

Pranuar me: 05.07.2022			
Nj. org.	Numër	Sasia	Vlera
01	3650	3	—



UNIVERSITETI I PRISHTINËS
"HASAN PRISHTINA"

FAKULTETI I SHKENCAVE MATEMATIKE NATYRORE

Rr. Eqrem Çabej, 10000 Prishtinë, Republika e Kosovës

Tel: +383-38-249-873 • E-mail: fshmn@uni-pr.edu • www.uni-pr.edu

Për: Këshillin Mësimor të Departamentit të Kimisë,
Këshillin e Studimeve të Doktoratës në FSHMN,
Këshillin e Fakultetit të Shkencave Matematike-Natyrore;

Lënda: Pëlqimi nga mentori për dorëzimin e dorëshkrimit të temës së doktoratës me titull:
"Monitorimi i nivelit të makroelementeve dhe elementeve në gjurmë përmes mjaltës si bioindikator në Republikën e Kosovës".

Mendimi:

Dorëshkrimi i dorëzuar është i përgatitur bazuar në Udhëzimin për përpilimin e punimit të doktoratës nga Universiteti i Prishtinës "Hasan Prishtina". Punimi i doktoratës është i ndarë në disa kapituj: Pjesa hyrëse, Pjesa eksperimentale, Rezultatet dhe diskutimi, Përfundimi, Referencat, dhe Shtojca.

Në kapitullin **Hyrje**- paraqiten të dhënat nga literatura për elementet kimike, përhapjen dhe ndikimet e tyre në ndotjen e ambientit. Gjithashtu jepen të dhëna për biomonitorimin, dhe llojet e biomonitoreve.

Në kapitullin **Pjesa eksperimentale**-përshkruhen në detaje, marrja e mostrave, trajtimi i tyre, dhe instrumentet me të cilat janë analizuar elementet kimike në mjaltë, polen dhe tokë (dhe) në gjithë teritorin e Republikës së Kosovës.

Në kapitullin **Rezultatet dhe diskutimi**-paraqiten rezultatet e shprehura në përqendrimet për makroelementet dhe elementet në gjurmë (në total 26 elemente të ndryshme) në 3 sisteme të ndryshme (mjaltë, polen dhe tokë), korelacionin ndërmjet elementeve për secilin sistem, analizat e ndryshme statistikore (mean, median, standard deviation, minimum, maximum...), analiza faktoriale grupore (cluster), shpërndarja hapësinore e grupeve të elementeve dhe elementeve kimike të caktuara. Gjithashtu në këtë kapitull, kandidati rezultatet i diskuton duke i krahasuar me ato të autorëve të fushës së hulumtimit.

Në kapitullin **Përfundimi**-kandidati arsyeton me shumë të dhëna bindëse shkallën e ndotjes së ambientit në Republikën e Kosovës, si dhe burimet e këtyre ndotjeve të cilat vijnë kryesisht nga industria minerale e vendit. Gjithashtu në këtë kapitull jepen disa Rekomandime për Institucionet vendore, se si mund të zvogëlohet shkalla e ndotjes në vend.

Në dorëshkrim janë paraqitur mbi 200 referenca të ndryshme, me të cilat arsyetohen qëllimi i këtij hulumtimi, rezultatet e fituara dhe përfundimet e nxjerrura.

Në shtojcë janë paraqitur të dhëna të ndryshme për vendmostrimet, korelacionet ndërmjet elementeve të njëjta kimike në sisteme të ndryshme, dhe hartat e shpërndarjes së elementeve.

Gjatë këtij hulumtimi të punimit të doktoratës, kandidati ka të botuar një punim në revistë me impakt faktori 4.61; si dhe dy punime tjera janë në shqyrtim (review) në revista shumë kredibile.

Granit Kastrati, Musaj Paçarizi, Flamur Sopaj, Krste Tašev, Trajče Stafilov, Mihone Kerolli-Mustafa

Investigation of Concentration and Distribution of Elements in Three Environmental Compartments in the Region of Mitrovica, Kosovo: Soil, Honey and Bee Pollen

International Journal of Environmental Research and Public Health

<https://doi.org/10.3390/ijerph18052269>

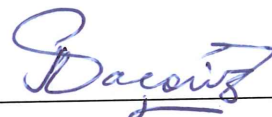
Gjithashtu nga rezultatet e këtij hulumtim janë prezantuar 6 kumtesa në konferenca ndërkombëtare si prezantime gojore dhe poster.

1. **Granit Kastrati**, Flamur Sopaj, Krste Tašev, Trajče Stafilov, Robert Šajn, Musaj Paçarizi. A study on the elements content in honey samples in the territory of Kosovo. "2nd scientific conference for CRITICAL ENVIRONMENTAL ISSUES OF THE WESTERN BALKAN COUNTRIES" Shtip, Republic of North Macedonia, 28-30.10. 2021
2. **Granit Kastrati**, Fadil Millaku, Flamur Sopaj, Trajče Stafilov, Krste Tašev, Robert Šajn, Musaj Paçarizi. Distribution and statistical analysis of major and trace elements in the bee pollen from the whole territory of Republic of Kosovo. *XIV Students' Congress of Pure and Applied Chemistry of SCTM*, Skopje, North Macedonia, September 2021
3. **Granit Kastrati**, Musaj Paçarizi, Flamur Sopaj, Krste Tašev, Trajče Stafilov, Robert Šajn. Level of major and trace elements in honey and pollen samples from the Peja region, Kosovo. *2nd International Scientific Conference on Ecological and Environmental Engineering*, Wrocław, Poland, 30 June-1 July 2021
4. **Granit Kastrati**, Musaj A. Paçarizi, Flamur Sopaj, Krste Tašev, Trajče Stafilov, Robert Šajn: Investigation of the content of macro and microelements in honey and pollen from the region of Prishtina, Kosovo. *ISCMP-IV. International Joint Science Congress of Materials and Polymers*. Tetovo, North Macedonia, 7-10 October 2020
5. **Granit Kastrati**, Musaj Paçarizi, Flamur Sopaj, Krste Tašev, Trajče Stafilov, Mihone Kerolli Mustafa: Determination and Statistical Analysis of the Presence of Elements in Soil, Honey, and Pollen in the Region of Mitrovica, Kosovo. *T2P-Theory to Practice as a Cognitive, Educational and Social Challenge*. Mitrovica, Kosovo, 17-18 September 2020
6. **Granit Kastrati**, Musaj Paçarizi, Krste Tašev, Trajče Stafilov, Robert Šajn: Investigation of the content of macro and microelements in soil and honey from the region of Mitrovica. "1st scientific conference for CRITICAL ENVIRONMENTAL ISSUES OF THE WESTERN BALKAN COUNTRIES" Shtip, Republic of North Macedonia, 28-30.10.2019

Bazuar në atë që u tha më lartë, në cilësi të mentorit mendoj se hulumtimi i përmbush kriteret e punimit të doktoratës, paraqet një kontribut shumë të madh në fushën e ambientit dhe sidomos në përdorimin e mjaltës dhe polenit si bioindikatore të ndotjes me metale potencialisht helmuese, si dhe në identifikimin e burimeve të këtyre ndotësve. Prandaj nga të gjitha këto që u prezantuan në detaje, jam i bindur se ky dorëshkrim si i tillë i përmbush kriteret për procedim të mëtutjeshëm sipas rregullores së studimeve të doktoratës në Universitetin e Prishtinës “Hasan Prishtina”.

Prishtinë, 05.07.2022

Mentori: Prof. Asoc. Musaj Paçarizi



PARAQITJA E PUNIMIT TË DOKTORATËS ¹	
TË DHËNAT E PËRGJITHSHME	
Doktoranti:	Ass. Msc. Granit Kastrati
Adresa:	Lubizhdë-Malishevë
Tel./ fax:	049 521 528
E-mail:	granit.kastrati@unhz.eu
Emërtimi i studimit:	Doktoraturë – Programi Kimi
Udhëheqësi i studimit:	Prof. Asoc. Musaj Paçarizi
TË DHËNAT PËR PUNIMIN E DOKTORATËS	
Titulli në gjuhën shqipe	MONITORIMI I NIVELIT TË MAKROELEMENTEVE DHE ELEMENTEVE NË GJURMË PËRMES MJALTËS SI BIOINDIKATOR NË REPUBLIKËN E KOSOVËS
Titulli në gjuhën angleze	MONITORING THE LEVEL OF MACROELEMENTS AND TRACE ELEMENTS BY HONEY AS A BIOINDICATOR IN THE REPUBLIC OF KOSOVO
Fusha e hulumtimit	Monitorimi i ndotjes së mjedisit duke përdorur Mjaltin si bioindikator
DEKLARATA E MENTORIT/BASHKËMENTORIT	
<p>Mendimi:</p> <p>Dorëshkrimi i dorëzuar është i përgatitur bazuar në Udhëzimin për përpilimin e punimit të doktoratës nga Universiteti i Prishtinës "Hasan Prishtina". Punimi i doktoratës është i ndarë në disa kapituj: Pjesa hyrëse, Pjesa eksperimentale, Rezultatet dhe diskutimi, Përfundimi, Referencat, dhe Shtojca.</p> <p>Në kapitullin Hyrje- paraqiten të dhënat nga literatura për elementet kimike, përhapjen dhe ndikimet e tyre në ndotjen e ambientit. Gjithashtu jepen të dhëna për biomonitorimin, dhe llojet e biomonitorëve.</p> <p>Në kapitullin Pjesa eksperimentale-përshkruhen në detaje, marrja e mostrave, trajtimi i tyre, dhe instrumentet me të cilat janë analizuar elementet kimike në mjaltë, polen dhe tokë (dhe) në gjithë territorin e Republikës së Kosovës.</p> <p>Në kapitullin Rezultatet dhe diskutimi-paraqiten rezultatet e shprehura në përqendrimet për makroelementet dhe elementet në gjurmë (në total 26 elemente të ndryshme) në 3 sisteme të ndryshme (mjaltë, polen dhe tokë), korelacionin ndërmjet elementeve për secilin sistem, analizat e ndryshme statistikore (mean, median, standard deviation, minimum, maximum...), analiza faktoriale grupore (cluster), shpërndarja hapësinore e grupeve të elementeve dhe elementeve kimike të caktuara. Gjithashtu në këtë kapitull, kandidati rezultatet i diskuton duke i krahasuar me ato të autorëve të fushës së hulumtimit.</p> <p>Në kapitullin Përfundimi-kandidati arsyeton me shumë të dhëna bindëse shkallën e ndotjes së ambientit në Republikën e Kosovës, si dhe burimet e këtyre ndotjeve të cilat vijnë kryesisht nga industria minerale e vendit. Gjithashtu në këtë kapitull jepen disa Rekomandime për Institucionet vendore, se si mund të zvogëlohet shkalla e ndotjes në vend.</p> <p>Në dorëshkrim janë paraqitur mbi 200 referenca të ndryshme, me të cilat arsyetohen qëllimi i këtij hulumtimi, rezultatet e fituara dhe përfundimet e nxjerrura.</p> <p>Në shtojcë janë paraqitur të dhëna të ndryshme për vendmostrimet, korelacionet ndërmjet elementeve të njëjta kimike në sisteme të ndryshme, dhe hartat e shpërndarjes së elementeve.</p>	

1

¹ Lutei që ta plotësoni formularin dhe ta dërgoni të nënshkruar me postë elektronike.

Gjatë këtij hulumtimi të punimit të doktoratës, kandidati ka të botuar një punim në revistë me impakt faktori 4.61; si dhe dy punime tjera janë në shqyrtim (review) në revista shumë kredibile.

Granit Kastrati, Musaj Paçarizi, Flamur Sopaj, Krste Tašev, Trajçe Stafilov, Mihone Kerolli-Mustafa

Investigation of Concentration and Distribution of Elements in Three Environmental Compartments in the Region of Mitrovica, Kosovo: Soil, Honey and Bee Pollen

International Journal of Environmental Research and Public Health

<https://doi.org/10.3390/ijerph18052269>

Gjithashtu nga rezultatet e këtij hulumtim janë prezantuar 6 kumtesa në konferenca ndërkombëtare si prezantime gojore dhe poster.

1. **Granit Kastrati**, Flamur Sopaj, Krste Tašev, Trajçe Stafilov, Robert Šajn, Musaj Paçarizi. A study on the elements content in honey samples in the territory of Kosovo. "2nd scientific conference for CRITICAL ENVIRONMENTAL ISSUES OF THE WESTERN BALKAN COUNTRIES" Shtip, Republic of North Macedonia, 28-30.10. 2021
2. **Granit Kastrati**, Fadil Millaku, Flamur Sopaj, Trajçe Stafilov, Krste Tašev, Robert Šajn, Musaj Paçarizi. Distribution and statistical analysis of major and trace elements in the bee pollen from the whole territory of Republic of Kosovo. *XIV Students' Congress of Pure and Applied Chemistry of SCTM*, Skopje, North Macedonia, September 2021
3. **Granit Kastrati**, Musaj Paçarizi, Flamur Sopaj, Krste Tašev, Trajçe Stafilov, Robert Šajn. Level of major and trace elements in honey and pollen samples from the Peja region, Kosovo. *2nd International Scientific Conference on Ecological and Environmental Engineering*, Wrocław, Poland, 30 June-1 July 2021
4. **Granit Kastrati**, Musaj A. Paçarizi, Flamur Sopaj, Krste Tašev, Trajçe Stafilov, Robert Šajn: Investigation of the content of macro and microelements in honey and pollen from the region of Prishtina, Kosovo. *ISCMP-IV. International Joint Science Congress of Materials and Polymers*. Tetovo, North Macedonia, 7-10 October 2020
5. **Granit Kastrati**, Musaj Paçarizi, Flamur Sopaj, Krste Tašev, Trajçe Stafilov, Mihone Kerolli Mustafa: Determination and Statistical Analysis of the Presence of Elements in Soil, Honey, and Pollen in the Region of Mitrovica, Kosovo. *T2P-Theory to Practice as a Cognitive, Educational and Social Challenge*. Mitrovica, Kosovo, 17-18 September 2020
6. **Granit Kastrati**, Musaj Paçarizi, Krste Tašev, Trajçe Stafilov, Robert Šajn: Investigation of the content of macro and microelements in soil and honey from the region of Mitrovica. "1st scientific conference for CRITICAL ENVIRONMENTAL ISSUES OF THE WESTERN BALKAN COUNTRIES" Shtip, Republic of North Macedonia, 28-30.10.2019

Bazuar në atë që u tha më lartë, në cilësi të mentorit mendoj se hulumtimi i përmbush kriteret e punimit të doktoratës, paraqet një kontribut shumë të madh në fushën e ambientit dhe sidomos në përdorimin e mjaltës dhe polenit si bioindikatore të ndotjes me metale potencialisht helmuese, si dhe në identifikimin e burimeve të këtyre ndotësve. Prandaj nga të gjitha këto që u prezantuan në detaje, jam i bindur se ky dorëshkrim si i tillë i plotëson kriteret për procedim të mëtutjeshëm sipas rregullores së studimeve të doktoratës në Universitetin e Prishtinës "Hasan Prishtina".

UNIVERSITETI I PRISHTINËS "HASAN PRISHTINA"
F6- Paraqitja e punimit të doktoratës

Vendi, data dhe nënshkrimi

Në Prishtinë, 05.07.2022

Nënshkrimi _____



(Prof.Asoc. .Musaj Paçarizi)

UNIVERSITETI I PRISHTINËS "HASAN PRISHTINA"
FAKULTETI I SHKENCAVE MATEMATIKE-NATYRORE
PRISHTINË

Nënshkrimi _____

(Emri e mbiemri i bashkëmentorit)

Pranuar me: 05-07-2022

V.V.r.g.	Numër	Sasia	Vlera
01	3651	3	—

Nënshkrimi _____

(Emri e mbiemri i mentorit të ri)

Pranuar me: 13.07.2022			
Nj. org.	Numër	Sasia	Vlera
01	3987	3	—

UNIVERSITETI I PRISHTINËS
FAKULTETI I SHKENCAVE MATEMATIKO-NATYRORE
DEPARTAMENTI I KIMISË



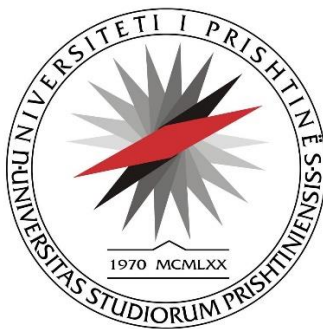
GRANIT KASTRATI

MONITORIMI I NIVELIT TË
MAKROELEMENTEVE DHE ELEMENTEVE
NË GJURMË PËRMES MJALTËS SI
BIOINDIKATOR NË REPUBLIKËN E
KOSOVËS

PUNIM I DOKTORATËS

Prishtinë, 2022

UNIVERSITY OF PRISHTINA
FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY



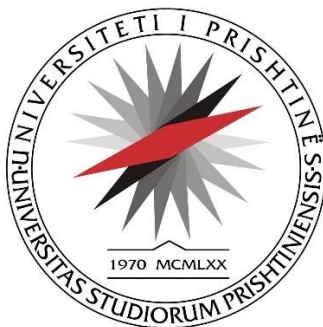
GRANIT KASTRATI

**MONITORING THE LEVEL OF
MACROELEMENTS AND TRACE
ELEMENTS BY HONEY AS A
BIOINDICATOR IN THE REPUBLIC OF
KOSOVO**

DOCTORAL THESIS

Prishtina, 2022

UNIVERSITETI I PRISHTINËS
FAKULTETI I SHKENCAVE MATEMATIKO-NATYRORE
DEPARTAMENTI I KIMISË



GRANIT KASTRATI

MONITORIMI I NIVELIT TË
MAKROELEMENTEVE DHE ELEMENTEVE
NË GJURMË PËRMES MJALTËS SI
BIOINDIKATOR NË REPUBLIKËN E
KOSOVËS

PUNIM I DOKTORATËS

Mentor: Prof. asoc. Musaj Paçarizi

Prishtinë, 2022

FALËNDERIME

Pas një pune dhe kohe relativisht të gjatë, ndër kënaqësit e përfundimit është të kthesh kujtimet pas për të falënderuar të gjithë ata që më ndihmuan në realizimin e këtij punimi të diplomës.

Fillimisht dëshiroj të falënderoj në mënyrë të veçantë udhëheqësin tim Prof. Dr. Musaj Paçarizi, për mbështetjen, angazhimin, këshillat dhe rekomandimet, të cilat ishin shumë të vlefshme për realizimin me sukses të kësaj teme të doktoraturës.

Gjithashtu, falënderoj Prof. Dr. Trajçe Stafilov (Institute of Chemistry, Faculty of Science, Ss. Cyril and Methodius University, Skopje, North Macedonia), Krste Tašev (State Phytosanitary Laboratory, Skopje, North Macedonia) dhe Dr. Robert Šajn (Geological Survey of Slovenia, Ljubljana, Slovenia) për kontributin në realizimin e matjeve, përpunimin statistikor të rezultateve dhe paraqitjen e rezultateve më anë të hartave.

Falënderim të veçantë dëshiroj ti shprehë Dr.sc. Flamur Sopaj, për dashamirsinë, ndihmen, bisedat konstruktive, stimulimin dhe mbështetjen e pakursyer në secilen fazë të realizimit të kësaj teme.

Ju jam thellësisht mirënjohës dhe falënderues, anëtarëve të komisionit, Prof. Dr. Fadil Millaku (Departamenti i Biologjisë, FSHMN) për këshillat dhe sugjerimet e pakursyera, si dhe identifikimin e llojeve të polenit dhe përshtetimin botanik të vendmostrimeve, një pjesë shumë me rëndësi për hulumtimin tonë. Po ashtu, Prof. Dr. Ramë Vataj (Departamenti i Kimisë, FSHMN), për këshillat dhe sugjerimet, të cilat e begatuan, dorshkrimin e temës.

Mirënjohës dhe falënderues të gjithë Bletrave, të cilët më mundësuan ti marrim mostrat e mjaltit dhe polenit direkt nga kosheret e bletëve, duke shqetësuar e në disa raste edhe dëmtuar ato.

Në fund dëshiroj të falënderoj veçanërisht e pafundsisht familjen time, sidomos Nënë time, e cila më ka inkurajuar dhe edukuar se si duhet punuar me nder dhe asnjëherë të mos dorëzohem pavarësisht sfidave që kishim në jetë. Falënderoj gruan time Edona dhe dy vajzat Amla dhe Morea, që më mirëkuptuan dhe mbështetën gjatë këtij rrugëtimi.

Gjej rastin ti falënderoj të gjithë ata që shpehen gadishmërinë për të ndihmuar sado pak në realizimin e këtij punimi.

Ky punim i doktoraturës është dedikim për Babain tim dëshmor, i cili dha jetën, që ne sot të jetojmë dhe të shkollohemi të lirë. Lavdi!

Ju faleminderit!

Granit KASTRATI

REZYMEJA

Industrializimi i hovshëm, rritja e numrit të popullsisë dhe zhvillimi i saj në përgjithësi, kanë bërë që të prishet ekuilibri midis proceseve natyrore dhe atyre antropogjene dhe për pasojë të shkaktohet ngrohja globale dhe ndotja e mjedisit, që paraqesin problemet më serioze në Botë (planetin tokë). Burime të ndotjes mund të jenë natyrore; vullkanet, djegiet e pyjeve, erozionet e shkëmbinjëve dhe tokave etj, ndërsa, burime antropogjene të ndotjes konsiderohen aktivitetet industriale, minerare, bujqesore dhe urbane, trafiku, etj. Këta ndotës të shkaktuar nga këto burime kryesisht janë me natyrë organike dhe inorganike. Ndotësit inorganik veçanërisht metalet e rënda për dallim nga disa ndotës organik janë të padegradueshëm dhe kështu paraqesin tendencë të akumulimit në tokë, liqene, sediment, kafshë dhe organizma të gjallë. Metalet e rënda mund të levizin nga një pjesë e mjedisit në një pjesë tjetër dhe si rrjedhojë njeriu mund të jetë i ekspozuar ndaj këtyre elementeve nëpërmjet rrugëve të ndryshme siç janë; marrja e ajrit të ndotur, konsumi i ushqimit të ndotur dhe ekspozimit ndaj tokave të kontaminuara.

Monitorimi i cilësisë së mjedisit duke matur përqëndrimin e ndotësve në mjedis, mund të bëhet në mënyrë direkte përmes matjeve të drejtëpërdrejta në stacionet e monitorimit dhe përmes metodave indirekte duke përdorur biomonitorë. Duke marrë parasysh vështirësit dhe kushtëzimet që krijohen gjatë matjeve direkte në hapësirë dhe kohë të caktuar si dhe kostos së lartë të kësaj metode, vëmendje gjithnjë e më të madhe kanë marrë metodat indirekte duke përdorur biomonitorët. Bletët dhe produktet e saj mund të konsiderohen si biomonitorë shumë të mirë të ndotjes së mjedisit.

Qëllimi i këtij hulumtimi ishte matja e përqëndrimit të 27 elementeve në mjaltin e freskët të marrë gjatë muajve Qershor-Gusht 2019, në 99 vendmostrime në tërë territorin e Republikës së Kosovës. Gjithnjë, krahas mjaltit si bioindikator, për të pasur një pasqyrë edhe më reale mbi burimet e ndotjes në ato lokalitete është marrë poleni i bletës dhe dheu në dy thellësi (0-5 dhe 20 – 30 cm), në total 364 mostra, ky lloj i hulumtimit është realizuar për herë të parë në Kosovë.

Përcaktimi i 27 elementeve është analizuar në laboratorin e Institutit të Kimisë, Fakulteti i Shkencave Matematiko Natyrore, Universiteti Ss. Cyril and Methodius, Maqedoni Veriore, duke aplikuar teknikën ICP-AES – (Spektrometrin e Emisionit Atomik me Plazmë me Induksion të dyfishtë, Varian, model 715-ES, Palo Alto, CA, USA), u përcaktuan përqëndrimet e 20

elementeve të mëposhtëm: Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Sr dhe Zn. Në Laboratorin Shtetëror Fitosanitar të Maqedonisë Veriore është aplikuar teknika ICP-MS – (Spektrometrinë e Masës me Plazmë me Induksion të dyfishtë, Plasma Quant ICP-MS, Analytic Jena, Jena, Germany) për përcaktimin e Ag, As, Cd, Co, Hg, Li, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Ti dhe Tl.

Vlerësimi i ndotjes së mjedisit me elemente kimike është bërë duke kryer analizat statistikore nga paketa softwerike Staistika 13 (StatSoft, Inc., Tulsa, OK, USA), ku janë llogaritur parametrat bazik statistikor (mesatarja, mesatraja (pas transformimit Box-Cox), mediana, minimumi, maximumi, 10 percentile, 90 percentile, devijimi standard, devijimi standard (standard error), koeficienti i variacionit, skewness, kurtosis, skewness (pas transformimit Box-Cox), kurtosis (pas transformimit Box-Cox)), etj. Pastaj për të vërejtur lidhmërin ndërmjet elementeve dhe komponenteve (mjaltë, polen, dhe) është kryer korrelacioni Pearson, ndërsa analiza grupore (CA-cluster analysis) dhe analiza faktoriale (FA-factor analysis) janë kryer për të zbuluar grupet e elementeve me origjinë natyrore apo antropogjene. Nivelet e përqëndrimit të elementeve të analizuara janë paraqitur edhe në fomë të vizualizuar përmes hartave të shpërndarjes hapësinore dhe grafikoneve sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike, duke aplikuar paketat softwerike: QGIS dhe Surfer 17 (Golden Software, Inc., Golden, CO, USA).

Rezultatet e fituara në mostrat e mjaltit, polenit dhe tokës, janë krahasuar fillimisht me standardet përkatëse, pastaj me vendet e regjionit dhe Botës, ndërsa në pjesën e fundit të këtij hulumtimi, për disa metale të rënda është nxjerrë korrelacioni midis elementeve në tokë në dy shtresa (0-5 dhe 20-30 cm), polen dhe mjaltë si bioindikator dhe objektiv studimi, për të nxjerrë përfundime sa më të sakta në lidhje me origjinën e metaleve të rënda. Poashtu, janë bërë krahasime për elementet e njëjta në zona të ndryshme të vendit, në zonat të cilat janë konsideruar potencialisht të ndotura siç janë regjioni i Mitrovicës dhe ai i Prishtinës dhe atyre potencialisht të pastërta, siç janë; zonat Malore dhe zonat tjera më pak të ndikuara nga faktori antropogjen.

Të dhënat e këtij hulumtimi tregojnë se nivelet e përqëndrimit të elementeve në mostrat e dheut ishin si zakonisht më të larta në krahasim më mostrat e polenit dhe mjaltës. Kjo si rezultat i përbërjes gjeologjike të dheut, apo depozitimieeve atmosferike. Pas aplikimit të analizës grupore dhe asaj faktoriale janë zbuluar asociacionet e elementeve sipas origjinës natyrore dhe antropogjene. Në mjaltë janë gjetur tri grupe të elementeve, dhe vetëm njëri është me natyrë antropogjene F1 (Mo, Pb, Sb, Se, Ti, Tl), ky grup shfaqet në pjesën veriore të Kosovës, si

rezultat i ndotjës që vijn nga industria metalurgjike (nxjerrja dhe përpunimi plumbit dhe zinkut) dhe deponit e hirit që gjenden në qytetin e Mitrovicës. Më anë të kësaj analize edhe në mostrat e polenit janë zbulur gjithashtu tre grupe të elementeve, ku dy rezultuan të jenë më origjine natyrore dhe vetëm një me origjinë antropogjene F2 (Sb-As-Pb-Tl-Sn-Cd), i cili shfaqet në pjesën juglindore dhe qendrore të vendit si pasojë e ndotjes nga industria, deponitë, trafiku rrugor, përbërja gjeokimike e tokës, speciet bimore akumuluese dhe proceset bujqësore që zhvillohen në ato zona. Rezultatet e marra nga mostrat e dheut poashtu u analizuan me analizë grupore dhe faktoriale dhe për dallim nga mjalti dhe poleni, rezultuan katër grupe të elementeve. Tre ishin me origjinë natyrore, ndërsa vetëm F4 (Pb dhe Zn) ishte më origjinë antropogjene dhe ndodhej në regjionin e Mitrovicës si rezultat i proceseve industriale dhe deponive prezente.

Fjalët çelës: Mjaltë, polen, dhe, ndotja, makro dhe mikroelementet, ICP-AES, ICP-MS, Republika e Kosovës.

SUMMARY

Rapid industrialization, population growth and its development/modernization have caused the balance between natural and anthropogenic activities to break and as a result cause environmental pollution, which represents one of the most serious problems in the world. Sources of pollution can be natural; volcanoes, forest burning, rock and soil erosion, etc., while industrial, mining, agricultural and urban activities, traffic, etc. are considered anthropogenic sources of pollution. These pollutants caused by these sources are mainly organic and inorganic in nature. Inorganic pollutants, especially heavy metals, unlike some organic pollutants, are non-degradable and thus tend to accumulate in the soil, lakes, sediment, animals and living organisms. Heavy metals can move from one part of the environment to another and as a result, people can be exposed to these elements in different ways such as; intake of polluted air, consumption of contaminated food and exposure to contaminated soils.

Environmental quality monitoring by measuring the concentration of pollutants in the environment can be done directly through direct measurements at monitoring stations and through indirect methods using biomonitors. Taking into account the difficulties and conditions that are created during direct measurements in a certain space and time, as well as the high cost of this method, indirect methods using biomonitors have received more and more attention. Bees and their products can be considered as very good biomonitors of environmental pollution.

The purpose of this research was to measure the concentration of 27 elements in fresh honey taken during the months of June-August 2019, in 99 sampling sites throughout the territory of the Republic of Kosovo. Always, in addition to honey as a bioindicator, in order to have an even more realistic overview of the sources of pollution in those localities, bee pollen and soil were taken at two depths (0-5 and 20-30 cm), a total of 364 samples, this type The research was carried out for the first time in Kosovo.

The determination of 27 elements was analyzed in the laboratory of the Institute of Chemistry, Faculty of Mathematical and Natural Sciences, University of Ss. Cyril and Methodius, North Macedonia, applying the ICP-AES technique – (Double Induction Plasma Atomic Emission Spectrometer, Varian, model 715-ES, Palo Alto, CA, USA), the concentrations of the following 20 elements were determined: Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Sr and Zn. While the State Phytosanitary Laboratory of North Macedonia has applied the ICP-MS technique - (Double

Induction Plasma Mass Spectrometry, Plasma Quant ICP-MS, Analytic Jena, Jena, Germany) for the determination of Ag, As, Cd, Co, Hg, Li, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Ti and Tl.

The assessment of environmental pollution with chemical elements was done by performing statistical analyzes from the software package Staistika 13 (StatSoft, Inc., Tulsa, OK, USA), where the basic statistical parameters were calculated (mean, mean (after Box-Cox transformation), median, minimum, maximum, 10th percentile, 90th percentile, standard deviation, standard deviation (standard error), coefficient of variation, skewness, kurtosis, skewness (after Box-Cox transformation), kurtosis (after Box-Cox transformation), etc.. Then, to observe the connection between elements and components (honey, pollen, and) Pearson correlation was performed, while group analysis (CA-cluster analysis) and factor analysis (FA-factor analysis) were performed to discover groups of elements of natural origin or anthropogenic. The concentration levels of the analyzed elements are also presented in a visualized form through spatial distribution maps and graphs according to regions and geological formations, applying the software packages: QGIS and Surfer 17 (Golden Software, Inc., Golden, CO, USA).

The results obtained in the honey, pollen and soil samples were first compared with the relevant standards, then with the countries of the region and the world, while in the last part of this research, for some heavy metals, the correlation between the elements in the soil in two-layers (0-5 and 20-30 cm), pollen and honey as a bioindicator and study objective, to draw the most accurate conclusions about the origin of heavy metals. Also, comparisons were made for the same elements in different areas of the country, in the areas which are considered potentially polluted, such as the region of Mitrovica and that of Pristina, and those potentially clean, such as; mountainous areas and other areas less affected by the anthropogenic factor.

The data of this research show that the concentration levels of the elements in the soil samples were usually higher compared to the pollen and honey samples. This is a result of the geological composition of the soil, or atmospheric deposits. After applying the group and factorial analysis, the associations of the elements according to natural and anthropogenic origin were revealed. Three groups of elements have been found in honey, and only one is more anthropogenic in nature F1 (Mo, Pb, Sb, Se, Ti, Tl), this group appears in the northern part of Kosovo, as a result of pollution coming from the metallurgical industry (extraction and processing of lead and zinc)

and the ash deposit found in the city of Mitrovica. Through this analysis, three groups of elements were also detected in the pollen samples, where two turned out to be of natural origin and only one of anthropogenic origin F2 (Sb-As-Pb-Tl-Sn-Cd), which appears in the southeastern and central part of the country as a result of pollution from industry, landfills, road traffic, the geochemical composition of the soil, the accumulated plant species and the agricultural processes that take place in those areas. The results obtained from the soil samples were also analyzed by group and factorial analysis and, unlike honey and pollen, four groups of elements were detected here. Three are of natural origin, while only F4 (Pb and Zn) is of anthropogenic origin, its distribution is in the region of Mitrovica as a result of industrial processes and landfills that are in that part.

Key words: Honey, pollen, soil, pollution, macro and microelements, ICP-AES, ICP-MS, Republic of Kosovo.

Përmbajtja

1. HYRJE	18
1.1. ELEMENTET KIMIKE DHE PËRHAPJA E TYRE NË NATYRË	23
1.2. Monitorimi i mjedisit përmes bioindikatorëve	24
1.3. Hulumtimi i makroelementeve dhe elementeve në gjurmë në mjaltë, polen dhe tokë	30
1.3.1. Mjalti	33
1.3.2. Poleni	35
1.3.3. Dheu	36
2.0. PJESA EKSPERIMENTALE	40
2.1. Zona e Studimit	41
2.1.2. Burimet e mundëshme të ndotjes në Republikën e Kosovës	44
2.2. MATERIALI DHE METODAT	45
2.2.1. Mbledhja, trajtimi dhe zberthimi i mostrave të mjaltit, polenit dhe dheut	45
2.2.2. Mjalti	45
2.2.3. Poleni	47
2.2.4. Dheu	51
2.2.5. Anziza kimike (Instrumentet)	54
2.2.6. Kimikatet e përdorura	55
2.3. Përpunimi statistikor i të dhënave	56
3.0. REZULTATET DHE DISKUTIMI	57
3.1. Mjalti	57
3.1.2. Analiza e korrelacionit	62
3.1.3. Analiza në grupe e elementeve (Cluster Analysis)	64
3.1.4. Analiza faktoriale	65
3.2. Poleni	69
3.2.1. Analiza e Korrelacionit	73

3.2.2. Analiza Faktoriale (factor analysis)	76
3.2.2. Analiza grupore (Cluster Analysis)	77
3.3. Dheu	81
3.3.1. Analiza e korrelacionit.....	94
3.3.2. Analiza faktoriale (factor analysis).....	97
3.3.3. Analiza grupore (cluster analysis)	98
4.0. KRAHASIMI I REZULTATEVE MJLATË, POLEN, TOKË	104
4.1. Krahasimi i korrelacionit të të dhënave të përbashkëta mjaltë, polen dhe tokë	104
5.0. PËRFUNDIME	108
6.0. REFERENCAT	111
<i>Shtojcë 1.</i>	128
<i>Shtojcë 2.</i>	129
<i>Shtojcë 3.</i>	132
<i>Shtojcë 4.</i>	Error! Bookmark not defined.

Lista e shkurtesave

* - Significant (domethënes)	Md - mediana
*NS – Nonsignificant (jodomethënes)	Min - minimum,
A - Skewness	Ng-Pg - Neo-paleogjen
A _{BC} - Skewness (Box-Cox)	NOQ – Ndotësit organik të qëndrushëm
Box-Cox – Metodë e transformimit të të dhënave	OBSH - Organizata Botërore e Shëndetësis
Com – Communaliti	p.a. – pastërti analitike
CV – Koeficienti i variancës,	P ₁₀ - 10 percentilia,
CXS - Codex Alimentarius	P ₉₀ - 90 percentilia,
D(link)/D(max) – Dendrogram (link/maksimal)	PBDE - Eter difenil polibromuar
DDT – Dichlorodiphenyltrichloroethane	PCB - Bifenilet e polikloruara
E – Kurtosis	PFOS - Perfluorooctanesulfonate
E _{BC} - Kurtosis (Box-Cox)	PM 10 dhe PM 2.5 - Particulate matter
EU – European Union	Prp.Tol – total amount of the explained system variance
Expl.var – particular component variance	Pt - Protozoik
F – Raporti	PTFE - Polytetrafluoroethylene
F1, F2, F3, F4 – Faktorët e analizës	Pz - Peleozoik
FAO - Food and Agricultural Organisation	QGIS - Geographic Information System
FO – ratio of the concentrations topsoil/subsoil	S – Devijimi standard
ICP-AES – Metoda e induksionit të plazmës së çiftëzuar e kombinuar me spektroskopinë e emisionit atomik	SS – Sub Soil
ICP-MS – Metoda e induksionit të plazmës së çiftëzuar e kombinuar me masë spektroskopinë	S _x - Devijimi standard error
ISO - International Organization for Standardization	TS - Top Soil
MAD— devijimi absolut i medianes (median absolute deviation)	UA – Udhëzim Administrativ
Max - maximum	USA – United States of America
	Var – Varianca
	WHO - World Health Organisation
	X mesatraja,
	X _{BC} mesatraja (Box-Cox)

Lista e tabelave

Tabela 1. Llojet e ndotësve kimik inorganik dhe burimet e tyre [34].....	21
Tabela 2. Elementet kimike të gjetura në mjaltë [95].	34
Tabela 3. Përmbajtja e polenit.....	36
Tabela 4. Përmbajtja mesatare e elementeve në tokë dhe në litosferë [48].....	37
Tabela 5. Kufijtë e mëposhtëm të detektimit më ICP-MS	54
Tabela 6. Parametrat statistikor themelorë të matjeve, në (n=99) mostrat e mjaltës. Vlerat e Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sr, Ti dhe Zn janë shprehur në mg/kg; Ag, As, Cd, Co, Hg, Li, Mo, Sb, Se, Sn dhe Tl në µg/kg.....	59
Tabela 7. Krahasimi i rezultateve të mjaltës në (mg/kg), të marra nga hulumtimi aktual, me katër shtete të ndryshme.....	61
Tabela 8. Matrica e koeficientve të korrelacionit Pearson (r) mes përmbajtjes së elementeve në mjaltin e Kosovës (n = 99, 27 elementet me shpërndarje natyrore dhe antropogjene)	63
Tabela 9. Matrica e ngarkimeve (vlerave) të faktorëve dominant (analizës faktoriale) të rrotollimit.	65
Tabela 10. Parametrat statistikor themelor të matjeve, në mostrat e polenit (n=67). Vlerat e Ca, K, dhe P janë shprehur në %; Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sr, Ti dhe Zn në mg/kg; Ag, As, Cd, Hg, Sb, Se, Sn dhe Tl në µg/kg.....	71
Tabela 11. Krahasimi i rezultateve të polenit (mg/kg) nga hulumtimi aktual, me tetë vende të ndryshme.	73
Tabela 12. Matrica e koeficientve të korrelacionit Pearson (r) mes përmbajtjes së elementeve në polenin e Kosovës (n = 67, 27 elementet me shpërndarje natyrore dhe antropogjene)	75
Tabela 13. Matrica e ngarkimeve (vlerave) të faktorëve dominant (analizës faktoriale) të rrotollimit.	76
Tabela 14. Përmbajtja mesatare e elementeve në mostrat e shtresës sipërfaqësore (TS) dhe nëntokësore (SS)	81
Tabela 15. Parametrat statistikor themelor të matjeve, në mostrat sipërfaqësore (TS) dhe nëntokësore (SS) (n=99+99). Vlerat për elementet; Al, Ca, Fe, K, Mg dhe Na janë shprehur në %; As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mn, Ni, P, Pb, Sr, V dhe Zn në mg/kg.....	82
Tabela 16. Krahasimi i vlerës mediane, minimale dhe maksimale për përmbajtjen e elementeve në tokë nga hulumtimi aktual, me ato të Kosovës 2011, Shqipëris, Maqedoni e Veriut dhe Evropa.....	84
Tabela 17. Vlerat kufizuese të ndotës së tokës [208]*	85
Tabela 18. Matrica e koeficientëve të korrelacionit (n=99+99).....	96
Tabela 19. Matrica e ngarkimeve (vlerave) të faktorëve dominant (analizës faktoriale) të rrotollimit.	97

Tabela 20. Korrelimi i elementeve në mes të komponenteve	106
Tabela 21. Pëqendrimit e As, Cd, Pb dhe Zn në katër komponentet.....	106
Tabela 22. Krahasimi i korrelimit midis elementëve në mostrat e mjaltit, polenit dhe tokës	128
Tabela 23. Vendmostrimet, lloji i mostres dhe përshkrimi botanik.	129
Tabela 24. Rezultatet për mjaltë, polen dhe tokë (0-5 dhe 20-30 cm)	132

Lista e figurave

Figura 1. Skema e përgjithshme e biomonitorimit të metaleve të rënda [65].	27
Figura 2. Ilustrimi i termave reaksion, akumulim dhe treguesi efekt/ndikim [70].	28
Figura 3. Diagrami i shpërndarjes së substancave ndotëse në ambient. Zona me ngjyrë hiri tregon sektorët ambiental të vizituar nga bletët [85].	31
Figura 4. Vendndodhja e rajonit të hulumtuar	42
Figura 5. Harta sipas përdorimit të tokës dhe gjeologjisë së rajonit të hulumtuar.	44
Figura 6. Foto nga terreni gjatë grumbullimit dhe ruajtjes së mostrave të mjaltit	46
Figura 7. Harta e shpërndarjes së mostrave të mjaltit	47
Figura 8. Mbledhja dhe trajtimi i mostrave të polenit.....	48
Figura 9. Harta e shpërndarjes së mostrave të polenit	49
Figura 10. Laboratori i kimisë analitike, Zbërthimi i mostrave të mjaltit dhe polenit me Mikrovalë-Analitic Jena.....	50
Figura 11. Harta e shpërndarjes së mostrave të dheut.....	51
Figura 12. Foto nga terreni gjatë mbledhjes së mostrave të dheut, trajtimi dhe zbërtimi i tyre	54
Figura 13. Aparatura ICP-AES	55
Figura 14. Dendrogrami i shpërndarjes së elementeve në mostrat e mjaltit	65
Figura 17. Shpërndarja hapësinore e faktorit F3 dhe shpërndarja sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike.....	69
Figura 18. Diagrami i analizës grupore për elementet e analizuara në mostrat e polenit.....	77
Figura 19. Shpërndarja hapësinore e faktorit F1 dhe shpërndarja sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike.....	78
Figura 20. Shpërndarja hapësinore e faktorit F2 dhe shpërndarja sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike.....	80

Figura 21. Shpërndarja hapësinore e faktorit F3 dhe shpërndarja sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike.....	80
Figura 22. Shpërndarja hapsinore e arsenit në mostrat e tokës, grafiku sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike.....	86
Figura 23. Shpërndarja hapsinore e bariumit në mostrat e tokës, grafiku sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike.....	87
Figura 24. Shpërndarja hapsinore e kadmiumit në mostrat e tokës, grafiku sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike.....	88
Figura 25. Shpërndarja hapsinore e kobaltit në mostrat e tokës, grafiku sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike.....	89
Figura 26. Shpërndarja hapsinore e kromit në mostrat e tokës, grafiku sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike.....	90
Figura 27. Shpërndarja hapsinore e bakrit në mostrat e tokës, grafiku sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike.....	91
Figura 28. Shpërndarja hapsinore e Nikelit në mostrat e tokës, grafiku sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike.....	92
Figura 29. Shpërndarja hapsinore e plumbit në mostrat e tokës, grafiku sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike.....	93
Figura 30. Shpërndarja hapsinore e zinkut në mostrat e tokës, grafiku sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike.....	94
Figura 31. Dendogrami i analizës grupore për elementet e analizuara në mostrat e dheut.....	98
Figura 32. Shpërndarja hapësinore e vlerave të faktorit 1 (Co, Cr, Fe, Mg dhe Ni) në mostrat e tokës, sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike	100
Figura 33. Shpërndarja hapësinore e vlerave të faktorit 2 (Ba, K, Na, V) në mostrat e tokës, sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike	101
Figura 34. Shpërndarja hapësinore e vlerave të faktorit 3 (Al, Ca, Sr) në mostrat e tokës, sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike	102
Figura 35. Shpërndarja hapësinore e vlerave të faktorit 4 (Pb, Zn) në mostrat e tokës, sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike.....	104

PJESA TEORIKE

1. HYRJE

Ndotja e mjedisit paraqitet atëherë kur në të futen substanca të cilat shkaktojnë ndryshime të pafavorshme. Ndotësit, përbërësit e ndotjes, mund të jenë substanca kimike të liruara nga vullkanet, zjarret e pyjeve, erozioni, aktivitetet industriale, bujqësore ose ndotës që krijohen natyrshëm. Ndotja është një problem në rritje në të gjithë globin dhe si rezultat vërehen dëmtime të mjedisit si dhe rrezikim i shëndetit të njeriut. Është vërejtur se prezenca e metaleve të rënda në organizma të gjallë (bimë, kafshë dhe njerëz) shkakton dëmtime serioze [1–5]. Elementet ushqyese poashtu nëse janë në përqendrim të larta mund të shkaktojnë eutrofikimin e trupave ujore dhe probleme në organizma. Studimet mjedisore që kanë të bëjnë me ndotje janë me natyrë ndërdisiplinore dhe kërkojnë njohuri nga disiplina të ndryshme shkencore si: kimia, biologjia, ekologjia dhe ekotoksikologjia. Kimia e mjedisit është lëmia e cila përshkruan origjinën, transportin, reaksionet, efektet dhe formën e substancave kimike në hidrosferë, atmosferë, gjeosferë, biosferë dhe antroposferë. Biosfera shtrihet nga disa kilometra në atmosferë deri në sipërfaqen e tokës dhe deri në thellësi të deteve dhe oqeanve. Një pjesë e biosferës është rajoni i ndikuar drejtpërdrejt nga veprimtaria e njeriut, hapësira jetësore në Tokë që është nën ndikimin e njeriut ose antroposfera. Habitatet dhe biocenozat tokësore janë të lidhura ngushtë mes vete dhe me ajrin nga shkëmbimet e vazhdueshme të lëndës në faza të ngurta, të lëngëta dhe të gazëta [6]. Cikli biogjeokimik është mënyra më e mirë e lidhjes së këtyre sferave dhe kjo më së miri tregohet me anë të elementeve esenciale ushqyese.

Ndotja e mjedisit është një nga sfidat kryesore në shoqërinë moderne andaj hulumtimi, monitorimi dhe vlerësimi i ndotësve është shumë i rëndësishëm, e në veçanti evitimi, largimi, ose shkatërrimi i tyre, si dhe rehabilitimi i zonave të ndotura. Një nga shkaqet më të rëndësishme të ndotjes është shkalla e lartë e përdorimit të energjisë me natyrë fosile, modernizimi dhe rritja e madhe e popullsisë. Ndotja dhe rishpërndarja e metaleve toksike, metaloideve, radionuklideve në mjedis, si dhe futja e një numri të madh të ndotësve organik kërkon që gjithnjë e më shumë të ngriten standardet e zbulimit dhe trajtimit të këtyre ndotësve. Efektet e dëmshme të ndotësve organik dhe inorganik në ekosisteme dhe në shëndetin e njeriut janë të njohura [7,8] dhe shumë shpenzime u kushtohen metodave të trajtimit industrial, për të parandaluar ose kufizuar

shkarkimet si p.sh. përdoren membranat dhe metodat të ndryshme si precipitimi, koagulimi, filtrimi, sedimentimi, etj, në mjedis të këtyre ndotësve [9].

Aktivitetet antropogjene kanë rezultuar në shumë probleme mjedisore si ndotja e ajrit, shiu acidik, humbja e ozonit stratosferik, ngrohja globale, ndryshimet globale të klimës, dhe prishja e cikleve natyrore biogjeokimike [10–12]. Këto probleme kanë pasoja të mëdha për jetën në tokë, mjedisin biodiversitetin, ekosistemin dhe shëndetin e njeriut. Kështu, njerëzit janë bërë një forcë gjeofizike dhe kanë një ndikim të rëndësishëm në planet [13]. Direktivat e Bashkimit Europian (Directive 2008/50/EC) për mbrojtjen e mjedisit dhe Organizata Botërore e Shëndetësisë për mbrojtjen e shëndetit të njeriut (OBSH), janë të fokusuar në mbrojtjen e shëndetit të njeriut dhe ekosistemeve nga ndikimet negative të ndotësve inorganik dhe organik. Poashtu rekomandojnë që përveç matjeve të detyrueshme të përqendrimeve të ndotësve në atmosferë, të bëhen monitorime përmes përdorimit të bioindikatorëve, të cilët pasqyrojnë ndikimet në ekosisteme dhe vlerësohen si modele rajonale [14].

Llojet e ndotësve – Ndotësit janë të llojeve të ndryshëm, ndërsa më të përhapurit dhe më të dëmshëm janë ata kimikë. Ndotësit kimik gjithashtu janë të llojeve të ndryshëm, por mund të klasifikohen në dy kategori kryesore: ndotës kimik organik dhe inorganik.

Ndotësit organik: Një numër i madh i aktiviteteve industriale, agrokimike dhe kimike shkaktojnë ndotjen e mjedisit për shkak të lirimit të vazhdueshëm të ndotësve toksik në ekositem. Por, midis të gjithë këtyre ndotësve, ndotësit organik të qëndrueshëm (NOQ-të) janë mjaftë shqetësues, sepse qëndrojnë për një kohë të gjatë në tokë, sediment, ajër, ujë, dhe përqendrohen në pjesë të ndryshme të zinxhirit ushqimor [15][16].

Me të kuptuar se si ndotësit organik të qëndrueshëm (NOQ) lëvizin përmes ekosistemit, dhe janë kërcënues serioz të mjedisit dhe shëndetit të njeriut është ngritur shqetësimi në nivel global [17]. Pjesa më e madhe e ndotësve organik të qëndrueshëm përfshinë kimikatet e përdorura në bujqësi, siç janë: pesticidet (dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT), aldrin, endrin, chlordane, toxaphene, etj) [18,19], pastaj ato industriale si bifenilet e polikloruara (PCB), eter difenil polibromuar (PBDE), perfluorooctanesulfonate (PFOS), heksaklorobenzen (HCB), ngjyrat e ndryshme, produktet farmaceutike, etj. [20–22], gjithashtu edhe nënproduktet e djegies si dioksinat dhe furanet [23,24]. NOQ-të mund të lëvizin nga një vend në tjetrin dhe të bioakumulohen në zinxhirin ushqimor, duke shkaktuar disa rreziqe shëndetësore dhe efekte mjedisore edhe nese ato ndodhen në përqendrime të ulëta [25,26].

NOQ-të janë kimikate me bazë karboni dhe me veti të ndryshme fiziko-kimike. Qëndrueshmëria e tyre në mjedis është e konsiderueshme dhe kërkon kohë të gjatë për t'u degraduar. Disa nga këta ndotës janë lipofil dhe kanë një tendencë të qëndrojnë në indet e pasura me yndyrë, janë shumë toksike dhe bioakumulimi i tyre në përqendrime të larta në indet e organizmave njihet si biozmadhim [27,28].

NOQ-të prishin ekuilibrin natyror, duke rrezikuar mbijetesën dhe shëndetin e të gjithë organizmave të gjallë. Ekspozimi direkt ose indirekt ndaj NOQ-ve jep mundësinë të infektohen të gjithë organizmat e gjallë si insektet, zogjtë dhe kafshët [29–31]. Këta ndotës shkaktojnë probleme të tilla si: kancer të jetës së egër, ndryshime në raportet seksuale, pjellori të dëmtuar dhe defekte të tjera fizike [32,33].

Ndotësit inorganik: Përveç substancave organike, komponimet inorganike dhe jone të metaleve të rënda gjithashtu ndotin ekosistemin. Këto komponime nuk janë lehtë të biodegradueshme dhe nuk mund të largohen shpejt nga mjedisi. Ndotësit inorganik mund të jenë acide të shumta minerale, komponime të ndryshme inorganike, metale të rënda, jone metalike, cianure, komplekse metalesh, komplekse organike të metaleve, etj [34–36].

Ndotja nga metalet e rënda dhe kimikate tjera inorganike është një kërcënim për mjedisin dhe shqetësim serioz për botën e gjallë në ekosistem [37]. Në përgjithësi, ndotësit inorganik përfshijnë arsenin, kadmiumin, plumbin, merkurin, kromin, kobaltin, taliumin, manganin, nikelin, aluminin, jonet nitrate, nitrite dhe fluorure, ndërsa metalet si zinku, bakri, seleni, kromi, kobalti, jodi, mangani, molibdeni, alumini dhe nikeli konsiderohen si elemente në gjurmë dhe janë të rëndësishëm për aktivitete biologjike dhe të nevojshme për shëndetin e njeriut, prandaj quhen elemente esenciale. Elementet esenciale janë të rëndësishme për organizmat e gjallë dhe i nevojiten trupit në përqendrime të ulëta. Këto elemente luajnë role të rëndësishme fiziologjike dhe biokimike në trup, pasi mund të jenë pjesë e bio-komponimeve të tilla si enzimat të cilat katalizojnë reaksionet biokimike në organizëm të gjallë p.sh. zinku, bakri dhe mangani janë gjetur në enzima, kobalti në vitamina, jodi dhe kobalti në hormone, bakri dhe hekuri në enzimat respiratore. Cd dhe Zn janë mikroelementë shumë të rëndësishëm për funksionin natyror të trupit të njeriut. Të dy marrin pjesë në formimin e strukturës së proteinave dhe enzimave dhe marrin pjesë në biosintezën e proteinave dhe metabolizëm qelizor. Mungesa e Zn mund të sjellë dëmtime në sistemin imunitar, periudha më të gjata të shërimit të plagëve, depresion, shikim të dëmtuar, çrregullime në shije dhe nuhatje [14,38].

Burimet e metaleve të rënda në mjedis: Burimet e metaleve të rënda në mjedis mund të jenë natyrore, gjeogjene, litogjene dhe antropogjene. Burimet natyrore ose gjeologjike të metaleve të rënda në mjedis përfshijnë erozionin e shkëmbinjve dhe tokave që përmbajnë metale, shpërthimet vullkanike dhe avullimi i metaleve nga ujërat sipërfaqësore në ujërat nëntokësore dhe në pjesë tjera të tokës [39,40]. Tendencat globale të industrializimit dhe urbanizimit në Tokë kanë çuar në një rritje të përqendrimit të metaleve të rënda në mjedis nga faktori antropogjen [1]. Burimet antropogjene të metaleve të rënda në mjedis përfshijnë aktivitetet minerare, industriale dhe bujqësore. Metalet e rënda lirohen nga minierat, proceset e nxjerrjes dhe shpërlarjes së elementeve të ndryshëm nga xehet e tyre përkatëse. Metalet e rënda të liruara në atmosferë nga minierat, shkretoret dhe proceset tjera industriale kthehen në tokë përmes deponimit të thatë dhe të njomë. Burimet industriale si rafineritë, termocentralet, stacionet bërthamore, plastika, tekstilet, industria e përpunimit të drurit gjithashtu janë përgjegjëse për ndotjen me metale të rënda [41,42]. Poashtu trafiku urban, shkarkimi i ujërave të ndotura të tilla si rrjedhjet industriale dhe ujërat e zeza shtëpiake shtojnë metale të rënda në mjedis, përdorimi i plehrave kimike në bujqësi dhe djegia e lëndëve djegëse fosile janë gjithashtu burime antropogjene të metaleve të rënda në mjedis [34,37,43].

Tabela 1. Llojet e ndotësve kimik inorganik dhe burimet e tyre [34].

Ndotsit inorganik	Shembuj	Burimi / aktivitet
Aciditeti, piritet, sulfuri	Miniera të hapura	Minierat, nxjerrje dhe përpunimi i thëngjillit
Të gjitha metalet dhe anionet e lidhura për to	Lagunat me ngjyra dhe pangjyra, të deponit të thella ose të hapura, mbetje	Metalet
Sulfure dhe Sulfate	Azbest, shkumës, argjilë porcelani, gips	Mineralet tjera
Flori, dioksid sulfuri, As, Cd, Cr, Cu, cianure, Pb, Hg, Ni, sulfate, Zn	Bateri, elektronikë, prodhim pigmentesh, elektrombjellje	Industri, punime të ndryshme kimike
Sulfuri, cianuret	Gazifikimi i thëngjillit	Punimet e gazit
Mbetjet metalike, skorjet/zgjyra e hekurit dhe çelikut	Furrat shpërthyes	Hekuri dhe çeliku
Pb, Zn, Cu, Hg, Cd, Ni, Aciditeti	Shkretoret e plumbit, zinkut dhe bakrit	Shkrirja dhe përpunimi i ngjyrave
Komponimet e Plumbit	Prodhimi i naftës	Rafineritë e naftës

Hiri i karburantit, hiri fluturues, radionuklidet e ndryshme	Qymyr, gaz, central bërthamor	Gjenerimi i energjisë
Aciditeti, azbesti, Pb, Ni, Cd	Bateritë, veturat, pajisje shtëpiake	Riciklimi
Metalet, fosfori, Kromi	Procese të ndryshme	Trajtimi i ujërave të zeza
Të ndryshme, lëndë djegëse	Municione, kimikate kundër korrozionit, konservues	Fabrikë lëkurësh, baza ushtarake baza ajrore, marina
Aciditeti, baziciteti, komponimet kundër ndotjes, mbetjet metalike	Shkarikimet industriale, sedimente, mbetje të ndryshme	Aeroportet, kanalet, rrugët ujore, portet
Mbetjet metalike, azbestet	Hekurudhat, pullazet, muret e oborreve	Hekurudhat
Pb, Cd, Zn	Kufijtë, rezervat qendrore, zonat e rrjedhjes	Rrugët
Zn, Cu	Tubacionet e naftës, kabllot dhe shtyllat, nënstacionet, transformatorët	Tubacionet, rrjeti i furnizimit me energji elektrike
Pb	Ngjyrat, pesticidet, duhani, emisionet e automjeteve, mineralogjia, djegia e qymyrit	Deponia e naftës

Studimet mjedisore në aspekte të ndryshme të metaleve të rënda dhe metaloideve janë me natyrë ndërdisiplinore dhe kërkojnë njohuri mbi kimin e mjedisit, ekotoksikologjinë dhe ekologjinë. Analiza e ksenobiotikëve si metalet e rënda toksike në zinxhirin ushqimor është një sferë e rëndësishme studimore dhe ka rëndësi mjedisore, ekologjike dhe ekonomike. Termi metal i rëndë i referohet çdo elementi kimik metalik që ka një dendësi më të madhe se 5 g/cm^3 dhe shfaqë veti toksike ose helmuese në përqëndrime të ulëta [44]. Metale të rënda janë: merkuri (Hg), kadmiumi (Cd), arseni (As) (metaloide), kromi (Cr), taliumi (Tl) dhe plumbi (Pb) dhe janë të rrezikshëm sepse kanë tendencë akumulimi. *Procesi i akumulimit nënkupton rritjen e përqëndrimit të një substance kimike në organizmat biologjik, në krahasim me përqëndrimet fillestare të substancës kimike për shkak të akumulimit në mjedis me kalimin e kohës.* Të dhënat e biokumulimit të metaleve të rënda toksike në ekosistem mund të përdoren për vlerësimin e rrezikut shëndetësor për popullatën njerëzore, gjithashtu edhe për gjithë botën e gjallë [37]. Termi 'bioakumulim' përdoret në dy mënyra; a) për të përshkruar një proces dinamik të marrjes pasive ose aktive të ndonjë ndotësi; b) në kuptim statik, që do të thotë një përqëndrim aktualisht i lartë si rezultat i proceseve të mëparshme të akumulimit [45].

1.1. ELEMENTET KIMIKE DHE PËRHAPJA E TYRE NË NATYRË

Elementët kimike gjenden kudo në natyrë dhe ato janë njësitë ndërtuese të gjithçkaje, botës së gjallë dhe jo të gjallë. Çdo element kimik ka rolin e tij të pazëvendësueshëm në ekzistencën e natyrës dhe funksionimit normal të saj [46,47].

Pasqyrë e shkurtër e shpërndarjës së elementeve kimike në tokë, ujë dhe ajër - Korja dhe sipërfaqja e tokës mund të konsiderohet si një rezervuar natyror për të gjithë elementët kimikë të biosferës. Më shumë se 99% e masës totale të korës së tokës nga gjithësej 88 elementë që ndodhin natyrshëm formohet vetëm nga 8 elemente; 46.4% oksigjen, 28.15% silic, 8.23% alumin, 5.63% hekur, 4.15% kalcium, 2.36% natrium, 2.33% magnez dhe 2.09% kalium, në përbërje pjesëmarrje në masë. Oksigjeni është i vetmi jo-metal në mesin e 8 elementeve më të shpeshta në koren e tokës. Ndërsa 80 elementët e mbetur të sistemit periodik të elementeve përfaqësojnë më pak se 1% të përbërjes. Pjesa minerale e tokës është një përzierje e grimcave me madhësi të ndryshme, e karakterizuar nga përbërje të caktuara petrografike, mineralogjike dhe kimike [48–51].

Ajri si mbështjells i gaztë i tokës (atmosferë), është përzierje e gazrave që përmbajnë azot, oksigjen, ujë, argon dhe dioksid karboni si përbërësit kryesorë. Kurse neoni, heliumi, metani, kriptoni, monoksidi i karbonit, dioksidi i squfurit, amoniaku, hidrogjeni, oksidet e azotit, formaldehidi, ksenoni, ozoni, sulfuri i hidrogjenit, jodi dhe përbërësit e tjerë janë të pranishëm në sasi të papërfillshme. Uji mund të gjendet si fazë e lëngët, ashtu edhe e ngurtë. Përveç përbërësve të gaztë, atmosfera gjithashtu përmban substanca të lëngëta dhe të ngurta, të përfaqësuara nga grimca pluhuri, pika dhe kristale të vogla kripërash. Shtresat e sipërme të atmosferës përmbajnë gjithashtu jone me ngarkesë pozitive dhe negative (anione dhe katione). Fenomenet fizike dhe proceset që ndodhin në atmosferë, transformimi kimik dhe përhapja e përbërësve ndotës ndikojnë në përbërjen kimike dhe karakteristikat e atmosferës [52].

Uji është një përbërje kimike molekulat e së cilës përmbajnë secila nga dy atome hidrogjeni dhe një atom oksigjeni. Kurse përbërësit thelbësorë inorganik të ujërave natyrore janë kationet kryesore si: kalciumi, magnezi, natriumi dhe kaliumi, poashtu anionet si karbonatet, sulfatet, kloruret dhe nitratet. Sidoqoftë, në ujërat e mineralizuara, sasia e natriumit mbizotëron mbi kalciumin, sulfati dhe kloruret mbi karbonatet. Një veti e rëndësishme e ujit është aftësia e tij për të shpërndarë substancat. Arsyetja themelore për aftësinë e treguar të tretjes dhe jonizimit të ujit është karakteri i tij dipolar dhe konstanta e lartë dielektrike [53].

Bimësia si rezervuar potencial i polenit - Pjesa kryesore e peshës së freskët të organeve të gjalla të bimëve të shumicës së bimëve, d.m.th ato që shfaqin një metabolizëm aktiv, përbëhet mesatarisht nga 85-90% ujë. Substanca e thatë e trupit të bimës përbëhet kryesisht nga elementët e mëposhtëm: karboni (44.5%), oksigjeni (42.5%), hidrogjeni (6.5%), azoti (2.5%), fosfori (0.2%), sulfuri (0,3%) dhe metalet alkaline dhe alkalino tokësore kalium (1,9%), kalcium (1,0%) dhe magnez (0,2%). Përveç këtyre, ka edhe të ashtuquajtura mikroelemente që ndodhen në organizmin bimor në përqendrim më të ulët dhe janë esenciale për shumicën e bimëve. Këto elemente janë klori (2000 mg/kg substancë e thatë), silici (1000 mg/kg), mangani (200 mg/kg), natriumi (150 mg/kg), hekuri (150 mg/kg), zinku (50 mg/kg), bori (40 mg/kg), bakër (10 mg/kg), krom (1.5 mg/kg), molibden (0.5 mg/kg) dhe kobalt (0.2 mg/kg) [54–58]. Si makro, ashtu edhe mikroelementet janë lëndë ushqyese bimore jetike për rritjen dhe zhvillimin normal të bimës dhe funksioni i tyre nuk mund të zëvendësohet me ndonjë element tjetër. Për këtë arsye makro dhe mikroelementet njihen gjithashtu si makro dhe mikronutrientë [59].

1.2. Monitorimi i mjedisit përmes bioindikatorëve

Monitorimi i makro dhe mikroelementeve në mjedis bëhet për të marrë një informacion të besueshëm që dokumenton cilësinë e atij ekosistemi si pjesë e një sistemi të menaxhimit të mjedisit, si në sektorin publik ashtu edhe në atë privat. Monitorimi mjedisor është një sistem që siguron të dhëna mbi analizimin, vlerësimin dhe parashikimin e ndryshimeve mjedisore, krijuar me qëllim të pasqyrimin të ndikimit të faktorit antropogjen apo natyror të këtyre ndryshimeve. Sistemi monitorimit të mjedisit, nënkupton grumbullimin, sistemimin dhe analizimin e të dhënave (informatave) mbi gjendjen e mjedisit, arsyet e ndryshimeve të vërejtura, burimet dhe faktorët e mundshëm që ndikojnë në ndryshimet e mjedisit në tërësi. Kështu, monitorimi mjedisor mund të përshkruhet si skenari i ekspozitës, i bazuar në marrjen e mostrave dhe analizave sistematike të dhënave të atij ekosistemi për të vlerësuar kushtet mjedisore (*monitorimi nënkupton matje të përsëritura që kryhen në kohë dhe në hapësirë të caktuar, duke zgjedhur në mënyrë të përshtatshme stacionet, kohën dhe shpeshtësinë (frekuencën) e marrjes së mostrave (ose të matjeve të drejtperdrejta)*). Një informacion i tillë ofron bazën për vendimmarrje dhe zhvillimin e strategjive të menaxhimit të mjedisit, pra objektivat e monitorimit janë marrja e informacionit të qëndrueshëm që do të shërbejë si bazë për masat dhe vendimet

politike. Në përputhje me përkufizimet e mësipërme vlerësimet e monitorimit mjedisor përfshijnë disa fusha kryesore të veprimtarisë [60–62] siç janë:

- vlerësimi i gjendjes aktuale të mjedisit, pasojat e ndotjes në njerëzit dhe në mjediset jetësore
- monitorimin e faktorëve që ndikojnë në gjendjen e mjedisit;
- zbulimin e çështjeve të reja mjedisore dhe përcaktimin e progresit të bërë për të arritur qëllimet mjedisore.
- parashikimi i gjendjes së mjedisit dhe vlerësimi i gjendjes së parashikuar;

Për hartimin e planit të monitorimit e rëndësishme është radhitja e objektivave të monitorimit, sepse nga to varen parametra mjaftë të rëndësishëm të monitorimit, si: metoda e mbledhjes dhe trajtimit të mostrave (duke specifikuar vendmostrimin, kordinatat, llojin dhe sasinë e mostrave dhe pajisjet e marrjes së mostrave) si dhe teknikat analitike që përdoren për analizimin e mostrave. Gjithashtu, hulumtimi përfshin krijimin e një programi softwerik dhe hardwerik për monitorimin e mjedisit, dhe një format për raportimin e rezultateve. Dallohen dy tipe kryesore për monitorimin e mjedisit: monitorimi i burimeve të ndotjes (duke përdorur modele dhe informacione mbi emetimet nga disa prej burimeve kryesore të ndotjes) dhe monitorimi i cilësisë së mjedisit apo një ekosistemi specifik (duke e argumentuar nga analizimet aktuale) [63]. Këta dy tipa të monitorimit nuk dallojnë vetëm nga objektivat, por edhe nga metodat e matjeve analitike që përdoren në secilin prej tyre. Zakonisht, asnjëra nga këto dy mënyra veçmas nuk jep të gjitha të dhënat e nevojshme për të zgjidhur një problem mjedisor, andaj shpeshherë kërkohet kombinimi i tyre.

Metodat e monitorimit ndahen në dy grupe kryesore: Monitorimi rutinor dhe monitorimi emergjent. Programet rutinore të monitorimit synojnë të sigurojnë informacion mbi nivelin e përgjithshëm të këtyre elementeve të marrë nga popullata në përgjithësi, ndërsa në kushte emergjente, monitorimi i mjedisit është burimi më informues i të dhënave. Matjet e nivelit të ndotjes kërkohen për vlerësime të shpejta të situatës për të informuar ata që janë përgjegjës për kontrollimin e emergjencës në mënyrë që të merren masat urgjente. Monitorimi në situata emergjente është gjithashtu një mjet i vlefshëm dhe themelor për të verifikuar efektivitetin e veprimeve të ndërmarra, për shembull, evakuimin, mbylljen e zonave, përdorimin e shenjave, ose ndalimin e konsumit të ushqimeve ose ujit nga zonat e përcaktuara [64].

Ekziston monitorimi aktiv dhe pasiv. Monitorimi *aktiv* përfshin ekspozimin e specieve të përcaktuara mirë nën kushte të kontrolluara, ndërsa Monitorimi *pasiv* i referohet analizës së specieve në mënyrë të pakontrolluar, në aspektin e konditave të evaluimit (*in-situ*) [65].

Hapat e një programi të monitorimit:



Përkufizimi i biomonitorimit; Disa përkufizime që janë zhvilluar dhe përdorur gjatë viteve të fundit, bëjnë dallimin e qartë midis bioindikimit dhe biomonitorimit duke përdorur qasjen cilësore/sasiore për substancat kimike në mjedis.

Termi bioindikator/biomonitor përdoret për t'iu referuar një organizmi, ose një pjese të tij, që përshkruan shfaqjen e ndotësve në bazë të simptomave specifike, efekteve, ndryshimeve morfologjike ose përqendrimeve të kemikalieve ndotëse në organizëm [66]. Ekziston një

ndryshim i konsiderueshëm në përdorimin e termave bioindikator dhe biomonitor: Një bioindikator është një organizëm (ose pjesë e një organizmi ose një komuniteti organizmesh) që përmban informacion mbi cilësinë e mjedisit (ose një pjese të mjedisit). Nga ana tjetër, një biomonitor është një organizëm (ose pjesë e një organizmi ose një bashkësie organizmesh) që përmban informacion mbi aspektet sasiore të cilësisë së mjedisit. Diferencimi i qartë midis bioindikimit dhe biomonitorimit duke përdorur qasjen cilësore/sasiore e bën atë të krahasueshëm me sistemet e matjes instrumentale [67]. Pra një biomonitor është gjithashtu një bioindikator, por një bioindikator nuk plotëson domosdoshmërisht kërkesat për një biomonitor. Prandaj, biomonitorimi, në kuptimin e përgjithshëm, mund të përkufizohet si përdorimi i organizmave dhe biomaterialeve për të marrë informacion mbi karakteristikat e caktuara të biosferës. **Me zgjedhjen e duhur të organizmave**, përparësia e përgjithshme e qasjes së biomonitorimit lidhet kryesisht me prezencën e përhershme dhe të zakonshme të organizmave në terren, **madje edhe në zona të largëta, lehtësinë e marrjes së mostrave dhe mungesën e ndonjë pajisje të nevojshme teknike të shtrenjtë** [68,69].

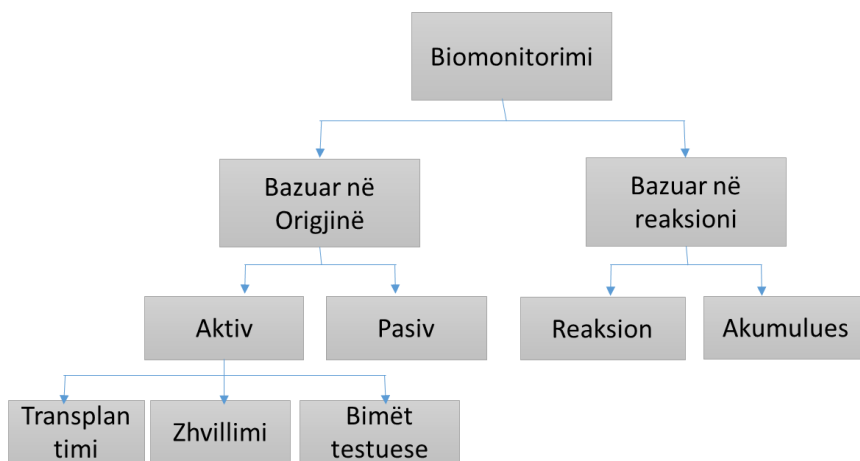


Figura 1. Skema e përgjithshme e biomonitorimit të metaleve të rënda [65].

Klasifikimi i biomonitorve; Organizmat mund të klasifikohen sipas mënyrës në të cilën shfaqet efekti:

- (1) Indikator i veprimit, të cilët kanë një reaksion të ndjeshëm ndaj ndotësve të ajrit dhe që përdoren veçanërisht në studimin e efekteve të ndotësve në përbërjen e specieve, dhe në funksionimin fiziologjik dhe ekologjik.
- (2) Indikatorët e akumulimit janë organizma që grumbullojnë lehtësisht një sërë elementesh/ndotësish nga mjedisi i tyre dhe prandaj përdoren veçanërisht kur monitorohet sasia e

ndotësve dhe shpërndarja e tyre [65,70,71]. Organizmat e përdorur si biomonitorë më tej mund të klasifikohen në bazë të origjinës së tyre në **biomonitorë pasiv**, të cilët ndodhen natyrshëm në zonën e studimit që monitorohet, dhe **biomonitorë aktiv** të cilët sillen në zonën e studimit nën kushte të kontrolluara për një periudhë të caktuar të kohës [63,72].

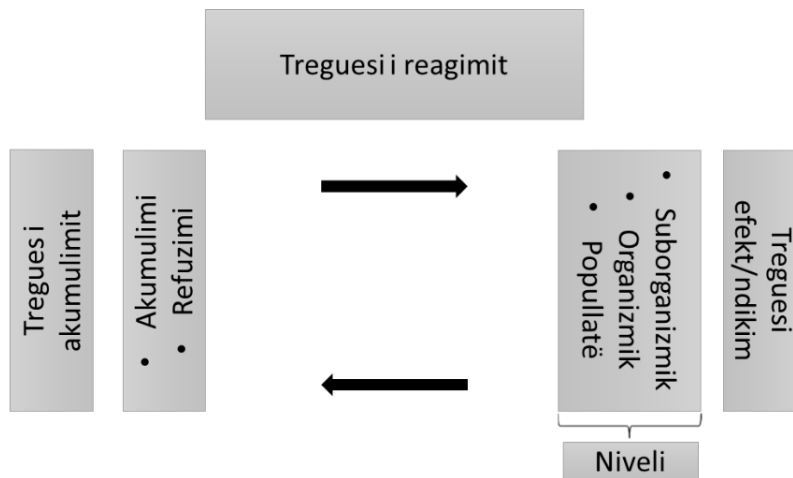


Figura 2. Ilustrimi i termave reaksion, akumulim dhe treguesi efekt/ndikim [70].

Biomonitorimi pasiv i referohet monitorimit ose analizës kimike të specieve autoktone. Në përgjithësi, metoda pasive e biomonitorimit ka një disavantazh të madh sepse të gjitha proceset dhe të gjitha burimet veprojnë në të njëjtën kohë dhe nuk ka asnjë mundësi për t'i ndarë ato dhe për të kërkuar një të veçantë [73,74]. Studimet tregojnë se disa nga faktorët fizik dhe kimik, siç janë ndryshimet natyrore në kushtet e makro dhe mikroklimës së ambientit, si aciditeti, temperatura, lagështia, drita dhe lartësia [75], ndikojnë dukshëm në akumulimin e elementeve në gjurmë, ose dukuritë elementare (ushqyese) të ambientit dhe bëjnë që biomonitorët të shfaqin sjellje të ndryshueshme.

Biomonitorimi aktiv përfshin ekspozimin e specieve/llojeve të përcaktuara mirë nën kushte të kontrolluara për organizmat që hulumtohen. Në procedurën e transplantimit/shpërnguljes, organizmat e përshtatshëm (myshqet dhe likenet) transplantohen/shpërngulen nga zonat e pa ndotura në zonat potencialisht të ndotura. Teknikat e transplantimit/shpërnguljes duket të jenë të dobishme, veçanërisht në nivele relativisht të larta ndotësish. Një avantazh i veçantë, krahasuar me përdorimin e specieve autoktone, është ai i kohës së ekspozimit të përcaktuar mirë, por riprodhueshmëria e kësaj teknike duket se nuk është shumë e kënaqshme për parametra të tillë si dendësiteti i ajrit dhe shkalla e depozitimit [73].

Parimet e monitorimit përmes bioakumulimit; Kuptimi i procesit të bioakumulimit është i rëndësishëm për disa arsye. Bioakumulimi në organizma mund të rrisë qëndrueshmërinë e kimikateve të caktuara në ekosistem në tërësi, pasi ato janë të fiksuara në indet e organizmave, në vend që të ekspozohen ndaj degradimit të drejtpërdrejtë fizik, kimik ose biokimik. Pastaj substancat e dëmshme të biokumuluar futen në zinxhirin ushqimor përmes organizmave bimor apo shtazor.

Biomonitorimi konsiderohet si metodë për të vlerësuar përqendrimet e elementeve në gjurmë në organizmat biomonitorues. Ky proces nënkupton që biomonitorimi duhet të përqendrojë elementin me interes dhe të pasqyroj në mënyrë sasore kushtet e tij ambientale [76,77]. Kur studiojmë proceset e akumulimit do të ishte e nevojshme të bëjmë dallimin midis rrugëve përmes të cilave organizmat i marrin elementet apo përbërësit tjerë. Mekanizma të ndryshëm kontribuojnë në akumulimin e përgjithshëm (bioakumulim), në varësi të ndërveprimeve që lidhen me llojet midis treguesve/monitorëve dhe mjedisit të tyre biotik dhe abiotik [45]. Në përgjithësi, një tregues i mirë i akumulimit të ndotësve duhet të plotësoj disa kriterë:

1. Grumbulloj ndotës nga ajri apo toka në të njëjtën mënyrë dhe në të njëjtën shkallë në kushte të ndryshme.
2. Metodatat e kampionimit dhe protokollin për përgatitjen e mostrës për kryerjen e matjeve duhet të jetë i thjeshtë dhe i shpejtë dhe matjet duhet të japin informacion në lidhje me nivelin e akumulimit të ndotësit.
3. Duhet të tregojë gjithashtu kufijtë e rrezikut të shkaktuar nga rritja e niveleve të ndotësve.
4. Llojet e organizmave të përdorura duhet të jenë mjaft të zakonshëm dhe të jenë në dispozicion për mbledhje gjatë gjithë vitit në të njëjtën zonë.
5. Përdorimi i tij duhet të bazohet në metodat standarde të marrjes së mostrave dhe analizave.
6. Biomonitorimi duhet të pasqyrojë ndryshimin e përqendrimit të elementeve si rezultat i ekspozimit të integruar për një periudhë të kohës.
7. Për të përcaktuar gjendjen e ekosistemit në lidhje me ndotësin në studim, duhet të dihet edhe gjendja e ekosistemit në zonën e studimit.

Pra monitorët e përshtatshëm janë ata të cilët i plotësojnë kushtet e lartëcekura, e bëjnë të mundur monitorimin e vazhdueshëm dhe retrospektiv të ndotjes dhe me kosto relativisht të ulët.

Kur qëllimi është informacioni në kohë mbi përqëndrimin e makro dhe mikroelementëve në zona specifike, përdorimi i monitorëve të tillë është i preferuar. Hulumtimet dhe argumentimet shkencore ndihmojnë në përzgjedhjen e biomonitorëve përshtatshëm për monitorim. Një ndër arsytet më të rëndësishme është shpërndarja e llojeve të cilët lejojnë një monitorim afatgjatë, duke përfshirë krahasimet hapësinore (nëpër vëndmostrime të ndryshme) dhe në periudha të ndryshme kohore [77–80].

1.3. Hulumtimi i makroelementeve dhe elementeve në gjurmë në mjaltë, polen dhe tokë

Bletët mjaltore dhe produktet e tyre si bioindikator

Vetë ekzistenca e bletëve mjaltore (*Apis mellifera*) varet drejtpërdrejt nga cilësia e mjedisit. Ky insekt dhe produktet e tij, konsiderohet si një bioindikator i mirë për shkak të veçorive të tij morfologjike, të cilat bëjnë të mundur monitorimin e ndotjes brenda një zone prej disa kilometrash katrorë për rreth koshereve. Bletët mjaltore janë insekte shoqërore dhe formojnë koloni. Ato kalojnë një cikël specifik jetësor gjatë vitit, të ndarë në dy periudha kryesore. Një periudhë e punës intensive fillon me fluturimin e parë pranveror nga muajt shkurt-mars, kur temperatura arrin 12-15 °C dhe përfundon me fluturimin e fundit në sezonin e vjeshtës para dimrit [81]. Bleta është organizëm shumë i përhapur, me kërkesa modeste ushqimore dhe lehtë shumëzohet (shtohet). Trupi i bletës është i mbuluar me qime, të cilat e bëjnë atë të përshtatshme për të mbajtur materialet dhe substancat që vijnë në kontakt me të. Ajo është e ndjeshme ndaj shumë produkteve që përdoren për mbrojtjen e bimëve, duke zbuluar kur ato janë shpërndarë në mënyrë të pa kontrolluar në mjedis (p.sh gjatë lulëzimit, në prezencë të erës, etj). Si rezultat i shkallës shumë të lartë të riprodhimit dhe jetëgjatësisë mesatare relativisht të shkurtër, kolonitë i nënshtrohen riprodhimit të shpejtë dhe të vazhdueshëm. Lëvizshmëria e saj e madhe dhe fluturimi në hapësira të gjëra lejon që të monitorohen zona të caktuara. Bletët vazhdimisht janë të ekspozuara ndaj veprimit të ndotësve të pranishëm në afërsi të koshereve nga pranvera në vjeshtë, në një zonë që mund të jetë deri në 7 km². Nëse supozohet se ndonjë zgjua përfshin të paktën 1000 bletë punëtore dhe se secila prej tyre viziton 1000 lule në ditë, mjalti i prodhuar çdo ditë mund të konsiderohet rezultat i të paktën 1.000.000 ndërveprimeve [82–84]. Gjatë mbledhjes së ushqimit, të gjithë sektorët e mjedisit (toka, bimësia, uji, ajri) janë prekur nga bletët dhe në fund, një gamë e gjerë materialesh është sjellë në koshere (nektar, polen, mjalti i

insekteve, propolis dhe ujë) dhe ato ruhen sipas kritereve të verifikueshme, gjithashtu ksenobiotikët ngjiten në trupat e bletëve dhe hyjnë në to me ajrin që marrin. Prandaj bleta është mjet efikas i hulumtimit të ndotjes në shumë studime mjedisore [85–87].

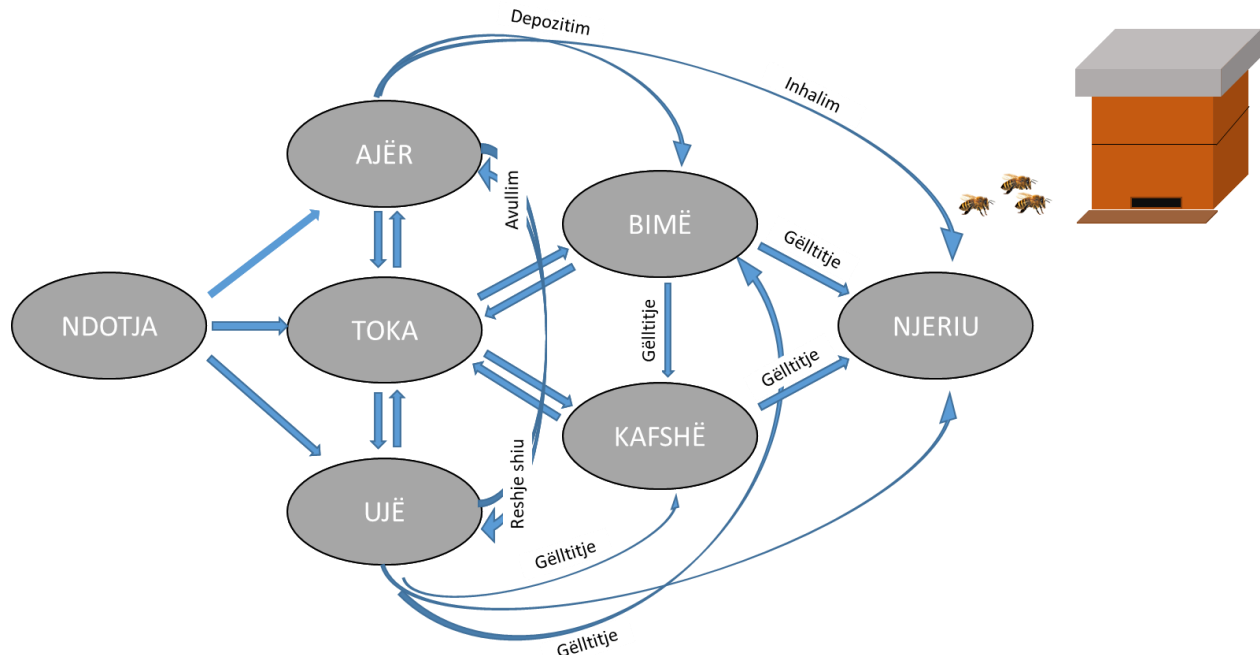


Figura 3. Diagrami i shpërndarjes së substancave ndotëse në ambient. Zona me ngjyrë hiri tregon sektorët ambiental të vizituar nga bletët [85].

Bletët e mjaltit tregojnë dëmtimin nga substancat kimike të mjedisit ku ata jetojnë përmes dy sinjaleve: vdekshmërisë së lartë (e shkaktuar kryesisht nga mbetjet e pesticideve) dhe substancat e mbetjeve të pranishme në trupat e tyre ose në produktet e koshereve (pesticide dhe ndotës të tjerë si metalet e rënda dhe radionuklidet) që mund të zbulohen me anë të analizave të përshtatshme laboratorike [85,88].

Një numër i mineraleve të ndryshme dhe metaleve të rënda në mjaltë varen kryesisht nga përbërja e tokës, si dhe llojet e ndryshme të bimëve me lule [89]. Për më tepër, metalet ndotëse shkarkohen në ajër, ujë dhe tokë përmes proceseve industriale dhe gjeologjike [90]. Nga pikëpamja ushqyese, mineralet ndodhen natyrshëm në substanca të ndryshme kimike në biosferë (përfshirë të gjitha ushqimet) të gjetura pas degradimit të indeve bimore dhe shtazore [91]. Ato formohen nga proceset gjeologjike [92] dhe janë esenciale për rregullimin e rrugëve metabolike në organizmin e gjallë [93]. Mineralet ndahen në tre grupe në bazë të kërkesave të trupit: (1) elementet kryesore, (2) elementet gjurmë dhe (3) elementet ultra-gjurmë. Elementet kryesore siç

janë natriumi (Na), kaliumi (K), kalciumi (Ca), magnezi (Mg), fosfori (P), squfuri (S), klori (Cl) duhet të jenë të pranishëm më shumë së > 50 mg/d (day), ndërsa elemente në gjurmë siç janë hekuri (Fe), jodi (I), fluori (F), zinku (Zn), seleni (Se), bakër (Cu), mangan (Mn), krom (Cr), molibden (Mo), kobalt (Co), nikeli (Ni) kërkohet të jenë në përqendrim më pak së < 50 mg/d tek qeniet njerëzore [91]. Kërkesat dietike të llogaritura për elementet ultra në gjurmë; alumini (Al), arseni (As), bariumi (Ba), bismuti (Bi), bor (B), brom (Br), kadmium (Cd), cezium (Cs), germanium (Ge), merkuri (Hg), litium (Li), plumb (Pb), rubidium (Rb), antimon (Sb), silic (Si), samarium (Sm), kallaj (Sn), stroncium (Sr), talium (Tl), titani (Ti), volframi (W) janë zakonisht më pak se 1 µg/g dhe shpesh paraqiten me më pak se 50 ng/g në lëndën e thatë të dietës [94].

Mikroelementet apo elementet në gjurmë janë të dobishme për shëndet të mirë, nese përqëndrimet e tyre janë brenda normave të lejuara, e veçanërisht nëse ato vijnë nga një burim organik ose bimor. Kohët e fundit, është propozuar një përkufizim më i gjerë për termin, dhe metalet e rënda janë përcaktuar si "metale që ndodhin natyrshëm që kanë numër atomik më të madh se 20 dhe një dendësitë elementar më të madh se 5 g/cm³ [95]. Hulumtimet shkencore tregojnë se Pb, Cd, Hg, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn dhe Ag janë metalet e rënda më të rëndësishme [44,94]. Metalet e rënda janë toksike ose helmuese në përqendrim të ulëta për shkak të tendencës së tyre për t'u akumuluar në organizmat e gjallë [37,96]. Futja e tyre në zingjirin ushqimor dhe e ardhmja e tyre ambientale janë ndër qëllimet e monitorimit të këtyre elementeve, në krahasim me ndotësit e tjerë, siç janë pesticidet. Pesticidet janë të shpërndara në kohë dhe në hapësirë dhe në varësi të llojit të komponimit kimik ato degradohen nga faktorë të ndryshëm ambientale në periudha të gjata ose të shkurtra të kohës. Metalet e rënda, në anën tjetër, emetohen në mënyrë të vazhdueshme nga burime të ndryshme natyrore dhe antropogjene dhe meqë ato nuk janë të degradueshme, ato në mënyrë të vazhdueshme janë në lojë duke hyrë në cikle fizike dhe biologjike.

Metalet e rënda të pranishme në atmosferë mund të depozitohen në trupat me qime të bletëve dhe të sillen në koshere me polenin, ose ato mund të absorbohen bashkë me nektarin e luleve, përmes ujit ose nektarit [85]. Një numër variablash merren në konsideratë kur përdoren bletët ose produktet e koshereve të bletëve siç janë mjalti, për të monitoruar metalet e rënda në mjedis, si:

- moti (shiu dhe era mund të pastrojnë atmosferën ose të transferojnë metalet e rënda në një sektorë tjetër mjedisor),

- stina (rrjedhja e nektarit, e cila është zakonisht më e madhe në pranverë se në verë dhe në vjeshtë, mund të hollojë ndotësin),
- origjina biologjike e mjaltit (nektari i luleve me morfologji të hapur dhe nektari i insekteve janë më shumë të ekspozuar ndaj ndotësve).

1.3.1. Mjalti

Mjalti si nga pikëpamja cilësore ashtu edhe nga ajo ekonomike është produkti më i rëndësishëm i bletës, përveç kësaj ishte produkti i parë i bletës i përdorur nga njerëzimi në kohërat e hershme [97]. Mjalti i prodhuar nga bletët është një solucion natyral sheqeri shumë i koncentruar i cili përbëhet nga një përzierje komplekse e karbohidrateve dhe konsumohet si një ushqim me vlera të larta ushqyese dhe shëndetësore [98]. Mjalti si produkt ushqimor konsumohet shumë nga fëmijët mbi moshën një vjeçare, të rriturit por edhe nga personat me shëndet më fragjil. Duke qenë se mjalti përdoret edhe për qëllime shëruese, ai duhet të jetë i pa kontaminuar dhe pa përbërës të dëmshëm në veçanti duhet të përmbajë sasi të limituara të ndotësve të tillë si metalet e rënda, prandaj studimi i cilësisë së mjaltit ka rëndësi të madhe për të vërtetuar aspektin e sigurisë ushqimore për përdorimin e këtij produkti. Në varësi të kushteve gjeografike dhe llojit të florës së pranishme, mund të dallohen lloje të ndryshme të mjaltit. Vlera e mjaltit varet nga vendndodhja e shoqërisë së bletëve, mjedisi, koha e mbledhjes, kushtet atmosferike, etj. Secili lloj i mjaltës ka vetitë e tij karakteristike të shijes, ngjyrës dhe kristalizimit [99–102].

Mjalti natyror përmban më shumë se 75% karbohidrate (kryesisht fruktozë dhe glukozë), me një sasi të vogël sheqernash të larta, acide organike (acidi oksalik, laktik, malik, tartaric, citrik), aminoacide (pralinë, fenilalaninë), hidroksiamina, vitamina, fermente. Përveç përmbajtjes së lëndëve organike, mjalti mund të konsiderohet si një burim i rëndësishëm i makro dhe mikroelementeve, pasi përmbajtja e tij minerale varion nga 0,04 wt.% deri në 0,20 wt.%/100g [102–104]. Niveli e makro dhe mikro-mineraleve në mjaltë lidhet me vendndodhjen e luleve dhe mund të ketë lloj-llojshmëri të madhe të mjaltit me origjin të ndryshme. Një numër i mineraleve të ndryshme dhe metaleve të rënda në mjaltë varen kryesisht nga përbërja e tokës, si dhe llojet e ndryshme të bimëve me lule [89,105]. Kuantifikimi i mineraleve dhe i metaleve të rënda të mjaltit, ofron informacione për gjurmueshmërinë gjeografike si dhe kontaminimin e mjedisit përkatësisht tokës dhe origjinës botanike nga është marrë materiali për prodhimin e mjaltit, ngase

bletët prodhuese të mjaltit u ekspozohen në mënyrë të vazhdueshme kontaminantëve të ndryshëm potencial të përhapur në natyrë [106].

Një mungesë, tepriçë apo prishje e balancit të mikroelementeve mund të shkaktojë probleme shëndetsore tek njeriu. Mikroelementet janë biologjikisht të akumulueshëm dhe shumë aktive, ato sigurojnë zhvillimin natyror të reaksioneve fiziologjike, marrin pjesë në metabolizëm dhe ndikojnë në metabolizmin e përgjithshëm. Metalet gjurmë si natriumi, kaliumi, kalciumi, hekuri, zinku, bakri dhe mangani mund të konsiderohen esenciale për metabolizmin biologjik të organizmave të gjallë. Metale të tjerë si plumbi, kadmiumi, merkuri dhe alumini klasifikohen si mikrokontaminues të mjedisit, toksik ose jo thelbësor për organizmat e gjallë. Përqendrime të larta të këtyre mikroelementeve mund të jenë edhe vdekjeprurëse, për shkak të pamundësisë së metalit të rëndë për t'u metabolizuar nga trupi, duke çuar në akumulim në indet e buta/lidhore njerëzore ose shtazore pa u shkatërruar plotësisht. Përveç kësaj, problemet e shkaktuara nga metalet e rënda manifestohen me dhimbje koke, anomali metabolike, çrregullime të frymëmarrjes, marramendje, të vjella, dëmtim të trurit, veshkave, sistemit nervor dhe qelizave të kuqe të gjakut [105,107].

Lista e hollësishme e mineraleve, mikroelementëve të tjerë dhe elementëve gjurmë që gjenden në mjaltë jepet në Tabelën 2 [95].

Tabela 2. Elementet kimike të gjetura në mjaltë [95].

Mineralet	Përmbajtja (mg/100 g)	Elementet	Përmbajtja (mg/100 g)	Elementet	Përmbajtja (mg/100 g)
Natriumi (Na)	1.6 - 17	Alumini (Al)	0.01 - 2.4	Plumbi (Pb)**	0.001 - 0.03
Kalciumi (Ca)	3 - 31	Arseni (As)**	0.014 - 0.026	Litiumi (Li)	0.225 - 1.56
Kaliumi (K)	40 - 3500	Bariumi (Ba)	0.01 - 0.08	Molibdeni (Mo)*	0 - 0.004
Magnezi (Mg)	0.7 - 13	Bori (B)	0.05 - 0.3	Nikeli (Ni)*	0 - 0.051
Fosfori (P)	2 - 15	Bromi (Br)	0.4 - 1.3	Robidiumi (Rb)	0.040 - 3.5
Seleni (Se)	0.002 - 0.6	Kadmiumi (Cd)**	0 - 0.001	Silici (Si)	0.05 - 24
Bakri (Cu)*	0.02 - 0.6	Klori (Cl)	0.4 - 56	Stronciumi (Sr)	0.04 - 0.35
Hekuri (Fe)*	0.03 - 4	Kobalti (Co)*	0.1 - 0.35	Sulfuri (S)	0.7 - 26
Mangani (Mn)*	0.02 - 2	Fluori (F)	0.4 - 1.34	Vanadiumi (V)	0 - 0.013
Kromi (Cr)*	0.01 - 0.3	Jodi (J)	10 - 100	Zirkoniumi (Zr)	0.05 - 0.08
Zinku (Zn)*	0.05 - 2				

* Metalet e rënda; ** Metalet e rënda toksike

1.3.2. Polenit

Polenit është gametofit mashkull i luleve që si lëndë ushqyese mbledhet në lulet e ndryshme nga kolonitë e bletëve të mjalitit (*Apis mellifera* L.) me qëllim të ushqyerjes së larvave dhe bletëve në fazat e hershme të zhvillimit. Polenit i bletëve grumbullohet në këmbët dhe trupat e bletëve gjatë kohës kur bletët vizitojnë lule të llojeve të ndryshme bimore me qëllim të marrjes së nektarit. Meqenëse grumbullohet nga shumë lloje bimore, përmbajtja e tij mund të ndryshojë ndjeshëm, varësisht nga shumëllojshmëria bimore. Polenit i grumbulluar nga bletët sillet në koshere me anë të këmbëve të tyre të pasme [108–110]. Bletët përmes pështymes (sekrecionit) së gojës e lagin polenin, kjo ndihmon që polenit të ngjitet në formë kokërrze [111,112]. Pështyma e bletës përmbanë nektar dhe enzima si: amilazë, katalazë etj. Një kokërr polenit përmban deri në 10% nektar, prandaj përqendrimi i mineraleve në polenin e luleve është më i lartë se niveli i mineraleve në polenin e bletës [113,114].

Polenit i bletës ka vlera të larta ushqyese, andaj për shkak të vetive të tij antioksiduese dhe antimikrobiale përdoret në apiterapi. Polenit është i pasur me proteina, karbohidrate, lipide, vitamina, minerale dhe përbërje polifenolike. Në 100g polenit bletësh ka përfaqësisht: 500-3000 mg substanca minerale, 13-55 g karbohidrate, 10-40 g proteina, 1-10 g yndyrë, 0,3-20 g fibra dietike, 20-100 mg vitamina dhe 40-3000 mg glikozide dhe flavonoide [81,115–118]. Prania e këtyre përbërësve ka bërë që polenit të konsiderohet si ilaç që lufton kancerin, sëmundjet e zemrës dhe diabetin [119,120].

Krahas vlerave ushqyese, polenit mund të përmbajë edhe materie toksike organike [121–123] dhe inorganike [81,124–126], sepse polenit është i ekspozuar ndaj atmosferës dhe përmes rrënjeve të bimëve ka lidhje me tokë e cila mund të jetë e kontaminuar. Prania makro dhe mikro elementeve në mostrat e polenit për zonën e studimit është reflektim direkt i faktorit gjeogjen dhe atij antropogjen [127]. Ndotja e polenit me elemente toksike si: As, Pb, Cd, Hg, Cr, Zn, Se, Ag, Au dhe Ni është dëshmuar nga autor të ndryshëm [81,120,126,128,129]. Pb, Cd dhe As janë elemente të raportuara me shpesh si ndotës të polenit [81,114,119,130]. Polenit i bletës mund të përdoret si një bio-indikator në pasqyrimin e ndotjes së mjedisit me metale të rënda [120,131]. Varësisht nga morfologjia e terrenit bletët për të thithur nektar dhe mbledhë polenit mund të përshkojnë një zonë me diametër deri 7 km duke vizituar rreth 1000 lule [110,131]. Polenit me

cilësi optimale duhet të mblidhet afro 3 km larg trafikut rrugorë, zonat bujqësore të trajtuara me pesticide ose zona tjera të kontaminuara [81,114].

Përqendrimi i lartë i metaleve në produkte të bletës është tregues i toksicitetit, ndërsa sasi të limituara të metaleve të rënda si: Fe, Cu, Zn, Mn, Mo, Ni dhe Co kanë funksione të rëndësishme dhe marrin pjesë në proceset fiziologjike të të gjithë organizmat e gjallë [126,127,132]. Gjithashtu prezenca në polen e një numri mineralesh si elemente ushqyese (K, P, Mg, Ca, Na, S, Cr, Ni dhe Se) që janë gjetur në mostrat e polenit të bletëve është e mirëseardhur [109,133–137]. Marrja e këtyre elementëve në sasi të duhur është thelbësore për të ruajtur homeostazën, mbrojtjen e qelizave, funksionalitetin dhe shëndetin e bletëve etj., ndërsa në mungesë të tyre mund të vijë deri tek sëmundje të ndryshme [138–140].

Në përgjithësi ka pak punime ose hulumtime të botuara mbi kontaminimin e polenit me metale të rënda [141,142]. Qëllimi ishte hulumtimi i elementeve minerale dhe metaleve të rënda në polenin e bletës si bio-indikator të ndotjes.

Tabela 3. Përmbajtja e polenit

Mineralet, elementet në gjurmë	Përmbajtja Min. - Max. (mg/kg)
Kaliumi (K)	4000 - 20000
Magnezi (Mg)	200 - 3000
Kalciumi (Ca)	200 - 3000
Fosfori (P)	800 - 6000
Fekuri (Fe)	11 - 170
Zinku (Zn)	30 - 250
Bakri (Cu)	2 - 16 g/100g
Mangani (Mn)	20 - 100

1.3.3. Dheu

Nga pikëpamja e përbërjes materiale, toka mund të karakterizohet në përgjithësi si një sistem polidispers heterogjen, i përbërë nga faza të ngurta, të lëngëta dhe të gazta. Kështu pra, toka është një burim dinamik i formuar nga përbërës abiotik dhe biotik. Komponenti abiotik përfshin grimca minerale me madhësi të ndryshme, e karakterizuar nga përbërje të caktuara petrografike, mineralogjike dhe kimike (rërë, baltë dhe argjilë) dhe lëndën organike e cila formohet nga organizmat e tokës dhe humusi. Komponentët biotikë janë organizma të gjallë,

duke përfshirë popullacionet e bimëve, kafshëve dhe mikroorganizmave (bakteret dhe kërpudhat), të cilat ndryshojnë në madhësi, numër, natyrë, cikle jetësore, burime ushqimore, etj. Për proceset e humifikimit, bimët, bakteret dhe mykofitat janë më të rëndësishmet. Sistemi rrënjor i bimëve më të larta siguron lëvizjen mekanike të tokës dhe e mban atë të lirë. Bakteret zbërthejnë lëndën organike në tokë. Çdo fazë përmban një mineral dhe një pjesë organike, faza e lëngshme është tretësira e tokës dhe faza e gaztë është ajri i tokës.

Pjesa minerale përfaqëson një pjesë thelbësore të materialit të tokës, sasia e tyre në fazën e ngurtë zakonisht është nga 95 deri në 99 % dhe është formuar nga erozioni i shkëmbinjve të ndryshëm në shtresat sipërfaqësore të kores së tokës (shkëmbinj të që mbulojnë sipërfaqen e tokës, të cilat i nënshtrohen erozionit intensiv, mund të ndahen në tre grupe kryesore, shkëmbinj magmatikë, sedimentarë dhe metamorfikë). Në lidhje me përbërjen elementare, pjesa minerale përmban në thelb të gjithë elementët natyrorë, megjithatë, vetëm tetë elementë janë të pranishëm me shumicë që tejkalon 1% si: O 46.6%, Si 27.7%, Al 8.1%, Fe 5.0%, Ca 3.7%, Na 2.8%, K 2.6%, Mg 2.1%. Midis elementeve makrobiogjene, grimcat minerale furnizojnë bimët veçanërisht me Ca, K, Mg dhe P (në indet e bimëve, mund të gjinden 16 makro dhe mikro elementë biogjenikë si më poshtë: C, O, H, N, P, K, Ca, Mg, S, Fe, B, Mo, Cl, Mn, Cu, Zn). Gjithashtu edhe në organizma janë gjetur shumica e 99 elementeve të kores së tokës, më shumë se 99% e peshës trupore të këtyre organizmave përfshin vetëm 11 makroelemente si; H, C, N, O, Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca, ndërsa elementet e mbetura janë mikroelemente.

Mikroelementët janë të pranishëm në tokë vetëm në përqendrim shumë të ulta, kryesisht deri në 0.001%. Në jetën e bimëve dhe kafshëve, përfshirë njeriun, ato luajnë një rol shumë të rëndësishëm, pasi ato janë përbërës të vitaminave, enzimave, hormoneve dhe substancave të tjera biologjike me një aktivitet të lartë fiziologjik. Pamjaftueshmëria e tyre mund të çojë në sëmundje dhe shqetësime të ndryshme dhe kështu, ato janë një fokus i interesit bujqësor dhe ushqyes [48,143–145].

Tabela 4. Përmbajtja mesatare e elementeve në tokë dhe në litosferë [48].

Elementet	Litosferë %	Tokë %
Oksigjeni (O)	47.2	49
Silici (Si)	27.6	33
Alumini (Al)	8.8	7.13
Hekuri (Fe)	5.1	3.8

Kalciumi (Ca)	3.6	1.37
Natriumi (Na)	2.64	0.63
Kaliumi (K)	2.6	1.36
Magnezi (Mg)	2.1	0.6
Titani (Ti)	0.6	0.46
Hidrogjeni (H)	0.15	/
Karboni ©	0.1	2
Sulfuri (S)	0.06	0.085
Mangani (Mn)	0.09	0.085
Fosfori (P)	0.12	0.08
Azoti (N)	0.01	0.1
Bakri (Cu)	0.01	0.002
Zinku (Zn)	0.005	0.005
Kobalti (Co)	0.003	0.0008
Bori (B)	0.0003	0.001
Molibdeni (Mo)	0.0003	0.0003

Ndotja, origjina, monitorimi: Dheu/toka (në këtë punim me fjalën tokë i referohemi dheut për shkak të përshtatshmërisë së diskutimit) konsiderohet si një nga përbërësit kryesorë të ekosferës së tokës. Toka formon bazën e zinxhirit ushqyes në fund të të cilit qëndron njeriu. Karakteristika më e rëndësishme e tokës është pjelloria e saj, aftësia e tokës për të siguruar bimët me ujë, ajër, lëndë ushqyese në sasi optimale në të gjithë bimësinë. Sistemi i tokës është një përbërës shumë specifik dhe në një farë mase mund të eliminojë në mënyrë efektive dhe të natyrshme substancat të ndryshme të huaja. Toka dhe përbërësit e ekosistemit - uji dhe ajri - janë treguesit themelorë të ndotjes. Toka humbet për shkak të ndotjes pasi aftësia e saj për tu rigjeneruar nga efektet negative të shkaktuara nga aktiviteti natyror dhe antropogjen bëhet i kufizuar [146,147].

Elementet kimike ndodhën kudo në mjedis dhe shumica e tyre gjenden në përqendrimë më të vogla se 100 mg kg^{-1} , dhe në këtë rast, ato konsiderohen si elemente gjurmë [144,148]. Elemente të tjerë zakonisht ndodhen në përqendrimë më të larta dhe ato emërtohen elemente kryesorë: Al, Ca, Mg, Na, K, P dhe Fe. Sidoqoftë, në gjeokimi kufiri për të dalluar një element gjurmë nga një element kryesor është 1000 mg kg^{-1} [149,150].

Origjina e elementeve kimike në zona të caktuara të dheut mund të jetë natyrale ose antropogjene. Proceset natyrore që rezultojnë në një futje të ndotësve mund të jenë erozioni i trupave xeherorë (ndotësit inorganikë), aktiviteti vullkanik ose zjarret në pyje dhe kullota (ndotësit inorganikë dhe organikë) [151]. Veçanërisht, nivelet e larta të elementeve toksikë në

tokë shpesh lidhen me gjeokiminë lokale dhe në këtë rast, origjina e ndotjes quhet gjeogjene. Sidoqoftë, në shumë raste, ndotja e tokës është rezultat i aktivitetit njerëzor (i qëllimshëm ose aksidental). Ndotja e qëllimshme e tokës përfshin minierat, shkërrirjen, asgjësimin e mbetjeve, djegien e lëndëve djegëse fosile, nxjerrja e gazit, industrinë, qitjet sportive, trajnimet ushtarake dhe aplikimin e agrokimikateve ose ujërave të zeza [152,153]. Ndotja aksidentale mund të ndodh për shkak të aksidenteve bërthamore, përmbajtjeve nga lumenjtë ose deteve, rrjedhjet nga deponitë ose derdhjet aksidentale. Gjithashtu është e rëndësishme të bëhet dallimi midis ndotjes lokale dhe difuzive të tokës, të cilat ndryshojnë në përmasat dhe formën e vendndodhjes që është e ndotur [154].

Sjellja e elementëve gjurmë në tokë dhe rrjedhimisht, bio-disponueshmëria e tyre ndryshon në lidhje me origjinën e tyre dhe varet nga kushtet e tokës dhe vetitë fiziko-kimike të saj. Megjithatë, pavarësisht nga format kimike të metaleve gjurmë antropogjene në tokë, fito disponueshmëria e tyre është dukshëm më e lartë se ato me origjinë gjeogjene. Tokat e disa rajoneve të botës (dhe veçanërisht të Evropës) kanë qenë dhe do të jenë në të ardhmen subjekt i rritjes së pasurimit mineral, aplikimit të pesticideve, asgjësimit të mbeturinave dhe ndotjes industriale. Të gjitha këto aktivitete njerëzore ndikojnë në vetitë kimike dhe fizike të tokës dhe çojnë në ndryshime në sjelljen e elementëve gjurmë në tokë. Ndikimet e aciditetit të tokës, alkalizimit, kripëzimit dhe humbjeve të lëndës organike në përvetësimin e elementëve gjurmë nga bimësia, janë bërë çështje serioze të mjedisit dhe shëndetit të njeriut [155–158].

2.0. PJESA EKSPERIMENTALE

QËLLIMI I STUDIMIT

Qëllimi i këtij studimi ishte hulumtimi i nivelet të 27 elementeve kimikë, të ndarë në dy grupe: makroelementeve (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P) dhe elementeve në gjurmë (Ag, As, B, Ba, Co, Cr, Cu, Li, Mn, Mo, Pb, Ni, Sr, V, Zn) në mostrat e mjaltit, dheut dhe polenit në 5 regjionet më të mëdha të Kosovës, që kanë karakteristika të ndryshme gjeografike dhe mjedisore. Të dhënat analitike tregojnë se diapazoni i sasive të elementeve kimikë individualë janë të ndryshueshëm dhe mund të varen nga shumë faktorë, përfshirë burimet e mundshme të ndotjes.

Objektivat e studimit ishin:

- Vlerësimi i nivelet të përqendrimit të 27 elementeve në 5 regjione dhe në 99 vendmostrimet, identifikimi i burimeve kryesore të këtyre elementeve të gjetura në mjaltë, polen dhe tokë.
- Të krahasojë nivelin e elementeve të njëjta në mostrat e ndryshme, si dhe vlerësimi i shkallës së ndotjes sipas zonave të ndryshme.
- Hulumtimi i korrelacionit të metaleve të rënda midis mostrave të mjaltit, polenit dhe tokës në dy thellësi (0-5 dhe 20-30 cm).

Të dhënat e fituara nga ky hulumtim janë një kontribut modest për shoqërinë Kosovare, dhe do të shërbejnë si referencë e studimeve të ngjashme, ndërsa Institucionet e Republikës së Kosovës, kanë një pasqyrë reale për cilësinë e mjaltës në aspektin e nivelit të elementeve në gjurmë dhe faktorët të cilat shkaktojnë ndotjen e mjedisit dhe produkteve të bletës me këto elemente.

2.1. Zona e Studimit

Republika e Kosovës, ndodhet në Evropën Juglindore, përkatësisht në pjesën e Ballkanit Perëndimor, ka një sipërfaqe prej 10,908 km², ku 53% janë tokë bujqësore, ndërsa 41% pyll [159]. Ishte vlerësuar se 15% e tokës/dheut është e cilësisë së lartë, 29% e mesme dhe 56% e cilësisë së dobët [160]. Gjeologjia e Kosovës është mjaftë e larmishme si për nga koha e krijimit ashtu edhe nga përbërja. Ka shkëmbinjë që nga moshën e proterozoikut e deri te kuaternari. Shkëmbinjtë më të vjetër në Kosovë gjenden në pjesën lindore (Kamenicë) dhe i takojnë moshës së neoproterozoikut dhe përfaqësohen nga shkëmbinjë (gnejset, rreshpet, etj). Formacionet e paleozoikut gjenden në pjesë të ndryshme të Kosovës, si në: Alpet Shqiptare (Kosovë) (Bjeshkët e Nemuna), Malet e Sharrit, Karadakut, Blinajës, Artanës etj. Përfaqësohen nga rreshpet kristalore me shkallë të ulët të metamorfizmit. Formacionet e mezozoikut kanë shtrirje mjaft të madhe në territorin e Kosovës, e që janë shkëmbinjë sedimentarë dhe magmatikë. Shtrihen në malet e Sharrit, Bjeshkët e Nemuna, Mokna, malet e Hasit dhe Pashtrikut, malet periferike të Drenicës dhe Maleve Lindore, etj. Formacionet e kenozoikut kanë përhapje të madhe në pjesën fushore të Kosovës, duke ndërtuar fushëgropat e Dukagjinit, Kosovës, Anamoravës, Llapit dhe Drenicës, ndërsa në pjesët e epërme të maleve gjenden depozitimet akullnajore. Përveç që hasen shkëmbinjë sedimentarë (gëlqerorë, mergelë, argjila) hasen edhe shkëmbinjë vullkanik (miocen) që kanë ndikuar në paraqitjen e mineralizimit të Pb-Zn në disa miniera të Kosovës (Trepçë, Artanë, Hajvali, Kizhnicë, Badoc, etj). Gjatë neogjenit, me anë të levizjeve tektonike në Gadishullin Ballkanik u krijuan vargmale dhe fushëgropat. Fushëgropat në Kosovë u mbuluan nga ujërat e liqeneve ku më vonë janë sedimentuar depozitime të shkrifta (rërë, argjilë e zhavorr) me ndërshtesa të qymyrit (linjit). Sedimentet më të reja gjeologjike gjenden përgjatë lumenjve (aluvionet), shpateve (deluvionet) dhe në pjesët e tara të maleve (morenat akullnajore) [161–163]. Topografikisht, Kosova përfaqëson një pellg të rrafshët të rrethuar nga të gjitha anët me male të larta (Malet e Sharrit, Alpet Shqiptare dhe Kopaoniku) të cilat arrijn deri në 2656 m (Gjeravica). Lartësia mbi detare në rrafshin e Kosovës dhe Dukagjinit luhetet prej 400 - 700 m. Industritë kryesore janë Bujqësia, Energjia dhe Minierat. Mostrat e mjaltit, polenit dhe tokës janë marrë në 99 lokalitete të cilat ju takojnë tetë regjioneve të Kosovës (Figura 4). Pjesa më e madhe e Kosovës është e dominuar nga klima kontinentale e cila modifikohet në pjesën jugore të Kosovës nga klima mediterane e cila arrin nga Adriatiku përmes luginës së lumit Drini i Bardhë.

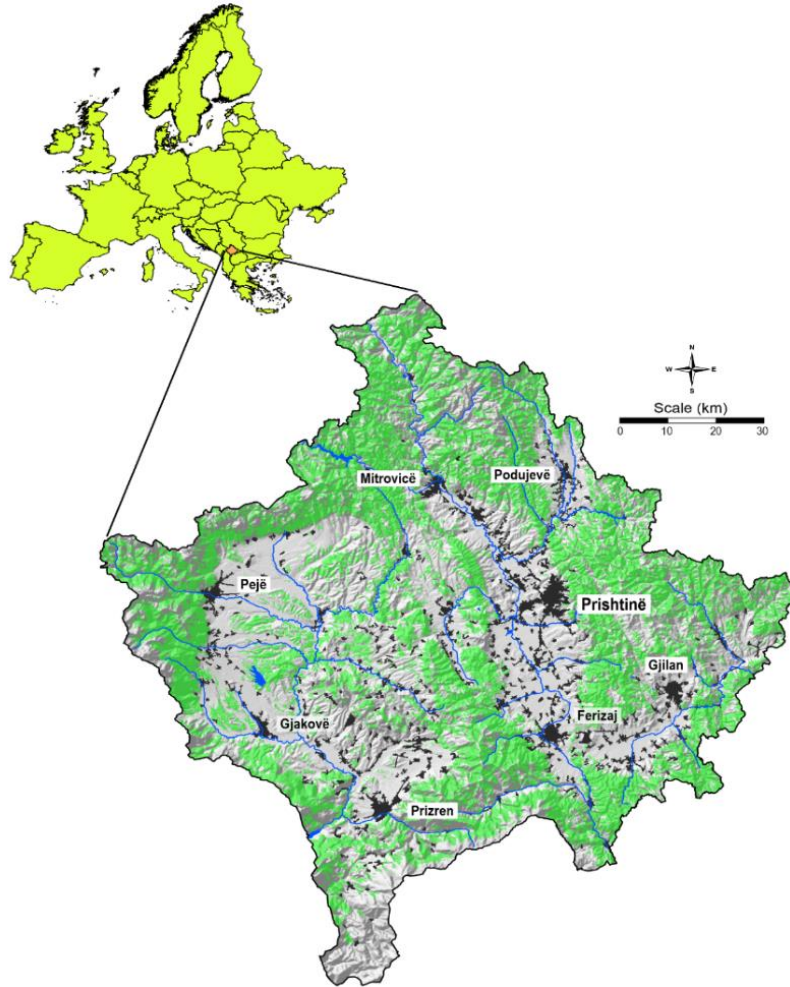


Figura 4. Vëndndodhja e rajonit të hulumtuar

Republika e Kosovës edhe pse është një vend i vogël, është qendër e rëndësishme e diversitetit bimor në Gadishullin Ballkanik dhe në Evropë. Flora e Kosovës numëron rreth 3000 taksonë bimë vaskulare nga të cilat një numër i konsiderueshëm janë bimë mjaltëdhënëse të përhapura nga livadhet e ultësirave, zonat kodrimoro-malore deri të zonat subalpine dhe alpine [164–166]. Rajonet më të pasura në aspektin e bimëve mjaltëdhënëse si dhe të florës dhe vegetacionit në përgjithësi janë Malet e Sharrit në jug dhe në perëndim Alpet Shqiptare të Kosovës. Me lloje bimore mjaltëdhënëse janë të pasura edhe pjesa veriore dhe qendrore të Kosovës. Këtë shumëllojshmëri të florës dhe vegetacionit të Kosovës e kanë mundur faktorë të ndryshëm si: pozita fitogjeografike, përbërja e larmishme gjeologjiko-pedologjike, faktorët klimatik si dhe e kaluara historike e saj.

Mostrat për analizë të mjaltit dhe polenit janë marrë nga shoqëritë e bletëve të cilat polenin dhe nektarin e kanë marrë nga këto lloje bimore: **Fabaceae** (*Vicia cracca*, *V. sativa*, *V.faba*, *V. hirsuta*, *V. pannonica*, *Trifolium pratense*, *T. repens*, *T. medium*, *Medicago sativa*, *Melilotus albus*, *Astragalus sp.*, *Onobrychis sp*, *Robinia pseudoacacia*); **Rosaceae**: (*Malus sp.*, *Prunus avium*, *P. cerasus*, *Pirus sp.*, *Rubus idaeus*, *R. ceasisus*, *R. ulmiflorus*, *Fragaria vesca*); **Cucurbitaceae** (*Cucurbita pepo*, *C.maxima*, *Cucumis melo*, *C. sativus*, *Citrullus vulgaris*); **Asteraceae** (*Helianthus annuus*, *H. tuberosus*, *Cardus crispus*, *Centaurea sp.*, *Taraxacum officinale*, *Cirsium arvense*, *C. vulgare*, *C. palustre*); **Lythraceae** (*Lythrum alatum*, *L. salicaria*); **Salicaceae** (*Salix alba*, *S. purpurea*); **Lamiaceae** (*Prunella vulgaris*, *Thymus sp.*, *Mentha piperita*, *M. longifolia*, *M. Aquatica*, *Ajuga reptans*, *Origanum vulgare*, *Teucrium montanum*, *T. chamaedrys*); **Fagaceae** (*Castanea sativa*); **Malvaceae** (*Malva sylvestris*, *Althaea officinalis*, *Tilia cordata*, *T. platyphyllos*, *T. tomentosa*); **Primulaceae** (*Primula acaulis*, *P. veris*); **Cornaceae** (*Cornus mas*, *C. sanguinea*), **Oleaceae** (*Fraxinus ornus*, *Syringa vulgaris*); **Solanaceae** (*Solanum tuberosum*, *S. lycopersicum*, *Capsicum annum*), **Boraginaceae** (*Phacelia tanacetifolia*, *Echium vulgare*, *E.italicum*, *E. rubrum*), **Brassicaceae** (*Brassica napus*); **Dipsacaceae** (*Knautia arvensis*); **Scrophulariaceae** (*Verbascum thapsus*, *V. phlomoides*, *V. blattaria*, *Melampyrum pratensae*, *M. nemorosum*); **Onagraceae** (*Chamenerion angustifolium*); **Gymnospermae** (*Pinus sp*, *Abies alba*, *Picea abies*).

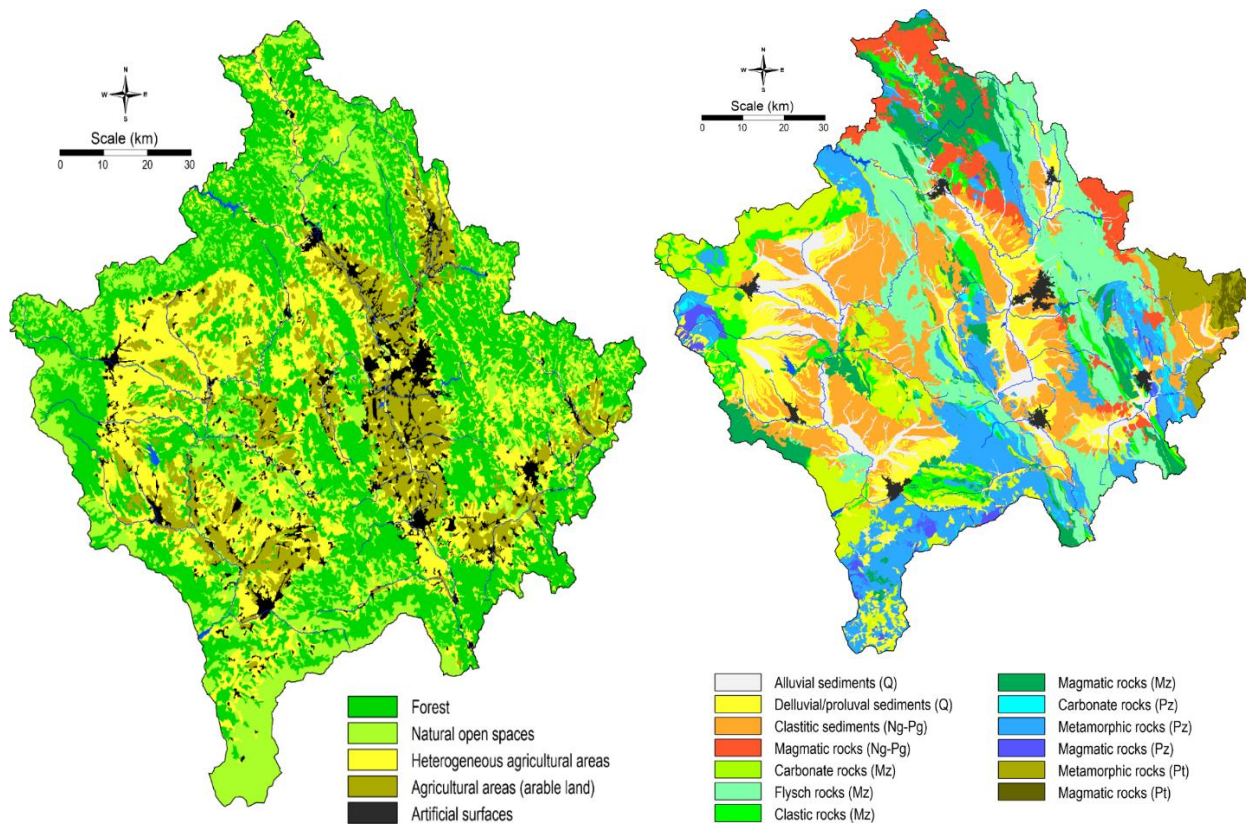


Figura 5. Harta sipas përdorimit të tokës dhe gjeologjis së rajonit të hulumtua.

2.1.2. Burimet e mundëshme të ndotjes në Republikën e Kosovës

Burimet e ndotësve janë të natyrës së ndryshme, p.sh., emetimet nga motorët e automobilave dhe mjeteve tjera të transportit, industria metalurgjike, shfrytëzimi i lëndëve djegëse fosile dhe procese të tjera urbane. Ndërsa ndotësit potencial me metale të rënda dhe elemente tjera tokësike në territorin e Kosovës janë: Kompleksi industrial Trepça në Mitrovicë [167], Artanë dhe Kishnicë, Termocentralet (Kosova A dhe Kosova B), Ferronikeli në Drenas, Fabrika e çimentos-Sharcem në Han të Elezit, impiantet e ndryshme me kapacitet të vogla dhe atyre për ngrohje, si dhe ndotësit natyral që njihen me termin 'gjeogenik'. Problem mjaft shqetësues për ndotjen e mjedisit janë edhe mbetjet industriale të trashëguara, deponit e mbetjeve urbane, etj. Meqenëse akoma nuk është krijuar kadastri i ndotjës, shumë të dhëna mund të jenë vetëm si të paragjykuara, por se këto burime kontribuojnë në masë të konsiderushme në mjedis [167–169].

Hulumtimet tregojnë se metalet e rënda dhe elementet e tjerë janë gjetur si ndotës në mjaltë [82,170–172], polen [82,170,173] dhe tokë [167,173–175] në disa regjione të Kosovës.

2.2. MATERIALI DHE METODAT

2.2.1. Mbledhja, trajtimi dhe zbërthimi i mostrave të mjaltit, polenit dhe dheut

Mostrat e mjaltit, polenit dhe dheut u morën gjatë periudhës Qershor-Tetor 2019 në 99 stacione të ndryshme në gjithë teritorin e Republikën e Kosovës. Për shkak të vendndodhjes së bletishteve, stacionet e monitorimit nuk janë të shpërndara në mënyrë uniforme, por gjithsesi shpërndarja përfshinë gati tërë teritorin e Kosovës. Mostrat u morën sipas procedurave standarde për mjaltë, polen dhe tokë.

Nga gjithësej 99 stacione sa janë përfshirë në këtë hulumtim, në total janë mbedhur **364 mostra**: 99 mostra mjaltë, 99+99 dhe/tokë (në thellësit 0-5 cm dhe 20-30 cm) dhe 67 mostra polen. Mostrat janë mbedhur në 5 regjionet administrative të Kosovës, më saktësisht në qytetet dhe fshatrat e këtyre regjioneve: Në regjionin e Prishtinës janë mbedhur 25 mostra mjaltë, 50 mostra dhe/tokë në dy shtresat dhe 17 mostra polen. Në regjionin e Mitrovicës 16 mostra mjaltë, 32 mostra dhe/tokë në dy shtresa dhe 9 mostra polen, regjioni i Gjilanit 19 mostra mjaltë, 28 mostra dhe/tokë dhe 11 mostra polen, regjioni i Pejës 19 mostra mjaltë, 28 mostra dhe/tokë dhe 16 mostra polen dhe regjioni i Prizrenit 20 mostra mjaltë, 40 mostra dhe/tokë dhe 14 mostra polen.

2.2.2. Mjalti

Gjithsej 99 mostrat e mjaltit (rreth 200 g/mostër) që u përdorën në këtë hulumtim u morën nga bletarët vendor. Mostrat u mbledhën direkt nga kosheret e bletëve duke përdorur lugë druri, dhe duke u ruajtën në enë plastike të sterilizuar në temperaturë 20-25 °C në ambient të errësuar. Në të gjitha stacionet ku është planifikuar marrja e mostrave, fillimisht janë etiketuar kosheret me shifrën përkatëse me qëllim që pronari të mos e levizë atë shoqëri bletësh nga ai lokacion gjatë asaj periudhe deri në marrjen e mostrës, gjithashtu të mos e trajtoj me kimikate të ndryshme.



Figura 6. Foto nga tereni gjatë grumbullimit dhe ruajtjes së mostrave të mjaltit

Në figurën 7, paraqesim hartën e shpërndarjes së stacioneve të marrjës së mostrave të mjaltit në Republikën e Kosovës.

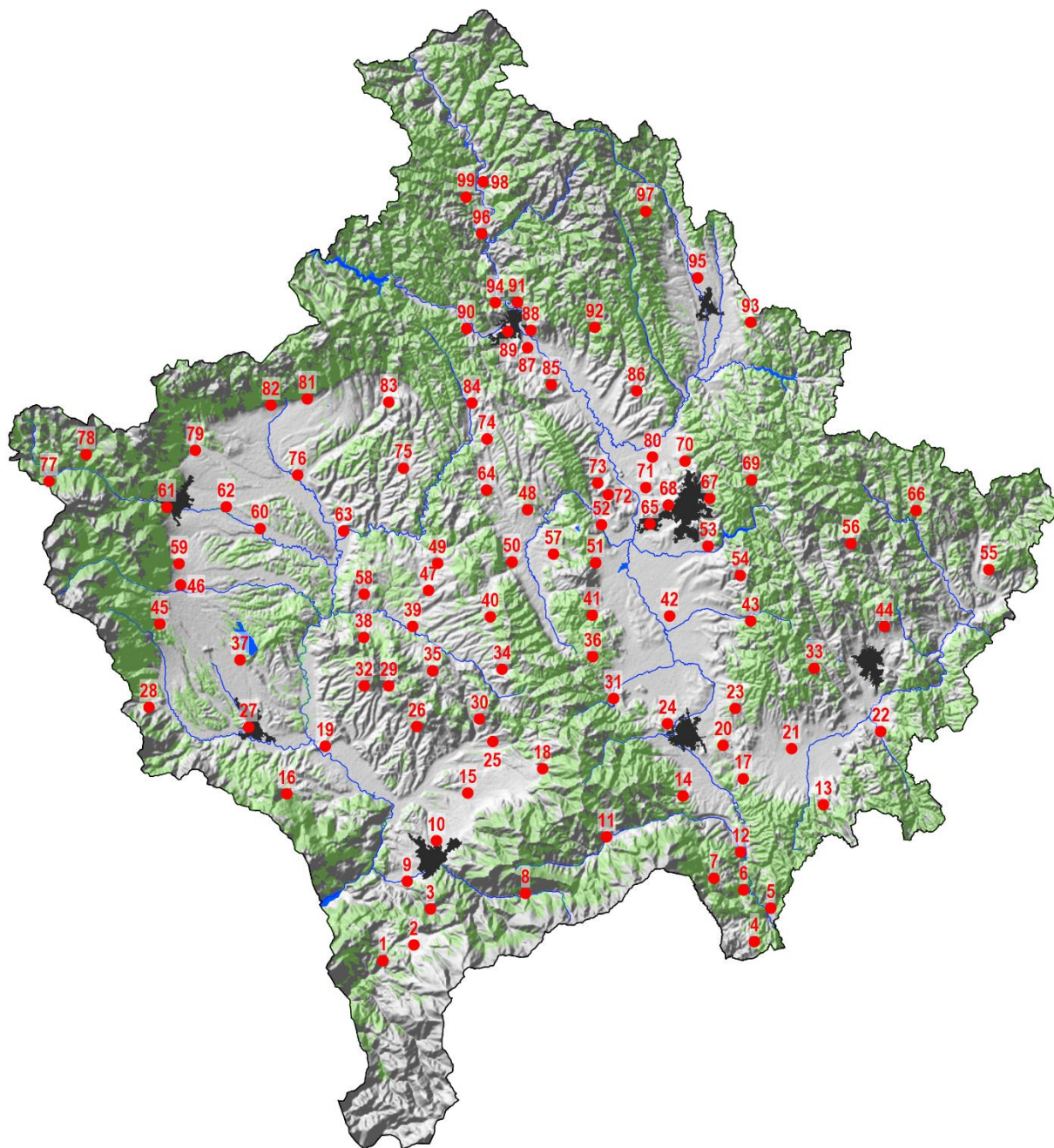


Figura 7. Harta e shpërndarjes së mostrave të mjaltit

2.2.3. Polenit

Gjatë muajve Maj – Gusht 2019, në 67 vendmostrime u mblodhën mostrat e polenit të bletëve (Figura 9). Mostra është marrë si polen kokërr i grumbulluar nga bletët, për të depozituar në hoje. Për të mbledhur mostrat e polenit, në hyrje të secilës koshere ishte vendosur një rrjetë

plastike (kurthë) e pajisur me një mekanizëm që grumbullonte polenin nga krahet e bletëve që hynin në koshere, ndërsa për të shmangur thithjen e lagështisë dhe oksigjenit poleni u ruajt në enë plastike të vakumuar, dhe pastaj në frigorifer në temperaturë $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$ ku qëndruan derisa u kryen analizat. Mostrat u thanë për 5 orë në furrë në $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ dhe pas tharjes ka vazhduar procedura për zbërthim.



Figura 8. Mbledhja dhe trajtimi i mostrave të polenit

Në figurën e 9 është paraqitur harta e shpërndarjes së stacioneve të marrjës së mostrave të polenit në Republikën e Kosovës.

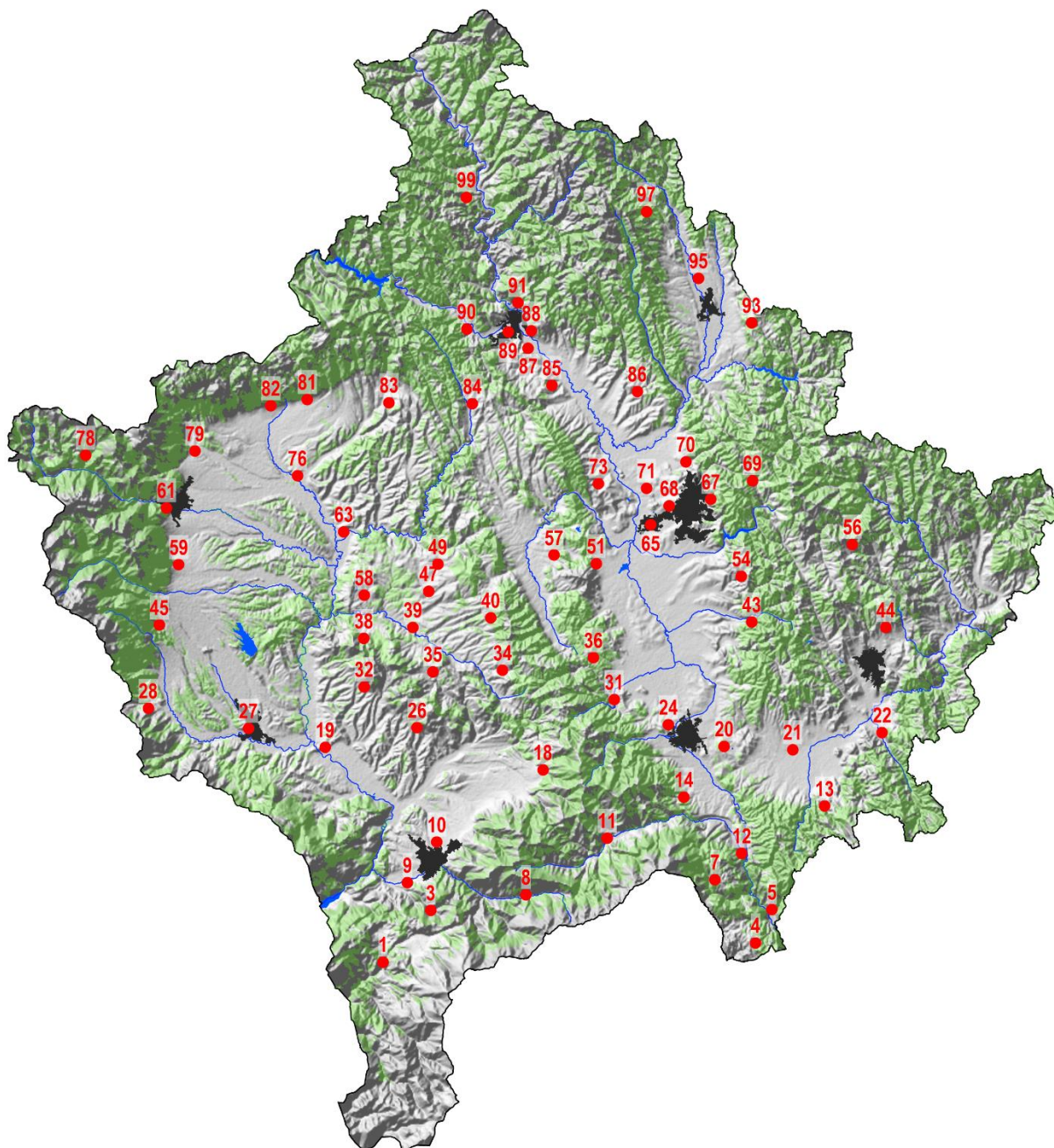


Figura 9. Harta e shpërndarjës së mostrave të polenit

Zbërthimi i mostrave të mjaltit dhe polenit: Mostrat e mjaltit dhe polenit janë tretur në një sistem tretje më mikrovalë; në një tub Tefloni (PTFE), janë peshuar 0,5 g mjaltë ose polen, në të cilin janë shtuar 7 ml HNO₃ (69% V/V, ultrapure, Merck, Germany) dhe 2 ml H₂O₂ p.a. (30% V/V, Merck, Germany), pastaj tubi i teflonit u fut në mikrovalë (Analytic Jena TOP wave, Jena, Germany) për të bërë zbërthimin e tyre sipas procedurës: Nga 0 - 170 °C për 5 min, pastaj

për 10 min në temperaturë konstante (170 °C); pastaj 170 - 200 °C për 1 min. duke vazhduar për 15 min në temperatur konstante (200 °C); pastaj u krye faza e ftohjes për 23 min në 50 °C. Pastaj tretësira e mostrës së zbrërthyer ishte holluar me ujë të ridestiluar në enë volumetrike të plastikës me vëllim 25 ml dhe është dërguar për analizë.



Figura 10. Laboratori i kimisë analitike, Zbrërthimi i mostrave të mjaltit dhe polenit me Mikrovalë-Analitic Jena

2.2.4. Dheu

Mostrat e dheut janë marrë në lokalitetet e njëjta ku janë marrë mostrat e mjaltit dhe polenit. Pikë stacionet e ndryshme të marrjes së mostrave në thellësi 0–5 cm dhe 20–30 cm janë marrë në pesë pika kryesore në sipërfaqe 50 x 50 m (dmth. secila në veri (V), jug (J), lindje (L), perëndim (P) dhe në qendër (C) të vëndmsotrimit, nga ku janë marrë kordinatat dhe lartësia mbidetare (Figura 11). Mostrat janë marrë sipas procedurave standarde për tokë [176,177].

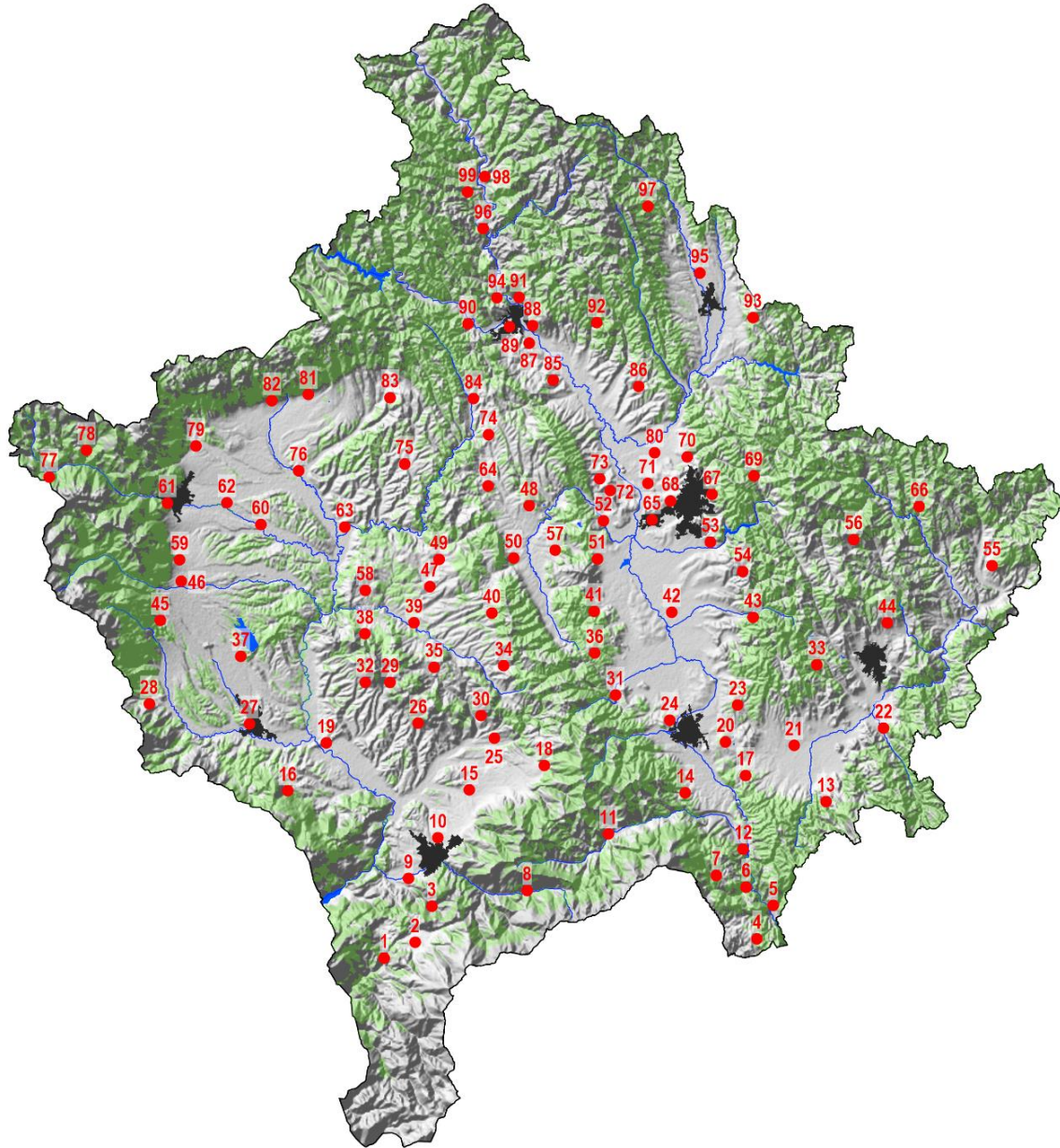


Figura 11. Harta e shpërndarjës së mostrave të dheut

Mostrat nga secila thellësi e veçantë e tokës në sasi rreth 1 deri 3 kg (p.sh. sipërfaqësore 0–5 cm dhe nëntokësore 20-30 cm në V, J, L, P dhe C) u vendosën në të njëjten qese të najllonit që mbyllet me zipp lock, janë etiketuar, pastaj janë vendosur në një kuti prej druri në temperaturën e ambientit dhe janë dërguar në laborator për para-trajtim dhe zbërthim në Universitetin e Prishtinës, Kosovë përkatësisht në Fakultetin e Shkencave matematike-natyrore, Departamenti i Kimisë.

Mostrat e dheut janë tharë në ambient të mbyllur në temperaturë të dhomës për rreth dy javë, të shtrira në letëra celuloze të pastra. Pastaj mostra është pastruar nga copëzat e gurëve dhe bimëve dhe është homogjenizuar, gjithashtu janë tharë në furrë në temperaturë 45 °C. Mostrat e thara janë bluar në mullirin me sfera të tipit Retsch PM 100 CM. Mostrat janë situr në siten prej W=125 mic. e tipit Analysensieb DIN ISO 3310-1, Stainless Steel. Mostrat u trajtuan me kujdes për të shmangur ndotjen eventuale.

Zbërthimi i mostrave të dheut: Për zbërthimin e mostrave të dheut është përdorur përzirja e acideve (HNO₃, HF, HClO₄, dhe HCl) sipas metodës ISO 14869-1:2001(E) [155]. Në peshore analitike janë peshuar rreth 0.25 gr mostër të tokës së situr paraprakisht, mostra është vendosur në gotë tefloni dhe janë shtuar 5 ml HNO₃ 65% (acid nitric 65%). Gota me mostër është vendosur në resho për ngrohje në temperaturë rreth 105-110 °C derisa janë liruar avujt ngjyrë kafe, gjë që tregon oksidimin e mostrës me HNO₃. Shtimi i sasis së HNO₃ ka vazhduar deri në oksidimin e plotë të mostrës dhe deri sa lirimi i avujve është ndërprerë tërsisht. Mostra është larguar nga resho dhe lihet të ftohet, pas ftohjes, për zbërthim total janë shtuar 5 ml HF ≥ 40% (acid fluorhidrik ≥ 40%) dhe 1.5 ml HClO₄ 70% (acid perklorik 70%), përzirja është vendosur prapë në resho për ngrohje derisa është ndërprerë lirimi i avujve të dendur të HClO₄ dhe tetrafluorurit të silicit. Nuk është lejuar që përzirja të avullohet deri në tharje. Mbetja e tretur e mostrës është lënë të ftohet dhe pastaj në të janë shtuar 1.0-1.5 ml HCl 37% (acid klorhidrik 37%) dhe 2-3 ml H₂O të ridestiluar. Përzirja e fituar është ftohur dhe filtruar nëpërmjet letrës filtruese Munktellit nr. 2, filtrati është nivelizuar me ujë të ridestiluar në enë volumetrike të plastikës prej 25 ml deri në shenjë. Mostra përfundimtare është ruajtur në shishe të plastikës të etikëtuar me shifrën e mostrës dhe është dërguar për analizë. Tretësirat e fituara në këtë mënyrë janë analizuar me spektrofotometër të emisionit atomik më plazmë më induktim të dyfishtë,

Varian 715-ES, dhe Spektrometrinë e Masës me Plazmë me Induksion të dyfishtë, Plasma Quant ICP-MS, Analytic Jena, Jena, Germany.



Figura 12. Foto nga tereni gjatë mbledhjes së mostrave të dheut, trajtimi dhe zbërtimi i tyre

2.2.5. Anziza kimike (Instrumentet)

Të gjitha mostrat (n=364) dhe standardet e tyre janë dorëzuar në laborator në mënyrë të rastësishme (pa rend të paracaktuar). Kjo procedurë ka mundësuar evitimin e gabimeve gjatë trajtimit të mostrave dhe shpërndarje të rastit gjatë ndryshimeve të mundëshme të kushteve analitike për të gjitha mostrat.

Analizat kimike si dhe përcaktimi i 27 elementeve është bërë në laboratorin e Institutit të Kimisë, Fakulteti i Shkencave Matemaikë-Natyrore, Universiteti Ss. Cyril and Methodius, Maqedoni Veriore, duke aplikuar teknikën ICP-AES – (Spektrometrin e Emisionit Atomic me Plazmë me Induksion të dyfishtë, Varian, model 715-ES, Palo Alto, CA, USA) [178], u përcaktuan përqendrimet e 20 elementeve të mëposhtëm: Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Sr dhe Zn. Ndërsa në Laboratorin Shtetëror Fitosanitar të Maqedonisë Veriore është aplikuar teknika ICP-MS – (Spektrometrinë e Masës me Plazmë me Induksion të dyfishtë, Plasma Quant ICP-MS, Analytic Jena, Jena, Germany) për përcaktimin e Ag, As, Cd, Co, Hg, Li, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Ti dhe Tl.

Tretësira standarde Multielementëshe IV për ICP me përqendrim 1000mg/L (11355-ICP multi Element Standard, Merck, Darmstadt, Gjermany) është përdorur për kalibrim të aparatit. Standardet e punës me përqendrim 1 µg/ml, 10 µg/ml dhe 200 µg/ml janë përgaditur me hollimin e standardit kryesor.

Besushmëria e metodave analitike të përdorura për përcaktimin e përqendrimit të elementeve në analizën e mëtejshme statistikore është konsideruar adekuate.

Tabela 5. Kufijtë e mëposhtëm të detektimit më ICP-MS

Elementi	Kufiri i detektimit
Hg	0.01 mg/kg
Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Tl,	0.1 mg/kg
As, Se	0.5 mg/kg
Ba, Cr, Mn, Sr, Zn,	2 mg/kg
B	20 mg/kg
Na, P, Ti	0.001 %
Al, Ca, Fe, K, Mg	0.01 %



Figura 13. Aparatura ICP-AES

2.2.6. Kimikatat e përdorura

Të gjitha kimikatat e përdorura kanë qenë të pastërtisë analitike.

- HNO_3 69% (acid nitric 69% V/V, ultra pure, Merck, Germany)
- HNO_3 65% p.a. (acid nitric 65%)
- H_2O_2 30% p.a. (peroksid hidrogjeni 30% V/V, Merck, Germany)
- $\text{HF} \geq 40\%$ p.a. (acid fluorhidrik $\geq 40\%$)
- HCl 37% p.a. (acid klorhidrik 37%)
- HClO_4 70% p.a. (acid perklorik 70%)
- H_2O të ridestiluar

2.3. Përpunimi statistikor i të dhënave

Të dhënat e fituara nga analiza kimike e mostrave të mjaltit, polenit dhe tokës janë përpunuar statistikisht. Analiza statistikore është kryer nga paketa softwerike Statistica 13 (StatSoft, Inc., Tulsa, OK, USA), ndërsa vizualizimi i të dhënave është kryer duke përdorur disa paketa softwerike: QGIS dhe Surfer 17 (Golden Software, Inc., Golden, CO, USA). Madhësia e celulës themelore të rrjetit për interpolim ishte 100m x 100m. Për përcaktimin e kufijve të terreneve janë marrë përqindjet e vlerave të shpërndarjes së vlerave të interpoluara. Janë zgjedhur shtatë nivele të vlerave të përqendrimeve: 0-10, 25-40, 40-60, 60-75, 75-90 dhe 90-100. Të dhënat e parametrave statistikore themelore për elementet e përcaktuara në mostrat e mjaltit, polenit dhe tokës janë paraqitur në Tabelat 6, 10 dhe 15, në të cilat jepen statistikatat për të dhënat e papërpunuara dhe të dhënat e transformuara me metodën Box-Cox. Koeficientët e korrelacionit Pearson u llogaritën gjithashtu për të gjitha përqendrimet e elementeve në mostra. Vlera absolute e r prej 0.50 deri 0.75 tregon asociacion të mirë, kurse ajo midis 0.70 dhe 1.0 asociacion të fortë ndërmjet elementeve (Tabelat 8, 12 dhe 18). Nga matrica e koeficienteve të korrelacionit janë marrë në konsideratë si të rëndësishme vetëm vlerat e koeficientit 0.5 – 0.75 dhe 0.75 - 1. Pjesa më e madhe e vlerave të koeficienteve të korrelacionit janë ndërmjet 0.75 dhe 0.9.

Në analizën faktoriale, janë marrë në konsideratë si të ndara, mostrat e mjaltit, polenit dhe tokës, për 27 elemente kimike. Disa prej elementeve kimike janë eliminuar nga analiza e mëtejshme për shkak se ato ose kanë pjesëmarrje të ulët të asociacionit ose tendencë për të formuar faktorë të pavarur. Këto metoda (analiza të grupimit (cluster analysis) dhe ajo faktoriale (factor analysis)) u aplikuan për të zbuluar lidhjet e mundshme midis elementeve në të gjithë zonën e mostrimit dhe për të zvogëluar numrin e variablave sintetike në tre deri katër (F1 deri F4). Më pas, nga asociacionet që u identifikuan, u konstatua origjina gjeogjene dhe antropogjene e elementeve (Tabelat 9, 13 dhe 19). Janë llogaritur koeficientet e korrelacionit për sistemet sipërfaqësore (top-soil) dhe nëntokësore (bottom soil) për elementet potencialisht toksike, poashtu edhe korrelacionet për sistemet tokë, polen dhe mjaltë për disa elemente toksike (Tabela 20 dhe 21).

3.0. REZULTATET DHE DISKUTIMI

3.1. Mjalti

Përqendrimet e 27 elementeve në 99 mostrat e mjaltit të freskët të marra në regjione të ndryshme të Kosovës, janë paraqitur në Tabelen 6. Për secilin element janë llogaritur parametrat në vijim; mesatarja, mesatraja (pas transformimit Box-Cox), mediana, minimumi, maximumi, 10 percentile, 90 percentile, devijimi standard, devijimi standard (error standard), koeficienti i variacionit, skewness, kurtosis, skewness (pas transformimit Box-Cox), kurtosis (pas transformimit Box-Cox). Vlerat e përqendrimit për elemente; K, Ca, P, Al, Ba, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Ti dhe Zn janë dhënë në mg/kg, ndërsa për Ag, As, Cd, Co, Hg, Li, Mo, Sb, Se, Sn dhe Tl jepën në µg/kg.

Vlerat mesatare të përqëndrimeve të elementeve për mostrat e mjaltit ndjekin radhën: (mg/kg) K (970) > Ca (110) > P (75) > Mg (65) > Na (56) > Al (7.4) > Fe (4.6) > Ba (2.9) > Zn (2.8) > Mn (2.4) > Cu (2.0) > Ti (1.0) > Sr (0.71) > Cr (0.38) > Ni (0.32) > Pb (0.20); (µg/kg): Li (220) > Se (80) > Co (33) > Cd (23) > Ag (18) > Sn (16) > Hg (15) > Mo (10) > As (6.8) > Sb (4.5) > TI (3.2). Përmbajtja e makro dhe mikromineraleve në produktet e bletës është e lidhur ngusht me origjinen gjeografike të mjaltit, llojin e lules dhe llojin e tokës [97,179]. Përqendrimet e larta të makromineraleve K, Ca, P, Mg, Na dhe Mn, paraqesin vlera dhe shpërndarje homogjene të përqendrimit në të gjitha mostrat. Përmbajtja e këtyre elementeve në mostrat e mjaltit mund të jetë me origjinë natyrore/litogjenike që lidhen kryesisht me përbërjen e tokës, edhe pse plehtrat mund të kenë kontribuar në këto përqendime veçanërisht tek Kaliumi dhe Fosfori, kurse përqendrimi i Manganit mund të vijë edhe nga faktori antropogjen [180,181].

Sa u përket mikromineraleve Zn, Cu dhe Fe vërehet një ndryshueshmëri sipas mostrave. Zinku paraqet vlera në interval (0.75 – 14 mg/kg), përqendrimet maksimale janë gjetur në vendmostrimin M82 Cercë-Istog (14.1), M30 Semetisht-Suharekë (8.57), M86 Dumnicë-Vushtëri (8.55), M44 Kosaqë-Gjilan (7.45), M87 Frashër-Mitrovicë (7.40), M63 Klinë (6.93) dhe M53 Graçanic-Prishtinë (6.62), ndërsa në të gjitha vendmostrimet tjera vlerat ishin nën 5.5 mg/kg. Niveli i bakrit ishte në shpërndarje mjaft homogjene në të gjitha vendmostrimet me interval (0.52 – 9.5 mg/kg), me përjashtim të vendmostrimeve M63 (Klinë) dhe M18 (Vraniq-Suharekë) ku shfaqen vlera me të larta 9.55, respektivisht 5.22 mg/kg.

Përqendrime të larta të hekurit kishte në vendmostrimin M98 (Krushevlë-Mitrovicë) 14.88 mg/kg, M84 (Klinë e Eperme-Skenderaj) 13.89 mg/kg, M57 (Korreticë e Epërme Drenas) 13.16 mg/kg, dhe M40 (Terpezë-Malishevë) 11.18 mg/kg. Kurse niveli i bakrit në të gjitha mostrat e marra sillet në interval (0.57 – 15 mg/kg).

Përmbajtja e zinkut, kryesisht është nga faktori litogjen, megjithatë në disa prej lokaliteteve të lartëpërmendur (M87, M53, M86 dhe M82) një pjesë lidhet me ndotjen industrial p.sh. nga kompleksi metalurgjik Trepça apo aktivitete e gurëthyesve. Ndërsa bakri dhe hekuri janë kryesisht me origjinë natyrore/litogjene.

Elementet si: Zn, Cu dhe Fe bashkë me mikroelementet As, Cd, Cr, Co, Ni, Pb dhe Hg futen në grupin e elementeve potencialisht toksike, nese përqendrimet e tyre kalojnë limitet e lejuara, sipas Food and Agricultural Organisation and World Health Organisation (FAO/WHO) codex Alimentarius CXS 193–1995 [108,182,183].

Përqendrimi i arsenit në mostrat e mjaltit varironte nga 2.1 - 25 µg/kg. Krahasuar me të gjitha vendmostrimet, vlerë më lartë të përqendrimit arseni kishte në vendmostrimin M43 (Sllovi-Lipjan) 25.2 µg/kg. Ndërsa në vendmostrimet tjera përqendrimi i arsenit ishte nën 1.60 µg/kg. Përqendrimi më i lartë i Kadmiumit ishte në vendmostrimin M65 (Fushë Kosovë) 268.4 µg/kg, kurse vlera pothuajse identike rreth 77 µg/kg kishte në vendmostrimet M4 (Hani i Elezit), M82 (Cercë-Istog) dhe M56 (Artanë). Në të gjithë vendmostrimet tjera vlerat e përqendrimit ishin nën 57.4 µg/kg deri 0.98 µg/kg. Vlerat minimale dhe maksimale të përqendrimit të kromit në mostrat e mjaltit varironte nga 0.069 – 2.1 mg/kg. Sipas lokaliteteve vlera më të larta të përqendrimit ishin gjetur në vendmostrimet M2 (Buzes-Opojë) 2.05 mg/kg, M9 (Hoqë e qytetit-Prizren) 1.33 mg/kg, dhe M29 (Te rrasat-Rahovec) 1.17 mg/kg. Niveli i përqendrimit të kobaltit varironte nga 4.2 – 240 µg/kg. Niveli më i lartë është gjetur në vendmostrimin M63 (Klinë) 241.2 µg/kg, kurse vlerat tjera të përqendrimit ishin nën 146.17 µg/kg.

Nikeli është një mikroelement mjaft i përhapur në tokë, ujë, ajër dhe në biosferë. Nivelet më të larta të përqendrimeve janë gjetur në vendmostrimin M52 (Bardh I Madhë-Fushë Kosovë) 1.2 mg/kg dhe në M47 (Bubavec-Malishevë) 1.1 mg/kg. Vlerat minimale të përqendrimit janë gjetur në vendmostrimin M85 (Bukosh-Vushtëri) 0.124 mg/kg. Niveli mesatar i përqendrimit të Plumbit për gjithë territorin e Kosovës ishte 0.20 mg/kg. Përmbajtja e plumbit sipas regjioneve kishte treguar një ndryshueshmëri të theksuar nga vlera minimale 0.05 deri tek ato maksimale 2.1 mg/kg. Vlera maksimale kryesisht ishin gjetur në qytetin e Mitrovicës dhe lokalitetet për rreth.

Kjo i atribuohet ndotjes industriale nga kompleksi metalurgjik Trepça. Përqendrimi më i lartë i plumbit ishte në vendmostrimin M91 (Zveçan-Mitrovicë) 2.1 mg/kg, poashtu përqendrime të larta u gjetën në vendmostrimin M86 (Dumnice-Vuhtërri) 1.14 mg/kg, M90 (Kushtovë-Mitrovicë) 0.78 mg/kg, M88 (Shupkocv-Mitrovicë) 0.70 mg/kg, M87 (Frashër-Mitrovicë) 0.65 mg/kg, M66 (Hajnoc-Kamenicë) 0.65 dhe në M92 (Karaqë-Vushtërri) 0.54 mg/kg.

Përqendrimi i merkurit në mostrat e mjaltit ishte nga 9.6 – 25 µg/kg, ndërsa ai mesatar ishte 15 µg/kg. Merkuri vlere maksimale të përqendrimit kishte treguar në rrethin e Mitrovicës, më saktësisht në vendmostrimin M91 (Zveçan-Mitrovicë), M90 (Kushtovë-Mitrovicë), M92 (Karaqë-Vushtërri).

Tabela 6. Parametrat statistikor themelorë të matjeve, në (n=99) mostrat e mjaltës. Vlerat e Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sr, Ti dhe Zn janë shprehur në mg/kg; Ag, As, Cd, Co, Hg, Li, Mo, Sb, Se, Sn dhe Tl në µg/kg.

	Njësia	X	X(BC)	Md	Min	Max	P10	P90	S	CV	SX	MAD	A	E	A(BC)	E(BC)
Ag	µg/kg	18	6.1	5.5	2.0	540	2.7	29	57	319	5.8	14	8.20	74.12	0.13	-0.55
Al	mg/kg	7.4	2.6	2.5	0.17	90	0.44	17	15	203	1.5	6.2	3.88	15.97	0.00	0.04
As	µg/kg	6.8	6.0	5.8	2.1.1	25	3.8	11	3.3	49	0.34	2.3	2.29	8.97	-0.01	0.39
Ba	mg/kg	2.9	2.9	2.8	0.094	6.5	1.3	4.4	1.2	42	0.12	0.98	0.01	-0.05	-0.09	-0.06
Ca	mg/kg	110	100	99	52	330	75	140	35	32	3.5	23	2.97	16.85	-0.05	1.19
Cd	µg/kg	23	17	16	0.98	270	10	35	29	127	2.9	12	6.74	55.68	0.14	4.30
Co	µg/kg	33	16	12	4.2	240	5.3	85	38	115	3.9	26	2.29	8.16	0.14	-1.56
Cr	mg/kg	0.38	0.25	0.21	0.069	2.1	0.10	0.83	0.34	90	0.034	0.25	1.83	4.96	0.09	-1.28
Cu	mg/kg	2.0	1.8	1.9	0.52	9.5	1.1	2.8	1.1	53	0.11	0.62	4.09	26.81	-0.03	1.85
Fe	mg/kg	4.6	4.0	4.0	0.57	15	1.9	8.3	2.7	59	0.27	1.9	1.61	3.13	0.01	0.58
Hg	µg/kg	15	14	14	9.6	25	11	19	3.3	22	0.33	2.6	0.69	-0.07	0.04	-0.82
K	mg/kg	970	840	900	120.0	2800	310	1900	590	61	59	460	0.98	0.57	-0.03	-0.57
Li	µg/kg	220	100	100	10.5	2500	28	450	380	169	38	170	3.78	16.41	0.02	-0.24
Mg	mg/kg	65	60	59	17	180	40	97	26	40	2.6	18	1.92	5.48	-0.03	1.89
Mn	mg/kg	2.4	1.9	1.9	0.15	8.0	0.81	4.9	1.8	75	0.18	1.3	1.40	1.60	-0.00	-0.06
Mo	µg/kg	10	8.2	8.2	3.1	57	4.5	17	7.1	71	0.72	3.9	3.79	20.38	-0.01	0.19
Na	mg/kg	56	55	57	10.0	130	17	83	24	43	2.4	18	0.16	0.34	-0.05	0.15
Ni	mg/kg	0.32	0.26	0.25	0.024	1.2	0.12	0.68	0.23	72	0.023	0.16	1.63	2.96	0.01	0.30
P	mg/kg	75	67	71	18	190	26	140	40	54	4.1	32	0.76	-0.12	-0.03	-0.72
Pb	mg/kg	0.20	0.13	0.13	0.050	2.1	0.089	0.38	0.25	126	0.026	0.098	5.16	32.99	-0.03	1.50
Sb	µg/kg	4.5	4.2	4.2	2.8	12	3.2	6.0	1.5	33	0.15	0.92	2.94	12.64	-0.01	0.08
Se	µg/kg	80	73	75	5.5	240	30	140	45	57	4.6	36	0.78	0.65	-0.04	-0.20
Sn	µg/kg	16	13	13	8.6	95	10	20	11	72	1.1	4.8	4.94	29.12	0.17	-0.56
Sr	mg/kg	0.71	0.66	0.66	0.33	2.6	0.43	0.98	0.28	39	0.028	0.17	3.36	19.05	-0.04	0.61
Ti	mg/kg	1.0	0.97	0.98	0.61	2.0	0.74	1.3	0.23	23	0.023	0.18	1.15	2.37	0.01	-0.20
Tl	µg/kg	3.2	1.2	1.0	0.52	51	0.77	5.0	7.4	231	0.74	2.4	5.33	30.06	0.33	-1.15
Zn	mg/kg	2.8	2.2	2.1	0.75	14	1.2	5.2	2.1	73	0.21	1.3	2.52	9.11	0.03	-0.38

X mesatarja, X_{BC} mesatarja (Box-Cox), Md mediana, Min minimumi, Max maximumi, P₁₀ 10 percentile, P₉₀ 90 percentile, S devijimi standard, S_X devijimi standard (standard error), CV koeficienti i variacionit, MAD devijimi absolut i medianes, A skewness, E kurtosis, A_{BC} skewness (Box-Cox), E_{BC} kurtosis (Box-Cox).

Nivelet e përqendrimit të elementeve në mjaltë, të paraqitura nga ky hulumtimi ishin të krahasueshme me rezultatet e publikuara nga vendet të ndryshme të botës. Në tabelën 7 janë paraqitur rezultatet nga ky hulumtim krahas rezultateve të botuara nga Malin e Zi [184], Serbia [185], Maqedonia e Veriut [186] dhe Shqipëria [14].

Nivelet e përqendrimit të As në Kosovë janë më të larta krahasuar me rezultatet e autorëve nga Serbia [185]. Përqendrimet e bariumit nga ky hulumtim janë rreth 10 herë më të larta se përqendrimi i Bariumit në Malin e Zi [184]. Kalciumi, bakri dhe magnezi tregojnë vlera më të larta të përqendrimit krahasuar më rezultatet nga të gjitha vendet e lartëcekura (krahasuara). Ndërsa, përqendrimi i hekurit është me i lartë në krahasim me Serbinë dhe Maqedonin e Veriut, por në krahasim me Malin e Zi dhe Shqipërinë tregohen vlera me të ulëta të përqendrimit. Kaliumi gjithashtu paraqet vlera me të ulëta të përqendrimit në krahasim me të gjitha vendet e krahasuara, me përjashtim të Serbisë, ku Kosova tregon vlera me të larta të përqendrimit. Përqendrimi mesatar i natriumit kishte vlera më të larta krahasuar me Malin e Zi, Serbinë dhe Maqedonin e Veriut, ndërsa kishte vlera me të ulëta në krahasim me Shqipërinë. Përqendrimet e Zinkut ishin në të njëjtin nivel me rezultatet e botuara në Shqipërinë, kurse me të ulëta në krahasim me rezultatet e botuara në Serbi dhe Maqedonin e Veriut.

Sa u përket vlerave të kobaltit dhe nikelit, nivelet e përqendrimit nga ky hulumtim janë më të larta në krahasim me Serbinë, ndërsa vendet tjera të marra për krahasim nuk kanë vlera të raportura (Tabela 7). Poashtu, stronciumi tregon nivel më të lartë të përqendrimit në krahasim me Malin e Zi. Kobalti nga ky hulumtim, në përgjithësi shfaqë vlera të njëjta të përqendrimit në krahasim me Malin e Zi dhe Shqipërinë, ndërsa në krahasim me Serbinë dhe Maqedonin e Veriut tregonë vlera më të larta. Kromi dhe mangani gjithashtu treguan vlera më të larta të përqendrimit në krahasim me Serbinë, kurse kromi në krahasim me Malin e Zi kishte nivel më të ulët të përqendrimit. Mangani kishte nivel më të ulët të përqendrimit në krahasim me Maqedonin e Veriut dhe Shqipërinë.

Vlerat mesatare për përqendrimin e Plumbit nga ky hulumtim janë rreth 25 herë më të larta në krahasim me Malin e Zi dhe rreth 32 herë me të larta në krahasim me Serbinë, kurse Shqipëria shfaqë vlera mesatare rreth 2 herë më të larta në krahasim me rezultatet tona.

Tabela 7. *Krahasimi i rezultateve të mjaltës në (mg/kg), të marra nga hulumtimi aktual, me katër shtete të ndryshme.*

	Kosova, 2019			Mali i Zi, 2020 [184]		Serbia, 2010 [185]		Maqedonia e Veriut, 2007 [186]		Shqipëria, 2012 [14]	
	Mean	Median	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range
Al	7.4	2.5	0.17-90	-	-	-	-	-	-	-	-
As	0.0068	0.0058	0.0021-0.025	-	-	0.00168	0.001-0.0054	-	-	-	-
Ba	2.9	2.8	0.094-6.5	0.29	ND-1.44	-	-	-	-	-	-
Ca	110	99	52-330	93.25	48.88-152	107.8	17.47-173.4	51	4.1-170	-	-
Cd	0.023	0.016	0.00098-0.270	0.02	ND-0.08	0.00265	0.001-0.0064	0.01	0.001-0.27	0.028	0.025-0.031
Co	0.033	0.012	0.0042-0.240	-	-	0.0155	0.004-0.078	-	-	-	-
Cr	0.38	0.21	0.069-2.1	0.44	0.10-1.13	0.00528	0.02-0.0207	-	-	-	-
Cu	2	1.9	0.52-9.5	0.64	0.31-0.98	0.1939	0.06535-0.407	1.4	0.023-5.9	1.37	0.185-3.546
Fe	4.6	4	0.57-15	10.14	3.95-15.93	1.98	0.57-7.02	1.9	0.028-7.0	9.944	1.33-34.091
K	970	900	120-2800	1617.92	713-2589.33	943.9	334.1-2263	1205	169-3323	1393	518-1824
Mg	65	59	17-180	50.5	29.52-76.33	28.71	6.07-48.79	30	4.4-182	-	-
Mn	2.4	1.9	0.15-8.0	-	-	0.78	0.16-4.94	7.2	0.16-82	3.448	0.85-8.67
Na	56	57	10.0-130	47.57	34.61-63.94	15.3	2.46-92.73	33	5.9-150	116	38-361
Ni	0.32	0.25	0.024-1.2	-	-	0.1296	0.0503-0.3875	-	-	-	-
P	75	71	18-190	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	0.2	0.13	0.050-2.1	0.05	ND-0.21	0.0064	0.002-0.0176	-	-	0.449	0.145-0.855
Sr	0.71	0.66	0.33-2.6	0.03	ND-0.12	-	-	-	-	-	-
Zn	2.8	2.1	0.75-14	-	49-2495	3.43	0.62-19.17	3.3	0.31-15	2.767	1.12-6.25

Sa u përket elementeve potencialishtë toksikë dhe limiteve të lejuara për këto elemente në ushqim (veçanërisht mjaltë apo polen), Kosova nuk posedon standarde kombëtare. Por, sipas Food and Agricultural Organisation and World Health Organisation (FAO/WHO) Codex Alimentarius CXS 193–1995 [182,187], dhe EU-Commission Regulation No 1881/2006 [183,188] përqendrimit maksimale të lejuara në ushqim për elementet As, Hg, Cd dhe Pb, janë të ndryshme për ushqime të ndryshme. Për As, përqendrimi maksimal i lejuar në ushqime varion nga 0.1–0.5 mg/kg; për Hg vlerat maksimale të përqendrimit janë 0.005-0.5 mg/kg; për Cd, diapazoni i lejuar i përqendrimit është 0,003–2 mg/kg; dhe për Pb, është 0.03-0.4 mg/kg.

Vlera mesatare të përqendrimit nga ky hulumtim për As, Hg, Cd, dhe Pb ishin nën limitin e lejuar sipas FAO/WHO. Magjithatë, përqendrimit e Cd dhe Pb në disa mostra tejkalojnë

maksimalet e lejuara (0.05 mg/kg dhe 0.4 mg/kg). Për Cd vlera maksimale e lejuar ishte tejkaluar në mostrat nr. 65 (0.268), 4 (0.0769), 82 (0.077), 56 (0.0756), 55 (0.0574), 11 (0.0535). Ndërsa për Pb nivelet maksimale të lejuar ishin tejkaluar në mostrat nr. 91 (2.097), 86 (1.138), 90 (0.784), 88 (0.703), 66 (0.649), 87 (0.6455).

3.1.2. Analiza e korrelacionit

Për të dalluar origjinën gjeogjene apo antropogjene të elementeve të ndryshme në mostrat e mjaltit, u studiua shkalla e asociacionit të 27 elementeve kimike në 99 mostrat e mjaltit me anë të koeficientit të korrelacionit Pearson (r), analizes grupore (Cluster analysis) të elementeve dhe analizës faktoriale. Rezultatet e përfituara me anë të analizës së korrelacionit, ndërtuan një matricë e cila jepet në tabelën 8.

Është supozuar se vlera absolute e r prej 0.50 deri 0.75 tregon asociacion të mirë, kurse ajo midis 0.70 dhe 1.0 tregon asociacion të fortë ndërmjet elementeve [189]. Në përgjithësi vërehet se pjesa më e madhe e vlerave të koeficientëve të korrelacionit ($R^2 > 0.5$) karakterizohen me vlera të sinifikancës $p < 0.05$.

Nga Tabela 8, shihet që Ag ka korrelacion të lartë (0.57) me Al, çka tregon se ka origjinë litogjene, sepse alumini është ndër elementet më të përhapura në korën e tokës [190]. Ndërsa me elementet tjera ka korrelacion më të dobët se 0.5, që do të thotë se ky element nuk mund të ketë origjinë të përzier. Al tregon koeficient të fortë të korrelacionit (0.62) me Li si element tipik litogjen, me çka tregon origjinën litogjene/gjeogjene të tij. Poashtu, As shfaqë koeficient të mirë të korrelacionit me Cu (0.58) dhe Mn (0.54), ndërsa Ba tregon korrelacion të fortë (0.73) me Na, kurse Ca ka korrelacion të lartë me Sr (0.85), Mg (0.61) dhe Na (0.59). Koeficientet e korrelacioni për As, Ba dhe Ca tregojnë origjinën e tyre gjeogjene. Co tregon korrelacion të mirë (0.62) me Hg, kjo tregon se origjina e tij mund të jetë gjeogjene dhe antropogjene. Fe tregon koeficient të korrekalon (0.5) me K, kurse K, Mg, dhe Mn tregojne korrelime të mira me Mg, P dhe Sr, që do të thotë se origjina e këtyre elementeve është gjithashtu litogjene/gjeogjene. Koeficient të mirë të korrelacionit (0.51) kishte Pb me Sb, gjë që tregon origjinën antropogjene të tyre. Origjina antropogjene kryesisht lidhet me aktivitete minerare të kompleksit metalurgjik Trepça, gjithashtu në pjesë të vogël ndikohet nga djegiet e brendshme të makinave.

3.1.3. Analiza në grupe e elementeve (Cluster Analysis)

Më përpunim stastisikor sipas metodës së Ward-it, bazuar në përqindjen e D(link)/D(max) janë krijuar grupet e elementeve sipas ngajshmërisë së tyre në vendmostrimet e mjaltit, dhe është paraqitur dendrogrami i distancave (Figura 14). Nga dendrogrami i distancave vërehen tre grupe të elementeve me origjinë të përzier, grupi parë (Mo, Ti, Tl, Pb, Sb, Se) i cili kryesisht është me origjinë antropogjene, ndërsa grupi i dytë (As, K, Mn, Mg, P) dhe i tretë (Ag, Al, Li) janë më origjinë gjeogjene, me përjashtim të As i cili mund të jetë edhe me origjinë antropogjene.

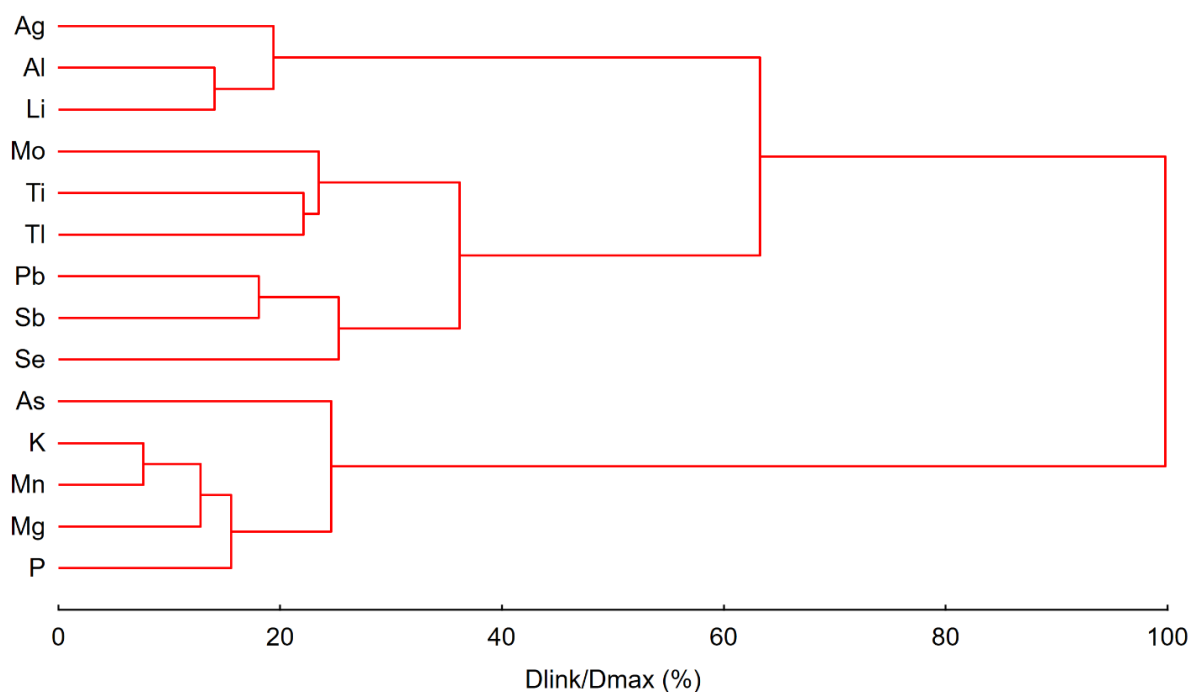


Figura 14. Dendrogrami i shpërndarjes së elementeve në mostrat e mjaltit

3.1.4. Analiza faktoriale

Për të identifikuar dhe interpretuar më qartë asociacionet e elementeve ishte kryer edhe analiza faktoriale. Për analizë janë marrë rezultatet pas normalizimit me metodën Box-Cox nga matrica e koeficienteve të korrelacionit Pearson, dhe si rezultat u identifikuan vetëm 3 faktorë kryesorë. Kriteri kryesor në përzgjedhjen e numrit të faktorëve dhe ngarkimit të variablave ishte që vlera Eigenë të jetë më e madhe se 1 ($E > 1$) pas rrotullimit varimax. Rezultatet e analizës faktoriale janë dhënë në tabelën 9, nga e cila vërtetohet se janë zbuluar asociacionet identike me grupet e gjetura nga Cluster analysis.

Tabela 9. Matrica e ngarkimeve (vlerave) të faktorëve dominant (analizës faktoriale) të rrotullimit.

Elementet	F1	F2	F3	Comm
K	0.90	0.19	-0.07	85.7
Mn	0.85	-0.02	0.00	72.7
P	0.84	-0.11	0.03	71.6
Mg	0.74	0.35	0.12	68.8
As	0.69	-0.08	0.15	50.8
Sb	-0.07	0.74	0.33	66.3

Ti	0.20	0.67	0.05	51.7
Tl	0.25	0.65	-0.09	52.2
Se	-0.23	0.64	0.01	52.2
Pb	-0.25	0.61	0.14	51.8
Mo	0.26	0.61	0.09	40.3
Al	0.28	0.08	0.83	78.1
Ag	0.04	0.05	0.82	67.7
Li	-0.10	0.17	0.80	67.6
Expl.Var	3.66	2.75	2.19	
EigenVal	3.93	2.86	1.80	
Prp.Totl	26.1	19.6	15.7	61.4

F1, F2, F3 – Faktori i ngarkimit; Var – Varianca (%); Com – Communalita (%); Prp.Tol – total amount of the explained system variance; Expl.var – particular component variance; Eigen Value – vlera Eigene.

Faktori 1 (K, Mn, P, Mg, As); është faktori më i fortë dhe përmban 26.1 % nga variabiliteti total 61.4 %. F1 përbëhet kryesisht nga elementet me preardhje tipike litogjene. Prezenca e elementeve K, Mn, Mg dhe P në këtë grup lidhet me marrjen normale të mineraleve nga rrënjët e bimëve. Nga ana tjetër, elementët si K dhe P mund të vijnë edhe nga aktiviteti bujqësor apo plehërimi. Mangani edhe pse është element i zakonshëm në korën e tokës, niveli i përqendrimit të tij ndikohet edhe nga faktori antropogjen që lidhet me vegjetacionin, ujërat industrial, industrit e aliazheve dhe motorat me djegie të brendshme, hargjimi i pjesëve të vjetra të makinave, etj. Pastaj nëpërmjet proceseve natyrore siç janë erozioni dhe era bëjnë që këto elemente të futen në ciklin e bimës dhe të kalojnë deri tek nektari të cilën e merr bleta për ushqim.

Niveli i lartë i përmbajtjes së këtyre elementeve, ishte gjetur në pjesën Jug-lindore të Kosovës, duke vazhduar kështu kah pjesa qendrore deri në atë perëndimore të vendit. Kjo pjesë përfshinë rrafshin e Kosovës dhe atë të Dukagjinit, që njihet për zhvillim të hovshëm të bujqësisë. Poashtu, karakterizohet me vegjetacion të zhvilluar mirë, përfshirë atë barishtor dhe drunor. Vlerat standarde sipas regjioneve, tregojnë se regjioni i Gjilanit dhe Pejës paraqesin vlera maksimale, ndërsa formacionet gjeologjike në këto regjione paraqesin vlera standarde më të larta në shkëmbinjët magmatik të kohës së Neo-paleogjenit, klastitet dhe flishi gëlqeror i epokës Mesozoike. Përbërja e këtyre llojeve të shkëmbinjëve tregon origjinën e një pjesë të konsiderueshme të elementeve që i përmban faktori 1 (Figura 15).

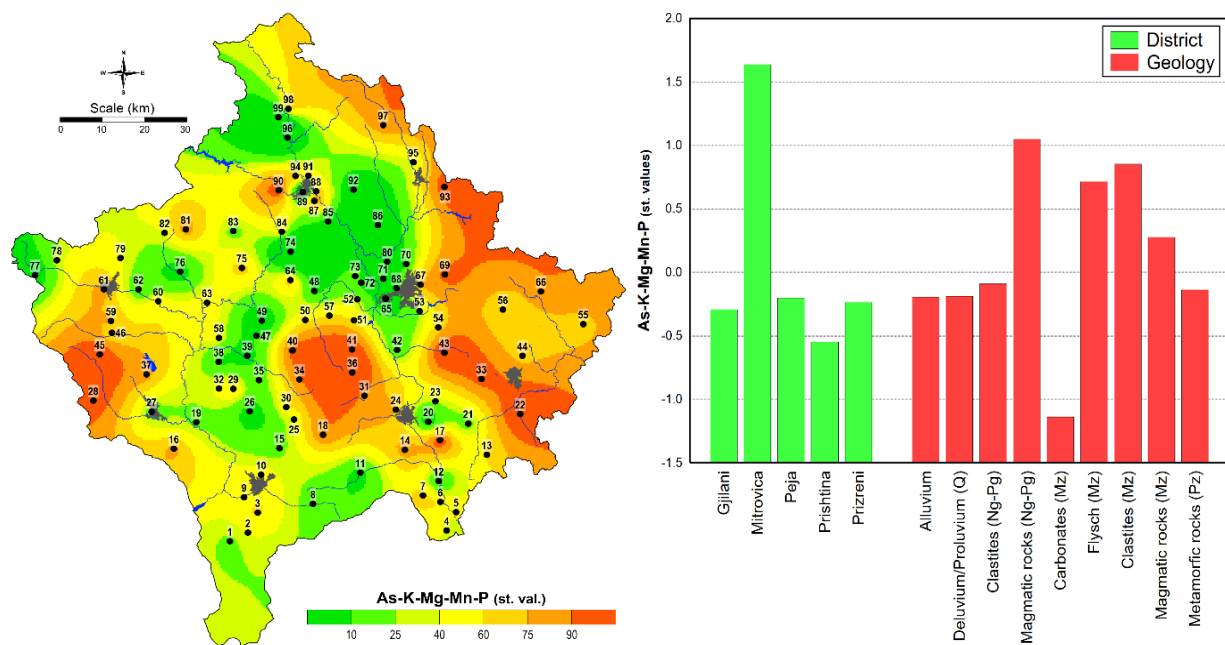


Figura 15. Shpërndarja hapësinore e faktorit F1 dhe shpërndarja sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike

Faktori 2 përbëhet nga **Mo, Ti, Tl, Pb, Sb dhe Se**, është faktori i dytë për nga fortësia dhe përmban 19.6 % të variabilitetit total 61.4%. Në mostrat e mjalitit faktori F2 ishte kryesisht me origjinë antropogjene dhe ka një shpërndarje në pjesë të ndryshme të vendit. Përmbajtja e F2 lidhet me aktivitetet industriale që zhvillohen në ato lokalitete. Siç shihet nga figura 16, pjesa veriore e Kosovës, saktësisht regjioni i Mitrovicës tregon vlerat më të larta të përqendrimit në nivel vendi. Vlerat standarde sillen rreth 90 % në lokalitetet që konsiderohen si vendburime të ndotjes, kurse me rritjen e distancës ulet niveli dhe ndikimi i elementeve antropogjene. Kjo ndotje i atribuohet pluhurit apo grimcat që vijnë nga kompleksi metalurgjik Trepça (shkretorja, flotacioni dhe fabrika e akumulatorëve, etj) në Mitrovicë, si dhe deponit e hirit në Stanterg. Meqenëse, përmbajtja e F2 ishte gjetur edhe në lokalitete të ndryshme përveç që ndikohen nga aktivitete industriale, kjo përmbajtje lidhet edhe me trafikun rrugor apo motorët me djegie të brendshme dhe hargjimi i pjesëve të ndryshme të makinave (gomat dhe frënat). Vlerat standarde të larta janë gjetur në regjionin e Mitrovicës, ndërsa vlera standarde të përafërta shfaqen në regjionin e Gjilanit, Pejës dhe Prishtinës. Sipas formacioneve gjeologjike, vlera standarde më të larta gjenden në flishin gëlqeror të epokës Mesozoike dhe shkëmbinjet metamorfik të kohës Paleozoike. Vlera më të ulëta standard gjenden në karbonatet dhe shkëmbinjet magmatik Mesozoik, kurse shpërndarje uniforme kishte në formacionet tjera gjeologjike.

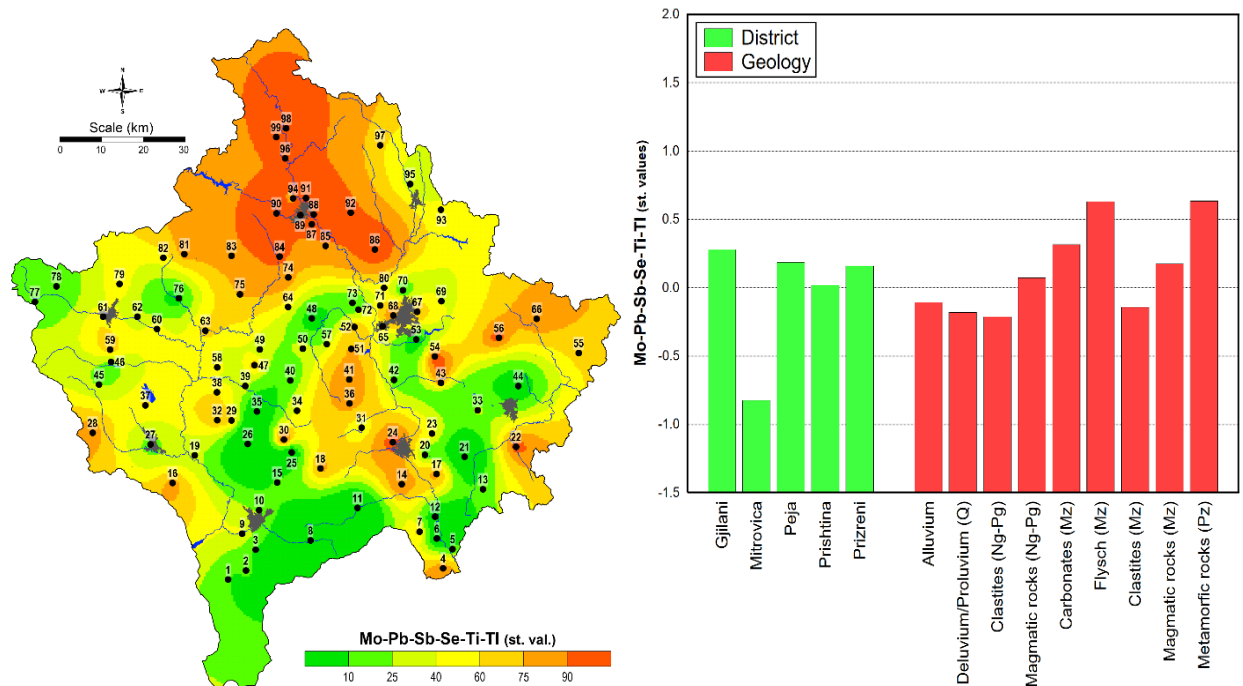


Figura 16. Shpërndarja hapësinore e faktorit F2 dhe shpërndarja sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike

Faktori 3 është faktori më i dobët me variabilitet 15.7 % nga variabiliteti total, dhe përbëhet vetëm nga tre element Ag, Al, Li. Asociacioni i lartë i këtyre elementeve në një grup është treguesi i mirë se ky faktor ka origjinë tipike gjeogjene. Vlera të larta të përqendrimit për këta elementë ishin të përhapura në pjesën Jug-lindore të vendit më saktësisht në zonën e Prizrenit dhe Gjilanit dhe vazhdojnë në drejtim të Prishtinës dhe Obiliqit. Përveç origjinës gjeogjene, niveli i lartë i përqendrimit në këto lokalitete mund të ndikohet sadopak edhe nga faktori antropogjen. Më saktësisht në pjesën e Hanit të Elezit dhe Kaqaniku (ku supozohet që mund të ndikohet nga fabrika e çimentos), pastaj shtrihet në Ferizaj ku mund të ndikohet nga industria, Lipjan miniera e magnezitit Golesh, Shtrime kryesisht nga gurëthyesit, dhe vazhdon në Fushë Kosovë dhe Obiliq ku ndodhet miniera e linjtit, si dhe termocentralet Kosova A dhe Kosova B. Përqendrime të larta janë hasur gjithashtu në regjionin e Prizrenit që mund të ndikohet nga fabrika bllokave (tulltorja), Suharekës dhe Malishevë që mund të ndikohet nga aktivitetet minerare (gurëthyesit), kurse Drenas nga fabrika e ferronikelit. Vlerat standarde sipas regjioneve shfaqin përqendrime më të larta në regjionin e Prizrenit dhe Gjilanit, ku deshmohet se ky grup ka perjadhje gjeologjike, kurse me vlera më të ulta ndodhet regjioni i Pejës. Ndërsa sipas formacioneve gjeologjike vlera të larta kanë shfaqur klastitet e periudhës Mesozoike dhe Neo-Paleogjenit, pastaj shkëmbinjët alluvial dhe metamorfik Paleozoike (Figura 17).

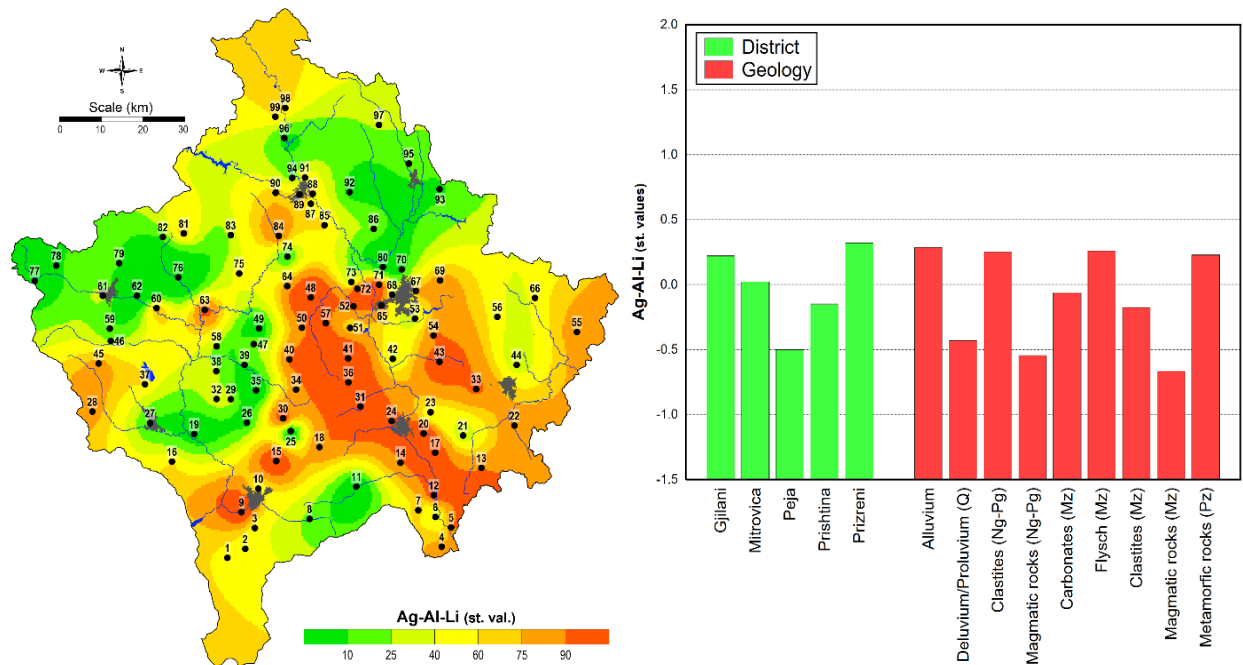


Figura 15. Shpërndarja hapësinore e faktorit F3 dhe shpërndarja sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike

3.2. Polenit

Rezultatet e analizës statistikore deskriptive tregojnë përqëndrimet e 27 elementeve të analizuar në të gjitha mostrat e polenit (n = 67), (Tabela 10). Për secilin element janë analizuar këta parametra: mesatarja, nesatarja (pas transformimit Box-Cox), mediana, minimumi, maximumi, 10 percentile, 90 percentile, devijimi standard, devijimi standard (standard error), koeficienti i variacionit, skewness, kurtosis, skewness (Box-Cox transformed data), kurtosis (Box-Cox transformed data). Për të përmirësuar normalitetin e shpërndarjes të dhënat origjinale u transformuan me metodën Box-Cox. Vlerat e Ca, K, dhe P janë shpreh në %, për Ag, As, Cd, Hg, Sb, Se, Sn dhe Tl në µg/kg, ndërsa elementët Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sr, Ti dhe Zn në mg/kg.

Vlera më të larta të përqëndrimit mesatar në të gjitha mostrat e polenit janë gjetur të K (0.40%), P (0.35%), Ca (0.14%) dhe Mg (550 mg/kg). Vlera maksimale e K ishte 0.63 % (P-44), për Ca 0.28 % (P-22), P 980 mg/kg (P-31) dhe Mg 0.58 % (P13). Gjithashtu përqëndrime maksimale kishin Fe (450mg/kg) në mostrën (P-34), P-15 (246, 67 mg/kg) dhe P-67 (217 mg/kg); Al në katër mostra P-67 (200 mg/kg), P-31 (178.2 mg/kg), P-15 (169.9 mg/kg) dhe P-34 (110.7 mg/kg); Zn në dy mostra P-50 (140 mg/kg) dhe P-15 (57.3 mg/kg); Na në tre mostra P-15

(95.5 mg/kg), P-1 (91.5 mg/kg) dhe P-5 (87.1 mg/kg); Mn në tre mostra P-26 (55.4 mg/kg), P-36 (44.2 mg/kg) dhe P-15 (41.8 mg/kg); Cu në dy mostra P-15 (16.04) dhe P-16 (14.47 mg/kg). Vlera mesatare të përqendrimit treguan: Fe (77 mg/kg), Al (41), Zn (27), Na (45), Mn (16) dhe Cu (7.1 mg/kg).

Konsiderojmë se përqendrimi i lartë i këtyre elementeve vije nga përbërja gjeologjike dhe gjeokimike e tokës, pasi që këto elemente absorbohen nga sistemi rrënjor i bimëve dhe kanë rëndësi fiziologjike për zhvillimin e bimëve. Gjithashtu ndikim mund të kenë edhe llojet e luleve nga të cilat është mbledhur poleni, kushtet klimatike, kushtet mjedisore, përbërja gjenetike e llojit të bimëve, si dhe proceset bujqësore (pleherimi dhe ndotja e tokave bujqësore) [110,116,130,136,191,192]. Në polenin e bletëve disa minerale vijnë nga nektari, pasi që bletët e lagin polenin e luleve me nektar gjatë grumbullimit dhe bartjes deri në koshere [133,135].

Zinku dhe hekuri si elemente minerale me vlera ushqyese të gjendura në polenin e bletëve përdorën si shtesë ushqimore, dhe mund të plotësojnë 30% të kërkesës ditore të personave të rritur për hekur dhe 15% të kërkesës ditore për zink [136].

Mikroelementet si: Ni (3.9 mg/kg) > Sr (2.5 mg/kg) > Cr (0.56 mg/kg) > Pb (0.44 mg/kg) > Mo (0.26 mg/kg) > Co (0.20 mg/kg) treguan vlera mesatare të përqendrimit më të larta, në krahasim me elementet si: Cd (67 µg/kg) > As (36 µg/kg) > Sn (34 µg/kg) > Hg (23 µg/kg) > Sb (17 µg/kg) > Tl (3.7 µg/kg)(Tabela 1).

Elementet potencialisht toksike (Zn, Cu, Ni, Pb, Cr, Co, Cd dhe As) të analizuar në mostrat e polenit treguan një disporporcion të lartë të përqendrimit ndërmjet vete dhe mostrave të ndryshme. Vlera më të larta të përqendrimit kishte zinku (139 mg/kg) në mostrën P-76 dhe (57.3 mg/kg) P-20, ndërsa në të gjitha mostrat tjera kishte vlera përafërsisht të njejta (12-38.4 mg/kg). Bakri tregoj vlera mjaft homogjene (1.90-16.04 mg/kg). Përqendrimi i lartë për Cr u gjetë në mostrat P-40 (13.0 mg/kg), P-82 (3.27 mg/kg) dhe P-81 (2.13 mg/kg), ndërsa në mostrat tjera përmbajtja varioje nga (0.001 - 1.55 mg/kg). Pb përqendrimin maksimal e kishte në mostrën P-56 (6.25 mg/kg) (12.5 herë më e lartë sesa vlera mesatare vendore 0.44 mg/kg), P-58 (1.69 mg/kg), P-57 (1.12 mg/kg), dhe P-10 (1.11 mg/kg), ndërsa në mostrat tjera vlerat silleshin nga (0.11-1.01 mg/kg). As vlera të larta të përqendrimit kishte në P-11 (380 µg/kg) dhe P-56 (351 µg/kg). Cd kishte vlera maksimale në P-82 (330 µg/kg) dhe P-20 (325 µg/kg), ndërsa në mostrat tjera vlera arrinin nga 10-325 µg/kg.

Përqendrimet maksimale të Pb në lokacionet Artanë dhe Sverkë mund të jenë si rezultat i ndotjes së mjedisit nga minierat, ndërsa për lokacionet Koreticë-Drenas, Petrovë-Prizren dhe Cerovikë-Klinë, ndikim mund të ketë industria dhe trafiku rrugor. Përqendrimi i lartë i As në polenin e grumbulluar në Artanë është pasojë e depozitimit të pluhurit nga deponia e minierës së Artanës. Ndotja e polenit të bletëve me Cd në lokalitet Cercë dhe Sojevë mund të jetë pasojë e ndotjes nga aktivitete minerare dhe faktori antropogjen.

Elementet: Tl (0.0037 mg/kg), Sb (0.017 mg/kg) dhe Hg (0.023 mg/kg) ishin me përqendrim më të ulët në të gjithë mostrat e polenit të bletëve në Kosovë (Tabela 10).

Vlerat e skewness dhe të kurtosis për shumicën e elementeve ishin të larta, gjë që tregon se shpërndarja e përqëndrimeve të këtyre elementeve në zonën e hulumtimit nuk është normale. Për të përmirësuar normalitetin e shpërndarjes, të dhënat janë transformuar me metodën Box-Cox. Pas aplikimit të transformimit vlerat e skewness dhe kurtosis janë zvogëluar shumë (tabela 1) dhe të njëjtat janë përdorur në analizën multivariable.

Sa ju përket vlerave të P10, Zn paraqet një vlerë të lartë 17 mg/kg. Gjithashtu P90 tregon se 10% e mostrave kanë përqendrim më të lartë se 34 mg/kg. Këto vlera tregojnë se Zn ndodhet në përqëndrime të larta në shumicën e mostrava të analizuar. Gjithashtu në mostra të polenit edhe Ni paraqet vlera të larta të P90 me përqendrim 6 mg/kg.

Tabela 10. Parametrat statistikor themelor të matjeve, në mostrat e polenit (n=67). Vlerat e Ca, K, dhe P janë shprehur në %; Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sr, Ti dhe Zn në mg/kg; Ag, As, Cd, Hg, Sb, Se, Sn dhe Tl në µg/kg

El.	Njësia	X	X(BC)	Md	Min	Max	P10	P90	S	SX	MAD	CV	A	E	A(BC)	E(BC)
Ag	µg/kg	23	15	15	2.6	180	5.1	41	30	3.7	5.3	132	4.09	18.18	-0.04	0.78
Al	mg/kg	41	30	31	3.9	200	11	71	38	4.6	16	91	2.59	7.88	0.00	0.29
As	µg/kg	36	18	23	0.98	380	1.0	56	63	7.7	15	175	4.60	22.70	0.01	0.67
Ba	mg/kg	6.8	5.8	6.0	3.5	32	3.9	9.3	4.1	0.50	1.2	60	4.38	24.06	-0.00	0.02
Ca	%	0.14	0.14	0.13	0.039	0.28	0.082	0.19	0.043	0.005	0.025	32	0.40	1.18	0.05	0.93
Cd	µg/kg	67	46	47	10	330	20	150	64	7.9	23	96	2.44	6.84	0.03	-0.39
Co	mg/kg	0.20	0.18	0.17	0.038	0.83	0.099	0.30	0.11	0.013	0.045	56	3.11	15.41	0.00	2.20
Cr	mg/kg	0.56	0.20	0.17	0.010	13	0.10	0.99	1.6	0.20	0.073	292	7.02	53.22	-0.11	2.37
Cu	mg/kg	7.1	6.9	6.6	1.9	16	5.0	11	2.4	0.30	0.89	34	1.40	3.28	0.09	2.72
Fe	mg/kg	77	62	66	16	430	26	130	62	7.5	23	80	3.53	17.20	-0.01	0.47
Hg	µg/kg	23	21	21	15	110	17	27	12	1.5	2.1	53	5.54	34.78	0.09	0.17
K	%	0.41	0.40	0.40	0.23	0.63	0.29	0.54	0.088	0.011	0.051	22	0.40	-0.08	-0.00	-0.17
Li	mg/kg	0.40	0.27	0.27	0.058	2.5	0.086	0.84	0.43	0.053	0.12	108	3.05	10.87	0.01	-0.07
Mg	mg/kg	550	530	510	230	980	370	780	160	20	97	29	0.82	0.37	-0.00	0.16
Mn	mg/kg	16	13	13	4.4	55	8.7	27	9.0	1.1	3.1	57	2.38	6.67	-0.06	1.40
Mo	mg/kg	0.26	0.18	0.18	0.036	2.1	0.082	0.38	0.34	0.042	0.066	130	4.45	21.13	-0.08	1.59

Na	mg/kg	45	41	40	20	96	27	73	17	2.1	6.9	39	1.07	0.71	0.01	-0.27
Ni	mg/kg	3.9	3.6	3.6	0.88	9.8	2.0	6.0	1.8	0.21	1.1	45	0.90	1.32	0.01	0.28
P	%	0.35	0.34	0.33	0.15	0.58	0.25	0.47	0.087	0.011	0.057	25	0.73	0.71	0.01	0.85
Pb	mg/kg	0.44	0.25	0.28	0.11	6.2	0.14	0.91	0.78	0.10	0.11	176	6.56	48.38	0.17	-0.82
Sb	µg/kg	17	14	15	6.3	91	8.6	25	12	1.4	5.0	68	4.15	23.37	0.01	-0.13
Se	µg/kg	47	44	42	19	88	29	74	17	2.1	9.1	36	0.85	-0.15	0.01	-0.30
Sn	µg/kg	34	30	31	15	120	22	49	17	2.0	7.3	49	2.93	12.06	0.00	0.10
Sr	mg/kg	2.5	2.1	2.0	0.60	13	1.3	4.1	1.7	0.21	0.64	68	3.89	21.86	-0.03	1.01
Ti	mg/kg	0.91	0.83	0.78	0.36	2.3	0.55	1.5	0.37	0.045	0.19	41	1.32	2.06	0.01	-0.11
Tl	µg/kg	3.7	1.6	1.4	0.58	69	1.4	6.1	9.3	1.1	1.2	253	6.13	40.61	0.02	1.92
Zn	mg/kg	27	24	24	12	140	17	34	16	1.9	5.3	59	5.69	39.81	-0.11	1.17

Rezultatet e këtij hulumtimi janë të krahasueshme me rezultatet e paraqitura nga vendet e ndryshme të Botës [88,109,138,192–196,119,120,124,128,130,133,134,137]. Përqendrimet mesatare të makro dhe mikroelementeve sipas linjës nga më të mëdhat te më të voglat ishin: K > P > Ca > Mg > Fe > Na > Al > Zn > Mn > Cu > Ba > Ni > Sr > Cr > Pb > Co > Cd > As (Tabela 11), që ishin të krahasueshme me vlerat mesatare të përqendrimit për mostrat 2015[133], 2019[197], 2015[109], 2006[192], 1997 [136], 2012 [119], 2016 [134], dhe mostrat 2002 [135]. Përqendrimet mesatare të elementeve: Al, Cu, Ni, Sr, Pb dhe Co kanë vlerat më të larta krahasuar me rezultatet e vendeve tjera. Këto elemente shfaqen në përqendrime të larta kryesisht për shkak të përbërjes gjeokimike të tokës dhe aktiviteteve industriale përfshirë nxjerrjen dhe përpunimin e mineraleve [189]. Përqendrimet mesatare të Ba, Cr dhe Fe ishin në vlera më të larta krahasuar më shumicën e vendeve, me përjashtim të Brazilit që për Ba, Cr dhe Fe kishte vlera më të larta krahasuar me rezultatet tona. Me përjashtim të Spanjës dhe New South Wales K dhe Na paraqesin vlera më të larta krahasuar me vendet tjera (Tabela 11). Mg dhe Mn ishin në vlera më të ulëta të përqendrimit krahasuar me Turqin, Serbin, Lithuanin, Romanin, Brazilin dhe Neë South Wales, P kishte vlera më të ulëta në krahasim më Lithuanin, Brazilin dhe New South Wales, ndërsa Ca në krahasim me Serbin, Lithuanin dhe Romanin. Vlerat mesatare për Zn dhe Cu ishin me të ulëta krahasuar me Turqin, Spanjen, Romanin, Brazilin, Serbin dhe New South Wales, por kishin vlera më të larta krahasuar me Lituani. As ishte në vlera më të larta të përqendrimit krahasuar me shumicën e vendeve duke përjashtuar Turqin dhe Polonin. Vlera më të ulëta (përafërta) të Cd në mostrat e polenit të bleteve kishte Kosova, Turqia, Serbia dhe Brazili, krahasuar me Lituani dhe Romani.

K, P, Ca dhe Mg ishin elementet me vlerat më të larta të përqendrimeve, ndërsa elementi mineral më i zakonshëm në polen raportohet të jetë K (60 %), ndjekur nga Mg (20%), Na dhe Ca (10%) [114,124,198].

Krahasuar me standartin e Polonise [119,194], nga 67 mostra të polenit të bletëve të analizuara, Cr tejkalon kufirin e lejuar (0.14 mg/kg) në 34 mostra; Cd (0.05 mg/kg) në 30; Pb (0.5 mg/kg) në 11, kurse As (0.2 mg/kg) në 2 mostra.

Tabela 11. Krahasimi i rezultateve të polenit (mg/kg) nga hulumtimi aktual, me tetë vende të ndryshme.

	Kosova, 2019			Turqia, 2017 [109]	Serbia, 2011 [133]	Lithuania, 2019 [197]	Romania, 2006 [38]	Spania, 1997 [136]	Polonia, 2012 [13]	Brazil, 2016 [29]	New South Wales, 2002 [30]
	n=67			n=24	n=25	n=7	n=10	n=20	n=25	n=5	n=50
	Mean	Median	Range	Mean	Mean	Mean	Range	Mean	Mean	Mean	Mean
Al	41	31	3.9-200	-	38.6	-	-	-	-	-	-
As	0.036	0.023	0.001-0.382	0.391	-	ND	-	-	0.29	-	-
Ba	6.8	6	3.5-32	-	1.22	0.91	-	-	-	7.44	-
Ca	1375	1345	389-2764	962.435	1425	1674	1165-2336	491.3	-	689	1146
Cd	0.067	0.047	0.010-0.329	0.069	0.067	0.11	0.0-0.1	-	0.033	0.091	-
Co	0.2	0.17	0.038-0.83	-	0.047	0.035	0.0-0.01	-	-	-	-
Cr	0.56	0.17	0.010-13	0.793	0.26	-	-	-	0.23	10	-
Cu	7.1	6.6	1.9-16	10.418	7.8	1.5	6.0-13.8	8.7	-	8.7	12
Fe	77	66	16-430	203.165	70.1	56.5	35-94	39.2	-	134	67
K	4065	4026	2274-6299	1945.87	3391	3131	3991-5220	4153	-	-	5530
Mg	550	510	230-980	669.7	749	778	702-965	432.2	-	-	716
Mn	16	13	4.4-55	29.33	21.33	30	17-121	11.1	-	40	33
Na	45	40	20-96	-	21.6	38.3	7-341	1301	-	-	82
Ni	3.9	3.6	0.88-9.8	0.51	0.76	ND	0.3-1.9	-	-	-	-
P	3455	3319	1462-5815	2659.7	-	3976	-	581.6	-	4800	4600
Pb	0.44	0.28	0.11-6.25	0.193	-	0.278	0.01-0.40	-	0.147	0.15	-
Sr	2.5	2	0.60-13	-	1.38	1.9	-	-	-	-	-
Zn	27	24	12-140	29.15	23.7	25	33-53	33.9	-	35	58

3.2.1. Analiza e Korrelacionit

Shkalla e asociacionit të 27 elementeve kimike në 67 mostrat e polenit të bletëve është vlerësuar me anë të koeficientit linear të korrelacionit Pearson (r), ku u ndërtua një matricë e koeficientëve të korrelacionit (Tabela 12). Është supozuar se vlera absolute e r prej 0.50 deri 0.75 tregon korrelacion të mirë, kurse ajo midis 0.70 dhe 1.0 tregon korrelacion të fortë ndërmjet elementeve [199][200]. Pjesa më e madhe e vlerave të koeficientëve të korrelacionit, ishin ndërmjet 0.50 dhe 0.84. Nga këto asociacione, korrelacione të forta pozitive u treguan kryesisht ndërmjet elementeve me origjinë gjeogjene. Asociacioni më i fortë ishte ndërmjet Fe dhe Al me

vlerë rreth 0.84, ndjekur nga asociacioni P dhe Mg (0.77) që kishin origjinë të njëjtë (litogjene/gjeogjene) të këtyre elementeve në polen. Origjinen e përzier gjeogjene dhe antropogjene të elementeve në mostrat e polenit e tregojnë 31 asociacione më vlerë 0.5 deri 0.70 dhe gjashtë asociacione që kishin vlera mbi 0.70 (Tabela 12).

3.2.2. Analiza Faktoriale (factor analysis)

Interpretimi i Asociacioneve të elementeve kimike dhe i rezultateve ishte bërë përmes analizës faktoriale. Janë analizuar 67 mostra dhe 20 elemente kimike, ndërsa elementet kimike Na, Zn, Se, Ti, Mo, Ba dhe Hg nuk janë përfshirë në analizën e mëtejme të analizës për shkak se ato kishin pjesmarrje të ulët të asociacionit me elementet tjerë ose tendencë për të formuar grupe individuale. Me analizë faktoriale shpërndarja e elementeve është zvogëluar në vetëm tre variabla sintetike: F1, F2, F3 (Tabela 13). Kriteret kryesore në përzgjedhjen e numrit të faktorëve dhe ngarkimin e variablave ishte që pas rrotullimit varimax vlera Eingene të jetë më e madhe se 1 ($E > 1$).

Nga variabiliteti total (60.7%) F1 ishte faktori më i fortë, me vlerë dominuese të ngarkimit 5.81 dhe variabilitet 23.7% që paraqet asociacionin me përqëndrim më lartë të Al-P-Fe-K-Ca-Sr-Ag-Mg-Li (Table 13). Ky grup elementësh tregon kryesisht shpërndarje natyrore [201]. F2 (Sb-As-Pb-Tl-Sn-Cd) ishte faktori i dytë për nga fortësia me variabilitet 19.5 % dhe vlerë Eingene 3.22. Faktori 3 (Co-Ni-Cr-Cu-Mn) nga variabiliteti total ishte më pak i shprehur (17.6 %) dhe kishte vlerë-Eingene 2.47 % që tregon së grupimi i këtyre elementeve në F3 u përkasin mineralizimeve (kromite dhe sulfure), që zakonisht kanë origjinë litogjenike (Tabela 13).

Tabela 13. *Matrica e ngarkimeve (vlerave) të faktorëve dominant (analizës faktoriale) të rrotullimit.*

El.	F1	F2	F3	Comm
Al	0.80	0.18	0.12	68.6
P	0.74	-0.24	0.37	73.3
Fe	0.73	0.28	0.22	65.5
K	0.71	0.29	-0.09	59.2
Ca	0.70	-0.08	0.42	67.9
Sr	0.64	-0.19	0.27	52.4
Ag	0.63	0.35	-0.24	57.5
Mg	0.63	0.13	0.16	43.3
Li	0.61	0.25	-0.34	54.7
Sb	0.21	0.87	0.06	80.1
As	0.28	0.81	0.16	75.5
Pb	0.15	0.78	-0.10	64.8
Tl	0.11	0.70	-0.19	53.7
Sn	-0.26	0.61	0.38	58.5
Cd	0.04	0.60	0.50	60.7
Co	0.20	0.07	0.79	67.2
Ni	0.13	-0.04	0.76	59.7

Cr	-0.21	0.14	0.66	50.1
Cu	0.23	-0.29	0.61	51.4
Mn	0.29	0.23	0.61	50.8
Prp.Totl	23.7	19.5	17.6	60.7
EigenVal	5.81	3.22	2.47	
Expl.Var	4.73	3.90	3.52	

F1, F2, F3 – Faktori i ngarkimit; Var – Varianca (%); Com – Community (%); Prp.Tol – total amount of the explained system variance; Expl.var – particular component variance; Eigen Value – vlera Eigene.

3.2.2. Analiza grupore (Cluster Analysis)

Analiza grupore e elementeve (Cluster Analysis) u aplikua për të përcaktuar rëndësinë e analizës faktoriale dhe lidhjet e elementeve. Dendrogrami i distancave të koeficientëve të korrelacionit të elementeve individuale pasqyron elementet e hulumtuara të ndarë në tri grupe të cilat tregojnë ngjashmëri me asociacionet e analizës faktoriale (Figura 18). Klasteri i parë (Ag, Li, Al, Fe, Ca, Sr, K, Mg dhe P), tregon ngjashmëri me Faktorin 1. Elementet nga grupi/klasteri i dytë përfshinë Cd, Mn, Cr, Co, Ni dhe Cu i cili është i përshtatëshëm/ngjashëm me Faktorin 3, me përjashtim të Cd që bënë pjesë në faktorin 2 gjithashtu. Grupi/klasteri i tretë përfshinë As, Tl, Pb, Sb, dhe Sn i cili është i përafërt me Faktorin 2. Të njëjtat grupe janë identifikuar edhe me anë të analizës faktoriale.

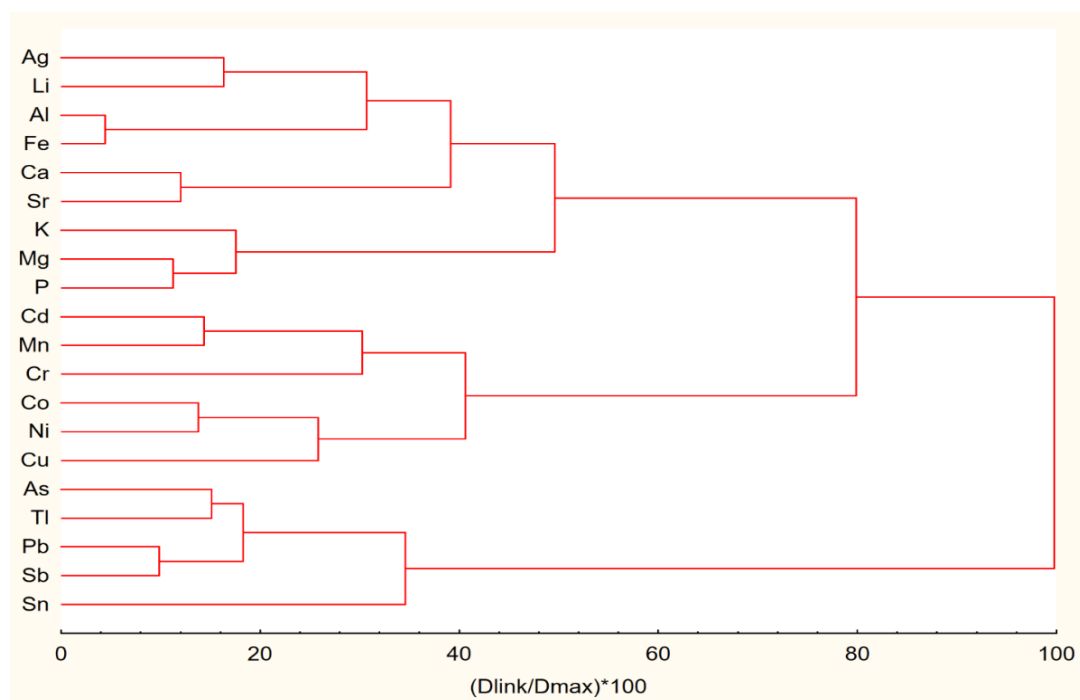


Figura 16. Diagrami i analizës grupore për elementet e analizuara në mostrat e polenit

Për paraqitje vizuale më të mirë, vlerat standarde të faktorëve që i grumbullojnë elementet janë paraqitur me anë të hartave të shpërndarjes si F1, F2 dhe F3 si dhe është dhënë shpërndarja e këtyre faktorëve sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike të Kosovës (Figurat 19, 20 dhe 21).

“Faktori 1 (Ag, Li, Al, Fe, Ca, Sr, K, Mg, P)” Ky grup elementësh paraqet kryesisht shpërndarje natyrore në tokë (Figura 19). Megjithatë, prania e këtyre elementeve në polen mund të vije si rezultat i proceseve natyrore, (erozionet e shkëmbinjve, erërat) dhe aktivitetet urbane që mund të ndikojnë në shpërndarjen hapësinore të elementeve. Përveç kësaj, vlerat standarde të Faktorit F1 janë të lidhura ngushtë me gjeologjinë e këtij territori. Poleni si produkt i bimës, këto elemente mund t’i marr përmes sistemit rrënjor nga toka në të cilën rritet bima, gjithashtu një sasi e këtyre elementeve mund të vije në polen gjatë depozitimeve atmosferike [189,202]. Vlera të larta standarde të këtij asociacioni janë gjetur në mostrat e marra në pjesën veriore dhe pjesën lindore të Kosovës, më saktësisht në rajonin e Gjilanit dhe të Mitrovicës. Gjithashtu elementet e këtij asociacioni janë gjetur edhe në pjesë të ndryshme të vendit si në pjesën qendrore të Kosovës pastaj në pjesën perëndimore të rajonit të Gjakovës, pra në zonat ku kryesisht dominojnë shkëmbinjet magmatik, mesozoik dhe aluvionet quaternere.

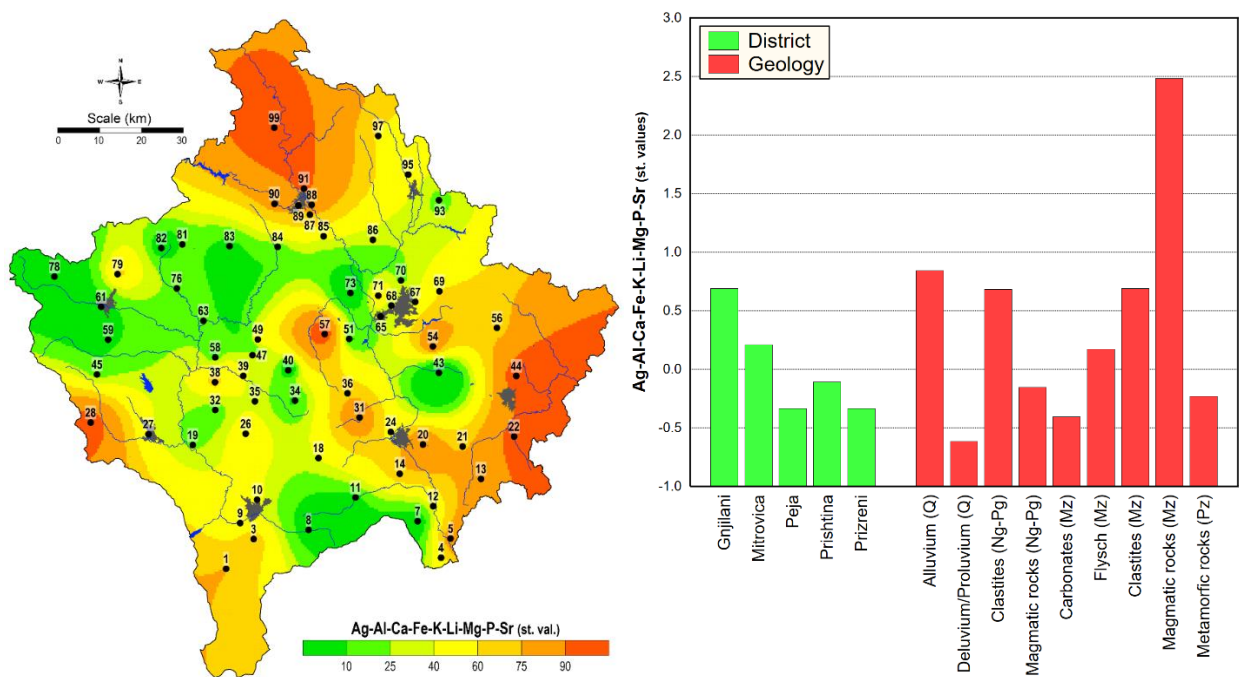


Figura 17. Shpërndarja hapësinore e faktorit F1 dhe shpërndarja sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike

“Faktori 2 (Sb-As-Pb-Tl-Sn-Cd)” është kryesisht me perjardhje antropogjene me përjashtim të Sb, Tl dhe Sn të cilët mund të kanë origjinë të përzier gjeogjene dhe antropogjene. Nga variabiliteti total përfshinë variabilitet prej 19.5 %, kurse vlerat më të larta standarde të këtij faktori janë në rajonin e Gjilanit, Pejës dhe Prishtinës. Elementet e këtij grupi, në veçanti Pb, Cd dhe As janë të lidhura ngusht me aktivitetet industrial dhe trafikun rrugor [137,189,193,202,203] (Figura 20). Vlerat e larta të këtij faktori shtrihen përgjatë rrafshit të Kosovës, (regjioni i Mitrovicës, Prishtinës dhe Gjilanit) ku gjenden miniera e Trepçes (shkretorja, flotacioni dhe fabrika e akumulatorëve) në Mitrovicë, miniera e linjtit dhe termocentrali për prodhimin e energjisë elektrike në Obiliq dhe Fushë Kosovë, fabrika e Ferronikelit në Drenas, objekti i përpunimit të mineraleve në Artanë, miniera e Magnezitit në Golesh. Vlera standarde më e lartë e F2 ishte në regjionin e Gjilanit, ku është gjetur nivel i lartë i As dhe Pb si pasojë e ndotjes së ajrit dhe tokës nga minierat dhe shkretorja e Artanës, aktivitetet industriale dhe trafiku rrugorë. Vlera standarde të larta të faktorit 2 u konstatuan edhe në mostrat e marra në lindje dhe veri të vendit ku dominoheshin nga shkëmbinjë magmatik të periudhave neogjene dhe paleogjene. Shpërndarje më uniforme kishte në formacionet tjera gjeologjike të cilat nuk tregojnë vlera standarde të larta [82,189].

“Faktori 3 (Co-Ni-Cr-Cu-Mn)” ky grup elementesh paraqet një asociacion kryesisht me origjinë gjeogjenike. Prania e tyre në polen mund lidhet edhe me depozitimin atmosferik të grimcave të imta PM 10 dhe PM 2.5. Nga variabilitetit total (17.6 %), F3 përmban përqendrim të lartë të elementeve **Co-Ni-Cr-Cu-Mn** (Tabela 13). Vlera të lartë të këtyre elementeve u gjeten në pjesën jug-lindore ndërsa në pjesët tjera të Kosovës vlerat ishin në më të ulëta, me përjashtim të rajonit të Drenasit ku përqendrimi i lartë vije nga ndotja që shkakton miniera dhe shkretorja e Ferronikelit. Bazuar në grafikun e vlerave standarde sipas regjioneve dhe formacionit gjeologjik, vlera më të larta standarde paraqiten në regjionin e Gjilanit dhe Prishtinës. Cr, Ni, Cu, Mn janë elemente të zakonshme që absorbohen nga bimët akumuluese të metaleve të cilat rriten mbi tokat me shkëmbinj ultrabazik, metamorfik, magmatik dhe flishi gëlqeror [59,204] (Figura 21).

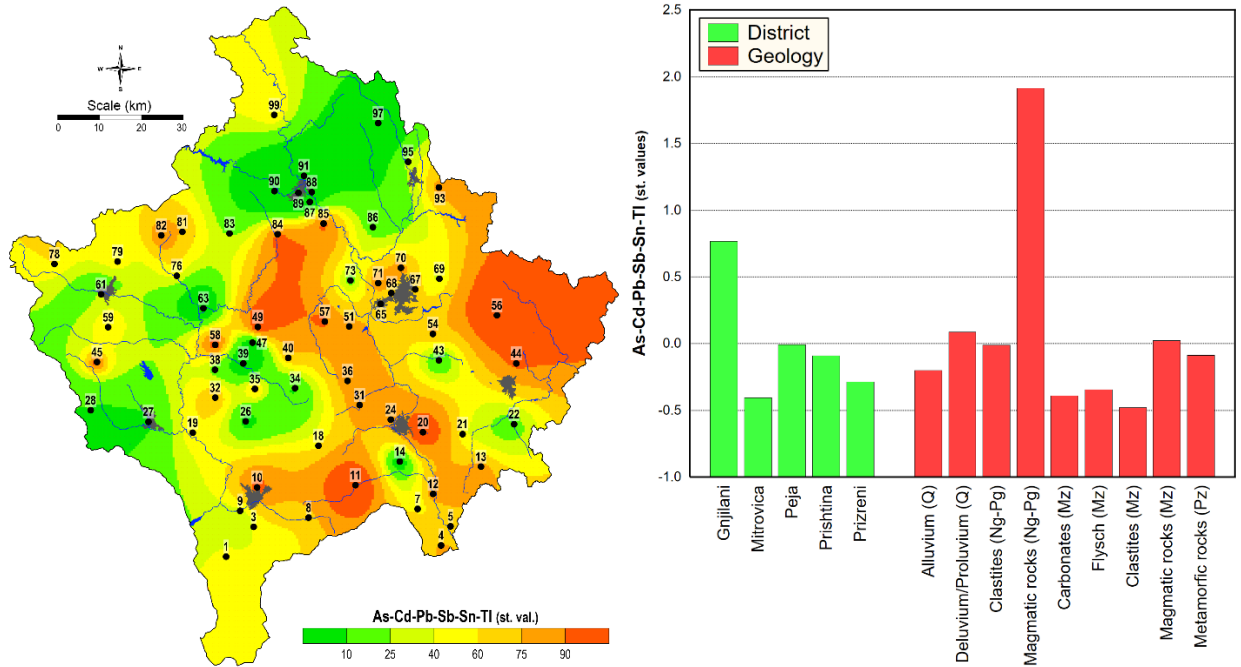


Figura 18. Shpërndarja hapësinore e faktorit F2 dhe shpërndarja sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike

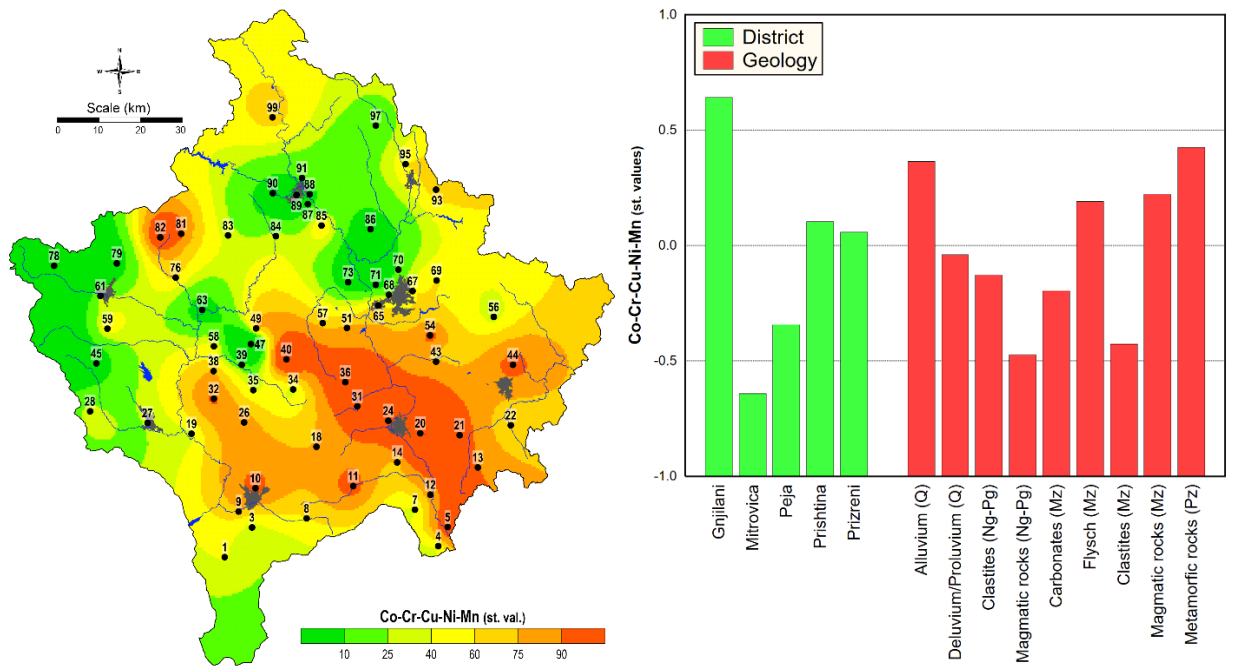


Figura 19. Shpërndarja hapësinore e faktorit F3 dhe shpërndarja sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike

3.3. Dheu

Të dhënat për përmbajtjen e 20 elementeve të analizuar (Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sr, V dhe Zn) nga 198 mostrat e dheut të marra në dy shtresa (0-5 cm dhe 20 – 30 cm), janë paraqitur në Tabelën 14. Fillimisht vlerat e përmbajtjes së elementeve u përpunan satistikisht ndarazi për dy shtresat (0-5 dhe 20-30 cm). Pastaj, janë kryer analizat krahasuese të vlerave origjinale dhe atyre pas transformimit Box-Cox, dhe me anë të dy metodave krahasuese statistikore (T-test dhe F-ratio) është gjetur nëse kishte dallime në shpërndarjen e elementeve midis vlerave të patransformuara (origjinale) dhe atyre të transformuara. Poashtu, për të përcaktuar varësinë midis përmbajtjes së elementeve të analizuara në shtresën e sipërme dhe atë të poshtme, është llogaritur faktori i korrelacionit R (T/B). Në anën tjetër, nuk pritet të ketë ndonjë ndryshim të theksuar midis elementeve litogjenike në mostrat e shtresës së sipërme (0-5 cm) me ato të shtresës së poshtme (20-30 cm), përjashtimisht nëse ka ndonjë proces ndërhyrës nga faktori antropogjen ose natyrorë [205]. Një gjë e tillë mund të vërehet në Tabelën 1, ku përmbajtja mesatare në pjesën e sipërme TS dhe të poshtme të tokës SS është shumë e ngjashme dhe raporti i përmbajtjes mesatare është më i ulët se 1 për të gjithë elementët. Mëqense nuk u konstatua ndonjë dallim shumë i rëndësishëm në përmbajtje dhe shpërndarje të elementeve midis shtresave, përpunimi statistikor i rezultateve në vijim i referohet vetëm vlerës mesatare të nxjerr nga të dy shtresat (TS dhe SS) për secilin element.

Tabela 14. Përmbajtja mesatare e elementeve në mostrat e shtresës sipërfaqësore (TS) dhe nëntokësore (SS)

	Unit	Topsoil (X)	Subsoil (X)	Topsoil (Md)	Subsoil (Md)	FO (T/SS)	T (test)	Sign	F (ratio)	Sign	R (T/SS)	Sign
Al	%	1.5	1.4	1.4	1.4	1.04	0.37	NS	1.03	NS	0.87	*
As	mg/kg	19	18	17	17	1.05	0.69	NS	2.22	NS	0.57	*
Ba	mg/kg	270	280	270	290	0.97	-0.64	NS	1.06	NS	0.80	*
Cd	mg/kg	0.55	0.79	0.32	0.52	0.70	-1.61	NS	1.19	NS	0.29	*
Ca	%	0.69	0.58	0.78	0.61	1.20	0.04	NS	1.17	NS	0.93	*
Co	mg/kg	12	14	14	15	0.90	-1.00	NS	5.98	NS	0.75	*
Cr	mg/kg	110	110	110	110	0.95	-0.40	NS	1.24	NS	0.96	*
Cu	mg/kg	34	34	34	34	0.99	-0.18	NS	1.10	NS	0.88	*
Fe	%	2.2	2.3	2.2	2.3	0.95	-1.00	NS	1.52	NS	0.87	*
K	%	1.0	1.0	1.0	1.0	0.99	-0.15	NS	1.14	NS	0.82	*
Li	mg/kg	33	34	34	34	0.95	-0.82	NS	1.08	NS	0.94	*
Mg	%	0.58	0.55	0.58	0.56	1.06	-0.07	NS	1.42	NS	0.89	*
Mn	mg/kg	770	760	810	810	1.02	-0.57	NS	2.93	NS	0.82	*

Na	%	0.38	0.36	0.40	0.37	1.06	0.57	NS	1.19	NS	0.94	*
Ni	mg/kg	99	100	99	95	0.99	-0.69	NS	2.15	NS	0.95	*
P	mg/kg	570	420	540	410	1.35	1.81	NS	1.00	NS	0.86	*
Pb	mg/kg	24	21	25	19	1.15	1.05	NS	5.49	NS	0.72	*
Sr	mg/kg	40	37	34	33	1.07	0.30	NS	1.10	NS	0.88	*
V	mg/kg	72	78	75	78	0.93	-1.83	NS	1.36	NS	0.84	*
Zn	mg/kg	95	92	92	88	1.04	1.11	NS	4.43	NS	0.81	*

*NS – josignifikant; * - signifikant; F – raport; FO – raporti i përqendrimeve në mostrat sipërfaqësore dhe nëntokësore

Statistikat bazë të analizës diskriptive janë paraqitur në Tabelën 15, ku për secilin element janë llogaritur disa parametra. Vlerat e përqendrimit për elementet; Al, Ca, Fe, K, Mg dhe Na janë shprehur në %, ndërsa As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mn, Ni, P, Pb, Sr, V dhe Zn në mg/kg.

Vlera mediane e përqendrimit të makroelementeve: Al, Ca, Fe, K, Mg dhe Na, ndjekë radhën e shpërndarjës: për Al mediana 1.4 %, kurse minimumi 0.22 dhe maximumi 4.6 %, për Ca 0.71 % dhe 0.088 – 15 %, për Fe 2.2 % dhe 1.1 – 8.4 %; për K 1.0 % dhe 0.23 – 1.8 %; për Mg 0.56 % dhe 0.066 – 6.2 %, ndërsa për Na mediana 0.38 % dhe vlerat sillen në intervale nga 0.023 – 1.9%. Përmbajtja e këtyre makroelementeve është kryesisht si rezultat i formacioneve gjeologjike që dominojnë në atë zonë si: sedimenteve klastike, aluviale dhe deluviale kuaternare, shkëmbinjëve karbonat të kohës mesozike, shkëmbinjëve magmatik e metamorfik të periudhës mesozike dhe proterozoike dhe flishit gëlqeror të mesozikut.

Profili i shpërndarjës së elementeve (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mn, Ni, P, Pb, Sr, V dhe Zn) në mostrat e dheut (Tabela 2), bazuar në vlerën e medianës ndjek radhën: Mn : 810, P : 500, Ba : 280, Cr : 110, Ni : 95, Zn : 91, V : 77, Cu : 34, Li : 34, Sr : 33, Pb : 22, As : 17, Co : 14.1, Cd : 0.39. Burimet e tyre janë të lidhura ngushtë me litologjinë e rajonit, dhe dukuritë natyrore, siç janë erozionet e shkëmbinjëve dhe proceset kimike që zhvillohen në tokë. Përveç kësaj, përqendrimet e këtyre elementeve shpesh janë të ndikuara edhe nga faktori antropogjen.

Tabela 15. Parametrat statistikor themelor të matjeve, në mostrat sipërfaqësore (TS) dhe nëntokësore (SS) (n=99+99). Vlerat për elementet; Al, Ca, Fe, K, Mg dhe Na janë shprehur në %; As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mn, Ni, P, Pb, Sr, V dhe Zn në mg/kg

Unit	N	X	X(BC)	Md	Min	Max	P10	P90	S	CV	SX	MAD	A	E	A(BC)	E(BC)	
Al	%	198	1.6	1.4	1.4	0.22	4.6	0.64	2.7	0.84	52.8	0.060	0.64	0.67	0.10	-0.05	-0.74
As	mg/kg	198	19	17	17	2.0	84	9.9	28.8	10	54	.71	3.5	2.93	13.81	0.04	2.57
Ba	mg/kg	198	290	280	280	72	660	180	430	100	35.3	7.3	59	0.76	0.83	0.02	0.44
Ca	%	198	1.5	0.63	0.71	0.088	15	0.18	3.5	2.3	156.1	0.16	0.47	3.52	14.90	0.06	-0.82
Cd	mg/kg	198	0.67	0.39	0.39	0.10	8.8	0.15	1.4	1.1	160	0.075	0.18	5.83	40.26	0.02	-0.20
Co	mg/kg	198	26	13	14.1	1.3	720	5.3	35	64	249.1	4.6	6.2	8.29	80.25	-0.08	1.49

Cr	mg/kg	198	190	110	110	39	1800	55	400	260	136.5	19	45	3.62	14.63	0.12	-0.57
Cu	mg/kg	198	38	34	34	9.7	130	17	60	19	49.2	1.3	9.8	1.67	4.79	0.00	0.03
Fe	%	198	2.5	2.2	2.2	1.1	8.4	1.5	3.2	1.0	41.1	0.072	0.42	2.53	9.46	-0.03	0.56
K	%	198	1.0	1.0	1.0	0.23	1.8	0.69	1.5	0.30	28.9	0.021	0.19	-0.08	-0.14	-0.03	-0.18
Li	mg/kg	198	35	34	34	7.4	110	15	52	15	42.8	1.1	9.0	1.35	5.67	0.05	1.23
Mg	%	198	0.84	0.56	0.56	0.066	6.2	0.26	1.6	0.98	116.0	0.069	0.22	3.45	13.11	-0.05	1.22
Mn	mg/kg	198	890	760	810	240	5700	400	1400	560	62.9	40	290	4.15	30.28	0.00	-0.07
Na	%	198	0.44	0.37	0.38	0.023	1.9	0.15	0.83	0.31	71.4	0.022	0.13	2.05	5.60	0.03	0.78
Ni	mg/kg	198	230	99	95	15	3300	39	420	440	187.9	31	53	4.31	21.43	0.02	-0.08
P	mg/kg	198	600	490	500	80	5200	260	970	550	91.3	39	170	6.02	46.70	-0.06	1.65
Pb	mg/kg	198	92	23	22	10	3600	10	190	300	328.0	21	12	9.02	97.83	0.27	-1.22
Sr	mg/kg	198	53	39	33	3.4	250	19	110	47	89.6	3.4	12	2.33	5.56	-0.06	1.86
V	mg/kg	198	78	75	77	36	220	52	110	23	29.9	1.7	15	1.41	6.50	0.01	0.70
Zn	mg/kg	198	120	93	91	35	1100	60	170	120	99.6	8.5	19	5.88	42.55	-0.08	1.02

Vlerat mediane të përmbajtjes së elementeve nga ky hulumtim, janë përdorur në analizën krahasuese (Tabela 3) në raport me rezultatet e paraqitura nga Kosova [206], Shqipëria [43], Maqedonia [177] dhe Evropa [176]. Vlerat mediane për përmbajtjen e Al : 1.4 % është më e lartë se mediana për mostrat e dheut nga Maqedonia, ndërsa për elementet tjerë Ca : 0.71 %, Fe : 2.2 %, K : 1.0 %, Mg : 0.56, dhe Na : 0.38 % janë më të ulëta në raport me mostrat e Maqedonisë. Përmbajtja e Al, K dhe Na është poashtu më e ulët në krahasim me të dhënat e paraqitura nga Evropa, ndërsa për makroelementet tjerë Kosova paraqet vlera me të larta të përqendrimit. Krahasur me rezultatet e paraqitura nga mostrat e Kosovës 2011 [206], të gjithë makroelementet nga hulumtimi aktual tregojnë përmbajtje më të lartë të përqendrimit, me përjashtim të Mg, i cili edhe në mostrat nga Shqipëria tregonë përqendrim më të larta në krahasim me rezultatet tona.

Përmbajtja e mikroelementeve (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mn, Ni, Pb, Sr, V, dhe Zn) nga ky hulumtim kryesisht janë më të larta në krahasim me vlerat e paraqitura për Europen, me përjashtim të Pb i cili tregon vlera të njëjta, kurse për Ba, Cd, dhe Sr nga mostrat tona paraqesin përqendrim më të ulëta krahasuar me rezultatet e publikuara nga mostrat e Kosovës 2011 dhe vendet fqinje Shqipëria dhe Maqedonia. Arseni dhe litiumi u gjetën në përqendrim më të larta në krahasim me mostrat e paraqitura nga Maqedonia, kurse bariumi, stronciumi dhe vandiumi paraqiten në vlera më të ulëta. Elementet tjerë Cd, Cr, Cu, Ni dhe Zn kanë vlera më të larta të përqendrimit krahasuar më Kosovën 2011, Shqipërin dhe Maqedonin, megjithatë në krahasim me vendet e njëjta Co, Mn, Pb, Sr dhe V paraqesin vlera më të ulëta. Sipas Standardeve

Holandeze përqendrimet e Ba, Cd, Cr dhe Ni tejkalojnë vlerën optimale, dhe nën këto vlera optimale ndodhet As, Co, Cu, Pb dhe Zn.

Tabela 16. *Krahasimi i vlerës mediane, minimale dhe maksimale për përmbajtjen e elementeve në tokë nga hulumtimi aktual, me ato të Kosovës 2011, Shqipëris, Maqedoni e Veriut dhe Evropa.*

Njësia	Kosova, 2019 (Rez. tona) n=198		Kosova, 2011 [206] n = 24		Shqipëria, 1998 [43] n = 8	Maqedonia e Veriut, 2016 [177] n=344	Evropa [176] n=25		Dutch standard [207]* n=7			
	Median	Min - Max	Median	Min - Max	Min - Max	Median	Min - Max	Median	Min - Max	Target	Intervention	
Al	%	1.4	0.22-4.6	-	-	-	1.3	0.05-35	5.8	0.70-14.1	-	-
As	mg/kg	17	2.0-84	-	-	-	10	1.0-720	12	0.32-562	29	55
Ba	mg/kg	280	72-660	-	-	-	430	6.0-2900	375	30-1870	200	625
Ca	%	0.71	0.088-15	0.0245	0.0049-0.03546	0.2100-2.80	1.3	0.05-35	0.66	0.019-34.3	-	-
Cd	mg/kg	0.39	0.10-8.8	0.31	0.12-3.08	0.2-14	0.3	0.01-110	0.92	0.03-14	0.8	12
Co	mg/kg	14.1	1.3-720	36.2	20.0-140	130-476	17	0.5-150	7.78	<3-249	20	240
Cr	mg/kg	110	39-1800	53	9.96-777	91-3865	88	5.0-2700	60	<3-3230	100	380
Cu	mg/kg	34	9.7-130	31	10.4-202	6.0-1107	28	1.6-270	13	0.81-256	36	190
Fe	%	2.2	1.1-8.4	0.634	0.2054-26.5485	-	3.5	0.03-12	1.34	0.049-10.6	-	-
K	%	1.0	0.23-1.8	0.0488	0.0104-0.1008	-	1.9	0.02-5.3	1.59	0.022-5.1	-	-
Li	mg/kg	34	7.4-110	-	-	-	26	1.8-210	22	0.14-271	-	-
Mg	%	0.56	0.066-6.2	0.8446	0.0837-8.4754	1.04-2.52	0.94	0.12-13	0.47	<0.006-15	-	-
Mn	mg/kg	810	240-5700	1331	725-2983	-	900	17-10000	510	31-6070	-	-
Na	%	0.38	0.023-1.9	0.0112	0.0067-0.0488	-	1.3	0.007-3.7	0.6	0.03-3.34	-	-
Ni	mg/kg	95	15-3300	18.3	4.32-419	54-3579	46	2.1-2500	18	<2-2690	35	210
P	mg/kg	500	80-5200	-	-	-	0.062	0.011-0.39	0.96	0.0082-0.99	-	-
Pb	mg/kg	22	10.0-3600	39,11	11.54-416.6	80-172	32	1.2-10000	23	5.3-970	85	530
Sr	mg/kg	33	3.4-250	-	-	-	140	21-1400	89	8.0-3120	-	-
V	mg/kg	77	36-220	-	-	-	89	1.0-470	60	2.7-537	-	-
Zn	mg/kg	91	35-1100	88.5	35.8-277	49-2495	83	8.0-10000	52	<3-2900	140	720

Min – minimum; Max –maximum.

*https://www.esdat.net/Environmental%20Standards/Dutch/annexS_I2000Dutch%20Environmental%20Standards.pdf

Qeveria e Kosovës më 28 gusht 2018 miratoi udhëzimin administrativ nr. 11/2018 për vlerat kufizuese të ndotësve të tokës [208]. Sipas kësaj rregullore, toka e ndotur me metale ndahet në tre kategori; A - e pastër, B - ndotje e pranueshme, por nevojiten hulumtime të mëtejshme dhe C-ndotje e theksuar dhe nevojitet pastrim (Tabela 17).

Tabela 17. Vlerat kufizuese të ndotës së tokës [208]*

Nr.	Elementi kimik	Dheu (mg/kg të dheut të thatë)		
		A	B	C
1	Arseni (As)	30	55	80
2	Bariumi (Ba)	200	625	2000
3	Kadmiumi (Cd)	3	12	25
4	Kromi (Cr)	300	600	800
5	Kobalti (Co)	20	240	300
6	Bakri (Cu)	200	300	500
7	Nikeli (Ni)	300	600	800
8	Plumbi (Pb)	200	300	600
9	Merkuri (Hg)	1.5	5	10
10	Molibdeni (Mo)	10	40	200
11	Kallaji (Sn)	20	50	300
12	Zinku (Zn)	300	500	1000
13	Seleni (Se)	2	100	200

A - e pastër; B - ndotje e pranueshme, por nevojiten hulumtime të mëtejshme; C-ndotje e theksuar dhe nevojitet pastrim

https://mmpfi.rks-gov.net/assets/cms/uploads/files/Legjislacioni/Aktet_Nenligjore/UDHëZIM-ADMINISTRATIV_ORK-Nr.11.-2018-PëR-VLERAT-KUFITARE-Te-EMISIONEVE-Te-MATERIEVE-NDOTESE_Ne-TOKë_325252.pdf

Në nivel botëror mesatarja e arsenit në tokë ndodhet në sasi 5.0 mg/kg paraqitur nga [209]. Vlera mediane evropiane e As në shtresën e sipërme të tokës ndodhët në sasi 6.0 mg/kg, sipas [176]. Të dhënat nga ky hulumtim tregojnë që vlera mediane e As për token e Kosovës është 17 mg/kg, përmbajtja e arsenit në top-soil dhe sub-soil varirion nga 2.0 – 84 mg/kg (Tabela 15). Shpërndarja sipas lokaliteteve tregon që arseni përqendrimin maksimal (84.4 mg/kg) e kishte në mostrën S-53 (top-soil) Graçanicë-Prishtinë, që mund të ndikohet nga mineria e Hajvalisë, poashtu përmbajtje të lartë tregojnë mostrat e shtresave sipërfaqësore në lokalitetet S-88 (Shupkovc-Mitrovicë) 72.4 mg/kg dhe S-56 (Artanë) 49.9 mg/kg. Ndërsa lokalitetet e njëjta në shtresën e poshtme 20-30 cm (sub-soil) kishin përqendrime më të ulëta. Kjo tregon që këto vlera të larta të përqëndrimit vijnë kryesisht nga faktori antropogjen; aktivitetet minerare dhe metalurgjike si dhe djegia e lëndëve djegëse fosile. Në veçanti përqëndrimi i lartë i arsenit në Shupkovc-Mitrovicë është i lidhur me punën e shkretorës e cila ndodhet në qytetin e Mitrovicës [174].

Nga figura 22 e hartës së shpërndarjës hapsinore të arsenit, përqëndrime më të larta paraqiten në pjesën veri-lindore dhe atë perëndimore të vendit, më saktësisht në regjionin e Prishtinës dhe Pejës, përqëndrimi shkon duke u zvogëluar në drejtim të pjesës qendrore. Kurse sipas formacioneve gjeologjike vlera më të larta standarde paraqitet në shkëminjët magmatik Neo-

paleogjen, shkëmbinjët karbonat dhe flishit gëlqeror të kohës së Mesozoikut. Krahasuar me vlerat nga tabela 17 [208] shtresa sipërfaqësore e tokës në lokalitetet Graçanicë dhe Mitrovicë i përket kategorisë C (ndotje e theksuar), kurse të gjitha lokalitetet tjera klasifikohen midis kategorisë A dhe B.

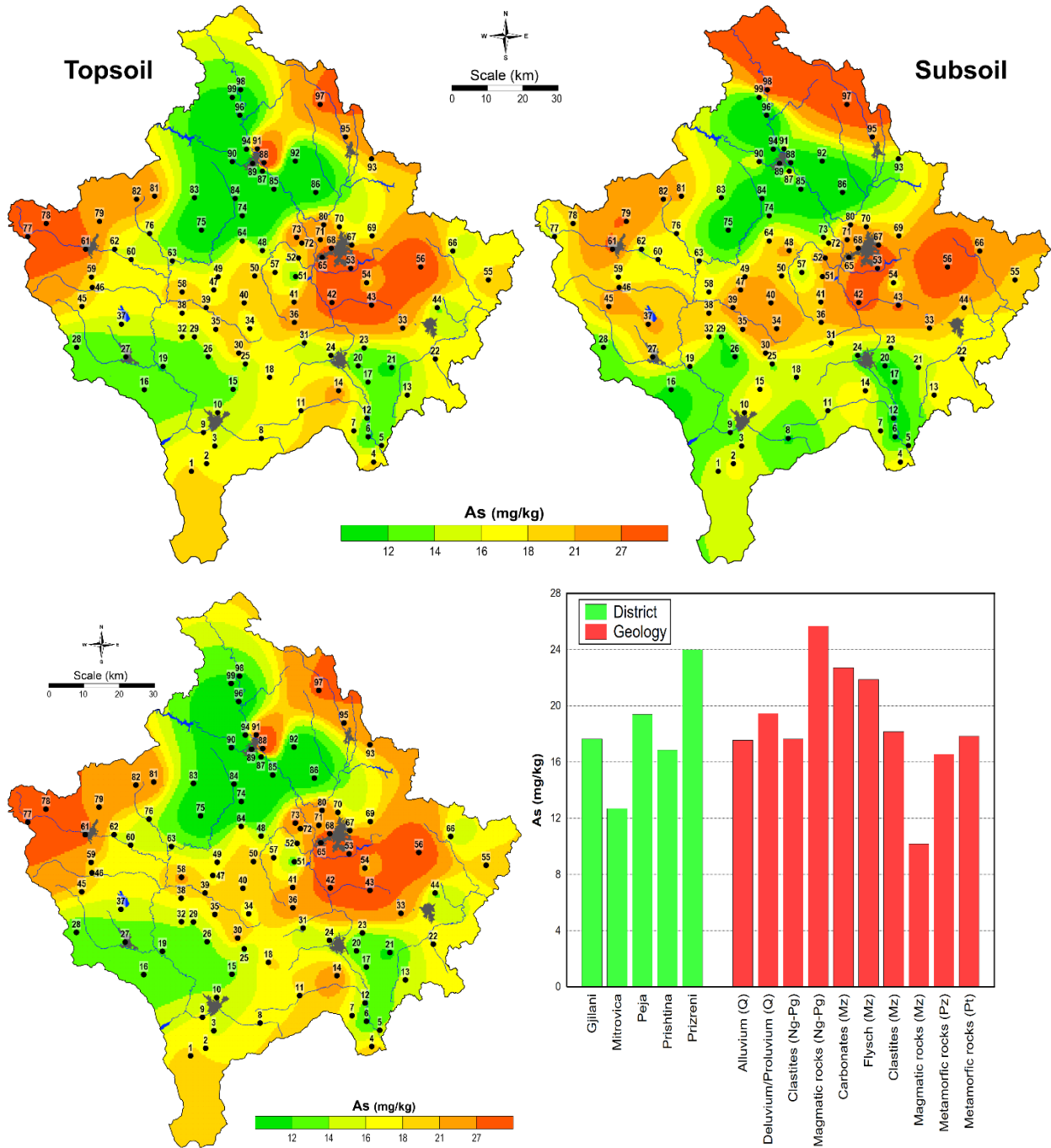


Figura 20. Shpërndarja hapsinore e arsenit në mostrat e tokës, grafiku sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike

Përmbajtja e bariumit në tërë teritorin e Kosovës në dy shtresat (TS dhe SS) sillet nga 72 – 660 mg/kg dhe me vlerë mediane 280 mg/kg. Vlerat maksimale 660 mg/kg TS dhe 570 mg/kg në SS janë gjetur në të njëjtin lokalitet S-54 (Janjevë - Lipjanë). Ndërsa në të gjitha lokalitetet tjera përqendrimit janë nën 560 mg/kg. Shpërndarja hapësinore e Ba sipas vlerave standarde, nivele më të larta vërehen në pjesën lindore të vendit dhe shkojnë duke u zvogëluar kah pjesa jug-përendimore dhe qendrore, ndërsa sipas formacioneve gjeologjike më i shprehur është në shkembinjët magmatik (Ng-Pg) dhe metamorfik të periudhës së Pz përkatësisht Pt. Përqendrimit e Ba në mostrat e marra në tërë teritorin e Kosovës kategorizohen në grupin A dhe B sipas [208] Tabela 17.

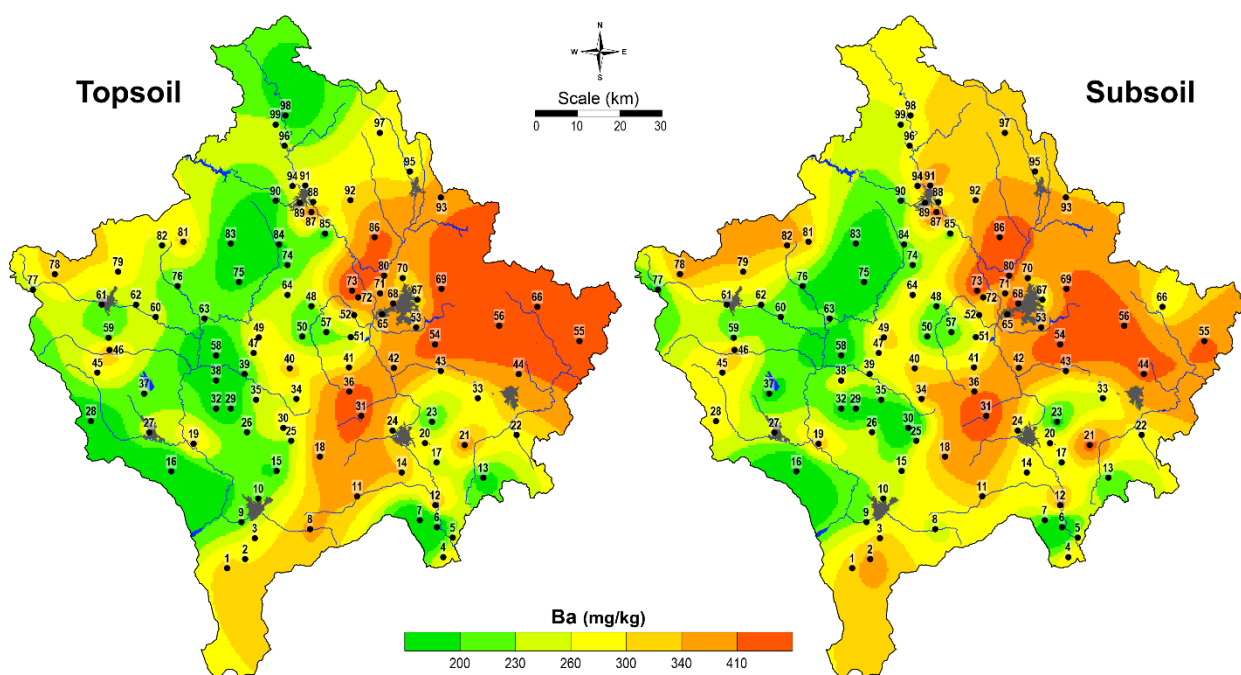


Figura 21. Shpërndarja hapësinore e bariumit në mostrat e tokës, grafiku sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike

Përqëndrimet e kadmiumit në shtresën e sipërme dhe të poshtme të tokës sillet në vlera nga 0.10 – 8.8 mg/kg dhe me mediane 0.39 mg/kg, dukshëm më e ulët në krahasim me medianën e dheut Evropian (0.92 mg/kg) sipas [176] dhe standardit Holandez (0.8 mg/kg) [207]. Përqëndrimet maksimale të kadmiumit janë gjetur në lokalitetet e Mitrovicës; S-87 (SS Frashër) 8.80 mg/kg, S-88 (TS Shupkocv) 8.80 mg/kg, S-89 (TS Mitrovicë qytet) 6.59 mg/kg dhe në mostrën S-91 (SS Zveçan) 3.04 mg/kg. Shpërndarja hapësinore e Cd në të dy shtresat është paraqitur në figuren 24. Përqëndrimet më të larta janë në pjesën veri-lindore dhe veri-

perendimore të Kosovës dhe vazhdojnë duke u zvogëluar në drejtim të pjesës qendrore. Këto përqëndrime të larta janë të lidhura me shkretorën dhe fabrikën e akumulatorve Trepça e cila gjendet në Mitrovicë [175]. Siç tregohet nga grafiku, me origjinë gjeogjene mund të konsiderohen edhe zonat në tokat ku dominojnë Flishi gëlqeror i kohës së mesozoikut. Mostrat e marra në lokalitetet S-87, S-88, S-89 dhe S-91 janë kategorizuar midis grupit A dhe B, ndërsa të gjitha lokalitete tjera i përkasin kategorisë A.

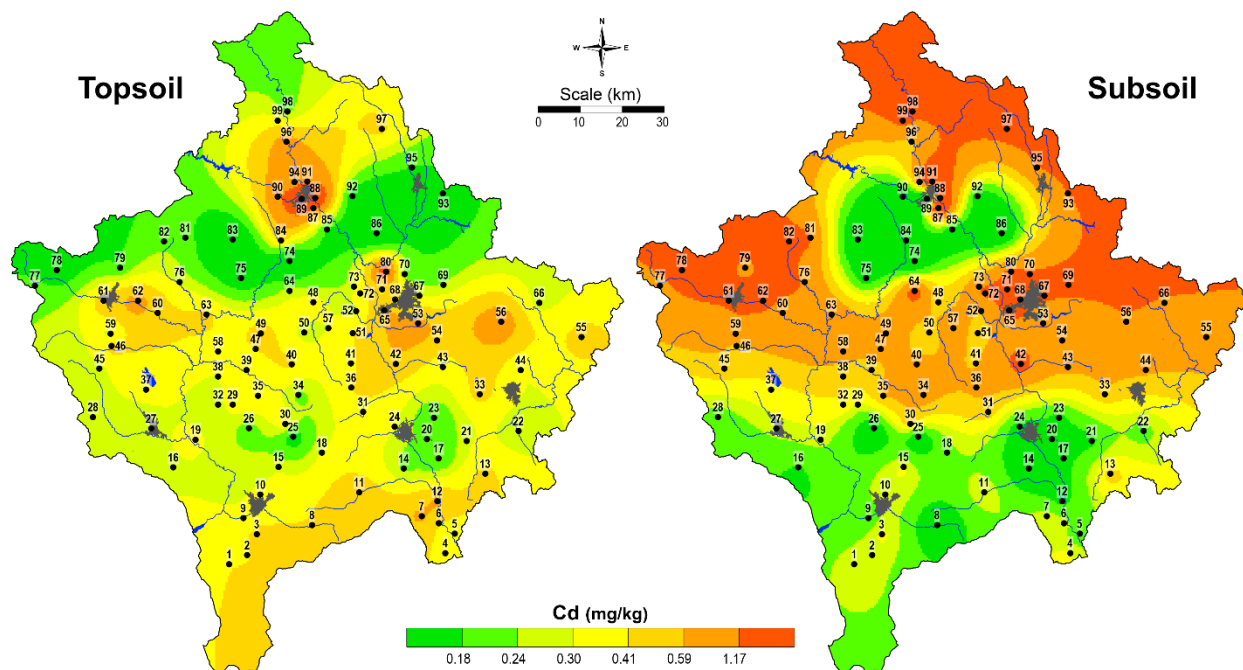


Figura 22. Shpërndarja hapsinore e kadmiumit në mostrat e tokës, grafiku sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike

Kobalti në mostrat e shtresës së sipërme dhe të poshtme të tokës tregon vlerë mediane 14.1 mg/kg, kurse vlerat minimale dhe maksimale variojnë nga 1.3 – 720 mg/kg. Vlerat maksimale të përqëndrimit janë gjetur në lokalitetet S-38 (Panorc-Malishevë) SS 725 mg/kg përkatësisht TS 275 mg/kg dhe S-28 (Morinë-Gjakovë) SS 421 mg/kg përkatësisht TS 176.82 mg/kg. Meqenëse kobalti u takon elementeve me origjinë natyrore edhe shpërndarja e tij varet nga litologjia e terrenit, figura 25. Vlera të larta standarde sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike janë hasur në regjionin e Prishtinës dhe atë të Pejës (Gjakovës), pra në zonat ku dominojnë tokat serpentine të Triaskut, mbi shkëmbinjët metamorifik të kohës mesozoike dhe të deluvimit Kuaterner. Në krahasim me sasin e Co në tokë (8 mg/kg) sipas [209], vlerave mediane të dherave Evropiane (7.0 mg/kg) sipas [176] dhe Standartin Holandez (0.8 mg/kg) sipas [207],

kobalti nga ky hulumtim tregon vlera me të larta të përqëndrimit. Sipas vlerave kufizuese të Kosovës [208] për kobalt në kategorinë C hyjnë lokalitete S-28 dhe S-38, dhe midis kategoris B dhe C grupohen të gjitha lokalitetet tjera.

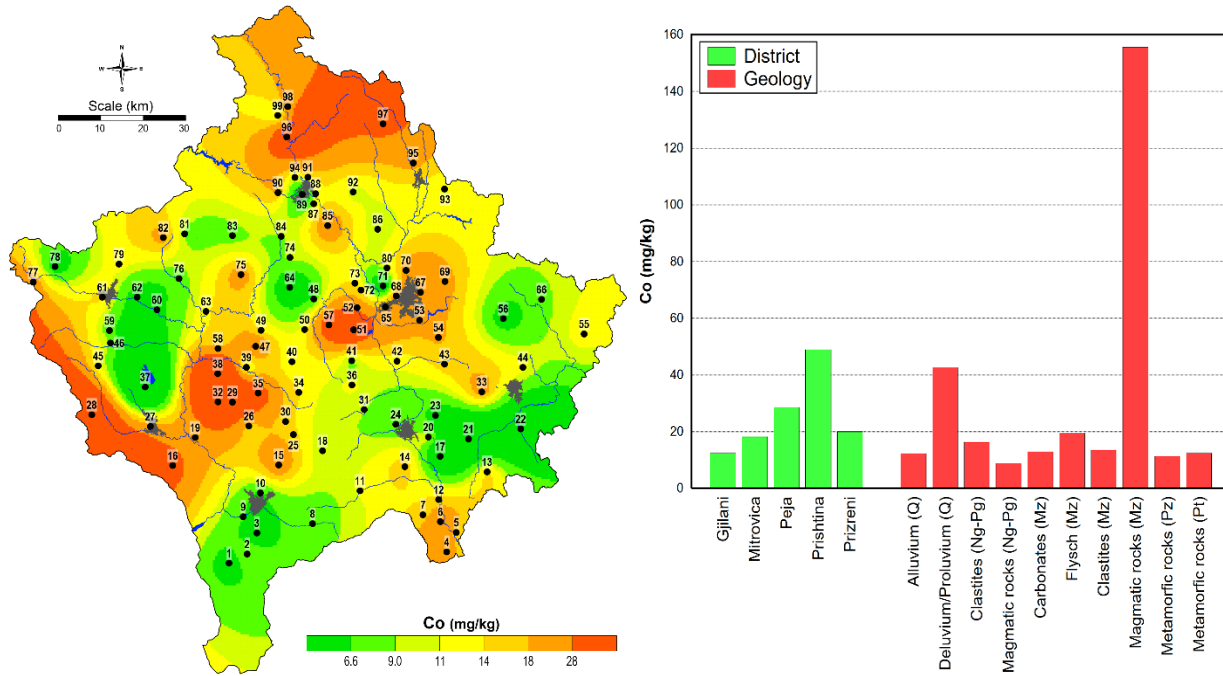


Figura 23. Shpërndarja hapsinore e kobaltit në mostrat e tokës, grafiku sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike

Sipas [209] mesatryja e Kromit në tokë është 200 mg/kg, kurse mediana e dherave Evropiane është 60 mg/kg, sipas [176]. Vlera medianë për kromin në këtë hulumtim është 110 mg/kg, përqëndrimet e kromit në mostrat e sipërme edhe të poshtme të tokës variojnë nga 39 – 1800 mg/kg (Tabela 15). Ngjajshëm më Co, vlerat të larta të përqëndrimit për Cr varen nga litologjia e terenit. Vlerat maksimale janë gjetur në lokalitetet S-38 (Panorc-Malishevë) SS 1800 mg/kg, përkatësisht TS 1592.3 mg/kg, S-96 (Kulla Zveçan) SS 1428.5, përkatësisht TS 1099.4 mg/kg, S-28 (Morinë-Gjakovë) SS 1142.9 mg/kg përkatësisht TS 913.9 mg/kg. Kjo shpërndarje hapsinore e përqëndrimeve të kromit vërteton edhe njëherë origjinën litologjike të tij, në zonat ku kryesisht dominojnë tokat serpentine të Triaskut, në shkëmbinjët magmatik të mesozoikut (Figura 26). Sa i përket rekomandimeve sipas vlerave kufizuese për përqëndrimet e Cr (Tabela 17) [208], lokalitetet S-38, S-96, S-28, S-32 dhe S-29 i takojnë kategorisë C, kurse S-16 dhe S-97 i takojnë kategorisë B, ndërsa të gjitha lokalitetet tjera i përkasin katëgosis A. Gjithashtu

përqëndrimet medianë e Cr në nivel vendi, tejkalonë vlerën optimale sipas Standardit Holandez (Tabela 16).

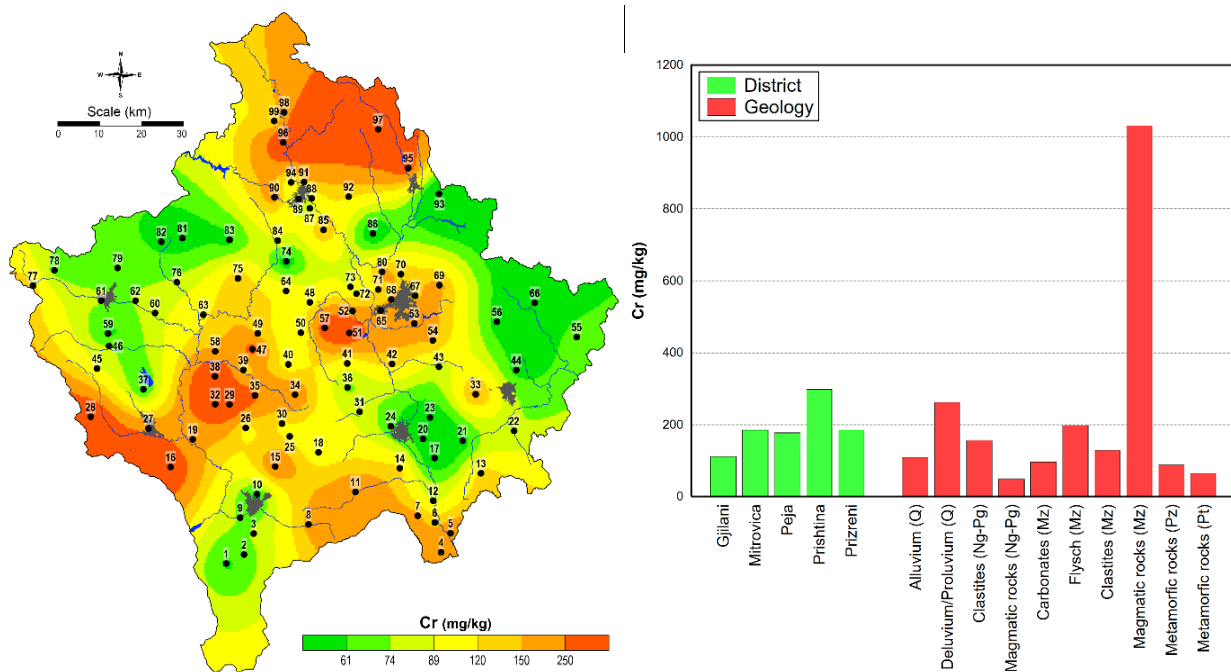


Figura 24. Shpërndarja hapsinore e kromit në mostrat e tokës, grafiku sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike

Vlera e bakrit në tërë teritorin e hulumtuar sillet nga 9.7 – 130 mg/kg dhe vlerë medianë 34 mg/kg, e cila është në linjë me sasinë e bakrit në botë (30 mg/kg) sipas [209], dhe më e lartë sesa vlera mediane e dherave Evropiane (13 mg/kg) sipas [176]. Shpërndarja hapsinore e vlerave të Cu, tregonë se regjioni i Prishtinës, Mitrovicës, Pejës dhe Prizrenit kanë përqëndrime shumë të përafërta. Vlerat më të larta janë hasur në lokalitet S-6 (Han i Elezit) SS 131.7 përkatësisht 96.8 mg/kg, S-3 (Lubiqevë-Prizren) SS 117.6 përkatësisht 95.8 mg/kg, pastaj S-91 (Zveçan), S-80 (Milloshevë-Obiliq), S-81 (Sinaj-Istog) dhe S-82 (Cercë-Istog). Duke marrë parasysh aktivitetet industriale që zhvillohen në këto lokalitete (psh në Elez Han ndodhet fabrika e çimentos, Zveçan ndodhet shkretorja e Trepçës, dhe Obiliq Termocentrali Kosova A dhe B, ndërsa në Istogë aktivitete minerare-gurëthyesit dhe industrial-betoniere) dhe litologjin e zonave, mund të vijmë në përfundim se bakri ka origjinë të përzier gjeogjene dhe antropogjene, ndërsa sipas vlerave kufizuese (Tabela 17) të gjitha lokalitetet i takojnë kategorisë A. Shpërndarje relativisht të njëjtë me bakrin tregojnë litiumi dhe mangani, të cilët tregojnë vlera mediane 34 mg/kg, kurse vlerat e tyre sillen nga 7.4 – 110 mg/kg, respektivisht 810 mg/kg dhe 240 – 5700

mg/kg për manganin. Litiumi përqëndrimin maksimal 113.8 mg/kg e ka në mostrën S-78 (Llutovë-Rugovë) ndërsa në të gjitha lokalitetet tjera përqëndrimi i tij është nën 68.8 mg/kg. Mangani përqëndrimin maksimal 5700 mg/kg dhe 3736 mg/kg e ka në mostrat S-38 (Panorc-Malishevë), respektivisht S-28 (Morinë-Gjakovë) (Figura 27). Sikurse kromi, bakri, edhe litiumi me manganin janë elemente me prejardhje natyrore.

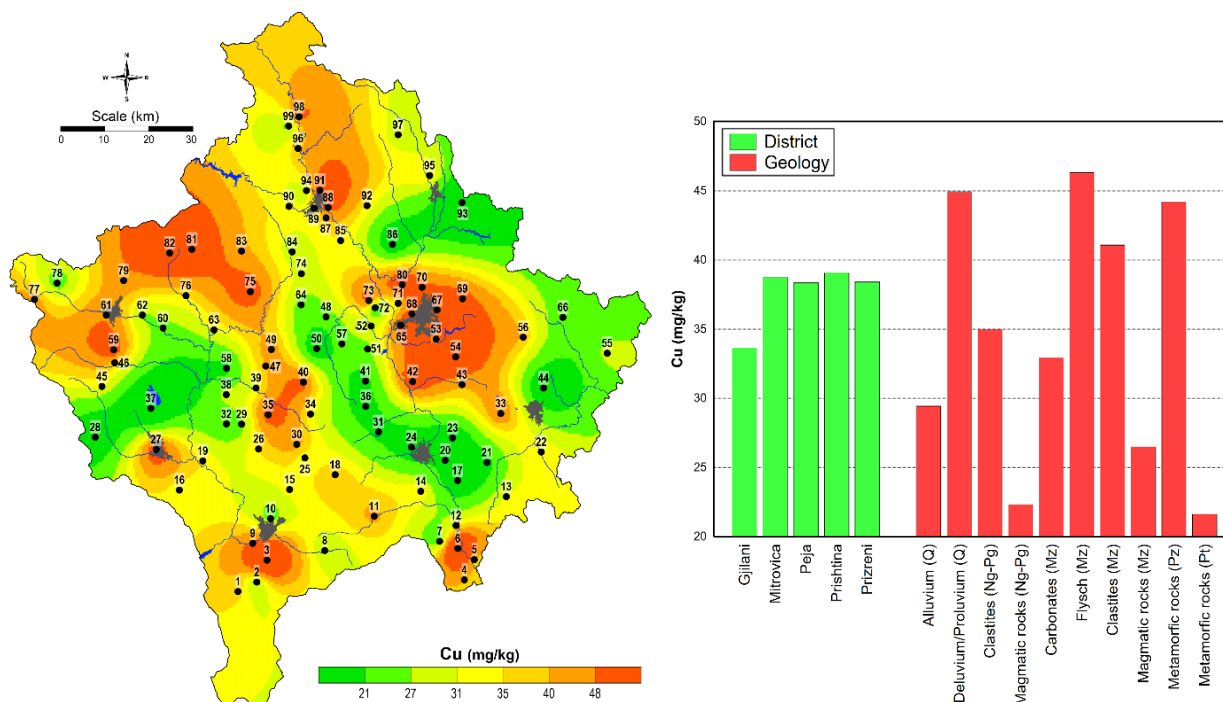


Figura 25. Shpërndarja hapsinore e bakrit në mostrat e tokës, grafiku sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike

Përmbajtja e nikelit në këtë hulumtim tregon vlera nga 15 – 3300 mg/kg dhe medianë 95 mg/kg. Ndërsa vlera mesatare në botë është 40 mg/kg sipas [209], dhe vlera mediane e dherave për tërë territorin e Evropës është 18 mg/kg sipas [176], dukshëm më e ulët në krahasim me mostrat tona. Shpërndarja hapsinore e përqëndrimit sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike tregon se nikeli ka shpërndarje dhe origjinë shumë të ngjajshme me kromin dhe kobaltin. Sipas standardit Holandez (Tabela 16) toka nga Kosova del të jetë shumë e pasur me Ni dhe se vlera mediane tejkalon limitin e lejuar për 2.7 herë. Kurse sipas vlera kufizuese të kategorizimit të tokës (Tabela 17), kategorisë C i takojnë lokalitetet S-38, S-28, S-29, S-96, S-51 dhe S-32, kurse të gjitha lokalitetet tjera janë ndërmjet kategorisë A dhe B.

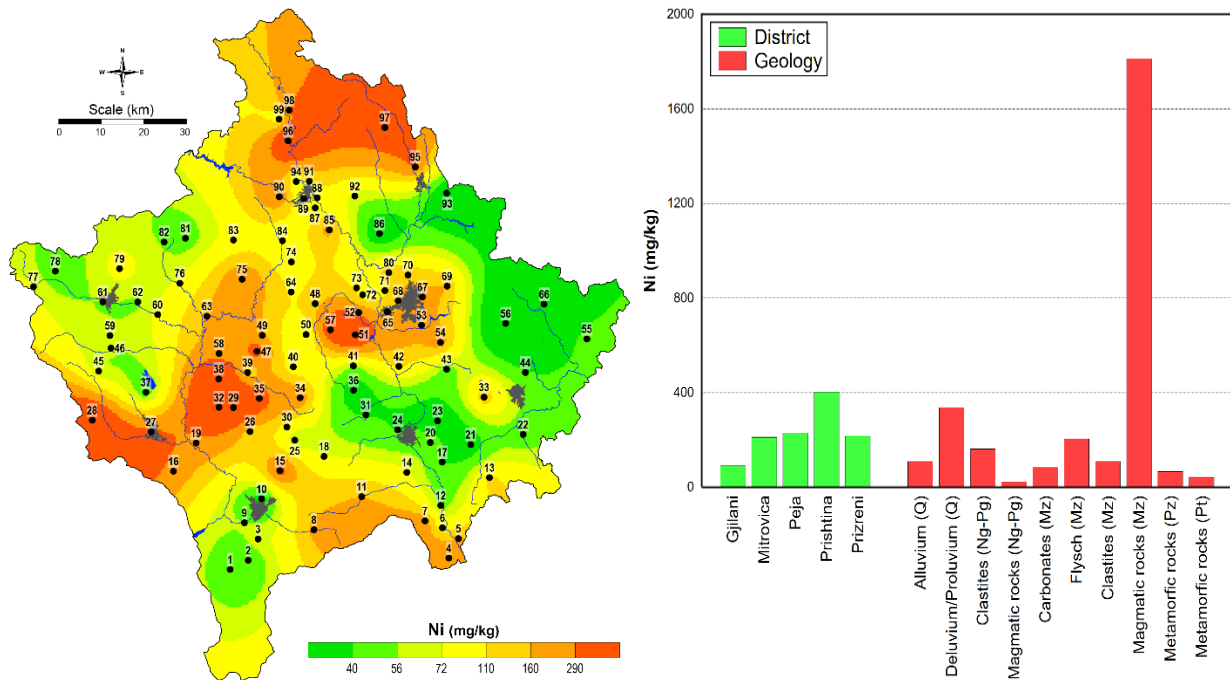


Figura 26. Shpërndarja hapsinore e Nikelit në mostrat e tokës, grafiku sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike

Plumbi në këtë hulumtim është gjetur në mesatare shumë të lartë (92 mg/kg), kjo si rezultat i aktiviteteve minerare në disa zona të Kosovës, të cilat shtrihen në regjionin e Mitrovicës saktësisht në afërsi të zonës industriale (shkretorës së Pb, fabrikës së baterive dhe akumulatorve) në Zveçan, minierave të Trepçës në Stantërg e Leposaviç, pastaj në regjionin e Prishtinës dhe atë të Gjilanit ku ndodhen miniera e Hajvalisë, Kishnicës dhe Artanës, ku nga të gjitha këto aktivitete ndikohet jashtëzakonisht shumë shpërndarja e Pb dhe Zn, kjo është paraqitur edhe nga disa hulumtime [175][167][210]. Meqenëse, përqëndrimi i plumbit në pjesë tjera të vendit është relativisht i ulët, atëherë pas transformimit Box-Cox të të gjitha rezultateve, është ulur ndjeshëm vlera e medianës. Përqëndrimet e plumbit në tërë tëritorin e Kosovës sillen nga 10 – 3600 mg/kg dhe vlerë të medianës 22 mg/kg (Tabela 15). Pothuajse identike është mediana e Pb për dherat evropiane (22.6 mg/kg) sipas [176], dhe më e ulët se vlera mesatare të plumbit në dherat e botërore (35 mg/kg) sipas [209]. Vlera maksimale të përqëndrimit të plumbit janë gjetur në regjionin e Mitrovicës (Figura 29) sidomos në mostrat: S-91 (Zveçan-Kelmend) TS 3610.4 mg/kg dhe SS 631.1, S-87 (Frashër) SS 1397.6 dhe TS 614.9 mg/kg, S-88 (Shupkocv) TS 1258.7 mg/kg SS 1864.6 mg/kg, S-96 (Zveçan-Kulla) TS 700.5 dhe SS 447.4 mg/kg, S-94 (Zveçan-Obriliqëva) TS 378.2 dhe SS 290.6 mg/kg, S-56 (Artanë) SS 355.6 dhe TS 317.5 mg/kg, dhe S-53 (Graçanc) SS 366.2 dhe TS 312.0 mg/kg, në të cilat burim kryesor të ndotjës

me plumb kanë faktorin antropogjen përmes depozitimit atmosferik (kompleksi metalurgjik Trepça në Mitrovicë, minerat dhe trafikun rrugorë në regjionin e Prishtinës) këtë më së miri e verteton fakti së në tërë territorin e Kosovës vlerat më të larta të plumbit janë gjetur në shtresën sipërfaqësore sesa në atë nëntokësore. Sipas formacioneve gjeologjike, përqëndrimi i plumbit lidhet edhe me zonat ku dominojnë shkëmbinjët klastik dhe magmatik të kohës së Mesozoikut. Ndërsa, sipas standardit Holandez, përqëndrimet mesatare (92 mg/kg) nga ky hulumtim tejkalojnë vlerën optimale (85 mg/kg). Sipas UA 11/2018 (Tabela 4), në kategorin C - tokë e ndotur me Pb hyjnë lokalitete rreth kompleksit Trepça S-91, S-87, S-88 dhe S-96, në kategorinë B bëjnë pjesë S-94, S-56 dhe S-53, kurse kategorisë A i takojnë të gjitha lokalitet tjera në nivel vendi.

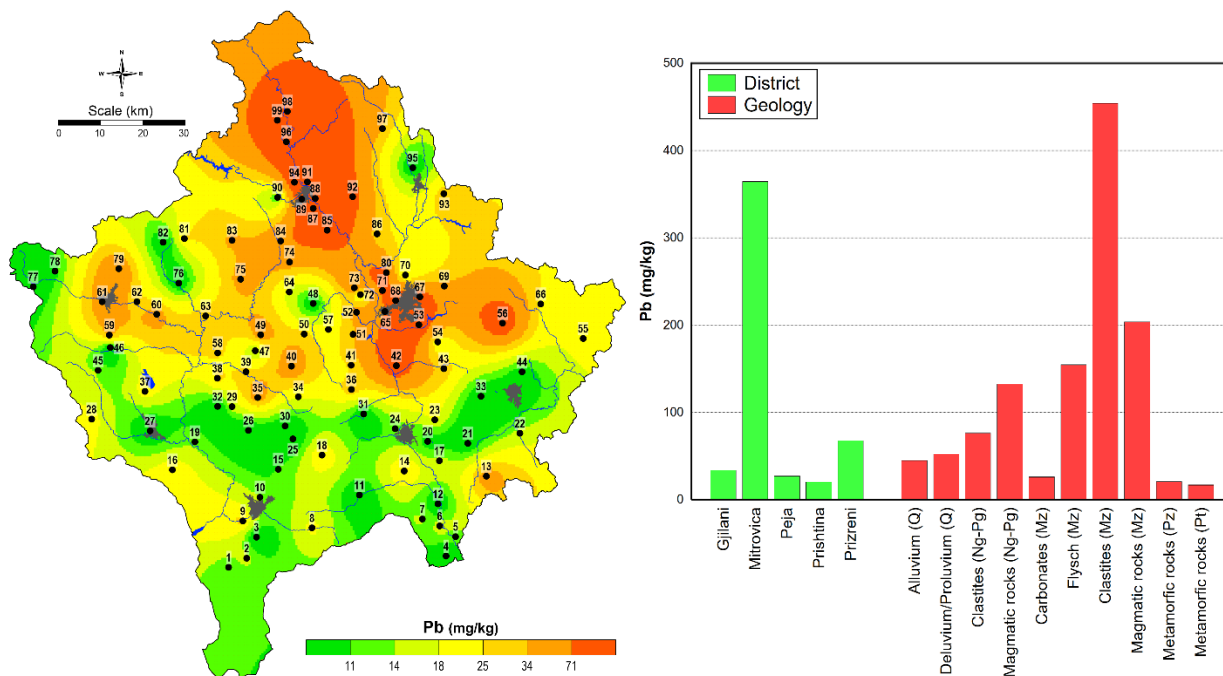


Figura 27. Shpërndarja hapësirë e plumbit në mostrat e tokës, grafiku sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike

Nga 198 mostrat e marra në tërë territorin e Kosovës përmbatja e zinkut në tokë sillet nga 35 – 1100 mg/kg dhe medianë 91 mg/kg, e cila është identike me mesataren e zinkut në tokë sipas [209], por sa dyfishi i medianës evropiane (52 mg/kg) [176]. Vlera të larta standarde të përqëndrimit janë gjetur në pjesën veriore dhe atë veri-lindore të vendit, konkretisht në regjionin e Mitrovicës dhe Prishtinës. Përafërsisht shumë ngjajshëm me shpërndarjen e plumbit, kjo për arsyeje se në natyrë gjenden së bashku në formë të mineraleve galenit dhe sfalerit [211] në formacionet gjeologjike të klastikeve të kohës së mesozoikut (Figura 30), gjithashtu zinku në

masë të madhe vije edhe nga faktori antropogjen siç janë; industria metalurgjike, djegia e lëndëve djegëse fosile dhe minerat. Përqëndrimet më të larta të zinkut janë treguar në lokalitetet: S-91 (Zveçan-Kelmend) 1115.7 mg/kg, S-80 (Milloshevë-Obiliq) 1058.9 mg/kg, S-27 (Gjakovë) 509.9 mg/kg, S-87 (Frashër) 496.8 mg/kg, S-92 (Karaq-Vushtëri) 408.2, S-88 (Shupkoc) 358.0 mg/kg, S-96 (Kulla-Zveçan) 270.8 mg/kg dhe S-53 (Graçanic) 234 mg/kg. Vlera mesatare dhe ajo medianë gjenden nën vlerën optimale të lejuar 140 mg/kg sipas Standardit Holandez (Tabela 16)[207]. Sipas UA 11/2018 për vlerat kufizuese, në kategoria C ndodhen vetëm dy lokalitete, S-91 (Zveçan-Kelemend) dhe S-80 (Milloshevë-Obiliq), në kategorin B bëjnë pjesë S-27 (Gjakovë), S-87 (Frashër), S-92 (Karaq-Vushtëri) dhe S-88 (Shupkoc), kurse të gjitha lokalitete tjera ndodhen në kategorinë A (Tabela 17).

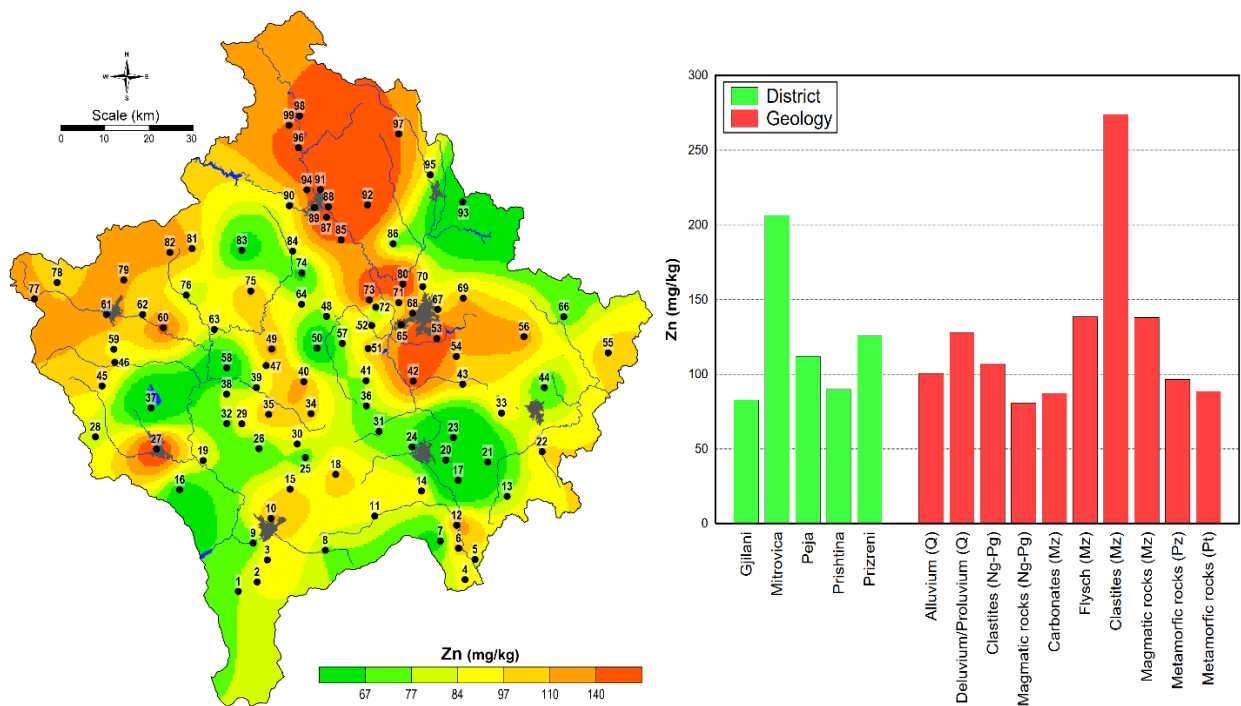


Figura 28. Shpërndarja hapsinore e zinkut në mostrat e tokës, grafiku sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike

3.3.1. Analiza e korrelacionit

Për të përcaktuar shkallën e asociacionit të elementeve kimike është përdorur statistika dyvariate, ku janë marrë në konsideratë rezultatet pas transformimit me anë të metodës Box-Cox, për përmbajtjen mesatare të elementeve në mostrat e tokës të marra nga dy shtresat (Tabela 2), me çrast është ndërtuar një matricë me koeficientet e korrelacionit, tabela 5. Vlera

absolute e r prej 0.5 deri 0.7 është marrur si vlerë që tregon korrelacion të mirë, kurse ajo midis 0.7 dhe 1.0 tregon korrelacion të fortë ndërmjet elementeve [82,189,199,200]. Nga tabela 5 vërehet çartë se koeficient të lartë të korrelacionit kanë treguar kryesisht në elementet me origjinë litologjike, që sillen ndërmjet vlerave 0.51 dhe 0.92. Në grupin e elementeve me korrelacion të mirë (0.5 – 0.7) bëjnë pjesë 11 elemente, ndërsa korrelacion të fortë ndërmjet (0.7 – 1.0) tregojnë 7 elemente. Vlerë më të lartë të korrelacionit tregojnë Cr - Ni (0.92), ndjekur nga ai ndërmjet Al dhe Ca (0.83). Korrelacione të forta pozitiv kemi ndërmjet kromit me nikel, hekur, kobalt dhe magnez, ndërsa korrelacione të mira kemi ndërmjet kobaltit me nikelin, manganin, hekurin dhe magnezin, gjithashtu hekur – nikel apo bakër – zink, këto lidhje tregojnë për origjinën e përzier gjeogjive të ndikuar nga ajo antropogjene.

3.3.2. Analiza faktoriale (factor analysis)

Përmes analizës faktoriale të multivariancës janë gjetur asociacionet e elementeve kimike, të marrë në 198 mostra të tokës në dy shtresa (0 - 5 cm dhe 20 – 30 cm). Ngjashëm sikurse tek ndërtimi i matricës së koeficientëve të korrelacionit, edhe tek analiza faktoriale për bazë janë marrë vetëm rezultatet që më parë janë transformuar me metodën Box-Cox, si përmbajtja mesatare e të dy shtresave. Nga 20 elemente kimikë vetëm 16 prej tyre u futën në analizë faktoriale, ndërsa elementet kimike As, Cd, Cu, Li, Mn dhe P nuk janë përfshirë në analizën e mëtejme të multivariancës për shkak se ato kishin pjesmarrje të ulët të asociacionit me elementet tjerë ose tendencë për të formuar grupe individuale. Me analizë faktoriale shpërndarja e elementeve është zvogëluar në vetëm katër variabla sintetike: F1, F2, F3 dhe F4, duke përbërë 78.5 % të variancës totale (Tabela 6). Kriteret kryesore në përzgjedhjen e numrit të faktorëve dhe ngarkimin e variablave ishte që pas rrotullimit varimax vlera Eingene të jetë më e madhe se 1 ($E > 1$) [147,212].

Tabela 19. *Matrica e ngarkimeve (vlerave) të faktorëve dominant (analizës faktoriale) të rrotullimit.*

	F1	F2	F3	F4	Comm
Ni	0.92	-0.23	0.00	0.05	90.0
Fe	0.92	0.12	0.09	0.20	90.1
Cr	0.91	-0.16	-0.04	0.11	87.1
Co	0.89	-0.11	-0.06	0.01	80.4
Mg	0.88	-0.01	0.15	-0.08	80.9
Ba	-0.26	0.82	-0.11	0.16	61.6
V	0.21	0.78	-0.02	-0.09	71.8
Na	-0.06	0.75	0.02	-0.29	65.6
K	-0.32	0.74	0.14	0.24	73.0
Ca	-0.05	-0.29	0.87	-0.08	84.9
Al	0.40	0.02	0.77	0.14	77.2
Sr	-0.13	0.32	0.76	0.21	73.4
Pb	0.05	-0.05	0.07	0.90	87.5
Zn	0.14	0.03	0.10	0.89	85.9
Prp.Totl	32.2	18.5	14.3	13.6	78.5
EigenVal	4.79	2.52	2.10	1.58	
Expl.Var	4.50	2.59	2.00	1.90	

3.3.3. Analiza grupore (cluster analysis)

Analiza klaster e elementeve është aplikuar për të përcaktuar rëndësinë e analizës faktoriale dhe lidhjet e elementeve (Figura 31). Dendrogrami i distancave të koeficientëve të korrelacionit të elementeve individuale pasqyron elementet e hulumtuara të ndarë në katër grupe të cilat tregojnë ngjashmëri me asociacionet e analizës faktoriale (Tabela 19). Klasteri i parë (Al, Ca, Sr) tregon ngjashmëri me faktorin 3 të analizës faktoriale. Elementet nga grupi/klasteri i dytë përfshinë Pb dhe Zn i cili korrespondon me Faktorin 4, klasteri i tretë që përbëhet nga Ba, K, Na dhe V, tregon ngjashmëri me faktorin 2, kurse klasteri katër (Co, Cr, Ni, Fe, Mg) i përket faktorit 1. Të njëjtat grupe janë identifikuar edhe me anë të analizës faktoriale.

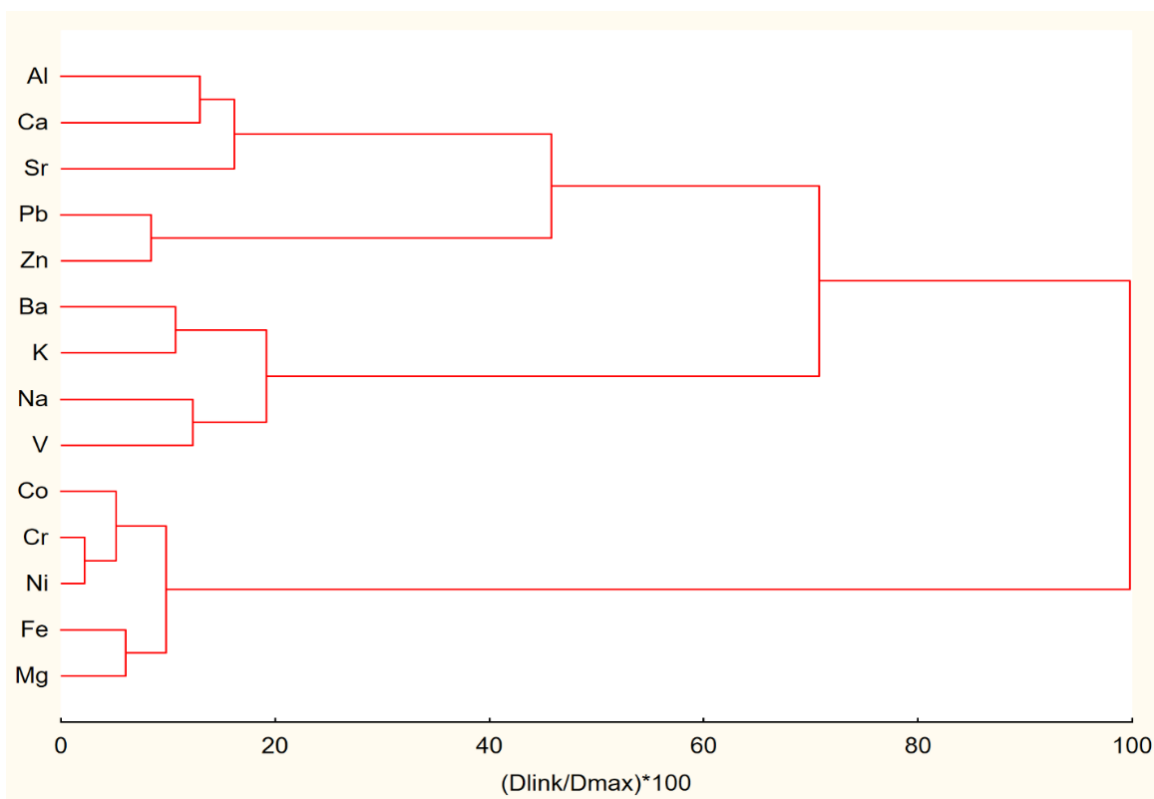
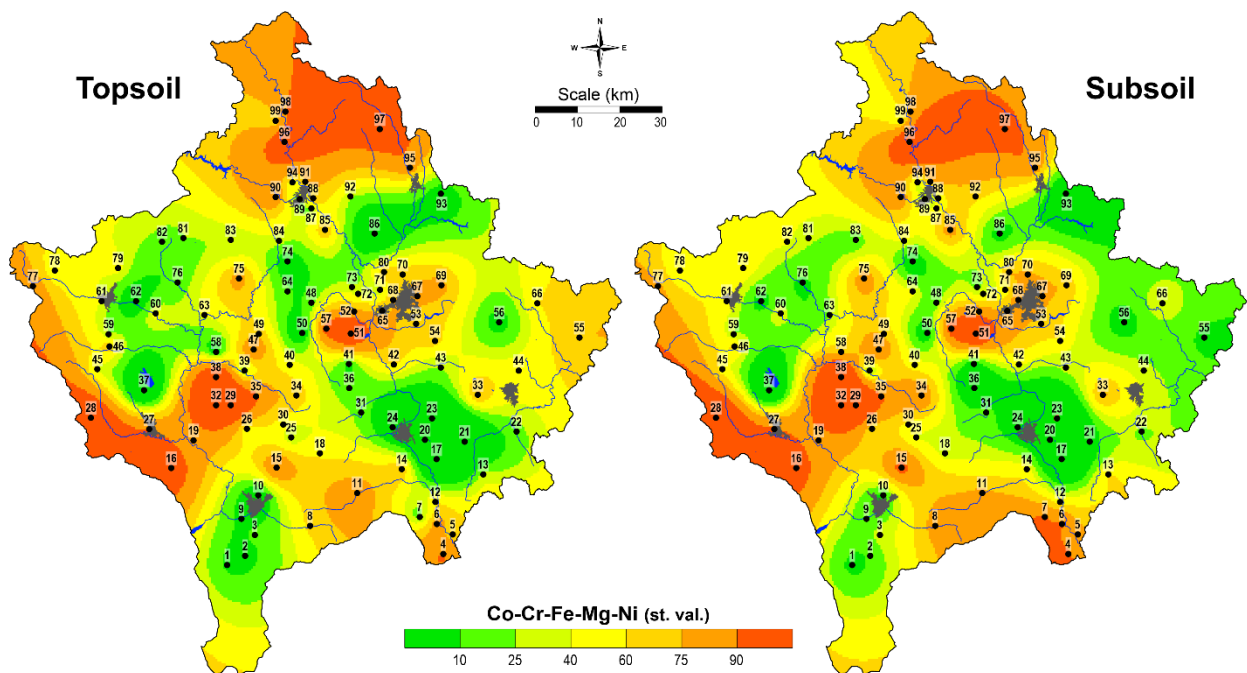


Figura 29. Dendrogrami i analizës grupore për elementet e analizuar në mostrat e dheut

Për të ndërtuar hartat e shpërndarjes hapësinore është aplikuar metoda kriging me interpolacion dhe variogram linear, (Figurat 32, 33, 34 dhe 35).

Faktori 1 (Co, Cr, Ni, Fe, Mg) është asociacioni gjeokimik më i fortë që përmban vlera standarde të larta të këtyre elementeve, përfaqëson 32.2 % të variabilitetit nga totali 78.5%.

Shpërndarja hapësinore e vlerave të faktorit 1 për të dy shtresat (0-5 cm dhe 20-30 cm) është dhënë në figuren 32. Siç shihet nga hartat e shpërndarjes nga faktori 1, nuk ka dallime në mes të elementeve të ndryshme, apo mes elementeve të njëjta në shtresa të ndryshme. Në F1 gjenden elemente tipike të mineralizimeve kromite, që i përkasin të njëjtës origjinë gjeogjenike. Burimet kryesore të tyre janë dukuritë natyrore, siç janë erozionet e shkëmbinjëve dhe proceset kimike të cilat zhvillohen në tokë. Përmbajtje më të lartë të këtyre elementeve janë gjetur në pjesën veriore të vendit në regjionin e Mitrovicës, pjesën përendimore në regjionin e Pejës dhe Gjakovës, ndërsa përqëndrimi shkon duke u zvogëluar kah pjesa qendrore dhe ajo lindore e vendit. Shpërndarja hapësinore e vlerave të faktorit 1 është e lidhur ngushtë me formacionet gjeologjike në tokë, nga zonat ku janë marrë mostrat e dheut (Figura 32). Sipas formacioneve gjeologjike vlera më të larta standarde është gjetur në tokat serpentine mbi shkëmbinjët magmatik mesozik dhe sendimente aluviale Kuaternere.



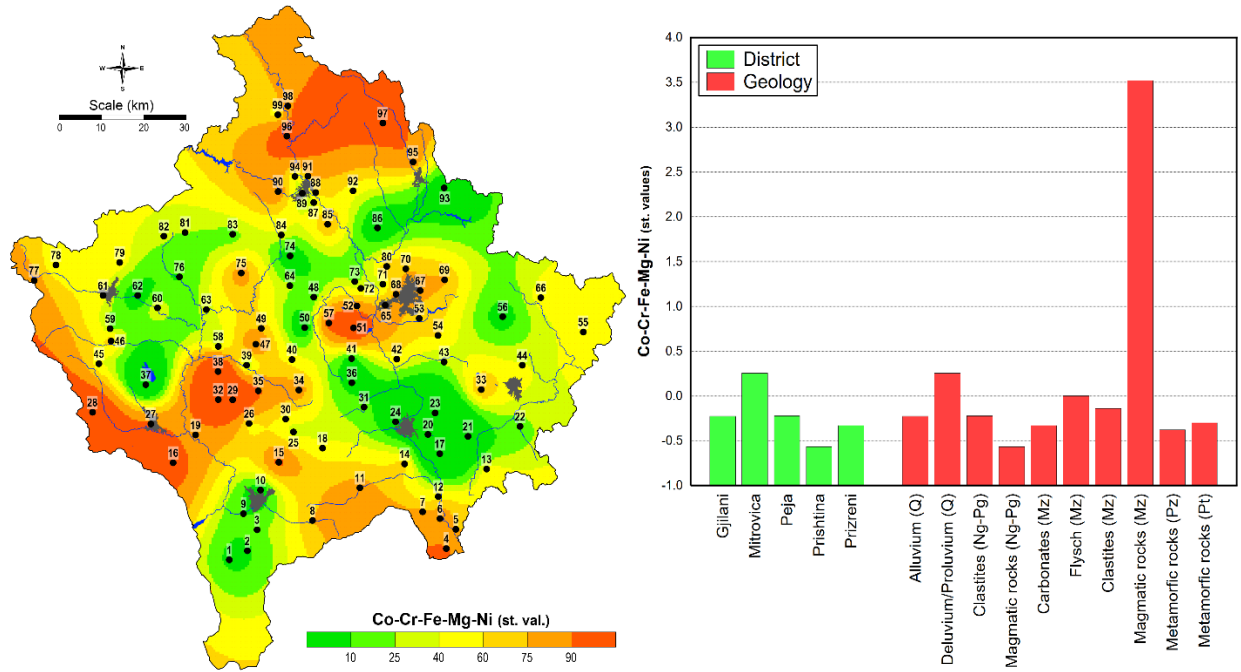


Figura 30. Shpërndarja hapësinore e vlerave të faktorit 1 (Co, Cr, Fe, Mg dhe Ni) në mostrat e tokës, sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike

Faktori 2 (Ba, K, Na dhe V) është asociacioni i dytë më i fortë gjeokimik, me variabilitet 18.5 % dhe vlerë Eigen 2.52. Ky asociacion i elementeve ka shpërndarje hapësinore kryesisht në pjesën lindore të vendit që e përfshinë regjionin e Gjilanit dhe vlerat shkojnë duke rënë në drejtim të pjesës qendrore dhe jugore, përkatësisht në drejtim të regjionit të Prishtinës dhe Prizrenit (Figure 33). Prejardhja e këtyre elementeve është tipike litogjenike, dhe vlera më të larta standarde sipas formacioneve gjeologjike ndodhen në zonat e dominuara me shkëmbinjë metamorfik Proterozoik dhe shkëmbinjet magmatik të kohës Neo-Paleogjene.

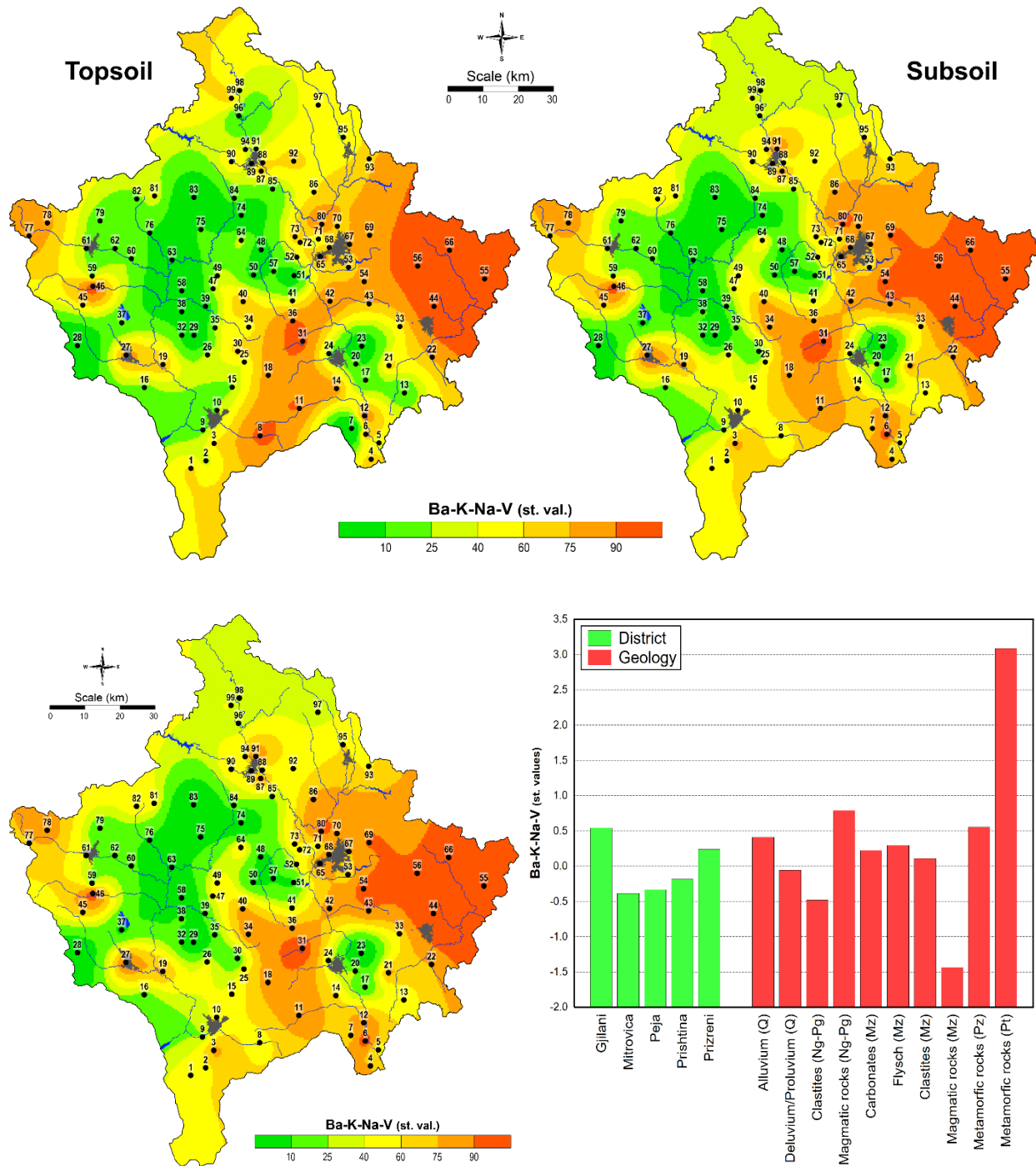


Figura 31. Shpërndarja hapësinore e vlerave të faktorit 2 (Ba, K, Na, V) në mostrat e tokës, sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike

Faktori 3 (Al, Ca, Sr) paraqet asociacionin gjeokimik/litogjenik me variabilitet 14.3 % brenda të dhënave dhe vlerë Eingen 2.10. Shpërndarja hapësinore e elementeve për të dy shtresat është paraqitur në figurën 34, ku është dhënë përmbajtja mesatare e vlerave standarde nga faktori 3. Nga hartat e shpërndarjës vërehet se përqëndrime më të larta kishte në tokat e pjesës veri-

përdimorë në regjionin e Mitrovicës dhe Pejës, poashtu vlerat të larta të përqëndrimit janë gjetur edhe në regjionin e Gjilanit në pjesën lindore të vendit. Prezenca e këtij faktori në zonat e lartëcekura lidhet më formacionet gjeologjike ku dominojnë kryesisht shkëmbinjët metamorfik të periudhës Proterozoike, shkëmbinjët gëlqeror dhe karbonat të kohës Mezozoike.

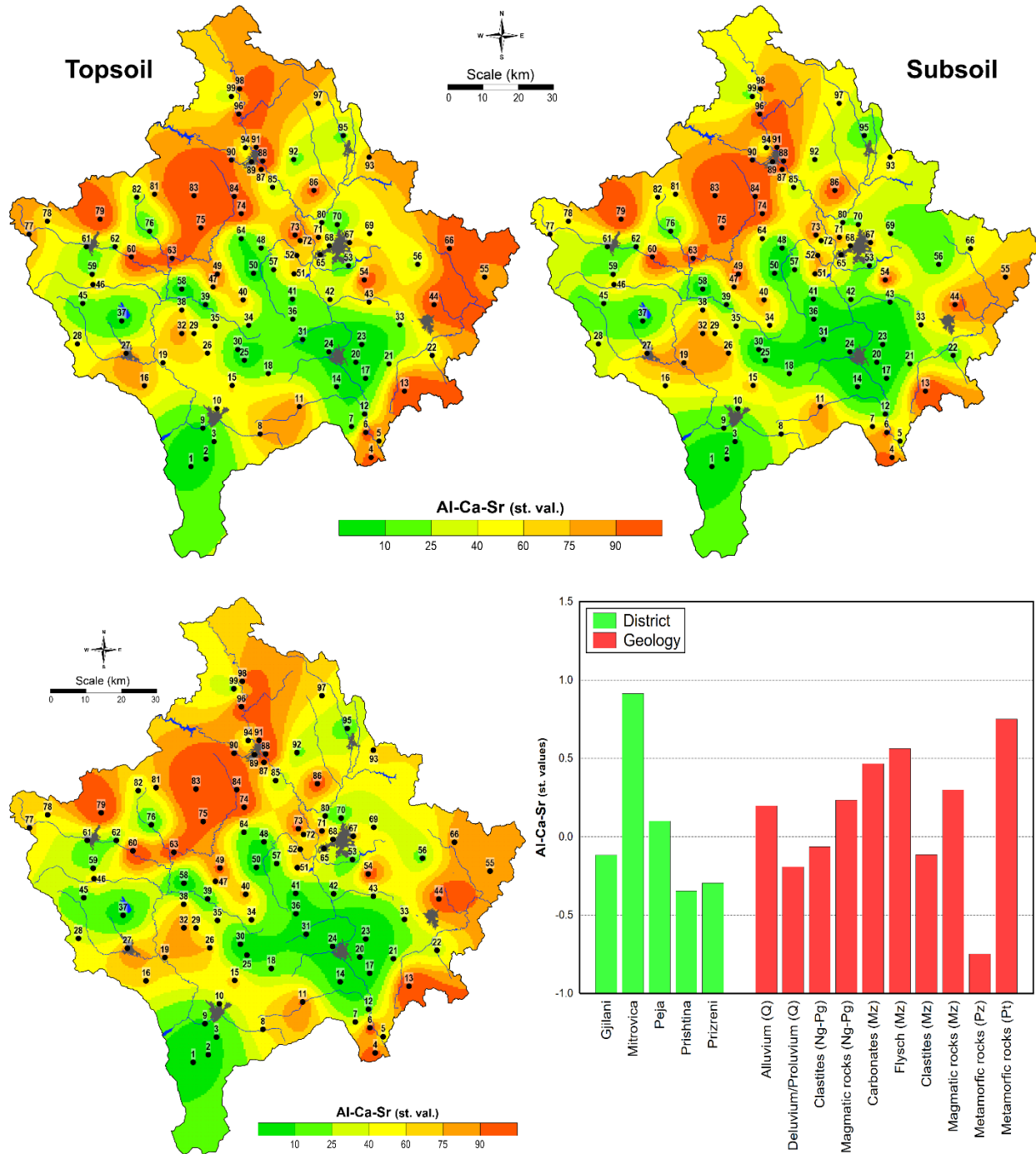
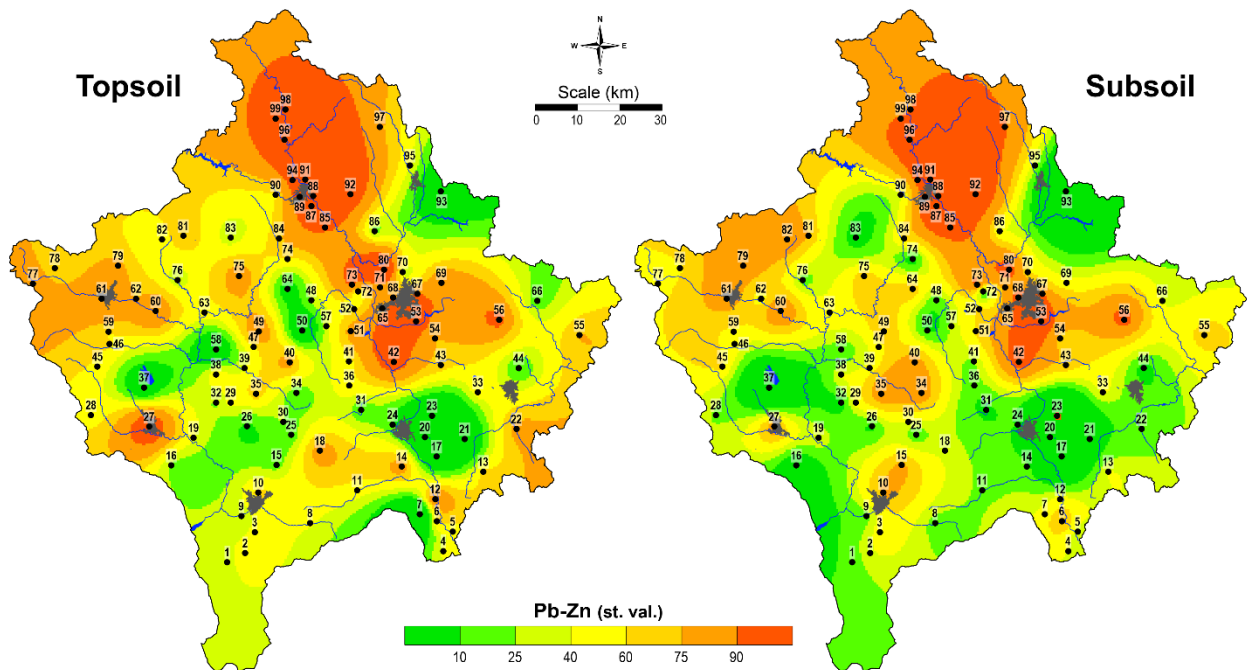


Figura 32. Shpërndarja hapësinore e vlerave të faktorit 3 (Al, Ca, Sr) në mostrat e tokës, sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike.

Faktori 4 (Pb, Zn) faktori me i dobët që përfaqëson vetëm 13.6 % të variabilitetit nga totali 78.5 % dhe vlerë Eigen 1.58. Ashtu siç pritej këto dy elemente gjenden në një grup për faktin se në natyrë hasen së bashku në formë të mineraleve galenit dhe sfalerit [211]. Meqëse këto elemente janë gjetur në përqëndrime shumë të larta në disa mostra, mund të konsiderohet se prejardhja e tyre është ndikuar kryesisht nga faktori antropogjen, zakonisht nga aktivitetet minerare në disa zona të Kosovës, trafiku rrugor i dendur, termocentralet, deponit e mbeturinave, zonat industriale, etj. Siç, shihet në figurën 35 dhe tabelën 14, karakteristik e faktorit me origjinë antropogjene është se shtresa shpërfaqësore e tokës përmban përqëndrim më të lartë në krahasim me shtresën nëntokësore, e cila dëshmon origjinën e tyre antropogjene.

Shpërndarja hapësinore e vlerave standarde të faktorit 4 kryesisht është në pjesën veriore dhe lindore të vendit, saktësisht në regjionin e Mitrovicës në afërsi të zonës industriale (shkritorës së Pb, fabrikës së baterive dhe akumulatorve) në Zveqan, minierave të Trepçës në Stantërg e Leposaviç, pastaj në regjionin e Prishtinës dhe atë të Gjilanit ku ndodhen miniera e Hajvalisë, Kishnicës dhe Artanës. Të gjitha këto aktivitete ndikojnë jashtëzakonisht shumë në shpërndarjen e Pb dhe Zn (Figura 35). Poashtu, shpërndarja hapësinore e faktorit 4 sipas formacioneve gjeologjike është treguar në grafik, dhe vlera të larta gjenden në tokat mbi shkëmbinjët klastik të kohës së Mezozoikut.



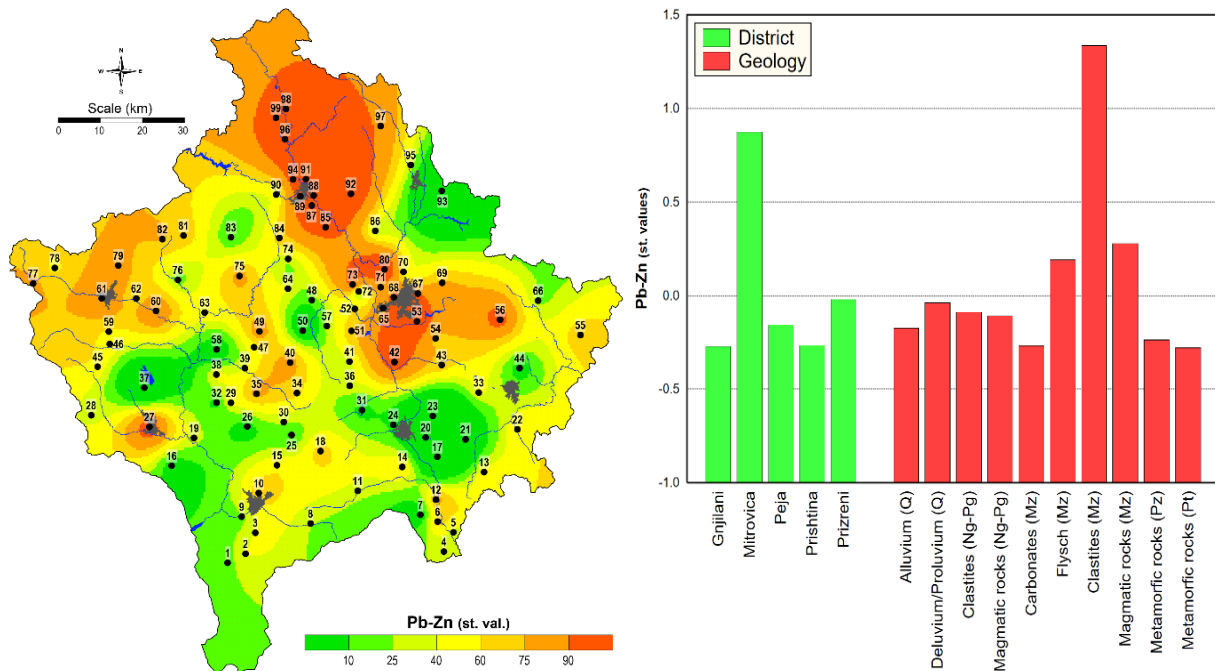


Figura 33. Shpërndarja hapësinore e vlerave të faktorit 4 (Pb, Zn) në mostrat e tokës, sipas regjioneve dhe formacioneve gjeologjike

4.0. KRAHASIMI I REZULTATEVE MJALTË, POLEN, TOKË

4.1. Krahasimi i korrelacionit të të dhënave të përbashkëta mjaltë, polen dhe tokë

Në tabelën 20 janë dhënë korrelacionet tokë-mjaltë-polen, për dy raste, kur mostra e tokës është marrë nga sipërfaqja (0-5 cm) dhe thellësia (20-30 cm), si dhe korrelacioni i elementeve të zgjedhura mes dy shtresave të tokës. Sipas rezultateve të paraqitura në Tabelen 20, natyrisht, vlerat më të larta të të gjithë elementëve potencialisht toksikë u gjetën në mostrën sipërfaqësore të tokës dhe pastaj në thellësi. Gjithashtu, përqendrimi i lartë i një elementi të përcaktuar në tokë nuk reflektohet domosdoshmërisht në polen apo mjaltë. Për shembull, përqendrimet e P në polen ishin më të larta se sa në tokë (të dy shtresat) dhe mjaltë, ndërsa përqendrimet e Na në mjaltë ishin më të larta se në polen. Gjithashtu, nëse një element gjendet në përqendime të larta në tokë (të dy shtresat), ai pritet të jetë i pranishëm në përqendime të larta edhe në polen apo mjaltë. Megjithatë një gjë të tillë nuk e tregojnë koeficientët e korrelacionit (Tabela 20), sepse jo vetëm që koeficientët janë të vegjel por shumë prej tyre janë edhe negativ. Nga tabela 20, vërehet se koeficientet e korrelacionit Pearson nuk tregojnë korrelacione të forta në mes elementeve të njëjta në sisteme të ndryshme (dhe, mjaltë, polen), me

përrjashtim të Pb, Zn, Ti dhe Mn të cilët tregojnë vlerë pak më të lartë dhe pozitive të koeficientit të korrelacionit. Kjo do të thotë se për këto elemente, sasia e elementit në njërin sistem është e ndikuar (por jo shumë, për shkak se vlera e koeficientit megjithatë nuk është e lartë) nga sasia e tij në sistemin tjetër. Në disa lokalitete përqëndrimi i lartë i Pb në tokë (sipërfaqe) ka ndikuar në ndotjen e mjaltës me këtë element, këtë e tregon vlera e lartë e koeficientit të korrelacionit dhe mjaltë 0.84 (Tabela 20).

Analizat laboratorike kanë treguar së përqëndrimet e larta në tokë të metaleve të rënda, etj. që mund të jenë potencialisht toksike (Pb dhe Zn) për t'u manifetruar në mjaltë dhe polen duhet të kenë vlera ekstremisht të larta (Tabela 21). Ndërsa, As edhe pse ndodhet në përqëndrime më të ulta në tokë në vendmostrimin Lubiqevë, në mjaltë dhe polen është më përqëndrim me të lartë se në Zveçan edhe pse përqëndrimi në tokë (dhe) i tij në këtë lokalitet ishte dy herë më i lartë.

Megjense toka/dheu është marrur në dy shtresa, rrjedhimisht kemi nxjerr korrelacionet e elementeve potencialisht toksike mes këtyre dy shtresave (sipërfaqe 0-5 cm dhe thellësi 20-30 cm). Shumica e metaleve të rënda kishin vlera të larta të koeficientit të korrelacionit, që domethënë se në pjesën më të madhe të vendmostrimeve ku përqëndrimi i metaleve të rënda ishte i lartë në sipërfaqe, ishte poashtu i lartë edhe në thellësi (Figura 21). Përrjashtim bëjnë Cd (0.15), Pb (0.55), As (0.56) dhe Zn (0.61) që kishin vlera më të vogla të koeficientit të korrelacionit, kjo për arsyeje se përqëndrimi i këtyre elementeve ishte më i lartë në sipërfaqen e tokës sesa në thellësi të saj. Kjo ishte tregues i ndotjes së sipërfaqes së dheut me këto elemente si pasojë e proceseve industriale.

Korrelacioni më i fortë ishte ai për Pb ndërrmjet tokës (top soil) dhe mjaltit, me vlerë 0.84, poashtu Pb korrelacion të mirë kishtë ndërrmjet tokës (sub soil) dhe mjaltit, me vlerë 0.49. Tokë-polen dhe polen-mjaltë ishin çiftet me numrin më të madh të korrelacioneve domethënëse. Gjithsej 31 korrelacione ishin negative, edhe pse do të pritëshin vetëm korrelacione të dobëta apo edhe të forta pozitive. Korrelacionet pozitive janë të pritshme, sepse bimët nga të cilat merret mjalti dhe poleni nga bletët zhvillohen në tokë prej nga edhe pritet të merren elementet. Korrelacionet e dobëta dhe negative midis përqëndrimeve të metaleve të rënda në tokë, mjaltë dhe polen mund t'i atribuohen kompleksitetit të grumbullimit të mjaltit dhe polenit nga bletët.

Shpërndarja e metaleve të rënda në tokë është mjaft heterogjene, dhe ekziston një larmi e madhe bimësh të cilat mund të thithin elementë të ndryshëm në sasi të ndryshme përmes sistemeve të tyre rrënore [213]. Mjalti, dhe veçanërisht poleni, ndikohen shumë nga pluhuri. Bletët ushqehen edhe në vende të tilla si deponitë, ku mund të marrin ujë ose materiale të tjera që mund të jenë shumë të ndotura me metale të rënda, duke çuar në ndotjen e mjaltit dhe polenit, i cili përndryshe ndodhet në një zonë jo shumë të ndotur.

Tabela 20. Korrelimi i elementeve në mes të komponenteve

Korrelacioni në thellësi (SS 20-30 cm)														
	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Ti	Sb	Hg
Polen/mjaltë	0.28	-0.03	0.097	-0.17	-0.26	-0.12	0.06	0.4	0.013	-0.06	-0.005	0.49	-0.06	0.15
Dhe/polen	0.04	0.25	-0.11	-0.015	-0.13	-0.14	0.029	-0.13	0.26	0.15	-0.06			
Dhe/mjaltë	-0.27	0.09	0.097	-0.1	-0.23	-0.23	0.03	0.06	0.1	0.49	0.32			
Korrelacioni i elementeve në sipërfaqe (TS 0-5 cm)														
	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Ti	Sb	Hg
Polen/mjaltë	0.27	-0.03	0.097	-0.17	-0.26	-0.12	0.06	0.41	0.01	-0.06	-0.006		-0.064	0.15
Dhe/polen	0.18	0.19	-0.14	0.006	-0.12	-0.19	0.082	-0.53	0.27	0.019	-0.03			
Dhe/mjaltë	-0.25	0.2	0.07	-0.011	-0.26	-0.17	0.064	0.078	0.15	0.84	0.14			
Korrelacioni TS/SS														
	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Ti	Sb	Hg
Korr TS/SS	0.85	0.56	0.15	0.97	0.98	0.85	0.91	0.77	0.98	0.55	0.61			

TS – Top Soil; SS – Sub Soil

Tabela 21. Përqendrimit e As, Cd, Pb dhe Zn në katër komponentet

	Komp.	As	Cd	Pb	Zn
S-3 Lubiqevë Prizren	Top	15.9	0.46	10	92.3
	Sub	14.7	0.34	10	94.9
	Polen	0.021	0.028	0.11	26.1
	Mjaltë	0.0084	0.017	0.12	2.7
S-10 Petrovë/Korishë Prizren	Top	14.5	0.32	10	109.7
	Sub	16.8	0.31	19.4	124.4
	Polen	0.056	0.055	1.11	28.6
	Mjaltë	0.0072	0.018	0.104	1.63
S-68 Prishtinë	Top	30.5	0.49	174.5	101.5
	Sub	24.3	1.84	156.2	152.6
	Polen	0.052	0.053	0.5	25.3
	Mjaltë	0.0048	0.011	0.14	3.8
S-78 Rugovë-Pejë	Top	30.1	0.13	12.9	99.2
	Sub	19	2.08	10	99.6

	Polen	0.001	0.01	0.47	14.7
	Mjaltë	0.0052	0.021	0.107	1.32
S-91 Zveçan-Mitrovicë	Top	32	0.99	3610.4	1115.7
	Sub	15.5	3.04	631.1	350
	Polen	0.01	0.029	0.21	31.6
	Mjaltë	0.0056	0.044	2.098	4.88

5.0. PËRFUNDIME

Rezultatet e këtij hulumtimi tregojnë se kishte dallime domethënëse në nivelin e përqendrimit të 27 makro dhe mikroelementeve në mjaltën si bioindikator, të marrë në 99 vendmostrime në tërë territorin e Republikës së Kosovës. Për të pasur një argumentim sa më të mirë, në lokalitetet e njëjta krahas mjaltit është marrë poleni dhe dheu në dy shtresa dhe u përcaktuan elementet e njëjta, duke mundësuar krijimin e një data baze për nivelin e përqendrimit të elementeve dhe burimeve të ndotjes me metale të rënda.

- Mjalti i bletës u karakterizua me nivel të lartë të përqendrimit të K, P, Ca, Mg dhe Na. Ndërsa, elementet të cilat konsiderohen potencialisht toksike, (Pb, Cd, As dhe Hg), sipas Food and Agricultural Organisation and World Health Organisation (FAO/WHO) Codex Alimentarius CXS 193–1995, dhe EU-Commission Regulation No 1881/2006, plumbi dhe kadmiumi tejkalojnë kufirin e lejuar në 6 mostra, kurse arseni dhe mercuri janë brenda kufijve të lejuara. Me aplikimin e analizës klaster dhe asaj faktoriale janë zbuluar tre grupe të elementeve me origjinë të ndryshme natyrore dhe antropogjeneve. Grupi i pari (Mo, Pb, Sb, Se, Ti, Tl) ishte me origjinë kryesisht antropogjene, ndërsa dy grupet tjera (As, K, Mg, Mn, P dhe Ag, Al, Li) ishin me origjinë të përzier antropogjene dhe gjeogjene. Grupi i parë shfaqet në pjesën veriore të vendit, kryesisht si rezultat i ndotjeve nga industria metalurgjike, prodhimi plumbit, zinkut dhe deponitë e hirit që gjendeshin në qytetin e Mitrovicës. Grupi i dytë dhe i tretë më origjinë mikse u ndikuan kryesisht nga përbërja gjeologjike dhe gjeokimike e tokës, llojet bimore akumuluese dhe proceset bujqësore. Përqëndrimet e këtyre elementeve janë paraqitur me anë të hartave të shpërndarjes.
- Rezultatet e hulumtimit tregojnë se mjalti i bletëve të Kosovës mund të përdoret si bioindikator i ndotjes së mjedisit dhe, me disa përjashtime, mund të përdoret edhe si ushqim nga grup moshat e ndryshme të popullatës.
- Poleni i bletëve u karakterizua nga nivele të larta të përqendrimit të K, P, Ca, Mg, Fe, Na, Al, Zn, Mn dhe Cu. Ndërsa elementët e konsideruar potencialisht toksikë (Pb, Cd, As dhe

Cr) kishin përqendrime mesatare brenda kufijve të lejuar në 33 mostra, ndërsa në 34 mostra treguan përqendrime mesatare mbi kufijt e lejuar, sipas standardit të Polonisë.

Analiza grupore dhe ajo faktoriale treguan se kishte tre faktorë kryesorë (grupimi i elementeve), dy prej të cilëve ishin me origjinë gjeogjenike F1 (Ag, Li, Al, Fe, Ca, Sr, K, Mg, P) dhe F3 (Co -Ni-Cr-Cu-Mn), dhe një me origjinë antropogjene F2 (Sb-As-Pb-Tl-Sn-Cd). F2 shfaqet në pjesën juglindore dhe qendrore të vendit si pasojë e ndotjes nga industria, deponitë, trafiku rrugor, faktori antropogjen, përbërja gjeologjike dhe gjeokimike e tokës, speciet bimore akumuluese dhe proceset bujqësore.

- Përmbajtja e elementeve në mostrat e dheut kryesisht korrespondon me përbërjen gjeologjike të zonave, me përjashtim të disa elementeve në zona të caktuara që tregojnë vlera të ndikuara nga faktori antropogjen, sipas atyre lokacioneve ku kemi aktivitete minerare, industri apo trafik të dendur. Me aplikimin e analizës së korrelacionit janë gjetur asociacionet ndërmjet elementeve dhe shtresave. Poashtu, nëpërmes analizës klaster dhe asaj faktoriale janë zbuluar katër grupe të elementeve; Faktori 1 (Co, Cr, Ni, Fe Mg), Faktori 2 (Ba, K, Na, V), Faktori 3 (Al, Ca, Sr) dhe Faktori 4 (Pb, Zn). Të dhënat e marra nga shpërndarja hapësinore e elementeve individuale dhe në grupe treguan origjinene e përzier të këtyre elementeve. Tre faktorët e parë janë më origjinë natyore, ndërsa grupi katër është i ndikuar nga faktori antropogjen, si rezultat i proceseve industriale dhe deponive që janë në regjionin e Mitrovicës. Sipas strandardeve Holandeze përqendrimet e Ba, Cd, Cr dhe Ni, tejkalojnë vlerën optimale, kurse As, Co, Cu, Pb dhe Zn kishin përqendrime nën vlera optimale. Elementet si As, Cd, Co, Cr, Ni, Pb dhe Zn në disa vendmostrike të në Mitrovicë, Prishtinë dhe Obiliq, sipas vlerave kufizuese të ligjeve të Kosovës kanë treguar përqendrime të larta dhe i përkasin kategorisë C.
- Rezultatet e hulumtimit përgjithësisht treguan së nuk kishte korrelacione të elementeve në mes mostrave të tri komponenteve dhe-polen-mjaltë.
 - **Rekomandime**
- Monitorime të vazhdueshme të metaleve të rënda, mundësisht në numër edhe më të madh të mostrave.

- Kontrollat dhe vlerësimet nga ana e institucioneve të vendit, si dhe aplikimin strikt të udhëzimit administrativ për monitrimin e ndotësve, ku prashihet analizimi dhe raportimi i ndotësve në mënyrë periodike (2 here në vit) nga të gjitha fabrikat ose kompanitë që mund të jenë burim i ndotjes së ajrit, ujit, tokës dhe zingjirit ushqimor.

6.0. REFERENCAT

1. Nagajyoti, P.C.; Lee, K.D.; Sreekanth, T.V.M. Heavy Metals, Occurrence and Toxicity for Plants: A Review. *Environ. Chem. Lett.* **2010**, *8*, 199–216, doi:10.1007/s10311-010-0297-8.
2. Length, F. Heavy Metal Pollution and Human Biotoxic Effects. *Int. J. Phys. Sci.* **2007**, *2*, 112–118, doi:10.5897/IJPS.9000289.
3. Parmar, T.K.; Rawtani, D.; Agrawal, Y.K. Bioindicators: The Natural Indicator of Environmental Pollution. *Front. Life Sci.* **2016**, *9*, 110–118, doi:10.1080/21553769.2016.1162753.
4. Awange, J.L.; Kyalo Kiema, J.B. Environmental Pollution. *Environ. Sci. Eng.* **2013**, 483–500, doi:10.1007/978-3-642-34085-7_27.
5. Guerra, F.; Ricardo Trevizam, A.; Muraoka, T.; Chaves Marcante, N.; Guidolin Canniatti-Brazaca, S. Heavy Metals in Food Chain Heavy Metals in Vegetables and Potential Risk for Human Health. *Sci. Agric.* **2012**, *69*, 54–60.
6. 2 Water, Air and Soil – Fundamental Sources of the Biosphere. **1993**, 3–13, doi:10.1016/s0166-1116(08)70066-9.
7. Dubovina, M.; Krčmar, D.; Grba, N.; Watson, M.A.; Rađenović, D.; Tomašević-Pilipović, D.; Dalmacija, B. Distribution and Ecological Risk Assessment of Organic and Inorganic Pollutants in the Sediments of the Transnational Begej Canal (Serbia-Romania). *Environ. Pollut.* **2018**, *236*, 773–784, doi:10.1016/j.envpol.2018.02.014.
8. Pérez-Fernández, B.; Viñas, L.; Besada, V. Concentrations of Organic and Inorganic Pollutants in Four Iberian Estuaries, North Eastern Atlantic. Study of Benchmark Values Estimation. *Mar. Chem.* **2020**, *224*, 103828, doi:10.1016/j.marchem.2020.103828.
9. Gadd, G.M. Biosorption: Critical Review of Scientific Rationale, Environmental Importance and Significance for Pollution Treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2009**, *84*, 13–28, doi:10.1002/jctb.1999.
10. Saurabh Sonwani, S.S.; Vandana Maurya, V.M. Impact of Air Pollution on the Environment and Economy. *Air Pollut. sources, impacts Control.* **2019**, 113–134, doi:10.1079/9781786393890.0113.
11. Wickham, J.; Stehman, S.; Gass, L.; Dewitz, J.; Sorenson, D.; Granneman, B.; Ross, R.; Baer, L. EPA Public Access. *Adv. Ecol. Res.* **2019**, *60*, 1–24, doi:10.1039/c7pp90001e.Environmental.
12. Zepp, R.G.; Callaghan, T. V.; Erickson, D.J. Interactive Effects of Ozone Depletion and Climate Change on Biogeochemical Cycles. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003**, *2*, 51–61, doi:10.1039/b211154n.

13. Ali, H.; Khan, E. Environmental Chemistry in the Twenty-First Century. *Environ. Chem. Lett.* **2017**, *15*, 329–346, doi:10.1007/s10311-016-0601-3.
14. Flora Qarri Vlerësimi i Gjendjes Mjedisore Të Zonave Vlorë-Fier Nëpërmjet Monitorimit Te Ajrit Duke Përdorur Myshqet Si Bioindikatorë. In; Universiteti i Tiranës, Fakulteti i Shkencave të Natyrës, 2012.
15. Thakur, M.; Pathania, D. *Environmental Fate of Organic Pollutants and Effect on Human Health*; Elsevier Inc., 2019; ISBN 9780128180952.
16. Kemp, R. V.; Bennett, D.G.; White, M.J. Recent Trends and Developments in Dialogue on Radioactive Waste Management: Experience from the UK. *Environ. Int.* **2006**, *32*, 1021–1032, doi:10.1016/j.envint.2006.06.010.
17. Wania, F.; Mackay, D. Tracking the Distribution of Persistent Organic Pollutants. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, doi:10.1016/s0926-3373(97)80026-4.
18. Ritter, L.; Solomon, K.; Forget, J. Persistent Organic Pollutants - An Assessment Report on: DDT-Aldrin-Dieldrin-Endrin-Chlordane-Heptachlor-Heptachlorobenzene-Mirex-Tozapene-Polychlorinated Biphenyls-Dioxins and Furans. *Chemosphere* **2011**, 43 pp.
19. UNEP Central America and the Caribbean Regional Report. United Nations Environment Programme Chemicals. **2002**, 145.
20. Hallgren, S.; Darnerud, P.O. Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs), Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Chlorinated Paraffins (CPs) in Rats - Testing Interactions and Mechanisms for Thyroid Hormone Effects. *Toxicology* **2002**, *177*, 227–243, doi:10.1016/S0300-483X(02)00222-6.
21. Carocci, A.; Catalano, A.; Lauria, G.; Sinicropi, M.S.; Genchi, G. Brief History of the Development of the Transfusion Service. *How to Recruit Volunt. Donors Third World?* **2015**, *238*, 22–28, doi:10.1007/398.
22. Wu, Z.; Han, W.; Yang, X.; Li, Y.; Wang, Y. The Occurrence of Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Contamination in Soil, Water/Sediment, and Air. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2019**, *26*, 23219–23241, doi:10.1007/s11356-019-05768-w.
23. Fiedler, H. Dioxins and Furans (PCDD / PCDF). **2003**, *3*, 11–13.
24. Cormier, S.A.; Lomnicki, S.; Backes, W.; Dellinger, B. Origin and Health Impacts of Emissions of Toxic By-Products and Fine Particles from Combustion and Thermal Treatment of Hazardous Wastes and Materials. *Environ. Health Perspect.* **2006**, *114*, 810–817, doi:10.1289/ehp.8629.
25. Nabi, S.A.; Ganai, S.A.; Khan, A.M. Effect of Surfactants and Temperature on Adsorption Behavior of Metal Ions on Organic-Inorganic Hybrid Exchanger, Acrylamide Aluminum Tungstate. *J. Surfactants Deterg.* **2008**, *11*, 207–213, doi:10.1007/s11743-008-1075-5.

26. Bouju, H.; Buttiglieri, G.; Malpei, F. Perspectives of Persistent Organic Pollutants (POPS) Removal in an MBR Pilot Plant. *Desalination* **2008**, *224*, 1–6, doi:10.1016/j.desal.2007.04.071.
27. Yang, Y.; Zhang, S.; Wang, S.; Zhang, K.; Wang, H.; Huang, J.; Deng, S.; Wang, B.; Wang, Y.; Yu, G. Ball Milling Synthesized MnOx as Highly Active Catalyst for Gaseous POPs Removal: Significance of Mechanochemically Induced Oxygen Vacancies. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49*, 4473–4480, doi:10.1021/es505232f.
28. Katsoyiannis, A.; Samara, C. Persistent Organic Pollutants (POPs) in the Sewage Treatment Plant of Thessaloniki, Northern Greece: Occurrence and Removal. *Water Res.* **2004**, *38*, 2685–2698, doi:10.1016/j.watres.2004.03.027.
29. Poma, G.; Fujii, Y.; Lievens, S.; Bombeke, J.; Gao, B.; Jeong, Y.; McGrath, T.J.; Covaci, A. Occurrence, Patterns, and Sources of Hazardous Organic Chemicals in Edible Insects and Insect-Based Food from the Japanese Market. *Food Chem. Toxicol.* **2021**, *154*, 112311, doi:10.1016/j.fct.2021.112311.
30. Zhang, Y.; Johnson, A.C.; Su, C.; Zhang, M.; Jürgens, M.D.; Shi, Y.; Lu, Y. Which Persistent Organic Pollutants in the Rivers of the Bohai Region of China Represent the Greatest Risk to the Local Ecosystem? *Chemosphere* **2017**, *178*, 11–18, doi:10.1016/j.chemosphere.2017.02.137.
31. Weber, R.; Bell, L.; Watson, A.; Petrlik, J.; Paun, M.C.; Vijgen, J. Assessment of Pops Contaminated Sites and the Need for Stringent Soil Standards for Food Safety for the Protection of Human Health. *Environ. Pollut.* **2019**, *249*, 703–715, doi:10.1016/j.envpol.2019.03.066.
32. Gavrilescu, M.; Demnerová, K.; Aamand, J.; Agathos, S.; Fava, F. Emerging Pollutants in the Environment: Present and Future Challenges in Biomonitoring, Ecological Risks and Bioremediation. *N. Biotechnol.* **2015**, *32*, 147–156, doi:10.1016/j.nbt.2014.01.001.
33. Weber, R.; Watson, A.; Forter, M.; Oliaei, F. Persistent Organic Pollutants and Landfills - A Review of Past Experiences and Future Challenges. *Waste Manag. Res.* **2011**, *29*, 107–121, doi:10.1177/0734242X10390730.
34. Borah, P.; Kumar, M.; Devi, P. *Types of Inorganic Pollutants: Metals/Metalloids, Acids, and Organic Forms*; INC, 2020; ISBN 9780128189658.
35. Namieśnik, J.; Rabajczyk, A. The Speciation and Physico-Chemical Forms of Metals in Surface Waters and Sediments. *Chem. Speciat. Bioavailab.* **2010**, *22*, 1–24, doi:10.3184/095422910X12632119406391.
36. Gadd, G.M. Geomycology: Biogeochemical Transformations of Rocks, Minerals, Metals and Radionuclides by Fungi, Bioweathering and Bioremediation. *Mycol. Res.* **2007**, *111*, 3–49, doi:10.1016/j.mycres.2006.12.001.

37. Ali, H.; Khan, E.; Ilahi, I. Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation. *J. Chem.* **2019**, *2019*, doi:10.1155/2019/6730305.
38. Smalinskienė, A.; Abdrachmanovas, O.; Ryselis, S.; Laukevičius, A.; Kregždutė, R.; Naginienė, R.; Kuzminskis, V.; Skarupskienė, I. Mikroelementų Koncentracijos Tyrimas. **2001**, 93–97.
39. Halim, M.; Conte, P.; Piccolo, A. Potential Availability of Heavy Metals to Phytoextraction from Contaminated Soils Induced by Exogenous Humic Substances. *Chemosphere* **2003**, *52*, 265–275, doi:10.1016/S0045-6535(03)00185-1.
40. Rao, R.A.K.; Kashifuddin, M. Kinetics and Isotherm Studies of Cd(II) Adsorption from Aqueous Solution Utilizing Seeds of Bottlebrush Plant (*Callistemon Chisholmii*). *Appl. Water Sci.* **2014**, *4*, 371–383, doi:10.1007/s13201-014-0153-2.
41. Tchounwou, P.B.; Yedjou, C.G.; Patlolla, A.K.; Sutton, D.J. *Heavy Metal Toxicity and the Environment*; ISBN 9783764383404.
42. Briffa, J.; Sinagra, E.; Blundell, R. Heavy Metal Pollution in the Environment and Their Toxicological Effects on Humans. *Heliyon* **2020**, *6*, e04691, doi:10.1016/j.heliyon.2020.e04691.
43. Shallari, S.; Schwartz, C.; Hasko, A.; Morel, J.L. Heavy Metals in Soils and Plants of Serpentine and Industrial Sites of Albania. *Sci. Total Environ.* **1998**, *209*, 133–142, doi:10.1016/S0048-9697(97)00312-4.
44. Csuros, M. and Csuros, C. *Environmental Sampling and Analysis for Metals*; CRC Press, 2016;
45. Streit, B. Fachbereich Biologie, University of Frankfurt, Siesmayerstrasse 70, D-6000 Frankfurt Am Main (Federal Republic of Germany). *Experientia* **1992**, *48*, 955–970.
46. Rico, D.; Martín-González, A.; Díaz, S.; de Lucas, P.; Gutiérrez, J.C. Heavy Metals Generate Reactive Oxygen Species in Terrestrial and Aquatic Ciliated Protozoa. *Comp. Biochem. Physiol. - C Toxicol. Pharmacol.* **2009**, *149*, 90–96, doi:10.1016/j.cbpc.2008.07.016.
47. Madoni, P.; Romeo, M.G. Acute Toxicity of Heavy Metals towards Freshwater Ciliated Protists. *Environ. Pollut.* **2006**, *141*, 1–7, doi:10.1016/j.envpol.2005.08.025.
48. Edited by J. Tölgyessy 7 The Chemistry of Soil. In *Chemistry and Biology of Water, Air and Soil*; 1993; pp. 621–698.
49. Markert, B. Presence and Significance of Naturally Occurring Chemical Elements of the Periodic System in the Plant Organism and Consequences for Future Investigations on Inorganic Environmental Chemistry in Ecosystems. *Vegetatio* **1992**, *103*, 1–30,

doi:10.1007/BF00033413.

50. Bowen, H.J.M. *Environmental Chemistry of the Elements*; Academic press, 1979;
51. Fiedler, H.J. and Rösler, H.J. *Spurenelemente in Der Umwelt*; Gustav Fischer Verlag, 1987;
52. 5 *Chemistry of Air*. **1993**, 441–603, doi:10.1016/s0166-1116(08)70069-4.
53. 3 *The Chemistry of Water*. **1993**, 14–325, doi:10.1016/s0166-1116(08)70067-0.
54. Bazilevich, N.I. and Rodin, L.E. The Biological Cycle of Nitrogen and Ash Elements in Plant Communities of the Tropical and Subtropical Zones. *For. Abstract* **1966**, 27, 357–368.
55. Rodin, L.E. and Bazilevich, N.I. *Production and Mineral Cycling in Terrestrial Vegetation*; 1967;
56. Duvigneaud, P. and Denaeyer-De Smet, S. Biomass, Productivity and Mineral Cycling in Deciduous Mixed Forests in Belgium. *Symp. Prim. Product. Miner. Cycl. Nat. Ecosyst. Univ. Maine Press. Orono* **1968**, 167–196.
57. Heinrichs, H.; Mayer, R. The Role of Forest Vegetation in the Biogeochemical Cycle of Heavy Metals. *J. Environ. Qual.* **1980**, 9, 111–118, doi:10.2134/jeq1980.00472425000900010025x.
58. Cousens, J.E.; Newbould, P.J. Methods of Estimating the Primary Production of Forests. *J. Appl. Ecol.* **1968**, 5, 745, doi:10.2307/2401650.
59. Marschner, H. General Introduction to the Mineral Nutrition of Plants. *Inorg. Plant Nutr.* **1983**, 5–60, doi:10.1007/978-3-642-68885-0_2.
60. Gorsky, I. Environmental Monitoring. *Princ. Parenter. Solut. Valid. A Pract. Lifecycle Approach* **2019**, 243–254, doi:10.1016/B978-0-12-809412-9.00010-1.
61. Pyagay, V.T.; Sarsenova, Z.N.; Duisebekova, K.S.; Duzbayev, N.T.; Albanbai, N. Analysis and Processing of Environmental Monitoring System. *Procedia Comput. Sci.* **2020**, 170, 26–33, doi:10.1016/j.procs.2020.03.006.
62. Engelbrecht, R. *Environmental Radioactivity Monitoring*; Elsevier Inc., 2020; Vol. 2; ISBN 9780128143957.
63. Markert, B.A.; Breure, A.M.; Zechmeister, H.G. Chapter 1 Definitions, Strategies and Principles for Bioindication/Biomonitoring of the Environment. *Trace Met. other Contam. Environ.* **2003**, 6, 3–39, doi:10.1016/S0927-5215(03)80131-5.
64. Dmuchowski, W.; Bytnerowicz, A. Long-Term (1992-2004) Record of Lead, Cadmium,

- and Zinc Air Contamination in Warsaw, Poland: Determination by Chemical Analysis of Moss Bags and Leaves of Crimean Linden. *Environ. Pollut.* **2009**, *157*, 3413–3421, doi:10.1016/j.envpol.2009.06.019.
65. Hoodaji, M.; Ataabadi, M.; Najafi, P. Biomonitoring of Airborne Heavy Metal Contamination. *Air Pollut. - Monit. Model. Heal. Control* **2012**, doi:10.5772/32963.
 66. Markert, B.; Wuenschmann, S.; Fraenzle, S.; Graciana Figueiredo, A.M.; Ribeiro, A.P.; Wang, M. Bioindication of Atmospheric Trace Metals - With Special References to Megacities. *Environ. Pollut.* **2011**, *159*, 1991–1995, doi:10.1016/j.envpol.2011.02.009.
 67. Markert, B. Definitions and Principles for Bioindication and Biomonitoring of Trace Metals in the Environment. *J. Trace Elem. Med. Biol.* **2007**, *21*, 77–82, doi:10.1016/j.jtemb.2007.09.015.
 68. Celli, G.; Maccagnani, B. Honey Bees as Bioindicators of Environmental Pollution. *Bull. Insectology* **2003**, *56*, 137–139, doi:10.1130/abs/2017am-305412.
 69. Wolterbeek, B. Biomonitoring of Trace Element Air Pollution: Principles, Possibilities and Perspectives. *Environ. Pollut.* **2002**, *120*, 11–21, doi:10.1016/S0269-7491(02)00124-0.
 70. Markert, B., Oehlmann, J. and Roth, M. General Aspects of Heavy Metal Monitoring by Plants and Animals. In *Environmental Biomonitoring*; ACS Publications, online 23 July 2009, 1997; pp. 19–29.
 71. Sharma, A.K., Acharya, S., Sharma, R. and Saxena, M. *Air Pollution-Monitoring, Modelling, Health and Control*; Tech Open access publisher Croatia, 2012; ISBN ISBN: 978-953-51-0381-3.
 72. Fränze, O. Chapter 2 Bioindicators and Environmental Stress Assessment. *Trace Metal Contam. Environ.* **2003**, *6*, 41–84, doi:10.1016/S0927-5215(03)80132-7.
 73. Čeburnis, D.; Valiulis, D. Investigation of Absolute Metal Uptake Efficiency from Precipitation in Moss. *Sci. Total Environ.* **1999**, *226*, 247–253, doi:10.1016/S0048-9697(98)00399-4.
 74. Čeburnis, D.; Steinnes, E. Conifer Needles as Biomonitoring of Atmospheric Heavy Metal Deposition: Comparison with Mosses and Precipitation, Role of the Canopy. *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 4265–4271, doi:10.1016/S1352-2310(00)00213-2.
 75. Gerdol, R.; Bragazza, L.; Marchesini, R. Element Concentrations in the Forest Moss *Hylocomium Splendens*: Variation Associated with Altitude, Net Primary Production and Soil Chemistry. *Environ. Pollut.* **2002**, *116*, 129–135, doi:10.1016/S0269-7491(01)00198-1.
 76. Wang, W.-X. *Bioaccumulation and Biomonitoring*; Elsevier Inc., 2016; ISBN

9780128033715.

77. Shukla, V.; Kumar, N.; Resources, E.; Conti, M.E.; Cecchetti, G.; Al-alam, J.; Chbani, A.; Faljoun, Z.; Millet, M.; Biomonitoring, L.L.; et al. Lichen Monitoring of Air Pollution in South Parts of Ilmen. **2019**, *114*, 563.
78. Al-Shayeb, S.M.; Al-Rajhi, M.A.; Seaward, M.R.D. The Date Palm (*Phoenix Dactylifera* L.) as a Biomonitor of Lead and Other Elements in Arid Environments. *Sci. Total Environ.* **1995**, *168*, 1–10, doi:10.1016/0048-9697(95)04556-G.
79. Kienzl, K.; Riss, A.; Vogel, W.; Hackl, J.; Götz, B. Chapter 3 Bioindicators and Biomonitoring for Policy, Legislation and Administration. *Trace Met. other Contam. Environ.* **2003**, *6*, 85–122, doi:10.1016/S0927-5215(03)80133-9.
80. Markert, B.; Wappelhorst, O.; Weckert, V.; Herpin, U.; Siewers, U.; Friese, K.; Breulmann, G. The Use of Bioindicators for Monitoring the Heavy-Metal Status of the Environment. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1999**, *240*, 425–429, doi:10.1007/BF02349387.
81. Abdullah, I.; Gary, S.R.; Marla, S. Field Trial of Honey Bee Colonies Bred for Mechanisms of Resistance against *Varroa Destructor*. *Apidologie* **2007**, *38*, 67–76, doi:10.1051/apido.
82. Kastrati, G.; Paçarizi, M.; Sopaj, F.; Tašev, K.; Stafilov, T.; Mustafa, M.K. Investigation of Concentration and Distribution of Elements in Three Environmental Compartments in the Region of Mitrovica, Kosovo: Soil, Honey and Bee Pollen. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2021**, *18*, 1–17, doi:10.3390/ijerph18052269.
83. Kotar, G.; Bari, D.; Verta, A.; Bromenshenk, J.J.; Kezi, N.; Petar, H.; Luli, S.; Seletkovi, Z. Radionuclides and Selected Elements in Soil and Honey from Gorski Kotar, Croatia. *Apidologie* **1999**, *30*, 277–287.
84. Sager, M. The Honey as a Bioindicator of the Environment. *Ecol. Chem. Eng. S* **2017**, *24*, 583–594, doi:10.1515/eces-2017-0038.
85. Porrini, C.; Sabatini, A.G.; Girotti, S.; Ghini, S.; Medrzycki, P.; Grillenzoni, F.; Bortolotti, L.; Gattavecchia, E.; Celli, G. Honey Bees AnPorrini, C., Sabatini, A. G., Girotti, S., Ghini, S., Medrzycki, P., Grillenzoni, F., Bortolotti, L., Gattavecchia, E., & Celli, G. (2003). Honey Bees and Bee Products As Monitors of the Environmental Contamination. *Apiacta*, 38(January), 63–7. *Apiacta* **2003**, *38*, 63–70.
86. Bargańska, Z.; Ĺebioda, M.; Namieśnik, J. Honey Bees and Their Products: Bioindicators of Environmental Contamination. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2016**, *46*, 235–248, doi:10.1080/10643389.2015.1078220.
87. Porrini, C., Ghini, S., Girotti, S., Sabatini, A.G., Gattavecchia, E. and Celli, G. 11 Use of Honey Bees as Bioindicators of Environmental Pollution in Italy. In *Honey bees: estimating the environmental impact of chemicals*; 2002; pp. 186–248.

88. Conti, M.E.; Botrè, F. Honeybees and Their Products as Potential Bioindicators of Heavy Metals Contamination. *Environ. Monit. Assess.* **2001**, *69*, 267–282, doi:10.1023/A:1010719107006.
89. Solayman, M.; Islam, M.A.; Paul, S.; Ali, Y.; Khalil, M.I.; Alam, N.; Gan, S.H. Physicochemical Properties, Minerals, Trace Elements, and Heavy Metals in Honey of Different Origins: A Comprehensive Review. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **2016**, *15*, 219–233, doi:10.1111/1541-4337.12182.
90. Hladun, K.R.; Di, N.; Liu, T.X.; Trumble, J.T. Metal Contaminant Accumulation in the Hive: Consequences for Whole-Colony Health and Brood Production in the Honey Bee (*Apis Mellifera* L.). *Environ. Toxicol. Chem.* **2016**, *35*, 322–329, doi:10.1002/etc.3273.
91. Belitz, H. D., W. Grosch, and P.S. Annual Review Biochemistry 79, No. 2. In *Food chemistry 4th revised and extended edition*; Springer, 2009; Vol. 79, pp. 655–681.
92. Ernest H. Nickel The Definition of a Mineral. In *Mineralogical Journal*; 1995; pp. 346–349.
93. Gopalan, C., Rama Sastri, B.V. and Balasubramanian, S.C. *Nutritive Value of Indian Foods.*; 1971;
94. Nielsen, F.H. Ultra Trace Elements In. *Annu. Rev. Nutr.* **1984**, *4*, 21–41.
95. Ajibola, A.; Chamunorwa, J.P.; Erlwanger, K.H. Nutraceutical Values of Natural Honey and Its Contribution to Human Health and Wealth. *Nutr. Metab.* **2012**, *9*, 1–12, doi:10.1186/1743-7075-9-61.
96. Zugravu, C.; Parvu, M.; Patrascu, D.; Stoian, A. Correlations between Lead and Cadmium Pollution of Honey and Environmental Heavy Metal Presence in Two Romanian Counties. *Bull. Univ. Agric. Sci. Vet. Med. Cluj-Napoca - Agric.* **2009**, *66*, 230–233, doi:10.15835/buasvmcn-agr:4238.
97. Di Rosa, A.R.; Leone, F.; Cheli, F.; Chiofalo, V. Novel Approach for the Characterisation of Sicilian honeys Based on the Correlation of Physico-Chemical Parameters and Artificial Senses. *Ital. J. Anim. Sci.* **2019**, *18*, 389–397, doi:10.1080/1828051X.2018.1530962.
98. El Sohaimy, S.A.; Masry, S.H.D.; Shehata, M.G. Physicochemical Characteristics of Honey from Different Origins. *Ann. Agric. Sci.* **2015**, *60*, 279–287, doi:10.1016/j.aoads.2015.10.015.
99. Jones, K.C. Honey as an Indicator of Heavy Metal Contamination. *Water. Air. Soil Pollut.* **1987**, *33*, 179–189, doi:10.1007/BF00191386.
100. Przyby, P.; Wilczyńska, A. Honey as an Environmental Marker. *Food Chem.* **2001**, *74*, 289–291, doi:10.1016/S0308-8146(01)00153-4.

101. Krakowska, A.; Muszyńska, B.; Reczyński, W.; Opoka, W.; Turski, W. Trace Metal Analyses in Honey Samples from Selected Countries. A Potential Use in Bio-Monitoring. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2015**, *95*, 855–866, doi:10.1080/03067319.2015.1055475.
102. Moniruzzaman, M.; Chowdhury, M.A.Z.; Rahman, M.A.; Sulaiman, S.A.; Gan, S.H. Determination of Mineral, Trace Element, and Pesticide Levels in Honey Samples Originating from Different Regions of Malaysia Compared to Manuka Honey. *Biomed Res. Int.* **2014**, *2014*, 4–7, doi:10.1155/2014/359890.
103. Akbari, B.; Gharanfoli, F.; Khayyat, M.H.; Khashyarmansh, Z.; Rezaee, R.; Karimi, G. Determination of Heavy Metals in Different Honey Brands from Iranian Markets. *Food Addit. Contam. Part B Surveill.* **2012**, *5*, 105–111, doi:10.1080/19393210.2012.664173.
104. Anklam, E. A Review of the Analytical Methods to Determine the Geographical and Botanical Origin of Honey. *Food Chem.* **1998**, *63*, 549–562, doi:10.1016/S0308-8146(98)00057-0.
105. Rodríguez, E.; Arqués, J.L.; Rodríguez, R.; Nuñez, M.; Medina, M.; Talarico, T.L.; Casas, I.A.; Chung, T.C.; Dobrogosz, W.J.; Axelsson, L.; et al. We Are IntechOpen , the World ' s Leading Publisher of Open Access Books Built by Scientists , for Scientists TOP 1 % . *Intech* **1989**, *32*, 137–144.
106. Gallmann, P. Minerals in Honey: Environmental, Geographical and Botanical Aspects. *J. Apic. Res.* **2007**, 269–275, doi:10.3896/ibra.1.46.4.11.
107. Da Silveira, T.A.; Araújo, D.F.D.; Marchini, L.C.; Moreti, A.C.C.C.; Olinda, R.A. Detection of Metals by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (DPASV) in Pollen Collected from a Fragment of the Atlantic Forest in Piracicaba/SP. *Ecotoxicol. Environ. Contam.* **2013**, *8*, 31–36, doi:10.5132/eec.2013.02.005.
108. Production, F.A.O.A. *Good Beekeeping Practices for Sustainable Apiculture*; 2021; ISBN 9789251346129.
109. Altunatmaz, S.S.; Tarhan, D.; Aksu, F.; Barutçu, U.B.; Or, M.E. Mineral Element and Heavy Metal (Cadmium, Lead and Arsenic) Levels of Bee Pollen in Turkey. *Food Sci. Technol.* **2017**, *37*, 136–141, doi:10.1590/1678-457X.36016.
110. Dagaroglu, M. Modern Beekeeping Techniques. In *Tekirdağ: Doga Arıcılık Tic.*; 2004.
111. De-Melo, A.A.M.; Estevinho, M.L.M.F.; de Almeida-Muradian, L.B. A Diagnosis of the Microbiological Quality of Dehydrated Bee-Pollen Produced in Brazil. *Let. Appl. Microbiol.* **2015**, *61*, 477–483, doi:10.1111/lam.12480.
112. Hodges, D., Cross, G. and I.B.R.A. *The Pollen Loads of the Honeybee; a Guide to Their Identification by Colour and Form*; 1974;
113. Stanciu, O.G.; Marghitas, L.A.; Dezmirean, D.; Campos, M.G. A Comparison between the

- Mineral Content of Flower and Honeybee Collected Pollen of Selected Plant Origin (Helianthus Annuus L. and Salix Sp.). *Rom. Biotechnol. Lett.* **2011**, *16*, 6291–6296.
114. Campos, M.G.R.; Bogdanov, S.; de Almeida-Muradian, L.B.; Szczesna, T.; Mancebo, Y.; Frigerio, C.; Ferreira, F. Pollen Composition and Standardisation of Analytical Methods. *J. Apic. Res.* **2008**, *47*, 154–161, doi:10.1080/00218839.2008.11101443.
 115. Pascoal, A.; Rodrigues, S.; Teixeira, A.; Feás, X.; Estevinho, L.M. Biological Activities of Commercial Bee Pollens: Antimicrobial, Antimutagenic, Antioxidant and Anti-Inflammatory. *Food Chem. Toxicol.* **2014**, *63*, 233–239, doi:10.1016/j.fct.2013.11.010.
 116. Feas, X.; Vazquez-Tato, M.P.; Estevinho, L.; Seijas, J.A.; Iglesias, A. Organic Bee Pollen: Botanical Origin, Nutritional Value, Bioactive Compounds, Antioxidant Activity and Microbiological Quality. *Molecules* **2012**, *17*, 8359–8377, doi:10.3390/molecules17078359.
 117. Gabriele, M.; Parri, E.; Felicioli, A.; Sagona, S.; Pozzo, L.; Biondi, C.; Domenici, V.; Pucci, L. Phytochemical Composition and Antioxidant Activity of Tuscan Bee Pollen of Different Botanic Origins. *Ital. J. Food Sci.* **2015**, *27*, 120–131, doi:10.14674/1120-1770/ijfs.v191.
 118. Silva, T.M.S.; Camara, C.A.; Lins, A.C.S.; Agra, M. de F.; Silva, E.M.S.; Reis, I.T.; Freitas, B.M. Chemical Composition, Botanical Evaluation and Screening of Radical Scavenging Activity of Collected Pollen by the Stingless Bees *Melipona Rufiventris* (Uruçu-Amarela). *An. Acad. Bras. Cienc.* **2009**, *81*, 173–178, doi:10.1590/s0001-37652009000200003.
 119. Roman, A.; Popiela-Pleban, E.; Migdał, P.; Kruszyński, W. As, Cr, Cd, and Pb in Bee Products from a Polish Industrialized Region. *Open Chem.* **2016**, *14*, 33–36, doi:10.1515/chem-2016-0007.
 120. Formicki, G.; Greń, A.; Stawarz, R.; Zyśk, B.; Gał, A. Metal Content in Honey, Propolis, Wax, and Bee Pollen and Implications for Metal Pollution Monitoring. *Polish J. Environ. Stud.* **2013**, *22*, 99–106.
 121. Beyer, M.; Lenouvel, A.; Guignard, C.; Eickermann, M.; Clermont, A.; Kraus, F.; Hoffmann, L. Pesticide Residue Profiles in Bee Bread and Pollen Samples and the Survival of Honeybee Colonies—a Case Study from Luxembourg. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2018**, *25*, 32163–32177, doi:10.1007/s11356-018-3187-4.
 122. Chropeňová, M.; Gregušková, E.K.; Karásková, P.; Příbylová, P.; Kukučka, P.; Baráková, D.; Čupr, P. Pine Needles and Pollen Grains of *Pinus Mugo Turra* - A Biomonitoring Tool in High Mountain Habitats Identifying Environmental Contamination. *Ecol. Indic.* **2016**, *66*, 132–142, doi:10.1016/j.ecolind.2016.01.004.
 123. Depciuch, J.; Kasprzyk, I.; Roga, E.; Parlinska-Wojtan, M. Analysis of Morphological and Molecular Composition Changes in Allergenic *Artemisia Vulgaris* L. Pollen under Traffic

- Pollution Using SEM and FTIR Spectroscopy. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2016**, *23*, 23203–23214, doi:10.1007/s11356-016-7554-8.
124. Morgano, M.A.; Teixeira Martins, M.C.; Rabonato, L.C.; Milani, R.F.; Yotsuyanagi, K.; Rodriguez-Amaya, D.B. Inorganic Contaminants in Bee Pollen from Southeastern Brazil. *J. Agric. Food Chem.* **2010**, *58*, 6876–6883, doi:10.1021/jf100433p.
 125. Fakhimzadeh, K.; Lodenius, M. Heavy Metals in Finnish Honey, Pollen and Honey Bees. *Apiacta* **2000**, *35*, 85–95.
 126. Ojuederie, O.B.; Babalola, O.O. Microbial and Plant-Assisted Bioremediation of Heavy Metal Polluted Environments: A Review. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2017**, *14*, doi:10.3390/ijerph14121504.
 127. Nagajyoti, P.C., Lee, K.D. and Sreekanth, T.V.M. Heavy Metals, Occurrence and Toxicity for Plants: A Review. *Environ. Chem. Lett.* **2010**, *8*, 199–216.
 128. Temizer, İ.K.; Güder, A.; Temel, F.A.; Avci, E. A Comparison of the Antioxidant Activities and Biomonitoring of Heavy Metals by Pollen in the Urban Environments. *Environ. Monit. Assess.* **2018**, *190*, doi:10.1007/s10661-018-6829-6.
 129. Jaishankar, M.; Tseten, T.; Anbalagan, N.; Mathew, B.B.; Beeregowda, K.N. Toxicity, Mechanism and Health Effects of Some Heavy Metals. *Interdiscip. Toxicol.* **2014**, *7*, 60–72, doi:10.2478/intox-2014-0009.
 130. Dinkov, D.; Stratev, D. The Content of Two Toxic Heavy Metals in Bulgarian Bee Pollen. *Int. Food Res. J.* **2016**, *23*, 1343–1345.
 131. Nisbet, C.; Güler, A.; Yarim, G.F.; Cenesiz, S.; Ardali, Y. Çevre Ve Flora Kaynakları Ni N Ari Ürünlerinin Mineral Madde İçerikleri İle İlişkisi. *Turkish J. Biochem.* **2013**, *38*, 494–498, doi:10.5505/tjb.2013.07269.
 132. Kushwaha, A.; Rani, R.; Kumar, S.; Gautam, A. Heavy Metal Detoxification and Tolerance Mechanisms in Plants: Implications for Phytoremediation. *Environ. Rev.* **2015**, *24*, 39–51, doi:10.1139/er-2015-0010.
 133. Kostić, A.Z.; Pešić, M.B.; Mosić, M.D.; Dojèinović, B.P.; Natić, M.M.; Trifković, J.D. Mineral Content of Bee Pollen from Serbia. *Arh. Hig. Rada Toksikol.* **2015**, *66*, 251–258, doi:10.1515/aiht-2015-66-2630.
 134. Sattler, J.A.G.; De-Melo, A.A.M.; do Nascimento, K.S.; de Melo, I.L.P.; Mancini-Filho, J.; Sattler, A.; de Almeida-Muradian, L.B. Essential Minerals and Inorganic Contaminants (Barium, Cadmium, Lithium, Lead and Vanadium) in Dried Bee Pollen Produced in Rio Grande Do Sul State, Brazil. *Food Sci. Technol.* **2016**, *36*, 505–509, doi:10.1590/1678-457X.0029.
 135. Publishing, C. Of Experimental Agriculture. *Aust. J. Exp. Agric.* **2000**, *40*, 681–696,

doi:10.1071/EA97144.

136. Bonvehí, J.S.; Jordà, R.E. Nutrient Composition and Microbiological Quality of Honeybee-Collected Pollen in Spain. *J. Agric. Food Chem.* **1997**, *45*, 725–732, doi:10.1021/jf960265q.
137. Kalbande, D.M.; Dhadse, S.N.; Chaudhari, P.R.; Wate, S.R. Biomonitoring of Heavy Metals by Pollen in Urban Environment. *Environ. Monit. Assess.* **2008**, *138*, 233–238, doi:10.1007/s10661-007-9793-0.
138. Orzáez Villanueva, M.T.; Díaz Marquina, A.; Bravo Serrano, R.; Blázquez Abellán, G. The Importance of Bee-Collected Pollen in the Diet: A Study of Its Composition. *Int. J. Food Sci. Nutr.* **2002**, *53*, 217–224, doi:10.1080/09637480220132832.
139. Orzáez Villanueva, M.T.; Díaz Marquina, A.; Bravo Serrano, R.; Blázquez Abellán, G. Mineral Content of Commercial Pollen. *Int. J. Food Sci. Nutr.* **2001**, *52*, 243–249, doi:10.1080/713671783.
140. Almeida-Muradian, L.B.; Pamplona, L.C.; Coimbra, S.; Barth, O.M. Chemical Composition and Botanical Evaluation of Dried Bee Pollen Pellets. *J. Food Compos. Anal.* **2005**, *18*, 105–111, doi:10.1016/j.jfca.2003.10.008.
141. Zaremba, L.S.; Smoleński, W.H. Optimal Portfolio Choice under a Liability Constraint. *Ann. Oper. Res.* **2000**, *97*, 131–141, doi:10.1023/A.
142. Madras-Majewska, B. and Jasinski, Z. Lead Content of Bees, Brood and Bee Products from Different Regions of Poland. *J. Apic. Sci.* **2003**, *42*.
143. Edited by J. Tölgyessy 2 Water, Air and Soil – Fundamental Sources of the Biosphere. In *Chemistry and Biology of Water, Air and Soil*; 1993; pp. 3–13.
144. Hooda, P.S. Trace Elements in Soils. *Trace Elem. Soils* **2010**, doi:10.1002/9781444319477.
145. Soetan, K.O.; Olaiya, C.O.; Oyewole, O.E. The Importance of Mineral Elements for Humans , Domestic Animals and Plants : A Review. *African J. Food Sci.* **2010**, *4*, 200–222.
146. Hughes, H.R. Heavy Metals and the Environment: An Introduction. *J. R. Soc. New Zeal.* **1985**, *15*, 347–353, doi:10.1080/03036758.1985.10421711.
147. Stafilov, T. Spatial Distribution of Chemical Elements in Soil From The. **2017**.
148. Tack, F.M.G. Trace Elements: General Soil Chemistry, Principles and Processes. *Trace Elem. Soils* **2010**, 9–37, doi:10.1002/9781444319477.ch2.
149. Kabata-Pendias, A. and Mukherjee, A.B. *Trace Elements from Soil to Human*; 2007; Vol.

23;

150. Cachada, A.; Rocha-Santos, T.A.P.; Duarte, A.C. *Soil and Pollution: An Introduction to the Main Issues*; Elsevier Inc., 2017; ISBN 9780128498736.
151. Cachada, A.; Rocha-Santos, T.A.P.; Duarte, A.C. *Soil and Pollution: An Introduction to the Main Issues*; Elsevier Inc., 2017; ISBN 9780128498736.
152. Hu, Y.; Cheng, H. Application of Stochastic Models in Identification and Apportionment of Heavy Metal Pollution Sources in the Surface Soils of a Large-Scale Region. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 3752–3760, doi:10.1021/es304310k.
153. Alloway, B.J. Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils. In *Heavy Metals in Soils. Environmental Pollution*; Springer, Dordrecht, 2013.
154. Swartjes, Frank A., ed. *Dealing with Contaminated Sites: From Theory towards Practical Application*; Springer Science & Business Media, 2011;
155. Stafilov, T.; Šajin, R.; Arapčeska, M.; Kungulovski, I.; Alijagić, J. Geochemical Properties of Topsoil around the Coal Mine and Thermoelectric Power Plant. *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* **2018**, *53*, 793–808, doi:10.1080/10934529.2018.1445076.
156. Darko, G.; Dodd, M.; Nkansah, M.A.; Aduse-Poku, Y.; Ansah, E.; Wemegah, D.D.; Borquaye, L.S. Distribution and Ecological Risks of Toxic Metals in the Topsoils in the Kumasi Metropolis, Ghana. *Cogent Environ. Sci.* **2017**, *3*, 1–15, doi:10.1080/23311843.2017.1354965.
157. Mirsal, I.A. Major Types of Soil Pollutants. *Soil Pollut.* **2004**, 61–71, doi:10.1007/978-3-662-05400-0_6.
158. Mirsal, I.A. *Soil Pollution*; Berlin, Springer, 2008;
159. Muriqi, S.; Baranyai, Z.; Fekete-Farkas, M. Comparative Analysis of Cooperative & Non-Cooperative Farmers in Kosovo. *Econ. Sociol.* **2021**, *14*, 242–263, doi:10.14254/2071-789X.2021/14-3/13.
160. Daci-zejnnullahi, E. Agriculture Sector in Kosovo And Opportunities for Cooperation With Balkans Countries. *Türk Tarım ve Doğa Bilim. Dergisi-Turkish J. Agric. Nat. Sci.* **2014**, *1*, 1985–1992.
161. Z Elezaj, A.K. *Geology of Kosovo*; 2008;
162. Elezaj, Z., & Kodra, A. GEOLOGICAL MAP OF KOSOVO. In *Geology of Kosovo. Ministria e Zhvillimit Ekonomik*; Priština: Shtypshkronja Printing Press, 2012; p. 300.
163. Komisioni i Pavarur për Miniera dhe Minerale *Gjeologjia e Kosovës -[123](https://Kosovo-</i></div><div data-bbox=)*

164. Millaku, F., Rexhepi, F., Krasniqi, E., Pajazitaj, Q., Mala, Xh., Berisha, N. *The Red Book of Vascular Flora of the Republic of Kosovo. Prishtina;* 2013;
165. Millaku, F.; Krasniqi, E.; Rexhepi, F. THE ASSOCIATION STIPETO-CONVOLVULETUM Compacti ASS . NOVA IN KOSOVO. **2011**, 137–147, doi:10.2478/v10028-011-0008-4.
166. Berisha, N., Krasniqi, E., Millaku, F. A Quantitative Approach for Conservation of Endangered and Endemic Plants from Kosovo. *SE Eur. Folia Oecologica* **2020**, 47, 52–63, doi:DOI:10.2478/foecol-2020-0007.
167. Šajn, R.; Aliu, M.; Stafilov, T.; Alijagić, J. Heavy Metal Contamination of Topsoil around a Lead and Zinc Smelter in Kosovska Mitrovica/Mitrovicë, Kosovo/Kosovë. *J. Geochemical Explor.* **2013**, 134, 1–16, doi:10.1016/j.gexplo.2013.06.018.
168. Evropian, B. Raporti Teknik Detyra 3 : Identifikimi i Burimeve Të Ndotjes Dhe Propozimet. **2015**.
169. World Bank Western Balkans Regional AQM - Western Balkans. **2019**.
170. Kastrati¹, G.; , Musaj Paçarizi^{2*}, F.S.; Tašev⁴, K.; Stafilov⁵, T.; Mihone; Mustafa⁶, K. DETERMINATION AND STATISTICAL ANALYSIS OF THE PRESENCE OF ELEMENTS IN SOIL, HONEY, AND POLLEN IN THE REGION OF MITROVICA, KOSOVO. In Proceedings of the Theory to Practice as a Cognitive, Educational and Social Challenge; 2020; pp. 153–161.
171. Pacarizi, M.A.; Berisha, A.; Halili, J. Electrochemical Assessment of the Presence of Some Heavy Metals in Honey Samples in the Industrial Region of Mitrovica (Kosovo). *J. Environ. Prot. Ecol.* **2019**, 20, 170–176.
172. Daci-Ajvazi, M.; Mehmeti, A.; Zeneli, L.; Daci, N. Evaluation of Antioxidant Activity, Heavy Metals and Colour Intensity of Honeys from Different Parts of Kosovo. *J. Environ. Prot. Ecol.* **2017**, 18, 737–748.
173. Sahiti, M. *UNIVERSITETI BUJQËSOR I TIRANËS FAKULTETI I BUJQËSISË DHE MJEDISIT DISERTACION Paraqitur Për Gradën Shkencore FLORA DHE BIOGJEOKIMIA E TOKAVE ULTRAMAFIKE NË KOSOVË;* 2019;
174. Stafilov, T.; Aliu, M.; Sajn, R. Arsenic in Surface Soils Affected by Mining and Metallurgical Processing in K. Mitrovica Region, Kosovo. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2010**, 7, 4050–4061, doi:10.3390/ijerph7114050.
175. Borgna, L.; Di Lella, L.A.; Nannoni, F.; Pisani, A.; Pizzetti, E.; Protano, G.; Riccobono, F.; Rossi, S. The High Contents of Lead in Soils of Northern Kosovo. *J. Geochemical Explor.* **2009**, 101, 137–146, doi:10.1016/j.gexplo.2008.05.001.

176. Salminen, R.; Batista, M.; Bidovec, M.; Demetriades, A.; De Vivo, B.; De Vos, W., Duris, M.; Gilucis, A.; Gregorauskiene, V.; Halamic, J.; Heitzmann, P.; et al. FOREGS Geochemical Atlas of Europe , Part 1 : Background Information , Geochemical Atlas of Europe Part 2 Interpretation of Geochemical Maps , Additional Tables ., *EuroGeoSurveys* **2005**, 525.
177. Atlas, G.; The, O.F.; Of, R.; Atlas, G. By. **2015**, *34*, 193–194.
178. Balabanova, B.; Stafilov, T.; Šajn, R.; Bačeva, K. Distribution of Chemical Elements in Attic Dust as Reflection of Their Geogenic and Anthropogenic Sources in the Vicinity of the Copper Mine and Flotation Plant. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2011**, *61*, 173–184, doi:10.1007/s00244-010-9603-5.
179. De Alda-Garcilope, C.; Gallego-Picó, A.; Bravo-Yagüe, J.C.; Garcinuño-Martínez, R.M.; Fernández-Hernando, P. Characterization of Spanish Honeys with Protected Designation of Origin “Miel de Granada” According to Their Mineral Content. *Food Chem.* **2012**, *135*, 1785–1788, doi:10.1016/j.foodchem.2012.06.057.
180. Brodowska, M.S.; Wyszowski, M.; Bujanowicz-Haraś, B. Mineral Fertilization and Maize Cultivation as Factors Which Determine the Content of Trace Elements in Soil. *Agronomy* **2022**, *12*, 1–12, doi:10.3390/agronomy12020286.
181. White, P.J.; Brown, P.H. Plant Nutrition for Sustainable Development and Global Health. *Ann. Bot.* **2010**, *105*, 1073–1080, doi:10.1093/aob/mcq085.
182. *Codex Alimentarius Commission. Draft Amended Standard for Standard for Honey. CXS 12–1981, Amended in 2019*; 2019; pp. 1–9;.
183. Stan, C. CODEX STAN 193-1995 Page 1 of 44. **2009**.
184. Vukašinović-Pešić, V.; Blagojević, N.; Brašanac-Vukanović, S.; Savić, A.; Pešić, V. Using Chemometric Analyses for Tracing the Regional Origin of Multifloral Honeys of Montenegro. *Foods* **2020**, *9*, doi:10.3390/foods9020210.
185. Spirić, D.; Ćirić, J.; Đorđević, V.; Nikolić, D.; Janković, S.; Nikolić, A.; Petrović, Z.; Katanić, N.; Teodorović, V. Toxic and Essential Element Concentrations in Different Honey Types. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2019**, *99*, 474–485, doi:10.1080/03067319.2019.1593972.
186. Stankovska, E.; Stafilov, T.; Šajn, R. Monitoring of Trace Elements in Honey from the Republic of Macedonia by Atomic Absorption Spectrometry. *Environ. Monit. Assess.* **2008**, *142*, 117–126, doi:10.1007/s10661-007-9913-x.
187. *GENERAL STANDARD FOR CONTAMINANTS AND TOXINS IN FOOD AND FEED CXS 193-1995 Adopted in 1995 Revised in 1997, 2006, 2008, 2009 Amended in 2010, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019*; 2019;

188. Thrasyvoulou, A.; Tananaki, C.; Goras, G.; Karazafiris, E.; Dimou, M.; Liolios, V.; Kanelis, D.; Gounari, S. Legislación de Criterios y Normas de Miel. *J. Apic. Res.* **2018**, *57*, 88–96, doi:10.1080/00218839.2017.1411181.
189. Paçarizi, M.; Stafilov, T.; Šajin, R.; Tašev, K.; Sopaj, F. Estimation of Elements' Concentration in Air in Kosovo through Mosses as Biomonitors. *Atmosphere (Basel)*. **2021**, *12*, doi:10.3390/atmos12040415.
190. Bilandžić, N.; Tlak Gajger, I.; Kosanović, M.; Čalopek, B.; Sedak, M.; Solomun Kolanović, B.; Varenina, I.; Luburić, Đ.B.; Varga, I.; Đokić, M. Essential and Toxic Element Concentrations in Monofloral Honeys from Southern Croatia. *Food Chem.* **2017**, *234*, 245–253, doi:10.1016/j.foodchem.2017.04.180.
191. Alanlar, M.; Bal, O. *Aricilik ARAŞTIRMA*; 2013; ISBN ISSN 2146 -2720.
192. Harmanescu, M.; Popovici, D.; Gergen, I. Mineral Micronutrients Composition of Bee's Pollen. *Pak. J. Pharm. Sci.* **2012**, *25*, 871–875.
193. Aldgini, H.M.M.; Abdullah Al-Abadi, A.; Abu-Nameh, E.S.M.; Alghazeer, R.O. Determination of Metals as Bio Indicators in Some Selected Bee Pollen Samples from Jordan. *Saudi J. Biol. Sci.* **2019**, *26*, 1418–1422, doi:10.1016/j.sjbs.2019.03.005.
194. Roman, A. Concentration of Chosen Trace Elements of Toxic Properties in Bee Pollen Loads. *Polish J. Environ. Stud.* **2009**, *18*, 265–272.
195. Pavlova, D.; Atanassova, J.; Karadjova, I.; Bani, A. Pollen and Chemical Content of Beebreads from Serpentine Areas in Albania and Bulgaria. *Biol. Trace Elem. Res.* **2022**, *200*, 413–425, doi:10.1007/s12011-021-02638-w.
196. Tutun, H.; Aluç, Y.; Kahraman, H.A.; Sevin, S.; Yipel, M.; Ekici, H. The Content and Health Risk Assessment of Selected Elements in Bee Pollen and Propolis from Turkey. *J. Food Compos. Anal.* **2022**, *105*, 104234, doi:10.1016/j.jfca.2021.104234.
197. Adaškevičiūtė, V.; Kaškonienė, V.; Kaškonas, P.; Barčauskaitė, K.; Maruška, A. Comparison of Physicochemical Properties of Bee Pollen with Other Bee Products. *Biomolecules* **2019**, *9*, 1–22, doi:10.3390/biom9120819.
198. Szczęsna, T. Concentration of Selected Elements in Honeybee-Collected Pollen. *J. Apic. Sci.* **2007**, *51*, 5–13.
199. Gong, S.; Luo, L.; Gong, W.; Gao, Y.; Xie, M. Multivariate Analyses of Element Concentrations Revealed the Groupings of Propolis from Different Regions in China. *Food Chem.* **2012**, *134*, 583–588, doi:10.1016/j.foodchem.2012.02.127.
200. Balabanova, B.; Stafilov, T.; Bačeva, K.; Šajin, R. Biomonitoring of Atmospheric Pollution with Heavy Metals in the Copper Mine Vicinity Located near Radovis, Republic of Macedonia. *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* **2010**,

- 45, 1504–1518, doi:10.1080/10934529.2010.506097.
201. Rudnick, R.L.; Gao, S. Rudnick_Gao_Treatise. *Treatise on geochemistry* **2003**, 3, 1–64.
 202. Maxhuni, A.; Lazo, P.; Kane, S.; Qarri, F.; Marku, E.; Harmens, H. First Survey of Atmospheric Heavy Metal Deposition in Kosovo Using Moss Biomonitoring. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2016**, 23, 744–755, doi:10.1007/s11356-015-5257-1.
 203. Xudong Huang, I.O. and N.K.A. Emissions of Trace Elements from Motor Vehicules: Potential Marker Elements and Source Composition. **1994**, 28, 1385–1391.
 204. Raskin, I.; Kumar, P.N.; Dushenkov, S.; Salt, D.E. Bioconcentration of Heavy Metals by Plants. *Curr. Opin. Biotechnol.* **1994**, 5, 285–290, doi:10.1016/0958-1669(94)90030-2.
 205. Dudka, S.; Adriano, D.C. Environmental Impacts of Metal Ore Mining and Processing: A Review. *J. Environ. Qual.* **1997**, 26, 590–602, doi:10.2134/jeq1997.00472425002600030003x.
 206. Albert Maxhuni - UNIVERSITETI I TIRANËS *VLERËSIMI I NDIKIMIT TË NDOTJEVE ANTROPOGJENE NË GJENDJEN MJEDISORE TË KOSOVË*; 2013;
 207. Ministerie Van Volkshuisvesting; Ruimtelijke Ordening En Milieu *Dutch Target and Intervention Values; 2000 (the New Dutch List)* https://www.esdat.net/Environmental%20Standards/Dutch/AnnexS_I2000Dutch%20Environmental%20Standards.Pdf; 2000; Vol. 2000, pp. 1–12;.
 208. *Republika e Kosovës - UDHËZIM ADMINISTRATIV QRK Nr.11/2018 PËR VLERAT KUFITARE TË EMISIONEVE TË MATERIEVE NDOTËSE NË TOKË*, <https://Gzk.Rks-Gov.Net/ActDocumentDetail.aspx?ActID=18815>; 2018;
 209. Rosler, Hans Jurgen, and H.L. “*Geochemical Tables.*” (1972).; Elsevier, 1972;
 2010. Hyseni, S. *TREPÇA ORE BELT AND LEAD AND ZINC DISTRIBUTION IN BADOVC MINERAL DEPOSIT , KOSOVO (SE EUROPE) TREPÇA ORE BELT AND LEAD AND ZINC DISTRIBUTION IN BADOVC.* **2014.**
 211. Filipovic, I., and S.L. “*Opca i Anorganska Kemija*”; Školska knjiga, Zagreb, 1973;
 212. Reimann, C.; Filzmoser, P.; Garrett, R.G. Factor Analysis Applied to Regional Geochemical Data: Problems and Possibilities. *Appl. Geochemistry* **2002**, 17, 185–206, doi:10.1016/S0883-2927(01)00066-X.
 213. Intawongse, M.; Dean, J.R. Uptake of Heavy Metals by Vegetable Plants Grown on Contaminated Soil and Their Bioavailability in the Human Gastrointestinal Tract. *Food Addit. Contam.* **2006**, 23, 36–48, doi:10.1080/02652030500387554.

Shtojcë 1.

Tabela 22. *Krahasimi i korrelimit midis elementëve në mostrat e mjaltit, polenit dhe tokës*

Korrelimi midis elementeve në mjaltë	Korrelimi midis elementeve në polen	Korrelimi midis elementeve në tokë
Ag-Al (0.57)	Al-Ti (0.67); Al-Sr (0.58); Al-Li (0.51); Al-Fe (0.84)**; Al-Ca (0.52); Al-As (0.61)	Al-Sr (0.58); Al-Mg (0.62); Al-Fe (0.57); Al-Ca (0.83)**
Al-Li (0.62)	As-Ti (0.68); As-Sb (0.62); As-Ni (0.50); As-Fe (0.70)**; As-Co (0.60); As-Ca (0.51)	Ba-K (0.62)
As-Mn (0.54)	Ca-Sr (0.75)**; Ca-Ni (0.58); Ca-Fe (0.59); Ca-Co (0.55)	Ca-Sr (0.68)
As-Cu (0.58)	Co-Ti (0.61); Co-Se (0.52); Co-Ni (0.69); Co-Fe (0.50)	Co-Ni (0.71)**; Co-Mn (0.57); Co-Mg (0.53); Co-Fe (0.73)**; Co-Cr (0.72)**
Ba-Na (0.73)**	Fe-Ti (0.72)**; Fe-Sr (0.55); Fe-Sb (0.58)	Cr-Ni (0.92)**; Cr-Mg (0.58); Cr-Fe (0.75)**
Ca-Sr (0.85)**; Ca-Na (0.59); Ca-Mg (0.61)	K-P (0.55); K-Mn (0.54); K-Mg (0.69)	Cu-Zn (0.62)
Co-Hg (0.62)	Li-Pb (0.58)	Fe-Zn (0.51); Fe-V (0.55); Fe-Ni (0.68); Fe-Mg (0.71)**
Fe-K (0.5)	Mg-Zn (0.52); Mg-P (0.77)**; Mg-Mn (0.50)	Mg-Ni (0.58)
K-P (0.71)**; K-Mn (0.79)**; K-Mg (0.72)**	P-Zn (0.76)**; P-Sr (0.51)	P-Zn (0.49)
Mg-Sr (0.66); Mg-P (0.54); Mg-Mn (0.65)	Pb-Sb (0.59)	Pb-Zn (0.49)
Mn-P (0.62)	Sb-Sn (0.53)	
Pb-Sb (0.51)	Se-Ti (0.50)	
	Sr-Ti (0.50)	

** korrelacion i fortë

Shtojcë 2.

Tabela 23. Vendmostrimet, lloji i mostres dhe përshkrimi botanik.

Nr. mostrës	Vendmostrimi	cord. X N	cord. Y E	Lloji
1	Pllavë-Dragash	42 5 29.96	20 38 58.51	T+M
2	Buzes-Opojë	42 6 40.05	20 42 3.48	T+M
3	Lubiqevë-Prizren	42 9 22.04	20 43 42.60	T+M+P
4	Krivenik-Han i Elezit	42 6 56.32	21 16 13.94	T+M+P
5	Han i Elezit Qytet	42 9 25.03	21 17 52.16	T+M+P
6	Laq-Han i Elezit	42 10 47.09	21 15 9.02	T+M
7	Strazh-Kaqanik	42 11 40	21 12 11	T+M+P
8	Mushnikov-Prizren	42 10 33.09	20 53 14.88	T+M
9	Hoqë e Qytetit-Prizren	42 11 25	20 41 23	T+M+P
10	Petrov-Korish-Prizren	42 14 26.41	20 44 18.12	T+M+P
11	Shtërrpc	42 14 45	21 1 23	T+M+P
12	Kaqanik Qytet	42 13 36.41	21 14 52.23	T+M+P
13	Buzovik-Viti	42 17 6	21 23 11	T+M+P
14	Gaçkë-Ferizaj	42 17 48.06	21 9 5.79	T+M+P
15	Gelanc-Suharekë	42 18 48	20 47 25.70	T+M+P
16	Gerqinë-Gjakovë	42 17 53.05	20 29 14.29	T+M
17	Begracë-Kaqanik	42 19 5	21 15 8	T+M
18	Vraniq-Suharek	42 19 50	20 54 56	T+M+P
19	Xërxe-Rahovec	42 21 27.53	20 33 3.89	T+M+P
20	Sojevë-Ferizaj	42 21 34.56	21 13 8.63	T+M+P
21	Pozheran-Viti	42 21 18.26	21 20 0.51	T+M+P
22	Zhegër-Gjilan	42 22 33.08	21 29 0.17	T+M
23	Mirosal-Ferizaj	42 24 19	21 14 22	T+M
24	Mohoc-Ferizaj	42 23 11.36	21 7 32.27	T+M+P
25	Suharek Qytet	42 21 52.08	20 49 57.16	T+M
26	Zaqisht-Rahovec	42 22 57	20 42 18	T+M+P
27	Çabrat-Gjakovë	42 22 50.41	20 25 20.67	T+M+P
28	Morinë-Gjakovë	42 24 16	20 15 16	T+M+P
29	Te rrasa-Rahovec	42 25 58.74	20 39 27.51	T+M
30	Semetisht-Suharek	42 23 32	20 48 36	T+M
31	Petrovë-Shtime	42 25 4.03	21 2 5.52	T+M+P
32	Drenoc I Zatriqit-Rahovec	42 25 58.97	20 36 56.72	T+M+P
33	Gumnishtë-Gjilan	42 27 17.68	21 22 19.84	T+M
34	Ngucat-Malishevë	42 27 14.42	20 50 52.45	T+M+P
35	Marali-Malishevë	42 27 7.82	20 43 51.05	T+M+P
36	Zborc-Shtime	42 28 11	20 59 60	T+M+P
37	Palabardh-Gjakovë	42 27 51	20 24 26	T+M
38	Panorc-Malishevë	42 29 35	20 36 54	T+M+P
39	Lubizhdë-Malishevë	42 30 25	20 41 50	T+M+P
40	Terpezë-Malishevë	42 31 9.36	20 49 39.77	T+M+P
41	Blinajë-Lipjan	42 31 17.33	20 59 57.82	T+M
42	Lipjan-qytet	42 31 13	21 7 46	T+M+P

43	Sillovi-Lipjan	42 30 48.97	21 15 55.84	T+M+P
44	Kosaqe-Gjilan	42 30 22	21 29 26	T+M
45	Voksh-Deçan	42 30 28.78	20 16 18.42	T+M+P
46	Isniq-Deçan	42 33 24.42	20 18 22.61	T+M+P
47	Bubavec-Malishevë	42 33 6.63	20 43 25.83	T+P+M
48	Çikatovë-Drenas	42 39 8.41	20 53 24.78	T+M
49	Cerovik-Klinë	42 35 7.33	20 44 19.67	T+M+P
50	Llapushnik-Drenas	42 35 15.01	20 51 49.98	T+M
51	Harilaq-F.Kosovë	42 35 11.96	21 0 16.82	T+M+P
52	Bardh I Madh-F. Kosovë	42 38 0.87	21 0 53.17	T+M
53	Graçanicë-Prishtinë	42 36 25.08	21 11 39.43	T+M
54	Janjeve-Lipjan	42 34 14.09	21 14 54.47	T+M+P
55	Shipashnicë e Epërme-Kamenicë	42 34 34	21 40 0	T+M
56	Artanë(Novobërdë)	42 36 35	21 26 6	T+M+P
57	Korreticë e Epërme-Drenas	42 35 49.55	20 56 1.69	T+M+P
58	Sverkë-Klinë	42 32 48.56	20 36 54.48	T+M+P
59	Strellc-Deçan	42 34 59	20 18 13	T+M+P
60	Leshan-Pejë	42 37 40.58	20 26 21.26	T+M
61	Zatra-Pejë	42 39 12.88	20 16 55.96	T+M+P
62	Zahaq-Pejë	42 39 15.38	20 22 55.47	T+M+P
63	Klinë-qytet	42 37 31	20 34 50	T+M+P
64	Polluzhë-Drenas	42 40 36.31	20 49 15.80	T+M
65	Fushë Kosovë qytet	42 38 5.60	21 5 46.54	T+M+P
66	Hajnoc-Kamenicë	42 38 60	21 32 44	T+M
67	Sofali-Prishtinë	42 39 58	21 11 51	T+M+P
68	Prishtinë-prronicaj	42 39 29.81	21 7 39.58	T+M+P
69	Mramor-Prishtinë	42 41 21	21 16 3	T+M+P
70	Bardhosh-Berrnic e Eperme-Prishtinë	42 42 45.85	21 9 19.85	T+M+P
71	Obiliq-Qytet	42 40 48	21 5 22	T+M+P
72	Hade-Obiliq	42 40 16	21 1 34	T+M
73	Siboc-Obiliq	42 41 8.22	21 0 30.88	T+M+P
74	Polac-Skenderaj	42 44 25	20 49 17	T+M+P
75	Vajnik-Skenderaj	42 42 13.03	20 40 49.41	T+M
76	Zallq-Istog	42 41 40.14	20 30 7.54	T+M+P
77	Guri I Kuq-Kuqishtë	42 41 3.13	20 4 57.54	T+M
78	Llutovë-Rugovë-Pejë	42 43 4.08	20 8 43.40	T+M+P
79	Novosell-Pejë	42 43 27	20 19 45	T+M+P
80	Millosevë-Obiliq	42 43 4	21 6 4	T+M
81	Sinajë-Istog	42 47 20.59	20 31 4.94	T+M+P
82	Cercë-Istog	42 46 51.67	20 27 24.06	T+M+P
83	Padalishtë-Skenderaj	42 47 8.85	20 39 20.27	T+M+P
84	Klinë e Epërme-Skenderaj	42 47 4.62	20 47 46.06	T+M+P
85	Bukosh-Vushtri	42 48 28	20 55 47	T+M+P
86	Dumnicë-Vushtri	42 47 60	21 4 26	T+M+P
87	Frashër-Mitrovicë	42 51 13.86	20 53 23.35	T+M+P
88	Shupkofc-Mitrovicë	42 52 31	20 53 43	T+M+P

89	Mitrovicë-qytet	42 52 25	20 51 23	T+M+P
90	Kushtovë-Mitrovicë	42 52 39	20 47 10	T+M+P
91	Kelmend-Zveçan-Mitrovicë	42 54 37	20 52 21	T+M+P
92	Karaq-Vushtrri	42 52 25	20 59 44	T+M
93	Hertic-Podujevë	42 53 6	21 16 1	T+M+P
94	Zveçan-Mitrovicë	42 54 34	20 50 7	T+M
95	Letanc-Podujevë	42 56 25.74	21 10 38.74	T+M+P
96	Kulla(Zveçan)-Mitrovicë	42 59 43	20 48 42	T+M
97	Pakashtic e Eperme-Podujevë	43 1 24	21 5 23	T+M+P
98	Krushevle-Mitrovicë	43 3 36	20 48 51	T+M
99	Leposaviç-Mitrovicë	43 2 27	20 47 7	T+M

Shtojcë 3.

Tabela 24. Rezultatet për mjaltë, polen dhe tokë (0-5 dhe 20-30 cm)

		Mjaltë			Polen			(Tokë/Dhera)					
		n=99			n=67			n=99+99					
	Unit	Mea n	Median	Range	Unit	Mea n	Media n	Range	Unit	Mea n	Median	Range	
Al	mg/kg	7.4	2.5	0.17-90	mg/kg	41	31	3.9-200	Al	%	1.6	1.4	0.22-4.6
As	µg/kg	6.8	5.8	2.1-25	µg/kg	36	23	0.98-380	As	mg/kg	19	17	2.0-84
Ba	mg/kg	2.9	2.8	0.094-6.5	mg/kg	6.8	6	3.5-32	Ba	mg/kg	290	280	72-660
Ca	mg/kg	110	99	52-330	%	0.14	0.13	0.039-0.28	Ca	%	1.5	0.71	0.088-15
Cd	µg/kg	23	16	0.98-270	µg/kg	67	47	10-330	Cd	mg/kg	0.67	0.39	0.1-8.8
Co	µg/kg	33	12	4.2-240	mg/kg	0.2	0.17	0.038-0.83	Co	mg/kg	26	14.1	1.3-720
Cr	mg/kg	0.38	0.21	0.069-2.1	mg/kg	0.56	0.17	0.010-13	Cr	mg/kg	190	110	39-1800
Cu	mg/kg	2	1.9	0.52-9.5	mg/kg	7.1	6.6	1.9-16	Cu	mg/kg	38	34	9.7-130
Fe	mg/kg	4.6	4	0.57-15	mg/kg	77	66	16-440	Fe	%	2.5	2.2	1.1-8.4
K	mg/kg	970	900	120.0-2800	%	0.41	0.4	0.23-063	K	%	1	1	0.23-1.8
Li	µg/kg	220	100	10.5-2500	mg/kg	0.4	0.27	0.058-2.5	Li	mg/kg	35	34	7.4-110
Mg	mg/kg	65	59	17-180	mg/kg	550	510	230-980	Mg	%	0.84	0.56	0.066-6.2
Mn	mg/kg	2.4	1.9	0.15-8.0	mg/kg	16	13	4.4-55	Mn	mg/kg	890	810	240-5700
Na	mg/kg	56	57	10.0-130	mg/kg	45	40	20-96	Na	%	0.44	0.38	0.023-1.9
Ni	mg/kg	0.32	0.25	0.024-1.2	mg/kg	3.9	3.6	0.88-9.8	Ni	mg/kg	230	95	15-3300
P	mg/kg	75	71	18-190	%	0.35	0.33	0.15-0.58	P	mg/kg	600	500	80-5200
Pb	mg/kg	0.2	0.13	0.050-2.1	mg/kg	0.44	0.28	0.11-6.2	Pb	mg/kg	92	22	Oct-00
Sr	mg/kg	0.71	0.66	0.33-2.6	mg/kg	2.5	2	0.60-13	Sr	mg/kg	53	33	3.4-250
Zn	mg/kg	2.8	2.1	0.75-14	mg/kg	27	24	12-140	Zn	mg/kg	120	91	35-1100

AUTOBIOGRAFI

Granit (Fatmir) Kastrati u lind më 06.05.1989 në Lubizhdë të Malishevës. Shkollën fillore e kreu në Damanek, ndërsa të mesmen në Gjinnazin “Abdyl Frashëri” në Malishevë. Në vitin akademik 2008/2009 regjistroi studimet themelore për Kimi në Departamentin e Kimisë, Fakulteti Shkencave Matematike Natyrore në Universitetin e Prishtinës dhe mori titullin Bachelori i Kimisë - Inxhinierike më 29 tetor 2011. Studimet për master i regjistroi në vitin akademik 2011/2012 drejtimin Kimi Fizike dhe Kimi Inorganike në Departamentin e Kimisë, ndërsa titullin Master i Shkencave të Kimisë e mori më 14 shkurt 2015.

Ishte bursist i programit DAAD si në nivelin bachelor ashtu edhe në atë master. Në kuadër të këtij programi, fiton bursë për hulumtime në Kosovë në periudhë 6 mujore, pastaj si vazhdimësi në kuadër të studimeve master arriti të fiton bursë për realizimin e punimit të diplomës në Universitetin e Leipzig-ut në Gjermani, atje qëndroj dhe realizoj hulumtimin shkencor për një semester.

Në Universitetin e Prishtinës përaktësisht në Fakultetin e Bujqesisë dhe Veterinarisë, u angazhua si asistent në cilësinë e bashkpuntorit të jashtëm, për mbajtjen e ushtrimeve për grup lëndësh nga Kimia, nga 01.10.2016 deri më 30.05.2017

Thirrjen Asistent Universiteti e mori më 03.10.2016, në Fakultetin e Agrobiznesit në Universitetin “Haxhi Zeka” Pejë, në lëndet: Kimi e Përgjithshme dhe inorganike, Kimi Organike, Kimi Analitike dhe Kimi Ushqimore.

Si rezultat i punës së vazhdueshme hulumtuese në vitin 2021 mori çmimin “Hulumtues i Vitit” për vitin akademik 2020/2021.

Studimet e doktoraturës në programin Kimi i regjistroi në vitin akademik 2016/2017 në Departamentin e Kimisë, Fakulteti i Shkencave Matematike Natyrore në Universitetin e Prishtinës. Ka ndjekur trajnime për ngritjen e kapaciteteve në mësimdhënie dhe hulumtime shkencore. Ka të publikuara punime shkencore në revista kredibile, gjithashtu është pjesëmarrës në konferenca dhe simpoziume shkencore ndërkombëtare.

Publikimet shkencore:

Granit Kastrati¹, Musaj Paçarizi^{2*}, Flamur Sopaj², Krste Tašev³, Trajče Stafilov⁴, Mihone Kerolli Mustafa⁵. Investigation of Concentration and Distribution of Elements in Three Environmental Compartments in the Region of Mitrovica, Kosovo: Soil, Honey and Bee Pollen;

International Journal of Environmental Research and Public Health (ISSN 1660-4601; ISSN 1661-7827 for printed edition) MDPI. 2021, 18 (5), 2269; <https://www.mdpi.com/journal/ijerph>

Proceedings:

Granit Kastrati¹, Musaj Paçarizi^{2*}, Flamur Sopaj², Krste Tašev³, Trajče Stafilov⁴, Mihone Kerolli Mustafa⁵; DETERMINATION AND STATISTICAL ANALYSIS OF THE PRESENCE OF ELEMENTS IN SOIL, HONEY, AND POLLEN IN THE REGION OF MITROVICA, KOSOVO; *In Proceedings of the Theory to Practice as a Cognitive, Educational and Social Challenge; 2020; pp. 153–161.*

Konferencave shkencore:

Granit Kastrati¹, Musaj Paçarizi^{2*}, Flamur Sopaj², Krste Tašev³, Trajče Stafilov⁴, Robert Šajn⁵ Level of major and trace elements in honey and pollen samples from the Peja region, Kosovo;

2nd International Scientific Conference on Ecological and Environmental Engineering WROCLAW, POLAND; 30 June-1 July 2021

Granit Kastrati¹, Flamur Sopaj², Krste Tašev³, Trajče Stafilov⁴, Robert Šajn⁵, Musaj Paçarizi^{2*} A study on the elements content in honey samples in the territory of Kosovo;

“2nd Scientific conference for Critical Environmental Issues of the Western Balkan Countries” Faculty of Agriculture, “Goce Dolcev” University, Republic of North Macedonia; October 28th to 30th, 2021

Granit Kastrati¹, Fadil Millaku¹, Flamur Sopaj², Trajče Stafilov³, Krste Tašev⁴, Robert Šajn⁵, Musaj Paçarizi²; Distribution and statistical analysis of major and trace elements in the bee pollen from the whole territory of the Republic of Kosovo; *XIV Students’ Congress of Pure and Applied Chemistry of SCTM; 30 September – 1 October 2021*

Granit Kastrati¹, Musaj Paçarizi^{2*}, Flamur Sopaj², Krste Tašev³, Trajče Stafilov⁴, Robert Šajn⁵;

Investigation of the content of macro and microelements in honey and pollen from the region of Prishtina, Kosovo; *IV International ISCMP Joint Science Congress of Material and Polymers*; **7-10 October 2020**

Granit Kastrati¹, Musaj Paçarizi², Flamur Sopaj², Krste Tašev³, Trajče Stafilov⁴, Mihone Kerolli Mustafa⁵; Determination and Statistical Analysis of the Presence of Elements in Soil, Honey, and Pollen in the Region of Mitrovica, Kosovo. *T2P International Scientific Conference Theory to Practice as a Cognitive, Educational and Social Challenge*; **17.09.2020**

Granit Kastrati¹, Musaj Paçarizi^{2*}, Krste Tašev³, Trajče Stafilov⁴, Robert Šajn⁵; Investigation of the content of macro and microelements in soil and honey from the region of Mitrovica; “*1st scientific conference for Critical Environmental Issues of the Western Balkan Countries*” Faculty of Agriculture, Goce Delcev, University, Republic of North Macedonia; **October 28th to 30th, 2019**



WROCLAW UNIVERSITY
OF ENVIRONMENTAL
AND LIFE SCIENCES



RZESZOW UNIVERSITY
OF TECHNOLOGY



CERTIFICATE

Granit Kastrati

participated and presented the oral communication

“LEVEL OF MAJOR AND TRACE ELEMENTS IN HONEY AND POLLEN SAMPLES FROM THE PEJA REGION, KOSOVO”

during

**THE 2nd INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE
ON ECOLOGICAL AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING**

Chair of the Scientific Committee

Krzysztof Józwiakowski

.....
Krzysztof Józwiakowski

Chair of the Organizing Committee

Katarzyna Pawęska

.....
Katarzyna Pawęska

30 June – 1 July 2021

Wrocław, Poland

CERTIFICATE

OF PARTICIPATION

This Certificate Is Proudly Presented To

MSc. GRANIT KASTRATI

For participating in the 2nd Scientific Conference
for **CRITICAL ENVIRONMENTAL ISSUES OF THE WESTERN BALKAN COUNTRIES**
organized by the Western Balkans Alumni Association - WBAA



Kiril Jordanov
Project Coordinator
Project ID: WBAA2021030

Shtip, 30.10.2021



Biljana Balabanova, PhD
Project Trainer

THEORY TO PRACTICE AS A COGNITIVE, EDUCATIONAL AND SOCIAL CHALLENGE

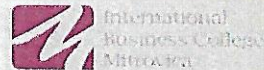
17-18 SEPTEMBER 2020

CERTIFICATE OF PARTICIPATION

- THIS CERTIFICATE CERTIFIES THAT -

Granit Kastrati

has participated in T2P INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE 2020, organized by the International Business College Mitrovica (IBC-M) and a consortium of 17 T2P partners, on 17 & 18 September 2020, in Mitrovica, Kosovo



Mihone Kerolli Mustafa, PhD
Conference Chairperson





SOCIETY OF CHEMISTS AND TECHNOLOGISTS OF MACEDONIA

CERTIFICATE OF ATTENDANCE

Hereby we certify that the oral presentation titled:

DISTRIBUTION AND STATISTICAL ANALYSIS OF MAJOR AND TRACE ELEMENTS IN THE BEE POLLEN FROM THE WHOLE TERRITORY OF REPUBLIC OF KOSOVO

**Granit Kastrati, Fadil Millaku, Flamur Sopaj, Trajče Stafilov, Krste Tašev,
Robert Šajn, Musaj Paçarizi**

has been presented at the 14th Students' Congress of SCTM with international participation,
30 September-2 October 2021 in Skopje, Republic of North Macedonia.

President of the Scientific Committee
Assoc. Prof. Elena Velickova Nikova

E. Beaurucoba

President of the Organizing Committee
Ass. Prof. Vojo Jovanov

Vojo Jovanov



European
Commission



Certificate of Attendance



This is to certify that

GRANIT KASTRATI

Attended the "1st scientific conference for
CRITICAL ENVIRONMENTAL ISSUES OF THE
WESTERN BALKAN COUNTRIES"

Kiril Jordanov, BEc
Project Coordinator

Biljana Balabanova, PhD
Organizer

Shtip, 28-30 October 2019

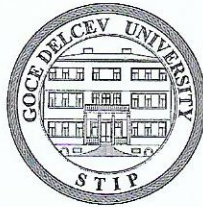
On behalf of the European Commission:



Service Provider-Consortium: Gustav-Stresemann-Institut e.V., wiminno, Institut für höhere Studien and MOSAIC



European
Commission



Certificate for best student idea for environmental protection



3RD PLACE

GRANIT KASTRATI

"1st scientific conference for
CRITICAL ENVIRONMENTAL ISSUES OF THE
WESTERN BALKAN COUNTRIES"

Kiril Jordanov, BEc
Project Coordinator

Biljana Balabanova, PhD
Organizer

Shtip, 28-30 October 2019

On behalf of the European Commission:



Gustav
Stresemann
Institut

WIM

INNO



INSTITUT FÜR HÖHERE STUDIEN
INSTITUTE FOR ADVANCED STUDIES
Vienna



MOSAIC
Iva Petrova Petrova, Director

Service Provider-Consortium: Gustav-Stresemann-Institut e.V., wiminno, Institut für höhere Studien and MOSAIC



International Journal of
*Environmental Research
and Public Health*



an Open Access Journal by MDPI

CERTIFICATE OF ACCEPTANCE



Certificate of acceptance for the manuscript (ijerph-1115265) titled:
Investigation of Concentration and Distribution of Elements in Three Environmental
Compartments in the Region of Mitrovi-ca, Kosovo: Soil, Honey, and Bee Pollen.

Authored by:

Granit Kastrati; Mušaj Paçarizi; Flamur Sopaj; Krste Tašev; Trajče Stafilov; Mihone Kerolli
Mustafa

has been accepted in *Int. J. Environ. Res. Public Health* (ISSN 1660-4601) on 21 February
2021



Academic Open Access Publishing
since 1996

Basel, February 2021



Article

Investigation of Concentration and Distribution of Elements in Three Environmental Compartments in the Region of Mitrovica, Kosovo: Soil, Honey and Bee Pollen

Granit Kastrati ¹, Musaj Paçarizi ^{2,*}, Flamur Sopaj ², Krste Tašev ³, Trajče Stafilov ⁴ and Mihone Kerolli Mustafa ⁵

¹ Faculty of Agribusiness, University of Peja “Haxhi Zeka”, Street, UÇK, 30000 Pejë, Kosovo; granit.kastrati@unhz.eu

² Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Prishtina, Mother Teresa 5, 10000 Prishtina, Kosovo; flamursopaj@gmail.com

³ State Phytosanitary Laboratory, Bul. Aleksandar Makedonski bb, 1000 Skopje, North Macedonia; tkrste@gmail.com

⁴ Institute of Chemistry, Faculty of Natural Sciences and Mathematics, Ss Cyril and Methodius University, Arhimedova 5, 1000 Skopje, North Macedonia; trajcest@pmf.ukim.mk

⁵ Department of Environmental Management, International Business College Mitrovica, Bislim Bajgora nn, 40000 Mitrovica, Kosovo; m.kerolli@ibcmirovica.eu

* Corresponding author: musaj.pacarizi@uni-pr.edu

Citation: Kastrati, G.; Paçarizi, M.; Sopaj, F.; Tašev, S.; Stafilov, T.; Kerolli Mustafa, M.K. Investigation of Elements Concentration and Distribution in Three Environmental Compartments; Soil, Honey, and Bee Pollen in the Region of Mitrovica, Kosovo. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2021**, *18*, 2269. <https://doi.org/10.3390/ijerph18052269>

Academic Editor: Paul B. Tchounwou

Received: 1 February 2021

Accepted: 21 February 2021

Published: 25 February 2021

Publisher’s Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: The abundances of selected elements in different environmental compartments, namely soil, honey, and bee pollen, was determined in this study. For that purpose, sixteen soil and honey samples, and nine pollen samples were taken in the region of Mitrovica, Kosovo. The concentration of elements was measured by ICP-AES and ICP-MS. Pollution level concentrations of Pb, Zn, As, and Cd were observed in soil. The level of soil pollution was estimated by calculating pollution indices. Pb was also observed at high concentrations in honey, as was Cd and Pb in pollen. Pearson’s correlation coefficients revealed mostly weak and moderate correlations of the concentrations of the eight selected elements among the soil, honey, and pollen samples. Several groups of elements with geogenic and anthropogenic origin were identified by hierarchical cluster analysis. The concentrations of selected heavy metals for soil and honey were compared to those in neighboring countries, and those for pollen with samples from Turkey, Serbia, and Jordan.

Keywords: Mitrovica; honey; pollen; soil; multivariate analysis; pollution; elements.

1. Introduction

It is common knowledge that chemical elements are found everywhere in nature, and that they are the building blocks of everything. Every chemical element has an irreplaceable role in nature and the function of its entities. However, under the influence of natural processes or human-driven ones, frequently, certain elements reach sites and concentrations whereby they can have adverse effects on living organisms. It has been shown that metals can induce toxic effects on microorganisms [1–3]. Some metals are essential to plants, playing a vital role in their development. However, the toxicity of certain elements, and even that of fundamental nutrients when they surpass certain concentrations, has been observed in various wild and agricultural plants [4–8].

Humans are also intensely exposed to potentially toxic elements because of industrial development. Several researchers have shown various disturbing effects of these elements on human health [9–12]. They are ingested with food and contaminated water. They can also be inhaled as dust and fine airborne particulate matter, as may be deduced from numerous reports on soil [13–17], water [17–19], food [20–22], and air pollution [23–25].

The subject of this investigation is the concentration of certain elements in soil, honey, and honey bee pollen, with a focus on selected, potentially toxic elements, in the Mitrovica region of Kosovo. The contamination of soils has been reported in many research cases [13–17,26]. Sources of contaminants are of varying nature, e.g., emissions from automobile engines [27,28], the metallurgic industry [14–16], the consumption of fossil fuels [29] and other urban processes. Metallic and other elements have been found as contaminants in honey [30,31] and honey bee pollen [32]. Elevated concentrations of potentially toxic elements in soils, as compared to background levels, are probably the most common indicators of pollution [14,15,33]. However, many other components have been considered for monitoring the presence of potentially toxic elements. Among these, honey and honey bee pollen have been put forward as bioindicators. Given that beehives remain in their location for long periods (there are also mobile beehive flocks), they accumulate nectar, water, and pollen from a wide area, i.e., up to 7 km², during foraging. Thus, with some hive flocks, very large areas can be naturally sampled with very good temporal and spatial representation. Although it has been shown that the mineral content of honey is strongly influenced by botanical factors [34], pollution can easily reach it due to anthropogenic activities [34,35]. Pollen is also considered as a bioindicator of pollution containing potentially toxic elements, as it can acquire them through the root systems of plants or through direct atmospheric deposition [32,36].

This study was conducted in the region of Mitrovica, Kosovo, which was expected to be polluted, as the area hosts mines, a lead/zinc smelter, and a battery production plant. In 2000, the lead/zinc smelter was put out of operation, when it was identified as source of significant air pollution [37]; however, previously emitted contamination remains. At present, only mining and ore concentration processes are still performed. The abundances of eighteen elements in soil, multifloral honey and multifloral honeybee pollen were evaluated in the region of Mitrovica; however, this research focuses on eight of them, namely: As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn. These elements were selected as they are widely reported as pollutants in the literature, and were expected to be present in the atmosphere of the studied area. An evaluation of the contamination of the area was performed through a statistical analysis of the acquired data. The concentrations of these potentially toxic elements were compared to values found for honey and pollen in articles published from neighboring countries, i.e., Albania, North Macedonia, Montenegro, and Serbia. In the case of pollen, concentrations were compared with those measured in countries such as Turkey, Serbia, and Jordan. Possible correlations regarding selected elements between the soil, honey, and pollen samples were also studied.

2. Materials and Methods

2.1. Study Area

The sampling area was the region of Mitrovica, which is located in the north of Kosovo, and is 2077 km² in size (Figure 1). The sampling locations were numbered as follows: 1 (Polac), 2 (Vajnik), 3 (Padalishtë), 4 (Klinë e epërme), 5 (Bukosh), 6 (Dumnicë), 7 (Frashër), 8 (Shupkofc), 9 (Mitrovicë), 10 (Kushtovë), 11 (Zveçan), 12 (Karaq), 13 (Zveçan), 14 (Kulla), 15 (Krushevle) and 16 (Leposaviç). The samples of soil and honey were collected from 16 locations spread as homogeneously as possible (Figure 1), and honey bee pollen samples were collected in 9 locations (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 and 11).

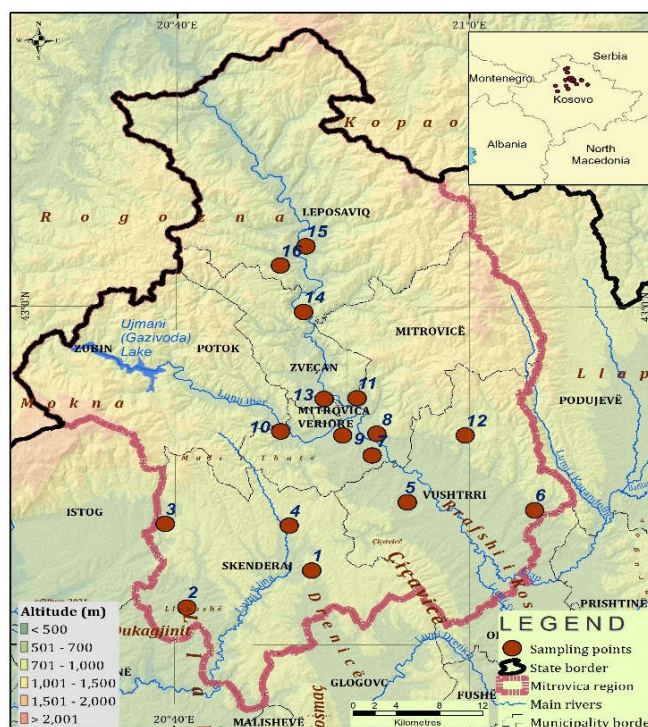


Figure 1. Map of the region of Mitrovica and sample site distribution.

2.2. Soil, Honey, Pollen Sampling

At each sampling point representing nonagricultural land, about 1 kg of 3 to 5 soil subsamples in a 50 × 50 m area were taken. The soil samples were put into plastic bags, brought in the laboratory for cleaning and homogenization, and then dried in an oven at 45°C for three days until constant dry mass was achieved. Once the soil was dried, it was ground; then, subsamples were mixed to obtain a more representative sample, and the obtained mixture was sieved through a 125 µm sieve for better digestion. The sieved soil was put in plastic containers and stored until further treatment. Honey samples were collected directly from beehives using a wooden spoon, and were stored in plastic containers. To collect pollen samples, a plastic grid equipped with a recipient was put at the entrance of each hive, so that the pollen could be combed off the bees into the recipient. Pollen was also stored in plastic containers.

2.3. Chemical Analysis

An amount of 0.25 g of each soil sample was put into a Teflon beaker, into which 5 mL 69% HNO₃ were added. The mixture was then heated until evaporation was complete. After cooling, 5 mL HF and 1.5 mL HClO₄ were added. Finally, after evaporation and cooling, 1.5 mL HCl and 3 mL distilled water was added into the sample. The solutions were then diluted to 25 mL in a volumetric plastic flask and sent for analysis.

Honey and pollen samples were digested in a microwave system; 0.5 g of honey or pollen was put in the Teflon tube, into which 7 mL HNO₃ (69% V/V, trace pure, Merck, Germany) and 2 mL H₂O₂ p.a. (30% V/V, Merck, Germany) were added, and a microwave digestion system (Analytic Jena TOPwave, Jena, Germany) was applied with the following program: 5 min up to 170°C, hold time of 10 min at 170°C, 1 min up to 200°C, hold time of 15 min at 200°C, 1 min down to 50°C, and hold time of 23 min at 50°C. The solutions obtained were then diluted to 25 mL in a volumetric flask and sent for analysis.

By the application of inductively coupled plasma–atomic emission spectrometry (ICP-AES, Varian, model 715ES, Palo Alto, CA, USA), the concentrations of the following

13 elements were determined: Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Sr and Zn. Inductively coupled plasma–mass spectrometry (ICP-MS, Plasma Quant ICP-MS, Analytic Jena, Jena, Germany) was applied for the analysis of As, Cd, Co, Ni and Pb. Standard solutions of the analyzed elements were prepared by dilution of 1000 mg/L solutions (11355-ICP multi Element Standard, Merck, Darmstadt, Germany).

Both certified reference materials (NIST-SRM 2711a, Montana II Soil, National Institute of Standards & Technologies, Gaithersburg, MD, USA) and spiked intralaboratory samples were analyzed at a combined frequency of 20% of the samples. The recovery for all of the analyzed elements ranges from 76.8% for Tl to 119% for Sb (for ICP-MS measurements) and from 87.5% for Na to 112% for P (for ICP-AES measurements).

2.4. Methods for Estimating Pollution Indicators

In order to assess the level of pollution, five indices were calculated: contamination factor (CF) [16], degree of contamination (Cd) [38], modified degree of contamination (mCd) [39], pollution load index (PLI) [39,40], and geo accumulation index (I_{geo}) [41].

The formula used to calculate the contamination factor (CF) of each metal in the soil samples was:

$$CF = C_{sample}^i / C_{reference}^i \quad (1)$$

where CF is the contamination factor for heavy metal; C_{sample} is the measured value of the heavy metal at 0–5 cm depth of soil; and $C_{reference}$ are the parameters for calculation concerning the background values, i.e., the European topsoil averages of potentially toxic elements [42]. According to Hakanson [43], CF values may be assigned as follows: $CF < 1$ —low contamination factor, $1 \leq CF < 3$ —moderate contamination factor, $3 \leq CF < 6$ —considerable contamination factor, and $CF \geq 6$ —very high contamination factor.

The degree of contamination (Cd) is defined as the sum of all contamination factors of the investigated elements:

$$Cd = \sum_{n=1}^{n=8} CF_i \quad (2)$$

The following classification proposed by Håkanson [43] was adopted to describe the extent of contamination for the analyzed elements: $Cd < 6$: low contamination degree, $6 \leq Cd < 12$: moderate contamination degree; $12 \leq Cd < 24$: considerable contamination degree; and $Cd \geq 24$: very high contamination degree.

To provide an overall average value for a range of pollutants, the Modified Degree of Contamination (mCd) was calculated using the generalized formula:

$$mCd = \frac{\sum_{i=1}^{n=8} CF_i}{n} \quad (3)$$

where n is the number of analyzed element and CF_i is the contamination factor. Abraham [39] proposed the following modified degree of contamination (mCd): $mCd < 1.5$ —nil to very low degree of contamination, $1.5 \leq mCd < 2$ —low degree of contamination, $2 \leq mCd < 4$ —moderate degree of contamination, $4 \leq mCd < 8$ —high degree of contamination, $8 \leq mCd < 16$ —very high degree of contamination, $16 \leq mCd < 32$ —extremely high degree of contamination, and $mCd \geq 32$ —ultra-high degree of contamination.

The PLI provides information about the abundance of the analyzed element in the environment. The PLI of a single site is the n root of n number, multiplied with the contamination factor (CF) values:

$$PLI = (CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \times \dots \times CF_n)^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

where CF is the contamination factor and n is the number of metals. When PLI is greater than 1, it means that contamination exists, while if PLI is less than 1, there is no such contamination.

To assess the contamination impact of potentially toxic elements in the soil, a common approach, the geoaccumulation index (I_{geo}), was used to calculate the concentrations of elements relative to background or baseline concentrations. The method assesses the degree of metal contamination in terms of seven classes, based on the increasing numerical values of the index. This index is calculated as follows:

$$I_{geo} = \frac{\log_2 x C_n}{1.5 B_n} \quad (5)$$

where C_n is the concentration of the element in the enriched samples, and B_n is the average of European topsoil [42]. Müller proposed the following descriptive classes for increasing I_{geo} values [41]: $I_{geo} > 5$ —extremely contaminated, I_{geo} from 4 to 5—strongly to extremely contaminated, I_{geo} from 3 to 4—strongly contaminated, I_{geo} from 2 to 3—moderately to strongly contaminated, I_{geo} from 1 to 2—moderately contaminated, I_{geo} from 0 to 1—uncontaminated to moderately contaminated, and $I_{geo} \leq 0$ uncontaminated.

All of the pollution indices in this work were calculated only for the eight selected potentially toxic elements: As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn.

2.5. Statistical Analysis

Microsoft Excel and SPSS 12 software (StatSoft. Inc, TULSA, OK, USA) were used to perform statistical analyses. Cluster analysis was also used to investigate the similarities between element patterns from soil, honey, and pollen samples. Evaluations of similarity between groups of cluster analyses were based on the Ward's method [19].

3. Results and Discussions

3.1. Soil

Eighteen elements were evaluated in 16 soil samples collected throughout the region of Mitrovica at depths 0–5 cm and 20–30 cm. To show the concentration of these elements, basic statistical parameters such as mean, median, minimum and maximum concentration are presented in Tables 1 and 2. The maximum concentrations of eight potentially toxic elements at 0–5 cm depth in mg/kg were as follows: Pb (3610) > Ni (1263) > Zn (1116) > Cr (1099) > As (272) > Cu (88.8) > Co (71.6) > Cd (8.80). The median of concentrations over the whole sampling area for each element followed the order: Pb (166) > Zn (153) > Cr (102) > Ni (94.7) > Cu (35.7) > Co (14.0) > As (8.16) > Cd (0.41). A particularly high concentration of Pb was found in sample 11 (Mitrovicë–Zvečan), which is in accordance with the previous work [14]. Concentrations of over 500 mg/kg of Pb were found at sampling sites 7, 8, and 14, whereas in 10 samples, the concentrations of Pb were over 100 mg/kg. Arsenic concentration was relatively homogeneously distributed, except in sample 8, which showed a remarkably high value, i.e., 272 mg/kg. Spikes in concentrations were also observed for Ni and Cr in sample 14, and Zn in sample 11. The high concentrations of Ni and Cr in sample 14 may have been due to vehicle exhaust and wear of vehicle parts from a regional road which almost surrounds it, and also from lead/zinc smelting facilities. However, the geochemical composition of the soil may be the most important reason for the high Ni and Cr concentrations in this location, because high concentrations of these two metals were measured at depths of 20–30 cm. Concentrations over 50 mg/kg were measured for Cu in samples 2, 3, 8, and 11, whereas Co exceeded 50 mg/kg only at sampling point 14; in all other samples, its concentration was 40 mg/kg or less. The highest concentration for Cd was observed at sampling point 8 and 3, with concentrations of 8.8 and 6.6 mg/kg respectively; all other values were about 1 mg/kg or lower. Although the concentration of Cd was much lower than those of other metals, it stood out in comparison to its concentration in other locations, except for that at sampling point 8, which was the

highest. This increased concentration may have been a result of the dust transported by wind from a gravel excavation site which is located nearby, in the north.

The concentrations of the selected elements agree in general with those reported in a study by Šajin et al. [14]; however, some discrepancies may have arisen from the fact that the area covered in the present work was larger, and not limited to the area around the lead/zinc smelting site, where higher pollution would be expected. However, just as Šajin et al. [14] indicated, most of the high concentrations of selected potentially toxic elements were found around the lead/zinc smelting site, which is located just beside the city of Mitrovica. It is worth noting that the maximum lead concentration in this region significantly exceeds the maximum concentration allowed for some industrial sites in neighboring countries, namely Albania, Serbia, and North Macedonia [44–46]; see Table 1. Arsenic was also found in higher concentrations than in soils surrounding industrial facilities in Vojvodina, Serbia [45], and North Macedonia [46]. However this comparison is relatively accurate, because the dissolution method of soil samples in the aforementioned countries was not the same (aqua regia, and sequential extraction) as in this work (total dissolution).

Table 1. Basic statistics of element concentrations in surface soil, i.e., 0–5 cm (in mg/kg), in Balkan countries.

	Kosovo 2019 (Present Work); <i>n</i> = 16				North Macedonia, 2010 [46]; <i>n</i> = 344			Albania, 1998 [44]; <i>n</i> = 8	Serbia, 2010 [45]; <i>n</i> = 45		
	Mean	Median	Range	STD	Mean	Median	Range	Range	Mean	Median	Range
Al	22,608	19,331	8212–46,207	10,427	65,000	6600	900–11,000	-	20,399	20,417	10,444–31,386
As	25.4	8.16	2.01–272	66.2	15	10	1–720	-	6.55	6.52	1.09–21.4
Ba	251	247	157–449	87.0	500	430	6.0–2900	-	-	-	-
Ca	26,570	11,347	2344–14,6582	37,474	28,000	13,000	500–350,000	2100–28,000	28,078	4734	24,062–68,422
Cd	1.37	0.41	0.10–8.8	2.53	0.81	0.30	0.10–110	2.0–14	0.36	0.33	0.21–1.27
Co	17.1	14	4.23–71.6	16.0	18	17	0.50–150	130–476	10.8	9.97	5.31–24.1
Cr	175	102	45.7–1099	252	130	88	5.0–2700	91–3865	49.3	36.8	21.1–247
Cu	41	35.7	16.5–88.8	18.7	32	28	1.6–270	6.0–1107	28.0	22.8	13.6–94.4
Fe	24,936	23,287	14,693–45,381	8466	36,000	35,000	300–120,000	-	20,888	21,144	11,515–34,855
K	11,653	11,616	7619–15,812	2614	19,000	19,000	200–53,000	-	1531	1614	391–3013
Mg	7205	5451	2603–20,450	4850	13,000	9400	1200–130,000	10,400–25,300	18,201	13,805	6061–85,900
Mn	742	553	408–1983	407	1000	900	17–10,000	-	630	625	455–899
Na	1868	1998	472–3415	944	13000	12000	130–60,000	-	-	-	-
Ni	199	94.7	29.9–1263	296	78	46	2.1–2500	54–3579	51.6	39.9	23.5–230
P	752	627	524–1673	316	700	620	110–25,900	-	-	-	-
Pb	487	167	15.5–3610	897	95	32	1.2–10,000	80–172	21.6	18.6	6.42–67.7
Sr	87.9	60.9	31.4–2508	62.2	190	140	21–1400	-	-	-	-
Zn	224	153	69.6–1116	254	140	35	0.8–210	49–2495	65.9	51.3	33.4–192

On 28 August 2018, guidelines were approved by the government of Kosovo, i.e., decision No.13/62 [47]. According to these regulations, polluted soil is divided into three categories regarding metal pollution; A—clean, B—acceptable contamination, but further investigation is required, and C—high contamination and needs to be cleaned. The median concentrations of Pb, Zn, Ni, As, Cr measured in this investigation fell into category C; those of Cd and Ni were between A and B, and that of Cu corresponded with category A.

The highest concentrations of Pb and Zn, as well as other metals, were found around the lead/zinc smelting site and the tailing waste dump. This was expected, since ore processing emits fine particles which contain these elements. At sampling points 7, 8, 11, and 14, the concentration of lead corresponded to category C, whereas at sampling points 13, 15, and 16, it fell between category A and B. The rest of the sampling points corresponded to category A.

Zinc concentrations fell within category B at sample 8, and category C for sample 11. Higher concentrations of Cu were measured at sample points 2 and 3, and for Cd at sample point 3; those locations were the most distant from mineral processing facilities of lead/zinc in Zvečan and Mitrovica, and as such, they corresponded to the category A. Arsenic corresponded to category C only at sampling points 8 and 11, and to category A in

the remaining locations. In the case of Cr, all samples corresponded to category A, except 14, which was within category C. Most Co concentrations were within category A, except for those from sampling sites 14 and 15, which were between A and B.

Table 2. Basic statistics of element concentrations in the subsurface soil, i.e., 20–30 cm (in mg/kg).

	Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	Sr	Zn
Mean	22,889	9	286	30,100	1	19	197	35	25,890	12,059	6896	686	1889	219	617	252	100	190
Median	22,023	7	232	12,399	0.14	13	96	34	24,594	13,026	5315	553	1979	91	527	135	73	130
Min	9962	1	114	1288	0.1	3	50	15	15,354	6513	1763	384	227	22	309	5	27	47
Max	41,202	20	505	152,162	9	97	1429	57	55,976	16,572	24,626	1350	3783	1648	2040	1398	251	497
STD	10,329	5.18	120	41,431	2.29	23.2	344	11	9894	3007	5497	292	1133	403	435	362	71	143

In Table 2, the basic statistical parameters for elements in subsoil samples with a depth of 20–30 cm are shown. The maximum values of selected potentially toxic elements (in mg/kg) in increasing order were: Ni (1648) > Cr (1429) > Pb (1398) > Zn (497) > Cu (57) > As (20) > Co (13) > Cd (9). The median values are Pb (135) > Zn (130) > Cr (96) > Ni (91) > Cu (34) > Co (19) > As (7) > Cd (0.14). The concentration of Pb in soil at a depth of 20–30 cm was lower than at a depth of 0–5 cm. Its highest value, 1398 mg/kg, was measured at location 7, whereas at locations 11, 13, and 14, it was 631, 291, and 447 mg/kg, respectively. The rest of the values were under 200 mg/kg. Unlike at 0–5 cm depth, at 20–30 cm, the As concentration was far lower: in sample 8, its concentration was 6.43 mg/kg; in samples 7, 10, 11, and 16, it ranged between 10 and 20 mg/kg, whereas the rest of the samples had a concentration below 10 mg/kg. Ni and Cr were found at high concentrations at location 14 (at 0–5 cm depth). Zn was found in concentrations between 200–500 mg/kg at five locations in increasing order 7 > 12 > 8 > 11 > 14. Cu was more homogeneously distributed, with most of its concentrations being between 20–40 mg/kg. Its highest concentration was detected at sampling points 7 (57.2 mg/kg) and 2 (54.2 mg/kg). The highest concentration of Co was observed at sample location 14 (97.0 mg/kg); the other values were 35 mg/kg or less. For Cd, only at point 7 was it close to 9 mg/kg; elsewhere, concentrations were 3 mg/kg or below.

The *CF* values for each sampling point for the selected potentially toxic elements are given in Table 3. The *CF* values varied greatly among the samples, from those indicating low contamination, moderate contamination, and highly contaminated. The highest *CF* was found for Pb in sample 11, with a value of 157. Extremely high *CF* were also found for Ni in sample 14 (70.2), Cd in sample 8 (58.7), and As in sample 8 (38.9).

Table 3. Contamination factors (*CF*) of selected elements for each sampling site.

No	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
1	0.29	0.67	0.54	0.92	2.75	6.42	3.03	1.38
2	0.92	0.92	2.31	2.55	4.77	16.9	2.93	2.35
3	1.60	43.9	1.76	0.89	4.11	3.99	1.09	1.40
4	0.38	3.13	1.17	1.48	2.35	3.89	3.06	1.65
5	1.24	1.17	2.80	2.72	2.57	10.6	6.49	2.35
6	1.17	0.67	0.78	0.76	1.27	1.66	0.88	1.34
7	1.00	8.53	1.55	1.30	2.06	3.79	26.7	5.67
8	38.9	58.7	1.93	1.74	5.40	6.62	54.7	6.88
9	0.73	0.64	0.80	1.38	2.77	4.68	7.94	3.26
10	1.16	6.20	2.23	3.39	2.74	15.4	0.67	1.89
11	4.57	6.60	1.83	1.99	6.83	5.58	157	21.5
12	0.83	0.99	0.68	1.58	2.45	3.36	4.37	5.33
13	1.52	5.33	1.79	1.66	2.19	4.90	16.4	2.83

14	0.76	5.11	9.18	18.32	2.98	70.2	30.5	5.21
15	1.53	1.51	3.91	3.84	3.15	14.3	11.0	3.04
16	1.55	2.37	1.81	2.06	2.09	4.95	12.11	3.04

The contamination degree values are given in Table 4. All samples fell within the *Cd* interval values for considerable or very high contamination degree. The most extreme *Cd* values were observed for samples 11 (206), 8 (175), and 14 (142). As can be seen in Table 4, only sample 6 showed a low modified degree of contamination (*mCd*); then, there were samples with moderate, high, and very high degrees of contamination. Samples 8, 11, and 14 were extremely contaminated, with *mCd*, 21.9, 25.7, and 17.8 respectively. Table 4 also shows that there was no sample with a *PLI* less than 1, which indicated that the whole area of the region of Mitrovica is polluted with potentially toxic elements. The most polluted site was revealed to be location 8, with *PLI* 10.0, followed by 14, with *PLI* 8.26, and 11, with *PLI* 7.83.

Table 4. Degree of contamination (*Cd*), modified degree of contamination (*mCd*), and pollution load index (*PLI*) for each sampling site.

No	<i>Cd</i>	<i>mCd</i>	<i>PLI</i>
1	16.0	2.00	1.28
2	33.6	4.21	2.69
3	58.8	7.35	2.69
4	17.1	2.14	1.77
5	29.9	3.74	2.87
6	8.54	1.07	1.02
7	50.6	6.33	3.46
8	175	21.9	10.0
9	22.2	2.78	1.91
10	33.7	4.21	2.71
11	206	25.7	7.83
12	19.6	2.45	1.90
13	36.7	4.58	3.24
14	142	17.8	8.26
15	42.3	5.28	3.89
16	30.0	3.75	2.91

According to the *Igeo* classification (Table 5), only samples 11 and 8 appeared to be extremely contaminated with Pb. Samples 14 and 8 were extremely contaminated with Ni and Cd, respectively (Table 5). Sample 8 was strongly contaminated with As. Co, Cd, and As were the least abundant contaminants, followed by Cr and Zn, whereas Ni and Pb had the highest *Igeo* values.

Table 5. Geoaccumulation index (*Igeo*) of selected elements for each sampling site.

No	<i>Igeo</i> (As)	<i>Igeo</i> (Cd)	<i>Igeo</i> (Co)	<i>Igeo</i> (Cr)	<i>Igeo</i> (Cu)	<i>Igeo</i> (Ni)	<i>Igeo</i> (Pb)	<i>Igeo</i> (Zn)
1	-2.388	-1.170	-1.47	-0.70	0.88	2.10	1.02	-0.12
2	-0.711	-0.705	0.62	0.76	1.67	3.49	0.97	0.65
3	0.091	4.872	0.23	-0.75	1.45	1.41	-0.46	-0.10
4	-1.991	1.063	-0.36	-0.02	0.65	1.37	1.03	0.14
5	-0.274	-0.363	0.90	0.86	0.78	2.81	2.11	0.65
6	-0.359	-1.170	-0.93	-0.98	-0.24	0.15	-0.77	-0.16
7	-0.589	2.508	0.05	-0.20	0.46	1.34	4.16	1.92
8	4.697	5.290	0.36	0.21	1.85	2.14	5.19	2.20
9	-1.032	-1.229	-0.90	-0.12	0.88	1.64	2.40	1.12

10	-0.367	2.047	0.57	1.18	0.87	3.36	-1.16	0.34
11	1.608	2.138	0.29	0.41	2.19	1.89	6.71	3.84
12	-0.858	-0.595	-1.13	0.08	0.71	1.16	1.54	1.83
13	0.017	1.830	0.26	0.15	0.55	1.71	3.45	0.92
14	-0.979	1.769	2.61	3.61	0.99	5.55	4.34	1.80
15	0.028	0.013	1.38	1.36	1.07	3.25	2.87	1.02
16	0.045	0.658	0.27	0.46	0.48	1.72	3.01	1.02

A hierarchical cluster analysis is presented in Figure 2. The dendrogram constructed by Ward’s method revealed six clusters. The first was associated with Ca, the second with Al and Fe, the third with K and Mg, the fourth with Na, the fifth with Zn, Mn, Pb, and the sixth with As, Cd, Co, Cu, Sr, Cr and Ni. Clusters of Ca, Al and Fe, and K and Mg, are not presented in Figure 2, as the aforementioned very high values obscured the data. Clusters 1, 2, 3, 5 and 6 were mostly related to the geochemical composition of the soil [14]. Cluster 5 appeared to be due to the anthropogenic activities, i.e., mainly from the lead smelting sites in Zvečan and Mitrovica (samples 9, 11 and 13). Although elements in cluster 6 may have been of geogenic origin, the concentrations of these elements and the pollution indices indicated that some sites were also polluted with As, Cd, Co, Cr, Ni, and Cu. The increased concentrations of these elements also originated from mineral processing at the aforementioned lead and zinc smelting sites [14,48].

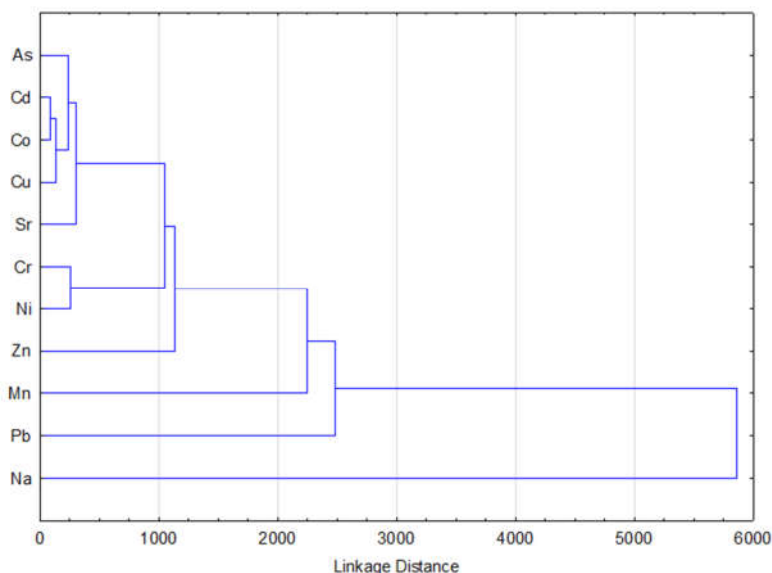


Figure 2. Hierarchical cluster dendrogram for elements in soil.

3.2. Honey

Multifloral honey samples were collected at the same locations as the soil samples, and after analysis, the maximum concentrations in mg/kg for selected elements were as follows (Table 6): Cu (2.98) > Pb (2.10) > Zn (1.90) > Cr (0.84) > Ni (0.22) > As (0.12) > Cd (0.04) > Co (0.03), and median values: Cu (1.33) > Zn (0.73) > Pb (0.42) > Ni (0.13) > Cr (0.1) > As (0.04) > Cd (0.02) > Co (0.01). Samples from seven sampling locations showed Cu concentrations between 1.52–2.98 mg/kg; at the other sites, these values were 1.24 mg/kg or lower. A spike in the lead concentration was observed at site 11; five other locations fell within the range of 0.55–1.14 mg/kg, and the concentrations of Cu in the rest of the samples were under 0.5 mg/kg. Samples 6, 7, 8, 10, and 16, had concentrations of Zn between 1.04–1.9 mg/kg, while in the rest of them, it was below 1 mg/kg. Cr spikes were identified in samples 4, 6, 9, 11, with concentrations between 0.37–0.84 mg/kg; at point 3, it was 0.2

mg/kg, and in all other samples, it was 0.1 mg/kg. The highest concentration of As was measured in the sample from location 4, whereas the rest of the concentrations ranged between 0.02–0.06 mg/kg. Most of the Cd concentrations were between 0.01–0.044 mg/kg, while most of the Co concentrations were around 0.01 mg/kg.

The most abundant of the eight selected potentially toxic elements in honey was Cu, with a median of 1.33 mg/kg and a maximum concentration of 2.98 mg/kg. A comparison among three Balkan countries is given below (Table 6). The median for Cu was higher than that measured in honey from the whole territory of North Macedonia, which was 0.69 mg/kg, while the maximum concentration, i.e., 2.98 mg/kg, was lower compared to that measured in North Macedonia, i.e., 5.9 mg/kg [49]. However, the mean concentration of Cu (1.57 mg/kg) was higher than those found in Montenegro [50] and Serbia [51]. Lead mean concentration (0.54 mg/kg) was higher than that found in Serbia (0.0064 mg/kg) [51] and in honey from some locations in Montenegro [50] (with a maximum mean of 0.21 mg/kg). The median value for zinc (0.73 mg/kg) was lower than that of North Macedonia (2.3 mg/kg) [49], whereas the mean concentration was lower than in honey samples from the countries mentioned. The Cr mean value was higher than in Serbia (0.0053 mg/kg) and lower than in some areas in Montenegro. The Ni mean (0.14 mg/kg) was close to that in Serbia (0.129 mg/kg). The As mean concentration in honey from the Mitrovica region was 0.04 mg/kg, i.e., higher than in Serbia. Cd was present with a median of 0.02 mg/kg, which was higher than that in North Macedonia (0.0031 mg/kg)

Table 6. Basic statistics of elements concentration in honey (in mg/kg) in Balkan countries.

	Kosovo, 2019 (Present Work)				North Macedonia, 2007 [49]			Montenegro, 2020 [50]		Serbia, 2010 [51]	
	Mean	Median	Range	STD	Mean	Median	Range	Mean	Range	Mean	Range
Al	2.59	1.99	0.49–9.10	2.09	-	-	-	-	-	-	-
As	0.04	0.04	0.02–0.12	0.02	-	-	-	-	-	0.00168	0.001–0.0054
Ba	0.09	0.07	0.01–0.20	0.06	-	-	-	0.29	ND–1.44	-	-
Ca	19.06	15.66	8.84–59.07	12.04	51	41	4.1–170	93.25	48.88–152	107.8	17.47–173.4
Cd	0.02	0.02	0.01–0.04	0.01	0.010	0.0031	0.001–0.27	0.02	ND–0.08	0.00265	0.001–0.0064
Co	0.01	0.01	ND–0.03	0.007	-	-	-	-	-	0.0155	0.004–0.078
Cr	0.23	0.10	0.10–0.84	0.24	-	-	-	0.44	0.10–1.13	0.00528	0.002–0.0207
Cu	1.57	1.33	0.52–2.98	0.80	1.4	0.69	0.023–5.9	0.64	0.31–0.98	0.1939	0.06535–0.407
Fe	5.87	4.41	1.93–14.9	3.88	1.9	1.5	0.028–7.0	10.14	3.95–15.93	1.98	0.57–7.02
K	858	775	121–2398	594	1205	1021	169–3323	1617.92	713–2589.33	943.9	334.1–2263
Mg	15.6	14.4	3.22–33.5	8.92	30	15	4.4–182	50.50	29.52–76.33	28.71	6.07–48.79
Mn	1.36	1.04	0.15–4.47	1.24	7.2	1.1	0.16–82	-	-	0.78	0.16–4.94
Na	3.53	3.0	1.79–12.6	2.47	33	31	5.9–150	47.57	34.61–63.94	15.30	2.46–92.73
Ni	0.14	0.13	0.02–0.22	0.05	-	-	-	-	-	0.1296	0.0503–0.3875
P	39.2	33.4	17.7–79.9	17.4	-	-	-	-	-	-	-
Pb	0.54	0.42	0.05–2.10	0.5	-	-	-	0.05	ND–0.21	0.0064	0.002–0.0176
Sr	0.10	0.10	0.04–0.28	0.06	-	-	-	0.03	ND–0.12	-	-
Zn	0.80	0.73	0.18–1.90	0.53	3.3	2.3	0.31–15	-	49–2495	3.43	0.62–19.17

According to the Food and Agricultural Organisation and World Health Organisation (FAO/WHO) codex Alimentarius CXS 193–1995 [52], the maximum concentrations of As, Cd and Pb permitted in food, as recommended by the Codex Alimentarius Commission, are different for different foods (there are no national standards for potentially toxic elements in food, or honey and pollen particularly, in Kosovo). For As, the permitted maximum concentration in foods ranges from 0.1–0.5 mg/kg; for Cd, the permitted concentration range is 0.003–2 mg/kg; and for Pb, it is 0.03–0.4 mg/kg. Except for the Pb median concentration (0.42 mg/kg), which is only a little higher than the maximum permitted by the FAO/WHO recommendation (0.4 mg/kg), As and Cd medians were quite lower than the maximum concentrations recommended by FAO/WHO for these metals. However, the Pb concentrations in many sampling sites exceeded the maximum recommended value of 0.4 mg/kg, as in the following: location No. 1 (0.47), 6 (1.14), 7 (0.65), 8 (0.7), 10 (0.78), 11 (2.1), 12 (0.55) and 16 (0.46).

A hierarchical clustering analysis is presented in Figure 3, in which four clusters can be identified. Potassium stands out among all elements and forms the first cluster (not presented in dendrogram). It was found to be the most abundant element in honey with a median of concentration 775 mg/kg, followed by P (33.42 mg/kg); the origin of these elements is natural, even though fertilizers may have contributed to such high concentrations. Ca (15.7 mg/kg) and Mg (14.4 mg/kg) fall in the cluster two. The third cluster is made up of Na, Mn, Cu, and Al, while the fourth contains Zn, Pb, Cr, Sr, Ni, Cd, and As. Cluster three is probably of geogenic origin; these elements are absorbed by the root systems of plants over which the bees have been foraging, although some atmospheric provenance is also possible in the form of windblown dust. The fourth cluster is mostly anthropogenic. The highest concentrations of Cu, Zn, Pb, Cr, Ni, were mostly observed in samples around the cities of Mitrovica and Zvečan, where lead and zinc smelting sites are located, indicating obvious anthropogenic origin. Moreover, Al, As, Cd, (although not all in the same cluster) tended to be more concentrated in honey samples 7 to 13, which were closer to industrial ore processing facilities around the city of Mitrovica.

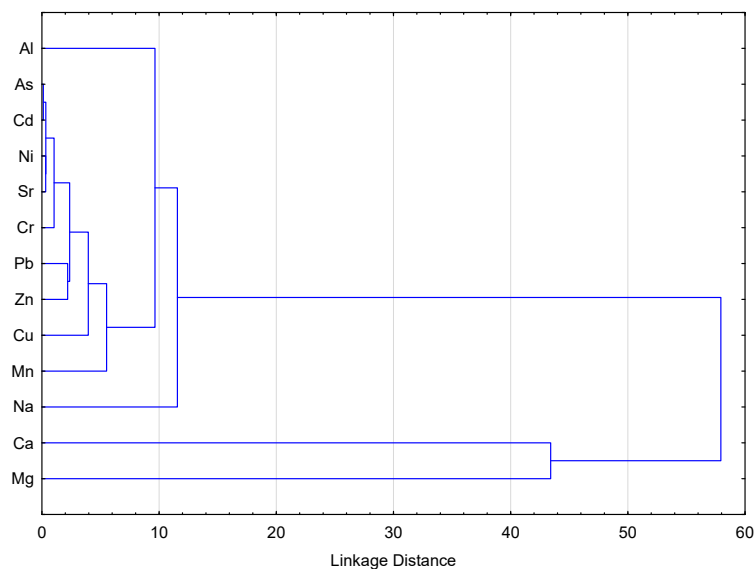


Figure 3. Hierarchical cluster dendrogram for elements in honey.

3.3. Pollen

The basic statistics for elements are presented in Table 7. The maximum concentrations of potentially toxic elements in honey bee pollen were in the following order: Zn (31.7) > Cu (7.65) > Ni (3.16) > Pb (1.69) > Cr (0.28) > Co (0.23) > Cd (0.15) > As (0.02), and the medians: Zn (26.5) > Cu (6.63) > Ni (2.0) > Cr (0.28) > Pb (0.2) > Co (0.12) > Cd (0.02) > As (0.01). Zinc was found to be the most abundant from among the selected potentially toxic elements in pollen, and was quite evenly distributed. Except for sample 3, in which the concentration of Zn was 16.6 mg/kg, all other samples had concentration ranges of 23.7–31.7 mg/kg. The distribution of copper was also quite homogeneous, with concentrations laying in the range of 5.66–7.65 mg/kg. The highest concentration of Pb was found in samples 4 (1.69 mg/kg) and 5 (0.91 mg/kg), whereas other samples contained 0.25 mg/kg or less. Cr was only detected in sample 3; in other samples, its concentration was too low to be quantified.

Minerals are permanent constituents of pollen, and elements such as K, Ca, P, Mg, Zn, Fe, Mn, Cu, Na and Cr, are frequently reported [53–55]. Some research in Serbia [53] and Turkey [54] revealed that the most abundant elements in pollen are K, P, Ca, and Mg;

see Table 7. In this study, the minimum and maximum concentrations of the same elements in mg/kg were 2902–4484 (K), 2503–4517 (P), 1018–1753 (Ca), and 393–762 (Mg). The mean concentrations in mg/kg of Zn (26.01), Cu (6.6), and Cr (0.28) were lower than those found in Turkey, i.e., Zn (29.15), Cu (10.4), and Cr (0.79), whereas mean Ni (2.11) in the Mitrovica region was higher than that in Turkey (0.51) and Serbia (0.76). The mean concentrations found in Mitrovica for Pb were higher than those in Turkey, whereas Zn had a higher mean than in Turkey. The maximum concentrations of Pb, Zn, and Cu in Jordan exceeded those in Mitrovica, whereas the maximum concentration of Ni was higher in the Mitrovica region. According to FAO/WHO codex Alimentarius CXS 193–1995 [52], the maximum concentration of As measured in the region of Mitrovica was under the minimum concentration permitted in some foods, i.e., 0.01 mg/kg. Cd and Pb exceeded the minimum concentrations set for some foods, i.e., 0.03 mg/kg for Pb and 0.003 mg/kg for Cd, but were lower than their permitted maximum of 2 mg/kg and 0.4 mg/kg respectively.

Table 7. Basic statistics of element concentrations in pollen (in mg/kg) in different countries.

	Kosovo, 2019 (Present Work) <i>n</i> = 9				Turkey, 2017 [54] <i>n</i> = 24		Serbia, 2011 [53] <i>n</i> = 25	Jordan, 2017 [55] <i>n</i> = 22
	Mean	Median	Range	STD	Mean	Range	Mean	Range
Al	33.2	31.7	8.96–57.7	16.2	-	-	38.6	-
As	0.01	0.01	ND-0.02	0.008	0.391	0.006–1.035	-	<0.02
Ba	4.66	4.72	3.47–6.25	1.12	-	-	1.22	-
Ca	1234	1194	1018–1753	215	862.435	491.85–1472.10	1425	-
Cd	0.05	0.02	0.02–0.15	0.05	0.069	0.006–1.035	0.067	<0.005
Co	0.13	0.12	0.06–0.23	0.05	-	-	0.047	-
Cr	0.28	0.28	0.28	-	0.793	0.124–1.595	0.26	-
Cu	6.61	6.63	5.66–7.65	0.59	10.418	3.728–14.994	7.8	0.032–11.388
Fe	59.0	59.4	22.0–94.3	22.5	203.165	30.719–725.36	70.1	-
K	3891	4026	2902–4484	428	1945.87	992.107–2894.15	3391	-
Mg	577	578	393–762	120	669.7	271.1–1278.3	749	641.38–1575.18
Mn	13.2	12.8	8.83–18.7	3.10	29.33	8.15–201.04	21.33	-
Na	37.0	37.6	21.3–45.3	8.59	-	-	21.6	-
Ni	2.11	2.00	0.98–3.16	0.82	0.51	0.02–1.76	0.76	<0.01–2.839
P	3633	3780	2503–4517	607	2659.7	795.9–5247	-	-
Pb	0.43	0.20	0.14–1.69	0.53	0.193	ND-0.479	-	0.03–2.567
Sr	3.09	3.27	1.99–4.50	0.97	-	-	1.38	-
Zn	26.0	26.5	16.6–31.7	4.53	29.15	14.83–39.08	23.7	25.24–77.022

A cluster analysis with Ward's method revealed three distinct groups of elements in pollen (Figure 4). The first group was made up of K and P (not shown in the cluster), the second comprised Ca and Mg, and the largest group was constituted of Mn, Cu, Sr, Ni, Pb, Cr, Cd, As, Zn, Na, Al. The first and second groups were of natural origin. Group three included elements which are not used during in industrial process in the area of investigation. However, Pb and particularly Zn are indicators of pollution because of mining and ore processing activities, as are elements which are associated with their ores. An important pathway for the pollution of pollen with anthropogenic elements can be atmospheric deposition, since pollen is exposed to open air and elements can be transported as fine dust onto flowers [32].

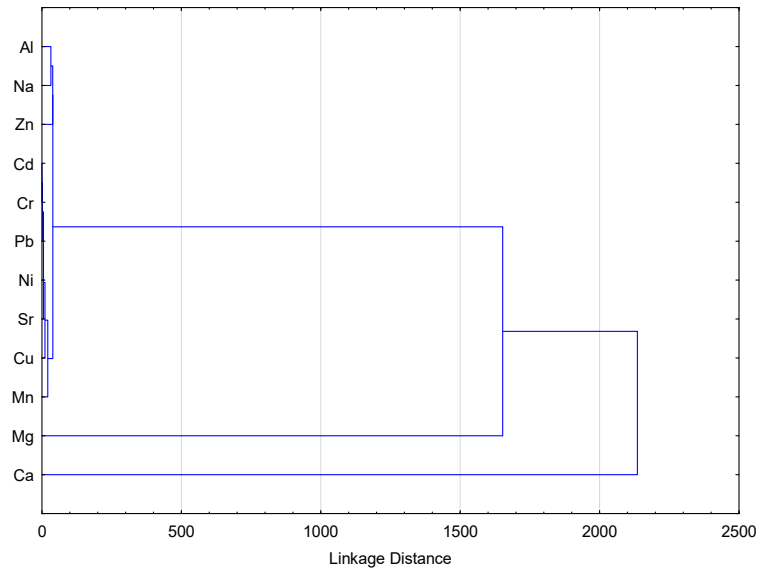


Figure 4. Hierarchical cluster dendrogram for elements in pollen.

3.4. Correlations between Three Types of Samples

According to the results shown in Figure 5, as expected, the highest values of all the potentially toxic elements were found in soil (vertical axes in the first two rows of the plots). Also, a higher concentration of a given metal in soil is not necessarily reflected in pollen or honey. For example, although Cu concentrations in soil were lower than those of Ni and Pb, in honey, they were higher. Also, if one element is found at higher concentrations in soil, it may be present at lower concentrations in honey. In Figure 5, the Pearson's coefficients show that there was no correlation for As for soil–honey, Co for soil–pollen, and Cd for soil–pollen. There were 11 weak correlations, six moderate, and only two strong correlations. The strongest correlation was that for Pb between soil and honey, with a value of 0.788, and for Ni in the pair honey–pollen, with a value of 0.728. Soil–pollen and honey–pollen were the pairs with the greatest number of significant correlations. Eight correlations were negative, despite the fact that in all cases, no correlation or positive correlation was to be expected. The weak and negative correlations between concentrations of heavy metals in soil, honey and pollen can be attributed to the complexity of honey and pollen collection by bees. The distribution of heavy metals in soil is quite heterogeneous, and there is a large variety of plants which can absorb different elements in different quantities through their root systems [56]. Honey, and particularly pollen, are effected very much by dust. Bees forage in places such as dumps, when they can take water or other materials which may be heavily polluted with heavy metals, leading to the contamination of honey and pollen which is otherwise situated in a not heavily polluted area.

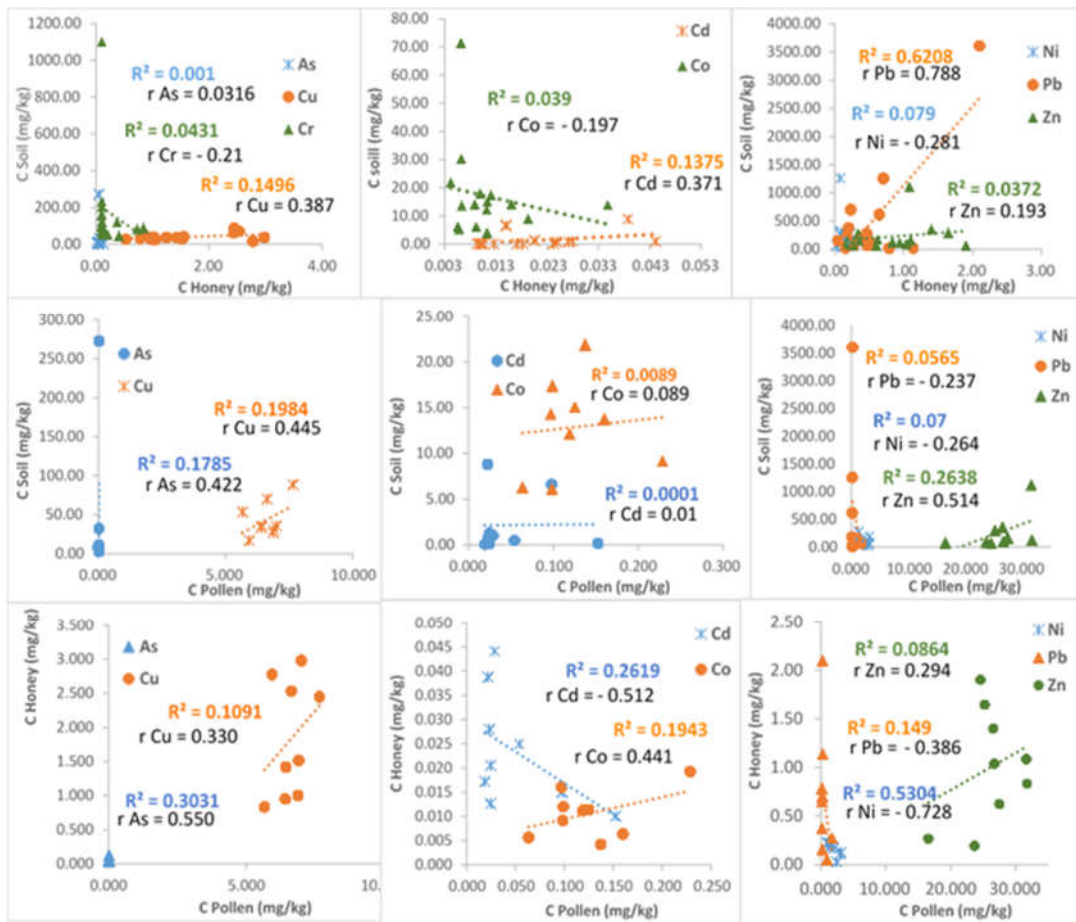


Figure 5. Pearson’s correlation coefficients of selected element concentrations among three sample types: soil, honey, and pollen.

4. Conclusions

An investigation into the concentrations of certain elements in soil, honey, and pollen was conducted in the region of Mitrovica, Kosovo. Extremely high concentrations of Pb, Zn, and Ni were found around the lead and zinc smelting sites in the towns of Mitrovica and Zvecan. As and Cr were also present in very high concentrations at locations close to an ore processing facility in Mitrovica. Pollution indices showed values indicating not polluted areas, moderately polluted areas, and extremely polluted ones, particularly with lead and zinc.

Cluster analyses revealed groups of elements related to sources of pollution, and also those that are usually expected to be of geogenic origin. It can be said that the soil in the region of Mitrovica, mostly around the industrial facilities, is highly polluted with potentially toxic elements. In honey and pollen, lead concentrations were concerning, and zinc was particularly abundant in pollen. The correlations between types of samples for each selected potentially toxic element were mostly weak and moderate. There were, however, important correlations indicating some pollution transfer from one environmental compartment to another. Also, since this is the first research on honey and pollen in the entire region of Mitrovica, more research should be conducted in order to more thoroughly evaluate the contamination situation of these two natural products. The lead/zinc smelting sites in Mitrovica have not been in operation since 2000; however, the ore concentration process should be improved to reduce dust emissions. Clearly, a strong source of pollution are tailings dumps, as fine particles are transported from them toward the surround-

ing environment. To prevent the spread of pollution, such should be covered with unpolluted soil or concrete. Another possibility is to transport the tailings into the cavities created in more remote areas during gravel excavation, and then to cover them with soil.

Author Contributions: Conceptualization, M.P. and T.S.; methodology, M.P. and T.S.; software, M.K.M.; validation, M.P. and T.S.; formal analysis, T.S., G.K., M.P. and K.T.; investigation, G.K.; resources, M.P., T.S.; writing—original draft preparation, G.K. and F.S.; writing—review and editing, M.P., F.S., T.S. and M.K.M.; visualization, F.S. and M.K.M.; supervision, M.P., T.S.; project administration, M.P.; funding acquisition, G.K. and M.P. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Acknowledgments: We thank the Ministry of Agriculture Forestry and Rural Development of Republic of Kosovo, and Professor Ekrem Gjokaj for their support in collecting samples and collaboration during this project.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

- Rico, D.; Martín-González, A.; Díaz, S.; De Lucas, M.P.; Gutiérrez, J.-C. Heavy metals generate reactive oxygen species in terrestrial and aquatic ciliated protozoa. *Comp. Biochem. Physiol. Part C Toxicol. Pharmacol.* **2009**, *149*, 90–96, doi:10.1016/j.cbpc.2008.07.016.
- Madoni, P.; Romeo, M.G. Acute toxicity of heavy metals towards freshwater ciliated protists. *Environ. Pollut.* **2006**, *141*, 1–7, doi:10.1016/j.envpol.2005.08.025.
- Gallego, A.; Martín-González, A.; Ortega, R.; Gutiérrez, J.C. Flow cytometry assessment of cytotoxicity and reactive oxygen species generation by single and binary mixtures of cadmium, zinc and copper on populations of the ciliated protozoan *Tetrahymena thermophila*. *Chemosphere* **2007**, *68*, 647–661, doi:10.1016/j.chemosphere.2007.02.031.
- Singh, S.; Parihar, P.; Singh, R.; Singh, V.P.; Prasad, S.M. Heavy Metal Tolerance in Plants: Role of Transcriptomics, Proteomics, Metabolomics, and Ionomics. *Front. Plant Sci.* **2016**, *6*, 1143, doi:10.3389/fpls.2015.01143.
- Yadav, S.K. Heavy metals toxicity in plants: An overview on the role of glutathione and phytochelatin in heavy metal stress tolerance of plants. *S. Afr. J. Bot.* **2010**, *76*, 167–179, doi:10.1016/j.sajb.2009.10.007.
- Assche, F.; Clijsters, H. Effects of metals on enzyme activity in plants. *Plant Cell Environ.* **1990**, *13*, 195–206, doi:10.1111/j.1365-3040.1990.tb01304.x.
- Küpper, H.; Andresen, E. Mechanisms of metal toxicity in plants. *Metallomics* **2016**, *8*, 269–285, doi:10.1039/c5mt00244c.
- Clemens, S. Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants. *Biochimie* **2006**, *88*, 1707–1719, doi:10.1016/j.biochi.2006.07.003.
- Jan, A.T.; Azam, M.; Siddiqui, K.; Ali, A.; Choi, I.; Haq, Q.M.R. Heavy Metals and Human Health: Mechanistic Insight into Toxicity and Counter Defense System of Antioxidants. *Int. J. Mol. Sci.* **2015**, *16*, 29592–29630, doi:10.3390/ijms161226183.
- Yi, Y.; Yang, Z.; Zhang, S. Ecological risk assessment of heavy metals in sediment and human health risk assessment of heavy metals in fishes in the middle and lower reaches of the Yangtze River basin. *Environ. Pollut.* **2011**, *159*, 2575–2585, doi:10.1016/j.envpol.2011.06.011.
- Mishra, K.P.; Singh, V.K.; Rani, R.; Yadav, V.S.; Chandran, V.; Srivastava, S.P.; Seth, P.K. Effect of lead exposure on the immune response of some occupationally exposed individuals. *Toxicology* **2003**, *188*, 251–259, doi:10.1016/s0300-483x(03)00091-x.
- Abdul, K.S.M.; Jayasinghe, S.S.; Chandana, E.P.; Jayasumana, C.; De Silva, P.M.C. Arsenic and human health effects: A review. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* **2015**, *40*, 828–846, doi:10.1016/j.etap.2015.09.016.
- Motuzova, G.; Minkina, T.; Karpova, E.; Barsova, N.; Mandzhieva, S. Soil contamination with heavy metals as a potential and real risk to the environment. *J. Geochem. Explor.* **2014**, *144*, 241–246, doi:10.1016/j.gexplo.2014.01.026.
- Šajn, R.; Aliu, M.; Stafilov, T.; Aljagić, J. Heavy metal contamination of topsoil around a lead and zinc smelter in Kosovska Mitrovica/Mitrovicë, Kosovo/Kosovë. *J. Geochem. Explor.* **2013**, *134*, 1–16, doi:10.1016/j.gexplo.2013.06.018.
- Stafilov, T.; Šajn, R.; Pančevski, Z.; Boev, B.; Frontasyeva, M.V.; Strelkova, L.P. Heavy metal contamination of topsoils around a lead and zinc smelter in the Republic of Macedonia. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *175*, 896–914, doi:10.1016/j.jhazmat.2009.10.094.
- Kerolli-Mustafa, M.; Fajković, H.; Rončević, S.; Ćurković, L. Assessment of metal risks from different depths of jarosite tailing waste of Trepča Zinc Industry, Kosovo based on BCR procedure. *J. Geochem. Explor.* **2015**, *148*, 161–168, doi:10.1016/j.gexplo.2014.09.001.
- Wu, Q.; Leung, J.Y.; Geng, X.; Chen, S.; Huang, X.; Li, H.; Huang, Z.; Zhu, L.; Chen, J.; Lu, Y. Heavy metal contamination of soil and water in the vicinity of an abandoned e-waste recycling site: Implications for dissemination of heavy metals. *Sci. Total Environ.* **2015**, *506–507*, 217–225, doi:10.1016/j.scitotenv.2014.10.121.

18. Ahmad, J.U.; Goni, A. Heavy metal contamination in water, soil, and vegetables of the industrial areas in Dhaka, Bangladesh. *Environ. Monit. Assess.* **2010**, *166*, 347–357, doi:10.1007/s10661-009-1006-6.
19. Ferati, F.; Kerolli-Mustafa, M.; Kraja-Ylli, A. Assessment of heavy metal contamination in water and sediments of Trepça and Sitnica rivers, Kosovo, using pollution indicators and multivariate cluster analysis. *Environ. Monit. Assess.* **2015**, *187*, 1–15, doi:10.1007/s10661-015-4524-4.
20. Dziubanek, G.; Piekut, A.; Rusin, M.; Baranowska, R.; Hajok, I. Contamination of food crops grown on soils with elevated heavy metals content. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2015**, *118*, 183–189, doi:10.1016/j.ecoenv.2015.04.032.
21. Ali, M.H.; Al-Qahtani, K.M. Assessment of some heavy metals in vegetables, cereals and fruits in Saudi Arabian markets. *Egypt. J. Aquat. Res.* **2012**, *38*, 31–37, doi:10.1016/j.ejar.2012.08.002.
22. Cuadrado, C.; Kumpulainen, J.; Carbajal, A.; Moreiras, O. Cereals Contribution to the Total Dietary Intake of Heavy Metals in Madrid, Spain. *J. Food Compos. Anal.* **2000**, *13*, 495–503, doi:10.1006/jfca.2000.0937.
23. Sawidis, T.; Marnasidis, A.; Zachariadis, G.; Stratis, J. A study of air pollution with heavy metals in Thessaloniki city (Greece) using trees as biological indicators. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **1995**, *28*, 118–124, doi:10.1007/bf00213976.
24. Onder, S.; Dursun, S. Air borne heavy metal pollution of Cedrus libani (A. Rich.) in the city centre of Konya (Turkey). *Atmospheric Environ.* **2006**, *40*, 1122–1133, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.11.006.
25. Allajbeu, S.; Qarri, F.; Marku, E.; Bekteshi, L.; Ibro, V.; Frontasyeva, M.V.; Stafilov, T.; Lazo, P. Contamination scale of atmospheric deposition for assessing air quality in Albania evaluated from most toxic heavy metal and moss biomonitoring. *Air Qual. Atmos. Health* **2016**, *10*, 587–599, doi:10.1007/s11869-016-0453-9.
26. Spiteri, C.; Kalinski, V.; Rösler, W.; Hoffmann, V.; Appel, E.; Team, M. Magnetic screening of a pollution hotspot in the Lausitz area, Eastern Germany: Correlation analysis between magnetic proxies and heavy metal contamination in soils. *Environ. Earth Sci.* **2005**, *49*, 1, doi:10.1007/s00254-005-1271-9.
27. Duong, T.T.; Lee, B.-K. Determining contamination level of heavy metals in road dust from busy traffic areas with different characteristics. *J. Environ. Manag.* **2011**, *92*, 554–562, doi:10.1016/j.jenvman.2010.09.010.
28. Li, F.-R.; Kang, L.-F.; Gao, X.-Q.; Hua, W.; Yang, F.-W.; Hei, W.-L. Traffic-Related Heavy Metal Accumulation in Soils and Plants in Northwest China. *Soil Sediment Contam. Int. J.* **2007**, *16*, 473–484, doi:10.1080/15320380701490168.
29. Yue, Y.; Liu, Z.; Liu, Z.; Zhang, J.; Lu, M.; Zhou, J.; Qian, G. Rapid evaluation of leaching potential of heavy metals from municipal solid waste incineration fly ash. *J. Environ. Manag.* **2019**, *238*, 144–152, doi:10.1016/j.jenvman.2019.02.098.
30. Pacarizi, M.A.; Berisha, A.; Halili, J. Electrochemical assessment of the presence of some heavy metals in honey samples in the industrial region of mitrovica (Kosovo). *J. Environ. Prot. Ecol.* **2019**, *20*, 170–176.
31. Jones, K.C. Honey as an indicator of heavy metal contamination. *Water Air Soil Pollut.* **1987**, *33*, 179–189, doi:10.1007/bf00191386.
32. Kalbande, D.M.; Dhadse, S.N.; Chaudhari, P.R.; Wate, S.R. Biomonitoring of heavy metals by pollen in urban environment. *Environ. Monit. Assess.* **2007**, *138*, 233–238, doi:10.1007/s10661-007-9793-0.
33. Baltas, H.; Sirin, M.; Gökbayrak, E.; Özcelik, A.E. A case study on pollution and a human health risk assessment of heavy metals in agricultural soils around Sinop province, Turkey. *Chemosphere* **2020**, *241*, 125015, doi:10.1016/j.chemosphere.2019.125015.
34. Bogdanov, S.; Haldimann, M.; Luginbühl, W.; Gallmann, P. Minerals in honey: Environmental, geographical and botanical aspects. *J. Apic. Res.* **2007**, *46*, 269–275, doi:10.1080/00218839.2007.11101407.
35. Bilandžić, N.; Gačić, M.; Đokić, M.; Sedak, M.; Šipušić, Đurđica, I.; Končurat, A.; Gajger, I.T. Major and trace elements levels in multifloral and unifloral honeys in Croatia. *J. Food Compos. Anal.* **2014**, *33*, 132–138, doi:10.1016/j.jfca.2013.12.002.
36. Roman, A. Content of some trace elements in fresh honeybee pollen. *Polish J. Food Nutr. Sci.* **2007**, *57*, 475–478.
37. Organization for Security and Co-operation in Europe OSCE Mission in Kosovo. *Background Report Lead Contamination in Mitrovicë/Mitrovica Affecting the Roma Community February 2009*; OSCE: Mitrovicë/Mitrovica, Kosovo, 2009; pp. 1–9.
38. Özkan, E.Y. A new assessment of heavy metal contaminations in an eutrophicated bay (Inner Izmir Bay, Turkey). *Turkish J. Fish. Aquat. Sci.* **2012**, *12*, 135–147, doi:10.4194/1303-2712-v12_1_16.
39. Abraham, G.M.S.; Parker, R.J. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environ. Monit. Assess.* **2007**, *136*, 227–238, doi:10.1007/s10661-007-9678-2.
40. Tomlinson, D.L.; Wilson, J.G.; Harris, C.R.; Jeffrey, D.W. Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgol. Mar. Res.* **1980**, *33*, 566–575, doi:10.1007/bf02414780.
41. Müller, G. Index of geo-accumulation in sediments of the Rhine River. *Geol. J.* **1969**, *3*, 108–118.
42. Salminen, R.; Tarvainen, T.; Demetriades, A.; Duris, M.; Fordyce, F.M.; Gregorauskiene, V.; Kahelin, H.; Kivisilla, J.; Klaver, G.; Klein, H.; et al. *FOREGS Geochemical Mapping Field Manual*; 1998; Geological Survey of Finland (GTK): Espoo, Finland, Volume 22; ISBN 9516906931.
43. Hakanson, L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach. *Water Res.* **1980**, *14*, 975–1001, doi:10.1016/0043-1354(80)90143-8.
44. Shallari, S.; Schwartz, C.; Hasko, A.; Morel, J. Heavy metals in soils and plants of serpentine and industrial sites of Albania. *Sci. Total. Environ.* **1998**, *209*, 133–142, doi:10.1016/s0048-9697(98)80104-6.
45. Spahić, M.P.; Sakan, S.; Cvetković, Željko, Tančić, P.; Trifković, J.; Nikić, Z.; Manojlović, D. Assessment of contamination, environmental risk, and origin of heavy metals in soils surrounding industrial facilities in Vojvodina, Serbia. *Environ. Monit. Assess.* **2018**, *190*, 208, doi:10.1007/s10661-018-6583-9.

46. Stafilov, T.; Šajn, R. Spatial distribution and pollution assessment of heavy metals in soil from the Republic of North Macedonia. *J. Environ. Sci. Health Part A* **2019**, *54*, 1457–1474, doi:10.1080/10934529.2019.1656498.
47. Republic of Kosovo. *Udhëzim Administrativ Qrk Nr.11/2018 për Vlerat Kufitare të Emisioneve të Materieve Ndotëse të Tokë, Republika e Kosovës (Administrative Instruction of GRK No. 11/2018 on Limited Values of Emissions of Polluted Materials into Soil)*; Qeveria e Republikës së Kosovës: Prishtina, Kosovo, 2018.
48. Stafilov, T.; Aliu, M.; Sajn, R. Arsenic in Surface Soils Affected by Mining and Metallurgical Processing in K. Mitrovica Region, Kosovo. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2010**, *7*, 4050–4061, doi:10.3390/ijerph7114050.
49. Stankovska, E.; Stafilov, T.; Šajn, R. Monitoring of trace elements in honey from the Republic of Macedonia by atomic absorption spectrometry. *Environ. Monit. Assess.* **2007**, *142*, 117–126, doi:10.1007/s10661-007-9913-x.
50. Vukašinović-Pešić, V.; Blagojević, N.; Brašanac-Vukanović, S.; Savić, A.; Pešić, V. Using Chemometric Analyses for Tracing the Regional Origin of Multifloral Honeys of Montenegro. *Foods* **2020**, *9*, 210, doi:10.3390/foods9020210.
51. Spirić, D.; Ćirić, J.; Đorđević, V.; Nikolić, D.; Janković, S.; Nikolić, A.; Petrović, Z.; Katanić, N.; Teodorović, V. Toxic and essential element concentrations in different honey types. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2019**, *99*, 474–485, doi:10.1080/03067319.2019.1593972.
52. Garcés, S.B. Ideas previas y cambio conceptual. *Educ. Química* **2018**, *15*, 210, doi:10.22201/fq.18708404e.2004.3.66178.
53. Kostić, A. Ž.; Pešić, M.B.; Mosić, M.D.; Dojčinović, B.P.; Natić, M.M.; Trifković, J.Đ. Mineral content of bee pollen from Serbia / Sadržaj minerala u uzorcima pčelinjega peluda iz Srbije. *Arch. Ind. Hyg. Toxicol.* **2015**, *66*, 251–258, doi:10.1515/aiht-2015-66-2630.
54. Altunatmaz, S.S.; Tarhan, D.; Aksu, F.; Barutçu, U.B.; Or, M.E. Mineral element and heavy metal (cadmium, lead and arsenic) levels of bee pollen in Turkey. *Food Sci. Technol.* **2017**, *37*, 136–141, doi:10.1590/1678-457x.36016.
55. Aldgini, H.M.; Al-Abadi, A.A.; Abu-Nameh, E.S.; Alghazeer, R.O. Determination of metals as bio indicators in some selected bee pollen samples from Jordan. *Saudi J. Biol. Sci.* **2019**, *26*, 1418–1422, doi:10.1016/j.sjbs.2019.03.005.
56. Intawongse, M.; Dean, J.R. Uptake of heavy metals by vegetable plants grown on contaminated soil and their bioavailability in the human gastrointestinal tract. *Food Addit. Contam.* **2006**, *23*, 36–48, doi:10.1080/02652030500387554.



Article

Investigation of Concentration and Distribution of Elements in Three Environmental Compartments in the Region of Mitrovica, Kosovo: Soil, Honey and Bee Pollen

Granit Kastrati ¹, Musaj Paçarizi ^{2,*}, Flamur Sopaj ², Krste Tašev ³, Trajče Stafilov ⁴ and Mihone Kerolli Mustafa ⁵

¹ Faculty of Agribusiness, University of Peja “Haxhi Zeka”, Street, UÇK, 30000 Pejë, Kosovo; granit.kastrati@unhz.eu

² Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Prishtina, Mother Teresa 5, 10000 Prishtina, Kosovo; flamursopaj@gmail.com

³ State Phytosanitary Laboratory, Bul. Aleksandar Makedonski bb, 1000 Skopje, North Macedonia; tkrste@gmail.com

⁴ Institute of Chemistry, Faculty of Natural Sciences and Mathematics, Ss Cyril and Methodius University, Arhimedova 5, 1000 Skopje, North Macedonia; trajcest@pmf.ukim.mk

⁵ Department of Environmental Management, International Business College Mitrovica, Bislim Bajgora nn, 40000 Mitrovica, Kosovo; m.kerolli@ibcmirovica.eu

* Corresponding author: musaj.pacarizi@uni-pr.edu

Citation: Kastrati, G.; Paçarizi, M.; Sopaj, F.; Tašev, S.; Stafilov, T.; Kerolli Mustafa, M.K. Investigation of Elements Concentration and Distribution in Three Environmental Compartments; Soil, Honey, and Bee Pollen in the Region of Mitrovica, Kosovo. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2021**, *18*, 2269. <https://doi.org/10.3390/ijerph18052269>

Academic Editor: Paul B. Tchounwou

Received: 1 February 2021

Accepted: 21 February 2021

Published: 25 February 2021

Publisher’s Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: The abundances of selected elements in different environmental compartments, namely soil, honey, and bee pollen, was determined in this study. For that purpose, sixteen soil and honey samples, and nine pollen samples were taken in the region of Mitrovica, Kosovo. The concentration of elements was measured by ICP-AES and ICP-MS. Pollution level concentrations of Pb, Zn, As, and Cd were observed in soil. The level of soil pollution was estimated by calculating pollution indices. Pb was also observed at high concentrations in honey, as was Cd and Pb in pollen. Pearson’s correlation coefficients revealed mostly weak and moderate correlations of the concentrations of the eight selected elements among the soil, honey, and pollen samples. Several groups of elements with geogenic and anthropogenic origin were identified by hierarchical cluster analysis. The concentrations of selected heavy metals for soil and honey were compared to those in neighboring countries, and those for pollen with samples from Turkey, Serbia, and Jordan.

Keywords: Mitrovica; honey; pollen; soil; multivariate analysis; pollution; elements.

1. Introduction

It is common knowledge that chemical elements are found everywhere in nature, and that they are the building blocks of everything. Every chemical element has an irreplaceable role in nature and the function of its entities. However, under the influence of natural processes or human-driven ones, frequently, certain elements reach sites and concentrations whereby they can have adverse effects on living organisms. It has been shown that metals can induce toxic effects on microorganisms [1–3]. Some metals are essential to plants, playing a vital role in their development. However, the toxicity of certain elements, and even that of fundamental nutrients when they surpass certain concentrations, has been observed in various wild and agricultural plants [4–8].

Humans are also intensely exposed to potentially toxic elements because of industrial development. Several researchers have shown various disturbing effects of these elements on human health [9–12]. They are ingested with food and contaminated water. They can also be inhaled as dust and fine airborne particulate matter, as may be deduced from numerous reports on soil [13–17], water [17–19], food [20–22], and air pollution [23–25].

The subject of this investigation is the concentration of certain elements in soil, honey, and honey bee pollen, with a focus on selected, potentially toxic elements, in the Mitrovica region of Kosovo. The contamination of soils has been reported in many research cases [13–17,26]. Sources of contaminants are of varying nature, e.g., emissions from automobile engines [27,28], the metallurgic industry [14–16], the consumption of fossil fuels [29] and other urban processes. Metallic and other elements have been found as contaminants in honey [30,31] and honey bee pollen [32]. Elevated concentrations of potentially toxic elements in soils, as compared to background levels, are probably the most common indicators of pollution [14,15,33]. However, many other components have been considered for monitoring the presence of potentially toxic elements. Among these, honey and honey bee pollen have been put forward as bioindicators. Given that beehives remain in their location for long periods (there are also mobile beehive flocks), they accumulate nectar, water, and pollen from a wide area, i.e., up to 7 km², during foraging. Thus, with some hive flocks, very large areas can be naturally sampled with very good temporal and spatial representation. Although it has been shown that the mineral content of honey is strongly influenced by botanical factors [34], pollution can easily reach it due to anthropogenic activities [34,35]. Pollen is also considered as a bioindicator of pollution containing potentially toxic elements, as it can acquire them through the root systems of plants or through direct atmospheric deposition [32,36].

This study was conducted in the region of Mitrovica, Kosovo, which was expected to be polluted, as the area hosts mines, a lead/zinc smelter, and a battery production plant. In 2000, the lead/zinc smelter was put out of operation, when it was identified as source of significant air pollution [37]; however, previously emitted contamination remains. At present, only mining and ore concentration processes are still performed. The abundances of eighteen elements in soil, multifloral honey and multifloral honeybee pollen were evaluated in the region of Mitrovica; however, this research focuses on eight of them, namely: As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn. These elements were selected as they are widely reported as pollutants in the literature, and were expected to be present in the atmosphere of the studied area. An evaluation of the contamination of the area was performed through a statistical analysis of the acquired data. The concentrations of these potentially toxic elements were compared to values found for honey and pollen in articles published from neighboring countries, i.e., Albania, North Macedonia, Montenegro, and Serbia. In the case of pollen, concentrations were compared with those measured in countries such as Turkey, Serbia, and Jordan. Possible correlations regarding selected elements between the soil, honey, and pollen samples were also studied.

2. Materials and Methods

2.1. Study Area

The sampling area was the region of Mitrovica, which is located in the north of Kosovo, and is 2077 km² in size (Figure 1). The sampling locations were numbered as follows: 1 (Polac), 2 (Vajnik), 3 (Padalishtë), 4 (Klinë e epërme), 5 (Bukosh), 6 (Dumnicë), 7 (Frashër), 8 (Shupkofc), 9 (Mitrovicë), 10 (Kushtovë), 11 (Zveçan), 12 (Karaq), 13 (Zveçan), 14 (Kulla), 15 (Krushevle) and 16 (Leposaviç). The samples of soil and honey were collected from 16 locations spread as homogeneously as possible (Figure 1), and honey bee pollen samples were collected in 9 locations (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 and 11).

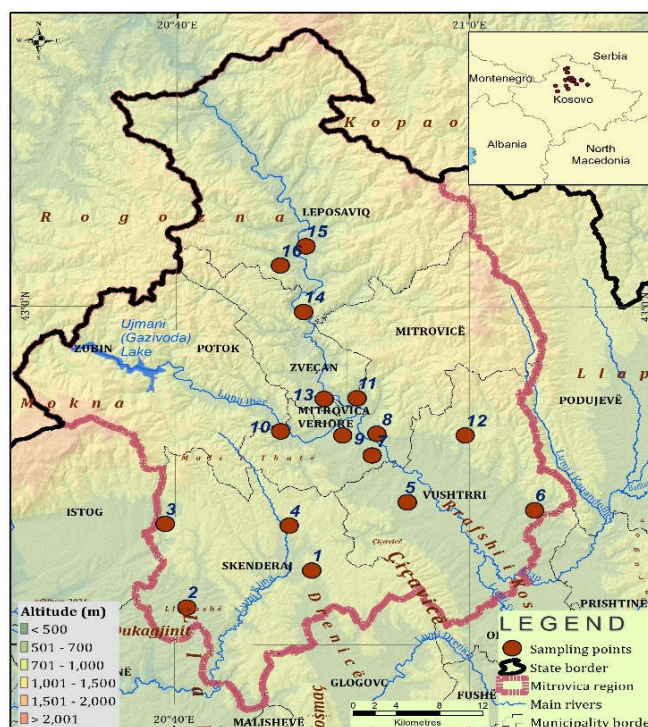


Figure 1. Map of the region of Mitrovica and sample site distribution.

2.2. Soil, Honey, Pollen Sampling

At each sampling point representing nonagricultural land, about 1 kg of 3 to 5 soil subsamples in a 50 × 50 m area were taken. The soil samples were put into plastic bags, brought in the laboratory for cleaning and homogenization, and then dried in an oven at 45°C for three days until constant dry mass was achieved. Once the soil was dried, it was ground; then, subsamples were mixed to obtain a more representative sample, and the obtained mixture was sieved through a 125 µm sieve for better digestion. The sieved soil was put in plastic containers and stored until further treatment. Honey samples were collected directly from beehives using a wooden spoon, and were stored in plastic containers. To collect pollen samples, a plastic grid equipped with a recipient was put at the entrance of each hive, so that the pollen could be combed off the bees into the recipient. Pollen was also stored in plastic containers.

2.3. Chemical Analysis

An amount of 0.25 g of each soil sample was put into a Teflon beaker, into which 5 mL 69% HNO₃ were added. The mixture was then heated until evaporation was complete. After cooling, 5 mL HF and 1.5 mL HClO₄ were added. Finally, after evaporation and cooling, 1.5 mL HCl and 3 mL distilled water was added into the sample. The solutions were then diluted to 25 mL in a volumetric plastic flask and sent for analysis.

Honey and pollen samples were digested in a microwave system; 0.5 g of honey or pollen was put in the Teflon tube, into which 7 mL HNO₃ (69% V/V, trace pure, Merck, Germany) and 2 mL H₂O₂ p.a. (30% V/V, Merck, Germany) were added, and a microwave digestion system (Analytic Jena TOPwave, Jena, Germany) was applied with the following program: 5 min up to 170°C, hold time of 10 min at 170°C, 1 min up to 200°C, hold time of 15 min at 200°C, 1 min down to 50°C, and hold time of 23 min at 50°C. The solutions obtained were then diluted to 25 mL in a volumetric flask and sent for analysis.

By the application of inductively coupled plasma–atomic emission spectrometry (ICP-AES, Varian, model 715ES, Palo Alto, CA, USA), the concentrations of the following

13 elements were determined: Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Sr and Zn. Inductively coupled plasma–mass spectrometry (ICP-MS, Plasma Quant ICP-MS, Analytic Jena, Jena, Germany) was applied for the analysis of As, Cd, Co, Ni and Pb. Standard solutions of the analyzed elements were prepared by dilution of 1000 mg/L solutions (11355-ICP multi Element Standard, Merck, Darmstadt, Germany).

Both certified reference materials (NIST-SRM 2711a, Montana II Soil, National Institute of Standards & Technologies, Gaithersburg, MD, USA) and spiked intralaboratory samples were analyzed at a combined frequency of 20% of the samples. The recovery for all of the analyzed elements ranges from 76.8% for Tl to 119% for Sb (for ICP-MS measurements) and from 87.5% for Na to 112% for P (for ICP-AES measurements).

2.4. Methods for Estimating Pollution Indicators

In order to assess the level of pollution, five indices were calculated: contamination factor (*CF*) [16], degree of contamination (*Cd*) [38], modified degree of contamination (*mCd*) [39], pollution load index (*PLI*) [39,40], and geo accumulation index (*Igeo*) [41].

The formula used to calculate the contamination factor (*CF*) of each metal in the soil samples was:

$$CF = C_{sample}^i / C_{reference}^i \quad (1)$$

where *CF* is the contamination factor for heavy metal; C_{sample} is the measured value of the heavy metal at 0–5 cm depth of soil; and $C_{reference}$ are the parameters for calculation concerning the background values, i.e., the European topsoil averages of potentially toxic elements [42]. According to Hakanson [43], *CF* values may be assigned as follows: $CF < 1$ —low contamination factor, $1 \leq CF < 3$ —moderate contamination factor, $3 \leq CF < 6$ —considerable contamination factor, and $CF \geq 6$ —very high contamination factor.

The degree of contamination (*Cd*) is defined as the sum of all contamination factors of the investigated elements:

$$Cd = \sum_{n=1}^{n=8} CF_i \quad (2)$$

The following classification proposed by Håkanson [43] was adopted to describe the extent of contamination for the analyzed elements: $Cd < 6$: low contamination degree, $6 \leq Cd < 12$: moderate contamination degree; $12 \leq Cd < 24$: considerable contamination degree; and $Cd \geq 24$: very high contamination degree.

To provide an overall average value for a range of pollutants, the Modified Degree of Contamination (*mCd*) was calculated using the generalized formula:

$$mCd = \frac{\sum_{i=1}^{n=8} CF_i}{n} \quad (3)$$

where *n* is the number of analyzed element and CF_i is the contamination factor. Abraham [39] proposed the following modified degree of contamination (*mCd*): $mCd < 1.5$ —nil to very low degree of contamination, $1.5 \leq mCd < 2$ —low degree of contamination, $2 \leq mCd < 4$ —moderate degree of contamination, $4 \leq mCd < 8$ —high degree of contamination, $8 \leq mCd < 16$ —very high degree of contamination, $16 \leq mCd < 32$ —extremely high degree of contamination, and $mCd \geq 32$ —ultra-high degree of contamination.

The *PLI* provides information about the abundance of the analyzed element in the environment. The *PLI* of a single site is the *n* root of *n* number, multiplied with the contamination factor (*CF*) values:

$$PLI = (CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \times \dots \times CF_n)^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

where CF is the contamination factor and n is the number of metals. When PLI is greater than 1, it means that contamination exists, while if PLI is less than 1, there is no such contamination.

To assess the contamination impact of potentially toxic elements in the soil, a common approach, the geoaccumulation index (I_{geo}), was used to calculate the concentrations of elements relative to background or baseline concentrations. The method assesses the degree of metal contamination in terms of seven classes, based on the increasing numerical values of the index. This index is calculated as follows:

$$I_{geo} = \frac{\log_2 x C_n}{1.5 B_n} \quad (5)$$

where C_n is the concentration of the element in the enriched samples, and B_n is the average of European topsoil [42]. Müller proposed the following descriptive classes for increasing I_{geo} values [41]: $I_{geo} > 5$ —extremely contaminated, I_{geo} from 4 to 5—strongly to extremely contaminated, I_{geo} from 3 to 4—strongly contaminated, I_{geo} from 2 to 3—moderately to strongly contaminated, I_{geo} from 1 to 2—moderately contaminated, I_{geo} from 0 to 1—uncontaminated to moderately contaminated, and $I_{geo} \leq 0$ uncontaminated.

All of the pollution indices in this work were calculated only for the eight selected potentially toxic elements: As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn.

2.5. Statistical Analysis

Microsoft Excel and SPSS 12 software (StatSoft. Inc, TULSA, OK, USA) were used to perform statistical analyses. Cluster analysis was also used to investigate the similarities between element patterns from soil, honey, and pollen samples. Evaluations of similarity between groups of cluster analyses were based on the Ward's method [19].

3. Results and Discussions

3.1. Soil

Eighteen elements were evaluated in 16 soil samples collected throughout the region of Mitrovica at depths 0–5 cm and 20–30 cm. To show the concentration of these elements, basic statistical parameters such as mean, median, minimum and maximum concentration are presented in Tables 1 and 2. The maximum concentrations of eight potentially toxic elements at 0–5 cm depth in mg/kg were as follows: Pb (3610) > Ni (1263) > Zn (1116) > Cr (1099) > As (272) > Cu (88.8) > Co (71.6) > Cd (8.80). The median of concentrations over the whole sampling area for each element followed the order: Pb (166) > Zn (153) > Cr (102) > Ni (94.7) > Cu (35.7) > Co (14.0) > As (8.16) > Cd (0.41). A particularly high concentration of Pb was found in sample 11 (Mitrović–Zvečan), which is in accordance with the previous work [14]. Concentrations of over 500 mg/kg of Pb were found at sampling sites 7, 8, and 14, whereas in 10 samples, the concentrations of Pb were over 100 mg/kg. Arsenic concentration was relatively homogeneously distributed, except in sample 8, which showed a remarkably high value, i.e., 272 mg/kg. Spikes in concentrations were also observed for Ni and Cr in sample 14, and Zn in sample 11. The high concentrations of Ni and Cr in sample 14 may have been due to vehicle exhaust and wear of vehicle parts from a regional road which almost surrounds it, and also from lead/zinc smelting facilities. However, the geochemical composition of the soil may be the most important reason for the high Ni and Cr concentrations in this location, because high concentrations of these two metals were measured at depths of 20–30 cm. Concentrations over 50 mg/kg were measured for Cu in samples 2, 3, 8, and 11, whereas Co exceeded 50 mg/kg only at sampling point 14; in all other samples, its concentration was 40 mg/kg or less. The highest concentration for Cd was observed at sampling point 8 and 3, with concentrations of 8.8 and 6.6 mg/kg respectively; all other values were about 1 mg/kg or lower. Although the concentration of Cd was much lower than those of other metals, it stood out in comparison to its concentration in other locations, except for that at sampling point 8, which was the

highest. This increased concentration may have been a result of the dust transported by wind from a gravel excavation site which is located nearby, in the north.

The concentrations of the selected elements agree in general with those reported in a study by Šajin et al. [14]; however, some discrepancies may have arisen from the fact that the area covered in the present work was larger, and not limited to the area around the lead/zinc smelting site, where higher pollution would be expected. However, just as Šajin et al. [14] indicated, most of the high concentrations of selected potentially toxic elements were found around the lead/zinc smelting site, which is located just beside the city of Mitrovica. It is worth noting that the maximum lead concentration in this region significantly exceeds the maximum concentration allowed for some industrial sites in neighboring countries, namely Albania, Serbia, and North Macedonia [44–46]; see Table 1. Arsenic was also found in higher concentrations than in soils surrounding industrial facilities in Vojvodina, Serbia [45], and North Macedonia [46]. However this comparison is relatively accurate, because the dissolution method of soil samples in the aforementioned countries was not the same (aqua regia, and sequential extraction) as in this work (total dissolution).

Table 1. Basic statistics of element concentrations in surface soil, i.e., 0–5 cm (in mg/kg), in Balkan countries.

	Kosovo 2019 (Present Work); <i>n</i> = 16				North Macedonia, 2010 [46]; <i>n</i> = 344			Albania, 1998 [44]; <i>n</i> = 8	Serbia, 2010 [45]; <i>n</i> = 45		
	Mean	Median	Range	STD	Mean	Median	Range	Range	Mean	Median	Range
Al	22,608	19,331	8212–46,207	10,427	65,000	6600	900–11,000	-	20,399	20,417	10,444–31,386
As	25.4	8.16	2.01–272	66.2	15	10	1–720	-	6.55	6.52	1.09–21.4
Ba	251	247	157–449	87.0	500	430	6.0–2900	-	-	-	-
Ca	26,570	11,347	2344–14,6582	37,474	28,000	13,000	500–350,000	2100–28,000	28,078	4734	24,062–68,422
Cd	1.37	0.41	0.10–8.8	2.53	0.81	0.30	0.10–110	2.0–14	0.36	0.33	0.21–1.27
Co	17.1	14	4.23–71.6	16.0	18	17	0.50–150	130–476	10.8	9.97	5.31–24.1
Cr	175	102	45.7–1099	252	130	88	5.0–2700	91–3865	49.3	36.8	21.1–247
Cu	41	35.7	16.5–88.8	18.7	32	28	1.6–270	6.0–1107	28.0	22.8	13.6–94.4
Fe	24,936	23,287	14,693–45,381	8466	36,000	35,000	300–120,000	-	20,888	21,144	11,515–34,855
K	11,653	11,616	7619–15,812	2614	19,000	19,000	200–53,000	-	1531	1614	391–3013
Mg	7205	5451	2603–20,450	4850	13,000	9400	1200–130,000	10,400–25,300	18,201	13,805	6061–85,900
Mn	742	553	408–1983	407	1000	900	17–10,000	-	630	625	455–899
Na	1868	1998	472–3415	944	13000	12000	130–60,000	-	-	-	-
Ni	199	94.7	29.9–1263	296	78	46	2.1–2500	54–3579	51.6	39.9	23.5–230
P	752	627	524–1673	316	700	620	110–25,900	-	-	-	-
Pb	487	167	15.5–3610	897	95	32	1.2–10,000	80–172	21.6	18.6	6.42–67.7
Sr	87.9	60.9	31.4–2508	62.2	190	140	21–1400	-	-	-	-
Zn	224	153	69.6–1116	254	140	35	0.8–210	49–2495	65.9	51.3	33.4–192

On 28 August 2018, guidelines were approved by the government of Kosovo, i.e., decision No.13/62 [47]. According to these regulations, polluted soil is divided into three categories regarding metal pollution; A—clean, B—acceptable contamination, but further investigation is required, and C—high contamination and needs to be cleaned. The median concentrations of Pb, Zn, Ni, As, Cr measured in this investigation fell into category C; those of Cd and Ni were between A and B, and that of Cu corresponded with category A.

The highest concentrations of Pb and Zn, as well as other metals, were found around the lead/zinc smelting site and the tailing waste dump. This was expected, since ore processing emits fine particles which contain these elements. At sampling points 7, 8, 11, and 14, the concentration of lead corresponded to category C, whereas at sampling points 13, 15, and 16, it fell between category A and B. The rest of the sampling points corresponded to category A.

Zinc concentrations fell within category B at sample 8, and category C for sample 11. Higher concentrations of Cu were measured at sample points 2 and 3, and for Cd at sample point 3; those locations were the most distant from mineral processing facilities of lead/zinc in Zvečan and Mitrovica, and as such, they corresponded to the category A. Arsenic corresponded to category C only at sampling points 8 and 11, and to category A in

the remaining locations. In the case of Cr, all samples corresponded to category A, except 14, which was within category C. Most Co concentrations were within category A, except for those from sampling sites 14 and 15, which were between A and B.

Table 2. Basic statistics of element concentrations in the subsurface soil, i.e., 20–30 cm (in mg/kg).

	Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	Sr	Zn
Mean	22,889	9	286	30,100	1	19	197	35	25,890	12,059	6896	686	1889	219	617	252	100	190
Median	22,023	7	232	12,399	0.14	13	96	34	24,594	13,026	5315	553	1979	91	527	135	73	130
Min	9962	1	114	1288	0.1	3	50	15	15,354	6513	1763	384	227	22	309	5	27	47
Max	41,202	20	505	152,162	9	97	1429	57	55,976	16,572	24,626	1350	3783	1648	2040	1398	251	497
STD	10,329	5.18	120	41,431	2.29	23.2	344	11	9894	3007	5497	292	1133	403	435	362	71	143

In Table 2, the basic statistical parameters for elements in subsoil samples with a depth of 20–30 cm are shown. The maximum values of selected potentially toxic elements (in mg/kg) in increasing order were: Ni (1648) > Cr (1429) > Pb (1398) > Zn (497) > Cu (57) > As (20) > Co (13) > Cd (9). The median values are Pb (135) > Zn (130) > Cr (96) > Ni (91) > Cu (34) > Co (19) > As (7) > Cd (0.14). The concentration of Pb in soil at a depth of 20–30 cm was lower than at a depth of 0–5 cm. Its highest value, 1398 mg/kg, was measured at location 7, whereas at locations 11, 13, and 14, it was 631, 291, and 447 mg/kg, respectively. The rest of the values were under 200 mg/kg. Unlike at 0–5 cm depth, at 20–30 cm, the As concentration was far lower: in sample 8, its concentration was 6.43 mg/kg; in samples 7, 10, 11, and 16, it ranged between 10 and 20 mg/kg, whereas the rest of the samples had a concentration below 10 mg/kg. Ni and Cr were found at high concentrations at location 14 (at 0–5 cm depth). Zn was found in concentrations between 200–500 mg/kg at five locations in increasing order 7 > 12 > 8 > 11 > 14. Cu was more homogeneously distributed, with most of its concentrations being between 20–40 mg/kg. Its highest concentration was detected at sampling points 7 (57.2 mg/kg) and 2 (54.2 mg/kg). The highest concentration of Co was observed at sample location 14 (97.0 mg/kg); the other values were 35 mg/kg or less. For Cd, only at point 7 was it close to 9 mg/kg; elsewhere, concentrations were 3 mg/kg or below.

The *CF* values for each sampling point for the selected potentially toxic elements are given in Table 3. The *CF* values varied greatly among the samples, from those indicating low contamination, moderate contamination, and highly contaminated. The highest *CF* was found for Pb in sample 11, with a value of 157. Extremely high *CF* were also found for Ni in sample 14 (70.2), Cd in sample 8 (58.7), and As in sample 8 (38.9).

Table 3. Contamination factors (*CF*) of selected elements for each sampling site.

No	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
1	0.29	0.67	0.54	0.92	2.75	6.42	3.03	1.38
2	0.92	0.92	2.31	2.55	4.77	16.9	2.93	2.35
3	1.60	43.9	1.76	0.89	4.11	3.99	1.09	1.40
4	0.38	3.13	1.17	1.48	2.35	3.89	3.06	1.65
5	1.24	1.17	2.80	2.72	2.57	10.6	6.49	2.35
6	1.17	0.67	0.78	0.76	1.27	1.66	0.88	1.34
7	1.00	8.53	1.55	1.30	2.06	3.79	26.7	5.67
8	38.9	58.7	1.93	1.74	5.40	6.62	54.7	6.88
9	0.73	0.64	0.80	1.38	2.77	4.68	7.94	3.26
10	1.16	6.20	2.23	3.39	2.74	15.4	0.67	1.89
11	4.57	6.60	1.83	1.99	6.83	5.58	157	21.5
12	0.83	0.99	0.68	1.58	2.45	3.36	4.37	5.33
13	1.52	5.33	1.79	1.66	2.19	4.90	16.4	2.83

14	0.76	5.11	9.18	18.32	2.98	70.2	30.5	5.21
15	1.53	1.51	3.91	3.84	3.15	14.3	11.0	3.04
16	1.55	2.37	1.81	2.06	2.09	4.95	12.11	3.04

The contamination degree values are given in Table 4. All samples fell within the *Cd* interval values for considerable or very high contamination degree. The most extreme *Cd* values were observed for samples 11 (206), 8 (175), and 14 (142). As can be seen in Table 4, only sample 6 showed a low modified degree of contamination (*mCd*); then, there were samples with moderate, high, and very high degrees of contamination. Samples 8, 11, and 14 were extremely contaminated, with *mCd*, 21.9, 25.7, and 17.8 respectively. Table 4 also shows that there was no sample with a *PLI* less than 1, which indicated that the whole area of the region of Mitrovica is polluted with potentially toxic elements. The most polluted site was revealed to be location 8, with *PLI* 10.0, followed by 14, with *PLI* 8.26, and 11, with *PLI* 7.83.

Table 4. Degree of contamination (*Cd*), modified degree of contamination (*mCd*), and pollution load index (*PLI*) for each sampling site.

No	<i>Cd</i>	<i>mCd</i>	<i>PLI</i>
1	16.0	2.00	1.28
2	33.6	4.21	2.69
3	58.8	7.35	2.69
4	17.1	2.14	1.77
5	29.9	3.74	2.87
6	8.54	1.07	1.02
7	50.6	6.33	3.46
8	175	21.9	10.0
9	22.2	2.78	1.91
10	33.7	4.21	2.71
11	206	25.7	7.83
12	19.6	2.45	1.90
13	36.7	4.58	3.24
14	142	17.8	8.26
15	42.3	5.28	3.89
16	30.0	3.75	2.91

According to the *Igeo* classification (Table 5), only samples 11 and 8 appeared to be extremely contaminated with Pb. Samples 14 and 8 were extremely contaminated with Ni and Cd, respectively (Table 5). Sample 8 was strongly contaminated with As. Co, Cd, and As were the least abundant contaminants, followed by Cr and Zn, whereas Ni and Pb had the highest *Igeo* values.

Table 5. Geoaccumulation index (*Igeo*) of selected elements for each sampling site.

No	<i>Igeo</i> (As)	<i>Igeo</i> (Cd)	<i>Igeo</i> (Co)	<i>Igeo</i> (Cr)	<i>Igeo</i> (Cu)	<i>Igeo</i> (Ni)	<i>Igeo</i> (Pb)	<i>Igeo</i> (Zn)
1	-2.388	-1.170	-1.47	-0.70	0.88	2.10	1.02	-0.12
2	-0.711	-0.705	0.62	0.76	1.67	3.49	0.97	0.65
3	0.091	4.872	0.23	-0.75	1.45	1.41	-0.46	-0.10
4	-1.991	1.063	-0.36	-0.02	0.65	1.37	1.03	0.14
5	-0.274	-0.363	0.90	0.86	0.78	2.81	2.11	0.65
6	-0.359	-1.170	-0.93	-0.98	-0.24	0.15	-0.77	-0.16
7	-0.589	2.508	0.05	-0.20	0.46	1.34	4.16	1.92
8	4.697	5.290	0.36	0.21	1.85	2.14	5.19	2.20
9	-1.032	-1.229	-0.90	-0.12	0.88	1.64	2.40	1.12

10	-0.367	2.047	0.57	1.18	0.87	3.36	-1.16	0.34
11	1.608	2.138	0.29	0.41	2.19	1.89	6.71	3.84
12	-0.858	-0.595	-1.13	0.08	0.71	1.16	1.54	1.83
13	0.017	1.830	0.26	0.15	0.55	1.71	3.45	0.92
14	-0.979	1.769	2.61	3.61	0.99	5.55	4.34	1.80
15	0.028	0.013	1.38	1.36	1.07	3.25	2.87	1.02
16	0.045	0.658	0.27	0.46	0.48	1.72	3.01	1.02

A hierarchical cluster analysis is presented in Figure 2. The dendrogram constructed by Ward’s method revealed six clusters. The first was associated with Ca, the second with Al and Fe, the third with K and Mg, the fourth with Na, the fifth with Zn, Mn, Pb, and the sixth with As, Cd, Co, Cu, Sr, Cr and Ni. Clusters of Ca, Al and Fe, and K and Mg, are not presented in Figure 2, as the aforementioned very high values obscured the data. Clusters 1, 2, 3, 5 and 6 were mostly related to the geochemical composition of the soil [14]. Cluster 5 appeared to be due to the anthropogenic activities, i.e., mainly from the lead smelting sites in Zvečan and Mitrovica (samples 9, 11 and 13). Although elements in cluster 6 may have been of geogenic origin, the concentrations of these elements and the pollution indices indicated that some sites were also polluted with As, Cd, Co, Cr, Ni, and Cu. The increased concentrations of these elements also originated from mineral processing at the aforementioned lead and zinc smelting sites [14,48].

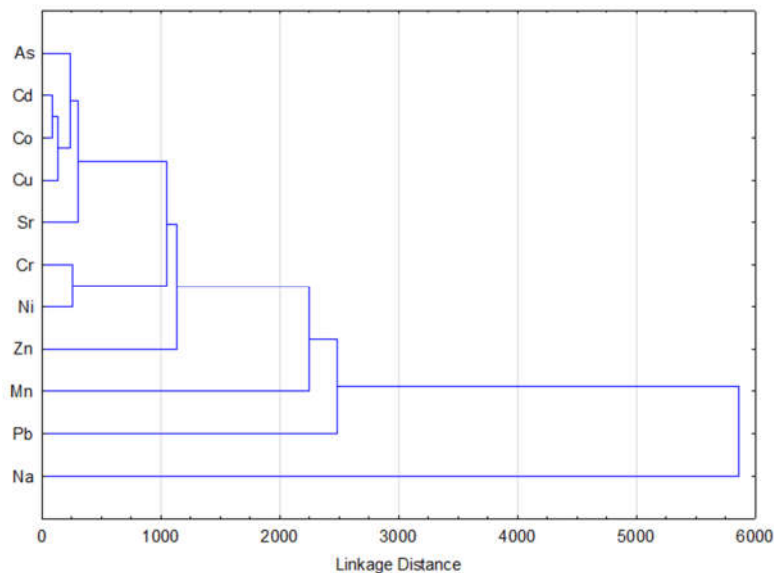


Figure 2. Hierarchical cluster dendrogram for elements in soil.

3.2. Honey

Multifloral honey samples were collected at the same locations as the soil samples, and after analysis, the maximum concentrations in mg/kg for selected elements were as follows (Table 6): Cu (2.98) > Pb (2.10) > Zn (1.90) > Cr (0.84) > Ni (0.22) > As (0.12) > Cd (0.04) > Co (0.03), and median values: Cu (1.33) > Zn (0.73) > Pb (0.42) > Ni (0.13) > Cr (0.1) > As (0.04) > Cd (0.02) > Co (0.01). Samples from seven sampling locations showed Cu concentrations between 1.52–2.98 mg/kg; at the other sites, these values were 1.24 mg/kg or lower. A spike in the lead concentration was observed at site 11; five other locations fell within the range of 0.55–1.14 mg/kg, and the concentrations of Cu in the rest of the samples were under 0.5 mg/kg. Samples 6, 7, 8, 10, and 16, had concentrations of Zn between 1.04–1.9 mg/kg, while in the rest of them, it was below 1 mg/kg. Cr spikes were identified in samples 4, 6, 9, 11, with concentrations between 0.37–0.84 mg/kg; at point 3, it was 0.2

mg/kg, and in all other samples, it was 0.1 mg/kg. The highest concentration of As was measured in the sample from location 4, whereas the rest of the concentrations ranged between 0.02–0.06 mg/kg. Most of the Cd concentrations were between 0.01–0.044 mg/kg, while most of the Co concentrations were around 0.01 mg/kg.

The most abundant of the eight selected potentially toxic elements in honey was Cu, with a median of 1.33 mg/kg and a maximum concentration of 2.98 mg/kg. A comparison among three Balkan countries is given below (Table 6). The median for Cu was higher than that measured in honey from the whole territory of North Macedonia, which was 0.69 mg/kg, while the maximum concentration, i.e., 2.98 mg/kg, was lower compared to that measured in North Macedonia, i.e., 5.9 mg/kg [49]. However, the mean concentration of Cu (1.57 mg/kg) was higher than those found in Montenegro [50] and Serbia [51]. Lead mean concentration (0.54 mg/kg) was higher than that found in Serbia (0.0064 mg/kg) [51] and in honey from some locations in Montenegro [50] (with a maximum mean of 0.21 mg/kg). The median value for zinc (0.73 mg/kg) was lower than that of North Macedonia (2.3 mg/kg) [49], whereas the mean concentration was lower than in honey samples from the countries mentioned. The Cr mean value was higher than in Serbia (0.0053 mg/kg) and lower than in some areas in Montenegro. The Ni mean (0.14 mg/kg) was close to that in Serbia (0.129 mg/kg). The As mean concentration in honey from the Mitrovica region was 0.04 mg/kg, i.e., higher than in Serbia. Cd was present with a median of 0.02 mg/kg, which was higher than that in North Macedonia (0.0031 mg/kg)

Table 6. Basic statistics of elements concentration in honey (in mg/kg) in Balkan countries.

	Kosovo, 2019 (Present Work)				North Macedonia, 2007 [49]			Montenegro, 2020 [50]		Serbia, 2010 [51]	
	Mean	Median	Range	STD	Mean	Median	Range	Mean	Range	Mean	Range
Al	2.59	1.99	0.49–9.10	2.09	-	-	-	-	-	-	-
As	0.04	0.04	0.02–0.12	0.02	-	-	-	-	-	0.00168	0.001–0.0054
Ba	0.09	0.07	0.01–0.20	0.06	-	-	-	0.29	ND–1.44	-	-
Ca	19.06	15.66	8.84–59.07	12.04	51	41	4.1–170	93.25	48.88–152	107.8	17.47–173.4
Cd	0.02	0.02	0.01–0.04	0.01	0.010	0.0031	0.001–0.27	0.02	ND–0.08	0.00265	0.001–0.0064
Co	0.01	0.01	ND–0.03	0.007	-	-	-	-	-	0.0155	0.004–0.078
Cr	0.23	0.10	0.10–0.84	0.24	-	-	-	0.44	0.10–1.13	0.00528	0.002–0.0207
Cu	1.57	1.33	0.52–2.98	0.80	1.4	0.69	0.023–5.9	0.64	0.31–0.98	0.1939	0.06535–0.407
Fe	5.87	4.41	1.93–14.9	3.88	1.9	1.5	0.028–7.0	10.14	3.95–15.93	1.98	0.57–7.02
K	858	775	121–2398	594	1205	1021	169–3323	1617.92	713–2589.33	943.9	334.1–2263
Mg	15.6	14.4	3.22–33.5	8.92	30	15	4.4–182	50.50	29.52–76.33	28.71	6.07–48.79
Mn	1.36	1.04	0.15–4.47	1.24	7.2	1.1	0.16–82	-	-	0.78	0.16–4.94
Na	3.53	3.0	1.79–12.6	2.47	33	31	5.9–150	47.57	34.61–63.94	15.30	2.46–92.73
Ni	0.14	0.13	0.02–0.22	0.05	-	-	-	-	-	0.1296	0.0503–0.3875
P	39.2	33.4	17.7–79.9	17.4	-	-	-	-	-	-	-
Pb	0.54	0.42	0.05–2.10	0.5	-	-	-	0.05	ND–0.21	0.0064	0.002–0.0176
Sr	0.10	0.10	0.04–0.28	0.06	-	-	-	0.03	ND–0.12	-	-
Zn	0.80	0.73	0.18–1.90	0.53	3.3	2.3	0.31–15	-	49–2495	3.43	0.62–19.17

According to the Food and Agricultural Organisation and World Health Organisation (FAO/WHO) codex Alimentarius CXS 193–1995 [52], the maximum concentrations of As, Cd and Pb permitted in food, as recommended by the Codex Alimentarius Commission, are different for different foods (there are no national standards for potentially toxic elements in food, or honey and pollen particularly, in Kosovo). For As, the permitted maximum concentration in foods ranges from 0.1–0.5 mg/kg; for Cd, the permitted concentration range is 0.003–2 mg/kg; and for Pb, it is 0.03–0.4 mg/kg. Except for the Pb median concentration (0.42 mg/kg), which is only a little higher than the maximum permitted by the FAO/WHO recommendation (0.4 mg/kg), As and Cd medians were quite lower than the maximum concentrations recommended by FAO/WHO for these metals. However, the Pb concentrations in many sampling sites exceeded the maximum recommended value of 0.4 mg/kg, as in the following: location No. 1 (0.47), 6 (1.14), 7 (0.65), 8 (0.7), 10 (0.78), 11 (2.1), 12 (0.55) and 16 (0.46).

A hierarchical clustering analysis is presented in Figure 3, in which four clusters can be identified. Potassium stands out among all elements and forms the first cluster (not presented in dendrogram). It was found to be the most abundant element in honey with a median of concentration 775 mg/kg, followed by P (33.42 mg/kg); the origin of these elements is natural, even though fertilizers may have contributed to such high concentrations. Ca (15.7 mg/kg) and Mg (14.4 mg/kg) fall in the cluster two. The third cluster is made up of Na, Mn, Cu, and Al, while the fourth contains Zn, Pb, Cr, Sr, Ni, Cd, and As. Cluster three is probably of geogenic origin; these elements are absorbed by the root systems of plants over which the bees have been foraging, although some atmospheric provenance is also possible in the form of windblown dust. The fourth cluster is mostly anthropogenic. The highest concentrations of Cu, Zn, Pb, Cr, Ni, were mostly observed in samples around the cities of Mitrovica and Zvečan, where lead and zinc smelting sites are located, indicating obvious anthropogenic origin. Moreover, Al, As, Cd, (although not all in the same cluster) tended to be more concentrated in honey samples 7 to 13, which were closer to industrial ore processing facilities around the city of Mitrovica.

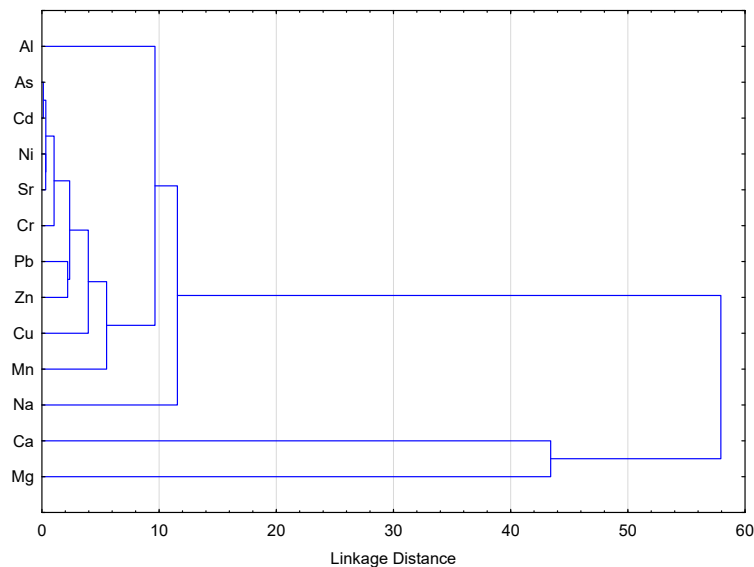


Figure 3. Hierarchical cluster dendrogram for elements in honey.

3.3. Pollen

The basic statistics for elements are presented in Table 7. The maximum concentrations of potentially toxic elements in honey bee pollen were in the following order: Zn (31.7) > Cu (7.65) > Ni (3.16) > Pb (1.69) > Cr (0.28) > Co (0.23) > Cd (0.15) > As (0.02), and the medians: Zn (26.5) > Cu (6.63) > Ni (2.0) > Cr (0.28) > Pb (0.2) > Co (0.12) > Cd (0.02) > As (0.01). Zinc was found to be the most abundant from among the selected potentially toxic elements in pollen, and was quite evenly distributed. Except for sample 3, in which the concentration of Zn was 16.6 mg/kg, all other samples had concentration ranges of 23.7–31.7 mg/kg. The distribution of copper was also quite homogeneous, with concentrations laying in the range of 5.66–7.65 mg/kg. The highest concentration of Pb was found in samples 4 (1.69 mg/kg) and 5 (0.91 mg/kg), whereas other samples contained 0.25 mg/kg or less. Cr was only detected in sample 3; in other samples, its concentration was too low to be quantified.

Minerals are permanent constituents of pollen, and elements such as K, Ca, P, Mg, Zn, Fe, Mn, Cu, Na and Cr, are frequently reported [53–55]. Some research in Serbia [53] and Turkey [54] revealed that the most abundant elements in pollen are K, P, Ca, and Mg;

see Table 7. In this study, the minimum and maximum concentrations of the same elements in mg/kg were 2902–4484 (K), 2503–4517 (P), 1018–1753 (Ca), and 393–762 (Mg). The mean concentrations in mg/kg of Zn (26.01), Cu (6.6), and Cr (0.28) were lower than those found in Turkey, i.e., Zn (29.15), Cu (10.4), and Cr (0.79), whereas mean Ni (2.11) in the Mitrovica region was higher than that in Turkey (0.51) and Serbia (0.76). The mean concentrations found in Mitrovica for Pb were higher than those in Turkey, whereas Zn had a higher mean than in Turkey. The maximum concentrations of Pb, Zn, and Cu in Jordan exceeded those in Mitrovica, whereas the maximum concentration of Ni was higher in the Mitrovica region. According to FAO/WHO codex Alimentarius CXS 193–1995 [52], the maximum concentration of As measured in the region of Mitrovica was under the minimum concentration permitted in some foods, i.e., 0.01 mg/kg. Cd and Pb exceeded the minimum concentrations set for some foods, i.e., 0.03 mg/kg for Pb and 0.003 mg/kg for Cd, but were lower than their permitted maximum of 2 mg/kg and 0.4 mg/kg respectively.

Table 7. Basic statistics of element concentrations in pollen (in mg/kg) in different countries.

	Kosovo, 2019 (Present Work) <i>n</i> = 9				Turkey, 2017 [54] <i>n</i> = 24		Serbia, 2011 [53] <i>n</i> = 25	Jordan, 2017 [55] <i>n</i> = 22
	Mean	Median	Range	STD	Mean	Range	Mean	Range
Al	33.2	31.7	8.96–57.7	16.2	-	-	38.6	-
As	0.01	0.01	ND-0.02	0.008	0.391	0.006–1.035	-	<0.02
Ba	4.66	4.72	3.47–6.25	1.12	-	-	1.22	-
Ca	1234	1194	1018–1753	215	862.435	491.85–1472.10	1425	-
Cd	0.05	0.02	0.02–0.15	0.05	0.069	0.006–1.035	0.067	<0.005
Co	0.13	0.12	0.06–0.23	0.05	-	-	0.047	-
Cr	0.28	0.28	0.28	-	0.793	0.124–1.595	0.26	-
Cu	6.61	6.63	5.66–7.65	0.59	10.418	3.728–14.994	7.8	0.032–11.388
Fe	59.0	59.4	22.0–94.3	22.5	203.165	30.719–725.36	70.1	-
K	3891	4026	2902–4484	428	1945.87	992.107–2894.15	3391	-
Mg	577	578	393–762	120	669.7	271.1–1278.3	749	641.38–1575.18
Mn	13.2	12.8	8.83–18.7	3.10	29.33	8.15–201.04	21.33	-
Na	37.0	37.6	21.3–45.3	8.59	-	-	21.6	-
Ni	2.11	2.00	0.98–3.16	0.82	0.51	0.02–1.76	0.76	<0.01–2.839
P	3633	3780	2503–4517	607	2659.7	795.9–5247	-	-
Pb	0.43	0.20	0.14–1.69	0.53	0.193	ND-0.479	-	0.03–2.567
Sr	3.09	3.27	1.99–4.50	0.97	-	-	1.38	-
Zn	26.0	26.5	16.6–31.7	4.53	29.15	14.83–39.08	23.7	25.24–77.022

A cluster analysis with Ward's method revealed three distinct groups of elements in pollen (Figure 4). The first group was made up of K and P (not shown in the cluster), the second comprised Ca and Mg, and the largest group was constituted of Mn, Cu, Sr, Ni, Pb, Cr, Cd, As, Zn, Na, Al. The first and second groups were of natural origin. Group three included elements which are not used during in industrial process in the area of investigation. However, Pb and particularly Zn are indicators of pollution because of mining and ore processing activities, as are elements which are associated with their ores. An important pathway for the pollution of pollen with anthropogenic elements can be atmospheric deposition, since pollen is exposed to open air and elements can be transported as fine dust onto flowers [32].

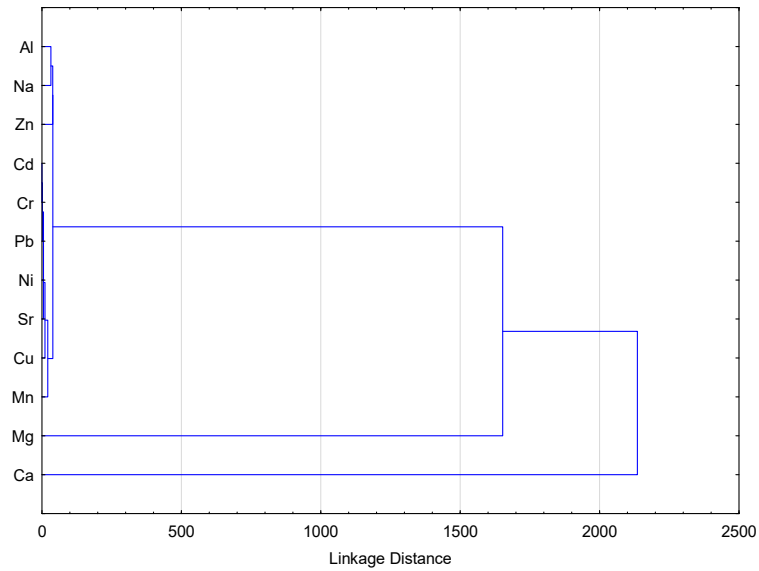


Figure 4. Hierarchical cluster dendrogram for elements in pollen.

3.4. Correlations between Three Types of Samples

According to the results shown in Figure 5, as expected, the highest values of all the potentially toxic elements were found in soil (vertical axes in the first two rows of the plots). Also, a higher concentration of a given metal in soil is not necessarily reflected in pollen or honey. For example, although Cu concentrations in soil were lower than those of Ni and Pb, in honey, they were higher. Also, if one element is found at higher concentrations in soil, it may be present at lower concentrations in honey. In Figure 5, the Pearson's coefficients show that there was no correlation for As for soil–honey, Co for soil–pollen, and Cd for soil–pollen. There were 11 weak correlations, six moderate, and only two strong correlations. The strongest correlation was that for Pb between soil and honey, with a value of 0.788, and for Ni in the pair honey–pollen, with a value of 0.728. Soil–pollen and honey–pollen were the pairs with the greatest number of significant correlations. Eight correlations were negative, despite the fact that in all cases, no correlation or positive correlation was to be expected. The weak and negative correlations between concentrations of heavy metals in soil, honey and pollen can be attributed to the complexity of honey and pollen collection by bees. The distribution of heavy metals in soil is quite heterogeneous, and there is a large variety of plants which can absorb different elements in different quantities through their root systems [56]. Honey, and particularly pollen, are effected very much by dust. Bees forage in places such as dumps, when they can take water or other materials which may be heavily polluted with heavy metals, leading to the contamination of honey and pollen which is otherwise situated in a not heavily polluted area.

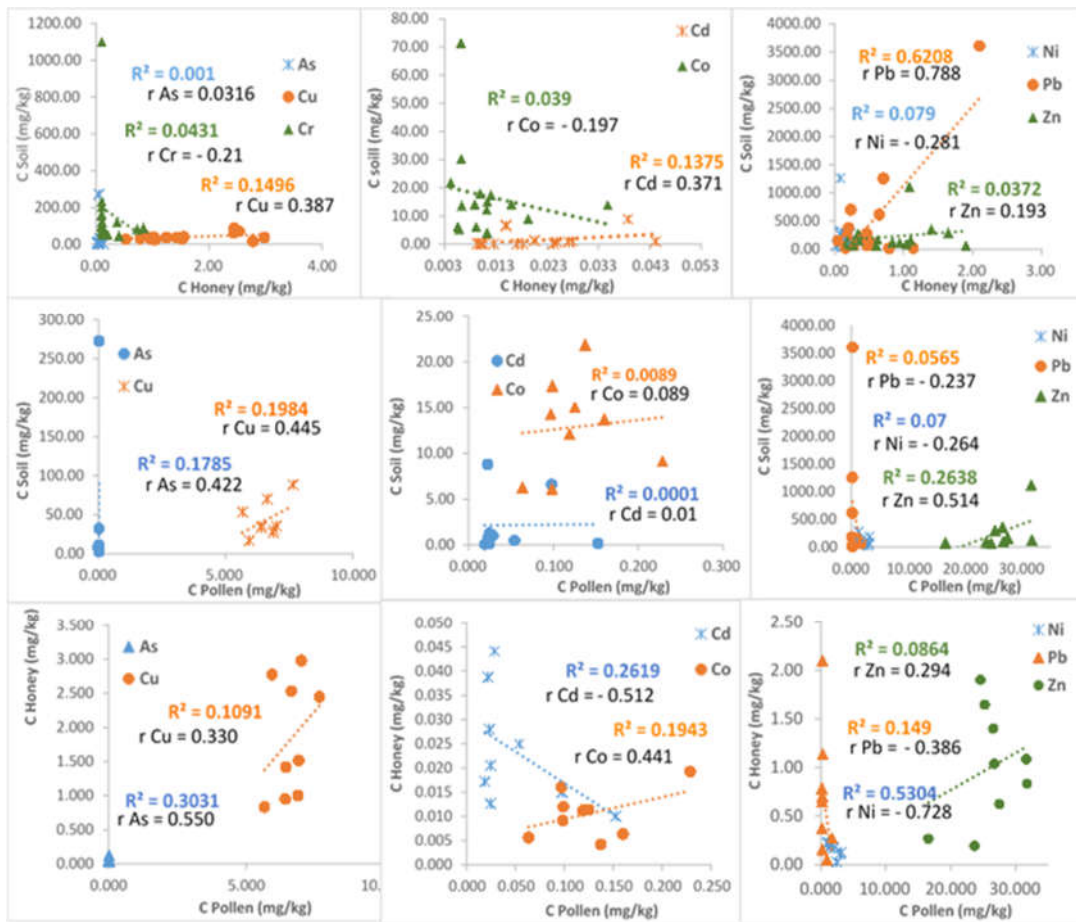


Figure 5. Pearson’s correlation coefficients of selected element concentrations among three sample types: soil, honey, and pollen.

4. Conclusions

An investigation into the concentrations of certain elements in soil, honey, and pollen was conducted in the region of Mitrovica, Kosovo. Extremely high concentrations of Pb, Zn, and Ni were found around the lead and zinc smelting sites in the towns of Mitrovica and Zvecan. As and Cr were also present in very high concentrations at locations close to an ore processing facility in Mitrovica. Pollution indices showed values indicating not polluted areas, moderately polluted areas, and extremely polluted ones, particularly with lead and zinc.

Cluster analyses revealed groups of elements related to sources of pollution, and also those that are usually expected to be of geogenic origin. It can be said that the soil in the region of Mitrovica, mostly around the industrial facilities, is highly polluted with potentially toxic elements. In honey and pollen, lead concentrations were concerning, and zinc was particularly abundant in pollen. The correlations between types of samples for each selected potentially toxic element were mostly weak and moderate. There were, however, important correlations indicating some pollution transfer from one environmental compartment to another. Also, since this is the first research on honey and pollen in the entire region of Mitrovica, more research should be conducted in order to more thoroughly evaluate the contamination situation of these two natural products. The lead/zinc smelting sites in Mitrovica have not been in operation since 2000; however, the ore concentration process should be improved to reduce dust emissions. Clearly, a strong source of pollution are tailings dumps, as fine particles are transported from them toward the surround-

ing environment. To prevent the spread of pollution, such should be covered with unpolluted soil or concrete. Another possibility is to transport the tailings into the cavities created in more remote areas during gravel excavation, and then to cover them with soil.

Author Contributions: Conceptualization, M.P. and T.S.; methodology, M.P. and T.S.; software, M.K.M.; validation, M.P. and T.S.; formal analysis, T.S., G.K., M.P. and K.T.; investigation, G.K.; resources, M.P., T.S.; writing—original draft preparation, G.K. and F.S.; writing—review and editing, M.P., F.S., T.S. and M.K.M.; visualization, F.S. and M.K.M.; supervision, M.P., T.S.; project administration, M.P.; funding acquisition, G.K. and M.P. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Acknowledgments: We thank the Ministry of Agriculture Forestry and Rural Development of Republic of Kosovo, and Professor Ekrem Gjokaj for their support in collecting samples and collaboration during this project.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

- Rico, D.; Martín-González, A.; Díaz, S.; De Lucas, M.P.; Gutiérrez, J.-C. Heavy metals generate reactive oxygen species in terrestrial and aquatic ciliated protozoa. *Comp. Biochem. Physiol. Part C Toxicol. Pharmacol.* **2009**, *149*, 90–96, doi:10.1016/j.cbpc.2008.07.016.
- Madoni, P.; Romeo, M.G. Acute toxicity of heavy metals towards freshwater ciliated protists. *Environ. Pollut.* **2006**, *141*, 1–7, doi:10.1016/j.envpol.2005.08.025.
- Gallego, A.; Martín-González, A.; Ortega, R.; Gutiérrez, J.C. Flow cytometry assessment of cytotoxicity and reactive oxygen species generation by single and binary mixtures of cadmium, zinc and copper on populations of the ciliated protozoan *Tetrahymena thermophila*. *Chemosphere* **2007**, *68*, 647–661, doi:10.1016/j.chemosphere.2007.02.031.
- Singh, S.; Parihar, P.; Singh, R.; Singh, V.P.; Prasad, S.M. Heavy Metal Tolerance in Plants: Role of Transcriptomics, Proteomics, Metabolomics, and Ionomics. *Front. Plant Sci.* **2016**, *6*, 1143, doi:10.3389/fpls.2015.01143.
- Yadav, S.K. Heavy metals toxicity in plants: An overview on the role of glutathione and phytochelatin in heavy metal stress tolerance of plants. *S. Afr. J. Bot.* **2010**, *76*, 167–179, doi:10.1016/j.sajb.2009.10.007.
- Assche, F.; Clijsters, H. Effects of metals on enzyme activity in plants. *Plant Cell Environ.* **1990**, *13*, 195–206, doi:10.1111/j.1365-3040.1990.tb01304.x.
- Küpper, H.; Andresen, E. Mechanisms of metal toxicity in plants. *Metallomics* **2016**, *8*, 269–285, doi:10.1039/c5mt00244c.
- Clemens, S. Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants. *Biochimie* **2006**, *88*, 1707–1719, doi:10.1016/j.biochi.2006.07.003.
- Jan, A.T.; Azam, M.; Siddiqui, K.; Ali, A.; Choi, I.; Haq, Q.M.R. Heavy Metals and Human Health: Mechanistic Insight into Toxicity and Counter Defense System of Antioxidants. *Int. J. Mol. Sci.* **2015**, *16*, 29592–29630, doi:10.3390/ijms161226183.
- Yi, Y.; Yang, Z.; Zhang, S. Ecological risk assessment of heavy metals in sediment and human health risk assessment of heavy metals in fishes in the middle and lower reaches of the Yangtze River basin. *Environ. Pollut.* **2011**, *159*, 2575–2585, doi:10.1016/j.envpol.2011.06.011.
- Mishra, K.P.; Singh, V.K.; Rani, R.; Yadav, V.S.; Chandran, V.; Srivastava, S.P.; Seth, P.K. Effect of lead exposure on the immune response of some occupationally exposed individuals. *Toxicology* **2003**, *188*, 251–259, doi:10.1016/s0300-483x(03)00091-x.
- Abdul, K.S.M.; Jayasinghe, S.S.; Chandana, E.P.; Jayasumana, C.; De Silva, P.M.C. Arsenic and human health effects: A review. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* **2015**, *40*, 828–846, doi:10.1016/j.etap.2015.09.016.
- Motuzova, G.; Minkina, T.; Karpova, E.; Barsova, N.; Mandzhieva, S. Soil contamination with heavy metals as a potential and real risk to the environment. *J. Geochem. Explor.* **2014**, *144*, 241–246, doi:10.1016/j.gexplo.2014.01.026.
- Šajin, R.; Aliu, M.; Stafilov, T.; Aljagić, J. Heavy metal contamination of topsoil around a lead and zinc smelter in Kosovska Mitrovica/Mitrovicë, Kosovo/Kosovë. *J. Geochem. Explor.* **2013**, *134*, 1–16, doi:10.1016/j.gexplo.2013.06.018.
- Stafilov, T.; Šajin, R.; Pančevski, Z.; Boev, B.; Frontasyeva, M.V.; Strelkova, L.P. Heavy metal contamination of topsoils around a lead and zinc smelter in the Republic of Macedonia. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *175*, 896–914, doi:10.1016/j.jhazmat.2009.10.094.
- Kerolli-Mustafa, M.; Fajković, H.; Rončević, S.; Čurković, L. Assessment of metal risks from different depths of jarosite tailing waste of Trepča Zinc Industry, Kosovo based on BCR procedure. *J. Geochem. Explor.* **2015**, *148*, 161–168, doi:10.1016/j.gexplo.2014.09.001.
- Wu, Q.; Leung, J.Y.; Geng, X.; Chen, S.; Huang, X.; Li, H.; Huang, Z.; Zhu, L.; Chen, J.; Lu, Y. Heavy metal contamination of soil and water in the vicinity of an abandoned e-waste recycling site: Implications for dissemination of heavy metals. *Sci. Total Environ.* **2015**, *506–507*, 217–225, doi:10.1016/j.scitotenv.2014.10.121.

18. Ahmad, J.U.; Goni, A. Heavy metal contamination in water, soil, and vegetables of the industrial areas in Dhaka, Bangladesh. *Environ. Monit. Assess.* **2010**, *166*, 347–357, doi:10.1007/s10661-009-1006-6.
19. Ferati, F.; Kerolli-Mustafa, M.; Kraja-Ylli, A. Assessment of heavy metal contamination in water and sediments of Trepça and Sitnica rivers, Kosovo, using pollution indicators and multivariate cluster analysis. *Environ. Monit. Assess.* **2015**, *187*, 1–15, doi:10.1007/s10661-015-4524-4.
20. Dziubanek, G.; Piekut, A.; Rusin, M.; Baranowska, R.; Hajok, I. Contamination of food crops grown on soils with elevated heavy metals content. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2015**, *118*, 183–189, doi:10.1016/j.ecoenv.2015.04.032.
21. Ali, M.H.; Al-Qahtani, K.M. Assessment of some heavy metals in vegetables, cereals and fruits in Saudi Arabian markets. *Egypt. J. Aquat. Res.* **2012**, *38*, 31–37, doi:10.1016/j.ejar.2012.08.002.
22. Cuadrado, C.; Kumpulainen, J.; Carbajal, A.; Moreiras, O. Cereals Contribution to the Total Dietary Intake of Heavy Metals in Madrid, Spain. *J. Food Compos. Anal.* **2000**, *13*, 495–503, doi:10.1006/jfca.2000.0937.
23. Sawidis, T.; Marnasidis, A.; Zachariadis, G.; Stratis, J. A study of air pollution with heavy metals in Thessaloniki city (Greece) using trees as biological indicators. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **1995**, *28*, 118–124, doi:10.1007/bf00213976.
24. Onder, S.; Dursun, S. Air borne heavy metal pollution of Cedrus libani (A. Rich.) in the city centre of Konya (Turkey). *Atmospheric Environ.* **2006**, *40*, 1122–1133, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.11.006.
25. Allajbeu, S.; Qarri, F.; Marku, E.; Bekteshi, L.; Ibro, V.; Frontasyeva, M.V.; Stafilov, T.; Lazo, P. Contamination scale of atmospheric deposition for assessing air quality in Albania evaluated from most toxic heavy metal and moss biomonitoring. *Air Qual. Atmos. Health* **2016**, *10*, 587–599, doi:10.1007/s11869-016-0453-9.
26. Spiteri, C.; Kalinski, V.; Rösler, W.; Hoffmann, V.; Appel, E.; Team, M. Magnetic screening of a pollution hotspot in the Lausitz area, Eastern Germany: Correlation analysis between magnetic proxies and heavy metal contamination in soils. *Environ. Earth Sci.* **2005**, *49*, 1, doi:10.1007/s00254-005-1271-9.
27. Duong, T.T.; Lee, B.-K. Determining contamination level of heavy metals in road dust from busy traffic areas with different characteristics. *J. Environ. Manag.* **2011**, *92*, 554–562, doi:10.1016/j.jenvman.2010.09.010.
28. Li, F.-R.; Kang, L.-F.; Gao, X.-Q.; Hua, W.; Yang, F.-W.; Hei, W.-L. Traffic-Related Heavy Metal Accumulation in Soils and Plants in Northwest China. *Soil Sediment Contam. Int. J.* **2007**, *16*, 473–484, doi:10.1080/15320380701490168.
29. Yue, Y.; Liu, Z.; Liu, Z.; Zhang, J.; Lu, M.; Zhou, J.; Qian, G. Rapid evaluation of leaching potential of heavy metals from municipal solid waste incineration fly ash. *J. Environ. Manag.* **2019**, *238*, 144–152, doi:10.1016/j.jenvman.2019.02.098.
30. Pacarizi, M.A.; Berisha, A.; Halili, J. Electrochemical assessment of the presence of some heavy metals in honey samples in the industrial region of mitrovica (Kosovo). *J. Environ. Prot. Ecol.* **2019**, *20*, 170–176.
31. Jones, K.C. Honey as an indicator of heavy metal contamination. *Water Air Soil Pollut.* **1987**, *33*, 179–189, doi:10.1007/bf00191386.
32. Kalbande, D.M.; Dhadse, S.N.; Chaudhari, P.R.; Wate, S.R. Biomonitoring of heavy metals by pollen in urban environment. *Environ. Monit. Assess.* **2007**, *138*, 233–238, doi:10.1007/s10661-007-9793-0.
33. Baltas, H.; Sirin, M.; Gökbayrak, E.; Özcelik, A.E. A case study on pollution and a human health risk assessment of heavy metals in agricultural soils around Sinop province, Turkey. *Chemosphere* **2020**, *241*, 125015, doi:10.1016/j.chemosphere.2019.125015.
34. Bogdanov, S.; Haldimann, M.; Luginbühl, W.; Gallmann, P. Minerals in honey: Environmental, geographical and botanical aspects. *J. Apic. Res.* **2007**, *46*, 269–275, doi:10.1080/00218839.2007.11101407.
35. Bilandžić, N.; Gačić, M.; Đokić, M.; Sedak, M.; Šipušić, Đurđica, I.; Končurat, A.; Gajger, I.T. Major and trace elements levels in multifloral and unifloral honeys in Croatia. *J. Food Compos. Anal.* **2014**, *33*, 132–138, doi:10.1016/j.jfca.2013.12.002.
36. Roman, A. Content of some trace elements in fresh honeybee pollen. *Polish J. Food Nutr. Sci.* **2007**, *57*, 475–478.
37. Organization for Security and Co-operation in Europe OSCE Mission in Kosovo. *Background Report Lead Contamination in Mitrovicë/Mitrovica Affecting the Roma Community February 2009*; OSCE: Mitrovicë/Mitrovica, Kosovo, 2009; pp. 1–9.
38. Özkan, E.Y. A new assessment of heavy metal contaminations in an eutrophicated bay (Inner Izmir Bay, Turkey). *Turkish J. Fish. Aquat. Sci.* **2012**, *12*, 135–147, doi:10.4194/1303-2712-v12_1_16.
39. Abraham, G.M.S.; Parker, R.J. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environ. Monit. Assess.* **2007**, *136*, 227–238, doi:10.1007/s10661-007-9678-2.
40. Tomlinson, D.L.; Wilson, J.G.; Harris, C.R.; Jeffrey, D.W. Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgol. Mar. Res.* **1980**, *33*, 566–575, doi:10.1007/bf02414780.
41. Müller, G. Index of geo-accumulation in sediments of the Rhine River. *Geol. J.* **1969**, *3*, 108–118.
42. Salminen, R.; Tarvainen, T.; Demetriades, A.; Duris, M.; Fordyce, F.M.; Gregorauskiene, V.; Kahelin, H.; Kivisilla, J.; Klaver, G.; Klein, H.; et al. *FOREGS Geochemical Mapping Field Manual*; 1998; Geological Survey of Finland (GTK): Espoo, Finland, Volume 22; ISBN 9516906931.
43. Hakanson, L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach. *Water Res.* **1980**, *14*, 975–1001, doi:10.1016/0043-1354(80)90143-8.
44. Shallari, S.; Schwartz, C.; Hasko, A.; Morel, J. Heavy metals in soils and plants of serpentine and industrial sites of Albania. *Sci. Total. Environ.* **1998**, *209*, 133–142, doi:10.1016/s0048-9697(98)80104-6.
45. Spahić, M.P.; Sakan, S.; Cvetković, Željko, Tančić, P.; Trifković, J.; Nikić, Z.; Manojlović, D. Assessment of contamination, environmental risk, and origin of heavy metals in soils surrounding industrial facilities in Vojvodina, Serbia. *Environ. Monit. Assess.* **2018**, *190*, 208, doi:10.1007/s10661-018-6583-9.

46. Stafilov, T.; Šajn, R. Spatial distribution and pollution assessment of heavy metals in soil from the Republic of North Macedonia. *J. Environ. Sci. Health Part A* **2019**, *54*, 1457–1474, doi:10.1080/10934529.2019.1656498.
47. Republic of Kosovo. *Udhëzim Administrativ Qrk Nr.11/2018 për Vlerat Kufitare të Emisioneve të Materieve Ndotëse të Tokë, Republika e Kosovës (Administrative Instruction of GRK No. 11/2018 on Limited Values of Emissions of Polluted Materials into Soil)*; Qeveria e Republikës së Kosovës: Prishtina, Kosovo, 2018.
48. Stafilov, T.; Aliu, M.; Sajn, R. Arsenic in Surface Soils Affected by Mining and Metallurgical Processing in K. Mitrovica Region, Kosovo. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2010**, *7*, 4050–4061, doi:10.3390/ijerph7114050.
49. Stankovska, E.; Stafilov, T.; Šajn, R. Monitoring of trace elements in honey from the Republic of Macedonia by atomic absorption spectrometry. *Environ. Monit. Assess.* **2007**, *142*, 117–126, doi:10.1007/s10661-007-9913-x.
50. Vukašinović-Pešić, V.; Blagojević, N.; Brašanac-Vukanović, S.; Savić, A.; Pešić, V. Using Chemometric Analyses for Tracing the Regional Origin of Multifloral Honeys of Montenegro. *Foods* **2020**, *9*, 210, doi:10.3390/foods9020210.
51. Spirić, D.; Ćirić, J.; Đorđević, V.; Nikolić, D.; Janković, S.; Nikolić, A.; Petrović, Z.; Katanić, N.; Teodorović, V. Toxic and essential element concentrations in different honey types. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2019**, *99*, 474–485, doi:10.1080/03067319.2019.1593972.
52. Garcés, S.B. Ideas previas y cambio conceptual. *Educ. Química* **2018**, *15*, 210, doi:10.22201/fq.18708404e.2004.3.66178.
53. Kostić, A. Ž.; Pešić, M.B.; Mosić, M.D.; Dojčinović, B.P.; Natić, M.M.; Trifković, J.Đ. Mineral content of bee pollen from Serbia / Sadržaj minerala u uzorcima pčelinjega peluda iz Srbije. *Arch. Ind. Hyg. Toxicol.* **2015**, *66*, 251–258, doi:10.1515/aiht-2015-66-2630.
54. Altunatmaz, S.S.; Tarhan, D.; Aksu, F.; Barutçu, U.B.; Or, M.E. Mineral element and heavy metal (cadmium, lead and arsenic) levels of bee pollen in Turkey. *Food Sci. Technol.* **2017**, *37*, 136–141, doi:10.1590/1678-457x.36016.
55. Aldgini, H.M.; Al-Abadi, A.A.; Abu-Nameh, E.S.; Alghazeer, R.O. Determination of metals as bio indicators in some selected bee pollen samples from Jordan. *Saudi J. Biol. Sci.* **2019**, *26*, 1418–1422, doi:10.1016/j.sjbs.2019.03.005.
56. Intawongse, M.; Dean, J.R. Uptake of heavy metals by vegetable plants grown on contaminated soil and their bioavailability in the human gastrointestinal tract. *Food Addit. Contam.* **2006**, *23*, 36–48, doi:10.1080/02652030500387554.