Паризу у корелацији са повећаном употребом угља, уместо дрвета, за загревање до мађинстава.

Примећено је, такође, да су лишаји потпуно нестали или се знатно променио њихов састав 1970-тих и 1980-их година на подручјима која се одликују смањеним квалитетом ваздуха. После тога, научно заснованим истраживањем доведена је у везу загађеност ваздуха са саставом лишаја (2), па су формиране скале осетљивости/отпорности лишаја на смањење квалитета (загађење) ваздуха.

За разлику од других организама, лишаји немају заштитни површински слој на свом талусу (телу), што их чини изузетно осетљивим на загађење и одличним показатељима квалитета ваздуха јер загађујуће материје несметано продиру у талус. Лишаји се хране усвајајући хранљиве супстанце из ваздуха, тј. водене паре. Ниво метаболизма лишаја повећава се када се налазе у хидратисаном (влажном) стању, па су тада осетљивији него када су суви. Хидратисано стање најчешће је у време када падавине „испирају“ из ваздуха штетне материје и доносе их до талуса лишаја. Лишаји немају могућност да одбаце поједине делове свога тела као што биљке одбацују листове и да се на тај начин ослободе акумулираних штетних супстанци. Накупљање оваквих супстанци у талусу лишаја поспешено је чињеницом да лишаји немају могућност њиховог излучивања/ослобађања, и оно што једном усвоје (па и штетне супстанце) остаје трајно у њиховом телу. Важна особина је и да су лишаји активни (животно, метаболички) током читаве године и веома споро расту. Стога негативни утицаји штетних материја не могу бити брзо санирани, па их је могуће пратити током дужег временског периода (3).

Нису све врсте лишаја подједнако осетљиве на загађење ваздуха. Тolerантније (отпорније) врсте лишаја одликује мала површина талуса и релативно израженија брзина раста. Што је површина талуса лишаја већа у односу на његову запремину,

лишај је осетљивији на загађење. Што се тиче типа талуса, лишајске врсте жбунастог типа талуса које имају велику површину изложену спољним утицајима осетљивије су и по правилу прве нестају из загађене средине, потом лишајске врсте листастог типа талуса, док су лишаји корастог типа талуса најотпорнији (3).

Лишаји нису само најбољи биолошки показатељи присуства оксида сумпора ( $SO_x$ ), оксида азота ( $NO_x$ ) и оксида угљеника ( $CO_x$ ) у ваздуху већ и негативног дејства тешких метала (4) и других хемијских елемената за које је познато да имају штетне ефекте на друге врсте организама. Резултати истраживања утицаја елемената у траговима на лишаје спроведеног у Холандији (5) говоре у прилог хипотези да је тај утицај релативно мали. Само хемијски елемент антимон (Sb) има значајно негативан утицај на бројност неколико врста лишаја. Закључено је да лишаји могу да се користе у студијама загађења ваздуха, тј. животне средине, као организми акумулатори, под условом да концентрација у талусу лишаја одражава концентрације које се налазе у ваздуху. Сличан закључак наводи се у и раду из 1995. године (6) за „елементе у траговима“: кобалт (Co), скандијум (Sc) и цинк (Zn). Што се тиче других елемената у траговима као што су литијум (Li), арсен (As) и бор (B), њихов утицај на лишаје релативно је оскудно документован. Ово се посебно односи на литијум за који не постоје литературни подаци о утицају на лишаје.

Резултати уноса/упијања и биотрансформације арсена у лишају *Hypogymnia physodes* (7) сугеришу да се код те врсте лишаја дешавају метаболичке и биохемијске трансформације и да постоје најмање две врсте детоксикације арсена – излучивање арсенита и метилација.

Ефект арсена на лишај *Xanthoria parietina* (8) показао је да и мале концентрације (0,01 ppm) арсена изазивају физиолошки стрес и код гљиве и код алге, што доводи до оштећења ћелијске мембрane, израженог у виду повећања електричне проводљивости воде у ћелији, што је и параметар на који третман арсена највише утиче. Веће концентрације (10 ppm) арсена узрокују значајно смањење ефикасности фотосинтезе лишаја и последично њихову смрт.

Екофизиолошки ефекти соли арсена на лишај *Ryxine cossoides* испитани су путем премештања („трансплантације“) из незагађене у средину загађену арсеном у експерименталним условима (9). Показало се да је већа концентрација арсената штетна за фотосинтезу лишаја због тога што су се и флуоресценција хлорофила и количина пигмената значајно смањили. Поред тога, високе концентрације арсена спречиле су активност ензима антиоксидативне одbrane.

Резултати истраживања физиолошких ефеката вишке хемијског елемента бора у лишају *Xanthoria parietina* (10) говоре о смањеној виталности лишаја, мерење као интензитет респираторне активности. С друге стране, садржај протеина и водоник пероксида ( $H_2O_2$ ), као и фотосинтеза и хлорофил, нису били промењени. Из оваквих резултата може се извести закључак да је гљива осетљивија на вишак бора од алге, а будући да она чини највећи део биомасе лишаја долази до нарушавања функционисања целог организма лишаја и његовог каснијег пропадања.

Гледано у целини, може се закључити да арсен и бор могу да утичу негативно на функционисање и преживљавање неких врста лишаја. Међутим, због малог броја истраживања, то су само „назнаке“ које указују на потребу детаљнијих и свеобухватнијих истраживања потенцијално штетних ефеката хемијских елемената у малим количинама, посебно литијума, арсена и бора као продуката антропогених активности експлоатације руда и других природних ресурса.

Осим „елемената у траговима“, квалитет ваздуха оптерећује и количина и концентрација честичних материја величине мање од 2,5 микрометара ( $\mu m$ ) ( $PM_{2,5}$ ) и 10  $\mu m$  ( $PM_{10}$ ). Испитивање односа количине и концентрације микрочестица  $PM_{2,5}$  у ваздуху урбаних подручја у Чилеу (11) према (индексу) разноврсности (диверзитета) лишаја показало је да се укупна разноврсност лишаја може користити као еколошки индикатор нивоа микрочестица  $PM_{2,5}$ . Конкретно, индекс диверзитета лишаја је у значајној обрнутој корелацији са нивоима  $PM_{2,5}$ , што значи да што је већа концентрација и количина честичних материја  $PM_{2,5}$  то је мањи индекс диверзитета лишаја. Готово исти резултати добијени су и у истраживању у Меделину, Колумбија (12), у коме је разматрано укупно 110 врста лишаја,

од којих су *Phaeophyscia chloantha* и *Physcia poncinsii* најчешће врсте. Богатство врста лишаја (и насељеност лишајима) и антропогени утицаји налазе се у обрнутој корелацији (односу) са концентрацијама честичних материја  $PM_{2,5}$ . То значи да што је већа покривеност (прекривеност) стабала лишајима и што је заједница лишаја разноврснија већи је и степен вероватноће да је количина и концентрација честичних материја  $PM_{2,5}$  у околном ваздуху мања. Степен разноврсности лишаја виши је на местима са бољим квалитетом ваздуха и микроокружења, што сугерише да се најосетљивије врсте лишаја могу наћи само у срединама са мањим степеном смањења квалитета ваздуха.

## Литература

1. Nylander W. Les lichens du Jardin du Luxembourg, B. Soc. Bot. Fr.-Lett., 13, 1866; 364-372.
2. Mayer W, Pfefferkorn-Dellali V, Tuerk R, Dullinger S, Mirtl M, Dirnboeck T. Significant decrease in epiphytic lichen diversity in a remote area in the European Alps, Austria. Basic and Applied Ecology, 2013; 14, 396-403.
3. Stamenković S. Indikacija aerozagađenja u urbanim centrima južne i jugoistočne Srbije korišćenjem lišajeva kao bioindikatora. Doktorska disertacija. Biološki fakultet. Beograd, 2002; 1-189.
4. Jiho Yang J, Oh S-O, Hur J-S. Lichen as Bioindicators: Assessing their Response to Heavy Metal Pollution in Their Native Ecosystem, Mycobiology. 2023;51(5): 343-353.
5. van Dobben HF, Wolterbeek HTh, Wamelink GWW, Ter Braak CJF. Relationship between epiphytic lichens, trace elements and gaseous atmospheric pollutants, Environmental Pollution. 2001; 112(2):163-169.
6. Sloof JE. Lichens as quantitative biomonitor for atmospheric trace-element deposition, using transplants, Atmospheric Environment. 1995; 29(1):11-20.
7. Mrak T, Šlejkovec Z, Jeran Z, Jaćimović R, Kastelec D. Uptake and biotransformation of arsenate in the lichen *Hypogymnia physodes* (L.) Nyl. Environmental Pollution. 2008; 151(2):300-07.
8. Pisani T, Munzi S, Paoli L, Baćkor M, Loppi S. Physiological effects of arsenic in the lichen *Xanthoria parietina* (L.) Th. Fr., Chemosphere. 2011; 82(7):963-69.
9. Bajpai R, Pandey AK, Deeba F, Upreti DK, Nayaka S, Pandey V. Physiological effects of arsenate on transplant thalli of the lichen *Pyxine*

- cocoas (Sw.). Nyl, Environmental Science and Pollution Research. 2012; 19:1494-502.
10. Pisani T, Munzi S, Paoli L, Backor M, Loppi S. Physiological effects of a geothermal element: boron excess in the epiphytic lichen *Xanthoria parietina* (L.) TH. FR, Chemosphere. 2009; 76(7):921-6.
  11. Varela Z, López G, Sánchez M, Yáñez M, Pérez C, Fernández JA, Matos P, Branquinho C, Aboal JR. Changes in epiphytic lichen diversity are associated with air particulate matter levels: The case study of urban areas in Chile, Ecological Indicators. 2018; 91:307-14.
  12. Correa-Ochoa M A, Vélez-Monsalve LC. & Saldarriaga-Molina JC. Spatial distribution of lichen communities and air pollution mapping in a tropical city: Medellín, Colombia. Revista de Biología Tropical. 2021; 69(3):1107-23.

• Поглавље 5

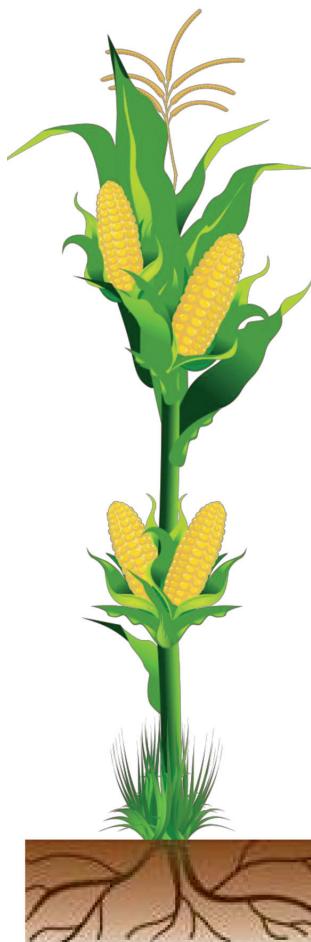
## Утицај повишених концентрација литијума, бора и арсена на биљке

- Метали су неразградиви па изузетно дugo опстају у загађеном земљишту. Не постоји нити једна техника за њихово брзо или потпуно уклањање са великих земљишних површина и из једном загађене природе.
- Биљке из земљишта и воде веома лако усвајају литијум, бор и арсен и акумулирају их у корену, стаблу, листовима и плодовима.
- Повишене концентрације ових хемијских елемената успоравају или прекидају раст биљака и смањују биомасу и квалитет плодова.
- Хранећи се биљкама у којима је концентрација литијума, бора и арсена повишена, ови елементи улазе у организам човека, домаћих и дивљих животиња и имају вишеструке негативне последице на њихово здравље.

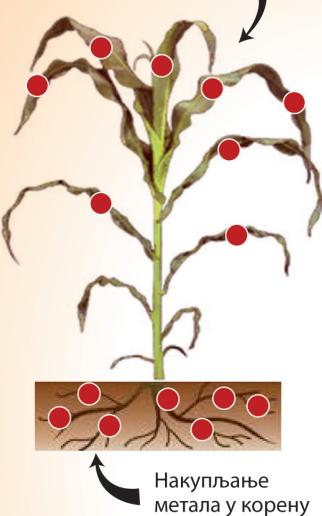
### Утицај повишених концентрација литијума на биљке

Као што је случај са људским организмом, тако је и биљном организму потребна одређена количина појединих метала који представљају неопходне компоненте ћелијске машинерије. Иако су ови метали (нпр. цинк или бакар) потребни биљкама у веома малим количинама, повећање њихове концентрације у животној средини доводи до низа проблема у функционисању биљног организма. С друге стране, многи метали, као што су олово, жива или арсен, нису потребни нити једном организму и већ у најнижим концентрацијама имају штетно дејство. Дуготрајно уношење повећаних количина метала из животне средине изузетно негативно утиче на метаболизам биљке и по правилу доводи до њеног слабијег раста, оштећења листова и корена, слабе продукције плодова са низом деформитета, а често и до прераног одбацивања листова, пропадања плодова и угибања биљака.

**ЗДРАВА БИЉКА НА  
НЕЗАГАЂЕНОМ ЗЕМЉИШТУ**



Накупљање метала у листовима, стаблу и плодовима



Накупљање метала у корену

**! ОШТЕЋЕЊА БИЉКЕ**

Везивање метала за нуклеинске киселине и протеине и нарушување њихове функције. Поремећена ћелијска сигнализација.

Оксидативни стрес

Оксидативна оштећења нуклеинских киселина, липида и протеина. Измењена експресија гена, онемогућена деоба ћелија

Промене на ДНК

Смањен интензитет фотосинтезе

**ЗАОСТАЛИ РАСТ И РАЗВОЈ БИЉКЕ.  
НИСКА ПРОДУКЦИЈА СЕМЕНА И ПЛОДОВА  
ЛОШЕГ КВАЛИТЕТА**



**МЕТАЛИМА ОПТЕРЕЋЕНА ХРАНА ЗА ДИВЉЕ  
И ДОМАЋЕ ЖИВОТИЊЕ И ЧОВЕКА**

За разлику од већине других метала, литијум (Li) је изузетно мобилан и растворљив у земљишту што га чини лако доступним биљкама, па га оне добро апсорбују кореном и акумулирају у свим својим деловима. Због тога ће се у оним подручјима у којима је количина литијума у земљишту или у површинским водама повећана услед рударства и других видова загађења литијумом, он убрзо наћи и у биљкама природних екосистема (шума, ливада, језера, река) и пољопривредним усевима, чиме

улаζи у ланце исхране. То практично значи да ће сви биљоједи који се хране биљкама оптерећеним литијумом и сами убрзо имати повишене концентрације литијума који ће нужно стићи и до човека кроз његову исхрану. Дакле, главни извор уноса литијума код људи из оваквих подручја биће контаминирана воде за пиће, храна биљног порекла која је гајена, наводњавана и пожњевена са земљишта које је загађено литијумом, као и храна пореклом од животиња које су појене том водом и храњене тим усевима (1–6).

Просечна концентрација литијума у пољопривредним земљиштима Европе износи  $11,4 \text{ mg/kg}$  земљишта (7). Уобичајена концентрација литијума у биљкама из незагађене животне средине је веома ниска и обично износи само неколико милиграма по килограму суве масе биљке (8, 9). Тако, на пример, количина литијума у биљкама из незагађених делова Русије и Новог Зеланда износи  $1,5\text{--}4 \text{ mg/kg}$  (10, 11). Досадашња испитивања су показала да биљке могу усвојити литијум у различитој мери, и да при томе неке испољавају већу, а неке мању осетљивост на акумулирани литијум. Биљке из фамилија Asteraceae (главочике), Rosaceae (руже) и Solanaceae (помоћнице) показују висок ниво отпорности на акумулирани литијум, док су неке друге (нпр. цитруси) изузетно осетљиве на његов повишени садржај и већ при ниским количинама апсорбованог литијума показују знаке оштећења (12–14). Представници фамилије Brassicaceae (купусњаче) нарочито су познати као биљке које могу да акумулирају значајну количину различитих метала, па тако уљана репица у експерименталним условима може да акумулира и до  $300 \text{ mg Li/kg}$  суве масе листова из литијумом загађеног земљишта (15). Биљке које су у експерименталним условима такође испољиле висок степен акумулације литијума у листовима су зелена салата ( $1.000 \text{ mg/kg}$ ), спанаћ ( $1.131 \text{ mg/kg}$ ), цвекла ( $5.500 \text{ mg/kg}$ ), јечам ( $1.131 \text{ mg/kg}$ ) и сунцокрет ( $3.292 \text{ mg/kg}$ ) (15–18). У семену и плодовима ових биљака пронађене су знатно ниже концентрације литијума (19).

Колико је засад познато, ни један физиолошки нити биохемијски процес код биљака није директно повезан са литијумом нити зависан од њега, што јасно показује да овај метал није есенцијалан за живот биљака. Међутим, и поред тога што нема познату биолошку улогу, биљке га веома лако усвајају кореном из земљишта и преносе у своје надземне делове

(19), па садржај литијума у биљци добро осликава његов садржај у земљишту. На доступност литијума веома утиче и pH вредност (киселост) земљишта – доступнији је биљкама које живе на киселим у односу на биљке са неутралних или алкалних земљишта (11–13, 20). То значи да се закишељавањем земљишта, киселим кишама које настају спирањем испарења сумпора из ваздуха кишом или приливом воде која је загађена киселинама, може значајно повећати доступност литијума као и готово свих метала (нпр. бора) биљакама и земљишним организмима (8, 21).

Због чега биљке тако лако усвајају литијум, иако им он није потребан за метаболизам? Проучавањем и поређењем концентрације литијума и концентрације других испитиваних катјона у биљци (нпр. калијума, калцијума, магнезијума) дошло се до закључка да литијум вероватно користи исте механизме за транспорт кроз ћелијске мембрane и кроз читаву биљку као и ови есенцијални катјони ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ), а такође се уgraђује на њихова места у биомолекулима (12, 22). Због чега је литијум способан да замени ове есенцијалне елементе у биљци? Пре свега због веома сличне величине литијумових јона са јонима калијума, калцијума и магнезијума и због велике јонизацијске снаге (23, 24). Тако су претходна детаљна истраживања структуре и функције канала за транспорт натријума кроз ћелијску мембрانу открила да ови канали подједнако добро пропуштају и литијум и натријум, и да у присуству високих концентрација у земљишту биљке интензивно усвајају литијум, а смањују усвајање и ниво натријума у организму (25). Такође, биљка ће из земљишта које је загађено литијумом уместо једног дела калцијума ( $Ca$ ) и магнезијума ( $Mg$ ) усвајати литијум, па ће се количина ова два елемента у биљци смањити (18, 26). Када доспе у ћелију литијум се веома често везује за она места на биомолекулима за која се нормално везују калијум, натријум, магнезијум и калцијум, а може чак и истиснути већ везане калцијум и магнезијум. Због способности да замени ове катјоне, литијум доводи до оштећења у структури и функцији различитих биомолекула и ћелијских структура (протеина, ћелијске мембрane и ћелијског зида) које их по својој природи садрже. Тиме спречава њихову нормалну активност и неизбежно изазива поремећај у бројним функцијама ћелије као што су фотосинтеза, ћелијско дисање, пренос сигнала и активност гена

(12, 13, 22–24, 26–30). На пример, поремећен ниво калцијума у ћелији доводи до нарушувања различитих Са-зависних процеса унутар ћелије, као што је ћелијска сигнализација (унутарћелијска комуникација) која ћелији омогућава да на прави начин одговори на различите стимулусе (18). Осим тога, литијум спада у групу метала који се лако везују за многе функционалне групе биомолекула које у себи садрже доступан кисеоник, и тиме доводи до промене у грађи и активности тих биомолекула, попут фосфолипида мембрана. Због свега наведеног, присуство високе концентрације литијума у ћелији изазива низ поремећаја у метаболизму, оксидативни стрес и оксидативна оштећења ДНК и ћелијске мембрane, као и превремену смрт ћелија (17, 30, 31).

Дакле, резултати истраживања која су обављена током последње две деценије недвосмислено показују да повишене концентрације литијума у биљкама имају вишеструко негативан утицај на биљке јер нарушувају основне биохемијске и физиолошке процесе у биљном организму, изазивају нижу клијавост семена, оштећења корена, оштећења листова која се примећују као браон некротични и потпуно суви делови лиске, видно смањен раст биљке, знатно лошије плодоношење и смањено преживљавање биљака (9, 15, 18, 22, 26, 27, 32–35).

### **Утицај повишенih концентрација бора на биљке**

Бор (B) је један од минералних елемената који је биљкама потребан у веома ниским концентрацијама (36, 37), а који биљке веома лако усвајају и акумулирају захваљујући ефикасном транспорту од корена до свих надземних делова (стабла, листова, плодова). Врсте и сорте пољопривредних култура испољавају различиту потребу за бором па тако биљкама као што су кукуруз, пшеница или јечам одговарају ниже концентрације бора у биљном организму (1 до 6 mg/kg суве масе биљке), док већини дикотиледоних биљака одговарају концентрације бора од 20 до 70 mg/kg суве масе биљке.

Међутим, када је бор у земљишту или води присутан у повишеним концентрацијама биљке га веома лако апсорбују кореном и транспортују у надземне делове (38, 39) у којима испољава токсично дејство. Видљиви знаци токсичности се

обично прво јављају на зрелим, старијим листовима у виду некротичних „спаљених“ ивичних делова листа који најчешће садрже и највише концентрације бора (38, 40).

С обзиром на то да бор у повишеним концентрацијама веома негативно делује на биљке, сва земљишта и воде који садрже токсичне нивое бора представљају озбиљан проблем за принос и квалитет усева, посебно током сушних периода године. Вишак бора у биљци доводи до промена у метаболизму биљке јер се везује за различите биомолекуле, тиме изазива озбиљна оштећења у њиховој грађи и функцији, и последично поремећаје у кључним биохемијским и физиолошким процесима организма. Метаболички дисбаланс који при томе настаје доводи до појаве типичних видљивих симптома токсичности бора на надземним деловима биљке (стаблу, листу и плодовима). Ове биљке се одликују ситнијим и неправилно изувијаним листовима који временом постају некротични и „спаљени“ обично по врховима или ивицама листа, а често су и избельјени између лисних нерава и раније одумиру (41). Поред тога, биљке су смањене виталности и успореног раста, са честом појавом некрозе коре и одумирања стабла, са мањим бројем цветних пупољака и плодова који су често деформисани, мање величине и тежине и посебно лошег укуса (41–47).

Међутим, и много пре појаве видљивих симптома токсичности бора, у ћелијама биљке настају бројна и различита оштећења. Најчешће се јављају: смањена количина хлорофиле, смањена фотосинтетска ефикасност листа, промене у синтези протеина, структурна оштећења одређених ензима, промене у транспирацији листова, оксидативни стрес, оксидативна оштећења и повећана пропустљивост ћелијске мемране, што је забележено у листовима лимуна, поморанџе, крушке, кивија, кукуруза и *Arabidopsis thaliana* (46–60). Иако сви негативни ефекти бора на метаболизам биљке нису још увек откриви, за сада се зна да проблеми које вишак бора у биљци изазива настају из више разлога: (а) због оштећења током деобе и развоја ћелија, (б) због ометања главних метаболичких процеса ћелије које се јавља услед везивања бора за рибозу, било слободну или ону која је саставни део молекула RNK, ATP-а (извор енергије у ћелији), NADH и NADPH (кључни коензим/кофактор у редокс реакцијама и биосинтетским ензиматским реакцијама

у ћелији као што су биосинтеза ДНК, липида и шећера), затим због (в) промена киселости ћелије и (г) промена активности поједињих гена. Везивањем бора за молекуле ATP-а и NADPH-а они постају нефункционални, а ћелија пати због недостатка енергије која јој је потребна за синтезу шећера. Због тога ове биљке имају смањену производњу шећера, проблеме са расподелом шећера унутар организма и мању количину продукованог скроба, као што је случај са листовима шећерне репе, парадајза и јечма (48, 60–65). Вишак бора негативно утиче и на биосинтезу, структуру, количину и функционалност многих протеина у ћелији, а често се директно везује за ензиме или за њихове супстрате и на тај начин онемогућава нормално функционисање и одвијање ензимских реакција (41, 61). Могућа мета токсичног дејства бора су и мембрани ћелија јер се бор везује за хидроксилне групе гликопротеина, гликолипида и мембранских протеина који су саставни део мембрана, што изазива структурна и функционална оштећења мембрана. Све наведене промене указују на то да су многе ћелијске активности поремећене или делимично заустављене повишеним концентрацијама бора у ћелији (62). Због тога долази и до оксидативног стреса и оксидативних оштећења у ћелијама, што је забележено на биљкама јечма, пшенице, кукуруза, леблебије, кромпира, бундеве, краставца, салате, винове лозе, јабуке и другим (50, 55, 57, 58, 65–71).

Поред оштећења која су видљива на надземним деловима биљке, вишак бора има токсичан ефекат и на корен. На корену долази до задебљавања хиподерма, задебљавања ћелијских зидова и таложења суберина у кортикалним ћелијама корена, као и лигнификације и очвршћавања корена, као у случају дувана и соје (72–74). Сличне промене су забележене и у листовима поморанџе код којих под дејством вишака бора долази до повећаног стварања механичког ткива (48). Стварањем ових додатних заштитних баријера, ћелије корена се практично „брани“ од спољне средине, и повећавају капацитет за складиштење вишака бора у оним ткивима у којима је мање штетан (48, 56). Осим тога, вишак бора изазива и оштећења хромозома, абнормалну деобу меристемских ћелија корена и оксидативни стрес. Све ове промене и оштећења која се дешавају у корену успоравају његов раст, као што је примећено код кукуруза, пшенице, јечма и боба (41, 71, 75–78). Због смањеног раста корена

билька има смањену могућност усвајања довољне количине воде, па је честа појава сушења бильјака као у случају пшенице, јечма, кукуруза, парадајза и винове лозе (68, 75, 77, 79).

Што се тиче максимално дозвољених концентрација бора у води за заливање бильјака које су осетљиве на бор, оне износе 0,3–1,0 mg/L (кајсија, бресква, вишња, смоква, јабука, крушка, пасуљ, орах), 1–2 mg/L за средње осетљиве врсте (слатки кромпир, бундева, овас, кукуруз, пшеница, јечам, маслина, парадајз, кромпир) и 2–4 mg/L за толерантне бильјке (шаргарепа, зелена салата, црни лук, луцерка, шећерна репа) (80).

Треба имати у виду да бильјке један део вишака метала по правилу складиште у посебним деловима својих ћелија који су карактеристични за бильјке (вакуоле и ћелијски зид) и тиме штите метаболички најактивније делове ћелије од њиховог токсичног дејства. Међутим, ћелије животиња, а тиме и ћелије човека, немају ове делове, па немају ни овај вид заштите од прекомерне количине токсичних метала.

Према Директиви 98/83/ЕС Европске уније која се односи на квалитет воде која је намењена за пиће, као и према Америчкој агенцији за заштиту животне средине, количина бора у води која се свакодневно користи за пиће не сме да буде виша од 1 mg/L (81). Сматра се да концентрације бора у води за пиће од 4 mg/L неће изазвати лоше ефекте на здравље одраслих и деце уколико се оваква вода користи само један дан, као ни концентрација од 0,9 mg/L уколико се та вода не користи дуже од 10 дана (82). Бор који се налази у води за пиће и свежој или прерађеној храни бильног и животињског порекла којом се хранимо доспева у наш организам свакодневно (83), а укупна количина бора коју дневно на тај начин унесемо не би смела да пређе дефинисане границе. Стога је због здравствене сигурности неопходно праћење садржаја бора, арсена и других метала у води, земљишту и храни за људску употребу, чије вредности не би смеле да пређу горње граничне концентрације.

### **Утицај повишенih концентрација арсена на бильке**

До сада не постоје подаци о томе да је арсен (As) есенцијалан елемент за бильјке, али је познато да је за већину бильјака

изузетно токсичан, чак и у ниским концентрацијама (84). Овај металоид може негативно утицати на растење, развиће и метаболизам биљака, што доводи до смањене продукције многих биљака, па и пољопривредних култура. Разумевање ефеката арсена на биљке је кључно за управљање контаминираним окружењем и обезбеђивање безбедности хране, пошто је арсен изузетно токсичан и за човека.

Процењена концентрација арсена у земљиној кори је између 1,5 и 3 mg/kg (85). До сада је идентификовано више од 200 минерала који садрже арсен (87), а међу најчешћимrudним минералима арсена су сулфиди као што су реалгар ( $As_4S_4$ ), арсенопирит ( $FeAsS$ ) и орпимент ( $As_2S_3$ ). Концентрација арсена у незагађеним земљиштима може значајно да варира. Према најновима различитих аутора, концентрација арсена у земљишту варира у опсегу од 1 до 40 mg/kg са најнижим концентрацијама у песковитим земљиштима и земљиштима развијеним на гранитној подлози, док концентрације могу бити знатно више у алувијалним земљиштима (87, 88). У површинском слоју земљишта у Европи, просечна концентрација арсена је око 7,0 mg/kg (89), али концентрације у металиферним зонама обогаћеним златом (Au) у југозападној Польској износе и до 18.100 mg/kg (90). Поред природних процеса, различите антропогене активности могу допринети ослобађању између 52.000 и 112.000 тона арсена у животну средину годишње. Међу њима су рударење и прерада руда, сагоревање угља, коришћење контаминиране воде за наводњавање, као и употреба фосфатних ћубрива, хербицида и пестицида, што додатно доприноси про-дирању и ширењу арсена у пољопривредна земљишта и водене екосистеме (92). Готово 60% арсена који се годишње ослобађа у животну средину из антропогених извора води порекло од сагоревања угља и из топионица бакра (87).

Контаминација земљишта арсеном представља озбиљан ризик по животну средину, посебно у пољопривредним подручјима (91). Арсен се након усвајања из земљишта може акумулирати у јестивим деловима биљака, што може представљати ризик за здравље људи који их конзумирају (84).

У зависности од физичко-хемијских услова који владају у животној средини, арсен је присутан у различитим хемијским облицима, што значајно утиче на његову биодоступност и ток-

сичност за биљке (92). У животној средини арсен постоји у различитим оксидационим стањима, при чему су арсенит ( $\text{As(III)}$ ) и арсенат ( $\text{As(V)}$ ) најчешћи облици у земљишту, док су органске врсте моно-, ди- и триметиларсенати (93, 94). У погледу токсичности за биљке, најзначајније су неорганске форме арсена – арсенит и арсенат, који се лако усвајају од стране ћелија корена. Иако обе неорганске форме арсена могу довести до промена у метаболизму биљака, механизми којима се то дешава се разликују (84). Арсенит је и до 60 пута токсичнији од арсената због његове веће растворљивости и мобилности у води, што омогућава да га биљке лакше апсорбују из земљишта (95). О механизма усвајања арсенита је донедавно било мало познато, али је већим бројем независних студија показано да улогу у његовом усвајању имају аквапорини (протеини који формирају канале пора у ћелијској мембрани неопходне за промет воде), као и да код пиринча значајну улогу у транспорту арсенита имају транспортери силицијума (96). Разумевање механизма усвајања арсенита посебно је значајно за биљке које расту на плављеним земљиштима, у редуктујућој средини, у којој је арсен доминантно присутан у овој хемијској форми (97).

Насупрот томе, арсенат је углавном присутан у добро аерисаним земљиштима (98). Услед хемијских сличности са фосфатом, арсенат се код биљака усваја уместо фосфата и транспортује кроз биљку транспортерима фосфора, што доводи до поремећаја метаболизма овог елемента (99). Фосфор је нутријент који је биљкама потребан за процесе као што су пренос енергије, фотосинтеза и дисање. Када се арсенат апсорбује уместо фосфата, он ремети ове процесе, што доводи до успоравања раста и лошег приноса усева. На пример, арсенат се такмичи са фосфатом током реакција фосфорилације, што доводи до стварања нестабилних једињења арсената која ремете производњу енергије у ћелији. Овај поремећај доводи до ниже производње ATP-а, који је неопходан за метаболизам биљака. Стицање додатних знања о транспортерима фосфата и њиховој регулацији у биљкама несумњиво ће омогућити боље разумевање механизма усвајања и транспорта арсената у биљкама (98).

Високе концентрације арсена доводе до поремећаја усвајања воде од стране биљака, узрокују стварање реактивних кисеоничних радикала, доводе до оштећења липидних мембрана и стварају оксидативни стрес (92, 95). Метаболизам

угљеника, односи амино-киселина и протеина, као и путеви асимилације азота и сумпора, такође су под утицајем излагања арсену, а нови приступи који укључују транскриптомику и протеомику значајно доприносе бољем разумевању ефеката арсена на метаболизам биљака (84). Највише анализа овог типа реализовано је на пиринчу, а резултати анализа транскриптома указују на то да излагање арсену (III) доводи до промене нивоа експресије (активности) бројних гена, укључујући и оне одговорне за синтезу различитих транспортера, биљних хормона, као и за метаболизам масних киселина. Повишене концентрације арсена доводе и до измена метаболичких путева значајних за растење и развиће биљака, као и до активности бројних гена укључених у одговоре на оксидативни стрес (100). Такође, арсен доводи до смањења концентрације хлорофиле, нарушава структуру мембрана хлоропласта и тиме доводи до смањења интензитета фотосинтезе, нарушајући ензимске интеракције, замењујући есенцијалне јоне у молекулу ATP-а и слично. Присуство арсена доводи до нарушавања бројних метаболичких процеса, па биљке изложене арсену развијају мањи број ситнијих, изувијаних и некротичних листова и цветова, имају слабије развијен корен и стабло, и продукују мање плодова лошег квалитета (101).

Интересантно је поменути да је у одређеном броју студија забележено да је излагање биљака, међу којима је и *Arabidopsis thaliana*, ниским концентрацијама арсена имало стимулативан ефекат на њихов раст. Овај парадокс се највероватније може објаснити интеракцијом арсена са усвајањем нутријената, те се сматра да до стимулације раста доводи утицај арсена на појачано усвајање фосфата (84, 102, 103).

Након усвајања, арсен је у биљци генерално слабо мобилан, па шта указују резултати већег броја студија, укључујући и студије на гајеним културама као што је парадајз. Претпоставља се да је слаба ефикасност транспорта арсена из корена у надземне делове биљака узрокована брзом трансформацијом арсената у арсенит у зони корена, који затим комплексира са тиолима и долази до секвестрације (складиштења) у вакуолама ћелија корена (98). Насупрот томе, транспорт арсена из корена ка надземним деловима биљке изузетно је ефикасан код мале групе биљака хиперакумулатора, које имају способност акумулације арсена у надземним деловима биљке у изузетно

високим концентрацијама, као и способност његове ефикасне детоксификације (99). Један од глобално најпознатијих примера хиперакумулатора арсена је кинеска папрат (*Pteris vittata*).

Код релативно малог броја биљака забележена је појава толеранције на повишене концентрације арсена у земљишту. Значајно је поменути појаву микоризе и улогу микоризних гљива у развоју толеранције биљака на арсен, а механизми који до тога доводе могу бити врло разнородни. Симбиоза са микоризним гљивама може довести до супресије фосфатног транспортног система високог афинитета и смањити усвајање арсената, а гљиве могу допринети и ефлуксу арсена у спољашњу средину. Гљиве такође могу утицати на ефикасније усвајање фосфора, чиме се стимулише раст биљке и смањује концентрација арсена у биљним ткивима. Истовремено, постоји могућност и да микоризне гљиве могу спречити транспорт арсена из корена у надземне делове биљке, али су за потврду ове хипотезе потребна додатна истраживања (104–111).

Усвајање арсена од стране биљака зависи од великог броја фактора, а у великој мери зависи и од саме биљне врсте. У студији у којој је анализиран ефекат повећања концентрације арсена у води за наводњавање на концентрацију арсена код биљака парадајза и купуса утврђено је да је код обе биљке концентрација била виша у корену него у надземном делу, док је концентрација арсена у јестивим деловима купуса била и до 20 пута виша у односу на концентрацију у плоду парадајза. Уочен је и значајан ефекат типа земљишта на усвајање арсена код две анализиране врсте са повећањем концентрације у води за наводњавање (112).

Све наведено указује на изузетан значај мониторинга концентрација арсена како у пољопривредном земљишту, тако и у води која се користи за наводњавање, али и у биљним културама које се користе у исхрани људи или животиња и могу допринети уласку арсена у ланац исхране.

Иако су у овом раду најчешће спомињане пољопривредне културе, треба имати на уму да ће дуготрајно загађење металима различитих природних екосистема (шума, ливада и водених станишта) нужно довести до проблема у расту и преживљавању дивљих биљних врста, а с временом ће све оне

које су осетљивије на повишене концентрације метала потпуно ишчезнути са загађеног подручја. У свим областима у којима је развијено рударство неминовно је загађење животне средине металима и различитим хемикалијама које прате процесе у рударству. Ти метали се по правилу налазе у повишеним концентрацијама и у польопривредним усевима, млеку, сиру, јајима и месу који се користе у исхрани одраслих и деце у тим областима (113–115). У циљу смањења контаминације хране металима, међународне организације (Организација за храну и польопривреду Уједињених нација – FAO; Светска здравствена организација – WHO; Међународна организација вина – OIV) поставиле су горње граничне вредности концентрација поједињих метала изнад којих они не би требало да буду присутни у храни и води. Имајући то у виду, требало би посветити много пажње редовном и обавезном мониторингу квалитета животне средине (ваздуха, земљишта и вода) и хране, а посебно се посветити практичној примени мера за очување квалитета и заштиту животне средине.

## Литература

1. Kszos LA, Stewart AJ. Review of lithium in the aquatic environment: distribution in the United States, toxicity and case example of ground-water contamination. *Ecotoxicology*. 2003;12(5):439-47. Available from:<https://doi.org/10.1023/A:1026112507664>
2. Kousa A, Mattila S, Nikkarinen M. High tech-metals in the environment and health. *Lithium and cobalt*. Geologian Tutkimuskeskus. 2013; 53:2-14.
3. Franzaring J, Schlosser S, Damsohn W, Fangmeier A. Regional differences in plant levels and investigations on the phytotoxicity of lithium. *Environ Pollut*. 2016;216:858-865. Available from:doi: 10.1016/j.envpol.2016.06.059.
4. Adeel M, Zain M, Shakoor N, Ahmad MA, Azeem I, Aziz MA, Tulcan RXS, Rathore A, Tahir M, Horton R, Xu M, Yukui R. Global navigation of Lithium in water bodies and emerging human health crisis. *npj Clean Water*. 2023;6:33. Available from:<https://doi.org/10.1038/s41545-023-00238-w>
5. Iordache AM, Voica C, Roba C, Nechita C. Lithium Content and Its Nutritional Beneficence, Dietary Intake, and Impact on Human Health in Edibles from the Romanian Market. *Foods*. 2024; 13(4):592. Available from:<https://doi.org/10.3390/foods13040592>

6. Almášiová S, Toman, R, Pšenková M, Tančin V, Jančo I. Toxic Elements in Sheep Milk, Whey, and Cheese from the Environmentally Burdened Area in Eastern Slovakia and Health Risk Assessment with Different Scenarios of Their Consumption. *Toxics.* 2024; 12(7):467:1-21. Available from:<https://doi.org/10.3390/toxics12070467>
7. Negrel P, Reimann C, Ladenberger A, Birke M. Distribution of lithium in agricultural and grazing land soils at European continental scale (GEMAS project). U: Geophysical Research Abstracts, EGU General Assembly; 2017 April 23-28.. Beč, Austrija, 2017. p. 15340.
8. Kabata-Pendias. Trace Elements in Soils and Plants. Boca Raton (USA): CRC press; 2011.
9. Shakoor N, Adeel M, Ahmad MA, Zain M, Waheed U, Javaid RA, Haider FU, Azeem I, Zhou P, Li Y, Jilani G, Xu M, Rinklebe J, Rui Y. Reimagining safe lithium applications in the living environment and its impacts on human, animal, and plant system. *Environ Sci Technol.* 2023;15:100252. Available from:<https://doi.org/10.1016/j.est.2023.100252>
10. Kashin VK. Lithium in Soils and Plants of Western Transbaikalia. *Eurasian Soil Sc.* 2019;52:359-369. Available from:<https://doi.org/10.1134/S1064229319040094>
11. Robinson BH, Yalamanchali R, Reiser R, Dickinson NM. Lithium as an emerging environmental contaminant: mobility in the soil-plant system. *Chemosphere.* 2018;197:1-6. Available from:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.012>.
12. Kabata-Pendias A, Mukherjee AB. Trace Elements from Soil to Human. Berlin Heidelberg: Springer; 2007.
13. Aral H, Vecchio-Sadus A. Toxicity of lithium to humans and the environment—A literature review. *Ecotox Environmen Safe.* 2008; 70(3), 349–356. Available from:[doi:10.1016/j.ecoenv.2008.02.026](https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2008.02.026)
14. Bolan N, Hoang SA, Tanveer M, Wang L, Bolan S, Sooriyakumar P, Robinson B, Wijesekara H, Wijesooriya M, Keerthanam S, Vithanage M, Markert B, Fränzle S, Wünschmann S, Sarkar B, Vinu A, Kirkham MB, Siddique KHM, Rinklebe J. From mine to mind and mobiles – Lithium contamination and its risk management. *Environ Pollut.* 2021;290:118067. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2021.118067>
15. Kavanagh L, Keohane J, Cabellos GG, Lloyd A, Cleary J. Induced Plant Accumulation of Lithium. *Geosciences.* 2018; 8(2):56. Available from:<https://doi.org/10.3390/geosciences8020056>
16. Kalinowska M, Hawrylak-Nowak B, Szymańska M. The influence of two lithium forms on the growth, L-ascorbic acid content and lithium accumulation in lettuce plants. *Biol Trace Elem Res.* 2013;152:251-

257. Available from:<https://doi.org/10.1007/s12011-013-9606-y>
17. Jiang L, Wang L, Zhang L, Tian C. Tolerance and accumulation of lithium in *Apocynum pictum* Schrenk. PeerJ. 2018; 6:e5559. Available from:<https://doi.org/10.7717/peerj.5559>
18. Bakhat H F, Rasul K, Farooq A B U, Zia Z, Natasha, Fahad S, Abbas S, Shah GM, Rabbani F, Hammad H M. Growth and physiological response of spinach to various lithium concentrations in soil. Environ Sci and Pollut R. 2020; 27(32):39717-39725. Available from:[doi:10.1007/s11356-019-06877-2](https://doi.org/10.1007/s11356-019-06877-2)
19. Kastori R, Maksimović I, Putnik-Delić M. Lithium in the environment and its efects on higher plants. Contemporary Agriculture. 2022;71(3-4):226-239. Available from: <https://doi.org/10.2478/contagri-2022-0030>
20. Hayyat MU, Nawaz R, Siddiq Z, Shakoor MB, Mushtaq M, Ahmad SR, Ali S, Hussain A, Irshad MA, Alsahli AA, Alyemeni MN. Investigation of lithium application and effect of organic matter on soil health. Sustainability. 2021;13(4):1705. Available from:<https://doi.org/10.3390/su13041705>
21. Elrashidi M, O'Connor G. Boron sorption and desorption in soils. Soil Sci Soc Am J. 1982;46:27-31. Available from:<https://doi.org/10.2136/sssaj1982.03615995004600010005x>
22. Shahzad B, Tanveer M, Hassan W, Shah AN, Anjum SA, Cheema SA, Ali I. Lithium toxicity in plants: Reasons, mechanisms and remediation possibilities - A review. Plant Physiol Biochem. 2016;107:104-115. Available from:<https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2016.05.034>
23. Zhong C, Deng Y, Hu W, Qiao J, Zhang L, Zhang J. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. Chem Soc Rev. 2015;44(21):7484-7539. Available from: <https://doi.org/10.1039/C5CS00303B>
24. Shahzad B, Mughal MN, Tanveer M, Gupta D, Abbas G. Is lithium biologically an important or toxic element to living organisms? An overview. Environ Sci Pollut Res Int. 2017;24(1):103-115. Available from:<https://doi.org/10.1007/s11356-016-7898-0>
25. Naylor C E, Bagnérис C, DeCaen PG, Sula A, Scaglione A, Clapham DE, Wallace B. Molecular basis of ion permeability in a voltage-gated sodium channel. The EMBO Journal. 2016;35(8):820-830. Available from: <https://doi.org/10.15252/embj.201593285>
26. Hawrylak-Nowak B, Kalinowska M, Szymańska M. A study on selected physiological parameters of plants grown under lithium supplementation. Biol Trace Elem Res. 2012; 149:425-430. Available from:<https://doi.org/10.1007/s12011-012-9435-4>
27. Li X, Gao P, Gjetvaj B, Westcott N, Gruber M Y. Analysis of the me-

- tabolome and transcriptome of *Brassica carinata* seedlings after lithium chloride exposure. *Plant Sci.* 2009; 177(1):68-80. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2009.03.013>
- 28. Shakoor N, Adeel M, Ahmad MA, Hussain M, Azeem I, Zain M, Zhou P, Li Y, Xu M, Rui Y. Environment relevant concentrations of lithium influence soybean development via metabolic reprogramming. *J Hazard Mater.* 2023; 441:129898. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129898>
  - 29. Mulkey TJ. Alteration of growth and gravitropic response of maize roots by lithium. *Gravit Space Biol Bull.* 2005;18(2):119-20.
  - 30. Duff MC, Kuhne WW, Halverson NV, Chang SC, Kitamura E, Hawthorn L, Martinez NE, Stafford C, Milliken CE, Caldwell EF, Stieve-Caldwell E. mRNA Transcript abundance during plant growth and the influence of Li(<sup>þ</sup>) exposure. *Plant Sci.* 2014; 229:262e279. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2014.10.004>
  - 31. Naranjo A, Romero C, Bellés JM, Montesinos C, Vicente O, Serrano R. Lithium treatment induces a hypersensitive-like response in tobacco. *Planta.* 2003; 217:417-424. Available from: <https://doi.org/10.1007/s00425-003-1017-4>
  - 32. Stolarz M, Król E, Dziubińska H. Lithium distinguishes between growth and circumnutation and augments glutamate-induced excitation of *Helianthus annuus* seedlings. *Acta Physiol Plant.* 2015;37(4):1-9. Available from: <https://doi.org/10.1007/s11738-015-1814-y>
  - 33. Antonkiewicz J, Jasiewicz C, Koncewicz-Baran M, Bączek-Kwinta R. Determination of lithium bioretention by maize under hydroponic conditions. *Arch Environ Prot.* 2017; 43(4):94-104. Available from: DOI:10.1515/aep-2017-0036
  - 34. Makus DJ, Zibilske L. Spinach and Mustard Greens Response to Soil Texture, Sulfur Addition and Lithium Level. *Subtropical Plant Sci.* 2008; 60:69-77.
  - 35. Shakoor N, Adeel M, Azeem I, Ahmad MA, Zain M, Abbas A, Hussain M, Jiang Y, Zhou P, Li Y, Xu M, Rui Y. Interplay of higher plants with lithium pollution: Global trends, meta-analysis, and perspectives. *Chemosphere.* 2023; 310:136663. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136663>
  - 36. Shireen F, Nawaz M, Chen C, Zhang Q, Zheng Z, Sohail H, Sun J, Cao H, Huang Y, Bie Z. Boron: functions and approaches to enhance its availability in plants for sustainable agriculture. *Int. J. Mol. Sci.* 2018;19(7):1856. Available from: <https://doi.org/10.3390/ijms19071856>
  - 37. Pereira GL, Siqueira JA, Batista-Silva W, Cardoso FB, Nunes-Nesi A, Araújo WL. Boron: More than an essential element for land

- plants? *Front. Plant Sci.* 2021;11:2020. Available from: <https://doi.org/10.3389/fpls.2020.610307>
- 38. Brown P, Bellaloui N, Wimmer M, Bassil E, Ruiz J, Hu H, Pfeffer H, Daniel F, Römheld V. Boron in plant biology. *Plant Biol.* 2002;4(2):205-223. Available from:<https://doi.org/10.1055/s-2002-25740>
  - 39. Tanaka M, Fujiwara T. Physiological roles and transport mechanisms of boron: perspectives from plants. *Pflugers Arch.* 2008;456:671-677. Available from:<https://doi.org/10.1007/s00424-007-0370-8>
  - 40. Chatzissavvidis C, Therios IN. Boron in higher plants. U: Perkins GL, editor. Boron: compounds, production and application. New York: Nova Science Publishers; 2011. p. 147–176.
  - 41. Reid RJ, Hayes JE, Post A, Stangoulis JCR, Graham RD. A critical analysis of the causes of boron toxicity in plants. *Plant Cell Environ.* 2004;27(11):14051414. Available from:<https://doi.org/10.1111/j.1365-3040.2004.01243.x>
  - 42. Kayihan DS, Kayihan C, Çiftçi YO. Moderate level of toxic boron causes differential regulation of microRNAs related to jasmonate and ethylene metabolisms in *Arabidopsis thaliana*. *Turk J Botany.* 2019;43(2):167-172. Available from:DOI:10.3906/bot-1810-10
  - 43. Brown PH, Hu H. Phloem mobility of boron is species dependent: evidence for phloem mobility in sorbitol-rich species. *Ann Bot.* 1996;77(5):497:506. Available from:<https://doi.org/10.1006/anbo.1996.0060>
  - 44. Sutton T, Baumann U, Hayes J, Collins NC, Shi BJ, Schnurbusch T, Hay A, Mayo G, Pallotta M, Tester M, Langridge P. Boron-toxicity tolerance in barley arising from efflux transporter amplification. *Science.* 2007; 318:1446-1449. Available from:DOI: 10.1126/science.1146853
  - 45. Reid R, Fitzpatrick K. Influence of leaf tolerance mechanisms and rain on boron toxicity in barley and wheat. *Plant Physiol.* 2009;151:413-420. Available from: doi: 10.1104/pp.109.141069
  - 46. Papadakis I, Dimassi K, Bosabalidis A, Therios I, Patakas A, Giannakoula A. Effects of B excess on some physiological and anatomical parameters of 'Navelina'orange plants grafted on two rootstocks. *Environ Exp Bot.* 2004a;51(3):247-257. Available from:<https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2003.11.004>
  - 47. Papadakis IE, Dimassi KN, Bosabalidis AM, Therios IN, Patakas A, Giannakoula A. Boron toxicity in 'Clementine'mandarin plants grafted on two rootstocks. *Plant Sci.* 2004b;166(2):539-547. Available from:<https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2003.10.027>
  - 48. Papadakis IE, Tsiantas PI, Tsaniklidis G, Landi M, Psychoyou M, Fasseas C. Changes in sugar metabolism associated to stem bark thickening partially assist young tissues of *Eriobotrya japonica* seedlings

- under boron stress. *J Plant Physiol.* 2018;231:337-345. Available from:<https://doi.org/10.1016/j.jplph.2018.10.012>
49. Papadakis I, Tsiantas P, Gerogiannis O, Vemmos S, Psychoyou M. Photosynthetic activity and concentration of chlorophylls, carotenoids, hydrogen peroxide and malondialdehyde in loquat seedlings growing under excess boron conditions. *Acta Hortic.* 2014;1092:221-226. Available from:[10.17660/ActaHortic.2015.1092.33](https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2015.1092.33)
50. Han S, Tang N, Jiang H-X, Yang L-T, Li Y, Chen L-S. CO<sub>2</sub> assimilation, photosystem II photochemistry, carbohydrate metabolism and antioxidant system of citrus leaves in response to boron stress. *Plant Sci.* 2009;176(1):143-153. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2008.10.004>
51. Whang JZ, Tao ST, Qi KJ, Wu J, Wu HQ, Zhang SL. Changes inphotosynthetic and antioxidative system of pear leaves to boron toxicity. *Afr J Biotech.* 2011;10:19693-1970. Available from:DOI: 10.5897/AJB11.2608
52. Chen M, Mishra S, Heckathorn SA, Frantz JM, Krause C. Proteomic analysis of *Arabidopsis thaliana* leaves in response to acute boron deficiency and toxicity reveals effects on photosynthesis, carbohydrate metabolism, and protein synthesis. *J Plant Physiol.* 2013;71(3–4):235-242. Available from:<https://doi.org/10.1016/j.jplph.2013.07.008>
53. Landi M, Remorini D, Pardossi A, Guidi L. Boron excess affects photosynthesis and antioxidant apparatus of greenhouse *Cucurbita pepo* and *Cucumis sativus*. *J Plant Res.* 2013;126(6):775-786. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10265-013-0575-1>
54. Landi M, Margaritopoulou T, Papadakis IE, Araniti F. Boron toxicity in higher plants: an update. *Planta.* 2019;250:1011-1032. Available from:<https://doi.org/10.1007/s00425-019-03220-4>
55. Ardic M, Sekmen A, Tokur S, Ozdemir F, Turkan I. Antioxidant responses of chickpea plants subjected to boron toxicity. *Plant Biol.* 2009;11(3):328-338. Available from:<https://doi.org/10.1111/j.1438-8677.2008.00132.x>
56. Huang J-H, Cai Z-J, Wen S-X, Guo P, Ye X, Lin G-Z, Chen L-S. Effects of boron toxicity on root and leaf anatomy in two *Citrus* species differing in boron tolerance. *Trees.* 2014;28(6):1653-1666. Available from:<https://doi.org/10.1007/s00468-014-1075-1>
57. Shah A, Wu X, Ullah A, Fahad S, Muhammad R, Yan L, Jiang C. Deficiency and toxicity of boron: alterations in growth, oxidative damage and uptake by citrange orange plants. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2017;145:575-582. Available from:<https://doi.org/10.1016/j.ecotox.2017.08.003>
58. Kaya C, Akram NA, Ashraf M. Kinetin and indole acetic acid promote

- antioxidant defense system and reduce oxidative stress in maize (*Zea mays L.*) plants grown at boron toxicity. *J Plant Growth Regul.* 2018;37(4):1258-1266. Available from:<https://doi.org/10.1007/s00344-018-9827-6>
59. Sotiropoulos TE, Therios IN, Dimassi KN, Bosabalidis A, Kofidis G. Nutritional status, growth, CO<sub>2</sub> assimilation, and leaf anatomical responses in two kiwifruit species under boron toxicity. *J Plant Nutr.* 2002;25(6):1249-1261. Available from:<https://doi.org/10.1081/PLN-120004386>
60. Oikonomou A, Ladikou E-V, Chatziperou G, Margaritopoulou T, Landi M, Sotiropoulos T, Araniti F, Papadakis IE. Boron Excess Imbalances Root/Shoot Allometry, Photosynthetic and Chlorophyll Fluorescence Parameters and Sugar Metabolism in Apple Plants. *Agronomy*. 2019;9(11):731. <https://doi.org/10.3390/agronomy9110731>
61. Cervilla L, Blasco B, Ríos J, Rosales M, Rubio-Wilhelmi M, Sánchez-Rodríguez E, Romero L, Ruiz J. Response of nitrogen metabolism to boron toxicity in tomato plants. *Plant Biol.* 2009a;11(5):671-677. Available from: <https://doi.org/10.1111/j.1438-8677.2008.00167.x>
62. Guo P, Qi Y-P, Yang L-T, Ye X, Jiang H-X, Huang J-H, Chen L-S. cDNA-AFLP analysis reveals the adaptive responses of citrus to long-term boron-toxicity. *BMC Plant Biol.* 2014;14(1):284. Available from:<https://doi.org/10.1186/s12870-014-0284-5>
63. Roessner U, Patterson JH, Forbes MG, Fincher GB, Langridge P, Bacic A. An investigation of boron toxicity in barley using metabolomics. *Plant Physiol.* 2006;142:1087-1101. Available from:doi: 10.1104/pp.106.084053
64. Sang W, Huang Z-R, Qi Y-P, Yang L-T, Guo P, Chen L-S. An investigation of boron-toxicity in leaves of two citrus species differing in boron-tolerance using comparative proteomics. *J Proteomics.* 2015;123:128-146. Available from:<https://doi.org/10.1016/j.jprot.2015.04.007>
65. Ayvaz M, Guven A, Blokhina O, Fagerstedt KV. Boron stress, oxidative damage and antioxidant protection in potato cultivars (*Solanum tuberosum L.*). *Acta Agric Scand B Soil Plant Sci.* 2016;66(4):302-316. Available from:<https://doi.org/10.1080/09064710.2015.1109133>
66. Chen LS, Han S, Qi YP, Yang LT. Boron stresses and tolerance in citrus. *Afr J Biotechnol.* 2012;11:5961-5969. Available from:doi:10.5897/ajbx11.073
67. Karabal E, Yücel M, Öktem HA. Antioxidant responses of tolerant and sensitive barley cultivars to boron toxicity. *Plant Sci.* 2003;164(6):925-933. Available from:[https://doi.org/10.1016/S0168-9452\(03\)00067-0](https://doi.org/10.1016/S0168-9452(03)00067-0)
68. Gunes A, Soylemezoglu G, Inal A, Bagci E, Coban S, Sahin O. Antioxidant and stomatal responses of grapevine (*Vitis vinifera L.*) to boron

- toxicity. *Sci Hortic.* 2006;110(3):279-284. Available from:<https://doi.org/10.1016/j.scienta.2006.07.014>
69. Molassiotis A, Sotiropoulos T, Tanou G, Diamantidis G, Therios I. Boron-induced oxidative damage and antioxidant and nucleolytic responses in shoot tips culture of the apple rootstock EM 9 (*Malus domestica* Borkh). *Environ Exp Bot.* 2006;56(1):54-62. Available from:<https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2005.01.002>
70. Cervilla LM, Blasco B, Ríos JJ, Romero L, Ruiz JM. Oxidative stress and antioxidants in tomato (*Solanum lycopersicum*) plants subjected to boron toxicity. *Ann Bot.* 2007;100(4):747-756. Available from:<https://doi.org/10.1093/aob/mcm156>
71. Çatav SS, Genç TO, Oktay MK, Küçükakyüz K. Effect of boron toxicity on oxidative stress and genotoxicity in wheat (*Triticum aestivum* L.). *Bull Environ Contam Toxicol.* 2018;100(4):502-508. Available from:<https://doi.org/10.1007/s00128-018-2292-x>
72. Ghanati F, Morita A, Yokota H. Induction of suberin and increase of lignin content by excess boron in tobacco cells. *Soil Sci Plant Nutr.* 2002;48(3):357-364. Available from:<https://doi:10.1080/00380768.2002.1040921>
73. Ghanati F, Morita A, Yokota H. Deposition of suberin in roots of soybean induced by excess boron. *Plant Sci.* 2005;168(2):397-405. Available from:<https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2004.09.004>
74. Cervilla LM, Rosales MA, Rubio-Wilhelmi MM, Sanchez-Rodriguez E, Blasco B, Ríos JJ. Involvement of lignification and membrane permeability in the tomato root response to boron toxicity. *Plant Sci.* 2009b;176:545-552. Available from:<https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2009.01.008>
75. Aquea F, Federici F, Moscoso C, Vega A, Jullian P, Haseloff J, Arce-Johnson P. A molecular framework for the inhibition of *Arabidopsis* root growth in response to boron toxicity. *Plant Cell Environ.* 2012;35(4):719-734. Available from:<https://doi.org/10.1111/j.1365-3040.2011.02446.x>
76. Liu D, Jiang W, Zhang L, Li L. Effects of boron ions on root growth and cell division of broadbean (*Vicia faba* L.). *Isr J Plant Sci.* 2000;48(1):47-51. Available from: <https://doi.org/10.1560/C74E-VYKD-FKYK-TQWK>
77. Esim N, Tiryaki D, Karadagoglu O, Atici O. Toxic effects of boron on growth and antioxidant system parameters of maize (*Zea mays* L.) roots. *Toxicol Ind Health.* 2013;29(9):800-805. Available from:<https://doi.org/10.1177/0748233712442>
78. Sakcali MS, Kekc G, Uzonur I, Alpsoy L, Tombuloglu H. Randomly amplified polymorphic-DNA analysis for detecting genotoxic effects of Boron on maize (*Zea mays* L.). *Toxicol Ind Health.* 2015;31(8):712-

720. Available from:<https://doi.org/10.1177/074823371348320>
79. Macho-Rivero MA, Herrera-Rodríguez MB, Brejcha R, Schäffner AR, Tanaka N, Fujiwara T, González-Fontes A, Camacho-Cristóbal JJ. Boron Toxicity Reduces Water Transport from Root to Shoot in *Arabidopsis* Plants. Evidence for a Reduced Transpiration Rate and Expression of Major PIP Aquaporin Genes. *Plant Cell Physiol.* 2018;59(4):836-844. Available from:<https://doi.org/10.1093/pcp/pcy026>.
80. Keren R. Boron. U: Sparks DL, editor. *Methods of Soil Analysis, Part 3. Chemical Methods. SSSA Book Series.* Soil Science Society of America, Inc., American Society of Agronomy, Inc; 1996. Available from:[doi:10.2136/sssabookser5.3](https://doi:10.2136/sssabookser5.3)
81. COUNCIL DIRECTIVE 98/83/EC (2015) COUNCIL DIRECTIVE 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption, OJ L 330, 5.12.1998, p. 32.
82. U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency). 2008. Drinking Water Health Advisory for Boron and Compounds. Prepared by Health and Ecological Criteria Division (HECD), Office of Science and Technology (OST), Office of Water (OW) for Office of Groundwater/Drinking Water (OGWDW), OW, U.S. EPA. Document Number: 822-S-08-003
83. World Health Organization (WHO). Boron. U: Trace elements in human nutrition and health. Geneva, 1996.
84. Finnegan PM, Chen W. Arsenic toxicity: the effects on plant metabolism. *Frontiers in physiology.* 2012; 3:182.
85. Zhao FJ, McGrath SP, Meharg AA. Arsenic as a food chain contaminant: mechanisms of plant uptake and metabolism and mitigation strategies. *Annual review of plant biology.* 2010 Jun 2;61(1):535-59.
86. Hoang TH, Bang S, Kim KW, Nguyen MH, Dang DM. Arsenic in groundwater and sediment in the Mekong River delta, Vietnam. *Environmental Pollution.* 2010 Aug 1;158(8):2648-58.
87. Basu A, Saha D, Saha R, Ghosh T, Saha B. A review on sources, toxicity and remediation technologies for removing arsenic from drinking water. *Research on Chemical Intermediates.* 2014 Feb;40:447-85.
88. Mandal BK, Suzuki KT. Arsenic round the world: a review. *Talanta.* 2002 Aug 16;58(1):201-35.
89. Stafilov T, Šajn R, Pančevski Z, Boev B, Frontasyeva MV, Strelkova LP. Heavy metal contamination of topsoils around a lead and zinc smelter in the Republic of Macedonia. *Journal of hazardous materials.* 2010 Mar 15;175(1-3):896-914.
90. Karczewska A, Bogda A, Krysiak A. Arsenic in soils in the areas of former mining and mineral processing in Lower Silesia, southwestern Poland. *Trace Metals and other Contaminants in the Environment.*

- 2007 Jan 1;9:411-40.
91. Mishra BK, Dubey CS, Shukla DP, Bhattacharya P, Usham AL. Concentration of arsenic by selected vegetables cultivated in the Yamuna flood plains (YFP) of Delhi, India. *Environmental earth sciences*. 2014 Nov;72:3281-91.
  92. Bali AS, Sidhu GP. Arsenic acquisition, toxicity and tolerance in plants- From physiology to remediation: A review. *Chemosphere*. 2021 Nov 1;283:131050.
  93. Meharg AA, Williams PN, Adomako E, Lawgali YY, Deacon C, Villada A, Cambell RC, Sun G, Zhu YG, Feldmann J, Raab A. Geographical variation in total and inorganic arsenic content of polished (white) rice. *Environmental science & technology*. 2009 Mar 1;43(5):1612-7.
  94. Vithanage M, Herath I, Joseph S, Bundschuh J, Bolan N, Ok YS, Kirkham MB, Rinklebe J. Interaction of arsenic with biochar in soil and water: a critical review. *Carbon*. 2017 Mar 1;113:219-30.
  95. Abbas G, Murtaza B, Bibi I, Shahid M, Niazi NK, Khan MI, Amjad M, Hussain M, Natasha. Arsenic uptake, toxicity, detoxification, and speciation in plants: physiological, biochemical, and molecular aspects. *International journal of environmental research and public health*. 2018 Jan;15(1):59.
  96. Ma JF, Yamaji N, Mitani N, Xu XY, Su YH, McGrath SP, Zhao FJ. Transporters of arsenite in rice and their role in arsenic accumulation in rice grain. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2008 Jul 22;105(29):9931-5.
  97. Xu XY, McGrath SP, Meharg AA, Zhao FJ. Growing rice aerobically markedly decreases arsenic accumulation. *Environmental science & technology*. 2008 Aug 1;42(15):5574-9.
  98. Zhao FJ, Ma JF, Meharg AA, McGrath SP. Arsenic uptake and metabolism in plants. *New Phytologist*. 2009 Mar;181(4):777-94.
  99. Farooq MA, Islam F, Ali B, Najeeb U, Mao B, Gill RA, Yan G, Siddique KH, Zhou W. Arsenic toxicity in plants: cellular and molecular mechanisms of its transport and metabolism. *Environmental and Experimental Botany*. 2016 Dec 1;132:42-52.
  100. Kumar S, Dubey RS, Tripathi RD, Chakrabarty D, Trivedi PK. Omics and biotechnology of arsenic stress and detoxification in plants: Current updates and prospective. *Environment International*. 2015 ;74:221–30.
  101. Rehman MU, Khan R, Khan A, Qamar W, Arafah A, Ahmad A, Ahmad A, Akhter R, Rinklebe J, Ahmad P. Fate of arsenic in living systems: Implications for sustainable and safe food chains. *Journal of Hazardous Materials*. 2021; 417:126050.
  102. Chen W, Chi Y, Taylor NL, Lambers H, Finnegan PM. Disruption of

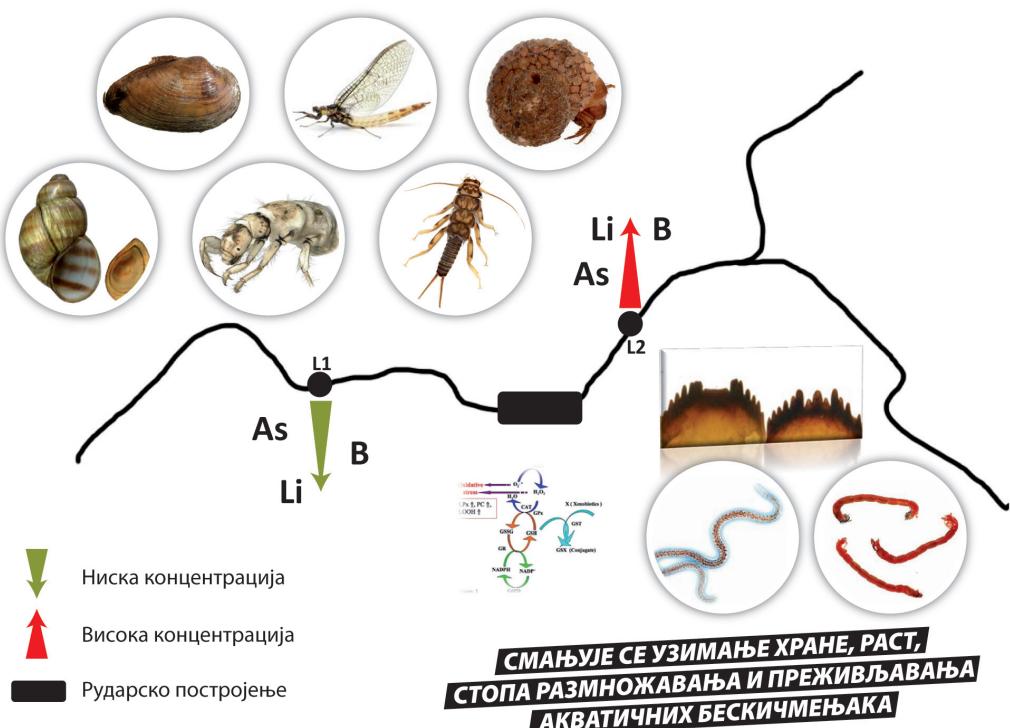
- ptLPD1 or ptLPD2, genes that encode isoforms of the plastidial lipoamide dehydrogenase, confers arsenate hypersensitivity in *Arabidopsis*. *Plant physiology*. 2010 Jul 1;153(3):1385-97.
103. Tu S, Ma LQ. Interactive effects of pH, arsenic and phosphorus on uptake of As and P and growth of the arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. under hydroponic conditions. *Environmental and Experimental Botany*. 2003 Dec 1;50(3):243-51.
104. Knudson JA, Meikle T, DeLuca TH. Role of mycorrhizal fungi and phosphorus in the arsenic tolerance of basin wildrye. *Journal of Environmental Quality*. 2003 Nov;32(6):2001-6.
105. Gonzalez-Chavez C, Harris PJ, Dodd J, Meharg AA. Arbuscular mycorrhizal fungi confer enhanced arsenate resistance on *Holcus lanatus*. *New Phytologist*. 2002 Jul 1:163-71.
106. Sharples JM, Meharg AA, Chambers SM, Cairney JW. Mechanism of arsenate resistance in the ericoid mycorrhizal fungus *Hymenoscyphus ericae*. *Plant Physiology*. 2000 Nov 1;124(3):1327-34.
107. Sharples JM, Meharg AA, Chambers SM, Cairney JW. Symbiotic solution to arsenic contamination. *Nature*. 2000 Apr 27;404(6781):951-2.
108. Liu Y, Zhu YG, Chen BD, Christie P, Li XL. Yield and arsenate uptake of arbuscular mycorrhizal tomato colonized by *Glomus mosseae* BEG167 in As spiked soil under glasshouse conditions. *Environment International*. 2005 Aug 1;31(6):867-73.
109. Ahmed FS, Killham K, Alexander I. Influences of arbuscular mycorrhizal fungus *Glomus mosseae* on growth and nutrition of lentil irrigated with arsenic contaminated water. *Plant and soil*. 2006 May;283:33-41.
110. Chen B, Xiao X, Zhu YG, Smith FA, Xie ZM, Smith SE. The arbuscular mycorrhizal fungus *Glomus mosseae* gives contradictory effects on phosphorus and arsenic acquisition by *Medicago sativa* Linn. *Science of the Total Environment*. 2007 Jul 1;379(2-3):226-34.
111. Ultra Jr VU, Tanaka S, Sakurai K, Iwasaki K. Arbuscular mycorrhizal fungus (*Glomus aggregatum*) influences biotransformation of arsenic in the rhizosphere of sunflower (*Helianthus annuus* L.). *Soil Science and Plant Nutrition*. 2007 Aug 1;53(4):499-508.
112. Sandil S, Óvári M, Dobosy P, Vetési V, Endrédi A, Takács A, Füzy A, Záray G. Effect of arsenic-contaminated irrigation water on growth and elemental composition of tomato and cabbage cultivated in three different soils, and related health risk assessment. *Environmental Research*. 2021 Jun 1;197:111098.
113. Scutarușu EC, Trincă LC. Heavy Metals in Foods and Beverages: Global Situation, Health Risks and Reduction Methods. *Foods*. 2023;12:3340. Available from:<https://doi.org/10.3390/foods12183340>
114. Al Sidawi R, Ghambashidze G, Urushadze T, Ploeger A. Heavy Met-

- al Levels in Milk and Cheese Produced in the Kvemo Kartli Region, Georgia. Foods. 2021;10(9):2234. Available from: doi: 10.3390/foods10092234
115. Collado-López S, Betanzos-Robledo L, Téllez-Rojo MM, Lamadrid-Figueroa H, Reyes M, Ríos C, Cantoral A. Heavy Metals in Unprocessed or Minimally Processed Foods Consumed by Humans Worldwide: A Scoping Review. Int J Env Res Pub He. 2022;19(14):8651. Available from: DOI: 10.3390/ijerph19148651.

• Поглавље 6

## Анализа утицаја арсена, литијума и бора на фауну водених бескичмењака

- Негативни ефекат загађивача (арсена, литијума и бора) на воденебескичмењаке огледа се у њиховом ненемогућавању да узимају храну (услед морфолошких деформитета усних апаратова) и смањењу стопе размножавања (која узрокује пад бројности и разноврсности), што све у дужем временском периоду води до нестанка водених бескичмењака из водених станишта.



## Увод

Поред тога што су извори, потоци и реке центри разноврсности и ендемизма, они су уједно и станишта великог броја угрожених врста (1). Најугроженије групе водених бескичмењака су мекушци (у Европи их је угрожено 44%) (2), заједно са раковима (једној трећини на Земљи прети изумирање) (3) и инсектима (33% водених у односу на 28% сувоземних терестричних) (4). Иста је ситуација и на подручју Србије где је забележено да су ове три групе најугроженије (5, 6). Они, заједно са осталим групама водених бескичмењака, представљају основни пут уноса тешких метала у ланце исхране и директно утичу на трофичку структуру водене средине, с обзиром на то да се као потрошачи првог реда хране примарним произвођачима који веома лако уgraђују метале (7). Поред тога, својим начином живота су везани за дно, имају дуг животни циклус и споро се крећу (8, 9), па се све промене у воденој средини могу, на основу њиховог присуства или одсуства, пратити како у дужем временском периоду тако и дуж речног тока. Као модел организми користе се на свим нивоима организације, од молекуларног преко популационог па све до екосистема у целини (8, 9, 10). Водени инсекти и други бескичмењаци не само да су незаменљиви у ланцима исхране водених екосистема већ имају кључну улогу у преносу енергије из водених у копнене екосистеме (11). Наиме, како се одраслим инсектима хране други грабљиви организми (предатори) који насељавају приобалне делове токова, инсекти су и својеврсни „транспортери“ загађења из воде до пољопривредних површина (11).

Ларве водених инсеката (пре свих из редова *Ephemeroptera*, *Plecoptera* и *Trichoptera*) акумулирају тешке метале и подносе њихове ниске до умерене концентрације, па су концентрације металла у организму ових бескичмењака у корелацији са концентрацијом истих у воденој средини и седименту (12, 13). Поред тога, елиминација металла из тела инсеката спорија је него из неживих компоненти речних екосистема (14). Посебно је важно истаћи да су концентрације тешких металла из седимента, а не из воде, у корелацији са њиховим концентрацијама у телу водених бескичмењака (11, 12). Акумулација тешких металла у седименту има већи утицај на заједницу водених бескичмењака у односу на њихову концентрацију у води (15) јер

је утврђена позитивна корелација тешких метала у телу ларви *Ephemera danica* (Insecta: Ephemeroptera) са концентрацијом одговарајућег метала у седименту (15). Самим тим, након измене речних корита и приобаља током изградње рудника и прераде руде, много већу опасност по живи свет представљају промене у седименту услед таложења метала (As, B, Li, Zn, Cu, Cr, Fe) који ће са отпадним водама, из рударских постројења и пратеће инфраструктуре, доспети у водоток, а њихова повећана концентрација одражава се на разноврсност водених бескичмењака. Колики ће бити интензитет утицаја зависи од степена загађења металима и он се може кретати од мањих промена у саставу и структури бентозаједница, па до њиховог потпуног нестанка из водених токова у случају улива отпадних вода обогаћених тешким металима насталих током процеса прераде руде. Ово је посебно важно ако се на подручју планираних рударских активности налазе врсте које су под одређеним степеном заштите (строго заштићене и заштићене врсте) и које на међународним листама (IUCN, Habitat direktiva) имају статус рањивих (нпр. речни рак) или угрожених врста (речна школјка), или многе ретке и угрожене врсте водених инсеката из више редова (Ephemeroptera, Plecoptera, Trichoptera, Odonata...). Зато је сталан мониторинг водених екосистема, коришћењем макроинвертебрата као биоиндикатора (што је једна од мера), неопходан за време извођења радова на изградњи рудника, током експлоатације руде и након затварања рудника (16).

Узимајући у обзир наведене чињенице, у наставку рада дат је преглед литературних података о негативном утицају арсена, литијума и бора на водене бескичмењаке који се огледа у паду диверзитета, бројности и биомасе фауне макроинвертебрата на локалитетима низводно од рудника, појави оксидативног стреса, морфолошких асиметрија и деформитета (усног апарате, величине тела, тентакула...), смањењу стопе конзумирања хране, понекад чак и до потпуног престанка исхране, те снижењу стопе раста, преживљавања и размножавања, што током времена доводи до нестанка организама водених бескичмењака из водених станишта.

## Утицај арсена на водене бескичмењаке

У слатководним екосистемима природна концентрација арсена углавном износи мање од  $1 \mu\text{g/L}$  (17). Међутим, људске активности као што су польопривреда, индустрија и рударење могу довести до значајних повећања концентрација арсена у животној средини, па оне понекад досежу и до  $28.000 \mu\text{g/L}$  (18). Арсен се у воденој средини може јавити у токсичнијој неорганској тровалентној петовалентној форми или у органској форми. Тровалентна форма се сматра тоскичнијом у односу на петовалентну услед реаговања са -SH групом протеина чиме ремети њихово нормално функционисање (19). Показано је да арсен, заједно са бакром и никлом, негативно утиче на активност ензима антиоксидативне одбране код угрожене врсте школјке *Unio tumidus*. Тако повећање концентрације арсена у води у вредности између  $1,30$  и  $1,55 \mu\text{g/L}$  доводи до смањења активности каталазе (CAT) и глутатион S-трансферазе (GST) у ткивима ове школјке (20), што може довести до повећане производње реактивних врста кисеоника (ROS) и оксидативног стреса.

Поред наведеног примера деловања на физиологију водених бескичмењака, забележен је негативан утицај повишене концентрације арсена и на морфолошки развој појединачних представника, као што су ларве водених инсеката из породице Chironomidae. У лабораторијским условима утврђено је да се са повећањем концентрације арсена у води, као и продужењем времена изложености, повећава учсталост појава деформитета усног апарата и смањење величине тела ларви гајене врсте *Chironomus tentans* (21). Високе концентрације арсена од  $260 \mu\text{g/L}$  суве масе изазивају 20% деформитета и доводе до спајања (фузије) суседних зуба. Такође, ширина главе ларви при средњим и високим концентрацијама арсена била је  $0,4 \text{ mm}$ , односно значајно мања од ларви из контролних група ( $0,8 \text{ mm}$ ). Уочено је и смањење дужине тела ларви из контролне групе ( $11 \pm 2 \text{ mm}$ ) у поређењу са ларвама из акваријума са средњим ( $8 \pm 3 \text{ mm}$ ) и високим концентрацијама арсена ( $7 \pm 1 \text{ mm}$ ). Утицај високих концентрација арсена и тешких метала у седименту такође повећава учсталост деформитета код ларви Chironomidae (22). При концентрацији арсена од  $117$  до  $134 \text{ mg/kg}$  деформитети

су забележени код 10,3%–26% популације хирономида, у поређењу са само 2,2% у контролним условима са чистим седиментом (22). У лабораторијским условима је утврђено да су врсте *Deleatidium* spp. (ред *Ephemeroptera*) и *Zelandobius* spp. (ред *Plecoptera*) показале осетљивост на изложеност повећаним концентрацијама петовалентног арсена. Летална концентрација (LC50, концентрација при којој 50% организама угине) током 4 дана изложености за *Deleatidium* spp. износила је 2,1 mg/L, а за *Zelandobius* spp. 2,4 mg/L (23). Такође, осетљивост на арсен се повећава током дужег излагања, па је тако 14-дневни LC50 за *Deleatidium* spp. био 0,36 mg/L, док је 4-дневни LC50 износио 2,10 mg/L (23).

Осим директног утицаја повећане концентрације арсена на појединачне организме, установљен је и негативан утицај на структуру популације врсте, односно на читаву биоценозу водених бескичмењака. Тако су Chi и сарадници (18) истраживали утицај повећане концентрације арсена (тр- или петовалентног, инорганских или органских) на структуру заједнице бентосних бескичмењака у Кини на речном систему сачињеном од три реке. Узорковали су макрозообентос (крупне бескичмењаке) са пет локација, од којих се две налазе низводно од рудника, и у њима су регистроване повећане концентрације укупног арсена од 28,29 mg/L, односно 0,57 mg/L. Резултати су показали да су локалитети са повећаном концентрацијом укупног арсена имали мањи број врста, нижи диверзитет, бројност и биомасу макрозообентоса у односу на незагађене локалитете (18). Уочено је и да код најтолерантнијих група на загађење (олигохета и пијавица) долази до пада бројности у односу на контролни локалитет, док су најосетљивији таксони из редова *Ephemeroptera*, *Plecoptera* и *Trichoptera* (ЕПТ таксони) потпуно одсуствовали, што је и очекивано с обзиром на то да су они биоиндикатори чистих и незагађених вода (24, 25). Такође, услед исхране детритусом, у ком се налазила највиша концентрација арсена, најосетљивије на загађење биле су врсте стругача, сакупљача и филтратора, док су предаторске групе постале процентрално најзаступљеније на загађеним локалитетима услед способности одстрањивања тешких метала путем излучивања (екскреције) (18). Узрочно, као последица нестајања водених бескичмењака који врше разлагање органске материје, загађење арсеном доводи и

до поремећаја у кружењу енергије у воденим екосистемима. Резултати овог истраживања су у складу са резултатима рада Mori и сарадника (19) који су сличним истраживањем показали да је у реци на Корзици (Француска) у којој концентрација арсена досеже вредности од  $3.010 \mu\text{g/L}$  у води, односно  $9.450 \mu\text{g/L}$  у седименту услед постојања рудника, дошло до смањења броја врста, као и бројности макрозообентоса на загађеним локалитетима. Негативан утицај повишене концентрације арсена на ЕПТ таксоне потврђен је и истраживањем које су спровели Valentí и сардници (26) на потоку у САД у ком је регистрована повећана концентрација арсена која износи скоро  $7.900 \mu\text{g/L}$  услед близине рудника који је престао са радом пре сто година. Наиме, у делу водотока узводно од рудника, врсте у оквиру ЕПТ таксона су чиниле преко 20% врста заједнице, док су низводно од рудника оне чиниле мање од 4% врста (26). Како организми из групе ЕПТ таксона имају веома важну улогу у уситњавању и разлагању крупне органске материје у ситнију, која је доступнија другим воденим организмима, нестанак најосетљивијих ЕПТ таксона из бентозаједница ремети кружење материје у ланцима исхране, што доводи до промене структуре бентозаједнице (26).

### Утицај литијума на водене бескичмењаке

Природна концентрација литијума у слатководним екосистемима је углавном нижа од  $0,04 \text{ mg/L}$  (27). Механизми деловања литијума су сложени, многоструки и још недовољно изучени. Један од боље изучених путева деловања литијума заснива се на сличности његових јонских особина са биолошки значајним јоном магнезијума ( $\text{Mg}^{2+}$ ). Ова особина омогућава литијуму да седиректно веже за везно место за магнезијум у низу ензима и тако онемогући везивање  $\text{Mg}^{2+}$ , чиме кроз механизам компетитивне инхибиције спречава активност ензима. За литијум је познато да се везује за два високо конзервирана ензима у централном нервном систему кичмењака: гликоген синтезну киназу -3 (GSK3) и инозитол-монофосфатазу (IMPA) (28). Ова два ензима се јављају и код бескичмењака *Hydra viridissima* (Cnidaria: Hydrozoa), услед чега се претпоставља да токсични ефекат литијума може да се испољи управо на овим ензимима (29). У лабораторијским условима при повећаној

концентрацији литијума код модел организма зелене хидре (*Hydra viridissima*) јављају се дегенеративне промене (скраћење дужине тела, пипака или промена облика пипака), што онемогућава узимање хране и резултује угинућем јединке (29). Токсични ефекат литијума испитиван је и на слатководном пужу (*Elimia clavaeformis*) у лабораторијским условима (30). Показано је да услед концентрације литијума од само 0,15 mg/L долази до смањења стопе конзумације хране од чак 50%, док је при концентрацији литијума од 0,3 mg/L конзумација хране потпуно заустављена (30).

На модел организму *Daphnia magna* (Crustacea, Branchiopoda) показана је умерена осетљивост на изложеност литијуму са LC50 вредностима од 10,2 mg/L и 4,1 mg/L (31). Повећана хронична изложеност прогресивно је смањила телесни (соматски) раст и репродуктивни капацитет, што је на крају довело до промена које угрожавају способност популације да опстане на еколошком нивоу. Повећани нивои литијума изазвали су биолошке реакције које нису биле довољне да се избегне оксидативни стрес и неуротоксичност, што је потврђено варијацијама у липидној пероксидацији и активностима антиоксидативних ензима. Изложеност литијуму довела је до смањења садржаја протеина и гликогена код ових организама, што је негативно утицало на демографске особине и довело до потенцијалних промена у стању/оспособљености организма услед повећане потрошње енергије потребне за преживљавање у стресним ситуацијама (31). У студији Martins и сарадника (32) такође је коришћен модел организам за истраживање ефеката литијума. Резултати студије су показали да је 21-дневна изложеност различитим концентрацијама литијума (0,02; 0,04; 0,08 mg/L) довела до значајног смањења адаптивне спремности популације (тј. способности за преживљавање и размножавање) код *D. magna*, са смањењем од 67%. Овим истраживањем је показано да литијум има значајан негативан утицај на здравље и репродуктивне способности *D. magna*. Токсичност литијума на *D. magna* испитивали су и Kim и сарадници (33), који су том приликом открили значајне промене у експресији гена након излагања литијум хидроксиду (LiOH) која одговара LC50. Услед изложености литијум хидроксиду долази и до повећане и до смањене експресије гена код *Daphnia magna*. До повећане експресије долази код гена који кодирају протеине повезане са

кутикулом, што сугерише да су се организми прилагодили како би сачували облик штита око свог тела у контаминираној средини. До смањене експресије долази код гена одговорног за синтезу ензима GAPDH (глицералдехид-3-фосфат дехидрогеназа, који регулише ниво ензима у ћелији), што може указивати на промене у метаболизму. Ово истраживање указује на комплексне одговоре генетске експресије *D. magna* на токсичне ефекте литијума (33).

### Утицај бора на водене бескичмењаке

Концентрација бора у слатководним екосистемима углавном износи мање од 1 mg/L (34). Већина постојећих истраживања се бавила утврђивањем токсичне концентрације бора на различите организме водених бескичмењака, али не и механизmom његовог деловања на саме организме.

У раду Halla и сарадника (34) показано је смањење у преживљавању за акватичну врсту *Oligochaeta*, *Lumbriculus variegatus*, и школјку *Lampsilis siliquoidea*. LC25 вредност концентрације бора на којој се дешава смањење у преживљавању или расту од 25% износила је 12,7, односно 45 mg/L (34). У експерименталној студији Maier и Knight (35), врста *Daphnia magna*, која је била изложена одређеним концентрацијама натријум тетрабората, показала је 48-часовну LC50 вредност концентрације бора од 141 mg/L. Будући да ови организми играју кључну улогу у трофичком ланцу, оваква токсичност може изазвати домино ефекат на целокупан водени екосистем.

Када су ларве *Diptera*, из фамилије Chironomidae, коришћене као модел организми, утврђено је да *Chironomus decorus* (35) има LC50 вредност, утврђену током 48-часовне изложености, од 1.376 mg/L, док је при хроничном излагању концентрацији од 20 mg/L забележено значајно смањење стопе раста. За *Chironomus riparius* показано је да концентрација бора од 180 mg/kg у седименту или 32 mg/L у води може бити токсична (36). Каснија истраживања су показала да је хронични ниво токсичности за ову врсту 37,7 mg/kg у седименту (37). Бор доводи и до мање стопе размножавања водених бескичмењака. Тако су Soucek и сарадници (39) у свом истраживању дошли до закључка да слатководни рак *Hyalella azteca* (Malacostraca: Amphipoda)

показује мању стопу размножавања при концентрацији бора од  $13 \text{ mg/L}$  (38).

Истраживање Emiroğlu и сарадника (39) бавило се испитивањем утицаја бора у области Кирка у Турској на биоценозу станишта (поток Сејди) у којима се јавља повећана концентрација овог елемента услед близине рудника. Резултати су показали да је локалитет најближи комплексу за експлоатацију бора имао и највећу концентрацију бора у води и седименту (просечно  $3,45 \pm 0,33 \text{ mg/L}$ , односно  $32,72 \pm 4,63 \text{ mg/kg}$ ) у односу на два низводна локалитета, због чега на овом локалитету нису забележени водени бескичмењаци (39). Водени бескичмењаци су нађени на два низводна локалитета, али са повиšеним концентрацијама бора у ткивима (ларве Chironomidae – 0,44 односно  $0,38 \text{ mg/kg}$ ; ларве Tipulida – 0,84 на другом и  $0,63 \text{ mg/kg}$  на трећем локалитету; ларве Ephemeroptera – 1,98 односно  $0,60 \text{ mg/kg}$ , и код *Helobdella* sp. – 1,07 односно  $0,92 \text{ mg/kg}$ ). Важно је истаћи да у наведеном истраживању јединке Gammaridae и *Donax* sp. (Bivalvia) нису забележене ни на другом локалитету, већ само на трећем, са концентрацијом бора у ткивима од 1,08 (Gammaridae) до чак  $14 \text{ mg/kg}$  код школке рода *Donax* (39).

## Литература

1. Oikonomou A, Leprieur F, Leonardos ID. Biogeography of freshwater fishes of the Balkan Peninsula. *Hydrobiologia*. 2014 Oct;738:205-20.
2. Cuttelod A, Seddon M, Neubert E. European red list of non-marine molluscs. Luxembourg: Publications Office of the European Union; 2011 Dec.
3. Owen CL, Bracken-Grissom H, Stern D, Crandall KA. A synthetic phylogeny of freshwater crayfish: insights for conservation. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*. 2015 Feb 19;370(1662):20140009.
4. Sánchez-Bayo F, Wyckhuys KA. Worldwide decline of the entomofauna: A review of its drivers. *Biological conservation*. 2019 Apr 1;232:8-27..
5. Marković V, Gojšina V, Novaković B, Božanić M, Stojanović K, Karan-Žnidaršić T, Živić I. The freshwater molluscs of Serbia: Annotated checklist with remarks on distribution and protection status. *Zootaxa*. 2021 Jul 16;5003(1):1-64.
6. Živić I, Božanić M, Miličić D, Marković V, Petrović A, Đuretanović S, Zorić K, Tomović J, Ćetković A, Jović M, Gojšina V. Akvatični beskičmenjaci–

- ugroženi taksoni Srbije. Knjiga sažetaka: Treći Kongres biologa Srbije: Osnovna i primenjena istraživanja: Metodika nastave; 2022 Sep 21-25; Zlatibor, Serbia. 2022:173.
7. Loureiro RC, Calisto JF, Magro JD, Restello RM, Hepp LU. The influence of the environment in the incorporation of copper and cadmium in scraper insects. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2021 Apr;193:1-3.
  8. Resh VH. Rapid assessment approaches to biomonitoring using benthic macroinvertebrates. *Freshwater Biomonitoring and Benthic Macroinvertebrates*/Chapman & Hall. 1993. pp. 195-233.
  9. Živić I, Ostojić A, Miljanović B, Marković Z. Makroinvertebrate tekućih voda Srbije i njihov bioindikatorski značaj u proceni kvaliteta vode. U *Zbornik radova „Ekološki i ekonomski značaj faune Srbije” Naučni skupovi SANU, knj. CLXXI, Odeljenje hemijskih i bioloških nauka*. 2018;12:199-229.
  10. Bonada N, Prat N, Resh VH, Statzner B. Developments in aquatic insect biomonitoring: a comparative analysis of recent approaches. *Annual review of entomology*. 2006 Jan 7;51(1):495-523.
  11. Augusto FG, Graça MA, Martinelli LA, Caçador I, Arce-Funck J. Do aquatic insects disperse metals from contaminated streams to land?. *Hydrobiologia*. 2022 Mar;849(6):1437-51.
  12. Goodyear KL, McNeill S. Bioaccumulation of heavy metals by aquatic macro-invertebrates of different feeding guilds: a review. *Science of the Total Environment*. 1999 May 7;229(1-2):1-9.
  13. Živić, I. Vodeni insekti kao bioindikatori i mamci za salmonidne vrste riba. U: *Primenjena entomologija* (urednik, Tomanović, Ž). Univerzitet u Beogradu -Biološki fakultet, Beograd. 2012; pp. 217-230.
  14. Lynch TR, Popp CJ, Jacobi GZ. Aquatic insects as environmental monitors of trace metal contamination: Red River, New Mexico. *Water, Air, and Soil Pollution*. 1988 Nov;42:19-31.
  15. Božanić M, Dojčinović B, Živić M, Marković Z, Manojlović D, Živić I. Bioaccumulation of heavy metals in *Ephemera danica* larvae under influence of a trout farm outlet waters. *Knowledge and Management of Aquatic Ecosystems*. 2019 Dec;402:50.
  16. Krizmanić I, Živić I, Niketić M, Vukov T, Ćirović D, Kuzmanović N, Vesović N, Andđeljković M, Cijanović G, Nikolić D, Penezić A, Maričić M, Bogdanović N, Popović M, Lakusić D. Projekat Jadar: Biodiverzitet i biološki uticaji. *Zbornik radova „Projekat Jadar-šta je poznato?”, naučni skupovi SANU, knj. CCII, Odeljenje hemijskih i bioloških nauka, knj. 20. 2021*;157-176.
  17. Tišler T, Zagorc-Končan J. Acute and chronic toxicity of arsenic to some aquatic organisms. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*. 2002 Sep 1;69(3).

18. Chi S, Hu J, Zheng J, Dong F. Study on the effects of arsenic pollution on the communities of macro-invertebrate in Xieshui River. *Acta Ecologica Sinica*. 2017 Feb;37(1):1-9.
19. Mori C, Orsini A, Migon C. Impact of arsenic and antimony contamination on benthic invertebrates in a minor Corsican river. *Hydrobiologia*. 1999 Jan;392:73-80.
20. Borković-Mitić S, Pavlović S, Perendija B, Despotović S, Gavrić J, Gačić Z, Saičić Z. Influence of some metal concentrations on the activity of antioxidant enzymes and concentrations of vitamin E and SH-groups in the digestive gland and gills of the freshwater bivalve *Unio tumidus* from the Serbian part of Sava River. *Ecological indicators*. 2013 Sep 1;32:212-21.
21. Martinez EA, Wold L, Moore BC, Schaumloffel J, Dasgupta N. Morphologic and growth responses in *Chironomus tentans* to arsenic exposure. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 2006 Nov;51:529-36.
22. Dickman M, Rygiel G. Chironomid larval deformity frequencies, mortality, and diversity in heavy-metal contaminated sediments of a Canadian riverine wetland. *Environment International*. 1996 Jan 1;22(6):693-703.
23. Champeau O, Cavanagh JA, Sheehan TJ, Tremblay LA, Harding JS. Acute toxicity of arsenic to larvae of four New Zealand freshwater insect taxa. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research*. 2017 Jul 3;51(3):443-54.
24. Hellawell JM, editor. *Biological indicators of freshwater pollution and environmental management*. Springer Science & Business Media; 2012 Dec 6.
25. Alhejoi I, Salameh, Bandel K. Mayflies (Order Ephemeroptera): an effective indicator of water bodies conditions in Jordan. *International Journal of Scientific Research in Environmental Science*. 2014 Aug;2(10):361.
26. Valenti TW, Chaffin JL, Cherry DS, Schreiber ME, Valett HM, Charles M. Bioassessment of an Appalachian headwater stream influenced by an abandoned arsenic mine. *Archives of environmental contamination and toxicology*. 2005 Nov;49:488-96.
27. Kszos LA, Stewart AJ. Review of lithium in the aquatic environment: Distribution in the United States, toxicity and case example of groundwater contamination. *Ecotoxicology*. 2003 Oct;12:439-47.
28. Roux M, Dosseto A. From direct to indirect lithium targets: a comprehensive review of omics data. *Metalomics*. 2017 Oct;9(10):1326-51
29. Pachghare V, Chandra M, Surve A, Kulkarni A. Evaluating toxicity of lithium to *Hydra viridissima*. *Proceedings of the National Academy of sciences, India section B: biological sciences*. 2023 Dec;93(4):819-26.
30. Kszos LA, Beauchamp JJ, Stewart AJ. Toxicity of lithium to three freshwater organisms and the antagonistic effect of sodium. *Ecotoxicology*.

- 2003 Oct;12:427-37.
31. Chen W, Zhang P, Ye L, Yao J, Wang Z, Liu J, Qin X, Wang Z. Concentration-dependent effects of lithium on *Daphnia magna*: Life-history profiles and integrated biomarker response implementation. *Science of The Total Environment*. 2024 Mar 1;914:169866.
  32. Martins A, da Silva DD, Silva R, Carvalho F, Guilhermino L. Long-term effects of lithium and lithium-microplastic mixtures on the model species *Daphnia magna*: Toxicological interactions and implications to 'One Health'. *Science of The Total Environment*. 2022 Sep 10;838:155934.
  33. Kim HJ, Yang JH, Kim HS, Kim YJ, Jang W, Seo YR. Exploring potential biomarker responses to lithium in *Daphnia magna* from the perspectives of function and signaling networks. *Molecular & Cellular Toxicology*. 2017 Mar;13:83-94.
  34. Hall S, Lockwood R, Harrass MC. Application of a unique test design to determine the chronic toxicity of boron to the aquatic worm *Lumbriculus variegatus* and fatmucket mussel *Lampsilis siliquoidea*. *Archives of environmental contamination and toxicology*. 2014 Jan;66:58-68.
  35. Maier KJ, Knight AW. The toxicity of waterborne boron to *Daphnia magna* and *Chironomus decorus* and the effects of water hardness and sulfate on boron toxicity. *Archives of environmental contamination and toxicology*. 1991 Feb;20:282-7.
  36. Hooftman RN, Van Drongelen-Sevenhuijsen D, De Haan HPM. Toxicity test with boric acid, man. grade and the midge larva, *Chironomus riparius*, using spiked sediment. TNO study 99-9047-08. Report V99-1146. TNO Nutrition and Food Research Institute, Delft, the Netherlands. 2000.
  37. Anonymous. Study report: Exp WoE sediment toxicity.003. In: Boric acid dossier for REACH registration. 2011b.
  38. Soucek DJ, Dickinson A, Koch BT. Acute and chronic toxicity of boron to a variety of freshwater organisms. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2011 Aug;30(8):1906-14.
  39. Emiroğlu Ö, Çiçek A, Arslan N, Aksan S, Rüzgar M. Boron concentration in water, sediment and different organisms around large borate deposits of Turkey. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*. 2010 Apr;84:427-31.

• Поглавље 7

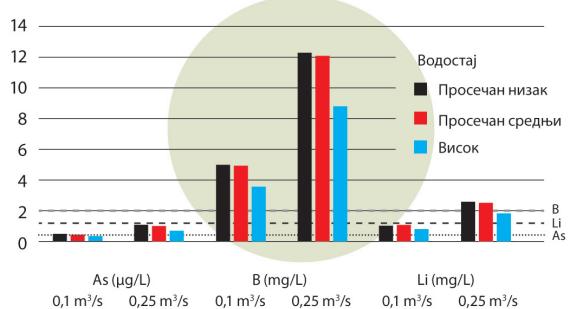
## Ризик од утицаја непречишћених подземних вода из рудника „Јадар“ по рибе реке Јадар као главног реципијента отпадних вода из рудника

- Ризик по екосистем реке Јадар од арсена (As), бора (B) и литијума (Li) из подземних вода изведених без третмана из рудника јадарита  $[LiNaSiB_3O_7(OH)]$  у реку Јадар оцењен је као реалан и знатан.
- У узорцима подземних вода из дубоких бушотина и пијезометара просечни садржај арсена је  $271,5 \mu\text{g/L}$ , бора  $3617,65 \text{ mg/L}$  и литијума  $735,75 \text{ mg/L}$ .
- Количине подземних вода које би током почетног и каснијег периода експлоатације требало да се изводе из рудника кретале би се у распону од  $0,1 \text{ m}^3/\text{s}$  до  $0,25 \text{ m}^3/\text{s}$ , респективно.
- На основу протока реке Јадар процењено је да би без пречишћавања отпадних вода садржај арсена у реци Јадар био у распону од  $0,26 \mu\text{g/L}$  до  $969,64 \mu\text{g/L}$ , бора у распону од  $3,43 \text{ mg/L}$  до  $12.058,83 \text{ mg/L}$ , а садржај литијума у распону од  $0,70 \text{ mg/L}$  до  $2.452,50 \text{ mg/L}$ .
- У фауни риба реке Јадар, скобаљ *Chondrostoma nasus*, мрена *Barbus barbus*, клен *Squalius cephalus* и плиска *Alburnoides bipunctatus* доминантне су врсте.
- Експериментални подаци за друге врсте риба из литературе (модел-организме) указују на чињеницу да при концентрацији арсена преко  $0,08 \text{ mg/L}$ , бора преко  $2 \text{ mg/L}$  и литијума преко  $1 \text{ mg/L}$  почињу да се показују штетни ефекти, како по хладноводне рибе, тако и по рибе из топлих вода умереног појаса и из вода тропских предела.
- Штетни ефекти могу бити хронични, субакутни или акутни, а по начину деловања патофизиолошки, генотоксични, инфламаторни, дегенеративни и хистопатолошки, и могу имати летални исход, посебно у присуству хлора.

- Посебно би биле угрожене мање покретљиве и ретке, строго заштићене врсте: речна паклара *Eudontomyzon* sp. и мали вртенар *Zingel streber*, али и све остале које не би имале где да се склоне пред таласом загађења.
- Летални ефекат био би додатно појачан повећањем концентрације амонијума  $\text{NH}_4^+$ , производа распадања амино-киселина угинулих организама и хипоксијом или аноксијом због енормне биолошке потрошње раствореног кисеоника.
- Не зна се ништа о могућности опоравка екосистема Јадра од ове врсте загађења.



Садржај As ( $\mu\text{g/L}$ ), B ( $\text{mg/L}$ ) и Li ( $\text{mg/L}$ ) у реци Јадар пореклом од отпадних вода у количини од 0,1 и  $0,25 \text{ m}^3/\text{s}$ , при просечном ниском ( $\times 10^3$ ), просечном средњем ( $\times 10^1$ ) и високом водостају (истрекидане линије су границе токсичности)



Табела 2. Структура заједница риба реке Јадар из узорака са три локалитета у зони предвиђеној за рудник јадарита и низводно од њега.

Врста	Локалитети		
	Драгинац	Лопатара	Козјак
<b>ПОРОДИЦА CYPRINIDAE</b>			
Мрена <i>Barbus barbus</i>	10	6	18
<b>ПОРОДИЦА LEUCISCIDAE</b>			
Клен <i>Squalius cephalus</i>	13	11	6
Скобаљ <i>Chondrostoma nasus</i>	6		
Плиска <i>Alburnoides bipunctatus</i>	18	8	7
Бодорка <i>Rutilus rutilus</i>			1
<b>ПОРОДИЦА GOBIONIDAE</b>			
Кркуша <i>Gobio obtusirostris</i>			3
<b>ПОРОДИЦА ACHEILOGNATHIDAE</b>			
Гавчица <i>Rhodeus sericeus</i>	4		7
<b>ПОРОДИЦА СОВИТИДЕ</b>			
Легбаба <i>Cobitis elongatoides</i>			1

## Увод

Јадарит, литијум-натријум-боросиликатни минерал [ $\text{LiNaSiB}_3\text{O}_7(\text{OH})$ ], откривен је 2004. године у подручју југоисточно од Лознице у западној Србији (Слика 1) и назван је према топониму регије Јадар. Пројекат „Јадар“ започет је са циљем да се добије литијум-карбонат ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) високе чистоће за потребе прављења литијум-јонских батерија. Поред тога, у пројекту је планирано да се добију знатне количине бората ( $\text{BO}_3^{4-}$ ) и натријум-карбоната ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) као нуспродуката којих у високом садржају има и у депозитима минерала јадарита, и у подземним водама хоризонта у којима се он налази. Борати су неопходни за развој опреме за производњу обновљивих извора енергије као што су соларни панели и ветротурбине (1). Предложени пројекат обухвата подземни (јамски) рудник са припађајућом инфраструктуром и опремом и постројење за хемијску прераду руде ради добијања  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  високе чистоће који треба да крену с радом након 2027. године. Очекивани експлоатациони век рудника је најмање 40 година, током којих се очекује да буде произведено  $2,3 \times 10^6 \text{ t Li}_2\text{CO}_3$ .

Подаци о садржају арсена у узорцима из седам пиезометара у којима је детектован говоре о просечној концентрацији арсена од  $271,5 \mu\text{g/L}$ . Садржаји бора од  $2.404,7 \text{ mg/L}$  и  $2.865,9 \text{ mg/L}$  и литијума (Li) од  $273,5 \text{ mg/L}$  и  $269,5 \text{ mg/L}$  у узорцима подземних вода на истражним бушотинама са дубине од  $482 \text{ m}$  и садржаји бора и литијума од  $4.600 \text{ mg/L}$  и  $1.200 \text{ mg/L}$ , респективно у узорцима подземних вода из дубоких пиезометара врло су велики (2). Током рада рудника, подземне воде ће про-дирањем у окна рудника постајати отпадне воде и мораће да се одводе из рудничких окна из безбедносно-оперативних разлога. Очекује се да ће количина подземних вода које ће улазити у рудник бити  $0,038 \text{ m}^3/\text{s}$ , мада се наводи и да та количина може да варира од  $0,02 \text{ m}^3/\text{s}$ , ако се окна на исцрпљеним рудничким хоризонтима буду испуњавала јаловином у сувом стању, до  $0,1 \text{ m}^3/\text{s}$ , ако би окна била остављена без испуне јаловином (2).

Ђорђевић и сар. (2024) (3) у узорцима подземних вода дубоких бушотина одредили су садржаје арсена, бора и литијума у вредностима од  $53,29$ – $172,70 \mu\text{g/L}$ ,  $537,73$ – $846,70 \text{ mg/L}$  и  $283,38$ – $319,15 \text{ mg/L}$ , респективно, што су вредности које су мало ниже или приближно једнаке онима које су овде коришће-

не (2), уз велика варирања садржаја тих метала у испитиваним узорцима.

Река Јадар основна је хидрографска јединица ове регије. Подаци о њеном богатству водом изражени протоком варирају у различитим литературним изворима. Као апсолутни максимални проток наводи се  $192 \text{ m}^3/\text{s}$  у јуну 2001. године, као просечан проток у периоду великих вода  $105,4 \text{ m}^3/\text{s}$ , док се за просечан годишњи проток наводи  $8,21 \text{ m}^3/\text{s}$  (4). Други извор (5) наводи апсолутни минимални проток од  $0,03 \text{ m}^3/\text{s}$  у октобру 2012, апсолутни максимални проток Јадра од  $219 \text{ m}^3/\text{s}$  у мају 2014. и просечан годишњи проток од  $7,79 \text{ m}^3/\text{s}$ . У посебном извештају (6) наводи се да минимални проток Јадра који настаје током летњих месеци уме да падне и до  $0,12 \text{ m}^3/\text{s}$ , док је просечан годишњи проток  $6,8 \text{ m}^3/\text{s}$ . Подаци о годишњем трајању периода појединачних водостаја у сливу Јадра и протока који их карактеришу (4) говоре о бујичном карактеру те реке која је преовлађујуће ниских водостаја.

Rio Tinto група (6) објавила је да ће током целог периода рада рудника капацитет постројења за пречишћавање отпадних вода које ће бити испуштане у Јадар бити у распону од  $0,145$  до  $0,290 \text{ m}^3/\text{s}$ , са максимумом капацитета  $0,23$ – $0,53 \text{ m}^3/\text{s}$  и са очекиваном количином пречишћених отпадних вода од  $0,25 \text{ m}^3/\text{s}$  које ће током највећег дела експлоатационог периода рудника бити испуштане у ту реку као локални реципијент. При томе, међу ризицима који се сматрају могућим уопште нема ризика од престанка рада постројења за пречишћавање отпадних вода из било ког разлога (2).

У подацима о фауни риба у подручју планираног пројекта „Јадар“ (2, 7) наводи се фауна типична за водотокове мале до средње величине у долинама брдског подручја на малој надморској висини, умереног пада и брзине тока. У њиховој фауни риба структура заједница може унеколико варирати, али се у основи састоји од клена *Squalius cephalus* (Linnaeus, 1758), плиске *Alburnoides bipunctatus* (Bloch, 1782), мрене *Barbus barbus* (Linnaeus, 1758), поточне мрене *B. balcanicus* (Kotlík, Tsigenopoulos, Ráb & Berrebi, 2002), скобаља *Chondrostoma nasus* (Linnaeus, 1758), бркице *Barbatula barbatula* (Linnaeus, 1758), великог вијуна *Cobitis elongata* (Heckel & Kner, 1858) и легбабе *C. elongatoides* (Băcescu & Mayer, 1969), са још неколико ређе при-

сутних врста риба.

Арсен се у природи налази као последица растворења минерала, вулканских ерупција и изливања дубоких подземних вода, али и услед антропогеног утицаја путем хербицида, средстава за заштиту дрвета и метала, процеса рафинације нафте и сагоревања фосилних горива и слично. У воденој средини делује на рибе тако што се у њима акумулира и доводи до биохемијских поремећаја и нарушувања функције шкрга и јетре, смањује фертилитет (плодност), оштећује ткива и доводи до лезија и смрти ћелија након наглашеног оксидативног стреса. У аеробној воденој средини, доминантни облик неорганског арсена је арсенит ( $\text{As-V}$ ) чија је токсичност висока, нарочито при високим температурама воде. Највећу токсичност по слатководне рибе показује органски продукт арсенобетаин ( $\text{AsB}$ ) који настаје биометилијацијом неорганског арсена. Највећи унос арсена у тело риба обавља се путем шкрга. Концентрације једињења арсена у води испод  $0,08 \text{ mg/L}$  сматрају се безопасним (8), док при концентрацији једињења арсена већој од  $2,25 \text{ mg/L}$  брзо наступају промене понашања. Интоксикација риба арсеном даје генотоксичне и неуротоксичне ефекте, иритира чулни систем и манифестију се поремећајима пливања, искацањем из воде, убрзаним вентилационим покретима шкржних поклопаца и пливањем у страну и напред-назад, док се акутни и субакутни ефекти арсена при концентрацијама изнад  $9,64 \text{ mg/L}$  испољавају на органима респираторног, кардиоваскуларног, гастроинтестиналног и нервног система (8). У детаљном прегледу леталних концентрација различитих неорганских и органских форми арсена (9) наводи се да су многе врсте риба далеко осетљивије на овај елемент од других организама екосистема слатких вода.

Иако се бор у концентрацији испод  $2 \text{ mg/L}$  може сматрати есенцијалним микронутријентом, у већим концентрацијама показује разне токсичне ефекте независно од pH (киселости) или DH (тврдоће) вредности. Како подземне воде садрже хлориде ( $\text{Cl}^-$ ) у високој концентрацији од  $4.058 \text{ mg/L}$  (2), то чак може појачати токсични ефекат бора на разне врсте водених организама (10). Унос бора у водене организме врши се при већој концентрацији у води пасивно, дифузијом, или при мањој концентрацији активним транспортом путем шкрга. У ћелијама, бор делује тако што инхибише ензиме у митохондријама, органе-

лама задуженим за ћелијско дисање. Најмања концентрација раствореног бора у води која се може сматрати безопасном по водене организме износи 1 mg/L, мада су експерименти показали да неки од њих могу у дужем временском периоду поднети и концентрације до 10 mg/L. Количина бора у води која изазива хронични токсични ефекат по поједине водене организме износи од 1,8 mg/L – 14 mg/L за рибе, преко 2,4 mg/L – 29 mg/L за ракове, до 15 mg/L – 56 mg/L за водоземце (10). Једном од најосетљивијих врста сматра се северноамеричка шаранка *Pimephales promelas* јер при концентрацији испод 13 mg/L показује јасне знаке интоксикације (10, 11). Експерименти са краткотрајним, 24–48-часовним излагањем зебрица *Danio rerio* борној киселини  $H_3BO_3$  и бораксу  $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$  у концентрацијама 1 mg/L – 64 mg/L показали су изразит генотоксични ефекат на њихове еритроците (12). При високим концентрацијама бора од 102 mg/L до 103 mg/L, код дужичасте пастрмке *Oncorhynchus mykiss* забележене су директне промене у виду отока, упала, дегенерација паренхимских ткива и хистопатолошких промена мишића, бубрега и шкрга (13).

Експерименти изведени на јувенилним дужичастим пастрмкама изложеним литијуму у концентрацији од 1 mg/L показали су његово брзо усвајање и пренос кроз ткива и органе (14). Након уноса литијума у организам дошло је до повећања његове концентрације у крви након осам сати, а у мозгу након два дана, што илуструје његов брз пролазак кроз крвномождану баријеру. Истовремено, концентрације електролита ( $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$  и  $NH_4^+$ ) биле су приметно снижene и у серуму и у мозгу, што је изразито утицало на преживљавање риба. Претпоставља се да је механизам деловања литијума код риба промена нивоа арахноидне масне киселине која учествује у активном транспорту кроз ћелијске мембрane ћелија мозга и на тај начин делује као стабилизатор расположења (14).

У разматрању утицаја рударских активности на водену флору и фауну у зони пројекта „Јадар“, наведено је да се летални ефекат очекује само за рибе (2). Кад су у питању водени бескичмењаци (ларве инсеката, малочекињаве чланковите глисте и др.), очекиван је слаб утицај на њих који потиче од отпадних вода и промена структуре дна речног корита услед таложења честица и стварања наноса. Ова разматрања нису узеља у обзир последице које могу настати због исправљања тока

и промена смера тока воде у кориту Јадра. Такође, сматра се да укупни штетни ефекти по водени екосистем, загађење ваздуха и земљишта, као и нарушавање станишта због рударења и других пратећих активности можда могу деловати негативно на водоземце, водене гмизавце и сисаре.

Пројекат „Јадар“ и околности везане за њега постали су предмет спорења веома брзо по његовом обзناњивању. Још увек се чека детаљни извештај о могућим ефектима рада рудника по водени екосистем реке Јадар. Отпадне воде које чине само подземне воде испумпавале би се из рудника и испуштала након прераде у реку Јадар. Неопходно је проценити њихов потенцијални утицај на водени екосистем реке у случају краткорочног или дугорочног престанка прераде отпадних вода рудника, држећи се начела реалистичности и конзервативности. Циљ овог текста је да размотри утицај подземних вода које би се евакуисале из окна рудника јадарита и као нетретиране отпадне воде упуштале у реку Јадар. При томе, овде није узет у обзир ни утицај отпадних вода пореклом од прераде јадарита ради издвајања литијума, нити утицај ванредно формираних количина отпадних вода које би се могле изливати са рудничке депоније јаловине у чврстом облику на водени екосистем Јадра.

## Материјал и методе

Сакупљање података о пројекту „Јадар“ и теренска истраживања ихтиофауне реке Јадар вршени су током 2021. године, кад је инвеститор Rio Tinto објавио публикације у којима су дати јавно доступни подаци о очекиваним количинама отпадних вода током века рада рудника и о концентрацијама арсена, бора и литијума у подземним водама из узорака добијених из истражних бушотина са великих дубина. Користећи ове и друге доступне литературне податке (нпр. о сезонским и годишњимprotoцима воде у реци Јадар и о количинама подземних вода које би биле упуштане у њега, о предвиђеном третману тих отпадних вода и слично), ради објективности истраживања током анализа примењен је најконзервативнији могући приступ тим подацима и уместо екстрема опсега (минималних и максималних вредности) било којих параметара коришћене су про-

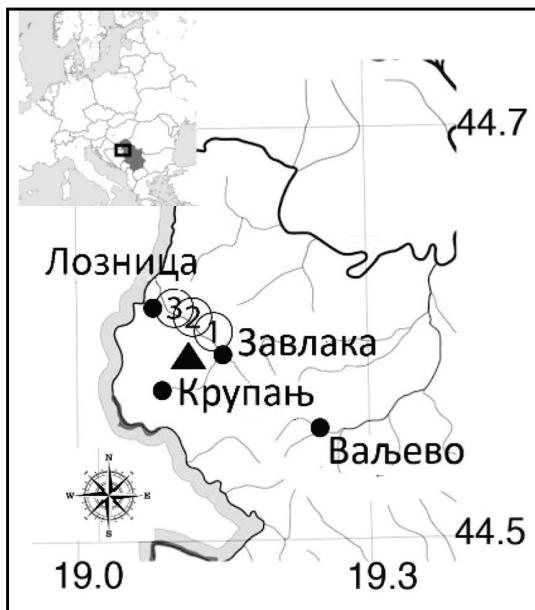
сечне вредности. Да би се обезбедило да резултати ефеката на акватични екосистем и примарно на заједнице риба реке Јадар имају што мањи утицај елемената грешке, коришћени су литературно доступни подаци о просечнимprotoцима реке Јадар за периоде високих, средњих и малих вода и о просечној количини отпадних вода које би могле да се нетретиране упуштају у реку Јадар као крајњи реципијент отпадних вода. Подаци које је објавио Rio Tinto (2, 6) не садрже податке о томе колике су концентрације природно присутних бора и литијума у води Јадра у најближем узводном делу тока изван утицаја истражних бушотина, па се у одсуству таквих литературних података и оних о штетним ефектима по рибе било пошло од претпоставке да су вредности тих концентрација довољно мале да нема никаквог штетног ефекта на водене организме реке Јадар. Након узимања у обзир и података који су садржали ове вредности (3), одређен је и однос према тренутном (тзв. „нултом“) стању екосистема и према њему је карактерисан и могући утицај упуштених нетретираних отпадних вода, чија је количина у виду протока током већег дела пројектованог експлоатационог периода рудника „Јадар“ преузета (2).

Узорци риба из делова реке Јадар у подручју где треба да буде реализован пројекат „Јадар“ сакупљени су електрориболовом 11. августа 2021. године помоћу апарата за електрориболов AquaTech IG200/1 (улас 12 V при максималнојјачини струје од 15A DC, излаз 500 V и фреквенција импулса 65 P/s). Узорци су узети са три локације (Слика 1): Лопатара у подручју села Кривајица ( $N\ 44^{\circ}26'10,36''$ ;  $E\ 19^{\circ}26'43,80''$ ), у подручју села Драгинац ( $N\ 44^{\circ}30'19,07''$ ;  $E\ 19^{\circ}24'44,76''$ ) и код Козјака у пределу села Горњи Добрић ( $N\ 44^{\circ}34'51,16''$ ;  $E\ 19^{\circ}18'02,0''$ ). Сваки део реке где је узиман узорак био је 100 m дуг, а узорак је узиман по целој ширини реке при ниском водостају и слабом протоку воде. Узимањем узорака рибе обухваћени су делови реке са различитим типовима станишта (прелив, вир, брзак, подлокане обале, каскаде и др.). У време узимања узорка температура ваздуха била је врло висока ( $30-35^{\circ}\text{C}$ ), као и температура воде реке Јадар. Свим рибама била је брзо измерена стандардна дужина ( $SL$ ) до најближег 0,5 cm помоћу теренског лењира („ихтиометар“) и маса ( $m$ ) помоћу дигиталне ваге прецизности од 1 g, након чега су живе враћене у воду на локацији улова.

Концентрације арсена, бора и литијума из узорака добијених из дубоких бушотина са двеју различитих дубина и из дубоких пиезометара преузете су од инвеститора (2) и за потребе процене утицаја ових елемената из непречишћених подземних вода, које тиме постају отпадне воде, израчунате су просечне вредности од  $271,5 \mu\text{g/L}$ ,  $3617,65 \text{ mg/L}$  и  $735,75 \text{ mg/L}$  за садржај арсена, бора и литијума, респективно за цео период експлоатације рудника. Израчунавање ових садржаја у води реке Јадар ( $C_S$ ) извршено је за сваки од три просечна протока воде реке Јадар ( $D_S$ ). Минимални проток од  $0,07 \text{ m}^3/\text{s}$  и средњи од  $7,60 \text{ m}^3/\text{s}$  добијени су као аритметичке средине протока наведених у три литературна извора (4, 5, 9), док је за средње висок проток коришћен онaj од  $105,4 \text{ m}^3/\text{s}$  (4). За отпадне воде коришћене су два у литератури наведена протока ( $D$ ) од  $0,1 \text{ m}^3/\text{s}$  (2) и  $0,25 \text{ m}^3/\text{s}$  (6). Концентрације три елемента израчунате су према изразу:

$$C_S = D_W/D_S * C_W$$

где  $D_W/D_S$  означава разблажење а  $C_W$  садржаје арсена, бора и литијума у отпадним водама.



Слика 1. Локације на реци Јадар где су узимани узорци риба (1. Лопатара; 2. Драгинац; 3. Козјак).

## Резултати

Анализа извршена применом горе наведене методологије показала је да би при упуштању непречишћених отпадних вода у количини од  $0,1 \text{ m}^3/\text{s}$  у реку Јадар садржај арсена у њеној води при коришћеним водостајима иprotoцима био у распону од  $0,26 \mu\text{g/L}$  до  $387,86 \mu\text{g/L}$ , садржај бора у распону од  $3,43 \text{ mg/L}$  до  $4.823 \text{ mg/L}$ , док би садржај литијума био у распону од  $0,70 \text{ mg/L}$  до  $981 \text{ mg/L}$ . При упуштању непречишћених отпадних вода у количини од  $0,25 \text{ m}^3/\text{s}$ , садржај арсена у води реке Јадар би при коришћеним водостајима иprotoцима био у распону од  $0,64 \mu\text{g/L}$  до  $969,64 \mu\text{g/L}$ , садржај бора у распону од  $8,58 \text{ mg/L}$  до  $12.059 \text{ mg/L}$ , док би садржај литијума био у распону од  $1,74 \text{ mg/L}$  до  $2.452 \text{ mg/L}$  (Табела 1).

Табела 1. Садржај арсена, бора и литијума у води реке Јадар при две вредности за количину отпадних вода упущених у њу без третмана и при три водостаја изражена протоком воде у Јадру при просечном ниском, просечном средњем и при високом водостају.

Количина отпадних вода (проток) $D_S (\text{m}^3 \text{ s}^{-1})$	0,1	0,25	0,1	0,25	0,1	0,25
Садржај у отпадним водама $C_W$	271,5 $\mu\text{g/L}$	271,5 $\mu\text{g/L}$	3,6 g/L	3,6 g/L	735,7 g/L	735,7 g/L
Водостај - Просечни проток $D_W (\text{m}^3 \text{ s}^{-1})$	$C_S [\text{As} (\mu\text{g/L})]$		$C_S [\text{B} (\text{mg/L})]$		$C_S [\text{Li} (\text{mg/L})]$	
Просечан низак $D_S$	0,07	387,86	969,64	4823,53	12058,83	981,00
Просечан средњи $D_S$	7,60	3,57	8,93	47,60	119,00	9,68
Висок $D_S$	105,40	0,26	0,64	3,43	8,58	0,70
						1,75

У сва три узорка риба из реке Јадар састав заједнице риба био је сличан (Табела 2). Укупно је било осам врста риба у сва три узорка, из породица шаранки (Cyprinidae), кленова (Leuciscidae), кркуша (Gobionidae), гавчица (Acheilognathidae) и вијуна (Cobitidae), карактеристичних за овакав тип водотоко-

ва. Већина риба била је у величинској класи испод 10 cm SL, неколико кленова и мрена били су величине до 20 cm SL, а сви скобаљи били су у распону од 15 cm до 20 cm SL.

Табела 2. Структура заједнице риба реке Јадар из узорака са три локалитета наведена у узводно-низводном смеру, у зони предвиђеној за рудник јадарита и низводно од њега

Врста	Локалитет		
	Драгинац	Лопатара	Козјак
<b>ПОРОДИЦА CYPRINIDAE</b>			
Мрена <i>Barbus barbus</i>	10	6	18
<b>ПОРОДИЦА LEUCISCIDAE</b>			
Клен <i>Squalius cephalus</i>	13	11	6
Скобаљ <i>Chondrostoma nasus</i>	6		
Плиска <i>Alburnoides bipunctatus</i>	18	8	7
Бодорка <i>Rutilus rutilus</i>			1
<b>ПОРОДИЦА GOBIONIDAE</b>			
Кркуша <i>Gobio obtusirostris</i>			3
<b>ПОРОДИЦА ACHEILOGNATHIDAE</b>			
Гавчица <i>Rhodeus sericeus</i>	4		7
<b>ПОРОДИЦА COBITIDAE</b>			
Легбаба <i>Cobitis elongatoides</i>			1

## Дискусија

Сви подаци о арсену, бору и литијуму коришћени у овом раду за процену утицаја на акватични екосистем реке Јадар потичу из литературе коју су објавили инвеститор Rio Tinto и његова ћерка-компанија у Србији Rio Sava Exploration, а подаци о токсичности поменутих елемената иprotoцима реке Јадар из научних радова и извештаја, и из релевантне хидролошке научне литературе, респективно. Веродостојност ових литера-

турних података о концентрацијама проверена је литературним подацима из других доступних извора.

Вредност од  $0,1 \text{ m}^3/\text{s}$  коришћена је за количину нетретираних подземних, дакле отпадних вода које би биле испуштене у реку Јадар током највећег дела експлоатационог периода рудника. Количина тих вода биће извлачена из исцрпљених рудничких окана кад она буду испуњена чврстом јаловином (2, 15). Друга вредност од  $0,25 \text{ m}^3/\text{s}$  наводи се за случај и периоде експлоатације кад рудничка окна не би била испуњена јаловином. Постоје и десет пута мање наведене вредности (6), али су у прорачунима коришћене напред наведене које се могу сматрати релевантнијим, пошто се наводи да ће се количина подземних вода које улазе у рудник увећати током периода експлоатације и порастом дубине рудничких хоризонта и до 50 пута у односу на почетну из првих година експлоатације. Тиме се очекује и да ће, уколико буду нетретиране испуштене у реку, подземне воде и садржај арсена, бора и литијума имати у прво време експлоатације слабији, хроничан токсични ефекат по рибе и друге водене организме, а касније и јачи, сублетални или летални ефекат. Проблем с проценом је у томе што се у изворима инвеститора (1, 2, 6) не наводи прецизно које ће отпадне воде бити третиране: да ли само подземне воде из рудничких окана, или и отпадне воде од прераде руде јадарит након екстракције бора и литијума концентрованом сумпорном киселином ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Такође, акцидент на депонији чврсте јаловине могао би да доведе до растворавања једињења арсена, бора и литијума која су присутна у јаловини у високим концентрацијама и њиховог изливања у реципијент отпадних вода, што би додатно онемогућило ремедијацију воденог екосистема. Имајући у виду да ће и при запуни исцрпљених рудничких окана подземне воде и даље улазити у окна у којима ће бити загађене металима пореклом из јаловине, поставља се питање у којој мери ће се ове воде, оптерећене арсеном, бором и литијумом, додатно задржавати у рудничким окнима и да ли ће пре напуштања окна утицати на плиће водоносне аквифере из којих се врши водоснабдевање преко бунара.

Навод да од депоније чврсте јаловине не би било додатног ризика јер би концентрација арсена, бора и литијума и других микроелемената у погачама јаловине након поступка екстракције бора и литијума била отприлике као и у околном земљишту

(6) под знаком је питања. Иако су вредности количина арсена, бора и литијума у земљишту на површини доступне (3), тешко је квалификовано о томе разматрати без прецизних података о садржају ових елемената и остатака деривата реакција са процесним хемикалијама (нпр. сумпорном киселином  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) који би остајао након екстракције у јаловини. Сигурно је, међутим, да тако просторно концентрисан материјал на јаловишту представља тачку потенцијалног извора загађења тла и површинских вода. Заједнички токсични ефекат тих супстанци по екосистем реке Јадар у тако високим концентрацијама био би дуготрајно, ако не и трајно уништавајући.

Супротно ниским природним вредностима од 1,1 µg/L, 6,9 µg/L и 3,9 µg/L за арсен, бор и литијум у реци Јадар узводно од зоне утицаја подземних вода из истражних бушотина (3), вредности садржаја након уливања нетретираних подземних отпадних вода биле би врло високе – веће за ред величине 103 за арсен и бар 106 за бор и литијум (Табела 1). Планирана локација њиховог упуштања у реку Јадар је у подручју Великог села, око 1,5 km од рудника. Постоји процена заснована на количини подземних вода које би улазиле у рудник и на ниском коефицијенту филтрације која наводи да је водност рудних наслага рудника у Јадру мала (6), посебно кад се узму у обзир величина и особине рудника. Посебно се истиче висок салинитет подземних вода из бушотина (хоризонта рудника) са дубина између 375 m и 613 m од 15 g/L, што их чини погодним за индустријско коришћење и добијање 1,3 x 104 t соли годишње као нуспродукта. Овакве хлоридно-натријумске-магнезијумске дубоке подземне воде налазе се у хоризонтима чија се геолошка старост датира на рани мезозоик – доњи тријас. Њихово претпостављено порекло је комбиновано, од фосилних океана и метеора, и често су под притиском који угрожава кенозојске аквиFERE на хоризонтима мањих дубина (16) из којих се данас снабдевамо пијаћом водом, што је ситуација коју изградња рудника бора и литијума прети да провоцира, ако до тога већ није и дошло.

Инвеститор наводи да би се пречишћавање отпадних вода вршило ултрафилтрацијом, двоструком реверзном осмозом и јоноизмењивачима у постројењима вредним 4 милиона долара и да би резултат пречишћавања биле воде II класе чистоће,

исте као и вода реке Јадар (6). Међутим, уколико би из било ког разлога (нпр. прекид снабдевања струјом или квар на постројењима за пречишћавање) та амбициозно определена постројења за пречишћавање отпадних вода престала с радом, велике количине арсена, бора и литијума доспеле би у реку Јадар. Инвеститор такође наводи да би испуштање отпадних вода из рудника било 70% мање од количине комуналних отпадних вода које испушта град Лозница у реку Дрину (6), што је крајње упитно поређење, имајући у виду потпуно другачију природу отпадних вода по типу загађивача, величини и протоку двеју поменутих река-реципијената отпадних вода и драстичну разлику у њиховој моћи самопречишћавања због обе претходно наведене разлике. Насупрот резултатима приказаним овде, наводи инвеститора о само умереном утицају рудничких подземних вода на животну средину при тако великим вредностима арсена, бора и литијума у њима нереални су, посебно кад је у питању ризик од могућих акцидената.

Имајући у виду да се концентрације арсена до  $0,08 \text{ mg/L}$ , бора до  $2 \text{ mg/L}$  и литијума до  $1 \text{ mg/L}$  могу сматрати безопасним по акватичне организме, превасходно рибе, вредности концентрација ових елемената у реци Јадар након уливања нетретираних отпадних вода далеко би их премашиле, нарочито при ниским водостајима који су дуготрајни током касно-пролећног, летњег и рано-јесењег периода (4). Ови метали могу имати токсични, генотоксични и хистопатолошки ефекат на рибе, али и на друге акватичне и терестричне организме. Једино при просечним великим водостајима иprotoцима реке Јадар концентрације литијума у распону  $0,7\text{--}1,75 \text{ mg/L}$  током дужег периода могле би узроковати хронични ефекат интоксикације по рибе, како оне осетљивије као што је дужичаста пастрмка (13, 14), тако и на толерантније и отпорније врсте као што су зебрице и *Pimephales promelas* (11, 12). Иако се не зна ништа о толеранцији аутохтоних врста риба реке Јадар на загађење већим концентрацијама арсена, бора и литијума у нашим воденим екосистемима, њихове еколошке карактеристике наводе на сличност са другим врстама тог екотипа из других поднебља. Узимање узорака августа 2021. године на три локалитета реке Јадар показало је фаунистички састав сличан претходним извештајима (2, 7). Једина разлика је у одсуству појединачних врста забележених раније (паклара *Eudontomyzon* sp., уклија *Alburnus alburnus*, поточна мрена *Barbus balcanicus*, велики вијун *Cobitis*

*elongata*, балкански вијун *Sabanejewia balcanica* и мали вретенар *Zingel streber*) у нашим узорцима, до чега је највероватније дошло због екстремних сезонских утицаја: јако високе температуре воде и ваздуха, јако ниског водостаја, врло слабог протока и ниског садржаја раствореног O<sub>2</sub> у време рада. Такви сурови животни услови у том периоду изазвали су повлачење већине реофилних врста риба у хладније воде притока или низводне, водом богатије делове реке. Структура заједнице риба коју смо анализирали налик је оној у другим водотоцима средњег ритрона у подручју долина између побрђа у сливу реке Саве (17) и потпуно је екосистемски упоредива са заједницама риба сличних подручја средњег запада Северне Америке чији је припадник *Pimephales promelas*. Сурови летњи услови живота риба у реци Јадар одговарају у доброј мери онима у којима живе тропске реофилне врсте као што је зебрица, честа модел-врста у екотоксиколошким истраживањима. Њихова толеранција на бор објављена у литератури могла би бити релевантна при разматрању ефекта на аутохтоне врсте рибе у реци Јадар. Истовремени унос хлорида (Cl<sup>-</sup>) и бикарбоната (HCO<sup>3-</sup>) отпадним водама у воде реке Јадар и њено закишењавање вероватно би појачали штетне ефекте арсенса, бора и литијума, посебно при ниским и средњим водостајима који трају дugo током године (4). Ово сугерише да би ризик по живот за већину врста риба и других водених организама постојао при било ком нивоу загађења отпадним водама рудника. Додатно, постојао би продужени ризик од тога да би нерастворљива једињења ових металоида могла пасти на дно реке а потом можда била мобилисана назад у воду тока реке при промени хемизма воде, тј. закишењавања, чиме би поново деловала на рибе и друге представнике живота света реке Јадар. Иако тада све врсте са екосистемске тачке гледишта треба да буду једнако разматране, поједине строго заштићене врсте (18), као пакларе и мали вретенар, биле би посебно угрожене због свог статичног, седентарног начина живота и релативно ретке заступљености, тј. малобројности. Постоји врло мала вероватноћа да би те врсте могле да избегну талас загађења или да побегну пред њим низводно. Чак ни већина јединки покретљивијих, реофилних врста, као што су скобаљ и плиска, не би могле да се правовремено склоне, па би штета за рибљи фонд због помора рибе била знатна, а екосистем реке Јадар био би јако загађен и суочен са дугим периодом опоравка, ако би он уопште био мо-

гућ имајући у виду природу загађивача. Масован помор рибе пратио би и помор других врста водених организама, чија би угинула тела била брзо разграђивана, посебно при високим температурама воде. То би довело до брзе и велике биолошке потрошње раствореног кисеоника и његовог нестанка из воде, што би појачало летални ефекат и довело до угинућа свих аеробних водених организама, енормно увећавши штетне последице по акватични екосистем. Распадањем протеина угинулих водених организама и разградњом њихових амино-киселина ослободио би се јако токсични амонијак ( $\text{NH}^{4+}$ ), који би увећао већ постојећи недостатак кисеоника у води и додатно појачао укупан летални ефекат на преостале водене организме. Тешко је проценити интензитет деловања загађења и његово распојлоје од места испуштања отпадних вода дуж тока реке Јадар до места где би такав ефекат довољно ослабио да буде испод вредности леталног или хроничног токсичног ефекта по водене организме. Исто тако, тренутно се на основу доступних података о екологији врста и биолошким ефектима ових метала не може направити ни приближно прецизна процена могућег опоравка екосистема реке Јадар од ове врсте загађења. Коначно, о ризицима, утицају и последицама таквог загађења на друге организме, укључујући и становнике Јадра, као и о могућности дистрибуције оваквог загађења у подземне воде, реч треба да дају друге струке.

## Изјава

Основу овог текста чини рад Simonović, P., Dekić, R., Nikolić V. (2022), Treatise on assessment of risk on aquatic ecosystem of the River Jadar owing to exploitation of boron and lithium in the Project "Jadar". Acta Scientifica Balcanica 3 (2): 23-34. doi: 10.7251/ASB220302023S. Истраживање којим су добијени резултати рада урађено је средствима Министарства просвете, науке и технолошког развоја (Уговори бр. 451-03-68/2022-14-200178 и бр. 451-03-68/2022-14/200007). При сакупљању података неопходних за израду овог рада помоћ су пружиле организације „Заштитимо Јадар и Рађевину“ и „Нимбус“ из Лознице.

## Литература

1. Rio Tinto (2021). Project Jadar. <https://www.riotinto.com/operations/projects/jadar> (преузето 15 фебруара 2022).
2. Анонимно (2021а). Захтев за одређивање обима и садржаја студије о процени утицаја на животну средину. Београд: Rio Sava Exploration.
3. Đorđević, D., Tadić, J. M., Grgur, B. et al. (2024). The influence of exploration activities of a potential lithium mine to the environment in Western Serbia. *Scientific Reports.* 14: 17090. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-68072-9>
4. Ивковић, М., Плавшић, Ј., Владиковић, Д. и Јеринић, Ј. (2012). Примена модела HBV за хидролошку прогнозу на сливу реке Јадар. *Водопривреда* 44: 257-263.
5. Јосимовић, Б. и Ненковић-Ризнић, М. (2019). Просторни план подручја посебне намене за реализацију пројекта експлоатације и прераде минерала јадарита „Јадар“. Извештај о стратешкој процени утицаја на животну средину. Београд: Институт за архитектуру и урбанизам Србије и Министарство грађевинарства, саобраћаја и инфраструктуре Републике Србије, Београд.
6. Анонимно (2021b). Одговори на питања о пројекту Јадар. Информациона брошура. Београд: Rio Tinto Group.
7. Марић, С., Николић, В., Хегедиш, А. и Симоновић, П. (2003). Средњорочни програм унапређења рибарства на рибарском подручју „Дрина“ за период 2003–2007. године. Београд: Универзитет у Београду – Биолошки факултет.
8. Malik, A., Khalid, F., Hidait, N., Anjum, K.M., Saima, Razaq, A., Azmat, H., Bin Majeed, M.B. (2023). Arsenic Toxicity in Fish: Sources and Impacts. In: Imamul Huq, S.M. (ed.). Arsenic in Environment – Sources, Implications and Remedies. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.1001468>
9. Byeon, E., Kang, H.-M., Yoon, C., Lee, J.-S. (2021). Toxicity mechanisms of arsenic compounds in aquatic organisms. *Aquatic Toxicology*. 237: 105901. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2021.105901>
10. ANZG (2021). Toxicant default guideline values for aquatic ecosystem protection: Boron in freshwater. Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality. CC BY 4.0. Canberra and Oukland: Australian and New Zealand Governments and Australian state and territory governments.
11. Eisler R. (1990). Boron Hazards to Fish, Wildlife, and Invertebrates: A Synoptic Review. *Biological Reports* 85(1.20). Contaminant Hazard Reviews, Report 20. Washington: US Fish and Wildlife Service.

12. Soucek D.J., Dickinson E. and Koch B.T. (2011). Acute and chronic toxicity of boron to a variety of freshwater organisms. *Environmental Toxicology and Chemistry* 30:1906–1914. <https://doi.org/10.1002/etc.578>
13. Gülsöy N., Yavaş C. and Mutlu Ö. (2015). Genotoxic effects of boric acid and borax in zebrafish, *Danio rerio* using alkaline comet assay. *EXCLI Journal* 14: 890-899. <https://doi.org/10.17179/excli2015-404>
14. Topal A., Oruç E., Altun S., Buğrahan Ceyhun S. and Atamanalp M. (2016). The effects of acute boric acid treatment on gill, kidney and muscle tissues in juvenile rainbow trout. *Journal of Applied Animal Research*, 44(1):297-302. <https://doi.org/10.1080/09712119.2015.1031784>
15. Tkatcheva V., Poirier D., Chong-Kit R., Furdui V., Burr C., Leger R., Parmar J., Switzer T., Maedler S., Reiner E., Sherry J. and Simmons D. (2015). Lithium an emerging contaminant: Bioavailability, effects on protein expression, and homeostasis disruption in short-term exposure of rainbow trout. *Journal of Aquatic Toxicology* 161:85-93. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2015.01.030>
16. JCWI (2019). Jadar Mine, Jadar Project, Wastewater Discharge Study. Jaroslav Černi Water Institute, Final Report.
17. Kaczor, D. (2006). The salinity of groundwater in Mesozoic and Cenozoic aquifers of NW Poland – origin and evolution. *Studia Geologica Polonica* 126: 5-76.
18. Simonović, P., Povž, M., Piria, M., Treer, T., Adrović, A., Škrijelj, R., Nikolić, V. and Simić, V. (2015). Ichthyofauna of the River Sava system. Pp. 361-400. In: Milačić, R., Ščančar, J. & M. Paunović (eds.). *The Sava River. The Handbook of Environmental Chemistry*, 31. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-44034-6\\_14](https://doi.org/10.1007/978-3-662-44034-6_14)
19. Анонимно (2010). Правилник о проглашењу и заштити строго заштићених и заштићених дивљих врста биљака, животиња и гљива. Службени гласник Републике Србије 5/2010; 47/2011; 32/2016 и 98/2016.

• Поглавље 8

## Токсични ефекти литијума, бора, арсена и честичних материја на водоземце у воденим и сувоземним екосистемима

- Излагање водоземаца литијуму, бору или арсену, превасходно у воденим екосистемима, у великој мери доводи до низа штетних ефеката, како по јединке на различитим ступњевима развића, тако и по популације. Код младунаца је забележено смањено преживљавање, а уочена је и смањена плодност одраслих јединки појединих испитиваних врста. Заједнички ефекат свих наведених промена јесте опадање величине локалних популација.

Када би се литијум, бор и арсен ослободили из процеса прераде руде, из било ког разлога, и доспели у копнену или водену средину...



- Промене при развићу које за резултат имају неправилну грађу тела
- Смањена активност
- Оштећења унутрашњих органа
- Смањена плодност или губитак способности размножавања
- Убрзана или успорена метаморфоза
- Смањено преживљавање јединки и мања бројност популација

## Могући утицаји загађујућих материја на грађу и функције водоземаца

Различите хемијске материје које постоје у животној средини или доспевају у њу утичу на везу између понашања, исхране и размене енергије организама. Већина водоземаца имају животни циклус који се састоји из две фазе: прве, коју као ларве проводе у воденој средини, и наредне, коју као младе и, потом, одрасле јединке проводе на копну. Овако специфичан животни циклус чини их двоструко угроженим јер се ове две средине донекле разликују и по присуству хемијских материја које неповољно утичу на водоземце (1, 2). Истовремено, управо због тога ови кичмењаци могу представљати значајне индикаторе загађења животне средине.

Јаја водоземаца нису отпорна на потенцијално загађујуће материје у воденој средини. Омотач јајета је пропустљив, желатинозан, и као такав може да буде заштитна баријера ембриону само у одређеној мери (3). И одрасли водоземци који остају у воденој средини не могу да се потпуно заштите од хемикалија које се растварају у води, те их то чини добним индикаторима присуства загађујућих материја. Такође, ако је загађење тла у сувоземној средини која представља станиште водоземаца широко заступљено, јединке ће му бити хронично изложене (4). Међутим, променом понашања водоземци у копненој фази животног циклуса могу избегти излагање загађујућој материји.

Пошто су водоземци група кичмењачких врста која најмање један део живота проводи у воденој средини, њихов опстанак у потпуности зависи од постојања и квалитета слатководних станишта – локви, бара, језера, мочвара и других малих водених станишта, као и потока и река (5). Због тога се негативан утицај човека на та влажна станишта (смањење површине влажних станишта, исушивање ради претварања у польо-привредно или грађевинско земљиште, загађење воде и тла) неминовно одражава и на популације водоземаца које их насељавају. Из свега наведеног јасно је да хемикалије које човек све интензивније уноси у водену средину могу бити повезане са порастом забележених случајева неправилног развића ларви водоземаца (6). Такође, присутно интензивно нарушување природних станишта, препознато као један од четири најнегативнија утицаја човека на савремену биолошку разноврсност,

представља и највећи фактор угрожавања опстанка водоземца данас (7). Ако се, том приликом, различите хемијске материје ослобађају у животну средину и таложе у земљишту и дну текућих и стајаћих вода, оне бивају унете и у организам водоземца.

Метали и металоиди су извор загађења за водоземце ако су присутни у окружењу у концентрацијама већим од оних препознатих као „границне“ вредности за одређену врсту, при чему се те граничне концентрације разликују и између различитих једињења истог метала/металоида. Највећи број врста водоземца који насељавају Србију одликује се раним развојним ступњевима познатим као „ларве“ – карактеристичан назив за репате водоземце (даждевњаци и мрмољци) и „пуноглавци“ – рани развојни ступњеви безрепих водоземца (жабе). Ларве и пуноглавци водоземца, као и одрасле јединке појединих врста, живе у воденој средини и изложени су директном уносу и депоновању у организму метала и металоида који су претходно доспели у водену средину и растворили се, тако што их усвајају кроз своју пропустљиву кожу. Младунци многих врста водоземца, као и одрасле јединке, претежно обитавају на копну, па метале и металоиде присутне у својим стаништима углавном уносе путем хране, а ређе случајним уносом делића земљишта/седимента или водом за пиће, осим у случајевима директног упијања кроз површински део коже из воде или ваздуха (8).

### **Утицај литијума на различите узрасне стадијуме врста водоземца**

#### Рани периоди развића – оплођена јаја, ембриони, ларве/пуноглавци

Утврђено је да излагање оплођених јаја и ембриона различитих врста водоземца (даждевњаци: *Ambystoma punctatum* – сада *A. maculatum*, *A. tigrinum*, обе врсте припадају породици *Ambystomatidae*; жабе из породице правих жаба (*Ranidae*): *Rana clamitans* – сада *Aquarana clamitans*, *R. sylvatica* – сада *Boreorana sylvatica*, *R. catesbeiana* – сада *Lithobates catesbeianus/Aquarana catesbeianus* и *R. pipiens* – сада *L. pipiens*) дејству растворених соли литијума (распони концентрација 0,17%–0,7%) изазива

микроцефалију (главени регион је уочљиво мањи од уобичајене величине, а пошто је праћен мањом величином мозга, евидентни су слабија моторичка функција и, последично, смањено преживљавање јединке) (9). Познато је да излагање литијуму доводи до тератогених промена код раних ембрионалних ступњева водоземаца (10). Излагање 4-ћелијских, 32-ћелијских ембриона европске велике зелене жабе (*Rana ridibunda* – сада *Pelophylax ridibundus*, такође из породице Ranidae), као и оних на стадијуму ране бластуле раствору литијум-хлорида, изазвало је промене састава протеина плазма мембрање. Закључак истраживача био је да ове промене могу утицати на међусобне интеракције ембрионалних ћелија, односно њихово погрешно размештање, и тако довести до промене облика тела јединки изложених утицају литијума (10). Токсични ефекти литијума на ембрионе водоземаца такође су тестирали на комерцијално гајеним ембрионима жабе примале (*Xenopus laevis*, породица Pipidae) која представља уобичајени животињски модел организма водоземца јер се лако гаји у лабораторијским условима. Излагање ембриона литијум-хлориду у концентрацијама од најмање 100 mg/L изазвало је поремећаје у развоју нервног система: није дошло до формирања очију или су очи остала спојене у једно велико око насред главе (циклопија) (11). Студија Кука и Смита такође је показала да излагање раних ембрионалних ступњева жабе примале јонима литијума доводи до поремећаја у ембрионалном развију (12). Својство ембриона је да се развија одређеном брзином – хемијски сигнали одређују развој одређених анатомских система и успостављање физиолошких функција. Ометање нормалног развоја доводи до трајних промена организма као што су анатомски или физиолошки поремећаји.

Публиковани научни радови на тему излагања ларвених стадијума водоземаца литијум-хлориду често су као животињски модел организам користили америчку врсту *Lithobates catesbeianus* (сада *Aquarana catesbeiana*) из породице правих жаба (Ranidae), односно врсту која је сродник европских зелених жаба (Србију настањују две врсте зелених жаба – *Pelophylax ridibundus*, или велика зелена жаба, и *P. lessonae*, или мала зелена жаба, као и једна хибридна врста – *Pelophylax kl. esculentus*, или јестива зелена жаба) (13). *Lithobates catesbeianus* представља погодан животињски модел организам за анализе

дејства хемикалија које се могу наћи на станишту због добро проучене физиологије и својства да се лако прилагођава на лабораторијске услове (14, 15). Локалне популације *L. catesbeianus* успостављене су у појединим европским државама јер је ова врста, због крупније величине тела у односу на европске врсте, унесена са америчког континента ради гајења на фармама за потребе људске исхране, а одбегле јединке успешно су формирале локалне популације у природи. *Lithobates catesbeianus* потискује европске врсте зелених жаба из њихових станишта, те се сматра инвазивном врстом у Европи. Наведене чињенице указују на то да закључци изведені из резултата експерименати изведені на јединкама *L. catesbeianus* могу да се примене на европске врсте зелених жаба, односно и на врсте које живе у Србији.

Pinto-Vidal и сарадници испитивали су излагање пуноглавца *L. catesbeianus* током три недеље литијум-хлориду раствореном у води у концентрацији од 2,5 mg/L (16, 17). Након 21. дана уочили су да је укупна површина штитасте жлезде изложенih јединки била за 26% мања од контролне групе (коју чине јединке које нису биле изложене дејству литијум-хлорида), док су фоликули штитасте жлезде били за 55% мањи и њихов број је за 48% био мањи у поређењу са контролном групом; такође, забележена је спорија активност изложених пуноглаваца (летаргичност) и то већ после седам дана излагања наведеној концентрацији литијум-хлорида (16). Други део истраживања, усмерен на метаболичке, имунолошке и хистопатолошке реакције у јетри пуноглаваца *L. catesbeianus* настале услед излагања наведеној концентрацији литијум-хлорида током три недеље, показао је следеће: повећан је ниво коришћења глукозе и триглицерида у организмима третираних јединки из изложене групе у поређењу са контролном, уз смањење масних залиха; забележени су разни поремећаји паренхимског ткива јетре и општи токсични ефекат раствора на ткива јетре, док се имунолошки одговор огледао у повећању броја одређених типова ћелија (16).

Друга врста на којој су спроведени експерименти ефекта уноса литијум-хлорида у организам на стадијуму пуноглавца јесте јужноамеричка врста из породице жаба крастача (*Bufoidae*) – *Rhinella arenarum*, честа врста на простору који

насељава, те се по својој присутности у локалним воденим терцијима може упоредити са европском обичном крастачом (*Bufo bufo*) из исте породице, која је једна од најчешћих врста жаба на територији Србије (18, 19). Пуноглавци *R. arenagum* излагани су концентрацијама литијума које су званично препознате као безопасне за животну средину (2,5 mg/L воде) (20). Резултати су показали постојање генотоксичности (оштећења генетичког материјала – ДНК), повећање лучења хормона штитне жлезде, кардиотоксичност (слабије функционисање срца), губитак енергетских резерви организма услед дисфункције система органа за варење (након 48 сати од излагања) и смањење функције антиоксидативних ензима. Најнижа концентрација литијум-хлорида која је имала дејство на смањено преживљавање пуноглаваца износила је 119,09 mg/L воде након 72 сата излагања и 56,51 mg/L воде након 96 сати излагања, док је доза при којој је 50% популације угибало била 319,52 mg/L воде након 72 сата и 66,92 mg/L воде након 96 сати излагања. Смањење преживљавања јединки почело је већ након 48 сати (два дана) од почетка третмана дозама од 412,5 и 321,75 mg/L воде.

#### Одрасли периоди развића – одрасле јединке жаба, даждевњака и мрмољака

Студије о ефектима излагања једињењима литијума одраслих јединки водоземца нису нам биле доступне, али треба поменути резултате истраживања о акумулацији поједињих метала у организмима водоземца на територији Србије. Тим истраживањем утврђено је, наиме, да се литијум највише депонује у кожи велике зелене жабе (*Pelophylax ridibundus*) (21).

#### **Утицај бора на различите узрасне стадијуме врста водоземца**

#### Рани периоди развића – оплођена јаја, ембриони, ларве/пуноглавци

Проучаван је ефекат излагања ембриона јединки афричке жабе прималје (*Xenopus laevis*) релативно малим концентра-

цијама борне киселине (5,0; 7,5; 10,0 и 15,0 mg бора/L воде, што одговара количинама од 28,5; 42,8; 57,0 и 85,5 mg борне киселине/L воде) (22). Резултати нису потврдили постојање развојних поремећаја код ембриона ове врсте жабе.

#### Одрасли периоди развића – одрасле јединке жаба, даждевњака и мрмољака

Утицај борне киселине на процес размножавања, као и на функционисање ендокриног система (органског система жлезда са унутрашњим лучењем) одраслих јединки афричке жабе примаље (*Xenopus laevis*) проучаван је путем излагања различитим концентрацијама бора раствореног у води (23). Резултати су показали да присуство бора у воденој средини у концентрацији од 50 mg/L воде код мужјака доводи до развоја тестиса мање тежине него у контролној групи, а код женки до повећаног броја некрозираних јајних ћелија. Када су женке изложене концентрацијама бора од 100 mg/L воде и 500 mg/L воде, из њихових оплођених јаја развили су се ембриони које је одликовало абнормално развиће и смањена способност преживљавања. Занимљиво је да потомство мужјака који су били изложени истим концентрацијама бора и женки из контролне групе (нетретираних борном киселином) није показивало знаке нефункционалног ембрионалног развоја нити смањену варијабилност. Излагање мужјака концентрацијама бора од 500 и више mg/L воде доводило је до стварања мањег броја сперматозоида који су се, код одређеног броја мужјака, одликовали нефункционалном грађом. Женке подвргнуте истим срединским условима имале су мању тежину јајника и мањи број јајних ћелија него женке у контролној групи. Напослетку, концентрација бора од 1.000 mg/L воде изазвала је некрозу тестиса мужјака и њихову неспособност започињања парења; код женки изложеног истој концентрацији бора у воденој средини примећена је некроза јајника и свих јајних ћелија, и, такође, неспособност започињања парења.

Наставак истраживања токсичног утицаја бора у облику борне киселине на одрасле јединке водоземца поново је усменрен на карактеристике повезане са процесом размножавања и на рад система органа жлезда са унутрашњим лучењем. Проучаван је ефекат излагања одраслих јединки афричке жабе при-

маље (*Xenopus laevis*) релативно малим концентрацијама борне киселине (5,0; 7,5; 10,0 и 15,0 mg бора/L воде, што одговара количинама од 28,5; 42,8; 57,0 и 85,5 mg борне киселине/L воде) (22). Утврђено је да су женке изложене концентрацијама бора од 15,0 mg/L воде имале већу пропорцију незрелих јајних ћелија у јајницима – односно мању пропорцију зрелих јајних ћелија, док су мужјаци изложени истим концентрацијама бора раствореног у води имали смањен број сперматозоида и повећану учесталост сперматичних ћелија нефункционалне грађе. Нису примећени други општи или ендокрини поремећаји. На основу добијених резултата могао би се извести закључак да је највећа концентрација раствореног бора која није изазвала негативне ефекте на репродукцију жабе примаље износила 10 mg/L воде. Ови резултати су указали на то да бор може бити токсичан по водоземце када је присутан у високим концентрацијама у воденој средини, али да не нарушава функционисање органског система жлезда са унутрашњим лучењем.

### **Утицај арсена на различите узрасне стадијуме врста водоземаца**

#### **Рани периоди развића – оплођена јаја, ембриони, ларве/пуноглавци**

Ефекат натријумове соли арсена – натријум-арсенита,  $\text{NaAsO}_2$  – на оплођена јаја, ембрионе и ларве испитиван је на двема врстама репатих водоземаца из породице *Hynobiidae* – корејском даждевњаку (*Hynobius leechii*) и Фишеровом даждевњаку са канџама (*Onychodactylus fisheri*) – сакупљеним на неколико локалитета загађених арсеном из оближњих рудника у Јужној Кореји (24). Јаја и ларве су у лабораторији били изложени деловању натријум-арсенита. Утврђено је да је накупљање арсена у организму довело до оштећења ДНК и до мутације која изазива канцер (мутација p53). Видљива оштећења огледала су се у променама на кожи, неправилном савијању репа бочно и нагоре и/или уопштеном поремећају ембрионалног развића.

Ефекти арсена (у форми динатријум водоник арсената ( $\text{HNa}_2\text{AsO}_4$ ) и у концентрацијама од 10 до 1.000  $\mu\text{g}/\text{L}$  воде) на

ембрионе и пуноглавце северноамеричке леопард жабе *Rana piriens* (породица Ranidae), испитивани су тако што су јединке сврстане у пет експерименталних група, од којих је свака група изложена различитој концентрацији овог једињења: 10 µg/L, 20 µg/L, 150 µg/L, 500 µg/L и 1000 µg/L (25). Утврђено је да су поменути развојни ступњеви ове врсте након излагања петовалентном арсену имали мању брзину пливања од контролне групе.

Летална доза арсена раствореног у води у облику натријум-арсенита утврђивана је за ембрионе једне од честих врста жаба крастача у Аргентини (*Rhinella arenarum*) (26). Арсен је присутан у локалним воденим стаништима у концентрацијама између 0,01 mg/L и 15 mg/L. Израчунато је да је вредност средње леталне концентрације арсена 24,3 mg/L за све фазе ембрионалног развића. Истраживачи су закључили да су ембриони ове врсте жабе крастаче осетљиви на арсен на раним развојним ступњевима и да смртност изазивају релативно високе концентрације арсена. Међутим, мање концентрације арсена, али свакако веће од просечних, такође испољавају негативне ефекте, од којих је један оксидативни стрес. При излагању сублеталним концентрацијама арсена, ембрион доживљава значајно смањење укупног антиоксидативног потенцијала, али истовремено изазива активацију биохемијског заштитног механизма који спречава даље оксидативно оштећење. Нешто раније, откривено је да излагање арсениту у форми  $\text{NaAsO}_2$ , у распону од 4 до 17 дана и у количинама од 46 mg/L до 50 mg/L, доводи до смрти 50% испитиваних пуноглаваца ове врсте (27). Излагање пуноглаваца исти број дана нешто мањој концентрацији арсенита (30 mg/L) и у форми  $\text{NaAsO}_3$  резултирало је потпуном инхибицијом њиховог раста.

Испитиван је ефекат арсена у облику  $\text{NaAsO}_2$  и у концентрацијама од 100 до 400 µg/L на развиће пуноглаваца индијске жабе цврчка (*Rana limnocharis*, породица Ranidae) – од 26. до 28. ступња по Госнеру до метаморфозе (28, 29). Установљено је да излагање пуноглаваца ове крастаче концентрацијама натријум-арсенита од 200 µg/L и 400 µg/L убрзава метаморфозу, те се пуноглавци трансформишу у сувоземну младу јединку мале величине тела; одређен број тих јединки имао је потпуно или делимично неразвијене екстремитете. Додатно, излагање пуноглаваца концентрацијама  $\text{NaAsO}_2$  од 100 µg/L и 400 µg/L доводило је до оштећења њихове ДНК.

Испитиван је и утицај арсена на пуноглавце жабе *Rana hexadactyla* (породица Ranidae) у Индији (30). Резултати су показали да је 50% пуноглаваца ове врсте угинуло после 96 сати излагања концентрацијама арсена од 0, 249 mg/L.

Једна група научника пратила је интензитет усвајања мешавине арсена и антимона током ембрионалног развића пуноглаваца северноамеричке жабе крастаче *Anaxyrus boreas* (породица Bufonidae) из висококонтаминираних влажних подручја (31). Пуноглавци су депоновали у својим телима веома велике количине ових металоида (3866,9 mg/kg телесне масе, односно 315,0 mg/kg суве масе). Иако процес метаморфозе пуноглаваца није прекинут, трајао је дуже него што је уобичајено и јединке су имале мању величину тела по завршетку метаморфозе. Унос загађеног седимента имао је много значајнију улогу у нагомилавању металоида него само излагање воденом раствору који садржи металоиде. Присуство органских једињења арсена у ткивима пуноглаваца сугерише да они могу да изврше биометилизацију неорганских једињења арсена. Подаци указују на то да пуноглавци ове жабе крастаче могу да преживе излагање веома великим концентрацијама арсена и антимона, вероватно због специфичних физиолошких процеса који то омогућавају.

#### Одрасли периоди развића – одрасле јединке жаба, даждевњака и мрмољака

Ефекат натријумове соли арсена – натријум-арсенита,  $\text{NaAsO}_2$ , испитиван је и на одраслим јединкама корејског даждевњака (*Hynobius leechii*) и дугорепог даждевњака са канџама (*Onychodactylus fisheri*) са локалитета у Јужној Кореји загађених арсеном из оближњих рудника (24). Утврђено је да су аномално развијене јединке, са видљивим оштећењима коже, нађене у водама из рудника загађеним тешким металима и арсеном, поседовале мутацију p53 која је последица акумулације арсена у организму и која изазива канцер. На основу добијених резултата, предложено је да се јединке ове две врсте даждевњака које се одликују описаним морфолошким аномалностима и налазе у околини рудника арсена могу сматрати потенцијалним еколошким индикаторима екосистема контаминираних арсеном.

Цитотоксичност арсена доспелог у животну средину услед рударења злата процењивана је на одраслим јединкама жабе пиринчаних поља (*Fejervarya limnocharis*, породица Dic平glossidae) на Тајланду (32). Просечна вредност количине арсена нађеног у телу одраслих јединки из загађеног подручја била је 0,35 mg/kg телесне масе и утврђено је постојање хромозомских неправилности (аберација).

## Утицај честичних материја на водоземце

Експерименти на америчкој зеленој жabi *Rana catesbeiana* (сада *Lithobates catesbeianus*) у којима су изолована непца јединки изложена растворима различитих концентрација честичних материја пречника 2,5 μm показали су да честичне материје те величине, чак и у најмањим дозама, значајно смањују дебљину слузокоже ове врсте жабе (33). Претпоставља се да се сличне реакције услед изложености честичним материјама те величине могу очекивати и код врста зелених жаба које насељавају територију наше земље. Смањење дебљине слузокоже повећава вероватноћу стварања раница и, дугорочно, њених тежих оштећења.

## Закључак

Наведени литературни подаци указују да излагање водоземца литијуму, бору, арсену и честичним материјама, превасходно у воденим екосистемима, у великој мери доводи до низа штетних ефеката како по јединке на различитим ступњевима развића, тако и по популације. Забележени су поремећаји, и код ембриона, и код младунаца (пуноглаваца, ларви и метаморфизираних младих јединки), који су доводили до смањеног преживљавања. Код одраслих јединки поједињих испитиваних врста уочена је смањена плодност. Заједнички ефекат свих наведених промена јесте опадање величине локалних популација, а мале популације су веома подложне изумирању услед смањеног генетичког потенцијала и већег утицаја случајних варирања срединских и демографских параметара. Низ негативних промена, као што су смањење броја младунаца у популацији услед повећане смртности, преовладавање старијих је-

динки у популацији и неуједначен број мужјака и женки у популацији (што негативно утиче на број потомака у будућим генерацијама), доводи до учесталог изумирања малих популација.

Детаљан списак познатих локалитета које насељавају поједине групе водоземца у Србији приказан је у низу научних радова (34–38). Подаци представљени у овом прегледном раду указују на то да би се излагање контакту са литијумом, бором, арсеном и честичним материјама у окружењу одразило негативно пре свега на локалне популације врста водоземца из породице правих жаба (*Ranidae*) и жаба крастача (*Bufoidae*), које су, уједно, и најраспрострањеније врсте водоземца у Србији, јер је испитивањем представника врста у оквиру наведене две породице добијен највећи део овде наведених података (39). Дугогодишња посматрања појединих популација широко распрострањених врста водоземца у Србији, на локалитетима у близини људских насеља, откривају да неке од њих трпе велико варирање броја јединки из године у годину, вероватно и под утицајем климатских промена, с обзиром на то да на почетак и крај сезоне парења, када се јединке налазе под повећаним ризиком од напада предатора, утиче варирање одређених метеоролошких параметара (40, 41). Ова нагла смањења бројности популација повећавају вероватноћу њиховог изумирања, а излагање популација ових врста загађењу једињењима литијума, бора и арсена изазвало би додатно оптерећење и повећање вероватноће њиховог изумирања.

Треба напоменути да су поједине врсте водоземца, па и оних присутних на територији наше земље, драгоценни ресурс са аспекта стварања различитих биолошки активних супстанци које имају или би могле имати примену у фармаколошкој индустрији; у Србији то су, између осталих, припадници породице жаба крастача (*Bufoidae*) и мукача (*Bombyinatoridae*) (42). Наиме, кожа водоземца садржи много жлезда чији производи имају значајне улоге у процесима кожног дисања, регулације количине воде у телу, размножавања, као и у одбрани од предатора, микроорганизама и гљивица, а тестирања су открила њихов значај у фармаколошким и медицинским истраживањима (42–45). Водоземци свакако представљају драгоцене чиниоце екосистема које насељавају због свог места у ланцима исхране, а њихов значај за развој биомедицине представља додатан доказ да је очување локалних популација водоземца

много битније за дугорочну добробит људи од економске користи ограниченог обима коју, на пример, омогућава рударење ових метала/металоида, али уз неоспорне штетне ефекте који ће угрозити биолошку разноврсност подручја.

## Литература

1. Dunson WA, Wyman RL, Corbett ES. A symposium on amphibian declines and habitat acidification. *J Herpetol.* 1992;26:349-52.
2. Rowe CL, Hopkins WA, Bridges CM. Physiological ecology of amphibians in relation to susceptibility to natural and anthropogenic factors. In: Linder G, Krest SK, Sparling DW, editors. *Amphibian decline: an integrated analysis of multiple stressor effects.* Pensacola: SETAC Press; 2003. p. 9-58.
3. Jung RE, Walker MK. Effects of 2, 3, 7, 8-tetrachlorodibenzo-p dioxin (TCDD) on development of anuran amphibians. *Environ Toxicol Chem.* 1997;16(2):230-40.
4. Matson TO. Evidence for home ranges in mudpuppies and implications for impacts due to episodic applications of the lampricide TFM. In: Lannoo MJ, editor. *Status and conservation of Midwestern amphibians.* Iowa City: University of Iowa Press; 1998. p. 278-87.
5. Црнобрња-Исаиловић Ј, Милојковић Д, Маџура Б. Водоземци и гмизавци Ђердапа / *Amphibians and Reptiles of Đerdap.* Доњи Милановац: ЈП Национални Парк Ђердан / PE Djerdap National Park; 2015.
6. Cummins CP. Factors influencing the occurrence of limb deformities in common frog tadpoles raised at low pH. *Ann soc R zool Belg.* 1987;117(Suppl 1):353-64.
7. Diamond JM. Overview of recent extinctions. In: Western D, Pearl MC, editors. *Conservation of the Twenty-First Century.* Oxford: Oxford University Press; 1989. p. 37-41.
8. Linder G, Grillitsch B. Ecotoxicology of metals. In: Sparling DW, Linder G, Bishop CA, editors. *Ecotoxicology of Amphibians and Reptiles.* Pensacola: Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC); 2000. p. 325-459.
9. Hall TS. The mode of action of lithium salts in amphibian development. *J Exp Zool.* 1942;89(1):1-35.
10. Lazou A, Beis A. Lithium induces changes in the plasma membrane protein pattern of early amphibian embryos. *Biol Cell.* 1993;77:265-68. doi:[https://doi.org/10.1016/S0248-4900\(05\)80197-2](https://doi.org/10.1016/S0248-4900(05)80197-2).
11. Greenhouse G. Effects of pollutants on eggs, embryos and larvae of amphibian species. Irvine: Regents of the University of California, Uni-

- versity of California at Irvine; 1976.
12. Cooke J, Smith EJ. The restrictive effect of early exposure to lithium upon body pattern in *Xenopus* development, studied by quantitative anatomy and immunofluorescence. *Development*. 1988;102(1):85-99.
  13. Urošević A, Crnobrnja-Isailović J, Ljubisavljević K, Vukov T, Andelković M, Ivanović A, Golubović A, Vučić T, Tomović Lj. An updated checklist of the serbian batracho-and herpetofauna. *Bull Nat Hist Mus Belgr*. 2022a;15:149-69. doi:10.5937/bnhmb2215149U.
  14. Burggren WW, Warburton S. Amphibians as animal models for laboratory research in physiology. *ILAR J*. 2007; 48(3):260-9. doi:10.1093/ilar.48.3.260.
  15. Ossana NA, Castañé PM, Salibián A. Use of *Lithobates catesbeianus* Tadpoles in a Multiple Biomarker Approach for the Assessment of Water Quality of the Reconquista River (Argentina). *Arch Environ Contam Toxicol*. 2013; 65:486-97. doi:<https://doi.org/10.1007/s00244-013-9920-6>.
  16. Pinto Vidal FA, Abdalla FC, Carvalho CDS, Moraes Utsunomiya HS, Teixeira Oliveira LA, Salla RF, Jones-Costa M. Metamorphic acceleration following the exposure to lithium and selenium on American bullfrog tadpoles (*Lithobates catesbeianus*). *Ecotoxicol Environ Saf*. 2021a;207:111101. doi:10.1016/j.ecoenv.2020.111101.
  17. Pinto-Vidal FA, Carvalho CDS, Abdalla FC, Ceschi-Bertoli L, Moraes Utsunomiya HS, Henrique da Silva R, Salla RF, Jones-Costa M. Metabolic, immunologic, and histopathologic responses on premetamorphic American bullfrog (*Lithobates catesbeianus*) following exposure to lithium and selenium. *Environ Pollut*. 2021b;270: 116086. doi:10.1016/j.envpol.2020.116086.
  18. Frost DR. *Rhinella arenarum* (Schmidt, 1857) – Amphibian Species of the World [Internet]. American Museum of Natural History; 2016 [cited 2016 July 17]. Available from: <https://amphibiansoftheworld.amnh.org/Amphibia/Anura/Bufonidae/Rhinella/Rhinella-arenarum>
  19. Калезић М, Томовић Љ, Џукић Г. Црвена књига фауне Србије I: Водоземци. Београд: Универзитет у Београду – Биолошки факултет и Завод за заштиту природе Србије; 2015.
  20. Peltzer PM, Cuzziol Boccioni AP, Attademo AM, Simonello MF, Lener G, Lajmanovich RC. Ecotoxicological Characterization of Lithium as a “Timebomb” in Aquatic Systems: Tadpoles of the South American Toad *Rhinella arenarum* (Hensel, 1867) as Model Organisms. *Toxicics*. 2024;12(3):176. doi:<https://doi.org/10.3390/toxicics12030176>.
  21. Borković-Mitić SS, Prokić MD, Krizmanić II, Mutić J, Trifković J, Gavrić J, Despotović SG, Gavrilović BR, Radovanović TB, Pavlović SZ, Saičić ZS.

- Biomarkers of oxidative stress and metal accumulation in marsh frog (*Pelophylax ridibundus*). *Environ Sci Pollut Res Int.* 2016;23:9649-59.
- 22. Fort DJ, Fort TD, Mathis MB, Ball RW. Boric acid is reproductively toxic to adult *Xenopus laevis*, but not endocrine active. *Toxicol Sci.* 2016; 154(1):16-26.
  - 23. Fort DJ, Stover EL, Bantle JA, Dumont JN, Finch RA. Evaluation of a reproductive toxicity assay using *Xenopus laevis*: boric acid, cadmium and ethylene glycol monomethyl ether. *J Appl Toxicol.* 2001; 21(1):41-52.
  - 24. Chang JS, Gu MB, Kim KW. Effect of arsenic on p53 mutation and occurrence of teratogenic salamanders: their potential as ecological indicators for arsenic contamination. *Chemosphere.* 2009; 75(7):948-54.
  - 25. Chen TH, Gross JA, Karasov WH. Chronic exposure to pentavalent arsenic of larval leopard frogs (*Rana pipiens*): bioaccumulation and reduced swimming performance. *Ecotoxicology.* 2009;18:587-93.
  - 26. Mardirosian MN, Lascano CI, Ferrari A, Bongiovanni GA, Venturino A. Acute toxicity of arsenic and oxidative stress responses in the embryonic development of the common South American toad *Rhinella arenarum*. *Environ Toxicol Chem.* 2015; 34(5):1009-14.
  - 27. Brodeur JC, Asorey CM, Sztrum A, Herkovits J. Acute and subchronic toxicity of arsenite and zinc to tadpoles of *Rhinella arenarum* both alone and in combination. *J Toxicol Environ Health Part A.* 2009; 72(14):884-90.
  - 28. Gosner KL. A simplified table for staging anuran embryos and larvae with notes on identification. *Herpetologica* 1960; 16(3):183-90. JSTOR 3890061
  - 29. Singha U, Pandey N, Boro F, Giri S, Giri A, Biswas S. Sodium arsenite induced changes in survival, growth, metamorphosis and genotoxicity in the Indian cricket frog (*Rana limnocharis*). *Chemosphere.* 2014; 112:333-9.
  - 30. Khangarot BS, Sehgal A, Bhasin MK. "Man and biosphere" – studies of the Sikkim Himalayas. Pt. 5. Acute toxicity of selected heavy metals on the tadpoles of *Rana hexadactyla*. *Acta Hydrochim at Hydrobiol.* 1985; 13(2):259-63.
  - 31. Dovick MA, Arkle RS, Kulp TR, Pilliod DS. Extreme arsenic and antimony uptake and tolerance in toad tadpoles during development in highly contaminated wetlands. *Environ Sci Technol.* 2020; 54(13):7983-91.
  - 32. Intamat S, Phoonaploy U, Sriutta M, Patawang I, Tanomtong A, Neeratanaphan L. Cytotoxic evaluation of rice field frogs (*Fejervarya limnocharis*) from gold mine area with arsenic contamination. *The Nucleus.* 2016; 59:181-9.
  - 33. Carvalho-Oliveira R, Pires-Neto RC, Bustillos JO, Macchione M, Dolh-

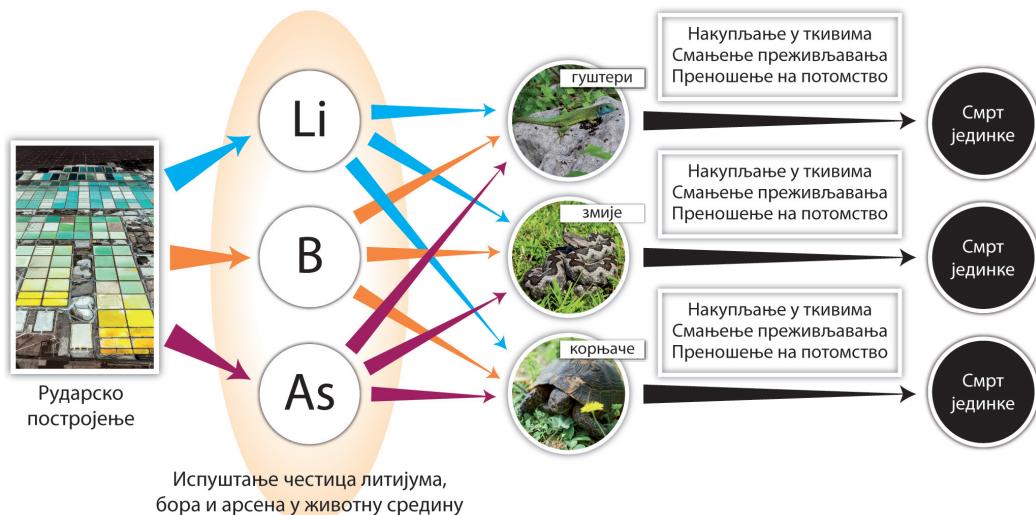
- nikoff M, Saldiva PH, Bueno Garcia ML. Chemical composition modulates the adverse effects of particles on the mucociliary epithelium. Clinics. 2015; 70(10):706-713. DOI: 10.6061/clinics/2015(10)09
34. Urošević A, Tomović Lj, Krizmanić I, Andželković M, Golubović A, Maričić M, Ajtić R, Čorović J, Čubrić T, Tomašević Kolarov N, Cvijanović M, Vučov T, Jovanović B, Vučić T, Ajduković M, Tot I, Nadaždin B, Labus N, Džukić G. Distribution and diversity of brown frogs (*Rana* spp., Anura, Amphibia) in Serbia. Bull Nat Hist Mus Belgr. 2018;11:227-45.
  35. Urošević A, Andželković M, Crnobrnja-Isailović J, Krizmanić I, Ajtić R, Simović A, Krstić M, Maričić M, Vučić T, Jović D, Džukić G, Tomović, Lj. Distribution of tree frogs (*Hyla* spp.) in Serbia—implications of the recent taxonomic revision. Bull Nat Hist Mus Belgr. 2022; 15:137-48.
  36. Vučić T, Tomović L, Ivanović A. The distribution of crested newts in Serbia: An overview and update. Bull Nat Hist Mus Belgr. 2020; 13:237-52.
  37. Labus NĐ, Vukov TD, Krizmanić II, Sretić LS, Račković JZ, Kalezić ML. Contribution to the Batrachofauna of Serbia: Distribution and Diversity of Amphibians in Kosovo and Metohija Province. Acta Zool Bulg. 2020; 72(2):235-43.
  38. Tomović L, Vučić T, Andželković M, Urošević A, Bjelica V, Maričić M, Lakušić M, Danon G, Ivanović A. Contribution to knowledge of batrachio-and herpetofauna of southern and south-eastern Serbia. Bull Nat Hist Mus Belgr. 2022; 15:171-89.
  39. Vukov T, Kalezić ML, Tomović Lj, Krizmanić I, Jović D, Labus N, Džukić G. Amphibians in Serbia – Distribution and diversity patterns. Bull Nat Hist Mus Belgr. 2013; 6:90-112.
  40. Jovanović B, Crnobrnja-Isailović J. Fluctuations in population abundance in two anurans from Central Serbia. Herpetozoa. 2019; 32:65-71. doi:<https://doi.org/10.3897/herpetozoa>.
  41. Jovanović B, Kessler EJ, Ilić M, Čorović J, Tomašević-Kolarov N, Phillips CA, Crnobrnja-Isailović J. Possible implications of weather variation on reproductive phenology of European common toad in southeastern Europe. Turk J Zool. 2020; 44(1):44-50. doi:10.3906/zoo-1908-49.
  42. Crnobrnja-Isailović J, Jovanović B, Čubrić T, Čorović J, Gopčević K. Chapter 7. The benefits of active substances in amphibians and reptiles and the jeopardy of losing those species forever. In: Ozturk M, Egamberdieva D, Pešić M, editors. Biodiversity and Biomedicine - Our Future. London: Academic Press Elsevier; 2020. p. 107-22.
  43. Clarke BT. The natural history of amphibian skin secretions, their normal functioning and potential medical applications. Biol Rev. 1997; 72(3):365-79.

44. de Azevedo Calderon L, Stábeli RG. Anuran amphibians: A huge and threatened factory of a variety of active peptides with potential nanobiotechnological applications in the face of amphibians decline. In: Grilo O, editor. Changing diversity in changing environment. Rijeka:In-Tech; 2011. p. 211-42.
45. Toledo RC, Jared C. Cutaneous granular glands and amphibian venoms. Comp Biochem Physiol A Mol Integr Physiol. 1995; 111(1):1-29.

• Поглавље 9

## Шта је познато о последицама екстракције литијума, бора, арсена и ширења честичних материја на локалне популације гмизаваца?

- Постојећа малобројна сазнања о утицају литијума и бора на популације гмизаваца указују на то да ослобађање литијума из земљишта у животну средину доводи до нарушавања локалних популација. Арсен акумулиран у организму женки преноси се на њихово потомство. Код змија и гуштера утврђен је негативан ефекат акумулације арсена на особине које су битне за преживљавање.



## **Увод**

Гмизавци су најстарија група кичмењака која се у потпуности прилагодила животу на сувоземним стаништима. Младунци великог броја врста гмизаваца развијају се у јајима која женке полажу у спољашњу средину и спољашња опна јајета штити ембрион од исушивања; такође, гмизавци дишу искључиво путем плућа (1). Кожа гмизаваца се одликује површинским слојем који се углавном састоји од низова рожних плочица, крљушти и/или крупних рожних плоча и садржи релативно мали број жлезда груписаних у одређеним деловима кожног омотача (2). Ова специфичност донекле смањује пропустљивост коже за загађујуће материје из животне средине, али не увек. Физиологија и понашање гмизаваца веома зависе од одређених аспеката животне средине (температуре околине, влаге у окружењу) током једног дела животног циклуса или током целог живота (3).

## **Еколошке особености гмизаваца и њихов значај у екосистему**

Гмизавци представљају битне чиниоце многих екосистема јер се, као и водоземци, често налазе у средини ланаца исхране. Они троше много мањи део енергије складиштене у плену него ендотермни („топлокрвни“) кичмењаци – птице и сисари, што значи да велики део те енергије преносе на следећи ниво у ланцу исхране (4). Иако код гмизаваца не постоје физиолошки механизми за одржавање сталне телесне температуре, због чега њихова температура варира под утицајем температуре окружења, они су ипак у могућности да различитим облицима понашања (терморегулаторно понашање) утичу на температуру тела. То их чини осетљивим на промене у животној средини јер загађујуће материје могу утицати на промену терморегулаторног понашања, обично у виду прекомерног повећања температуре тела. Тако је, на пример, забележено да су пестициди изазвали повећање телесне температуре гмизаваца, која је последично условила појаву грознице код ових јединки (5).

Гмизавци су претежно месоједи и током еволуције развили су низ комплексних адаптација које обухватају морфолошке,

физиолошке и карактеристике понашања, као и различите стратегије за хватање плена. Све ове особине су потенцијално осетљиве на појаву повећаних концентрација загађујућих супстанци у животној средини. У присуству загађујућих материја, организам активира одбрамбене механизме на које се троши значајан део енергије, чиме се смањују раст, енергетски трошкови кретања, производња јаја или младунаца и слично. Тако посредно бива угрожен и репродуктивни успех популације, што, напослетку, може водити њеном изумирању.

Иако гмизавци, у поређењу са водоземцима, имају мање комплексан животни циклус, ембриони њихових младунаца се или развијају унутар јаја положених у спољашњу средину или унутар тела мајке („овипаран“ и „вивипаран“ репродуктивни образац). Репродуктивни образац може варирати како између врста, тако и унутар врсте, при чему температура окружења има значајан утицај на квалитет потомства, а код неких врста одређује пол новорођених јединки („срединско одређивање пола“). Претпоставља се да срединско одређивање пола може бити промењено под утицајем загађујућих материја (6).

### Фактори угрожавања гмизаваца

Број и величина популација гмизаваца на планети Земљи се смањује, а главне претње њиховом опстанку су делимично или потпуно уништење станишта, климатске промене, инвазивне врсте, болести/паразити и загађење животне средине (7). Гмизавци лако могу бити изложени загађујућим материјама – уносом контаминиране хране, апсорпцијом (уписањем) преко коже, инхалацијом (удисањем), преносом са мајке на јаја/младунце или тако што јаја апсорбују загађење из непосредног окружења (8). Упркос значају гмизаваца у екосистемима, веома мало се зна о ефектима загађујућих материја на организме различитих врста гмизаваца јер је ова група кичмењака углавном била занемарена у претходним деценијама екотоксиколошких истраживања (9, 10).

Еколошке процене ризика обично не разматрају утицај загађујућих материја на гмизавце, претпостављајући да су довољни подаци који се добијају за птице и сисаре. Међутим, због јединствених физиолошких и биолошких карактеристика

Шта је познато о последицама екстракције литијума, бора, арсена и ширења честичних материја на локалне популације гмишаваца?

гмишаваца, ефекти загађујућих материја на њих не могу се једноставно поистоветити са онима забележеним код других кичмењака (11). Раније се испитивање утицаја различитих загађујућих материја на гмишавце углавном заснивало на мерењу концентрације ових супстанци из узорака ткива гмишаваца прикупљених на терену (12–15). Иако су тако добијени подаци корисни за разумевање изложености одређених популација врста гмишаваца утицају загађујућих материја током одређених временских периода у прошлости, стварни ризици и ефекти на нивоу популација и даље су углавном непознати и недовољно проучавани. Стога, овај аспект њихове екологије захтева већу пажњу.

### **Утицај литијума на различите узрасне стадијуме врста гмишаваца**

Ефекти литијума и његових једињења нису испитивани на гмишавцима. Као литературни податак постоји истраживање у ком је испитано да ли се неорганске загађујуће материје пореклом из отпада после ископавања злата акумулирају у организму угрожене афричке врсте гуштера *Smaug giganteus* из породице *Cordylidae* (16). Узорци крви јединки са локалитета близу најзагађенијег рудника садржали су значајно више концентрације литијума, али и свих осталих елемената пореклом из руде (натријума, алуминијума, сумпора, силицијума, хрома, мангана, гвожђа, никла, бакра, волфрама и бизмута), у односу на јединке ове врсте гуштера из незагађене средине. Није утврђена статистички значајна повезаност (корелација) телесне масе јединки и концентрације тешких метала, али су ове корелације без изузетка биле негативне, што значи да су јединке увек биле мање тежине тамо где је концентрација метала била већа. Такође, однос полова у популацијама ове врсте на поменутом локалитету одступао је од оптималног (1 : 1), односно забележено је више женки него мужјака, што негативно утиче на бројност нових младих јединки у будућим генерацијама и опстанак популације. Наиме, када у популацији има више женки него мужјака, исти мужјак се спарује са више женки, због чега ће потомци тих женки бити у близком степену сродства. Потошто ће се у наредним генерацијама дешавати међусобно спаривање и тих јединки, њихово потомство ће се, због високог

степена сродства родитеља, одликовати смањеном способношћу преживљавања и/или смањеном плодношћу. Тако ће се, у наредним генерацијама, величина популације смањивати, што може водити и њеном изумирању.

### **Утицај бора на различите узрасне стадијуме врста гмизаваца**

Прегледом доступне литературе уочен је недостатак података о ефектима излагања гмизаваца бору (17). Уопштено, токсични ефекти бора забележени су код животиња када количина унетог бора пређе границу од  $100 \mu\text{g/g}$  тежине (17).

### **Утицај арсена на различите узрасне стадијуме врста гмизаваца**

Истраживања су показала да је значајно повећање концентрације загађујућих материја у животној средини, међу којима је био и арсен, довело до промене концентрација неких биолошких маркера оксидативног стреса у крви широко распрострањене врсте водене змије у Србији – рибарице (*Natrix tessellata*), што указује на појаву неконтролисаних оксидативних процеса и оксидативних оштећења биомолекула, ћелија и ткива код ове врсте змије (18). Такође је примећена смањена активност ензима ацетилхолинтрансферазе, која се често користи као индикатор неуротоксичности у воденим срединама. До смањене активности овог ензима долази услед продуженог излагања организма раствореним металима. Слично истраживање урађено је на другој врсти водене змије – *Nerodia fasciata* – која живи у југоисточним деловима Сједињених Америчких Држава и која је по свом углавном акватичном начину живота и начину исхране најсличнија рибарици (19). Утврђено је да ова врста водене змије, поред тога што је изложена повишеним концентрацијама арсена, кадмијума и селена у води и седименту (талогу), део ових хемијских елемента уноси хранећи се пленом који такође садржи њихове повишене концентрације. Код ових змија је забележено повећање стандардне стопе (убрзање) метаболизма за 32% у односу на оне из не-

Шта је познато о последицама екстракције литијума, бора, арсена и ширења честичних материја на локалне популације гмизаваца?

загађеног подручја, због чега је организму преостајало мање енергетских ресурса за раст, размножавање и складиштење масних наслага. Последица ових промена у организму водене змије јесте смањење стопе рађања и повећање смртности јединки, што дугорочно негативно утиче на бројност и опстанак њихових популација. На подврсти водене змије *Nerodia fasciata fasciata* рађени су експерименти у којима су јединке храњене рибом која је садржала селен и арсен. У обема групама водених змија које су се храниле контаминираном рибом (где су концентрације арсена и селена биле 8,3 и 22,8 пута повећане у односу на контролну исхрану) дошло је до развоја фиброзе јетре, што је први подatak да се код гмизаваца који уносе загађујуће материје путем хране може појавити хистопатолошка промена органа (20).

Битно запажање је да се арсен акумулиран у телу мајке може пренети и на потомство, што је забележено код аустралијске живородне (овипарне) „западне тигар змије“ – *Notechis scutatus occidentalis* (21). Такође, јаја многих овипарних врста гмизаваца имају пропустљиве љуске које могу апсорбовати загађујуће материје из околног загађеног тла (22, 23). У љусци јаја камелеона (*Chamaeleo chamaeleon*) нађена је већа концентрација арсена него у ембриону (23). Експерименталним путем је утврђено да овако апсорбовани арсен може имати негативне последице на развој младунаца, што је показано у истраживању спроведеном 2004. године на једној врсти гуштера из породице правих гуштера (*Lacertidae*) која насељава Иберијско полуострво (*Lacerta monticola cyrenni*, сада – *Iberolacerta monticola*) (22). Наиме, јаја ових терестричних гуштера развијају се закопана у подлози, па су изложена загађујућим материјама накупљеним у земљишту које имају значајан утицај на њихово развиће. Јаја гуштера су пропусна за гасове попут кисеоника и угљен-диоксида, а могу апсорбовати и велику количину воде. Резултати експеримента у коме су јаја ове врсте била положена у вештачки супстрат загађен различитим концентрацијама арсена (50 ppb, 100 ppb, 250 ppb и 500 ppb) показали су да су јаја апсорбовала, а ембриони акумулирали значајне количине овог метала. Концентрација арсена је била значајно виша у љусци у односу на ембрионе, што је забележено и код камелеона, али се овог пута арсен акумулирао у значајној количини и у ембрионима. Ови резултати показују да љуска не штити у

потпуности ембрионе гмишаваца од загађујућих материја из непосредне животне средине. Тестирани нивои арсена нису имали ефекта на трајање инкубације, преживљавање и величину младунаца. Међутим, примећено је да повећана концентрација арсена смањује брзину трчања излеглих младунаца, чиме је смањена њихова ефикасност бежања, тражења хране, а тиме и успешност преживљавања (23). Треба напоменути да су и други металоиди и метали били присутни у окружењу (у мајливим концентрацијама) и да су се такође таложили у љускама јаја и ембрионима гуштера, па тако резултати ове студије који упућују на везу између концентрације арсена у ткивима ембриона и смањене брзине кретања морају узети у обзир и могући истовремени утицај већег броја тешких метала наталожених у организму.

Проблем загађења хемијским елементима, попут арсена, у томе је што се дugo задржавају у животној средини, па самим тим улазе у ланац исхране. Ово је примећено код две врсте гуштера које насељавају подручје на коме је дошло до пучања бране депоније јаловине рудника и ослобађања неколико милиона кубних метара токсичног муља и киселе воде у долину реке Гуадиамар у јужној Шпанији, 1998. године. Приликом уклањања изливеног токсичног муља дошло је до стварања облака аеросола који су ношени ваздушним струјањима загадили шире подручје. Неколико година након овог догађаја рађена су истраживања како би се утврдила концентрација тешких метала у организмима присутних врста гмишаваца са ширег подручја, при чему је анализирана врста гекона која је честа у том региону – *Tarentola mauritanica*. Установљено да су концентрације арсена, олова и кадмијума у геконима зависиле од удаљености локалитета на којима су јединке прикупљане од депоније јаловине (24). Показано је да су подручја обухваћена изливањем рудника и даље загађена и да се три године после незгоде повишене концентрације метала и даље налазе у свим организмима повезаним ланцем исхране у оквиру загађених подручја. Дуготрајност и постојаност овог загађења још је очигледнија у истраживању које је спроведено осам година након ове еколошке катастрофе када су у јединкама друге врсте лацертидних гуштера (*Psammodromus algirus*) забележене знатно повишене концентрације тешких метала и арсена у поређењу са концентрацијама у јединкама исте врсте, али из оближњег, незагађеног региона (25).

Шта је познато о последицама екстракције литијума, бора, арсена и ширења честичних материја на локалне популације гмизаваца?

Арсен је један од металоида за које је уопштено познато да у организмима гмизаваца изазива канцер, репродуктивне и развојне поремећаје, ендокрине сметње, поремећај имунолошких функција, поремећај функције бубрега и јетре, као и неуротоксичне поремећаје (26).

Забрињавајућа је чињеница да се арсен накупљен у организму женке гмизавца преноси на њено потомство. То показује да се, на пример, у подручјима загађеним процесом и производима рударења који доводе до испуштања арсена у окружење, концентрација арсена у организму може повећавати у свакој наредној генерацији локалних врста гмизавца. Накупљање арсена у телу доводи до оштећења јетре код змија и смањења репродуктивног успеха јединки змија и гуштера. Код обе ове групе гмизаваца утврђен је негативан ефекат накупљања арсена у организму на особине које су битне за преживљавање, а такође је показано да арсен накупљен у земљишту продире кроз љуску јајета гуштера и складишти се у ткивима ембриона.

### **Утицај честичних материја на гмизавце**

Претраживањем литературе нису нађене публикације које се специфично баве ефектима честичних материја (PM честица) на гмизавце, али постоје подаци о акумулацији честица метала и металоида пречника не већег од  $10\mu\text{m}$  у организму одређених врста гуштера из индустриских и градских подручја (27). Овај недостатак података указује на неопходност предузимања одговарајућих истраживања која би утврдила да ли ослобађање честичних материја у животну средину угрожава преживљавање и успешност размножавања локалних популација гмизаваца.

### **Закључак**

Оскудни подаци о ефектима литијума и бора на телесни статус и популациону структуру различитих врста гмизаваца указују на неопходност спровођења детаљних експеримената да би се сазнало да ли постоји негативан утицај на популације врста са подручја где се ископавање ова два метала врши,

и ког је интензитета. Ове анализе се морају извршити пре него што се донесе одлука о било каквим активностима које подразумевају ископавање јадарита на датом подручју, да би се благовремено утврдило да ли планиране активности угрожавају опстанак врста и локалну биолошку разноврсност. Постојеће студије указују на то да ослобађање литијума из земљишта у животну средину доводи до нарушавања живота локалних популација гмизаваца, а на дужи временски рок можда и до њиховог изумирања. Гмизавци су битне карике у ланцима исхране екосистема Србије јер регулишу бројност многих врста бескичмењака и малих кичмењака хранећи се њима. Међу тим врстама су и оне које имају негативан утицај на пољопривреду јер уништавају пољопривредне културе. Такође, започињање било каквих антропогених активности на одређеном подручју, без провере да ли ће оне негативно утицати на компоненте локалног биодиверзитета, у супротности је са Конвенцијом о биодиверзитету (28).

О ефектима ослобађања арсена приликом копања руда на локалне популације гмизаваца постоји знатно више података; без обзира на неуједначеност количине података о овој теми, може се закључити да би ослобађање литијума, бора и арсена у животну средину довело до великог угрожавања локалних популација врста гмизаваца, а на дужи временски рок вероватно и њиховог изумирања. Могући показатељи концентрација литијума, бора и арсена у животној средини у овом делу Европе превасходно су водене змије – рибарица (*N. tessellata*) и белоушка (*N. natrix*), које су препознате као биоиндикатори јер бораве у две средине – воденој и сувоземној. Змије су окарактерисане као подложне биоакумулацији загађујућих материја из окружења будући да су предатори другог и трећег нивоа, а понекаде и предатори на врху ланца исхране (29). Водене змије су и значајна карика у ланцу исхране, јер преко односа исхране повезују сувоземне и водене врсте месоједа (30). Захваљујући томе, могу омогућити увид у пут кретања загађујућих материја кроз заједнице организама које живе на истом простору (29).

Због свог релативно великог ареала распрострањења у Србији, следеће врсте лацертидних гуштера: зелембаћ (*Lacerta viridis*), ливадски гуштер (*L. agilis*) и обични зидни гуштер (*Podarcis muralis*), као и шумска корњача (*Testudo hermanni*),

Шта је познато о последицама екстракције литијума, бора, арсена и ширења честичних материја на локалне популације гмизаваца?

затим водене змије (белоушка – *Natrix natrix* и рибарица – *N. tessellata*), смукуља (*Coronella austriaca*), Ескулапов смук (*Zamenis longissimus*) и степски смук (*Dolichophis caspius*), могле би бити индикатори повећане концентрације поменутих метала и металоида у земљишту. Међутим, потребно је проверити да ли повећане концентрације литијума, бора и арсена у животној средини изазивају смањење репродуктивног успеха јединки ових врста. Посебно треба размотрити обим негативног утицаја евентуалног рударења ових метала/металоида на популације врста гмизаваца од значаја за фармацеутску индустрију и медицину, а то су у Србији отровне змије из породице љутица (*Viperidae*) (31). Негативни утицај наведених загађујућих материја на популације змија отровница у Србији довео би и до опадања броја њихових популација, чиме би се смањио доток сировина за производњу серума против змијског уједа, као и других фармацеутских препарата који у саставу садрже компоненте змијског отрова. Очување популација ових врста омогућава одрживо/обновљиво коришћење природних производа, какво имамо када се змијски отров прикупља у природном станишту уз минимално узнемирање јединки. То би била национална стратегија која може донети дугорочну добробит држави, за разлику од експлоатације необновљивих природних богатства праћене значајним негативним променама животне средине.

## Литература

1. Радовановић М. Водоземци и гмизавци наше земље. Београд: Народна књига; 1951. 249 р.
2. Црнобрња-Исаиловић Ј, Милојковић Д, Маџура Б. Водоземци и гмизавци Ђердапа / Amphibians and Reptiles of Djerdap. Доњи Милановац, Србија: ЈП Национални Парк Ђердап; 2015. 192 р.
3. Palmer BD. Chapter 3B. Aspects of Reptilian Anatomy and Physiology. In: Sparling DW, Linder G, Bishop CA, editors. Ecotoxicology of Amphibians and Reptiles, Pensacola, Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC); 2000. p. 111-140.
4. Niewiarowski PH. Chapter 4B. Aspects of Reptile Ecology. In: Sparling DW, Linder G, Bishop CA, editors. Ecotoxicology of Amphibians and Reptiles, Pensacola, Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC); 2000. p. 179-197.
5. Carpenter JK, Joanne MM, Nelson N. The effect of two glyphosate

- formulations on a small, diurnal lizard (*Oligosoma polychroma*). *Eco-toxicology* 2016;25:548-554. doi:10.1007/s10646-016-1613-2.
6. Crews D, Bergeron JM, McLachlan JA. The role of estrogen in turtle sex determination and the effect of environmental estrogens. *Environmental Health Perspective* 1995;103:73-77. PMID: 8593879.
  7. Gibbons JW, Scott DE, Ryan TJ, Buhlmann KA, Tuberville TD, Metts BS, Greene JL, Mills T, Leiden Y, Poppy S, Winne CT. The global decline of reptiles, déjà vu amphibians. *Bioscience* 2000;50:653-66. doi:10.1641/0006-3568(2000)050[0653:TGDORD]2.0.CO;2.
  8. Rozen-Rechels D, Dupoué A, Lourdais O, Chamaillé-Jammes S, Meylan S, Cloibert J, Le Galliard JF. When water interacts with temperature: Ecological and evolutionary implications of thermo-hydroregulation in terrestrial ectotherms. *Ecol Evol*. 2019;9:10029-43. doi:10.1002/ece3.5440.
  9. Hopkins WA. Reptile toxicology: challenges and opportunities on the last frontier in vertebrate ecotoxicology. *Environ Toxicol Chem*. 2000;19:2391-3. doi:10.1002/etc.5620191001.
  10. Sparling DW, Linder G, Bishop CA, Krest S, editors. *Ecotoxicology of amphibians and reptiles*. Second Edition. Boca Raton, CRC Press; 2010.
  11. Weir SM, Suski JG, Salice CJ. Ecological risk of anthropogenic pollutants to reptiles: evaluating assumptions of sensitivity and exposure. *Environ Pollut*. 2010;158(12):3596-606. doi:10.1016/j.enpol.2010.08.011.
  12. Schwabenlander M, Buchweitz JP, Smith CE, Wünschmann A. Arsenic, cadmium, lead, and mercury concentrations in the livers of free-ranging common garter snakes (*Thamnophis sirtalis*) from Minnesota, USA. *J Wildl Dis*. 2019;55(4):973-6. doi:10.7589/2018-10-263.
  13. Doya R, Nakayama SM, Nakata H, Toyomaki H, Yabe J, Muzandu K, Yohannes YB, Kataba A, Zyambo G, Ogawa T, Uchida Y, Ikenaka Y, Ishizuka M. Land use in habitats affects metal concentrations in wild lizards around a former lead mining site. *Environ Sci Technol*. 2020;54(22):14474-81. doi:10.1021/acs.est.0c00150.
  14. Dos Santos RL, de Sousa Correia JM, Dos Santos EM. Freshwater aquatic reptiles (Testudines and Crocodylia) as biomonitor models in assessing environmental contamination by inorganic elements and the main analytical techniques used: a review. *Environ Monit Assess*. 2021;193:1-23. doi:10.1007/s10661-021-09212-w.
  15. Lettoof DC, Rankenburg K, McDonald BJ, Evans NJ, Bateman PW, Aubret F, Gagnon MM. Snake scales record environmental metal(lod) contamination. *Environ Pollut*. 2021a;274:116547. doi:10.1016/j.enpol.2021.116547.

Шта је познато о последицама екстракције литијума, бора, арсена и ширења честичних материја на локалне популације гмишаваца?

16. McIntyre T, Whiting MJ. Increased metal concentrations in Giant Sun-gazer Lizards (*Smaug giganteus*) from mining areas in South Africa. Arch Environ Contam Toxicol. 2012;63:574-85. doi:10.1007/s00244-012-9795-y.
17. Nielsen FH. Boron in human and animal nutrition. Plant Soil. 1997;193:199-208. doi:10.1023/A:1004276311956.
18. Gavrić J, Prokić M, Andđelković M, Despotović S, Gavriločić B, Borković Mitić S, Radovanović T, Tomović LjM, Pavlović S, Saičić Z. Effects of metals on blood oxidative stress biomarkers and acetylcholinesterase activity in dice snakes (*Natrix tessellata*) from Serbia. Arch Biol Sci. 2015;67(1):303-315. doi:10.2298/ABS141203047G.
19. Hopkins WA, Rowe CL, Congdon JD. Elevated maintenance costs in banded water snakes, *Nerodia fasciata*, exposed to coal combustion wastes. Environ Toxicol Chem. 1999;18:1258-63. doi:10.1002/etc.5620180627.
20. Ganser LR, Hopkins WA, O'Neil L, Hasse S, Roe JH, Sever DM. Liver histopathology of the southern watersnake, *Nerodia fasciata fasciata*, following chronic exposure to trace element-contaminated prey from a coal ash disposal site. J Herpetol. 2003;37(1):219-26. doi:10.1670/0022-1511(2003)037[0219:LHOTSW]2.0.CO;2.
21. Lettoof DC, Van Dyke JU, Gagnon MM. Evidence and patterns of maternal transfer of metals and trace elements in Western tiger snakes (*Notechis scutatus occidentalis*) – a pilot study. Austral Ecol. 2021b;46(3):337-41. doi:10.1111/aec.12985.
22. Marco A, López-Vicente M, Pérez-Mellado V. Arsenic uptake by reptile flexible-shelled eggs from contaminated nest substrates and toxic effect on embryos. Bull Environ Contam Toxicol. 2004; 72(5):983-90. doi:10.1007/s00128-004-0340-1.
23. Gómara B, Gómez G, Díaz-Paniagua C, Marco A, Gonzalez MJ. PCB, DDT, arsenic, and heavy metal (Cd, Cu, Pb, and Zn) concentrations in chameleon (*Chamaeleo chamaeleon*) eggs from Southwest Spain. Chemosphere 2007;68(1):25-31. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.12.088.
24. Fletcher DE, Hopkins WA, Saldaña T, Baionno JA, Arribas C, Standora MM, Fernández-Delgado C. Geckos as indicators of mining pollution. Environ Toxicol Chem. 2006;25(9):2432-45. doi:10.1897/05-556R.1.
25. Márquez-Ferrando R, Santos X, Pleguezuelos JM, Ontiveros D. Bioaccumulation of heavy metals in the lizard *Psammodromus algirus* after a tailing-dam collapse in Aznalcóllar (Southwest Spain). Arch Environ Contam Toxicol. 2009;56:276-85. doi:10.1007/s00244-008-9189-3.
26. Grillitsch B, Schiesari L. Chapter 12. The Ecotoxicology of Metals in Reptiles. In: Sparling DW, Linder G, Bishop CA, Krest SK, editors. Eco-

- toxicology of Amphibians and Reptiles. Second Edition, Boca Raton, CRC Taylor & Francis Group and Pensacola, Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC); 2015. p. 337-448.
27. Morales-Zamudio L, Fierro-Cabo A, Saydur Rahman M, Dominguez-Crespo MA. Metal contents in house geckos (Squamata: Gekkonidae) from industrial and urban areas of southern Tamaulipas, Mexico and western Andalucía, Spain, may reflect airborne metal pollution. *J Toxicol Environ Health. Part A*. 2023;86:103-18. doi:10.1080/15287394.2023.2170941.
  28. United Nations; CBD 1992. Available from: <https://www.cbd.int/doc/legal/cbd-en.pdf>.
  29. Campbell KR, Campbell TS. The Accumulation and Effects of Environmental Contaminants on Snakes: A Review. *Environ Monit Assess*. 2001;70:253-301. doi:10.1023/A:1010731409732.
  30. Winger PV, Sieckman C, May TW, Johnson WW. Residues of organochlorine insecticides, polychlorinated biphenyls, and heavy metals in biota from Apalachicola River, Florida, 1978. *J Assoc Off Anal Chem*. 1984;67:325-333. PMID: 6427177.
  31. Crnobrnja-Isailović J, Jovanović B, Ćubrić T, Čorović J, Gopčević K. Chapter 7. The benefits of active substances in amphibians and reptiles and the jeopardy of losing those species forever. In: Ozturk M, Egamberdieva D, Pešić M, editors. *Biodiversity and biomedicine – our future*. London, UK: Academic Press Elsevier; 2020. p. 107-122. doi:10.1016/B978-0-12-819541-3.00007-4.

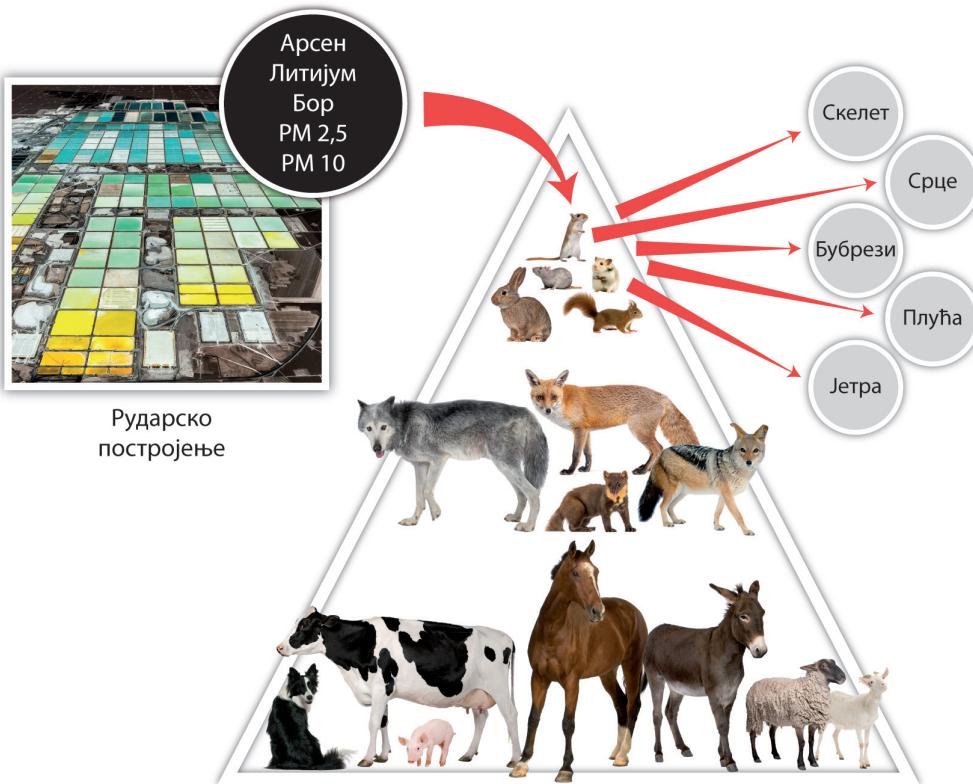
• Поглавље 10

## Сисари и загађење животне средине – утицај литијума (Li), арсена (As) и бора (B)

- Ситни сисари имају кратак животни век, бројна легла и насељавају све средине, па су идеални за праћење загађења животне средине.
- Уништавање и парчање станишта ситних сисара смањује генетички диверзитет врста и угрожава њихов опстанак.
- Полутанти изазивају оштећења ДНК, али и оштећења ткива и органа како код јединки које се тек развијају тако и код одраслих јединки.
- Садржај тешких метала у ткивима домаћих сисара и дивљачи служи као биоиндикатор за пружање података о њиховом присуству у екосистемима.
- Литијум (Li) и арсен (As) могу се акумулирати у организмима животиња, а кроз ланац исхране и људи. У високим концентрацијама изазивају озбиљне здравствене проблеме.
- Бор (B) има широк спектар позитивних физиолошких утицаја на биолошке системе сисара при ниским нивоима, а токсичан је када му је концентрација у ткивима и крви високог нивоа.

### Ефекти загађене средине на ситне сисаре

Због позиције коју имају у ланцима исхране, ситни сисари се користе као биоиндикатори стања здравља у срединама у којима живе. Пошто су храна крупнијих сисара, све штетне материје које се акумулирају у њиховом организму преносе се на више трофичке нивое. Тип станишта на коме живе има важну улогу, јер дефинише изложеност загађењу, и то кроз структуру станишта, тип пољопривреде и присуство срединских загађивача. На пример, ситни сисари у близини пољопривредних станишта изложени су већем утицају пестицида и других једињења која се користе у пољопривреди у односу на ситне сисаре у шумским стаништима (1).



Мишеви, волухарице и ровчице често се користе у испитивањима ефекта загађења средине на живи свет. Широко су распрострањени, имају ограничен радијус кретања (0,5 хектара или мање) и релативно високу густину популација. Животиње из ове групе сисара имају кратак животни век и бројно потомство. Присутни су у свуда око нас, у чистим и загађеним стаништима, што омогућава поређење вредности загађујућих материја које се детектују у њиховим организма. Поређења такве врсте дају слику о нивоима биоакумулације загађујућих материја и њиховим ефектима. Диверзитет (разноврсност) и број врста представљају додатне информације у процени одрживости станишта ситних сисара на некој локацији. Загађење може утицати на смањење диверзитета врста, чиме се отвара простор за повећање бројности јединки у популацијама појединачних врста, или за предоминацију неке инвазивне врсте која ће заузети празну еколошку нишу. Губитак станишта је најчешћи узрок угрожавања опстанка популација неких организама на

одређеном подручју. Поред тога, промена микроклиме услед загађења може довести до нестанка неких организама на локацијама захваћеним променом. Утицај човека на дивље врсте животиња, а тиме и на ситне сисаре, најизраженији је у парчању (фрагментацији) и уништавању њихових природних станишта. Када се, услед фрагментације станишта, нека велика популација организама подели на више мањих, смањује се бројност јединки унутар сваке од њих, ограничава се кретање животиња, што индиректно доводи до смањења генетичке разноврсности. Велике природне популације организама одликује велика генетичка разноврсност, што им омогућава да се лако прилагођавају срединским променама без ризика за опстанак. Када се та генетичка разноврсност смањи, организми постају осетљивији на паразите и болести, а смањује се и способност њиховог прилагођавања променама у животној средини као што су екстремни временски услови.

Испитивања загађења средине најчешће се спроводе у областима у којима се одвијају интензивне активности људи, као што су индустриске зоне, подручја рудника, градске средине и околине великих саобраћајница. У прикупљеним узорцима животиња са ових подручја најчешће се анализира присуство и садржај различитих загађујућих материја, као што су тешки метали, и различита токсична органска и неорганска једињења. Тако, дистрибуција и концентрације тешких метала у различитим ткивима организма ситних сисара одговарају ономе што се може наћи код човека. Због тога се ситни сисари користе као сурогат сисари за човека (2), односно представљају адекватну замену у оним анализама које је немогуће спровести на људима. Концентрација полутаната може се мерити у сваком органу појединачно (јетра, срце, плућа, слезина, мозак, мишћи, кости, кожа), или у целом организму, на основу чега се може процењивати њихова штетност.

Напуштени рудници, као и они активни, представљају места ризика за дивље животиње. Анализа ефеката арсена и кадмијума праћена је и код нешто већих и мобилнијих врста, на пример бизамског пацова *Ondatra zibethicus* и црвене веверице *Tamiasciurus hudsonicus* (3) у околини рудника у Канади. Иако су скелетне абнормалности биле присутне, студија није могла недвосмислено да повеже контаминацију арсеном и кадмијумом са значајном патологијом костију или променама

у минералној густини костију. Једино су суптилне промене у садржају масти у костима код бизамског пацова упућивале на везу са полутантима у средини. Арсен и кадмијум су ксенобиотици, хемијски елементи који се природно не налазе у организму као његов градивни део и често су присутни као загађујуће материје.

Путеви којима различите загађујуће материје могу стићи у организам сисара су различити и укључују унос путем хране и воде, удисањем и апсорпцијом кроз кожу. Физичке и хемијске карактеристике самих загађујућих материја такође су веома важне за ефекте које ће имати на живи свет. Ситни сисари могу бити истовремено изложени некој загађујућој супстанци из различитих извора. На пример, у Француској су на подручју бившег рудника злата животиње биле изложене арсену из ваздуха и прашине, воде, хране и земљишта (4). На том месту спроведена је делимична ремедијација (враћање у претходно стање), па је присуство арсена у земљишту вариирало од 29 до 18.900 µg/g, док је код испитиваних животиња (четири врсте малих сисара: шумски миш *Apodemus sylvaticus*, алжирски миш *Mus spretus*, обична волухарица *Microtus arvalis* и велика белозуба ровчица *Crocidura russula*) то варирање било велико и независно од концентрације арсена у земљишту. Резултати тог истраживања указали су на разноврсност извора из којих се арсен акумулира у организмима животиња. Уочена је значајна повезаност између концентрације арсена у ткивима и стања организма (телесне кондиције). Поред тога, установљена је и повезаност између пораста масе неких органа (јетра, бubrezi, плућа) и повећане концентрације арсена, што указује на могуће патолошке промене у самим ткивима.

Међународна агенција за истраживање канцера (*International Agency for Research on Cancer*), која ради под покровitelјством Уједињених нација (UN), сврстava арсен у прву групу канцерогених материја (5). У Енглеској је спроведено истраживање на најчешћим слободноживећим малим глодарима, шумском мишу (*Apodemus sylvaticus*) и шумској волухарици (*Clethrionomys glareolus*), на шест локација које су се разликовале у степену контаминације арсеном (6). Насупрот претходном истраживању, концентрације арсена у садржају желуца, у јетри, бubreзима и целом телу обе врсте малих сисара одражавале су разлике у степену загађења међу

локацијама. Изложеност младих и одраслих јединки је била иста, али је код волухарица била приметна већа осетљивост женки на накупљање арсена. У истраживањима спроведеним до сада, резултати анализа биоакумулације арсена у ткивима животиња су опречни. Негде је показано постојање акумулације, негде не, а нека истраживања су установила акумулацију само у појединим органима (7–10). Неоргански арсен је опсежно проучаван као тератоген код животиња. Тератогене супстанце су оне које могу проузроковати аномалије (структурне или функционалне) на ембриону или фетусу. Подаци из истраживања на животињама показују да токсичност арсена изазива проблеме у развоју, укључујући малформације (деформитете у развоју), смрт и успоравање раста код четири врсте малих сисара: хрчака, мишева, пацова и зечева (11). Образац малформација насталих услед излагања арсену је карактеристичан, а ефекти његове токсичности зависе од дозе, путање уноса и старости фетуса. Истраживања на животињама нису идентификовала утицај арсена на плодност код оба пола. Број истраживања у природним популацијама је мали због хетерогености срединских фактора, као и због варијабилности динамике популација које се истражују, што често отежава тумачење добијених резултата.

Бор је још један елемент који може имати штетне ефекте на ситне сисаре, посебно у областима у којима су нивои бора повишени због природних наслага или активности човека, што се пре свега односи на руднике. Изложеност високим концентрацијама бора негативно утиче на репродуктивност, односно на плодност и преживљавање потомства, што је и доказано у експерименталним условима на кућним мишевима (*Mus domesticus*). Том приликом, двадесет одраслих мужјака подељено је у две групе. Једној групи је бор даван у води у дози 12 mg/L, а другој у двадесет пута мањој дози од 0,6 mg/L. Забележене су бројне промене на ткиву, као и величини тестиса, што је за последицу имало стерилизацију мужјака (12). Бор такође може да изазове физиолошке реакције у условима стреса, што се испољава као промена у понашању, обрасцима исхране и коришћењу станишта. Поред тога, повишена концентрација бора може утицати на динамику популације, мењајући стопу преживљавања и репродуктивни успех, а то даље за последицу има промене у структури заједнице.

Ефекти литијума на ситне сисаре су до сада мало проучавани, али у оним испитивањима која су ипак вршена примећене су промене у понашању, попут повећане агресивности, као и физиолошке промене. Додатно, промене у понашању изазване литијумом утицале су на измене у стратегијама храњења и избегавања предатора (13). Слично као и у случају тешких метала, повећана концентрација литијума може довести до физиолошког стреса (14), реметећи раст и репродукцију организама. Као и код других загађујућих материја, и за литијум важи да његови ефекти на живи свет зависе од контекста и мењају се под утицајем бројних фактора животне средине, попут доступности и присуства других загађивача. Јединствене комбинације загађивача и варирање њихових концентрација за последицу имају и јединствене ефекте на живи свет.

Сумпор-диоксид је гас и чест је загађивач, јер се у атмосферу еmitује сагоревањем фосилних горива (нафта и њени деривати) или других материја у индустрији које садрже сумпор. Као аерозагађивач изазива проблеме пре свега са дисајним путевима. Сумпор-диоксид се не задржава само у ваздуху, с обзиром на то да се у земљиште враћа путем киселих киша. Грађани Лознице још памте мирис водоник-сулфида (једињење сумпора), који личи на мирис покварених јаја а који се ширио из фабрике „Вискоза“, при чему је такође био присутан и сумпор-диоксид у високим концентрацијама. У зависности од концентрације и тога колико је дуго и колико често неки сисар био изложен сумпор-диоксиду зависе и последице, које најчешће подразумевају, у случају боравка у средини са високим концентрацијама, иритацију коже, слузокоже и очију. Поред тога, постоје експериментални докази о штети коју сумпор-диоксид може изазвати на генетичком материјалу бројних ткива. Када се мишевима убризгавају различите концентрације хемијских деривата који садрже сумпор-диоксид у периоду од седам дана забележене су промене на генетичком материјалу ћелија у мозгу, плућима, срцу, јетри, жeluци, слезини, тимусу, коштаној сржи и бубрезима (15). Пропорција оштећења била је везана за количину хемикалија које су мишевима убризгане. Због таквих ефеката, сумпор-диоксид је означен као системски штетан агенс за ДНК, што значи да не оштећује само ДНК у ћелијама органа за дисање већ и у ћелијама читавог организма.

Оштећења ДНК даље могу довести до канцерогених промена, која су најчешће трајна, а ако се десе на полним ћелијама постоји могућност преноса на следећу генерацију.

Азот-диоксид ( $\text{NO}_2$ ) још је један гасовити загађивач ваздуха који настаје када фосилна горива као што су угља, нафта, метан (природни гас) или дизел сагоревају на високим температурама. То је један од шест широко распрострањених загађивача ваздуха за које су успостављени стандарди који регулишу дозвољене нивое у ваздуху. Тако је квалитет ваздуха категорисан у Србији у пет категорија, од чистог до загађеног. Мрежа мерних станица и праћење нивоа загађења данас су приступачни свима. Азот-диоксид такође може настати у затвореном простору када сагоревају горива попут дрвета и гаса, или се ослобађа у диму цигарета. Ефекти азот-диоксида на животиње обухватају респираторне проблеме, чешће упале дисајних путева и метаболичке промене. Високе концентрације могу довести и до смрти. Поред дисајних путева, који су најизложенији овом гасу, значајне промене трпи и имунни систем. Код животиња није забележен канцерогени ефекат азот-диоксида, али зато јесте мутагени ефекат. Тако је, рецимо, код једног соја пацова изложених азот-диоксиду у четири различите концентрације током три сата (16) примећено повећање хромозомских аберација.

Поред поменутих гасова, радом топлана, електрана, индустријских погона, моторних возила, али и других извора, настају фине честице ( $\text{PM}_{2,5}$  и  $\text{PM}_{10}$ ), које се емитују у атмосферу и могу да продру у респираторни систем. Иако су њихови штетни ефекти код људи добро познати, о ефектима на ситне сисаре у природним популацијама практично нема података.

Проучавање ситних сисара је важан алат за праћење и евалуацију загађења. Тиме добијамо вредне информације о стању локалних екосистема и потенцијалним ризицима по људско здравље. Интеграција података добијених проучавањем популација ситних сисара у шире еколошке студије може значајно допринети очувању биодиверзитета и унапређењу заштите животне средине.

## Ефекти загађене средине на крупне сисаре

Подручје Јадра је познато по својој еколошкој и биолошкој разноврсности како флоре, тако и фауне. На подручју Јадра се налазе велике пашне површине и ловишта са богатим диверзитетом флоре и фауне. Више од половине типова предела припада комплексу обрадивих површина и агрошумском комплексу (17). Овде се налази и значајна популација великих сисара (карнивора, омнивора и преживара).

Од крупних сисара који настањују ово подручје, највећа популација домаћих животиња се држи на паши. Пашњаци, у ужем смислу, јесу ограђени делови пољопривредног земљишта на којима пасе домаћа стока, као што су коњи, говеда, овце или свиње. Вегетацију негованих пашњака, сточне хране, чине углавном траве, са примесама махунарки и других травних биљака (нетравних зељастих биљака). На пашњацима се паша одвија током целог лета, за разлику од ливада на којима се испаша не врши све време или се користе за испашу тек након што се покосе ради скупљања сена за сточну храну. С обзиром на то да биљке током свог метаболизма из земљишта усвајају и у себе уграђују и литијум, арсен и бор, концентрација ових елемената у њима зависи од њиховог нормалног присуства у станишту или накнадне контаминације животне средине. На тај начин животиње исхраном метаболишу те елементе, уграђују их у свој организам (у мишиће, ткива, кости) и излучују их екскретима који се користе даље у ис храни људи (млеко, на пример). С обзиром на то да се месо, унутрашњи органи, млеко и производи ових животиња користе у ис храни људи, хемијски елементи присутни у њима директно утичу на здравље људи који их користе. Пашне површине и ловишта су места на којима је често присутна кохабитација домаћих животиња са ловном дивљачи, тако да ови елементи утичу на обе групе животиња.

### Ловна дивљач

У оквиру подручја Јадар највеће ловиште „Цер“ власништво је Србијашума, а у околини се налази и више мањих ловишта којима газдују локална ловачка удружења. У исто време, планина Цер је сврстана у предео изузетних одлика и подручје препознатљивог изгледа са значајним природним, биолошко-еколошким, естетским и културно-историјским вредностима.

ма, које се током времена развијало као резултат интеракције природе, природних потенцијала подручја и традиционалног начина живота локалног становништва (18).

Од крупне ловне дивљачи ловишта су настањена јеленом (*Cervus elaphus*), срном (*Capreolus capreolus*) и дивљом свињом (*Sus scrofa*) (19). Од мањих врста присутан је зец (*Lepus europaeus*), а од птичје дивљачи фазан (*Phasianus colchicus*), јаребица (*Perdix perdix*) и препелица (*Coturnix coturnix*). Од дивљих животиња најбројнију популацију чине црвена лисица (*Vulpes vulpes*), шакал (*Canis aureus*), дивља мачка (*Felis silvestris*) и јавац (*Meles meles*), као и бројне врсте глодара куна и сродника. Такође, ово подручје настањују бројне врсте љиљака-слепих мишева (20).

### Домаће животиње

С обзиром на то да је ово подручје у највећој мери рурална средина, срећемо значајне популације ситних (овце и козе) и крупних превивара (говеда) у сеоским домаћинствима. Постоји такође велика популација свиња у екстензивном одгоју, тако да биљна маса, будући да су у питању омнивори (сваштоједи), представља један од битних састојака њихове исхране. Сточарска производња у овом крају је не само врло развијена већ је у многим сегментима близу добијања сертификата органске производње. Превивари се већином држе на паши чији флористички састав у потпуности задовољава све критеријуме за добру и квалитетну испашу и припрему јесење сенаже за прехрану превивара.

### Утицај литијума, арсена и бора на популацију крупних сисара

Утицаји тешких метала на живи свет су добро изучени и показали су многоbrojna штетna својstva na животnu средinu u celiini, kao i na pojedinačne biljne i животijske vrste. Индустрijske aktivnosti које доприносе загађењу животне средине тешким металima углавном су рударске и металуршке. Већина ових индустрiја у свом пословању користи сировине или помоћне хемиjske супстанце.

Отпад из ових индустрија често је опасан за људе и околну чак и у веома малим количинама. Индустриске и польопривредне делатности (рударство, топљење руде и слично) често се повезују са локалном контаминацијом воде, земљишта, ваздуха и биљака које се узгајају у близини ове области. Акумулација токсичних метала у биљкама, води и земљишту повећава ризик од њиховог преношења на домаће и дивље сисаре и пернату дивљач уносом кроз исхрану (21, 22, 23).

Притом су једињења која се лако акумулирају у живим организмима, која садрже елементе као што су литијум, бор, арсен и жива, посебно опасна (24). Ово су потврдила бројна истраживања која су рађена широм света где је вршено ово рударење, на пример у Аустралији, Северној Америци (САД), Јужној Америци, Кини, као и у појединим деловима Европе (нпр. Северна Македонија) (25, 26, 27, 28). Резултати ових испитивања, објављивани у релевантним студијама, недвосмислено сведоче о катастрофалним последицама које рударење и прерада литијума и пратећих елемената имају по биљни и животињски свет, а последично и на самог човека, с обзиром на његову укљученост у ланац исхране и станишта на којима се спроводе ове деструктивне активности.

Наручене студије које су спровели Rio Tinto (Пројекат „Јадар“) и Rio Sava Exploration (Захтев за одређивање обима и садржаја студије о процени утицаја на животну средину) нису дале одговор на питање на ком нивоу ће рударење и експлоатација/прерада ископане руде утицати на сисаре са овог подручја. То се, додуше, и није могло очекивати од студија које се и иначе најчешће наручују са циљем да се прикажу само позитивни резултати (30). Приметно је да се многи ставови наручених студија не подударају са сличним истраживањима утицаја рударења литијума на животну средину у свету, које су недвосмислено доказале штетан утицај на флору и фауну оних подручја где су ове активности спровођене (27, 28, 29).

## Ловна дивљач и домаће животиње као биоиндикатори

Биоиндикатори су дефинисани као организми захваљујући чијим испитивањем могу бити прецизно регистроване промене познатих карактеристика са циљем процене обима контамина-

ције животне средине. На овај начин се могу извући закључци о здравственим импликацијама на друге врсте у животној средини у целини. Идентификација концентрације тешких метала у организма дивљих животиња индиректно пружа податке о мери загађења животне средине, омогућавајући одређивање степена изложености животиња овим елементима у датом подручју.

Због својих биолошких карактеристика (животне навике, исхрана, релативно дуг животни век) и релативно једноставног поступка узорковања током редовне сезоне лова, у последњој деценији рађене су бројне студије у којима је као биоиндикатор загађења животне средине коришћена дивљач, посебно дивља свиња, јелен и срна. Дуг период акумулације загађујућих супстанци током њиховог живота омогућује рано детектовање негативних токсичних ефеката у екосистему, а самим тим и правовремено упозорење (31, 32, 33). Садржај тешких метала у ткивима дивљачи може послужити као добра основа за пружање важних података о њиховом присуству у екосистемима (34, 35, 36, 37).

## Литијум

Литијум (Li) се може акумулирати у телу животиња, посредично и људи кроз ланац исхране, у високим концентрацијама које изазивају озбиљне здравствене проблеме. *The Australia Inventory of Chemical Substances* (AICS, 2007) класификовao је литијум као здравствену, физичко-хемијску и/или екотоксиколошку опасност према критеријумима које је одобрила Национална комисија за здравље и безбедност на раду (NOHSC) за класификацију опасних супстанци (38). Литијум, литијум алуминијум хидрид и литијум метанолат налазе се на данској листи опасних супстанци (39).

Установљено је да дозе 500–700 mg/kg узрокују тешку депресију и атаксију (поремећај равнотеже и координације покрета) код мешовитих раса говеда (*Bos taurus*), као и акумулацију литијума у мишићима (86,64 mg/L), бубрезима (66,97 mg/L), јетри (68,57 mg/L), срцу (79,15 mg/L) и ткиву мозга (51,7 mg/L) (1). Третман Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> значајно је повећао оксидативна оштећења мембрана (53%) код пацова храњених хранивима са

недостатком протеина (8%) у поређењу са онима храњеним хранивима са високим садржајем протеина (30%), код којих су оваква оштећења била само 18%. LC50 вредност од LiCl (летална концентрација при којој 50% животиња угиба) за пацове се кретала од 526 до 840 mg/kg (40).

Утврђено је да високе дозе литијума изазивају повећање телесне тежине и повећан осећај жеђи, оштећење мушких репродуктивних система, значајно смањење нивоа тестостерона у крвној плазми и оксидативни стрес у јетри (41, 42, 43, 44).

## Арсен

Арсен (As) је по својој природи отрован. Природно се налази у ниским концентрацијама у земљишту, води и ваздуху, а до људи стиже углавном исхраном. Арсен је елемент који има тенденцију да се акумулира у ткиву: једном унесен, врло споро се избацује из организма (45). Унос великих доза арсена доводи до гастроинтестиналних симптома, поремећаја функционисања кардиоваскуларног и нервног система и на крају до смрти (46, 47, 48).

Неорганска једињења арсена као што су арсенит или арсенат могу контаминирати подземне воде и изазвати тровање арсеном (49). Код животиња изложених једињењима арсена приметан је интензиван бол у stomaku, дијареја, крвава или мукоидна (слузава) стомица, слаб пулс и дехидрација. Појединачне, смртоносне дозе неорганских тровалентних арсена крећу се од 1 до 25 mg/kg, што зависи од врсте животиње. Од испитиваних врста најосетљивије су мачке, затим коњи, говеда, овце, свиње и птице (50, 51).

Тровалентни арсени, или арсенити, растворљивији су и стога токсичнији од петовалентних или арсенатних једињења. То укључује арсеник-триоксид, арсеник-пентоксид, натријум и калијум-арсенат, натријум и калијум-арсенит и олово или калцијум-арсенат (52). Смртоносна орална доза натријум-арсенита код већине врста је 1–25 mg/kg, при чему су мачке често осетљивије. У производима животиња (млеко, месо, јаја), арсенати су 4–10 пута мање токсични од арсенита. Смањена употреба ових једињења као састојака пестицида, мамаца за мра-

ве и средстава за заштиту дрвета учинила је тровања ређим. Арсенити су у извесној мери коришћени као умаци за контролу крпеља. Арсенат олова се понекад користио као антихелминтик код оваца, при чему је долазило до контаминације животне средине и тровања људи (53, 54, 36). Многа од ових једињења више се не користе у САД, али могу и даље бити доступна у другим земљама.

Пријављене су велике количине арсена у храни пореклом од живине и стоке, као што су млеко, жуманца, беланца, јетра и месо (55). Уопштено, животиње су изложене арсену путем воде за пиће, сточне хране, траве, поврћа и контаминираног лишћа. У ендемским областима природно богатим арсеном, наводњавање водом доводи до контаминације земљишта арсеном, његовог накупљања у биљкама, а одатле и у стоци, што доводи до прекомерних количина арсена у анималним производима (53, 55). Недавни извештај је открио да се биоконцентрација арсена брже јавља у води у односу на пиринчану сламу, а када се слама користи као сточна храна, арсен се детектује углавном у измету и репној длаци говеда (56). Сматра се да су поврће и житарице контаминирани арсеном главни пут излагања стоке арсену, а тиме, кроз ланац исхране, и људи (57, 58, 59). Студије статуса минерала у крви млечних говеда и квалитета воде у неким областима на великим надморским висинама откриле су присуство арсена у крви, што би могло бити последица високог нивоа арсена у сточној хани и изворима воде у том региону. Дакле, контаминирана сточна храна, житарице и вода за пиће сматрају се важним изворима изложености сточног фонда арсену, што је од значаја за храну анималног порекла, на пример месо, млеко и јаја (60).

## Бор

Бор (B) у ниским концентрацијама има широк спектар позитивних физиолошких утицаја на биолошке системе. Код биљака учествује у транспорту органских једињења и стварању њихових репродуктивних органа. Код људи је важан за правилан развој скелета јер регулише метаболизам, распођеђивање калцијума и развој коштаног ткива (61). Нормални нивои бора у меким ткивима, урину и крви крећу се углавном

од 0,05 ppm, (и мање) до 10 ppm. Међутим, уколико је концентрација бора у ткивима и крви повишена, он постаје токсичан (62). Установљено је да је у случајевима тројања бором количина борне киселине у ткиву мозга и јетре човека чак 2.000 ppm (63). Недавне студије које је спровела U. S. Environmental Protection Agency Washington показале су да велике концентрације бора могу допринети смањеној плодности код мужјака глодара који су храњени храном са 9.000 ppm борне киселине (64, 65). У року од неколико дана, нивои бора у крви и већини меких ткива брзо су достигли плато од око 15 ppm. Огледи са псима доказали су да концентрације од 350 ppm условљавају мању спермогенезу и појаву ејакулата без сперме (66). Чинило се да бор у костима није порастао, достигавши 47 ppm након 7 дана дијете. Престанак излагања бору у исхрани довео је до бразг пада бора у костима.

## Литература

1. Fritsch C, Appenzeller B, Burkart L. et al. Pervasive exposure of wild small mammals to legacy and currently used pesticide mixtures in arable landscapes. *Sci. Rep.* 2022; 12:15904.
2. Shore RF, Rattner BA. *Ecotoxicology of wild mammals*. London: John Wiley & Sons, 2001.
3. Amuno S, Shekh K, Kodzhahinchev V. et al. Skeletal pathology and bone mineral density changes in wild muskrats (*Ondatra zibethicus*) and red squirrels (*Tamiasciurus hudsonicus*) inhabiting arsenic polluted areas of Yellowknife, Northwest Territories (Canada): a radiographic densitometry study. *Ecotox. Environ. Safety.* 2021; 208:111721.
4. Drouhot S, Raoul F, Crini N. et al. Responses of wild small mammals to arsenic pollution at a partially remediated mining site in Southern France. *STOTEN.* 2014 Feb; 470-471:1012-1022.
5. List of Classifications, Agents classified by the IARC Monographs, Volumes 1–124. IARC Monographs on the Evaluation of Risk to Humans. IARC. July 7, 2019.
6. Erry BV, Macnair MR, Meharg AA. et al. Arsenic contamination in wood mice (*Apodemus sylvaticus*) and bank voles (*Clethrionomys glareolus*) on abandoned mine sites in southwest Britain. *Environ Pollut.* 2000 Oct; 110(1):179-87.
7. Sharma RP, Shupe JL. Lead, cadmium, and arsenic residues in animal tissues in relation to those in their surrounding habitat. *STOTEN.* 1977; 7:53-62.

8. Smith GJ, Rongstad OJ. Small mammal heavy metal concentrations from mined and control sites. Environ. Pollut. 1982; 28:121-134.
9. Ismail A, Roberts RD. Arsenic in small mammals. Environ Technol. 1992; 13:1091-1095.
10. Peles JD, Barrett GW. Assessment of metal uptake and genetic damage in small mammals inhabiting a Fly Ash Basin. Bull Environ Contam Toxicol. 1997; 59:279-284.
11. Golub MS, Macintosh MS, Baumrind N. Developmental and reproductive toxicity of inorganic arsenic: animal studies and human concerns. J Toxicol Environ Health B Crit Rev. 1998 Jul-Sep; 1(3):199-241.
12. Bustos-Obregon E, Olivares C. Boron as testicular toxicant in mice (*Mus domesticus*). Int. J. Morphol. 2012; 30(3):1106-1114.
13. O'Donnell KC, Gould TD. The behavioral actions of lithium in rodent models: leads to develop novel therapeutics. Neurosci Biobehav Rev. 2007; 31(6):932-62.
14. Witkamp D, Oudejans E, Hoogterp LVG. et al. Lithium: Effects in animal models of vanishing white matter are not promising. Front. Neurosci. 2024; 18:1275744.
15. Meng Z, Qin G, Zhang B. et al. DNA damaging effects of sulfur dioxide derivatives in cells from various organs of mice. Mutagenesis. 2004 Nov; 19(6):465-8.
16. Isomura, K, Chikahira M, Teranishi K. et al. Induction of mutations and chromosomes aberrations in lung cells following *in vivo* exposure of rats to nitrogen oxides. Mutat. Res. 1984; 136(2):119-125.
17. Đorđević D, Tadić JM, Grgur B. et al. The influence of exploration activities of a potential lithium mine to the environment in Western Serbia. Scientific Reports. 2020; 14:17090.
18. Anonymous. Zakona o zaštiti prirode. Sl. glasnik R.S. 2009:36/09, 88/10, 91/10 – ispravka 14/16 i 95/18.
19. <https://srbijasume.rs/lovstvo/divljac/> (preuzeto 10 decembra 2024)
20. Anonymous. Convention On The Conservation of European Wild-life and Natural Habitats, Standing Committee 42nd meeting Strasbourg, 29 November – 2 December 2022, New complaint: 2022/01 Alleged habitat destruction in the area of Novi Sad due to proposed infrastructure constructions (Serbia) – Complaint Form – Document prepared by Earth Thrive Zastitimo Jadar i Radjevinu / Protect Jadar & Radjevina – Serbia / Earth Law Center – USA, 2022.
21. Bilandžić N, Sedak M, Dokić M. et al. Wild boar tissue levels of cadmium, lead and mercury in seven regions of continental Croatia. Bull. Envir. Cont. Toxicol. 2010; 84(6):738-743.
22. Lénárt Z, Bartha A, Abonyi-Tóth Z. et al. Monitoring of metal content in the tissues of wild boar (*Sus scrofa*) and its food safety aspect. Envi-

- ron. Sci. Pollu. Res. 2023; 30 (6):15899-15910.
- 23. Falandysz J, Szymczyk-Kobrzyńska K, Brzostowski A. et al. Concentrations of heavy metals in the tissues of red deer (*Cervus elaphus*) from the region of Warmia and Mazury, Poland. Food Add. Contamin. 2005; 22 (2):141-149.
  - 24. Gupta RC. Veterinary toxicology: basic and clinical principles. Academic press. 2012; 537-543.
  - 25. Parker SS, Franklin BS, Williams A. et al. Potential Lithium extraction in the United States: environmental, economic, and policy implications. The Nature Conservancy 2022; <https://www.scienceforconservation.org/products/lithium>
  - 26. Parker SS, Clifford MJ, Cohen BS. Potential impacts of proposed lithium extraction on biodiversity and conservation in the contiguous United States. Sci. Total Environ. 2024; doi:10.1016/j.scitotenv.2023.168639.
  - 27. Cokoski K, Beuković D, Polovinski-Horvatović M. et al. The levels of mercury (Hg) and arsenic (As) in wild boar's liver (*Sus scrofa*) in eleven hunting areas from The Republic of North Macedonia. Šumari.list. 2024; CXLVIII (3-4):119-127
  - 28. Bradley DC, Stillings LL, Jaskula BW. et al. Lithium: Chapter K of critical mineral resources of the United States – economic and environmental geology and prospects for future supply. Eds. KJ Schulz, JH DeYoung, Jr., RR Seal II, DC Bradley. US Geological Survey Professional Paper 1802-K. 2017.
  - 29. Rio Tinto Project Jadar, 2021.<https://www.riotinto.com/operations/projects/jadar> (преузето 10 децембра 2024)
  - 30. Baloš Živkov M, Mihaljev Ž, Jakšić S. et al. The incidence of heavy metals and other toxic elements in roe deer (*Capreolus capreolus*) tissues. Arch. Vet. Med. 2015; 8(2):3-10.
  - 31. Florijancic T, Ozimec S, Jelkic D. et al. Assessment of heavy metal content in wild boar (*Sus scrofa L.*) hunted in eastern Croatia. J. Environ. Prot. Ecology. 2015;16(2):630-636.
  - 32. Falandysz J, Szymczyk-Kobrzyńska K, Brzostowski A. et al. Concentrations of heavy metals in the tissues of red deer (*Cervus elaphus*) from the region of Warmia and Mazury, Poland. Food Add. Contamin. 2005; 22 (2):141-149.
  - 33. Markov G, Ahmed A. Heavy metal residues in internal organs of roe deer (*Capreolus capreolus*) as a bioindicator of forest environmental contamination in West Stara Planina (West Bulgaria). Ann. Sofia University "St. Kliment Ohridski" Faculty of Biology Book. 2019; 4(104):308-314.
  - 34. Lénárt Z, Bartha A, Abonyi-Tóth Z. et al. Monitoring of metal content

- in the tissues of wild boar (*Sus scrofa*) and its food safety aspect. Environ. Sci. Pollut. Res. 2023; 30(6):15899-15910.
- 35. Wieczorek-Dąbrowska M, Tomza-Marciniak A, Bogumiła P. et al. Roe and red deer as bioindicators of heavy metals contamination in north-western Poland. Chem. Ecol. 2013; 29(2):100-110.
  - 36. Reglero MM, Taggart MA, Monsalve-Gonzalez L. et al. Heavy metal exposure in large game from a lead mining area: effects on oxidative stress and fatty acid composition in liver. Environ. Poll. 2009; 157(4):1388-1395.
  - 37. Anonimus AICS, Australia Inventory of Chemical Substances. 2007, [www.nicnas.gov.au/Industry/AICS/ViewChemical.asp?Single-Hit=1&Chemical\\_Id=10984&docVer](http://www.nicnas.gov.au/Industry/AICS/ViewChemical.asp?Single-Hit=1&Chemical_Id=10984&docVer)
  - 38. Kjølholt J, Stuer-Lauridsen F, Skibsted Mogensen A. et al. Environmental Project No. 770 2003 Miljøprojekt The Elements in the Second Rank-an Environmental Problem Now or in the Future? Danish Environment Protection Agency, Danish Ministry of Environment Protection, 2003.
  - 39. Ahmad M, Elnakady Y, Muhammad Farooq M. et al. Lithium Induced Toxicity in Rats: Blood Serum Chemistry, Antioxidative Enzymes in Red Blood Cells and Histopathological Studies. Biol. Pharmac. Bull. 2011; 34 (2):272-277.
  - 40. MacLeod-Glover N, Ryan Chuang R. Chronic lithium toxicity, Considerations and systems analysis. Can. Fam. Phys. 2020; 66(4):258-261.
  - 41. Oruch R, Elderbi MA, Hassan A. et al. Lithium: A review of pharmacology, clinical uses, and toxicity. Eur. J. Pharm. 2014; 740:464-473.
  - 42. Groleau G. Lithium toxicity. Emer. Med. Clinic. North America, 1994;12(2):521-531.
  - 43. Timmer RT, Sands JM. Lithium Intoxication. J. Am. Soc. Nephrol. 1999; 10(3):666-674.
  - 44. Zhou Q, Xi S. A review on arsenic carcinogenesis: Epidemiology, metabolism, genotoxicity and epigenetic changes. Regul. Toxicol. Pharmacol. 2018; 99:78-88.
  - 45. Järup L. Hazards of heavy metal contamination. Brit. Med. Bull. 2023; 68(1):167-182.
  - 46. Mohammed Abdul KS, Jayasinghe SS, Chandana EPS. et al. Arsenic and human health effects: A review. Environ. Toxicol. Pharmacol. 2015; 40(3):828-846.
  - 47. Mandal P. An insight of environmental contamination of arsenic on animal health. Emerg. Contam. 2017; 3(1):17-22.
  - 48. Zubair M, Martyniuk CJ, Shaheen A. Rising level of arsenic in water and fodder: A growing threat to livestock and human populations in Pakistan. Toxin Rev. 2018; 37(3):171-181.

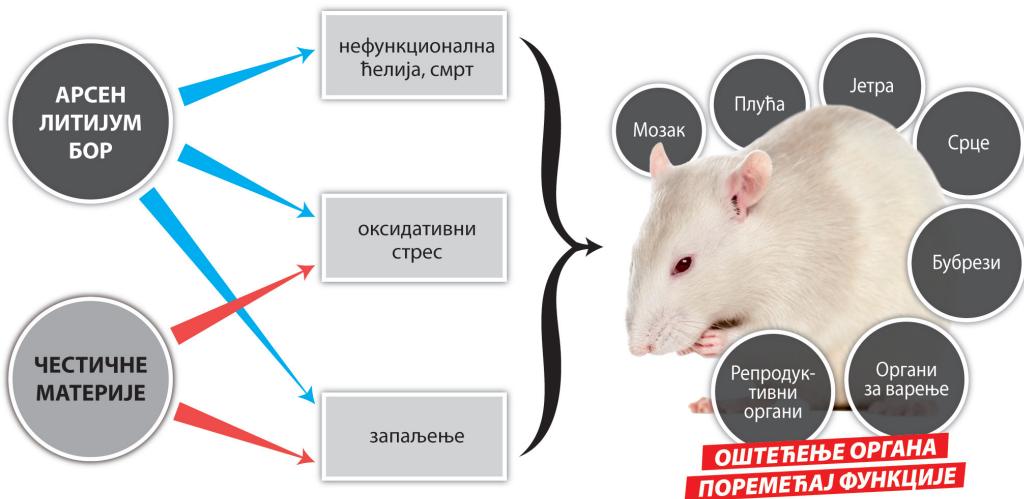
49. Schley L, Roper TJ. Diet of wild boar (*Sus scrofa*) in western Europe, with particular reference to consumption of agricultural crops. *Mamm. Rev.* 2003; 33(1):43-56.
50. Sedki A, Lekouch N, Gamon S. et al. Toxic and essential trace metals in muscle, liver and kidney of bovines from a polluted area of Morocco. *Sci. Total Environ.* 2003; 317(1-3):201-205.
51. Rahaman MS, Rahman MM, Mise N. et al. Environmental arsenic exposure and its contribution to human diseases, toxicity mechanism and management. *Environ. Pol.* 2021; 117940. doi:10.1016/j.envp
52. Rehman MYA, van Herwijnen M, Krauskopf J. et al. Transcriptome responses in blood reveal distinct biological pathways associated with arsenic exposure through drinking water in rural settings of Punjab, Pakistan. *Environ. Internat.* 2020; 135:105-403.
53. Das M, Singh KK, Khan E. et al. N-Acetylcysteine versus arsenic poisoning: A mechanistic study of complexation by molecular spectroscopy and density functional theory. *J. Molec. Liq.* 2021; 240:117-168.
54. Giri A, Bharti VK, Angmo K. et al. Fluoride induced oxidative stress, immune system and apoptosis in animals: A review. *Int. J. Bioas.* 2016; 5(12):5163-5173.
55. Giri A, Bharti VK, Kalia S. et al. A review on water quality and dairy cattle health: a special emphasis on high-altitude region. *App.Water Sci.* 2020; 10:79. doi:10.1007/s13201-020-1160-0.
56. Sheng D, Wen X, Wu J. et al. Comprehensive probabilistic health risk assessment for exposure to arsenic and cadmium in groundwater. *Environ. Manag.* 2021; 67(4):779-792.
57. Garrett DE. *Borates: handbook of deposits, processing, properties, and use.* Academic Press, 1998.
58. Annonimus U.S. EPA. Health effects assessment for boron and compounds [final draft]. Prepared by the Office of Health and Environmental Assessment, Environmental Criteria and Assessment Office, Cincinnati, OH for the Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC,1997.
59. Kavlock RJ, Allen BC, Faustman EM. et al. Dose response assessments for developmental toxicity: IV. Benchmark doses for fetal weight changes. *Fund. App. Toxicol.* 1995; 26:211-222.
60. Annonimus Toxicological Reviewofboron nd Compounds (CAS No. 7440-42-8) In Support of SummaryInformation on the Integrated Risk Information System (IRIS), U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC, 2024.
61. Ku WW, Chapin RE. Mechanism of the testicular toxicity of boric acid in rats. In vivo and in vitro studies. *Env. Health. Persp.* 1994;

- 102(7):99-105.
- 62. Weir RJ, Fisher RS. Toxicologic studies on borax and boric acid. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 1972; 23:351-364.
  - 63. Nielsen, FH. Biochemical and physiologic consequences of boron deprivation in humans. *Env. Health. Persp.* 1994; 102(7):59-63.
  - 64. NTP (National Toxicology Program). Toxicology and carcinogenesis studies of boric acid (CAS No. 10043-35-3) in B6C3F1 mice (feed studies). Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services; NTP TR-324, 1987.
  - 65. O'Sullivan K, Taylor M. Chronic boric acid poisoning in infants. *Arch. Dis. Childh.* 1983; 58:737-739.
  - 66. Pah MV, Culver BD, Strong PL. et al. The effect of pregnancy on renal clearance of boron in humans: a study based on normal dietary intake of boron. *Toxicol. Sci.* 2001; 60(2):252-256.

• Поглавље 11

## **Експериментална испитивања штетних ефеката арсена, литијума, бора и честичних материја на лабораторијским врстама ситних сисара**

- Током прераде минерала јадарита дошло би до ослобађања многих штетних материја, понајвише арсена, литијума и бора, као и различитих честица.
- Експериментална истраживања показала су читав низ штетних ефеката ових материја на организма лабораторијских животиња.
- Оштећења јетре и бубрега изазивају поремећај њихове функције. Због оштећења плућа отежано је дисање. Ове материје такође угрожавају рад срца. Оштећења нервног система изазивају промене у понашању, способности учења и памћењу. Промене на организма за размножавање смањују шансу за стварање потомства. Ове материје смањују имунитет организма.
- Ако изложеност дugo траје, настале промене изазивају разна оболења органа и појаву канцера.
- С обзиром на то да омогућавају увид у патолошке промене у различитим органима и механизме који су у основи ових ефеката, истраживања на лабораторијским врстама мишева и пацова, као сурогат сисарима за человека, значајна су за разумевање ризика од токсичности загађујућих материја по здравље људи.



## Арсен (As)

### Опште напомене

Штетни ефекти арсена су сложени и међусобно испреплетени. Захваљујући протеинима ћелијске мембрane који омогућавају пренос различитих хемијских форми арсена, овај металоид доспева у ћелију. У ћелији арсен се везује за ензиме учеснике у преносу сигнала који омогућавају њено реаговање на стимулусе из спољашње средине. На тај начин врши се ограничење активности гена одговорних за различите ћелијске активности као што су ћелијска деоба и умножавање, повећање броја ћелија (пролиферација), синтеза фактора раста и структуре ткива (1). Ово даље може да доведе до трансформације ћелије и/или њене смрти. Арсен такође може да доведе до покретања различитих активности које за резултат имају епигенетске промене, односно наследне промене у генима без деловања на ДНК (2).

Оксидативни стрес настаје услед стварања реактивних врста кисеоника (РВК) као што су супероксидни анјон, водоник-пероксид и други. У биолошким системима РВК настају

нормално током реакција које укључују кисеоник (оксидативне реакције) у оквиру процеса ћелијског дисања, као и у оквиру различитих физиолошких реакција које регулишу стабилност и преживљавање организма, хомеостазу (3, 4). Реактивне врсте кисеоника се природно уклањају/неутралишу, али у случају повећане производње може доћи до њиховог нагомилавања. Одсуство равнотеже између настанка и уклањања РВК-а доводи до оксидативног стреса. Повећане концентрације РВК-а могу да доведу до промене сигналних путева у ћелији и оксидативног оштећења молекула неопходних за одвијање биолошких процеса, укључујући протеине (беланчевине), липиде (масти), ћелијску мембрну и главни молекул генетичког материјала, ДНК. Ово даље може да доведе до губитка њихове функције, оштећења ћелијских компоненти, чак и до смрти ћелије (5). У основи настанка реактивних врста кисеоника под утицајем арсена догађа се: 1. ометање ензимских реакција везаних за енергетске процесе у митохондријама (ћелијској органели која је главно место одвијања ћелијског метаболизма и ћелијског дисања) и 2. смањење активности ћелијске антиоксидативне одбране како специфичних ензима (као што су супероксид-дисмутаза, каталаза, глутатион редуктаза и други), тако и компоненти неензимске антиоксидативне одбране (као што је редуктовани глутатион) (6).

Оштећења ткива и оксидативни стрес узроковани арсеном изазивају различите реакције које могу да доведу до запаљења (инфламације), што омогућује даљи развој различитих патолошких процеса који воде ка бројним оболењима, укључујући и канцер (6).

Описани процеси су одговорни за оштећења различитих телесних органа и поремећај њихове функције.

Истраживања на лабораторијским врстама ситних сисара, углавном мишева и пацова, помажу у добијању увида у токсичност арсена, патолошке промене у различитим органима, као и увида у ћелијске и молекулске механизме у основи ових ефеката. Ови подаци такође су значајни за разумевање ризика од токсичности арсена и других загађујућих материја по здравље људи.

## Штетни ефекти (токсичност) арсена на ткива и органе

### Јетра и бубрези

Јетра и бубрези су главни органи у којима се нагомилава арсен (7). Као одговор на оштећење ћелија изазвано овим металоидом (1), у јетри мишева и пацова се успоставља запаљењска реакција која треба да омогући стварање ожилjnог ткива које замењује оштећено ткиво (8). Деловањем главних посредника запаљења, цитокина и рецептора запаљењских стимулуса, специјализоване звездасте (стелатне) ћелије јетре продукују саставне делове ванћелијског матрикса који гради влакнасто везивно ткиво ожилjка (9, 10). Дуготрајна изложеност арсену и запаљењска реакција могу да доведу до патолошког, фиброзног одговора, тј. стварања вишке везивног ткива и ткивног задебљања (11). Фиброза јетре може да уништи структуру и функцију овог органа.

Ћелије запаљења, превасходно леукоцити крви, у бубрезима пацова изложених деловању арсена својом активношћу озлеђују бубрежне каналиће (тубуле), узрокују оксидативни стрес са оштећењем биомолекула као што је ДНК и цепање митохондрија (12). Расцепавање митохондрија повезано је са развојем фиброзне реакције у бубрегу (13). У процесу уклањања оштећених митохондрија цитокини запаљења стимулишу повећање броја фибробласта (14) и фибробластну производњу колагена и других саставних делова ванћелијског матрикса (12). Дуготрајно накупљање везивног ткива доводи до стварања ожилjака у ткиву, што омета функцију бубрега (14).

### Систем органа за дисање

Удисање високих концентрација арсен-триоксида доводи до структурних промена у плућима мишева, као што су оштећење алвеоларно-капиларне мембрane (структуре која одржава плућни паренхим и капацитет размене гасова), смањење концентрације кисеоника у крви и стварање плућног едема (воде у плућима) (15). У основи ових промена је запаљењска реакција изазвана једињењима која „цуре“ кроз оштећену мембрну ћелија и стимулишу продукцију цитокина који привлаче ћелије запаљења (доминантно неутрофилне ле-

укоците). Својим оксидативним активностима леукоцити додатно оштећују плућно ткиво. Резултат тога је смањен плућни капацитет, као и способност ширења плућа, што је карактеристично за акутни респираторни синдром човека (15). Продужени унос (водом за пиће) арсена у форми арсенита код мишева доводи до појаве хроничног запаљењског процеса и стварања ожиљака, фиброзних творевина, у ткиву, што омета дисање (16, 17).

### Систем органа за варење

У цревима мишева арсен изазива запаљењску реакцију покретањем активности ћелија имунског система црева (дендритичних ћелија и макрофага). Својом активношћу оне оштећују цревну слузокожу, што мења нормалну пропустљивост црева и омогућава пролаз штетних материја из црева (18, 19). Запаљењски процес праћен је и појавом индикатора канцерогених промена у дебелом цреву (18, 19). Арсен може да делује и на сложену заједницу микроорганизама која се налази у цревима (познату под називом цревна флора) (20). Повећање активности бактерија које преводе органске хемијске форме арсена (20) и повећање заступљености бактерија изазивача запаљењских процеса у цревима описани су код мишева изложених деловању арсена путем воде или хране (18).

### Нервни систем

Код мишева и пацова изложених деловању арсенита унетог у организам преко пијаће воде запажен је поремећај просторног учења и памћења, губитак краткотрајног памћења, као и поремећај понашања (смањење активности везаних за истраживања околине и стање слично депресији) (21, 22). Изложеност скотних женки мишева арсену доводи до његовог прикупљања у фетусу, понајвише у мозгу фетуса (23). Као резултат долази до поремећаја моторних радњи, просторног учења и памћења код полно зрelog потомства (24, 25). У основи ових ефеката су морфолошке промене, попут смањења тежине мозга и броја нервних ћелија и ћелија глије (можданих ћелија које подржавају функције нервних ћелија), као и молекула који учествују у преносу нервних импулса (неуротрансмитера) (21).

Механизми неуротоксичности арсена нису у потпуности познати, али се сматра да су оксидативни стрес (26) и запаљењска реакција (27) одговорни за оштећење ћелија хипокампуса, можданог региона одговорног за краткорочно и дугорочно, као и просторно памћење. Смежуравање једара нервних ћелија, њихов неправилан облик и распоред, појава вакуола, дегенерација и смрт неурона (22) запажени су код мишева изложених деловању арсена у форми арсенита.

### Скелетни систем

Кост је ткиво које се непрекидно обнавља кроз процесе моделовања и ремоделовања. Ремоделовање костију врши се усклађеном активношћу остеобласта (коштаних ћелија које учествују у расту и развоју костију путем синтезе коштаног матрикса) и остеокласта (ћелија које разлажу коштано ткиво и стварају простор остеобластима за стварање новог коштаног ткива). Арсен у форми арсен-триоксида или арсенита код пацова доводи до читавог низа неповољних ефеката на кости (28). Онемогућавање замене хрскавице коштаним ткивом током развоја фетуса (ендохондралне осификације) у основи је спречавања формирања коштаног ткива (29). Арсен смањује синтезу цитокина и протеина неопходних за сазревање и активност остеокласта и остеобласта, чиме се омета стварање коштаног ткива и смањује минерална густина костију (30, 31).

### Систем органа за размножавање

Арсен у форми арсенита код пацова и мишева доводи до поремећаја стварања сперматозоида (сперматогенезе) (32). За овај ефекат одговоран је оксидативни стрес који има вишеструке ефекте у овом процесу. Они обухватају оштећење семених каналића, оштећење специјализованих ћелија неопходних за ране фазе настанка сперматозоида, као и поремећај процеса завршетка сазревања сперматозоида, њиховог складиштења и транспорта (32). Оксидативни стрес изазван арсеном у форми арсенита код пацова доводи до развоја доброћудних и злоћудних оболења простате, што угрожава кретање насталих зрелих сперматозоида (33). Проблеме са сперматогенезом ствара и запаљењска реакција која доводи до оштећења тестиса (семеника) (34).

Оксидативни стрес изазива оштећења протеина ћелијске мембрane, ензима и ДНК зрелих сперматозоида, што смањује способност оплођења јајне ћелије (32). Ово стање код мишева негативно утиче и на ћелије учеснице процеса синтезе и на активности полних хормона (35).

Код полно зрелих женки пацова и мишева, арсен доводи до промена морфологије јајника и поремећаја овулације (ослобађања зреле јајне ћелије) (36). Ови поремећаји се могу јавити и код потомства у случају излагања скотних женки и преносе се у најмање две наредне генерације (36, 37).

### Имунски систем

Изложеност пацова и мишева арсену у форми арсенита доводи до бројних промена које укључују како квантитативне промене, као што су величина лимфних органа, те бројност ћелија имунског система, тако и квалитативне, које утичу на њихову активност и функцију. Смањење тежине лимфних органа (слезине, лимфних чворова), броја и поједињих подкласа лимфоцита, смањење производње прозапаљењских цитокина, кретања и активности леукоцита, производње антитела – примери су ефеката арсена на компоненте имуног система (38, 39). Узрочник ових промена је највећим делом ефекат арсена на активност гена чији производи учествују у реакцијама урођене и ћелијске имуности, као и имуности посредоване антителима (38). Смањење активности компоненти имунског система може да доведе до смањења отпорности на различите инфекције (40).

### **Канцерогеност арсена**

Канцерогени ефекти арсена код лабораторијских животиња испољавају се при високим концентрацијама и у условима дуготрајне изложености (41). Арсен у пијаћој води доводи до појаве карцинома плућа и карцинома бешике код мишева и пацова. Арсен доспео у плућа удисањем изазива канцер плућа код хрчака (41). Канцер различитих органа код потомства резултат је излагања скотних мишева неорганским и органским формама арсена (42). У ниским концентрацијама, када сâм нема канцерогени ефекат, арсен потпомаже појаву различи-

тих врста тумора изазвану другим хемијским (43, 44) или физичким агенсима, као што је ултравибично зрачење (44, 45). Један од основних механизама одговорних за појаву канцера јесте стимулација гена који контролишу ћелијску деобу и пролиферацију (46).

## Литијум (Li)

Литијум, за разлику од елемената као што су натријум, калијум, калцијум, магнезијум, цинк и гвожђе, није неопходан за најбитније биолошке процесе у организму. Међутим, захваљујући свом потенцијалу да делује на различите ензимске системе и биохемијске реакције, као и на јонске канале ћелија, литијум може да утиче на многе биолошке процесе у организму (47). Ове активности литијума, препознате првобитно у експерименталним истраживањима на заморчићима (48) а затим и у оквиру контролисаних испитивања на људима (49), довеле су до примене литијума у форми литијум карбоната,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , у третману појединих психијатријских болести. Иако се у тим случајевима он даје у високим концентрацијама, код одређеног броја пацијената литијум има повољан ефекат (50). Ипак, високе дозе литијума код појединих пацијената делују токсично на неке органске системе, а указано је и на потенцијални ризик од појаве бubreжних болести (51). Због тога се тежи све мањој употреби литијума код људи (52).

По аналогији са *in vitro* експериментима, ефекат соли литијума у живим системима показује својство названо „хормезис“ (53), где мале концентрације имају позитиван ефекат, док је код виших концентрација приметан негативан ефекат. Високе дозе од  $\geq 100$  mg дневно (терапеутске дозе) могу да имају штетне ефекте.

## Токсично дејство литијума на ткива и органе

### Јетра и бубрези

Оксидативни стрес изазван високим дозама литијума у форми литијум-карбоната код пацова изазива оштећења најзаступљенијих ћелија јетре (хепатоцита) и омета нормалне

функције овог органа. Ово доводи до повећања концентрације оних ензима у крви јетре који се нормално налазе унутар са-мих ћелија, као и до повећања нивоа холестерола, триглицерида и глукозе у крви (54). И у бубрезима се оксидативни стрес сматра узроком структурних оштећења (повећање величине и броја епителних ћелија и површине гломерула) и промена у раду бубрега (протока филтриране течности кроз бубрег) (55, 56). Повећање реактивних врста кисеоника доводи до активације сигналних путева у ћелији који стимулишу запаљењску реакцију која може да доведе до смрти ћелија бубрежног система (57).

#### Нервни систем, систем жлезда са унутрашњим лучењем и систем организма за размножавање

Истраживања на мишевима су указала на способност литијума да омета функције ендокриног система, укључујући синтезу хормона. Литијум стога спада у групу материја које су данас означене као ендокрини ометачи. Код мишева и пацова изложених повишеним концентрацијама литијума јавља се смањење функције штитне жлезде у виду смањења синтезе хормона тријодотиронина (T3) и тироксина (T4). Овај поремећај настаје због оштећења ћелија штитне жлезде изазваних оксидативним стресом и запаљењском реакцијом (58, 59). Осим структурних, литијум доводи и до функционалних промена, рецимо до немогућности ћелија штитне жлезде да преузму јод неопходан за синтезу хормона (60), што је последица инхибиције ензима који контролишу активност ћелија штитне жлезде (60). Продужена запаљењска реакција може да узрокује фиброзну реакцију у штитној жлезди (59).

Високе дозе литијума код скотних женки пацова изазивају запаљењске промене у штитној жлезди и смањење синтезе хормона штитне жлезде не само код мајки већ и код новорођених пацова (61). Излагање пацова литијуму током периода скотности негативно утиче на формирање неуралне цеви, од које током развића ембриона и фетуса настаје читав централни нервни систем (62, 63). Сматра се да је промењен однос између броја новонасталих и угинулих ћелија главни механизам одговоран за овај ефекат литијума (62, 63). Штетни ефекти литијума на развиће фетуса испољавају се и у виду поремећаја

развоја костију главе и кичме, као и крвних судова (64). Сматра се да је у основи ових ефеката поремећај синтезе молекула који су неопходни за одржање нормалне структуре и функције ћелијске мембрane (64).

### Срце

Примена високих доза литијума код експерименталних животиња изазива промену контрактилности (грчења и опружења) мишићног ткива срца и појаве аритмије (65, 66). Патолошке промене изазване литијумом у срчаном ткиву укључују дегенеративне промене и одумирање мишићних ћелија срца (65, 67). У основи ових оштећења и промена су оксидативни стрес и запаљењска реакција са приливом леукоцита (66, 67, 68). Производи активисаних леукоцита доприносе оштећењу ћелија срца, а у случају успостављања интензивне запаљењске реакције може доћи до прекомерног накупљања колагена и развоја фиброзе срца (65).

### Имунски систем

Смањење продукције прозапаљењских цитокина у слезини мишева (69) и пад броја лимфоцита у крви пацова (70) сведоче о имуносупресивном ефекту литијума. Литијум испољава двојаки ефекат на процес стварања зрелих крвних ћелија (хематопоезу) код мишева (71) тако што стимулише стварање лимфоцита (лимфопоезу) а смањује стварање мијелоидних ћелија (гранулоцита и моноцита/макрофага). Повећана лимфопоеза може да погодује развоју аутоимунских реакција, док смањени број мијелоидних ћелија може да смањи способност одбране организма од унутарћелијских бактеријских инфекција.

### **Бор (B)**

Бор је есенцијални хемијски елемент који игра важну улогу у основним физиолошким процесима организма, укључујући раст, ембрионални развој, метаболизам и лучење хормона (72). Повољан ефекат на ове биолошке процесе имају ниске концентрације бора које обезбеђује дневни унос од 0,5 до 1 mg (73),

док су више концентрације токсичне (74). Ово значи да бор, као и литијум, има хорметичке ефекте.

### Токсичност за ткива и органе

Код глодара изложених високим концентрацијама бора ( $\geq 40 \text{ mg/L}$ ) у форми борне киселине долази до накупљања овог металоида у готово свим телесним органима (73). Запажено је смањење телесне масе, смањена активност и депресија, грчење телесних мишића и неконтролисано подрхтавање тела, пролив, цурење из њушке, оштећења различитих ткива и поремећај репродукције (73).

У основи дегенеративних промена у јетри и бубрезима (75) налази се запаљењска реакција и активност леукоцита који су доспели у ткиво (76).

Репродуктивна токсичност изазвана високим концентрацијама бора код пацова испољава се кроз смањење активности ензима семеника који омогућавају сазревање сперматозоида (77) и смањење виталности Сертолијевих ћелија (78). Поремећај метаболизма масти и аминокиселина неопходних за синтезу полних хормона такође омета сперматогенезу (77). Нарушена равнотежа између оксидативних и реакција укључених у антиоксидативну одбрану сматра се једним од узрока негативних ефеката бора (77). Код женки пацова високе дозе бора (преко 116 mg/kg дневно) доводе до неплодности чији је узрок спречавање овулатије (ослобађање зреле јајне ћелије). Ниже дозе (мање од 80 mg/kg дневно) код мишева и пацова угрожавају развој плода, а више дозе доводе до смрти фетуса (79). Као резултат излагања скотних женки мишева високим концентрацијама бора новорођене јединке имају малу тежину (80).

Високе концентрације бора негативно делују на лимфне органе пацова. У тимусу, лимфном органу у којем настају лимфоцити Т класе, вишак бора изазива смањење производње цитокина неопходних за развој лимфоцита и изазива програмирану ћелијску смрт (апоптозу). Ометање унутарћелијске сигнализације јесте један од механизама одговорних за токсичне ефекте бора у тимусу (81).

Високе концентрације бора изазивају смањење величине слезине и броја лимфоцита и мењају структуру ткива слезине (82). Због промене односа подкласа лимфоцита, смањења производње цитокина важних за активност лимфоцита, као и због повећане учесталости смрти лимфоцита под деловањем бора (83), може доћи и до промена типа имунског одговора.

## Честичне материје (PM)

Од честичних материја које се уносе удисањем, највећу токсичност испољавају фине честице,  $PM_{2,5}$   $\mu m$  и мање, јер могу да доспеју најдубље у плућа (84). Реакције изазване овим честицама могу до доведу до развоја различитих болести дисајних путева и плућа, а захваљујући преласку из плућа у крвоток стижу до свих ткива и органа, где испољавају токсичност и за друге органске системе, укључујући кардиоваскуларни систем и систем органа за варење (85).

### Токсичност честичних материја за ткива и органе

Фагоцитне ћелије у плућима, претежно макрофаги, у себе уносе фине честице, што изазива производњу бројних посредника запаљења, у првом реду цитокина (86, 87). Они привлаче леукоците крви и стимулишу њихову активност, чиме се успоставља запаљењска реакција. Повећана оксидативна активност леукоцита у плућима доводи до повећања концентрације реактивних кисеоничних врста које изазивају оксидативна оштећења биомолекула и најзад ћелијску смрт (88, 89). Дуготрајна запаљењска реакција може да доведе до развоја фиброзне реакције у плућима (90).

У кардиоваскуларном систему фине честице могу да започну серију патофизиолошких реакција чије су последице, између осталих, променљивост срчане фреквенције, повећање крвног притиска, повећано згрушавање крви и тромбоза, те метаболичке промене (91, 92). До промена срчане фреквенције може доћи због вишеструког негативног утицаја на аутономни нервни систем који контролише активност великог броја органа, укључујући дисање и рад срца. Запаљењске промене изазване дејством финих честица доводе до: а) поремећаја

функције ћелија унутрашње површине крвних судова које одржавају стабилност крвотока, б) поремећаја стања напетости и еластичности крвних судова, в) развоја фиброзне реакције и сужења крвних судова. Заједно, ови ефекти погодују порасту крвног притиска (93).

Има података који сугеришу да фине честице могу до наруше метаболизам масти и протеина у јетри (94) или шећера (глукозе) и хормона који контролишу њихов ниво у крви (95). Неки од тих хормона су посредници стреса и могу да поремете дневно-ноћни ритам животиња (95).

Честице материје код експерименталних мишева могу да изазову промене састава заједнице микроорганизама црева које даље доводе до запаљења црева (96) и поремећаја нивоа глукозе у крви (97).

Честице материје садрже многе органске и неорганске хемијске врсте, укључујући метале и металоиде. Због своје штетности оне у великој мери утичу на токсични потенцијал честицних материја (98, 99).

## Литература

1. Medda N, De SK, Maiti S. Different mechanisms of arsenic related signaling in cellular proliferation, apoptosis and neo-plastic transformation. Ecotoxicol Environ Saf. 2021; 208:111752-11180.
2. Reichard JF, Puga A. Effects of arsenic exposure on DNA methylation and epigenetic gene regulation. Epigenomics. 2010; 2:87-104.
3. Sena LA, Chandel NS. Physiological roles of mitochondrial reactive oxygen species. Mol Cell. 2012; 48:158-167.
4. Nathan C, Cunningham-Bussel A. Beyond oxidative stress: An immunologist's guide to reactive oxygen species. Nat Rev Immunol. 2013; 13:349-361.
5. Hamza M, Alam S, Rizwan M, Naz A, Ahmed T, Hashmi MZ. Editors. Hazardous environmental micro-pollutants, health impacts and allied treatment technologies. Springer Nature. 2022; p. 241-288.
6. Ganie SY, Javaid D, Hajam YA, Reshi, MS. Arsenic toxicity: sources, pathophysiology and mechanism. Toxicol Res. 2024; 13:tfad111.
7. Hsu LI, Hsieh FI, Wang YH, Lai TS, Wu MM, Chen CJ, Chiou HY, Hsu KH. Arsenic exposure from drinking water and the incidence of CKD in low to moderate exposed areas of Taiwan: a 14-year prospective

- study. Am J Kidney Dis. 2017; 70:787-797.
- 8. Wang D, Xu H, Fan L, Ruan W, Song Q, Diao H, He R, Jin Y. Hyperphosphorylation of EGFR/ERK signaling facilitates long-term arsenite-induced hepatocytes epithelial-mesenchymal transition and liver fibrosis in Sprague-Dawley rats. Ecotoxicol Environ Saf. 2023; 249:114386.
  - 9. Wang D, Ruan W, Fan L, Xu H, Song Q, Diao H, He R, Jin Y, Zhang, A. Hypermethylation of Mig-6 gene promoter region inactivates its function, leading to EGFR/ERK signaling hyperphosphorylation, and is involved in arsenite-induced hepatic stellate cells activation and extracellular matrix deposition. J Hazard Mater. 2022; 439:129577.
  - 10. Ding W, Zhao L, Huang F, Wu S. SLC7A11 Silencing Modulates Ferroptosis and Autophagy to Reduce Sodium Arsenite-Induced Activation of Hepatic Stellate Cells. Preprints. org. 2024.
  - 11. Song Q, Jin Y, He R, Fan L, Tu C, Chen X, Wang D. The activation of TLR4-MyD88 signaling promotes hepatic dysfunction and fibrotic changes in SD rats resulting from prolonged exposure to sodium arsenite. Int Immunopharmacol. 2024; 140:112823.
  - 12. Ren M, Li J, Xu Z, Nan B, Gao H, Wang H, Lin Y, Shen H. Arsenic exposure induced renal fibrosis via regulation of mitochondrial dynamics and the NLRP3-TGF $\beta$ 1/SMAD signaling pathway. Environ Toxicol. 2024; 39:3679-3693.
  - 13. Tang C, Cai J, Yin XM, Weinberg JM, Venkatachalam MA, Dong Z. Mitochondrial quality control in kidney injury and repair. Nat Rev Nephrol. 2021; 17:299-318.
  - 14. Wang Y, Lu M, Xiong L, et al. Drp1-mediated mitochondrial fission promotes renal fibroblast activation and fibrogenesis. Cell Death Dis. 2020; 11:29.
  - 15. Mariappan N, Zafar I, Robichaud A, Wei CC, Shakil S, Ahmad A, Goymer H, Abdelsalam A, Kashyap MP, Foote J, Bae S, Agarwal A, Ahmad S, Athar M, Anthony VB, Ahmad, A. Pulmonary pathogenesis in a murine model of inhaled arsenical exposure. Arch Toxicol. 2023; 97: 1847-1858.
  - 16. Wang W, Zheng F, Zhang A. Arsenic-induced lung inflammation and fibrosis in a rat model: contribution of the HMGB1/RAGE, PI3K/AKT, and TGF- $\beta$ 1/SMAD pathways. Toxicol Appl Pharmacol. 2021; 432:115757.
  - 17. Pradhan S, Ali SA, Rachamalla M, Niyogi S, Datusalia AK. Oral arsenite exposure induces inflammation and apoptosis in pulmonary tissue: acute and chronic evaluation in young and adult mice. BioMetals. 2024; 37:587-607.
  - 18. Tikka C, Manthari R, Niu R, Sun Z, Wang J. Dendritic cell CX3CR1 and macrophages F4/80 play a central role in between gut microbiome

- and inflammation in arsenic induced mice. *bioRxiv*. 2021; 2021-01.
- 19. Teffera M, Veith AC, Ronnekleiv-Kelly S, Bradfield C A, Nikodemova M, Tussing-Humphreys L, Malecki K. Diverse mechanisms by which chemical pollutant exposure alters gut microbiota metabolism and inflammation. *Environ Int*. 2024; 190:108805.
  - 20. McDermott TR, Stoltz JF, Oremland RS. Arsenic and the gastrointestinal tract microbiome. *Environ Microbiol Rep*. 2020; 12:136-159.
  - 21. Sharma A, Kumar S. Arsenic exposure with reference to neurological impairment: an overview. *REVEH*. 2019; 34:403-414.
  - 22. Chu F, Yang W, Li Y, Lu C, Jiao Z, Bu K, Liu Z, Sun H, Sun D. Subchronic Arsenic Exposure Induces Behavioral Impairments and Hippocampal Damage in Rats. *Toxics* 2023; 11:970.
  - 23. Rodriguez VM, Carrizales L, Mendoza MS, Fajardo OR, Giordano M. Effects of sodium arsenite exposure on development and behavior in the rat. *Neurotoxicol Teratol*. 2002; 24:743-50.
  - 24. Moore CL, Flanigan TJ, Law CD, Loukotková L, Woodling KA, da Costa GG, Fitzpatrick SC, Ferguson SA. Developmental neurotoxicity of inorganic arsenic exposure in Sprague-Dawley rats. *Neurotoxicol Teratology*. 2019; 72:49-57.
  - 25. Luo J, Shu W. Arsenic-induced developmental neurotoxicity. In Flora SJS (Ed) *Handbook of arsenic toxicology*, Academic Press. 2023; p. 409-434.
  - 26. Tolins M, Ruchirawat M, Landrigan P. The developmental neurotoxicity of arsenic: cognitive and behavioral consequences of early life exposure. *Ann Glob Health* 2014; 80:303-14.
  - 27. Jing H, Yan N, Fan R, Li Z, Wang Q, Xu K, Hu X, Zhang L, Duan X. Arsenic activates the NLRP3 inflammasome and disturbs the Th1/Th2/Th17/Treg balance in the hippocampus in mice. *Biol Trace Elem Res*. 2023; 201:3395-3403.
  - 28. Rodríguez J, Mandalunis PM. A review of metal exposure and its effects on bone health. *J Toxicol*. 2018; 4854152.
  - 29. Odstrcil ADCA, Carino SN, Ricci JCD, Mandalunis PM. Effect of arsenic in endochondral ossification of experimental animals. *Exp Toxicol Pathol*. 2010; 62:243-249.
  - 30. Hu YC, Cheng HL, Hsieh BS, Huang LW, Huang TC, Chang KL. Arsenic trioxide affects bone remodeling by effects on osteoblast differentiation and function. *Bone*. 2012; 50:1406-1415.
  - 31. Wu CT, Lu, TY, Chan DC, Tsai KS, Yang RS, Liu SH. Effects of arsenic on osteoblast differentiation in vitro and on bone mineral density and microstructure in rats. *Environ Health Perspect*. 2014; 122:559-565.
  - 32. Renu K, Madhyastha H, Madhyastha R, Maruyama M, Vinayagam S,

- Gopalakrishnan AV. Review on molecular and biochemical insights of arsenic-mediated male reproductive toxicity. *Life Sci.* 2018; 212:37-58.
- 33. Coimbra JL, Campolina-Silva G, Lair DF, Guimarães-Ervilha LO, Souza AC, Oliveira CA, Costa GJM, Machado-Neves M. Subchronic intake of arsenic at environmentally relevant concentrations causes histological lesions and oxidative stress in the prostate of adult Wistar rats. *Reprod Toxicol.* 2024; 128:108647.
  - 34. Mukherjee AG, Gopalakrishnan AV. The interplay of arsenic, silymarin, and NF- $\kappa$ B pathway in male reproductive toxicity: A review. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2023; 252:114614.
  - 35. Santana FDFV, Da Silva J, Lozi AA, Araujo DC, Ladeira LCM, De Oliveira LL, Da Matta SLP. Toxicology of arsenate, arsenite, cadmium, lead, chromium, and nickel in testes of adult Swiss mice after chronic exposure by intraperitoneal route. *J Trace Elem Med Biol.* 2023; 80:127271.
  - 36. Nava-Rivera LE, Betancourt-Martínez ND, Lozoya-Martinez R, Carranza-Rosales P, Guzmán-Delgado NE, Carranza-Torres IE, Delgado-Aguirre H, Omar Zambrano-Ortíz J, Moran-Martinez, J. Transgenerational effects in DNA methylation, genotoxicity and reproductive phenotype by chronic arsenic exposure. *Sci Rep.* 2021; 11:8276.
  - 37. Souza ACF, Bastos DS, Couto-Santos F, Guimarães-Ervilha LO, Araújo LS, Souza PH, Coimbra JLP, Oliveira LL, Machado-Neves M. Long-term reproductive effects in male rats prenatally exposed to sodium arsenite. *Environ Toxicol.* 2023; 38:1162-1173.
  - 38. Dangleben NL, Skibola CF, Smith MT. Arsenic immunotoxicity: a review. *Environ Health.* 2013;12:1-15.
  - 39. Ferrario D, Gribaldo L, Hartung T. Arsenic exposure and immunotoxicity: a review including the possible influence of age and sex. *Curr Environ health Rep.* 2016; 1-12.
  - 40. Ahmed G, Jamal F, Tiwari RK, Singh V, Rai SN, Chaturvedi SK, Pandey K, Singh SK, Kumar A, Narayan S, Vamanu E. Arsenic exposure to mouse visceral leishmaniasis model through their drinking water linked to the disease exacerbation via modulation in host protective immunity: a preclinical study. *Sci Rep.* 2023; 13:21461.
  - 41. International Agency for Research on Cancer. Arsenic, metals, fibres, and dusts. Volume 100 C. A review of human carcinogens. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Lyon (FR): International Agency for Research on Cancer, Arsenic and arsenic compounds. 2012; 41-94.
  - 42. Waalkes MP, Ward JM, Liu J, Diwan BA. Transplacental carcinogenicity of inorganic arsenic in the drinking water: induction of hepatic,

- ovarian, pulmonary, and adrenal tumors in mice. *Toxicol Appl Pharmacol* 2003; 186:7-17.
43. Yamanaka K, Ohtsubo K, Hasegawa A, Hayashi H, Ohji H, Kanisawa M, Okada S. Exposure to dimethylarsinic acid, a main metabolite of inorganic arsenics, strongly promotes tumorigenesis initiated by 4-nitroquinoline 1-oxide in the lungs of mice. *Carcinogenesis*. 1996; 7:767-770.
  44. Motiwale L, Ingle AD, Rao KV. Mouse skin tumor promotion by sodium arsenite is associated with enhanced PCNA expression. *Cancer Lett.* 2005; 223:27-35.
  45. Burns FJ, Uddin AN, Wu F, Nadas A, Rossman TG. Arsenic-induced enhancement of ultraviolet radiation carcinogenesis in mouse skin: a dose-response study. *Environ Health Perspect.* 2004; 112:599-603.
  46. Simeonova PP, Wang S, Toriuma W, Kommineni V, Matheson J, Unimye N, Kayama F, Harki D, Ding, M, Vallyathan V, Luster MI. Arsenic mediates cell proliferation and gene expression in the bladder epithelium: association with activating protein-1 transactivation. *Cancer Res.* 2000; 60:3445-3453.
  47. Hart DA. Lithium Ions as Modulators of Complex Biological Processes: The Conundrum of Multiple Targets, Responsiveness and Non-Responsiveness, and the Potential to Prevent or Correct Dysregulation of Systems during Aging and in Disease. *Biomolecules*. 2024; 14:905.
  48. Cade JF. Lithium salts in the treatment of psychotic excitement. *Med J Aust.* 1949; 36:349-352.
  49. Schou, M. The early European lithium studies. *Aust N Z J Psychiatry.* 1999; 33:S39-S47.
  50. Xu J, Culman J, Blume A, Brecht S, Gohlike P. Chronic treatment with a low dose of lithium protects the brain against ischemic injury by reducing apoptotic death. *Stroke.* 2003; 34:1287-1292.
  51. Bolan N, Hoang SA, Tanveer M, Wang L. et al. From mine to mind and mobiles – Lithium contamination and its risk management. *Environ Pollut.* 2021; 290:118067.
  52. Gitlin M. Why is not lithium prescribed more often? Here are the reasons. *Dusunen Adam.* 2016; 29:293.
  53. Calabrese EJ, Pressman P, Hayes AW, Dhawan G, Kapoor R, Agathokleous E, Calabrese V. Lithium and hormesis: Enhancement of adaptive responses and biological performance via hermetic mechanisms. *J Trace Elem Med Biol.* 2023; 78:127156.
  54. Ben Saad A, Dalel B, Rjeibi I, Smida A, Ncib S, Zouari N, Zourgui, L. Phytochemical, antioxidant and protective effect of cactus cladodes extract against lithium-induced liver injury in rats. *Pharm Biol.* 2017; 55:516-525.

55. Alsayy M, Baumgarten R, Deen PM, de Groot T. Lithium in the kidney: friend and foe? *J Am Soc Nephrol.* 2016; 27:1587-1595.
56. Ossani GP, Uceda AM, Acosta JM, Lago NR, Repetto MG, Martino DJ, Toblli JE. Role of oxidative stress in lithium-induced nephropathy. *Biol Trace Elem Res.* 2019; 191:412-418.
57. Jing H, Wang F, Gao XJ. Lithium intoxication induced pyroptosis via ROS/NF-κB/NLRP3 inflammasome regulatory networks in kidney of mice. *Environ Toxicol.* 2022; 37:825-835.
58. Toplan S, Dariyerli N, Ozdemir S, Ozcelik D, Zengin EU, Akyolcu MC. Lithium-induced hypothyroidism: oxidative stress and osmotic fragility status in rats. *Biol Trace Elem Res.* 2013; 152:373-37.
59. Zaki SM, Hussein GHA, Helal GM, Arsanyos SF, Abd Algaleel WA. Green tea extract modulates lithium-induced thyroid follicular cell damage in rats. *Folia Morphol.* 2022; 81:594-605.
60. Chevalier N, Guillou P, Viguié C, Fini JB, Sachs LM, Michel-Caillet C, Mhaouty-Kodja S. Lithium and endocrine disruption: A concern for human health? *Environ Int.* 2024; 190:108861.
61. Mohammed DAE, Ahmed RR, Ahmed RG. Maternal lithium chloride exposure alters the neuroendocrine-cytokine axis in neonatal albino rats. *Int J Dev Neurosci.* 2020; 80:123-138.
62. Li S, Luo D, Yue H, Lyu J, Yang Y, Gao T, Liu Y, Qin J, Wang X, Guan Z, Wang F, Zhang F, Niu B, Zhang T, Zhong R, Jin Guo J, Wang, J. Neural tube defects: Role of lithium carbonate exposure in embryonic neural development in a murine model. *Pediatr Res.* 2021; 90:82-92.
63. Yang A, Li S, Zhang Y, Wang X, Guan Z, Zhu Z, Liang Y, Zhao L, Wang J. BMP/Smad Pathway Is Involved in Lithium Carbonate-Induced Neural-Tube Defects in Mice and Neural Stem Cells. *Int J Mol Sci.* 2022; 23:14831.
64. Giles JJ, Bannigan JG. Teratogenic and developmental effects of lithium. *Curr Pharm Design.* 2006; 12:1531-1541.
65. Abdel Hamid OI, Ibrahim EM, Hussein MH, Elkhateeb SA. The molecular mechanisms of lithium-induced cardiotoxicity in male rats and its amelioration by N-acetyl cysteine. *Hum Exp Toxicol.* 2020; 39:696-711.
66. L'Abbate S, Nicolini G, Marchetti S, Forte G, Lepore E, Unfer V, Kusmic C. Lithium Treatment Induces Cardiac Dysfunction in Mice. *Int J Mol Sci.* 2023; 24:15872.
67. Shah NA, Bhat GM, Shedad S, Lone MM. Lithium carbonate induced histopathological changes in the heart of albino rats. *World J Pharm Pharm Sci.* 2015; 4:1684-1692.
68. Mezni A, Aoua H, Khazri O, Limam F, Aouani E. Lithium induced oxidative damage and inflammation in the rat's heart: Protective effect of

- grape seed and skin extract. *Biomed Pharmacother.* 2017; 95:1103-1111.
69. Lohitha G, Singh PP. Lithium: Immunomodulatory and Anti-Infectious Activities. *J Pharmaceut Res.* 2019; 4:1-11.
  70. Matur E, Akyol S, Toplan S, Ozdemir S, Akyazi I, Dariyerli N. Impact of Lithium on the Immune System: An Investigation of T-Cell Subpopulations and Cytokine Responses in Rats. *Biol Trace Elem Res.* 2024; 1-9.
  71. Liu Y, Zhao Y, Wu J, Liu T, Tang M, Yao Y, Xue P, He M, Xu Y, Zhang P, Gu P, Qu W, Zhang, Y. Lithium impacts the function of hematopoietic stem cells via disturbing the endoplasmic reticulum stress and Hsp90 signaling. *Food Chemical Toxicol.* 2023; 181:114081.
  72. Khaliq H, Juming Z, Ke-Mei P. The physiological role of boron on health. *Biol Trace Elem Res.* 2018; 186:31-51.
  73. Çakır S. Uses of boron and boron toxicity. *Environ Toxicol Ecol.* 2022; 2:115-121.
  74. Calabrese E, Pressman P, Agathokleous E, Dhawan G, Kapoor R, Calabrese V. Boron enhances adaptive responses and biological performance via hormetic mechanisms. *Chem Biol Interact.* 2023; 376:110432.
  75. Kabu M, Akosman MS. Biological effects of boron. *Rev Environ Contam Toxicol.* 2013; 57-75.
  76. Salah BA. Effect of boron on some organs of pregnant BALB/c mice. *Iraqi J Vet Sci.* 2021; 35:633-642.
  77. Wang C, Kong Z, Duan L, Deng F, Chen Y, Quan S, Liu X, Cha Y, Gong Y, Wang C, Shi Y, Gu W, Fu Y, Liang D, Giesy GP, Zhang H, Tang, S. Reproductive toxicity and metabolic perturbations in male rats exposed to boron. *Sci Total Environ.* 2021; 785:147370.
  78. Lu L, Zhang Q, Ren M, Jin E, Hu Q, Zhao C, Li S. Effects of boron on cytotoxicity, apoptosis, and cell cycle of cultured rat Sertoli cells in vitro. *Biol Trace Elem Res.* 2020; 196:223-230.
  79. Williams M. Draft Toxicological Profile for Boron. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2007.
  80. Hadrup N, Frederiksen M, Sharma AK. Toxicity of boric acid, borax and other boron containing compounds: A review. *Regul Toxicol Pharmacol.* 2021; 121:104873.
  81. Jin E, Ren M, Liu W, Liang S, Hu Q, Gu Y, Li S. Effect of boron on thymic cytokine expression, hormone secretion, antioxidant functions, cell proliferation, and apoptosis potential via the extracellular signal-regulated kinases 1 and 2 signaling pathway. *J Agric Food Chem.* 2017a; 65:11280-11291.
  82. Hu Q, Li S, Qiao E, Tang Z, Jin E, Jin G, Gu Y. Effects of boron on structure and antioxidative activities of spleen in rats. *Biol Trace Elem Res.*

- 2014; 158:73-80.
- 83. Jin E, Li S, Ren M, Hu Q, Gu Y, Li K. Boron affects immune function through modulation of splenic T lymphocyte subsets, cytokine secretion, and lymphocyte proliferation and apoptosis in rats. *Biol Trace Elem Res.* 2017b; 178:261-275.
  - 84. Kim KH, Kabir E, Kabir S. A review on the human health impact of air-borne particulate matter. *Environ Int.* 2015; 74:136-143.
  - 85. Garcia A, Santa-Helena E, De Falco A, de Paula Ribeiro J, Gioda A, Gioda CR. Toxicological effects of fine particulate matter (PM2.5): health risks and associated systemic injuries – systematic review. *Water Air Soil Pollut.* 2023; 234:346.
  - 86. Byrne AJ, Mathie SA, Gregory LG, Lloyd CM. Pulmonary macrophages: key players in the innate defence of the airways. *Thorax.* 2015; 70:1189-1196.
  - 87. Li D, Zhang R, Cui L, Chen C, Zhang H, Hao Sun H, Jing Luo J, Zhou L, Chen L, Cui J, Chen S, Mai B, Chen S, Yu J, Cai Z, Zhang J, Jiang Y, Aschner M, Chen R, Zheng Y, Chen W. Multiple organ injury in male C57BL/6J mice exposed to ambient particulate matter in a real-ambient PM exposure system in Shijiazhuang, China. *Environ Pollut.* 2019; 248:874-887.
  - 88. Fang T, Lakey PSJ, Weber RJ, Shiraiwa M. Oxidative Potential of Particulate Matter and Generation of Reactive Oxygen Species in Epithelial Lining Fluid. *Environ Sci Technol.* 2019; 53:12784-12792.
  - 89. Shan X, Liu L, Li G, Xu K, Liu B, Jiang, W. PM2.5 and the typical components cause organelle damage, apoptosis and necrosis: Role of reactive oxygen species. *Sci Total Environ.* 2021; 782:146785.
  - 90. Xu Z, Li Z, Liao Z, Gao S, Hua L, Ye X, Wang Y, Jiang S, Wang N, Zhou D, Deng X. PM2.5 induced pulmonary fibrosis in vivo and in vitro. *Eco-toxicol Environ Saf.* 2019; 171:112-121.
  - 91. Liang, S Zhao T, Hu H, Shi Y, Xu Q, Miller MR, Duan J, Sun Z. Repeat dose exposure of PM2.5 triggers the disseminated intravascular coagulation (DIC) in SD rats. *Sci. Total Environ.* 2019; 663:245-253.
  - 92. Feng S, Huang F, Zhang Y, Feng Y, Zhang Y, Cao Y, Wang X. The pathophysiological and molecular mechanisms of atmospheric PM2.5 affecting cardiovascular health: A review. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2023; 249:114444.
  - 93. Ning R, Li Y, Du Z, Li T, Sun Q, Lin L, Xu Q, Duan J, Sun Z. The mitochondria-targeted antioxidant MitoQ attenuated PM2.5 – induced vascular fibrosis via regulating mitophagy. *Redox Biol.* 2021; 46:102113.
  - 94. Zhang C, Ma T, Liu C, Ma D, Wang J, Liu M, Ran J, Wang X, Deng X. PM2.5 induced liver lipid metabolic disorders in C57BL/6J mice. *Front Endocrinol.* 2023; 14:1212291.

95. Xu Y, Wang W, Zhou J, Chen M, Huang X, Zhu Y, Xie X, Li W, Zhang Z, Kan H, Ying, Z. Metabolomics analysis of a mouse model for chronic exposure to ambient PM<sub>2.5</sub>. Environ Pollut. 2019; 247:953-963.
96. Mutlu EA, Comba IY, Cho T, Engen PA, Yazici C, Soberanes S, Hamanaka RB, Niğdelioğlu R, Meliton AY, Ghio AJ, Scott Budinger GR, Mutlu GM. Inhalational exposure to particulate matter air pollution alters the composition of the gut microbiome. Environ Pollut. 2018; 240: 817-830.
97. Wang W, Zhou J, Chen M, Huang X, Xie X, Li W, Cao Q, Kan H, Xu Y, Ying Z. Exposure to concentrated ambient PM<sub>2.5</sub> alters the composition of gut microbiota in a murine model. Part Fibre Toxicol. 2018; 15:1-13.
98. U.S.Environmental Protection Agency. Air and Radiation office of air quality planning and standards fact sheet EPA's recommended final ozone and particulate matters standard. 1997.
99. U.S.Environmental Protection Agency. Final Report to Congress on the Benefits and Costs of Clean Air Act. 1990e2010. Office of Air and Radiation. EPA 410 R 99001. 1999.

• Поглавље 12

## Могући утицаји пројекта „Јадар“ на здравље локалног становништва

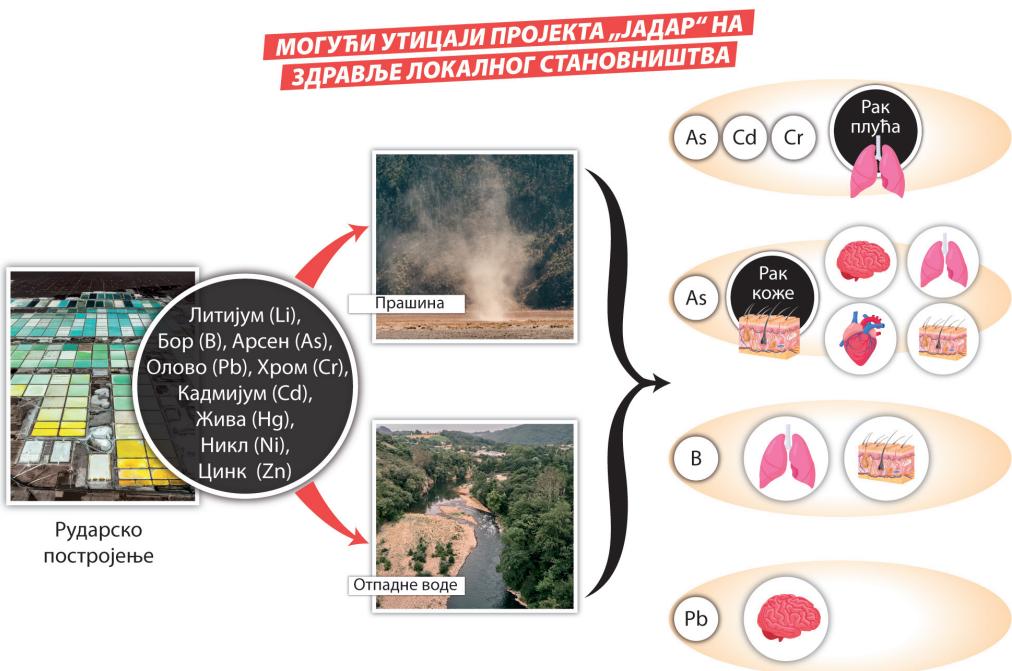
- Сагледавање утицаја Пројекта Јадар на здравље локалног становништва би требало да буде део Студије процене утицаја на животну средину пројекта подземне експлоатације лежишта литијума и бора Јадар, постројења за обогаћивање руде и одлагање јаловине настале при рударским активностима.
- Имајући у виду да су у нацрту Студије здравствени ефекти само поменути без детаљнијег осврта на могуће позитивне и негативне ефекте рада овог постројења потребно је, на основу доступних података, истаћи могуће здравствене ефекте.
- Сагледавање могућих здравствених ефеката је веома комплексан задатак услед многих непознаница. Међу њима, свакако је најзначајнија нова технологија коју инвеститор планира да примени у експлоатацији Јадарита.
- На основу података да се планира прерада од 1.6 до 1.8 милиона тона руде годишње очекује се да ће током прераде Јадарита настати велике количине индустријског отпада у коме се примарно очекују високе концентрације арсена, бора и литијума и присуство кадмијума, хрома, олова, живе, никла и цинка.
- Поред токсичних метала, на здравље локалног становништва и запослених могу утицати и честице прашине ( $PM_{2,5}$  и  $PM_{10}$ ), бука, а у почетном периоду експлоатације и потреси услед минирања. При разматрању потенцијалних ефеката по здравље мора се имати у виду да ће се у будућем постројењу налазити велике количине сумпорне киселине и експлозива те у случају акцидента може доћи до несагледивих последица по здравље не само локалног становништва, већ и шире.
- Како до сада није спроведена пуна анализа економске добити и штете која би укључивала и анализу социо-

демографских импликација пројекта Јадар у овом тренутку не може се извести закључак о евентуалним позитивним аспектима овог пројекта.

- Како већина неопходних података није јавно доступна у овом тренутку није могуће дати дефинитивну процену утицаја Пројекта Јадар на здравље локалног становништва.

## Увод

Иницијатива за покретање експлоатације литијума из јадарита праћена је бројним недоумицама. Супротстављени ставови локалног становништва и представника инвеститора о могућим ефектима експлоатације јадарита на здравље и животну средину током времена су добили и политичку димензију, учинивши да дискусија о овој теми постане још комплекснија. Недостатак експлицитних података о детаљима планиране технологије експлоатације руде литијума онемогућава значајније учешће стручњака у решавању насталих недоумица и погодује поларизацији јавног мњења. Ситуацију додатно компликује и одсуство квалитетне процене евентуалних утицаја на здравље у нацрту Студије процене утицаја на животну средину пројекта подземне експлоатације лежишта литијума и бора „Јадар“, постројења за обогаћивање руде и одлагање јаловине настале при рударским активностима (1). У нацрту Студије готово да нема процене утицаја на здравље локалног становништва, с обзиром на то да садржи текст који углавном није релевантан за процену те врсте утицаја. Као илустрација недостатака тог текста може да послужи део поглавља „Потенцијална повезаност изложености значајним полутантима и могућих оболењења“ у коме се на страници 586 налази текст о хипертензији, у коме стоји: „Хипертензија (висок крвни притисак) је уобичајено стање код којег је дуготрајан притисак крви на зидове артерија довољно снажан да на крају може узроковати здравствене проблеме, попут срчаних оболењења. Фактори ризика за хипертензију укључују гојазност, исхрану богату мастима или високим нивоом холестерола, дијабетес, физичку неактивност, хронична оболењења бубрега, опструктивну апнеју у сну, проблеме са штитном жлездом и породичну историју. Употреба дувана или одређених илегалних



дрога такође су фактори ризика за хипертензију. Изложеност повишеним концентрацијама  $PM_{2,5}$  такође је повезана са повећаним ризиком од хипертензије.“ У цитираном тексту се не помињу полутанти за које се на овом степену информисаности зна да ће се појавити у животној средини а који могу довести до појаве хипертензије, као што су: олово, кадмијум, индиректно и арсен, као и бука. Такође, у тексту се не даје ни процена утицаја јединог идентификованог полутанта ( $PM_{2,5}$ ) на инциденцију хипертензије код локалног становништва. Непомињање полутаната за које се зна да ће бити присутни у животној средини и који се могу повезати са порастом инциденције хипертензије, као и одсуство процене утицаја  $PM_{2,5}$  на појаву инциденције хипертензије, може се објаснити некомпетентношћу аутора ових поглавља или намерним прикривањем података. Проблем би био занемарљив да је пропуст направљен само у поглављу о хипертензији; нажалост, сва поглавља која обрађују здравствене ефекте су приказана базично, уз помињање само једног дела полутаната који се могу довести у везу са оболевањем и без икакве процене утицаја на инциденцију оболевања. Посебно забрињава чињеница да се у тексту не

помињу позната канцерогена својства неких од полутаната за које се реално очекује да ће бити присутни у животној средини.

Процена ефекта производње литијума на здравље и животну средину сагледава се из више различитих углова. Међу њима су свакако најзначајнији документи „Нацрт студије процене утицаја на животну средину пројекта подземне експлоатације лежишта литијума и бора 'Јадар', постројења за обогаћивање руде и одлагање јаловине настале при рударским активностима“ (1) и „Просторни план подручја посебне намене за реализацију пројекта експлоатације и прераде минерала јадарита 'Јадар' – Извештај о стратешкој процени утицаја просторног плана на животну средину“ (2). Такође, и у документу „Информациони брошура – Одговори на питања о пројекту 'Јадар'" (3), који је публиковао Рио Тинто, налазе се подаци који могу додатно допринети сагледавању могућих изложености локалног становништва и запослених у експлоатацији јадарита. С друге стране, у медијима се скоро свакодневно појављују ставови неприметних удружења и различитих локалних иницијатива који су најчешће дијаметрално супротни ставовима инвеститора у вези са могућим ефектима на здравље и животну средину.

Сагледавајући могуће опште ефekte на животну средину на основу Извештаја о стратешкој процени утицаја просторног плана на животну средину, ово постројење има карактеристике Севесо постројења ниже реда (1) због присуства велике количине експлозивних материја (ANE 130 – *Subtec Eclipse*). Сама категоризација постројења за експлоатацију јадарита у Севесо постројењима намеће потребу за опрезом при доношењу одлука у планирању развоја овог постројења.

## Токсичност литијума

Једини доступни подаци о токсичности литијума потичу из медицинске литературе, с обзиром на то да се литијум већ деценијама користи у психијатрији, као лек у терапији биполарних афективних поремећаја. Како је реч о хроничним психијатријским болестима, примена литијума је дуготрајна, тако да и подаци о његовим ефектима на здравље потичу из његове хроничне примене код ове групе пациентата. Доступни подаци указују на то да литијум, при терапијској примени, може дове-

сти до смањења функција бубрега (смањења гломеруларне филтрације и концентрационе способности), смањења функције штитне жлезде, као и до пораста синтезе паратхормона (4).

За сада нема података о „сигурним“ дозама за литијум у пијаћој води препоручених од стране Светске здравствене организације. У појединим регионима, као што су северни Чиле, северна Аргентина и околина Граца у Аустрији, вода за пиће има повишене концентрације литијума које се крећу у опсегу од неколико десетина  $\mu\text{g/L}$  до преко 1000  $\mu\text{g/L}$  (5). Ови подаци наглашавају потребу за препорукама и водичима, посебно у светлу података о поремећају функције тиреоидне жлезде у подручјима са високим садржајем литијума у подземним водама (6).

С обзиром на чињеницу да је производња великих количина литијума почела тек у 21. веку, још увек је веома мало података о интензитету изложености литијуму у производним процесима, као и о евентуалним ефектима литијума на здравље запослених.

## Тешки метали присутни у јадариту

Поред литијума, у јадариту су присутни и други тешки метали. На основу података да се планира прерада од 1,6 до 1,8 милиона тona руде годишње, јасно је да ће током прераде јадарита настати велике количине индустријског отпада. У њему се примарно очекују арсен, бор, кадмијум, хром, олово, жива, никл и цинк.

### Арсен

На основу доступних података може се очекивати да ће се значајне количине арсена наћи у индустријском отпаду. Из депонија постројења, са честицама прашине, он може доспети у атмосферу, а деловањем површинских и подземних вода може доспети и у водотокове. Арсен се апсорбује инхалацијом – удисањем (23%) и ингестијом – гутањем (90%–95%), затим се овако унети петовалентни арсен редукује у троловалентни арсен, након чега следи оксидативна метилација деловањем метил-

трансферазе до петовалентног органског арсена (7). Доминатни метаболити неорганских једињења арсена, монометиларсенска киселина и диметиларсенска киселина, релативно брзо се излучују из организма урином (8). Апсорбовани арсен доводи до инхибиције митохондријалног дисања и појаве слободнорадикалских оштећења, што води појави токсичних ефеката на периферном и централном нервном систему. Полинеуропатија се повезује са оштећењима мијелинског омотача периферних нерава и оштећењима цитоскелета (9, 10). Енцефалопатија се такође повезује са слободнорадикалским оштећењима која резултују ћелијском смрћу и убрзавањем деградације допаминергичких неурона, изазивајући клиничке манифестије сличне Паркинсоновој болести (10). Изложеност арсену путем контаминиране хране и воде повезује се са шећерном болешћу и гојазношћу, а у механизимима њиховог развоја, поред већ поменутих слободнорадикалских оштећења, учествују и механизми који доводе до резистенције на инсулин (11, 12). Изложеност арсену путем воде за пиће се директно доводи у везу са кардиоваскуларним компликацијама као што су оштећења срчаног мишића, појавама поремећаја срчаног ритма (аритмијама) и болестима срчаног мишића (13). Дуготрајна изложеност арсену доводи до развоја артериосклерозе, прогресивног зачепљења крвних судова и гангрене доњих екстремитета, и до промена на кожи које се манифестију меланозом, појачаном кератозом, односно болешћу црних стопала (14).

Арсен је сврстан у хумане канцерогене од стране Међународне агенције за истраживање рака (International Agency for Research on Cancer – IARC), Светске здравствене организације (World Health Organization – WHO) и Агенције за заштиту животне средине Сједињених Америчких Држава (United States Environmental protection agency – US EPA).

## Бор

Према Светској здравственој организацији прихватљиви унос бора у организам човека износи од 1 до 13 mg дневно (15). Изложеност високим концентрацијама бора оралним путем изазива акутне ефекте као што су мука, повраћање, дијареја и вртоглавица. Хронични ефекти високих концентрација бора унетих оралним путем су смањен апетит, губитак тежине,

смањење сексуалне активности и смањена покретљивости сперматозоида (16). Професионална изложеност прашини која садржи бор изазива иритативне ефекте на кожи и слузокожама ока, носа, уста, ждрела и органа за дисање, изазивајући, између остalog, бол у грлу и продуктиван кашаљ (17).

## Олово

Према доступним подацима, у индустриском отпаду насталом при производњи литијума у будућем постројењу може се очекивати појава олова. Олово би, као и други токсични метали, могло да доспе до водотокова и да на тај начин доведе до контаминације животне средине. Како је апсорпција олова из дигестивног система одраслих релативно слаба (5%–10%), не очекују се значајнији штетни ефекти по здравље одрасле популације. Међутим, код деце је апсорпција олова из дигестивног тракта значајно већа (око 50%), а нервни систем у развоју додатно је осетљив на неуротоксичне ефекте олова, те се не могу, са сигурношћу, искључити ефекти олова на развој интелекта деце. Резултати савремених истраживања указују да је утицај олова на појаву неуробихевиоралних поремећаја (поремећаја понашања) такозвани ефекат без прага, односно да не постоји доза олова за коју се са сигурношћу може тврдити да је безбедна (18).

## Кадмијум

На основу доступних података о очекиваним количинама кадмијума у индустриском отпаду не очекује се његово директно токсично дејство. Међутим, како неке биљке концентришу кадмијум (дуван, кантарион, пиринач, зелено поврће и др.), не треба априори искључити могуће токсичне ефекте кадмијума. Они би се након дуготрајне изложености могли манифестијати на бubreзима (оштећење тубула, микропротеинурија, калциурија, фосфатурија, и др.), костима (остеопороза), ендокрином (припада групи ендокриних ометача) и кардиоваскуларном систему (19). Треба истаћи да Агенција за истраживање рака Светске здравствене организације (WHO-IARC) кадмијум сврстава у хумане канцерогене и према њиховим подацима он доводи до карцинома плућа.

## Присуство осталих метала у животној и радној средини

На основу доступних података може се очекивати и присуство следећих метала у индустријском отпаду насталом при производњи литијума:

- никла (хумани канцероген);
- хрома (хумани канцероген);
- живе;
- цинка;
- бора.

## Остале штетности које се могу очекивати током експлоатације јадарита

### Прашина ( $PM_{2,5}$ и $PM_{10}$ )

На основу нацрта Студије процене утицаја на животну средину пројекта подземне експлоатације лежишта литијума и бора „Јадар“, постројења за обогаћивање руде и одлагање јаловине настале при рударским активностима, очекују се повишене емисије честица  $PM_{2,5}$  и  $PM_{10}$  услед: рударских активности, транспорта и истовара индустријског отпада, ерозије депоније јаловине изазване ветром, кретања механизације по депонији и емисија које потичу од мотора са унутрашњим сагоревањем.

Изложеност  $PM_{2,5}$  и  $PM_{10}$  може се повезати са појавом иритације дисајних путева, кашља и/или отежаног дисања, смањења плућних функција, чешћих астматичних напада код астматичара и повећане учесталости нефаталних инфаркта миокарда.

### Бука и потреси

На основу начина експлоатације јадарита, али и на основу количина експлозива које се очекују у постројењу, реално је очекивати, нарочито у првој години, интензивна свакодневна минирања. У доступним информацијама нема података о „периодима тишине“ током ноћи, у којима неће бити минирања и транспорта индустријског отпада до јаловишта. Имајући у виду

да се постројење покреће у руралном подручју у коме до сада није било значајнијих индустријских активности, па самим тим ни буке и потреса, могу се очекивати здравствени ефекти ових појава у виду:

- поремећаја сна, што доводи до промена расположења, осећаја умора, пада радне способности и главобоље;
- психофизиолошких ефеката (повишен крвни притисак, поремећај апетита и сексуалне функције, напетост и депресија).

### **Пре закључка**

Како на здравље утичу и социо-економске детерминанте здравља, методологија која се примењује приликом анализе утицаја оваквих великих нових пројеката морала би и пре процеса одлучивања о имплементацији самог пројекта да садржи и процену економске добити и штете, поред анализе осталих социо-демографских импликација самог пројекта. Ту анализу свакако мора да спроводи доносилац одлука, а не заинтересована фирма. У овом случају, као и у низу других нових пројекта код нас, није тако. Овакве анализе би омогућиле да се имплементирају само они пројекти који су одрживи и код којих постоје предоминантни позитивни економски и социо-демографски утицаји. Пошто таква анализа није рађена пре одлуке о имплементацији пројекта „Јадар“, о евентуалним позитивним аспектима овог пројекта на економске и социо-демографске детерминанте здравља не може се извести никакав закључак.

### **Закључак**

Како већина неопходних података није јавно доступна, у овом тренутку није могуће дати дефинитивну процену утицаја пројекта „Јадар“ на здравље локалног становништва.

У циљу превенције, треба применити све мере предостржности како би се избегле могуће негативне последице по здравље локалног становништва.

## Литература

1. Лилић Н. Студија процене утицаја на животну средину пројекта подземне експлоатације лежишта литијума и бора „Јадар”, постројења за обогаћивање руде и одлагање јаловине настале при рударским активностима. Рударско-геолошки факултет Универзитета у Београду, Београд 2024.
2. Просторни план подручја посебне намене за реализацију пројекта експлоатације и прераде минерала јадарита „Јадар” – Извештај о стратешкој процени утицаја просторног плана на животну средину.
3. Информациона брошура – Одговори на питања о пројекту „Јадар”.
4. Shakoor N, Adeel M, Ahmad MA, Zain M, Waheed U, Javaid RA, Rui Y. Reimagining safe lithium applications in the living environment and its impacts on human, animal, and plant system. Environmental Science and Ecotechnology 2023;15:100252. <https://doi.org/10.1016/j.es.2023.100252>.
5. Szklarska D, Rzymski P. Is Lithium a Micronutrient? From Biological Activity and Epidemiological Observation to Food Fortification. Biol Trace Elem Res (2019); 189:18-27. <https://doi.org/10.1007/s12011-018-1455-2>
6. Harari F, Bottai M, Casimiro E, Palm B. & Vahter M. Exposure to lithium and cesium through drinking water and thyroid function during pregnancy: a prospective cohort study. Thyroid. 2015;25:1199-1208.
7. Thomas DJ, Styblo M, Lin S. The cellular metabolism and systemic toxicity of arsenic. Toxicol Appl Pharmacol. 2001;176(2):127-44. doi: 10.1006/taap.2001.9258.
8. Aposhian HV, Zheng B, Aposhian MM, Le XC, Cebrian ME, Cullen W, Zakharyan RA, Ma M, Dart RC, Cheng Z, Andrewes P, Yip L, O’Malley GF, Maiorino RM, Boorhies WV, Healy SM, Titcomb A. DMPS-arsenic challenge test II. Modulation of arsenic species, including monomethylarsonous acid (MMAIII), excreted in human urine. Toxicol. Appl. Pharmacol. 2000;165(1):74-83. doi: 10.1006/taap.2000.8922.
9. Abdul KSM, Jayasinghe SS, Chandana EP, Jayasumana C, De Silva PMC. Arsenic and human health effects: A review. Environmental toxicology and pharmacology. 2015;40(3):828-846.
10. Ganie SY, Javaid D, Hajam YA, Reshi MS. Arsenic toxicity: sources, pathophysiology and mechanism. Toxicol Res (Camb). 2023;13:1-20. doi: 10.1093/toxres/tfad111.
11. Khandayataray P, Samal D, Murthy MK. Arsenic and adipose tissue: an unexplored pathway for toxicity and metabolic dysfunction. Environ-

- mental Science and Pollution Research. 2024;31(6):8291-8311.
- 12. Bibha K, Akhigbe TM, Hamed MA, Akhigbe RE. Metabolic Derangement by Arsenic: a Review of the Mechanisms. Biol Trace Elem Res. 2024;202(5):1972-1982. doi: 10.1007/s12011-023-03828-4.
  - 13. Kononenko M, Frishman WH. Association Between Arsenic Exposure and Cardiovascular Disease. Cardiol Rev. 2021 Jul-Aug 01;29(4):217-221. doi: 10.1097/CRD.0000000000000357.
  - 14. Environ Geochem Health. 2009; 31 Suppl 1:189-200. doi: 10.1007/s10653-008-9235-0.
  - 15. Nielsen FH. Is boron nutritionally relevant? Nutrition Reviews. 2008;66(4):183-91. <https://doi.org/10.1111/j.1753-4887.2008.00023.x>
  - 16. Çakır S. Uses of boron and boron toxicity. Environmental Toxicology and Ecology. 2022;2(2):115-121.
  - 17. Hadrup N, Frederiksen M, Sharma AK. Toxicity of boric acid, borax and other boron containing compounds: A review. Regul Toxicol Pharmacol. 2021;121:104873. doi: 10.1016/j.yrtph.2021.104873.
  - 18. Anonymous. ATSDR Toxicological profile for Lead. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. 2020:133.
  - 19. Anonymous. ATSDR Toxicological profile for Cadmium. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. 2012:133.



## **РЕЦЕНЗИЈЕ**

## Рецензија

Одазивајући се позиву да извршим рецензију зборника радова **Пројекат Јадар – могући штетни утицаји на живи свет и здравље човека**, уредника Милене Катарановски, Тамаре Ракић, Елизабет Пауновић и Предрага Симоновића, прегледао сам добијени текст и слободан сам да изнесем своје мишљење.

Аутори који су потписали поглавља, углавном запослени у институцијама Универзитета у Београду и Нишу, Научном институту за ветеринарство и СЗО, дефинишу своја полазишта као „заснована на доказима”, обзиром да је текст поткрепљен навођењем 619 релевантних референци.

Полазећи од утицаја арсена, литијума, бора, олова, кадмијума и честичних материја, аутори овог текста покушавају да дају што је могуће интегралнији увид о чему сведоче, поред предговора и 12 поглавља посвећених (1) легислативним, међународним и стручним методолошким оквирима за процену утицаја на животну средину и здравље; (2) пореклу и доступности литијума, арсена, бора и честичних материја у животној средини; (3) утицају њихових повишених концентрација на алге и водене биљке; (4) лишајеве; (5) биљке; (6) анализи утицаја арсена, литијума и бора на фауну водених бескичмењака; (7) ризику од утицаја непречишћених подземних вода из рудника „Јадар“ по рибе реке Јадра као главног реципијента отпадних вода из рудника; (8) токсичним ефектима литијума, бора, арсена и честичних материја на водоземце у воденим и сувоземним екосистемима; (9) познатим чињеницама о последицама екстракције литијума, бора, арсена и ширења честичних материја на локалне популације гмизаваца; (10) утицају литијума, арсена и бора на сисаре и загађење животне средине; (11) експерименталним испитивањима штетних ефеката литијума, арсена, бора и честичних материја на лабораторијским врстама ситних сисара; и (12) могућем утицају овог пројекта на здравље локалног становништва.

Поглавља су илустрована занимљивим и информативним графичким апстрактима, једном сликом и две табеле.

На крају, са посебним задовољством препоручујем да се овај текст штампа, јер потребне информације могу да нађу не само стручњаци, већ и заинтересовани лајци. Укратко, за мене је овај текст охрабрење јер је ова врста стручности, озбиљности и одговорности била потребна од самог почетка „проблема“. И сами аутори скрупулозно закључују да „како већина неопходних података није јавно доступна, у овом тренутнку није могуће дати дефинитивну процену утицаја пројекта „Јадар“ на здравље локалног становништва“, али су до жељене „дефинитивности“ овакви текстови неопходни и драгоценi.

Владимир С. Костић  
неуролог

Рецензија публикације "Пројекат Јадар – могући штетни утицаји на живи свет и здравље човека" уредника Милене Катарановски, Тамаре Ракић, Елизабет Пауновић и Предрага Симоновића

У тексту ауторке Елизабет Пауновић "Легислативни, међународни и стручни методолошки оквир за процену утицаја на животну средину и здравље" наглашено је да је Процена утицаја на здравље у оквиру Процене утицаја на животну средину, регулисан бројним међународним оквирима и националним законодавством. Насупрот томе нацрт Процене утицаја на животну средину пројекта „Јадар“ објављен на сајту Рио Тинта не садржи Процену утицаја на здравље.

Поглавље "Порекло и доступност литијума, арсена, бора и честичних материја у животној средини" ауторки Јелене Мутић и Милене Катарановски подробно анализира кретање арсена, литијума и бора у животној средини, укључујући ланце исхране од микроорганизама до кичмењака. Указано је на могућу токсичност ових елемената у односу на њихове хемијске карактеристике и живи свет и човека. Посебно је обрађен утицај прашине у контексту рударења на животну средину и здравље становништва.

Ауторке Гордана Субаков Симић и Ивана Трбојевић у поглављу "Утицај повишених концентрација литијума, арсена и бора на алге и водене биљке" истичу да има мало података о утицајима литијума, арсена и бора на алге и водене биљке, али да веће концентрације ових елемената делују токсично. Рударење може довести до повећаних концентрација наведених елемената и да је у том смислу обавезан стални мониторинг слатководних екосистема.

Славиша Стаменковић у прилогу "Утицај литијума, арсена, бора и честичних материја ( $PM_{2,5}$ ;  $PM_{10}$ ) на лишаје" наводи да нема података о утицају литијума на лишајеве, који су иначе изузетни индикатори аерозагађења. Малобројни научни подаци о утицају арсена и бора сугеришу негативне последице на раст лишајева када су ови елементи присутни у високој концентрацији. Повећане концентрације честичних материја су у негативној корелацији са диверзитетом и виталношћу лишајева.

О утицају повишених концентрација литијума, бора и арсена на биљке, Тамара Ракић и Томица Мишљеновић констатују да биљке лако усвајају наведене елементе, који се код њих акумулирају у биљним органима уз негативан утицај на њихов раст и развој. Посебно је забрињавајући утицај на људе, домаће и дивље животиње које се хране контаминираним биљкама. Ови елементи углавном

доводе до метаболичких поремећаја код биљака у функцијама ћелија попут фотосинтезе, ћелијског дисања, преноса сигнала и генске активности. Аутори истичу да је због здравствене сигурности неопходно праћење садржаја литијума, бора, арсена и других метала у води, земљишту и храни за људску употребу, чије вредности не би смеле да пређу горње граничне концентрације.

Утицај арсена, литијума и бора на водене бескичмењаке се огледа у појави деформитета и смањене стопе репродукције истичу Ивана Живић, Видак Лакушић и Миленка Божанић у поглављу "Анализа утицаја арсена, литијума и бора на фауну водених бескичмењака". Број студија није велики, али су аутори представили неколико релевентних студија из више земаља (Кина, Турска, Француска...). Аутори наводе да је сталан мониторинг водених екосистема, коришћењем макроинвертебрата као биоиндикатора, неопходан за време извођења евентуалних радова на изградњи рудника, током експлоатације руде и након затварања рудника.

У поглављу "Ризик од утицаја непрецишћених подземних вода из рудника „Јадар“ по рибе реке Јадар као главног реципијента отпадних вода из рудника" Предраг Симоновић и Вера Николић су размотрели ризике на рибе и припадајуће екосистеме и могући утицај подземних вода које би се евакуисале из окна рудника јадарита и као нетретиране отпадне воде испуштале у реку Јадар са знатно повиšеним концентрацијама арсена, бора и литијума. Констатује се да би посебно биле угрожене мање покретљиве и ретке, строго заштићене врсте. Аутори истичу да би било какав квар или нестанак струје на постројењима за пречишћавање отпадних вода могао довести до велике количине арсена, бора и литијума доспеле у реку Јадар. Наводи се и да не постоје знања и могућности опоравка екосистема Јадра од ове врсте загађења. За потпунију слику утицаја рударења литијума, још увек се чека детаљни извештај о могућим ефектима рада рудника по водени екосистем реке Јадар.

Аутори Јелка Црнобрња-Исаиловић и Богдан Јовановић у поглављу "Токсични ефекти литијума, бора, арсена и честичних материја на водоземце у воденим и сувоземним екосистемима" истичу углавном негативне ефekte три наведена елемента на јермине, ларве и одрасле водоземце. Постојећи литературни подаци указују да излагање водоземаца литијуму, бору, арсену и честичним материјама у воденим екосистемима, у великој мери доводи до низа штетних ефеката како по јединке на различитим ступњевима развића, тако и по популације, смањујући њихово преживљавање и репродукцију.

Јелка Црнобрња-Исаиловић и Јелена Ђоровић у поглављу „Шта је познато о последицама екстракције литијума, бора, арсена и ширења честичних материја на локалне популације гмизаваца?» наводе да постоји веома мало истраживања која се односе на негативне утицаје литијума и бора на гмизавце. Нешто више података се наводи за арсен који доводи до оштећења јетре код змија и смањења репродуктивног успеха јединки змија и гуштера. Аутори истичу да се пре било каквих активности око ископавања јадарита морају урадити детаљне студије утицаја литијума, бора и арсена на локални диверзитет гмизаваца.

У поглављу „Сисари и загађење животне средине – утицај литијума (Li), арсена (As) и бора (B)“ аутора Јелене Благојевић и Ивана Павловића наводе се бројне научне студије о негативним ефектима токсичних метала на ситне и крупне сисаре. Код четири врсте малих сисара уочена је значајна повезаност концентрације арсена у ткивима и стања организама као и повезаност између пораста масе неких органа (јетра, бubrezi, плућа) и повећане концентрације арсена, што указује на могуће патолошке промене у самим ткивима. Мада су резултати анализа биоакумулације арсена у ткивима животиња опречни, бројни подаци показују да токсичност арсена изазива проблеме у развоју, укључујући малформације, смрт и успоравање раста код четири врсте малих сисара: хрчака, мишева, пацова и зечева. Изложеност високим концентрацијама бора негативно утиче на репродуктивност, односно на плодност и преживљавање потомства, што је и доказано у експерименталним условима на кућним мишевима (*Mus domesticus*). Ефекти литијума на ситне сисаре су до сада мало проучавани, али у оним испитивањима која су ипак вршена примећене су промене у понашању, попут повећане агресивности, као и физиолошке промене.

Акумулација токсичних метала у биљкама, води и земљишту повећава ризик од њиховог преношења на домаће и дивље сисаре и пернату дивљач уносом кроз исхрану и утврђено је да високе дозе литијума изазивају повећање телесне тежине и повећан осећај жеђи, оштећење мушких репродуктивних система, значајно смањење нивоа тестостерона у крвној плазми и оксидативни стрес у јетри код крупнијих сисара.

Милена Катарановски у поглављу „Експериментална испитивања штетних ефеката арсена, литијума, бора и честичних материја на лабораторијским врстама ситних сисара“ наводи читав низ негативних токсичних ефеката наведених елемената на низ органских система код ситних сисара, укључујући канцерогене ефекте арсена уз навод да оштећења ткива и оксидативни стрес узроковани

арсеном изазивају различите запаљенске реакције и развој различитих патолошких процеса који воде ка бројним оболењима, укључујући и канцер. Ауторка наводи и хорметичке ефекте бора и литијума који подразумевају позитивне ефекте на организам у малим концентрацијама а токсичне у већим концентрацијама (обично у околини рудника). Анализирана је и токсичност честиčних материја финих честица,  $PM_{2,5}$  μm и мањих.

Петар Булат и Зорица Булат у поглављу "Могући утицаји пројекта „Јадар“ на здравље локалног становништва" истичу да у нацрту Студије овог пројекта готово да нема процене утицаја на здравље локалног становништва, с обзиром на то да садржи текст који углавном није релевантан за процену те врсте утицаја и да сва поглавља у Студији која обрађују здравствене ефекте су приказана веома базично, уз помињање само дела полустаната који се могу довести у везу са оболевањем и без икакве процене утицаја на инциденцију оболевања. Аутори наводе да посебно забрињава чињеница да се у тексту не помињу позната канцерогена својства неких од полустаната за које се реално очекује да ће бити присутни у животној средини. У поглављу се наводе познати негативни утицаји литијума, тешких метала из јадарита, буке и прашине на здравље људи. У закључку аутори истичу да већина неопходних података није јавно доступна и да се због тога не може дати дефинитивна процена утицаја пројекта „Јадар“ на здравље локалног становништва.

Публикација је писана јасним и разумљивим стилом не само за стручну и научни јавност, већ и за широку зainteresовану публику и грађане који желе да добију већи број информација о ризицима по здравље, животну средину и живи свет, које носи реализација пројекта рударења литијума у Јадру. На основу свега наведеног, са великим задовољством предлажем да се публикација "Пројекат Јадар – могући штетни утицаји на живи свет и здравље човека" публикује.

Београд, 18.3. 2025.

**Професор Жељко Томановић,**  
Универзитет у Београду – Биолошки факултет  
и дописни члан САНУ



CIP - Каталогизација у публикацији Народна библиотека Србије, Београд

504.6:622(497.11)(082)

**ПРОЈЕКАТ Јадар – могући штетни утицаји на живи свет и здравље**  
човека / уредници Милена Катарановски ... [и др.] ; [илустрације Војислав  
Симић] ; [аутори фотографија Данило Стојановић, Предраг Симоновић]. -  
Београд : Универзитет, Биолошки факултет, 2025 (Београд : Алта Нова). - 204  
стр. : илустр. ; 24 см

Тираж 100. - Стр. [207-211]: Рецензије / Владимир С. Костић, Жељко Томановић.  
- Библиографија уз свако поглавље.

ISBN 978-86-7078-186-3

a) Рударство – Јадар – Мултидисциплинарни приступ b) Животна средина –  
Загађење

COBISS.SR-ID 166114057

