

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNIČKI FAKULTET U BORU

Jelena S. Milosavljević

**Uticaj toksičnih elemenata na aktivnost
enzima u rizosferi *Plantago lanceolata* i
Taraxacum officinale i potencijalna upotreba
biljaka u biomonitoringu i fitoremedijaciji**

doktorska disertacija

Bor, 2021

UNIVERSITY OF BELGRADE
TECHNICAL FACULTY IN BOR

Jelena S. Milosavljević

Influence of toxic elements on enzyme activities in *Plantago lanceolata* and *Taraxacum officinale* rhizosphere and potential usage of plants in biomonitoring and phytoremediation

Doctoral Dissertation

Bor, 2021

Podaci o mentoru i članovima komisije:

Mentor:

dr Snežana Šerbula, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

Članovi komisije:

dr Snežana Milić, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

dr Tamara Rakić, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu, Biološki fakultet

Datum odbrane: _____

Zahvalnost

Neizmernu zahvalnost dugujem svom mentoru dr Snežani Šerbuli, redovnom profesoru Tehničkog fakulteta u Boru, na svestranoj i nesebičnoj pomoći, sugestijama, korisnim savetima, razumevanju i podršci tokom izrade doktorske disertacije, kao i tokom naše saradnje.

Zahvaljujem se članovima komisije, dr Snežani Milić, redovnom profesoru Tehničkog fakulteta u Boru i dr Tamari Rakić, vanrednom profesoru Biološkog fakulteta u Beogradu, na saradnji, stručnoj pomoći i korisnim sugestijama tokom izrade doktorske disertacije.

Srdačno se zahvaljujem Veliboru Andriću, stručnom saradniku, Đuri Čokeši, stručnom savetniku, Urošu Jovanoviću, stručnom savetniku, kao i ostalim zaposlenima u laboratoriji za hemijsku dinamiku i permanentno obrazovanje Instituta od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju „Vinča“, na pomoći oko rastvaranja uzoraka.

Zahvalnost dugujem i koleginicama Tanji Kalinović, Ani Radojević i Jeleni Kalinović na velikoj pomoći i podršci tokom izrade doktorske disertacije.

Veliko hvala prof. engleskog jezika Mari Manzalović sa Tehničkog fakulteta u Boru na sugestijama vezanim za stručni prevod.

Zahvaljujem se kolegi Bobanu Spaloviću, kao i ostalim kolegama sa Tehničkog fakulteta u Boru sa kojima sam saradivala.

Ova doktorska disertacija je urađena na Tehničkom fakultetu u Boru, Univerziteta u Beogradu, u okviru projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, br. III46010, pod nazivom „Razvoj novih inkapsulacionih i enzimskih tehnologija za proizvodnju biokatalizatora i biološki aktivnih komponenata hrane u cilju povećanja njene konkurentnosti, kvaliteta i bezbednosti“.

Uticaj toksičnih elemenata na aktivnost enzima u rizosferi *Plantago lanceolata* i *Taraxacum officinale* i potencijalna upotreba biljaka u biomonitoringu i fitoremedijaciji

Sažetak

Doktorska disertacija predstavlja rezultat ispitivanja uticaja toksičnih elemenata na aktivnost enzima u rizosferi bokvice (*Plantago lanceolata*) i maslačka (*Taraxacum officinale*), kao i mogućnost upotrebe ovih biljaka u biomonitoringu i fitoremedijaciji. Istraživanje je izvršeno na području Bora i okoline na mestima uzorkovanja pod uticajem zagađenja iz topionice bakra, kao i sa flotacijskih jalovišta i odlagališta raskrivke. U uzorkovanom zemljištu određivane su fizičko-hemijske osobine (pH vrednost, sadržaj vlage i organske materije, kao i granulometrijski sastav zemljišta), sadržaj elemenata (Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn), kao i aktivnost enzima u zemljištu (β -glukozidaze, ureaze, arilsulfataze, kisele i alkalne fosfataze), dok je u uzorcima biljnog materijala analiziran sadržaj metala. Sadržaj elemenata u zemljištu koji je prelazio zakonom definisane granične i remedijacione vrednosti, kao i visoke vrednosti faktora kontaminacije i obogaćenja zemljišta, naročito za Cu, Pb i Zn, ukazale su da su mesta u neposrednoj blizini topionice, kao i na pravcima dominantnih vetrova pod uticajem zagađenja emitovanog tokom pirometalurške proizvodnje bakra. Ispitivanja su pokazala značajan uticaj fizičko-hemijskih osobina (naročito pH vrednosti) zemljišta i sadržaja elemenata na aktivnost enzima u rizosferi bokvice i maslačka, pri čemu aktivnost arilsulfataze ima potencijala za upotrebu u indikaciji zagađenja. Analiza koncentracija elemenata u biljnom materijalu ukazala je na mogućnost upotrebe ovih biljaka (naročito nadzemnih delova) u biomonitoringu. Bokvica i maslačak nisu pokazali potencijal za upotrebu u fitoremedijaciji (izuzev bokvice za fitostabilizaciju Zn), pri čemu je kod obe biljne vrste uočena ekskluzija elemenata.

Ključne reči: aktivnost enzima; rizosfera; bokvica; maslačak; indikatori zagađenja; rudarsko-metalurška proizvodnja bakra; arilsulfataza; biološki faktori.

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Hemija, hemijska tehnologija i hemijsko inženjerstvo

UDK brojevi: 502/504(043.3)
502.175(043.3)
504.5(043.3)

Influence of toxic elements on enzyme activities in *Plantago lanceolata* and *Taraxacum officinale* rhizosphere and potential usage of plants in biomonitoring and phytoremediation

Abstract

The doctoral dissertation represents the results of investigating the influence of toxic elements on enzyme activities in ribwort plantain (*Plantago lanceolata*) and dandelion (*Taraxacum officinale*) rhizosphere, as well as the possibilities of using these plants in biomonitoring and phytoremediation. The research was conducted in Bor and its surroundings at the sampling sites under the influence of pollution from the copper smelter, as well as flotation tailings ponds and overburden dumps. Physico-chemical properties (pH value, content of moisture and organic matter, and soil texture), the content of the elements (Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn), as well as soil enzyme activities (β -glucosidase, urease, arylsulphatase, acid and alkaline phosphatase) were determined in the sampled soil, while the content of the metals was analyzed in plant material. The content of the elements in soil which exceeded the limit and remediation values defined by the Serbian Regulation, as well as high values of soil contamination and enrichment, especially for Cu, Pb and Zn, indicated that the sampling sites in the vicinity of the smelter, as well as in the prevailing wind directions were under the influence of the pollution originating from the pyrometallurgical copper production. The investigations showed a significant influence of soil physico-chemical properties (especially soil pH value) and soil elemental content on the enzyme activities in ribwort plantain and dandelion rhizosphere, whereby arylsulphatase activity had the potential for usage in pollution indication. The analysis of the content of the elements in the plant material showed the potential for usage of the selected plant (especially aboveground parts) in biomonitoring. Ribwort plantain and dandelion did not show the potential for usage in phytoremediation (except ribwort plantain for phytostabilization of Zn), whereby in both plant species the exclusion of the elements was observed.

Key words: enzyme activity; rhizosphere; ribwort plantain; dandelion; pollution indicators; mining-metallurgical copper production; arylsulphatase; biological factors.

Scientific field: Technological engineering

Scientific subfield: Chemistry, chemical technology and chemical engineering

UDC numbers: 502/504(043.3)
502.175(043.3)
504.5(043.3)

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	3
2.1. Esencijalni i neesencijalni elementi u biljkama	3
2.2. Akumulacija elemenata u biljkama	4
2.2.1. Usvajanje elemenata putem korena iz zemljišta	4
2.2.1.1. Faktori koji utiču na dostupnost elemenata u zemljištu	5
2.2.2. Usvajanje elemenata biljkama iz vazduha	6
2.3. Biomonitoring	7
2.4. Fitoremedijacija	8
2.5. Primena aktivnosti enzima u zemljištu kao indikatora zagađujućih supstanci	11
3. LITERATURNI PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA	16
3.1. Bokvica (<i>Plantago lanceolata</i>)	16
3.2. Maslačak (<i>Taraxacum officinale</i>)	27
3.3. Primena aktivnosti β -glukozidaze, ureaze, arilsulfataze, kisele i alkalne fosfataze u zemljištu kao indikatora zagađenja zemljišta	38
4. OSNOVNE HIPOTEZE I CILJ RADA	50
5. MATERIJALI I METODE RADA	52
5.1. Opis ispitivanog područja	52
5.1.1. Izvori zagađenja na ispitivanom području	52
5.1.2. Monitoring kvaliteta vazduha u Boru	53
5.2. Uzorkovanje zemljišta i biljnog materijala	62
5.2.1. Opis mesta uzorkovanja zemljišta i biljnog materijala	62
5.2.2. Opis procedure uzorkovanja zemljišta i biljnog materijala	63
5.3. Priprema uzoraka zemljišta za analize	64
5.3.1. Priprema uzoraka zemljišta za određivanje aktivnosti enzima u zemljištu	64
5.3.1.1. Određivanje aktivnosti β -glukozidaze u zemljištu	64
5.3.1.2. Određivanje aktivnosti ureaze u zemljištu	65
5.3.1.3. Određivanje aktivnosti arilsulfataze u zemljištu	65
5.3.1.4. Određivanje aktivnosti kisele i alkalne fosfataze u zemljištu	66
5.3.1.5. Određivanje sadržaja vlage u zemljištu	66
5.3.2. Priprema uzoraka zemljišta za fizičko-hemijske analize	67
5.3.2.1. Određivanje kiselosti uzoraka zemljišta	67
5.3.2.2. Određivanje sadržaja organske materije u uzorcima zemljišta	67
5.3.2.3. Određivanje granulometrijskog sastava uzorkovanog zemljišta	68
5.4. Priprema uzoraka biljnog materijala za analize	68
5.5. Mikrotalasna digestija uzoraka zemljišta i biljnog materijala	68
5.6. Određivanje koncentracija elemenata u uzorcima zemljišta i biljnog materijala	69
5.7. Obrada i vizualizacija podataka	69
5.8. Analiza koncentracija elemenata u zemljištu	69
5.9. Analiza aktivnosti enzima u zemljištu	71
5.10. Analiza koncentracija elemenata u biljnom materijalu	71
5.11. Kriterijumi za moguću primenu biljaka u fitoremedijaciji	72
6. REZULTATI I DISKUSIJA	73
6.1. Fizičko-hemijske osobine zemljišta iz zone korena <i>P. lanceolata</i> i <i>T. officinale</i> sa ispitivanog područja	73
6.2. Sadržaj elemenata u zemljištu na ispitivanom području	75
6.2.1. Sadržaj Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn u zemljištu iz zone korena bokvice	75

6.2.2. Sadržaj Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn u zemljištu iz zone korena maslačka	79
6.3. Pokazatelji zagađenja zemljišta uzorkovanog na ispitivanom području	84
6.3.1. Faktor kontaminacije i faktor obogaćenja zemljišta	84
6.3.1.1. Faktor kontaminacije i faktor obogaćenja zemljišta iz zone korena bokvice	84
6.3.1.2. Faktor kontaminacije i faktor obogaćenja zemljišta iz zone korena maslačka	85
6.4. Aktivnost enzima u rizosferi <i>Plantago lanceolata</i> i <i>Taraxacum officinale</i> na ispitivanom području	88
6.4.1. Aktivnost β -glukozidaze, ureaze, arilsulfataze, kisele i alkalne fosfataze u rizosferi <i>P. lanceolata</i>	88
6.4.2. Aktivnost β -glukozidaze, ureaze, arilsulfataze, kisele i alkalne fosfataze u rizosferi <i>T. officinale</i>	90
6.5. Analiza korelacija između ispitivanih parametara zemljišta	94
6.5.1. Analiza korelacija između sadržaja elemenata i fizičko-hemijskih osobina zemljišta	95
6.5.2. Analiza korelacija između fizičko-hemijskih osobina zemljišta i aktivnosti enzima u zemljištu	97
6.5.3. Analiza korelacija između sadržaja elemenata i aktivnosti enzima u zemljištu	98
6.6. Sadržaj Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn u biljnom materijalu	101
6.6.1. Sadržaj Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn u biljnom materijalu <i>P. lanceolata</i>	101
6.6.1.1. Obogaćenje biljnog materijala <i>P. lanceolata</i> ispitivanim elementima	107
6.6.1.2. Korelacije između sadržaja elemenata u biljnom materijalu <i>P. lanceolata</i>	110
6.6.2. Sadržaj Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn u biljnom materijalu <i>T. officinale</i>	111
6.6.2.1. Obogaćenje biljnog materijala <i>T. officinale</i> ispitivanim elementima	117
6.6.2.2. Korelacije između sadržaja elemenata u biljnom materijalu <i>T. officinale</i>	120
6.7. Biološki faktori i mogućnost upotrebe <i>P. lanceolata</i> i <i>T. officinale</i> u fitoremedijaciji	122
6.7.1. Biološki faktori za bokvicu	122
6.7.1.1. Mogućnost primene bokvice u fitoremedijaciji	127
6.7.2. Biološki faktori za maslačak	127
6.7.2.1. Mogućnost primene maslačka u fitoremedijaciji	132
7. ZAKLJUČAK	133
8. LITERATURA	137
9. PRILOZI	149

1. UVOD

Intenzivna industrijalizacija, rudarske i poljoprivredne aktivnosti, zajedno sa povećanjem ljudske populacije i brzom urbanizacijom, doprinose smanjenju prirodnih resursa, kao i veoma ozbiljnom zagađenju svih komponenti životne sredine (Emamverdian i sar., 2015). Rudarsko-metalurške aktivnosti, sagorevanje fosilnih goriva, primena đubriva i pesticida u poljoprivredi, industrijska proizvodnja baterija i metalnih proizvoda, odlaganje komunalnog otpada itd. doprinose oslobađanju brojnih zagađujućih supstanci koje mogu biti toksične za biljke, životinje i ljude (Ruscandio i sar., 2011; Chibuike i Obiora, 2014). Akumulacija zagađujućih supstanci u zemljištu kao glavnom recipijentu doprinosi narušavanju prirodnih biogeohemijskih ciklusa elemenata, što predstavlja značajan problem sa aspekta zaštite životne sredine (Emamverdian i sar., 2015; Seshadri i sar., 2015).

Pojedini elementi su neophodni za normalno funkcionisanje živih bića, međutim ukoliko su prisutni u visokim koncentracijama mogu biti toksični, što se ogleda i u narušavanju bioloških osobina zemljišta (Antunes i sar., 2011; Martínez-Toledo i sar., 2017). Biološke osobine zemljišta brzo reaguju na izmene u uslovima sredine, pa predstavljaju veoma efikasan, lako merljiv i sveobuhvatan indikator zagađenja (Lyubun i sar., 2013). Među biološkim osobinama zemljišta naročito se ističu enzimi koji učestvuju u biohemijskim procesima u zemljištu. Zbog visoke osetljivosti na prisustvo zagađujućih supstanci smatraju se dobrim indikatorima zagađenja zemljišta. Toksičnost elemenata prisutnih u zemljištu se obično ispoljava kroz inhibiciju enzimske aktivnosti (Niemeyer i sar., 2012; Wang i sar., 2018).

Visoke koncentracije metala u životnoj sredini predstavljaju potencijalnu opasnost po živi svet, pri čemu akumulacija u biljkama predstavlja jedan od glavnih puteva ulaska metala u lanac ishrane (Drava i sar., 2019). Biljke na različite načine mogu da ukažu na prisustvo zagađujućih supstanci u životnoj sredini zahvaljujući sposobnosti usvajanja i akumulacije elemenata, kao i promenama u fiziološkim, biohemijskim i strukturnim parametrima biljke. Stoga se primena biljnog materijala u monitoringu kvaliteta životne sredine smatra pouzdanim i ekonomski prihvatljivim načinom dobijanja informacija o nivou zagađenja (Nadgórska-Socha i sar., 2013; Gucwa-Przepióra i sar., 2016). Biomonitoring se obično primenjuje kao komplementaran konvencionalnim metodama monitoringa, jer analiza biološkog materijala obezbeđuje informacije ne samo o koncentracijama zagađujućih supstanci, već i o uticaju zagađenja na žive sisteme (Tomašević i sar., 2011). Specifični uslovi u životnoj sredini narušenoj različitim antropogenim aktivnostima dovode do fizioloških, strukturnih i morfoloških promena kod biljaka koje im omogućavaju adaptaciju ili mogu biti rezultat oštećenja. Prednosti upotrebe biljaka u monitoringu zagađenja životne sredine ogledaju se u dostupnosti biljnog materijala, kao i jednostavnoj identifikaciji, uzorkovanju i analizi. Biljke ispoljavaju veliku toleranciju i adaptaciju na promene u životnoj sredini, što je od naročitog značaja za primenu u monitoringu u oblastima sa izraženim antropogenim uticajem (Ruscandio i sar., 2011; Rai, 2016).

Remedijacija zagađenog zemljišta može se izvršiti fizičkim, hemijskim i biološkim metodama, pri čemu se biološki pristup smatra najpogodnijim sa aspekta zaštite životne sredine jer se zasniva na prirodnim procesima (Chibuike i Obiora, 2014). Fitoremedijacija predstavlja metodu koja je estetski adekvatna i dobro prihvaćena od strane šire javnosti, a zasniva se na prirodnoj sposobnosti biljaka da usvajaju zagađujuće supstance čime se smanjuje njihov uticaj na životnu sredinu i postiže remedijacija zagađenog područja (Sarwar i sar., 2017; Gong i sar., 2018). Identifikacija biljnih vrsta koje imaju sposobnost isključivanja ili akumulacije elemenata veoma je značajna sa aspekta njihove moguće primene u fitoremedijaciji (Nadgórska-Socha i sar., 2013).

Eksploatacija nalazišta sulfidnih ruda i pirometalurška proizvodnja bakra doprinose emitovanju različitih zagađujućih supstanci sa potencijalnim toksičnim i kancerogenim uticajem na živa bića. Stoga ovakva područja predstavljaju specifične sredine u kojima je potrebno primenjivanje kako monitoringa nivoa zagađenja, tako i različitih mera remedijacije. Izražen negativni uticaj emisije zagađujućih supstanci iz procesa rudarsko-metalurške proizvodnje bakra na

životnu sredinu ogleda se i u narušavanju biogehemijskog kruženja elemenata poput ugljenika, azota, sumpora i fosfora, te je ispitivanje aktivnosti enzima koji učestvuju u procesima kruženja ovih elemenata kao indikatora zagađenja veoma značajno. Usled štetnih efekata zagađujućih supstanci emitovanih tokom procesa proizvodnje bakra, neophodno je praćenje njihovog sadržaja kako u životnoj sredini, tako i u biološkom materijalu. Određivanje sadržaja toksičnih elemenata u biljnom materijalu pruža informacije o mogućnostima njihove primene u biomonitoringu i sanaciji zagađenih zemljišta nekom od metoda fitoremedijacije. Usvajanje i akumulacija toksičnih elemenata iz zemljišta ili iz atmosferske depozicije u biljkama može doprineti njihovom prenošenju u mrežu ishrane, zbog čega je ispitivanje sadržaja elemenata u biljkama koje se koriste u ishrani i u lekovite svrhe naročito važno.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Esencijalni i neesencijalni elementi u biljkama

Biljkama je za rast i razvoj neophodan kontinualan unos raznovrsnih supstanci putem korena, koje se zatim prenose do svih delova biljke. Usvajanje i distribucija esencijalnih elemenata doprinosi održavanju strukturnih i fizioloških funkcija na ćelijskom nivou (Ovečka i Takáč, 2014). Esencijalni elementi poput H, Mg, S, N, Ca, P i K svrstavaju se u makronutrijente (makroelemente) koji su biljkama potrebni u koncentracijama ≥ 1000 mg kg⁻¹ suve mase (DalCorso i sar., 2014; Singh i sar., 2016a). Esencijalni elementi, potrebni u niskim koncentracijama (≤ 100 mg kg⁻¹ suve mase), poznati su kao „elementi u tragovima” ili „mikronutrijenti” (Seshadri i sar., 2015). U mikronutrijente spadaju elementi poput Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni i Zn (Rascio i Navari-Izzo, 2011). Makro- i mikronutrijenti imaju značajnu ulogu u fiziološkim i biohemijskim procesima u biljkama (Singh i sar., 2016a; Vatansever i sar., 2017). Iako esencijalni elementi podržavaju strukturne i fiziološke funkcije u ćelijama biljaka, pri određenim koncentracijama mogu da dovedu do fizioloških, morfoloških ili genetičkih anomalija (Ovečka i Takáč, 2014; Khan i sar., 2015). Sa druge strane, elementi kao što su Ag, Al, As, Cd, Cr, Hg, Pb, Sb i Se se smatraju neesencijalnim, jer nemaju nijednu poznatu biološku ulogu u biljkama (Rascio i Navari-Izzo, 2011; Emamverdian i sar., 2015; Bojórquez-Quintal i sar., 2017).

Brojni adaptivni mehanizmi biljaka omogućavaju unos i distribuciju esencijalnih elemenata u dovoljnoj količini za normalan rast i razvoj biljaka, kao i izbegavanje akumulacije neesencijalnih elemenata i toksičnih nivoa esencijalnih elemenata (DalCorso i sar., 2014). U uslovima zagađene životne sredine, biljke moraju kontinualno da održavaju fiziološku koncentraciju esencijalnih i neesencijalnih elemenata na ćelijskom nivou, kao i na nivou tkiva i organa. U elemente koji su uvek (ili su potencijalno) toksični za biljke spadaju As, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb i Zn (Ovečka i Takáč, 2014). U tabeli 1. prikazane su deficitarne, normalne i toksične koncentracije elemenata u listovima različitih biljnih vrsta.

Tabela 1. Koncentracije elemenata u listovima biljaka (mg kg⁻¹ suve mase) (Kabata-Pendias, 2011)

Element	Deficitarna	Normalna	Toksična
Al	/	0,1–500 ^a	/
Co	/	0,02–1	15–50
Cr	/	0,1–0,5	5–30
Cu	2–5	5–30	20–100
Fe	<50 ^b	100–500 ^b	>500 ^b
Mn	10–30	30–300	400–1000
Ni	/	0,1–5	30–300
Pb	/	5–10	30–300
Zn	10–20	27–150	100–400

^a Taiz i Zeiger (2002);

^b Munson (1998);

/ nije definisano.

Izlaganje biljaka toksičnim koncentracijama elemenata doprinosi brojnim izmenama u fiziološkim i metaboličkim procesima (Hossain i sar., 2012). Visoke koncentracije metala dovode do zamene metalnog kofaktora u metaloenzimima i inhibicije njihovih aktivnosti, što dovodi do poremećaja u različitim procesima ćelije kao što su disanje i fotosinteza. Pored toga, mogu direktno ili indirektno izazivati oksidativna oštećenja ćelijskih membrana i na taj način narušiti procese koji se u njima odvijaju. Osim toga, metali ispoljavaju štetne efekte i u korenu, čime se smanjuje sposobnost biljke da usvoji vodu i nutrijente. Kao rezultat toksičnog dejstva metala javlja se

smanjenje prirasta biomase biljke kao jedna od uobičajenih posledica narušavanja normalnih fizioloških i biohemijskih procesa ćelije i organizma nastalog izlaganjem biljaka visokim koncentracijama metala (Ovečka i Takáč, 2014). Simptomi toksičnosti kod biljaka variraju u zavisnosti od elemenata (kako esencijalnih, tako i neesencijalnih) i njegove koncentracije, ali su mnogi simptomi zajednički: gubitak zelene boje (Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Se, Tl i Zn); deformiteti korena (As, Cd, Cr, Cu, Co, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Ni i Zn); tamno zeleni listovi (Cu, Fe i Pb); sivo-zeleni listovi (Ni); mrlje braon boje na listovima (As); braon obojene ivice listova (Cd); beli vrhovi listova (Zn); zakržljalogost (Cd, Hg i Zn) (Alloway, 2013).

Indirektni negativni uticaji povišene koncentracije metala i metaloida na biljke ispoljavaju se kroz narušavanje rasta i aktivnosti zemljišnih mikroorganizama. Smanjenje broja zemljišnih mikroorganizama usled visokih koncentracija metala izaziva narušavanje procesa razlaganja organske materije, te može dovesti do smanjenja koncentracije biljkama dostupnih nutrijenata u zemljištu. Dodatno, povišene koncentracije jednog ili više metala u podlozi mogu negativno da utiču na aktivnost enzima korisnih za metabolizam biljaka (Chibuike i Obiora, 2014).

2.2. Akumulacija elemenata u biljkama

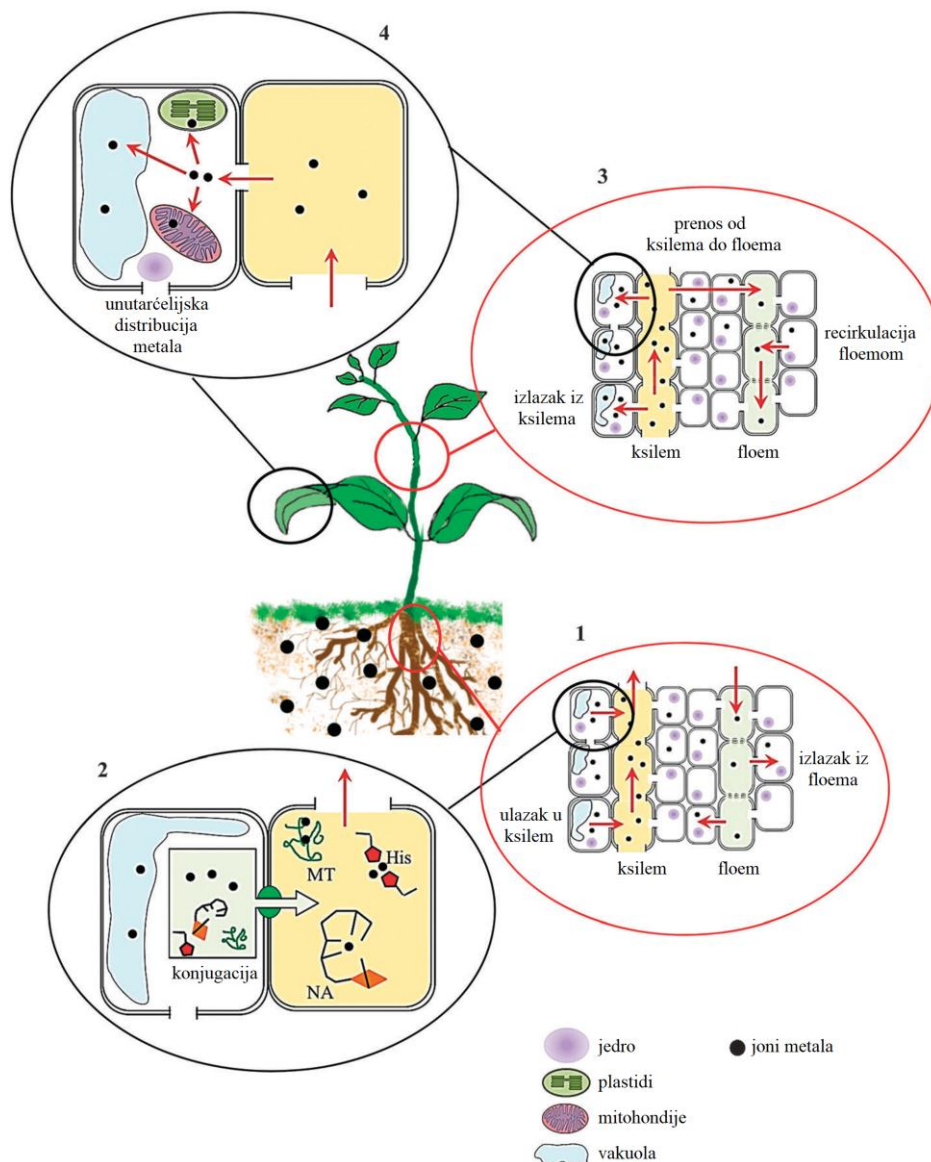
2.2.1. Usvajanje elemenata putem korena iz zemljišta

Mobilizacija i transport jona metala kroz plazma membranu predstavljaju prvi korak u unosu i akumulaciji metala u biljkama (Clemens, 2006). Biljke su razvile mnoge mehanizme radi efikasnijeg usvajanja metala, uključujući povećanje kiselosti zemljišta, sekreciju organskih helatora i ekspresiju visoko specifičnih transportera (DalCorso i sar., 2014). Za elemente koji nemaju poznate biološke funkcije biljke ne poseduju specifične transportere. I pored toga, usled sličnih hemijskih osobina sa esencijalnim jonima, ovi metali se unose u biljke (DalCorso i sar., 2013). Transporteri koji su primarno uključeni u unos jona esencijalnih elemenata, kao što su Zn^{2+} , Fe^{2+} i Ca^{2+} , omogućavaju unos Cd^{2+} i Pb^{2+} jona (Hossain i Komatsu, 2013). Cu i Zn, kao i Ni i Cd unose se istim membranskim transporterima u biljkama (Chibuike i Obiora, 2014).

Nakon ulaska jona metala u koren, moguće je njihovo akumuliranje u korenu ili transport u nadzemne delove putem transportnog tkiva (ksilema) (Jabeen i sar., 2009). Pojedini elementi, kao što su Co, Cr i Fe se zadržavaju u korenu i samo mali deo dospeva u izdanke usled imobilizacije na površini korena i u apoplastu korena, kao i kompartmentacije u ćelijama. Formiranje kompleksa metala sa organskim kiselinama, fitohelatinom ili nikotinaminom takođe je značajno za zadržavanje u korenu (Pege i Feller, 2015). Elementi prisutni u korenu mogu da se transportuju u ćelijske organele, kao što su vakuole, mitohondrije i hloroplasti. Sa druge strane, elementi mogu da se putem plazmodezmi ili transportera na plazma membranama transportuju do ksilema, a zatim u nadzemne delove biljke (Luo i sar., 2016). Usled reaktivnosti metala, vrši se njihova helacija u ksilemu kako bi se izbegao oksidativni stres i olakšala translokacija. Helacija se vrši amino kiselinama, organskim kiselinama, fitosideroforama, nikotinaminom i metalotioneinima (DalCorso i sar., 2014). Prenos metala od korena putem ksilema do nadzemnih delova biljke prikazan je na slici 1. Posle usvajanja putem korena, joni metala se prenose u ksilem (1) kao slobodni joni ili u formi kompleksa sa različitim organskim molekulima: metalotioneinom (MT), histidinom (His), nikotinaminom (NA) (2). Transpiracionim tokom metali dospevaju do izdanka (3). U tkivima izdanka, metali ulaze u ćelije i naknadno se raspodeljuju (nutrijenti) ili detoksifikuju (toksični elementi) (4). Mali deo metala može da pređe u floem i da dođe do tkiva korena (3) (DalCorso i sar., 2014).

Biljke su okarakterisane i drugim vaskularnim tkivom, floemom, kojim se pored različitih organskih jedinjenja, kao što su produkti fotosinteze i hormoni, transportuju i redistribuiraju kroz biljku i mineralni elementi. Kao i u ksilemu, joni metala u floemu su konjugovani sa raznim organskim helatnim jedinjenjima (DalCorso i sar., 2014). Mobilnost elemenata u floemu veoma varira u zavisnosti od vrste elementa. Ni i Zn se relativno dobro redistribuiraju kroz biljku floemom

tokom rasta, reproduktivne faze i faze starenja nadzemnih delova biljke, dok su Fe i Mn slabo pokretni floemom u bazipetalnom pravcu (Pege i Feller, 2015).



Slika 1. Prenos elemenata usvojenih iz zemljišta kroz biljku (DalCorso i sar., 2014)

Održavanje jonske ravnoteže u biljnim ćelijama je od fundamentalnog fiziološkog značaja za rast, razvoj i reprodukciju biljaka. Izlaganje biljaka visokim koncentracijama elemenata dovodi do izmena na fiziološkom i molekularnom nivou, što im omogućava da prevaziđu štetne efekte (Ovečka i Takáč, 2014). Biljke mogu da reaguju na visoke koncentracije metala „izbegavanjem”, odnosno sprečavanjem usvajanja, ili tolerancijom povišenih koncentracija metala u biljnom organizmu (Hossain i sar., 2012).

2.2.1.1. Faktori koji utiču na dostupnost elemenata u zemljištu

Elementi prisutni u zemljištu se prvenstveno nalaze u nerastvornim oblicima, pri čemu je samo mali udeo biodostupan (Bhargava i sar., 2012). Biljke iz zemljišta usvajaju katjone koji su rastvorljivi u vodi i izmenljive katjone, koji u zemljištu čine <2% ukupnog sadržaja elemenata. Na mobilnost i biodostupnost elemenata utiču fizičko-hemijske osobine zemljišta poput pH vrednosti,

sadržaja organske materije, teksture zemljišta (prvenstveno sadržaj gline) itd. (Pinto i Ferreira, 2015).

Kiselost zemljišta je jedan od glavnih faktora koji utiče na dostupnost elemenata biljkama (Chibuike i Obiora, 2014). U kiseloj sredini zemljišta povećava se koncentracija metala u zemljišnom rastvoru usled njihove izmene sa površina čestica zemljišta sa jonima vodonika čija se koncentracija povećava. Mnogi katjoni metala poput Cd, Cu, Hg, Pb i Zn rastvorljiviji su i dostupniji biljkama pri nižim pH vrednostima ($\text{pH} < 5,5$) (Bhargava i sar., 2012). U dobro aerisanom kiselom zemljištu, pojedini elementi (naročito Cd i Zn) su mobilniji i dostupniji biljkama, dok su u slabo aerisanom neutralnom ili alkalnom zemljištu elementi manje dostupni (Kabata-Pendias, 2004). Sa druge strane, pri kiselim uslovima u zemljištu ($\text{pH} < 5$) značajno se smanjuje rast biljaka, između ostalog i usled toksičnosti vodonikovih jona, na šta biljke reaguju povećavajući pH vrednost zemljišnog rastvora u rizosferi, čime se povećava taloženje i kompleksiranje jona metala i sprečava njihov unos (Kidd i Proctor, 2001; Ovečka i Takáč, 2014).

Elementi mogu da se vežu za organsku materiju u zemljištu, čime se smanjuje njihova toksičnost (Khan i sar., 2015). Različite funkcionalne grupe organskih supstanci, koje lako disociraju u uslovima alkalne sredine, usled formiranja kompleksa sa metalima utiču na smanjenje njihove dostupnosti u zemljištu (Abdu i sar., 2017). Osim kvaliteta, Kabata-Pendias (2004) ističe da i kvantitet organske materije utiče na biodostupnost elemenata.

Tekstura zemljišta je značajan faktor koji utiče na dostupnost elemenata u zemljištu. Sadržaj gline u zemljištu utiče na dostupnost metala i njihovu toksičnost za žive organizme, pri čemu su metali mobilniji i lakše se usvajaju iz zemljišta sa većim sadržajem peska (Khan i sar., 2015).

Na mobilnost metala u zemljištu takođe utiču faktori poput kapacitet izmene katjona (Bhargava i sar., 2012), zatim prisustvo hidratiranih oksida i hidroksida Fe, Al i Mn (Abdu i sar., 2017), kao i uslovi sredine kao što su sadržaj vlage i temperatura (Pinto i sar., 2014). Prisustvo jednog elementa u zemljištu može da utiče na biodostupnost drugog, odnosno postoji antagonističko i sinergističko ponašanje između elemenata (Chibuike i Obiora, 2014). Oksidaciono stanje metala takođe određuje njegovu rastvorljivost i relativnu dostupnost biljkama. Oksidovane forme metala su manje rastvorne i posledično manje dostupne biljkama, pri čemu je Cr izuzetak (Bhargava i sar., 2012).

Usvajanje elemenata u biljkama uslovljeno je genetičkim faktorima i razlikuje se među biljnim vrstama (Bhargava i sar., 2012; Khan i sar., 2015).

2.2.2. Usvajanje elemenata biljkama iz vazduha

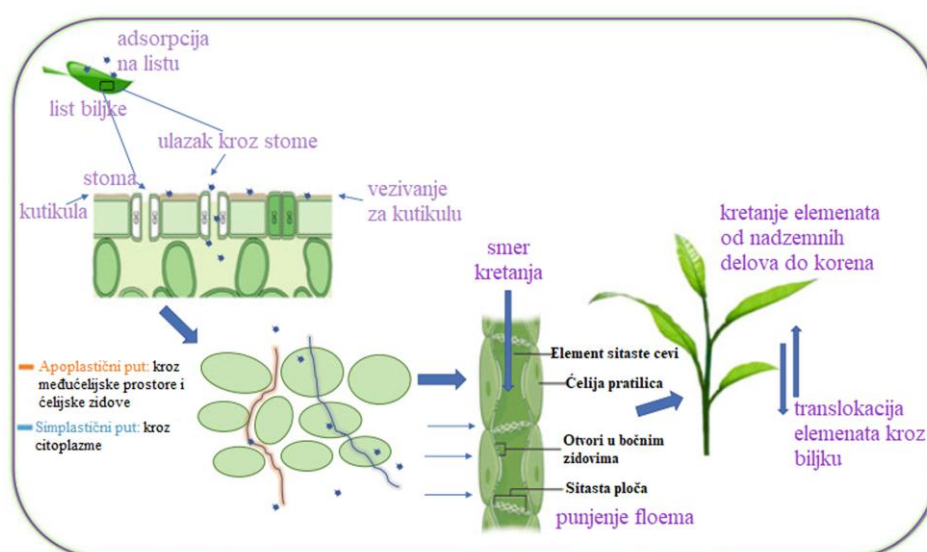
Usled konstantne izloženosti vazduhu, biljke predstavljaju primarne receptore zagađujućih supstanci iz atmosfere (Rai, 2016). Osim putem korenovog sistema, usvajanje elemenata u biljkama može da se odvija putem nadzemnih organa kao što su listovi, cvetovi i plodovi. Usvajanje elemenata odvija se nakon depozicije atmosferskih čestica na površinama listova. Suspendovane čestice iz vazduha koje sadrže elemente se vezuju za površinski zaštitni sloj lista (kutikulu) i nakon toga hidrofилne supstance ulaze kroz stome i pore na kutikuli, dok lipofilne supstance difunduju kroz kutikulu (Shahid i sar., 2017). Smatra se da se folijarno usvajanje elemenata vrši nemetaboličkim prolaskom kroz kutikulu, koji predstavlja glavni put usvajanja, a takođe i metabolički zavisnim mehanizmima kojima se elementi akumuliraju nasuprot koncentracionom gradijentu (Kabata-Pendias, 2011).

Morfološke osobine listova variraju među biljkama, što doprinosi različitoj sposobnosti listova da adsorbuju i zadrže suspendovane čestice iz vazduha (Shao i sar., 2019). Osim toga, na folijarno usvajanje elemenata utiču morfologija površine listova, hemijski i fizički oblici adsorbovanih elemenata, tekstura listova, vreme izloženosti, kao i uslovi sredine (Shahid i sar., 2017). Dostupnost elemenata prisutnih na listovima biljaka značajna je zbog kontaminacije biljaka, što se može primeniti u biomonitoringu (Serbula i sar., 2012; 2013a; 2014a). Sa druge strane ima

praktični značaj prilikom folijarne primene različitih đubriva koja sadrže elemente poput Cu, Fe, Mn i Zn (Kabata-Pendias, 2011).

Sposobnost folijarnog usvajanja elemenata ne razlikuje se samo među biljnim vrstama, već i između pojedinih delova iste vrste. Fiziološki i metabolički procesi koji se dešavaju unutar biljke, kao i fizičke karakteristike površine lista veoma se razlikuju između mladih i starih listova. Obično mladi listovi akumuliraju više elemenata iz vazduha u odnosu na stare listove, obzirom da tanji sloj kutikule omogućava veću propustljivost za elemente (Shahid i sar., 2017).

Za razliku od usvajanja elemenata putem korena i njihovog naknadnog transporta i akumulacije, usvajanje elemenata iz atmosfere putem listova biljaka nije potpuno izučeno (Shahid i sar., 2017). Folijarno usvajanje elemenata i njihova translokacija unutar biljke podrazumeva: depoziciju na lisnim površinama; prodiranje u biljku kroz različite strukture lista (kutikulu, stome, pore); prelazak u floem kroz međucelijske prostore i ćelijske zidove (apoplastični put) ili kroz citoplazme ćelija biljaka (simplastični put); translokaciju kroz biljku (slika 2.) (Shahid i sar., 2019).



Slika 2. Folijarno usvajanje i translokacija elemenata u biljci (Shahid i sar., 2019)

Folijarno usvojeni elementi mogu da se translociraju do drugih biljnih tkiva, uključujući tkiva korena, gde se skladišti višak pojedinih metala (Kabata-Pendias, 2011). Elementi se transportuju kroz biljke putem floema, slično transportu produkata fotosinteze. Aktivni transport unutar biljke veoma zavisi od metabolizma biljaka, zatim vrste elemenata adsorbovanih na površini lista, kao i starosti biljke. Razvojni stadijum je značajan faktor koji utiče na translokaciju unutar biljke, pri čemu se smatra da je redistribucija elemenata u biljci najviša tokom faze cvetanja (Shahid i sar., 2017).

Folijarno usvojeno Pb prvenstveno se zadržava u listovima dok se mala količina (<1%) transportuje do korena (Shahid i sar., 2017). Sa druge strane, esencijalni nutrijenti, koji se folijarno primenjuju u obliku različitih preparata, mogu imati veliku mobilnost (Cl, K, Mg, N, Ni, P i S), srednju mobilnost (B, Cu, Fe, Mo i Zn), dok se Ca i Mn smatraju praktično imobilisanim u listovima (Fernández i Brown, 2013).

2.3. Biomonitoring

Biomonitoring se koristi za ocenjivanje prisustva prirodnih i sintetičkih supstanci u životnoj sredini na osnovu uzorkovanja i analize kako pojedinačnih delova, tako i čitavih organizama (Ruscandio i sar., 2011). Biomonitoring se zasniva na primeni bioindikatora, koji se definišu kao organizmi (ili delovi organizama), koji ukazuju na prisustvo supstance u okruženju putem vidljivih promena, kao i promena koje se mogu pratiti i kvantifikovati (na primer akumulacija zagađujućih

supstanci) (Markert, 2003; Rai, 2016). Monitoring kvaliteta životne sredine korišćenjem biološkog materijala smatra se pouzdanim i potencijalno ekonomski isplativim načinom za dobijanje informacija o zagađenju (Nadgórska-Socha i sar., 2013). Biomonitoring kao jednostavna i pogodna metoda pruža uvid u stanje životne sredine na lokalnom nivou i predstavlja alternativu klasičnim metodama monitoringa (Rai, 2016). Iako se monitoring vrši mernim stanicama, njihov broj na određenom području je često nedovoljan, a informacije koje se dobiju nisu reprezentativne za čitavo područje, pri čemu je ovakav monitoring okarakterisan kao veoma skup (Molnár i sar., 2020).

Zagađena područja predstavljaju rezervoare biljaka koje imaju sposobnost tolerancije ili akumulacije elemenata u različitim nivoima sa potencijalom upotrebe u biomonitoringu (Nadgórska-Socha i sar., 2013). Analiza vegetacije prisutne u ovakvim sredinama predstavlja jednostavan i ekonomski opravdan način biomonitoringa (Molnár i sar., 2020). Najčešće se u svrhe biomonitoringa upotrebljavaju mahovine, lišajevi, ornamentalne biljke, poljoprivredne kulture i neke vrste drveća (Ruscandio i sar., 2010). Međutim, lišajevi i mahovine imaju neregularnu distribuciju, pri čemu u industrijskim i gusto naseljenim područjima antropogene aktivnosti doprinose smanjenju ili čak potpunom nedostatku ovih vrsta na pojedinim mestima. Zato je upotreba viših biljaka u biomonitoringu sve zastupljenija. Prednosti upotrebe viših biljaka u biomonitoringu vezane su za dostupnost biološkog materijala, jednostavnost identifikacije vrsta, uzorkovanja i analiza, kao i zastupljenost pojedinih rodova na velikim područjima (Rai, 2016). Iako je veliki broj istraživanja usmeren na primenu višegodišnjih biljaka, primena zeljastih biljaka ima potencijalnu prednost prilikom monitoringa kratkotrajnih ili jednogodišnjih promena u zagađenju (Gjorgieva i sar., 2011). Određivanje sadržaja toksičnih elemenata u zeljastim biljkama bitna je i usled njihove primene u lekovite svrhe (Kabata-Pendias, 2011).

2.4. Fitoremedijacija

Elemente kao zagađujuće supstance prisutne u zemljištu karakteriše velika toksičnost usled toga što se ne mogu razgraditi ni biološkim ni hemijskim putem. Uz menjanje oksidacionog stanja, metali mogu biti prisutni u prirodi i preko 20 godina, dok Pb u zemljištu može postojati od 150–5000 godina (Khalid i sar., 2017; Ashraf i sar., 2019). Ulazak toksičnih elemenata u lanac ishrane je značajan problem usled mogućeg uticaja na ljudsko zdravlje, izazivajući kardiovaskularne bolesti, rak, hroničnu anemiju, oštećenja bubrega, nervnog sistema, kože i kostiju (Sarwar i sar., 2017; Gong i sar., 2018).

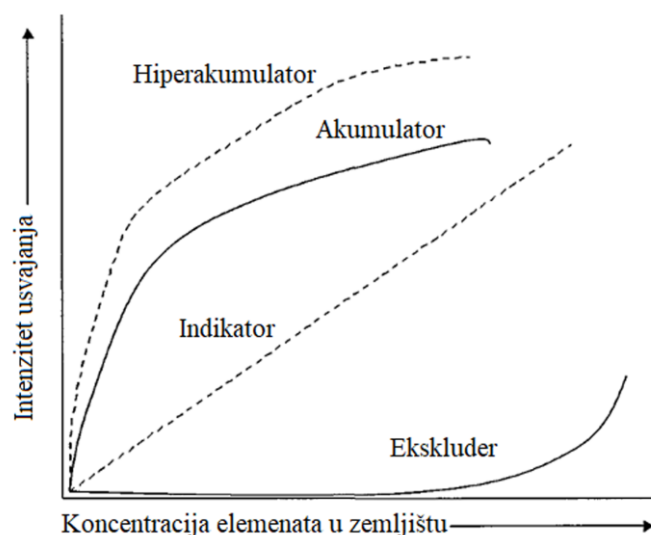
Obzirom na nesumnjive toksične efekte elemenata, naročito na ljudsko zdravlje, definisane su granične vrednosti koncentracija elemenata u različitim medijumima kako bi se smanjilo njihovo prisustvo u životnoj sredini. Međutim, nisu sve zemlje suočene sa ovim problemom u istoj meri, pa pojedine zemlje imaju više regulativa od drugih (Vareda i sar., 2019). Definisane granične i remedijacione vrednosti zagađujućih supstanci u zemljištu u Republici Srbiji („Sl. Glasnik RS”, br. 30/18) prikazane su u tabeli 2. Prekoračenje definisanih graničnih vrednosti za zagađujuće materije u zemljištu, ukazuje na potencijalno narušavanje ekološke ravnoteže, kao i potrebu za dodatnim ispitivanjima i ograničenjima u načinu korišćenja zemljišta.

Tabela 2. Granične i remedijacione vrednosti zagađujućih supstanci u zemljištu („Sl. Glasnik RS”, br. 30/18)

Element	Granična vrednost (mg kg ⁻¹ suve mase)	Remedijaciona vrednost (mg kg ⁻¹ suve mase)
Co	9	240
Cr	100	380
Cu	36	190
Ni	35	210
Pb	85	530
Zn	140	720

Remedijacija zagađenog zemljišta obično obuhvata imobilizaciju ili ekstrakciju zagađujućih supstanci koristeći fizičko-hemijske tehnologije (DalCorso i sar., 2013). Fizičke i hemijske metode za remedijaciju zagađenog zemljišta koje su okarakterisane kao skupe, mogu doprineti sekundarnom zagađenju i nisu primenjive na velikim površinama (Luo i sar., 2016). Osim toga, ove tehnike često imaju negativni uticaj na biološku aktivnost, plodnost i strukturu zemljišta (DalCorso i sar., 2013). Nasuprot ovome, fitoremedijacija je neinvanzivna tehnologija, nakon čije primene zemljište ostaje neoštećeno, zadržava biološku aktivnost, kao i fizičku strukturu. Ova tehnologija se smatra ekološkom, potencijalno jeftinom, vizuelno nenametljivom, sa mogućnošću naknadnog iskorišćenja elemenata (Yang i sar., 2005; Wenzel, 2009).

Na osnovu relacija između koncentracija elemenata u zemljištu i biljkama, biljke se definišu kao ekskluderi, indikatori i akumulatori. Ekskluderi su biljke koje su sposobne da tolerišu visoke koncentracije elemenata u zemljištu, što se postiže sprečavanjem njihovog unosa u ćelije korena ili aktivnim (energetski zavisnim) efluksom. Većina (hiper)tolerantnih biljaka pripada ovoj grupi. Kod biljaka indikatora, koncentracije elemenata u nadzemnim delovima su u skladu sa koncentracijama u zemljištu (Baker, 1981). Biljke koje u svojim nadzemnim delovima (prvenstveno listovima) aktivno akumuliraju i tolerišu visoke koncentracije elemenata se definišu kao (hiper)akumulatori (Bhargava i sar., 2012; Leitenmaier i Küpper, 2013). Na slici 3. prikazana je podela biljaka na osnovu usvajanja elemenata iz zemljišta.



Slika 3. Podela biljaka na osnovu relativnog unosa elemenata u biljkama sa povećanjem njihove koncentracije u zemljištu (Farraji, 2014)

Biljke mogu da prežive, rastu i da se reprodukuju na zemljištu koje je prirodno bogato zagađujućim supstancama poput metala, kao i na antropogeno zagađenim zemljištima. Većina vrsta koje tolerišu toksične koncentracije elemenata u zemljištu se ponašaju kao ekskluderi (Rascio i Navari-Izzo, 2011). Ove biljne vrste tolerišu elemente do određene koncentracije u zemljištu sprečavanjem akumulacije u ćelijama, što se postiže spečavanjem unosa u koren (Leitenmaier i Küpper, 2013). Zadržavanje i detoksifikacija većine elemenata vrši se u tkivima korena, sa minimalnom translokacijom u nadzemne delove (Rascio i Navari-Izzo, 2011).

Pojedine biljne vrste, definisane kao hiperakumulatori, ispoljavaju suprotno ponašanje u odnosu na ekskludere što se tiče unosa i distribucije elemenata. Ove vrste karakteriše visoka stopa unosa, brzi transport u nadzemne delove i velika sposobnost detoksifikacije i sekvestracije elemenata u listovima (Rascio i Navari-Izzo, 2011). Hiperakumulatori predominantno rastu na zemljištima koja sadrže visoke koncentracije hiperakumuliranog elementa. Prisustvo ovih vrsta na antropogeno zagađenim zemljištima ukazuje da hiperakumulacija može brzo da se razvije. Međutim, hiperakumulacija nije neophodna za preživljavanje u zemljištima sa povišenim nivoima

elemenata, već zahteva razvijanje dodatnih osobina radi hipertolerancije visokih koncentracija elemenata. Hiperakumulatore karakteriše veliki broj transportera za unos elemenata u koren i translokaciju kroz biljku, kao i povišeni nivo različitih organskih molekula i enzima koji smanjuju toksičnost elemenata (Cappa i Pilon-Smits, 2014).

Biljke hiperakumulatori sadrže 50–100 puta veće koncentracije elemenata u odnosu na biljne vrste koje ih okružuju, što je ekvivalentno 10–10000 mg kg⁻¹ suve mase (Cappa i Pilon-Smits, 2014). Prema autorima Rascio i Navari-Izzo (2011) hiperakumulatori sadrže: >10 mg g⁻¹ suve mase (1%) Mn ili Zn; >1 mg g⁻¹ suve mase (0,1%) As, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Se ili Tl; i >0,1 mg g⁻¹ suve mase (0,01%) Cd u nadzemnim delovima. Reeves i saradnici (2017) daju nešto drugačije vrednosti: >100 mg kg⁻¹ Cd, Tl ili Se; >300 mg kg⁻¹ Co, Cr ili Cu; >1000 mg kg⁻¹ Ni, As ili Pb; >3000 mg kg⁻¹ Zn i >10000 mg kg⁻¹ Mn. Kako Khalid i saradnici (2017) ukazuju, hiperakulatorima se nazivaju vrste koje sadrže: >100 mg kg⁻¹ Cd ili Se; >1000 mg kg⁻¹ As, Cu, Ni ili Pb; >10000 mg kg⁻¹ Mn ili Zn u nadzemnim delovima.

Opisano je 721 hiperakumulatorkih vrsta iz 52 familije i oko 130 rodova, pri čemu su najzastupljenije familije Brassicaceae (83 vrste) i Phyllanthaceae (59 vrsta) (Reeves i sar., 2017). Hiperakumulacija je takođe zastupljena kod biljnih vrsta koje pripadaju familijama: Asteraceae, Caryophyllaceae, Poaceae, Violaceae, Fabaceae, Flacourtiaceae, Lamiaceae i Euphobiaceae (Luo i sar., 2016; Mahar i sar., 2016). Najveći broj biljnih vrsta hiperakumuliraju Ni, međutim, utvrđena je i hiperakumulacija As, Cd, Cu, Mn, Pb i Zn (Hanikenne i Nouet, 2011).

Prilikom fitoremedijacije koristi se prirodna sposobnost biljaka da stabilizuju, usvajaju i uklanjaju zagađujuće supstance iz zemljišta, radi smanjenja njihovog uticaja na životnu sredinu, čime se postiže remedijacija i revegetacija zagađenog zemljišta (Gong i sar., 2018). Fitoremedijacija se zasniva na tome da se biljke ponašaju kao „pumpe” koje rade na solarni pogon. Drugim rečima, koristi se sposobnost biljaka da, uz nutrijente i vodu koji su neophodni za rast, usvajaju i kontaminante iz zagađenog zemljišta (Yang i sar., 2005; Muthusarayanan i sar., 2018). Najčešće primenjivane metode fitoremedijacije su fitoekstrakcija i fitostabilizacija.

Fitoekstrakcija predstavlja glavnu i najkorisniju tehniku fitoremedijacije zagađenog zemljišta, sedimenata ili vode (Ali i sar., 2013) koja se zasniva na akumulaciji elemenata u izdancima biljaka (Chibuike i Obiora, 2014). U poređenju sa zemljištem, biomasa biljaka se lakše reciklira, odlaže, tretira ili sagoreva, a uklonjena biomasa može se koristiti kao biogas ili se može sagoreti radi izdvajanja i ponovnog iskorišćenja metala (Khalid i sar., 2017; Ashraf i sar., 2019).

Fitostabilizacija (fitoimobilizacija) podrazumeva upotrebu biljaka koje smanjuju mobilnost i/ili biodostupnost elemenata putem akumulacije u korenu, adsorpcije na korenu, kao i precipitacije i kompleksacije u rizosferi (Gong i sar., 2018; Muthusarayanan i sar., 2018). Tokom ovog procesa zagađujuće supstance se imobilizuju u zemljištu, sprečava se njihovo dospevanje u podzemne vode, smanjuje im se biodostupnost i sprečava se ulazak u lanac ishrane (Nikolić i Stevović, 2015; Sarwar i sar., 2017). Ova metoda je značajna za smanjivanje ekoloških rizika na zagađenim mestima, naročito u oblastima gde usled visoke koncentracije toksičnih elemenata u zemljištu nije formiran prirodni vegetacioni pokrivač (Liu i sar., 2018).

Postoji još tehnika koje se primenjuju za fitoremedijaciju (Nikolić i Stevović, 2015; Sarwar i sar., 2017; Gong i sar., 2018; Ashraf i sar., 2019):

- Fitovolatilizacija je pristup koji obuhvata usvajanje od strane biljaka i pretvaranje elemenata (prvenstveno Hg) u isparljive oblike koji se zatim otpuštaju u atmosferu putem stoma;
- Fitofiltracija (rizofiltracija) podrazumeva korišćenje korena biljaka za prečišćavanje površinskih i podzemnih voda sa niskom koncentracijom zagađujućih supstanci;
- Fitotransformacija (fitodegradacija) podrazumeva razlaganje organskih zagađujućih supstanci putem metaboličkih procesa u biljkama ili enzimima koje biljke sintetišu;
- Fitostimulacija (rizodegradacija) podrazumeva razlaganje organskih komponenti u rizosferi putem aktivnosti mikroorganizama.

Značajni faktori koje bi trebalo uzeti u obzir prilikom odabira i primene tehnologija za remedijaciju zemljišta uslovljavaju troškovi, vreme potrebno za sanaciju, efikasnost pri visokim

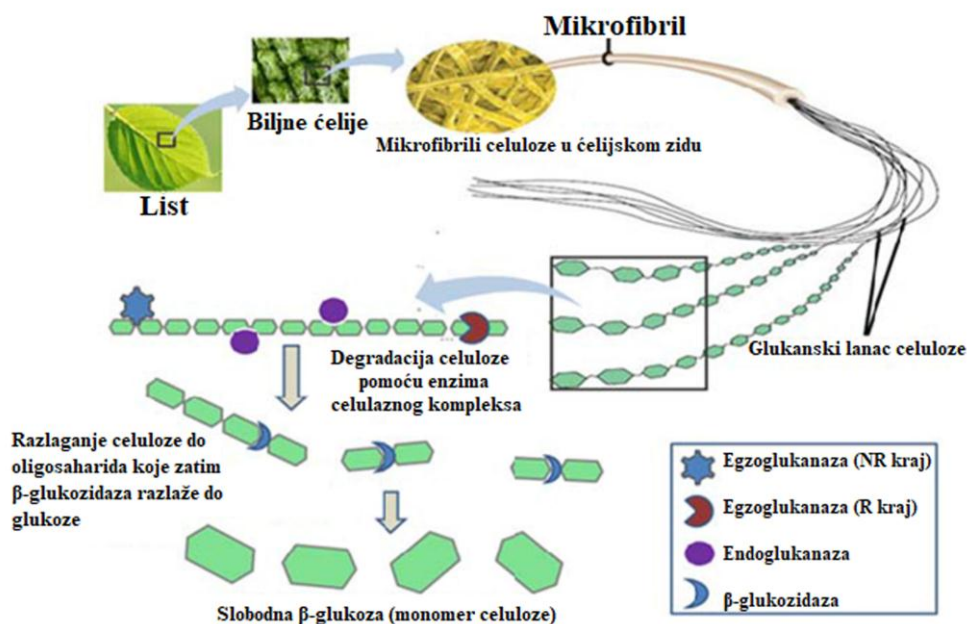
koncentracijama elemenata, komercijalna primena, efikasnost na dugogodišnjem nivou i primena na mestima na kojima je prisutno više zagađujućih supstanci (Khalid i sar., 2017). Odabir tolerantnih biljaka je važan za održivu fitoremedijaciju, pri čemu je značajno da se razvije samoodrživi vegetativni pokrivač sa sposobnošću smanjenja toksičnosti elemenata (Sun i sar., 2016).

Biljke pokazuju različite potencijale za primenu u fitoremedijaciji, pri čemu su rast i opstanak biljaka na zagađenom zemljištu glavni faktori odgovorni za njihovu moguću primenu (Sharma i sar., 2015). Biljke koje rastu u okolini rudnika i zemljištima prirodno bogatim metalima su od naročite važnosti obzirom na njihovu genetičku tolerantnost na visoke koncentracije metala (Bini i sar., 2012). Fiziološki i molekularni mehanizmi na kojima se zasniva usvajanje, translokacija, sekvestracija i detoksifikacija su dobro izučeni kod zeljastih biljaka u odnosu na drvenaste, što predstavlja njihovu prednost za primenu u fitoremedijaciji (Luo i sar., 2016). Međutim, fitoremedijaciju karakterišu mane poput sporog rasta biljaka, male biodostupnosti elemenata, kao i dugo vreme potrebno za sanaciju kontaminiranih lokacija (Ashraf i sar., 2019).

2.5. Primena aktivnosti enzima u zemljištu kao indikatora zagađujućih supstanci

Enzimi predstavljaju biološke katalizatore različitih reakcija i metaboličkih procesa koji se dešavaju tokom biogeohemijskog kruženja nutrijenata u zemljištu. Takođe učestvuju u održavanju strukture zemljišta, detoksifikaciji zagađujućih supstanci i sintezi esencijalnih komponenti za mikroorganizme i biljke (Khan i sar., 2007; 2010). Enzimi katalizuju ključne procese u kruženju C, N, S i P u zemljištu, razlažući kompleksne organske komponente do šećera, amino kiselina, NH_4^+ , PO_4^{3-} itd. koji predstavljaju supstrate za rast biljaka i mikroorganizama (Alkorta, 2003; Chodak i Niklińska, 2012; Wyszowska i sar., 2016). Iako je procenjeno da postoji preko 500 enzima sa ključnim ulogama u kruženju nutrijenata (C, N, S i P) u zemljištu, samo je deo ovih enzima identifikovan i kvantifikovan. Raznovrsnost enzima prisutnih u zemljištu prvenstveno je povezana sa diverzitetom mikrobiološke zajednice (Paz-Ferreiro i Fu, 2016). Osim mikroorganizama kao primarnih izvora, enzimi u zemljištu mogu poticati od biljaka i životinja (Badiane i sar., 2001; Winding i sar., 2005). Enzimi se prema funkciji mogu podeliti na oksidoreduktaze, transferaze, hidrolaze, liaze, izomeraze i ligaze (Yang i sar., 2016).

Prema Gil-Sotres i saradnicima (2005), među enzimima uključenim u ciklus ugljenika u zemljištu, aktivnost β -glukozidaze se najčešće koristi u oceni kvaliteta zemljišta. Različiti polisaharidi, kako strukturni (celuloza, ksilan, hitin i polifenol), tako i rezervni (skrob), nakon dospevanja u zemljište hidrolizuju se do oligosaharida koje dalje enzimi poput β -glukozidaze razgrađuju do monosaharida (Li i sar., 2009). β -glukozidaza je veoma rasprostranjena u prirodi i zauzima centralno mesto u ciklusu C pošto katalizuje finalni korak u razgradnji celuloze kojim se oslobađa glukoza koju mikroorganizmi dalje koriste (Yang i sar., 2012; Luo i sar., 2017). Na slici 4. prikazana je razgradnja celuloze pomoću enzima u zemljištu. Enzimi celulaze zajedno sa egzo- i endoglukanazama deluju na celulozna vlakna i vrše njihovu hidrolizu do manjih oligosaharida. Ovi molekuli se dalje hidrolizuju pomoću β -glukozidaze do glukoze kao krajnjeg proizvoda (Singh i sar., 2016b).



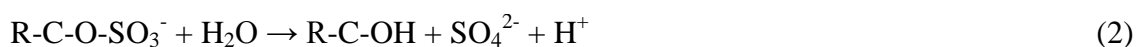
Slika 4. Razgradnja celuloze pomoću enzima u zemljištu (Singh i sar., 2016b)

Ureaza je enzim koji katalizuje hidrolizu uree do CO_2 i NH_3 , koje mogu da usvajaju biljke i mikroorganizmi (Yang i sar., 2012; Utobo i Tewari, 2015). Ureaza sadrži Ni kao kofaktor. Hidroliza uree prikazana je reakcijom (1) (Utobo i Tewari, 2015):



Ureaza je veoma rasprostranjena u prirodi, a potiče uglavnom od biljaka i mikroorganizama (Utobo i Tewari, 2015).

Arilsulfataza je značajan enzim jer se nalazi u svim zemljištima i učestvuje u kruženju S u zemljištu (Wyszkowska i sar., 2016). Sumpor se u zemljištu prvenstveno nalazi u organskom obliku (90–98%) (Chen i sar., 2019). Sulfatni estri predstavljaju veliki deo (25,3–93,1%) ukupnog sumpora u zemljištu, stoga su arilsulfataze značajne za mobilizaciju neorganskog SO_4^{2-} koje biljke mogu da usvoje. Arilsulfataza katalizuje hidrolizu aromatičnih sulfatnih estara do fenola i sulfata (Stegė i sar., 2009). Hidrolizom sulfatnih estara prema reakciji (2) dolazi do oslobađanja fenola, sulfatnog jona i jona vodonika (Klose i sar., 2011; Wyszkowska i sar., 2016):



Arilsulfataza je prisutna u bakterijama, gljivama, biljkama i životinjama, pri čemu se mikroorganizmi smatraju primarnim izvorom ovog enzima u zemljištu (Klose i sar., 2011).

Fosfor se u zemljištu nalazi u organskom i neorganskom obliku. Biljke i mikroorganizmi usvajaju neorganske oblike (HPO_4^{2-} i H_2PO_4^-) koji su malo zastupljeni u kopnenim ekosistemima (<6%) (Lemanowicz i sar., 2016). Prema Criquet i saradnicima (2004), mikroorganizmi i biljke usvajaju P u obliku PO_4^{3-} -jona. Fosfataze u zemljištu su ključni enzimi koji hidrolizuju organske fosfate do neorganskih oblika, te imaju glavnu ulogu u kruženju P u zemljištu (Wang i sar., 2018). Hidroliza fosfomonoestara do ortofosfata, katalizovana kiselim ili alkalnom fosfatazom, predstavljena je reakcijom (3) (Acosta-Martínez i Ali Tabatabai, 2011):



U zavisnosti od optimalne pH vrednosti za aktivnost fosfomonoesteraza, ovi enzimi su klasifikovani kao kisele fosfataze i alkalne fosfataze (Criquet i sar., 2004). Kisele fosfataze je predominantna u kiselim zemljištima, dok je alkalna predominantna u alkalnim zemljištima (Acosta-Martínez i Ali Tabatabai, 2011). Kisele fosfataze se oslobađaju od strane biljaka, dok alkalne fosfataze sekretuju bakterije, gljive i drugi organizmi prisutni u zemljištu (Maseko i Dakora, 2013). U uslovima narušene ravnoteže P u zemljištu, povećava se izlučivanje kisele fosfataze iz korenja biljaka radi povećanja rastvorljivosti i remobilizacije fosfata, čime se utiče na sposobnost biljaka da se izbore sa ovakvim uslovima u zemljištu (Makoi i Ndakidemi, 2008; Yang i sar., 2012).

Definisanje i ocena kvaliteta zemljišta su veoma značajni obzirom da zemljište predstavlja kritičnu komponentu biosfere koja učestvuje u održanju lokalnog, regionalnog i svetskog kvaliteta životne sredine (Epelde i sar., 2009). Kvalitet zemljišta se najčešće definiše kao kontinualni kapacitet zemljišta da održi životnu sredinu, omogući normalan rast i razvoj biljaka i životinja, kao i da adekvatno funkcioniše unutar ekosistema kako bi se obezbedila biološka produktivnost (Pattnaik i Equeenuddin, 2016). Pravilno funkcionisanje zemljišta je uslovljeno brojnim fizičkim, hemijskim i biološkim osobinama (Gil-Sotres i sar., 2005).

Obzirom na razmere zagađenja zemljišta, ovaj problem zahteva trenutno reagovanje, uz korišćenje pouzdanih indikatora za ocenu i praćenje kvaliteta zemljišta (Epelde i sar., 2009). Indikatori kvaliteta zemljišta bi trebalo da ispune sledeće kriterijume: osetljivost na prisustvo zagađujućih supstanci, učestvovanje u funkcijama zemljišta, ponovljivost i mala vremenska i prostorna varijabilnost, kao i jednostavnost uzorkovanja i metoda za analizu (Hinojosa i sar., 2004).

Tokom poslednjih decenija poraslo je interesovanje za korišćenje indikatora kao oruđa za monitoring zagađenja zemljišta (Angelovičová i sar., 2014). Kao indikatori kvaliteta zemljišta mogu se koristiti fizičke, hemijske, kao i biološke osobine zemljišta (Epelde i sar., 2009). Fizički i fizičko-hemijski parametri retko se upotrebljavaju za ocenjivanje kvaliteta zemljišta pošto se menjaju samo kada zemljište podleže velikim promenama (Gil-Sotres i sar., 2005). Sa druge strane, biološki parametri sve se više upotrebljavaju jer su osetljiviji na promene u zemljištu, kao i zbog činjenice da obezbeđuju informacije koje integrišu mnoge faktore sredine. Mikroorganizmi doprinose 70–85% od ukupne biološke aktivnosti u zemljištu, te su ključni u funkcionisanju zemljišta. Mikrobiološki parametri, naročito oni povezani sa veličinom, aktivnošću i biodiverzitetom zajednice mikroba u zemljištu, smatraju se najrelevantnijim indikatorima kvaliteta zemljišta (Epelde i sar., 2009).

Aktivnost enzima u zemljištu se smatra dobrim indikatorom kvaliteta zemljišta, obzirom na značajnu ulogu enzima u kruženju nutrijenata i organske materije, kao i zbog povezanosti sa fizičkim karakteristikama zemljišta, aktivnostima mikroorganizama i mikrobiološkom biomasom u zemljištu (Hinojosa i sar., 2008; Macci i sar., 2013). Aktivnost enzima u zemljištu brže se menja usled izmena u kvalitetu zemljišta u odnosu na druge karakteristike zemljišta. Takođe, metode za određivanje aktivnosti enzima u zemljištu su relativno jednostavne u odnosu na metode za analizu drugih indikatora kvaliteta zemljišta (Gianfreda i sar., 2005; Hinojosa i sar., 2008). Trasar-Cepeda i saradnici (2000) ukazuju na prednost jednostavnog određivanja aktivnosti enzima u zemljištu jer nisu potrebni skupi i sofisticirani instrumenti. Aktivnost enzima u zemljištu može da se odredi brzo i tačno, stoga predstavlja pouzdan indikator koji reflektuje trenutno biološko stanje u zemljištu (Angelovičová i sar., 2014). Aktivnost enzima u zemljištu ukazuje na metaboličke funkcije mikroorganizama u zemljištu, kao i na dostupne nutrijente. Na aktivnost enzima u zemljištu utiču fizičko-hemijske osobine zemljišta, struktura zajednice mikroorganizama, prisustvo vegetacije, a naročito zagađujuće supstance poput metala (Lee i sar., 2009; Jin i sar., 2015).

Kvantitativne i kvalitativne izmene u aktivnostima enzima u zemljištu predstavljaju najranije signale promena u životnoj sredini (Lemanowicz i sar., 2016). Aktivnost enzima u zemljištu se može koristiti kao indikator kako prirodnog, tako i antropogenog narušavanja kvaliteta zemljišta (Hinojosa i sar., 2004; Khan i sar., 2007; 2010; Pająk i sar., 2016).

Metali prisutni u životnoj sredini imaju izražen negativni uticaj na biološke procese koji se odvijaju u zemljištu (Zhang i sar., 2010). Toksični efekti metala na mikroorganizme u zemljištu

ogledaju se u inhibiciji aktivnosti mikroorganizama, kao i izmeni diverziteta zajednice mikroorganizama (Hu i sar., 2014). Metali mogu da inhibiraju aktivnost enzima u zemljištu putem direktnih i indirektnih mehanizama, koji nisu međusobno isključivi. Direktni mehanizmi kojima metali inhibiraju aktivnost enzima u zemljištu se zasnivaju na kompleksaciji sa supstratima, reakciji sa kompleksom enzim-supstrat ili interakciji sa aktivnim grupama enzima (Antunes i sar., 2011). Indirektno delovanje metala na aktivnost enzima u zemljištu ogleda se u delimičnoj ili kompletnoj inaktivaciji mikroorganizama u zemljištu, čime se usporava sinteza enzima ili blokira respiracija i sprečava rast mikroorganizma (Lyubun i sar., 2013). Indirektni mehanizmi inhibicije takođe se mogu pripisati usmeravanju energije za fiziološke adaptacije mikroorganizama u uslovima povišenih koncentracija metala u zemljištu (Hu i sar., 2014).

Uticaj metala na aktivnost enzima u zemljištu zavisi od koncentracije i oksidacionog stanja metala, kao i od karakteristika zemljišta (Moreno i sar., 2003). Efekti koje izazivaju metali u zemljištu zavise od njihove mobilnosti i biodostupnosti koje su pod uticajem različitih parametara zemljišta (Frey i sar., 2006). Potrebno je istaći da stepen inhibicije aktivnosti enzima u zemljištu varira u zavisnosti od vrste enzima, a pri određenim koncentracijama neki metali mogu da stimulišu aktivnost enzima (Khan i sar., 2007). Uticaj metala na aktivnost enzima u zemljištu je složen u smislu odgovora različitih enzima na isti metal, kao i odgovora istog enzima na različite metale (Li i sar., 2009; Zhang i sar., 2010).

Aktivnost β -glukozidaze u zemljištu inhibiraju visoke koncentracije Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn (Li i sar., 2009; Pattnaik i Equeenuddin, 2016; Martínez-Toledo i sar., 2017), dok niske koncentracije Pb mogu pozitivno da utiču na aktivnost ovog enzima u zemljištu (Yang i sar., 2016).

Na aktivnost ureaze u zemljištu negativno utiče visok sadržaj As, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn (Chen i sar., 2005; Zhang i sar., 2010; Antunes i sar., 2011; Ge i Zhang, 2011; Angelovičová i Fazekášová, 2014; Angelovičová i sar., 2014; Hu i sar., 2014; Paják i sar., 2016; Pattnaik i Equeenuddin, 2016; Fang i sar., 2017; Martínez-Toledo i sar., 2017). Nasuprot tome, pokazan je pozitivan uticaj Cu, Fe, Mn, Pb i Zn na aktivnost ovog enzima u zemljištu (Chen i sar., 2005; Li i sar., 2009; Antunes i sar., 2011; Gucwa-Przepióra i sar., 2016).

Aktivnost arilsulfataze u zemljištu negativno korelira sa sadržajem Al, As, Cu, Pb i Zn (Antunes i sar., 2011; Martínez-Toledo i sar., 2017). Sa druge strane Antunes i saradnici (2011) ukazuju na pozitivan uticaj Mn i Zn na aktivnost arilsulfataze u zemljištu.

Aktivnost kisele fosfataze u zemljištu inhibirana je visokim koncentracijama Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni i Pb (Chen i sar., 2005; Li i sar., 2009; Mocek-Plóćiniak, 2009; Zhang i sar., 2010; Antunes i sar., 2011; Niemeyer i sar., 2012; Zhang i sar., 2013; Angelovičová i Fazekášová, 2014). Osim toga, postoje istraživanja u kojima je pokazan pozitivan uticaj As, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn na aktivnost kisele fosfataze u zemljištu (Chen i sar., 2005; Pereira i sar., 2006; Jin i sar., 2015; Gucwa-Przepióra i sar., 2016; Yang i sar., 2016).

Na aktivnost alkalne fosfataze u zemljištu negativno utiče visok sadržaj Cu, Pb i Zn (Wang i sar., 2007a; 2007b; Hansda i sar., 2017; Fang i sar., 2017), dok Gucwa-Przepióra i saradnici (2016) ističu pozitivan uticaj Cu, Pb, Fe, Mn i Zn.

Na aktivnost enzima u zemljištu, osim sadržaja zagađujućih supstanci, utiču i fizičko-hemijski parametri zemljišta, poput pH vrednosti, sadržaja organske materije, teksture zemljišta, sadržaja vlage itd. Osim direktnih efekata fizičko-hemijskih osobina zemljišta na aktivnost enzima, ovi parametri mogu da utiču na dostupnost i mobilnost metala i na indirektnan način mogu doprineti povećanju, odnosno smanjenju aktivnosti enzima. Postojanje ovakvih složenih relacija bi moglo da objasni heterogenost uticaja sadržaja elemenata na aktivnost enzima u zemljištu, odnosno da pojedini elementi mogu negativno i pozitivno da utiču na aktivnost jednog enzima.

Kako Wang i saradnici (2006) ističu, uticaj promene pH vrednosti na aktivnost enzima ogleda se kroz direktne i indirektno efekte. Jonizacija ili protonizacija kiselih ili baznih grupa u aktivnim centrima enzima najviše doprinose smanjenju aktivnosti enzima kada se pH menja u odnosu na optimalnu pH vrednost sredine. Sa druge strane, promenom pH vrednosti može doći do izmene u koncentraciji inhibitora ili aktivatora, kao i supstrata u zemljištu.

Uticaj organske materije u zemljištu na aktivnost enzima je višestruk. Organska materija predstavlja izvor energije i C za mikroorganizme (Niemeyer i sar., 2012; Pajak i sar., 2016), a sa druge strane ima značajnu ulogu u vezivanju metala, njihovoj kompleksaciji sa organskim ligandima i regulisanju njihove rastvorljivosti i mobilnosti (Martínez-Toledo i sar., 2017). Kako Gucwa-Przepióra i saradnici (2016) ukazuju, visok sadržaj organske materije u zemljištu pri neutralnim ili alkalnim pH vrednostima doprinosi transformaciji elemenata u biološki neaktivne oblike.

Sadržaj gline u zemljištu je od naročite važnosti za aktivnost enzima. Pajak i saradnici (2016) ističu da je inhibicija aktivnosti enzima u zemljištu veća u peskovitom, nego u zemljištima sa finom teksturom. Vezivanjem enzima za glinu u zemljištu smanjuju se štetni uticaji metala na aktivnost enzima (Kızılkaya i sar., 2004). Najvažniji faktor koji utiče na mobilnost elemenata u zemljištu je sadržaj gline. Minerali gline imaju ulogu nosača oksida i huminskih supstanci formirajući organo-mineralne komplekse koji imaju različite sorpcione kapacitete za metale, čime se vrši njihova imobilizacija (Pajak i sar., 2016). Sadržaj gline u zemljištu je u istraživanju Fang i saradnika (2017) istaknut kao jedan od glavnih parametara koji pozitivno utiče na aktivnost enzima.

Mehanizmi kojima se objašnjava uticaj vlage u zemljištu na aktivnost enzima nisu potpuno proučeni. Kako Weintraub i saradnici (2013) ističu, ovi mehanizmi obuhvataju direktne efekte dostupnosti vode na aktivnost mikroorganizama, kao i indirektne efekte povezane sa promenama u nivoima kiseonika u zemljištu, kao i fluksa ugljenika i nutrijenata. Takođe, specifični klimatski uslovi koji utiču na sadržaj vlage u zemljištu doprinose izmenama u aktivnostima enzima (Alvarenga i sar., 2013).

Svi procesi koji se dešavaju u rizosfernom zemljištu zavise od prisutnih mikroorganizama, interakcija između korena i mikroorganizama, pri čemu enzimi imaju glavnu ulogu u aktivnostima koje se dešavaju u ovoj sredini (Gianfreda, 2015). Aktivnost enzima je viša u zemljištu pod uticajem korenovog sistema u odnosu na ostalo zemljište, što je uslovljeno oslobađanjem eksudata, kao i samih enzima iz korena (Renella i sar., 2006). Osim toga, aktivnost enzima u rizosferi zavisi od atmosferskog CO₂, faze razvoja biljke, temperature, saliniteta, interakcija između mikroorganizama i biljka, kao i prisustva zagađujućih supstanci (Gianfreda, 2015).

Gucwa-Przepióra i saradnici (2016) ukazuju na značaj ispitivanja aktivnosti enzima u rizosferi biljaka. Formiranje vegetacionog pokrivača pozitivno utiče na karakteristike zemljišta, doprinosi smanjenju mobilnosti elemenata, menja kvalitet i kvantitet organskih supstrata i posledično aktivnost enzima u zemljištu. Ispitivanje aktivnosti ureaze, kisele i alkalne fosfataze u rizosferi *Plantago major* i *Plantago lanceolata* ukazalo je na razlike u aktivnostima enzima. Na aktivnost ispitivanih enzima uticao je ne samo sadržaj elemenata u zemljištu, već i biljna vrsta. Veća aktivnost kisele i alkalne fosfataze uočena je u rizosferi *P. lanceolata*, dok je veća aktivnost ureaze zabeležena u rizosferi *P. major*. Gucwa-Przepióra i saradnici (2016) su ove rezultate pripisali činjenici da je svaka biljna vrsta, usled razlika u kvalitetu i kvantitetu eksudata korena, povezana sa zajednicom mikroorganizama koja ima jedinstvene osobine.

Istraživanje Bielińska i Kołodziej (2009) ukazuje na značaj određivanja aktivnosti enzima u rizosferi *Taraxacum officinale* Web. u odnosu na zemljište van uticaja korenovog sistema. Pokazano je da je u zemljištu sa najvišim sadržajem Cd, Cu, Pb i Zn aktivnost enzima (fosfataza i ureaze) bila najniža. Takođe, poređenjem karakteristika zemljišta pod uticajem korenovog sistema sa okolnim zemljištem, uočen je niži sadržaj elemenata i viša aktivnost enzima. Stimulacija aktivnosti enzima u rizosfernom zemljištu pripisana je većem sadržaju organskog C i ukupnog N.

Gianfreda (2005) ističe da eksudati korena zavise od biljne vrste, što stimuliše razvoj određenih grupa mikroorganizama, pri čemu veći funkcionalni diverzitet zajednice mikroorganizama rezultuje u povećanoj aktivnosti mnogih enzima. Dodatno, Zhang i saradnici (2006) ukazuju da je povećana aktivnost enzima povezana sa izlučivanjem velikih količina organske materije u zoni korena, što pozitivno utiče na rast i raznovrsnost mikroorganizama, koji zatim podstiču rast biljaka.

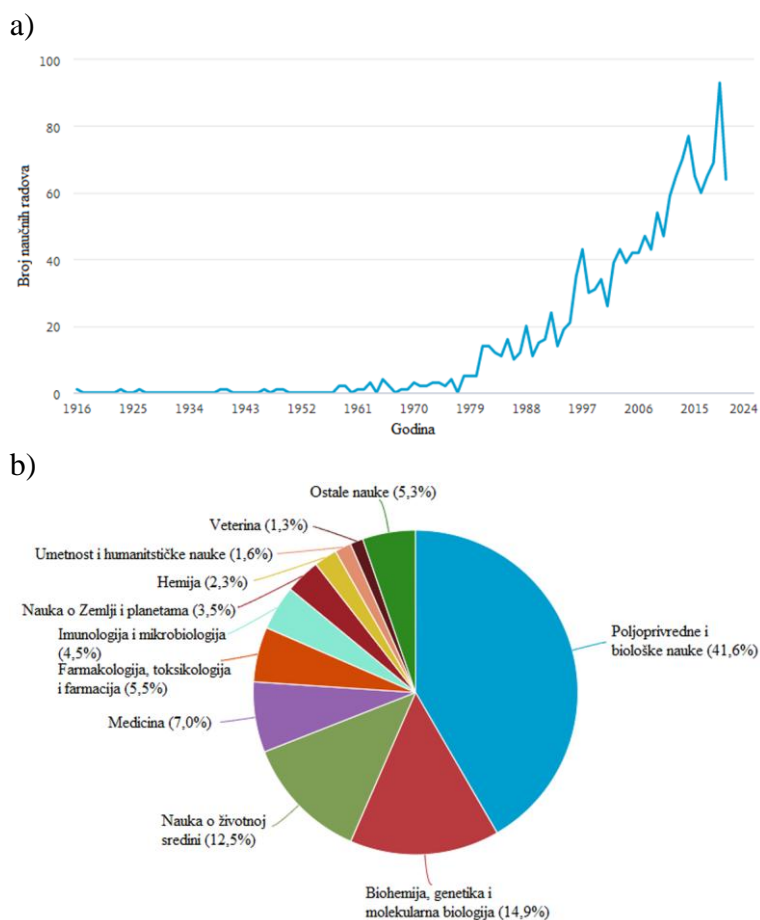
3. LITERATURNI PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

3.1. Bokvica (*Plantago lanceolata*)

Plantago lanceolata (familija Plantaginaceae) je višegodišnja zeljasta biljka sa vertikalnim rizomom, listovima u prizemnoj rozeti i uspravnim cvetnim stabljikama (držkama) na kojima se nalaze glavičasti ili cilindrični klasovi. U narodu je poznata kao muška, odnosno uskolisna bokvica, a obično je visoka od 5 do 50 cm (Beara, 2010).

Vrste roda *Plantago* karakteriše visok sadržaj biološki aktivnih komponenti poput flavonoida, iridoida, tanina itd. što doprinosi njihovoj antioksidativnoj i antiinflamatornoj aktivnosti. Usled velike geografske rasprostranjenosti upotrebljavaju se u tradicionalnoj medicini u Evropi i Aziji. Obzirom na antioksidativna i antiinflamatorna svojstva, Svetska Zdravstvena Organizacija je odobrila primenu komponenti vrsta *Plantago* za tretman povišenih vrednosti holesterola i glukoze (Tinkov i sar., 2016). Listovi ove biljne vrste se upotrebljavaju za tretman prehlada, zapaljenja usta i grla, kao i u pripremi kuvanih jela i salata, čemu je značajno doprineo porast saznanja o nutricionim vrednostima ove biljke (Drava i sar., 2019).

Na slici 5.a i b prikazani su rezultati pretrage naučne baze Scopus (www.scopus.com) prema ključnoj reči pretraživanja „*Plantago lanceolata*”. Od ukupno 1570 naučnih radova, više od 40% je iz oblasti poljoprivrede i bioloških nauka, zatim slede istraživanja iz oblasti biohemije, genetike i molekularne biologije (14,9%), dok su ispitivanja iz oblasti nauke o životnoj sredini na trećem mestu (12,5%).



Slika 5. Objavljeni naučni radovi u periodu od 1916–2020. godine (a) i zastupljenost određenih naučnih oblasti (b) prema ključnoj reči: „*Plantago lanceolata*”, na naučnoj bazi Scopus (www.scopus.com)

Biljke koje rastu u oblastima zagađenim usled rudarskih aktivnosti su jedinstvene zbog njihove sposobnosti da se izbore sa visokim koncentracijama elemenata u zemljištu. Proučavanje ovih biljaka značajno je sa ekološkog, naučnog, kao i sa ekonomskog aspekta (Barrutia i sar., 2011). Pojedine studije imale su za cilj određivanje sadržaja elemenata u vegetaciji koja se prirodno razvila na antropogeno zagađenim zemljištima (Freitas i sar., 2004; Massa i sar., 2010; Barrutia i sar., 2011; Salas-Luévano i sar., 2017). Freitas i saradnici (2004) ispitivali su sadržaj Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn u *Plantago lanceolata* L. uzorkovanoj oko neaktivnog rudnika hromita u Portugalu. Među ispitivanim biljnim vrstama, bokvica se isticala po visokom sadržaju Cr. Istraživanje Massa i saradnika (2010) imalo je za cilj određivanje sadržaja As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb i Zn u vegetaciji koja je rasla na deponiji otpada poreklom iz hemijske industrije. Detektovane koncentracije As, Cr, Cu, Ni, Pb i Zn u izdancima *P. lanceolata*, kao i As, Cr, Cu, Fe, Ni i Zn u korenu su bile iznad toksičnih vrednosti koje Massa i saradnici (2010) navode u svom radu. Sposobnost akumulacije As, Cd i Pb u vegetaciji prisutnoj na jalovištima rudnika u Meksiku ispitivana je u radu Salas-Luévano i saradnika (2017). Među ispitivanim vrstama, *P. lanceolata* se istakla po maksimalnom sadržaju Pb u izdancima (Salas-Luévano i sar., 2017). U radu Barrutia i saradnika (2011) vegetacija koja se spontano razvijala tokom 30 godina, uzorkovana je u okolini rudnika Pb-Zn (Španija) radi određivanja sadržaja Cd, Pb i Zn u biljnom materijalu. *P. lanceolata* akumulirala je >1000 mg Zn kg⁻¹ u izdancima.

Obzirom na prisusvo *P. lanceolata* u zagađenim sredinama, naročito u urbanim sredinama okarakterisanim ne samo zagađenjem zemljišta, već i vazduha, značajno je ispitivanje mogućnosti primene *P. lanceolata* u svrhe biomonitoringa. Petrova i saradnici (2014) ističu značaj ovakvih ispitivanja jer pružaju uvid u izvore zagađenja, razlikovanje specifičnih vrsta zagađenja, kao i zbog toga što obezbeđuju adekvatnu ocenu kvaliteta urbane sredine. Analizom rezultata sadržaja Al, Cd, Cr, Cu, Pb i Zn u delovima *P. lanceolata* L. uzorkovanim na različitim lokacijama u Plovdivu (Bugarska), Petrova i saradnici (2014) ukazuju da Cd, Cr, Cu i Pb uglavnom potiču iz vazduha, dok Al i Zn potiču iz zemljišta. Takođe, različiti obrasci akumulacije metala ukazali su na glavni izvor kontaminacije, te autori ističu ovakav pristup kao model za ispitivanje biljnih vrsta u svrhe biomonitoringa.

Istraživanje Dimitrova i Yurukova (2005) imalo je za cilj određivanje sadržaja Cd, Cu, Pb i Zn u zemljištu i listovima *Plantago lanceolata* uzorkovanim na više lokacija u Plovdivu (Bugarska). Uzorkovanje je izvršeno u blizini topionice olova i cinka, u urbano-industrijskom delu grada, u urbanom delu koji je zagađen poreklom iz saobraćaja, kao i na nezagađenoj lokaciji. Kao najzagađenija lokacija izdvojila se oblast u blizini topionice zbog sadržaja metala u zemljištu, koji je bio višestruko veći od propisanih normi koje Dimitrova i Yurukova (2005) navode u svom radu. Takođe, biljke uzorkovane na ovoj lokaciji sadržale su izrazito visoke nivoe metala, pri čemu su koncentracije Cd, Cu, Pb i Zn u listovima bile višestruko veće od propisanih normi za jestive biljke datih u radu Dimitrova i Yurukova (2005). Visoke koncentracije akumuliranih metala u listovima doprinele su vidljivim znakovima oštećenja, koji su bili praćeni promenama na morfološkom nivou. Na osnovu statistički značajnih pozitivnih korelacija između sadržaja ispitivanih metala u listovima, Dimitrova i Yurukova (2005) istakle su potencijal primene *P. lanceolata* u indikaciji zagađenja Cd, Pb i Zn.

Cilj studije Nadgórska-Socha i saradnika (2017) bio je utvrđivanje mogućnosti upotrebe različitih biljnih vrsta u biomonitoringu u urbanim sredinama sa različitim stepenom zagađenja. Uzorkovanje zemljišta i listova *Plantago lanceolata* obavljeno je u blizini najvećih industrijskih postrojenja (topionica gvožđa, koksara, fabrika za preradu otpada), u blizini puteva sa velikim intenzitetom saobraćaja, u parkovima u centru grada, kao i u prirodnom rezervatu, radi utvrđivanja sadržaja Cd, Cu, Fe, Mn, Pb i Zn. Najveći sadržaj metala u zemljištu u blizini industrijskih postrojenja (Cd, Fe i Mn), kao i u okolini saobraćajnice (Cu, Pb i Zn), ukazao je na nesumnjiv uticaj antropogenih aktivnosti na zagađenje. U poređenju sa ostalim biljnim vrstama, uzorkovani listovi *P. lanceolata* sadržali su najviše koncentracije Mn i Pb (lokacije u blizini čeličane), Cd (nezagađena oblast), Cu (parkovi), kao i Fe i Zn (lokacije u blizini saobraćajnice). Odnos koncentracija Zn u

listovima i zemljištu bio je >1 , što prema autorima [Nadgórska-Socha i saradnici \(2017\)](#) ukazuje na prisustvo ovog metala ne samo u zemljištu već i u vazduhu.

Cilj studije [Skynetska i saradnika \(2018\)](#) bila je komparativna analiza ekofizioloških parametara, kao i određivanje sadržaja elemenata u zemljištu i biljkama radi ispitivanja potencijala za primenu odabranih biljnih vrsta kao bioindikatora. Biljni materijal (listovi *Plantago lanceolata*) i odgovarajuće zemljište uzorkovani su sa 5 lokacija koje su zagađene usled industrijskih aktivnosti, kao i sa 5 nezagađenih lokacija i određivan je sadržaj Cd, Fe, Mn, Pb i Zn u listovima. Rezultati su pokazali veliku sposobnost akumulacije Pb i Fe u *P. lanceolata*, pri čemu je sadržaj Pb bio u opsegu toksičnih vrednosti koje [Skynetska i saradnici \(2018\)](#) navode u svom radu. Ista grupa autora, [Skynetska i saradnici \(2019\)](#), izvršila je ocenu uticaja zagađenja u industrijskim i urbanim sredinama na sadržaj metala. Ispitivane su koncentracije Cd, Fe, Mn, Pb i Zn u zemljištu i listovima dve vrste bokvice (*Plantago major* i *Plantago lanceolata*) uzorkovanim u blizini metalurških postrojenja, saobraćajnice i u parku. Prosečni sadržaj metala u opranim listovima *P. lanceolata* pratio je niz: Fe>Mn>Zn>Cd>Pb. Sadržaj Cd u uzorcima listova *P. lanceolata*, bez obzira na lokaciju uzorkovanja, bio je $>5 \text{ mg kg}^{-1}$ što autori navode kao potencijalno toksičnu koncentraciju. Visoke koncentracije metala u listovima uzorkovanim u zagađenim sredinama pratile su i anatomske, biohemijske i ekofiziološke izmene. Autori [Skynetska i saradnici \(2019\)](#) dodatno su istakli da su vrste roda *Plantago* osetljive na prisustvo metala u vazduhu, čime se ističe njihov potencijal za primenu kao bioindikatora.

Analiza obrazaca akumulacije elemenata u delovima *P. lanceolata* koja je prirodno rasprostranjena u oblastima zagađenim usled industrijskih aktivnosti pružaju uvid u potencijalnu primenu ove biljne vrste u svrhe fitoremedijacije zemljišta. U istraživanju [García-Salgado i saradnika \(2012\)](#) *Plantago lanceolata* je uzorkovana u oblasti pod uticajem zagađenja iz rudnika arsena u Španiji. Određivan je sadržaj As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb i Zn u zemljištu, kao i u korenu i nadzemnim delovima kako bi se ispitalo usvajanje, translokacija i akumulacija u biljkama u cilju potencijalne primene u fitoremedijaciji. Sadržaj Cu u nadzemnim delovima *P. lanceolata* bio je veći od normalne koncentracije koju autori navode u svom radu. Odnos sadržaja elemenata u delovima *P. lanceolata* i zemljištu, kao i između delova biljke bio je <1 , što ukazuje da ova vrsta nema sposobnost akumulacije ispitivanih elemenata.

U istraživanju [Gucwa-Przepióra i saradnika \(2016\)](#) uzorkovane su dve vrste bokvice (*Plantago major* i *Plantago lanceolata*) na tri lokacije: u blizini topionice, u oblasti pod uticajem rudarskih aktivnosti i u prirodnom rezervatu kao nezagađenoj oblasti. Ispitivan je sadržaj Cd, Cu, Fe, Mn, Pb i Zn u zemljištu i delovima biljaka. U poređenju sa kontrolnom lokacijom, sadržaj metala bio je veći u uzorcima sa industrijski zagađenih mesta. Na osnovu odnosa između sadržaja elemenata u izdancima i zemljištu, kao i između koncentracija elemenata u izdancima i korenu uočeno je da usvajanje iz zemljišta, kao i translokacija nisu značajne. Zbog slabe akumulacije elemenata u izdancima, kao i velike tolerancije, [Gucwa-Przepióra i saradnici \(2016\)](#) ističu primenu biljnih vrsta roda *Plantago* u fitostabilizaciji oblasti zagađenim metalima.

Cilj rada [Nadgórska-Socha i saradnika \(2013\)](#) bio je utvrđivanje koncentracije Cd, Cu, Fe, Mn, Pb i Zn u listovima *Plantago lanceolata*. Zemljište i biljni materijal (u fazi cvetanja) uzorkovani su na više lokacija zagađenim usled rudarskih i metalurških aktivnosti u Poljskoj, dok je kao kontrolno područje izabran rezervat prirode. Sadržaj Cd, Zn i Pb u listovima *P. lanceolata* bio je u opsegu toksičnih koncentracija koje autori navode u svom radu ([Nadgórska-Socha i sar., 2013](#)). Akumulirane visoke koncentracije metala u listovima bokvice imale su uticaja i na fiziološki antioksidativni odgovor biljke, pri čemu je povećanje antioksidativnih enzima u listovima bio najčešći odgovor na povećanu koncentraciju metala ([Nadgórska-Socha i sar., 2015](#)). [Nadgórska-Socha i saradnici \(2013; 2015\)](#) ističu da *P. lanceolata* ima potencijal za primenu u fitostabilizaciji.

Studija [Stefanowicz i saradnika \(2016\)](#) imala je za cilj određivanje koncentracije Ca, Cd, Fe, K, Mg, Mn, Pb, Tl i Zn u zemljištu i u biljnom materijalu *Plantago lanceolata* koja je spontano rasla na odlagalištu raskrivke rudnika Zn-Pb. Koncentracije Cd, Pb i Zn u zemljištu, kao i u delovima biljaka bile su znatno više u uzorcima sa odlagališta u odnosu na kontrolno mesto.

Koncentracije Fe u biljkama sa zagađenih i nezagađenih lokacija su bile u opsegu normalnih koncentracija, dok je koncentracija Mn bila ispod granica deficitarnih koje autori navode u svom radu. Koncentracije Cd, Pb i Zn u biljkama bile su u pozitivnoj korelaciji sa koncentracijama u zemljištu. Kako [Stefanowicz i saradnici \(2016\)](#) ističu, iako je veća koncentracija Cd, Pb i Zn zabeležena u korenu, sadržaj elemenata je bio visok i u izdancima, što ukazuje na potencijalni rizik prelaska metala u lanac ishrane. Na osnovu odnosa koncentracija u izdancima i korenu, *P. lanceolata* je predložena za upotrebu u fitostabilizaciji. Do sličnih zaključaka došli su i [Wójcik i saradnici \(2014\)](#). Na osnovu analize akumulacije Cd, Cr, Cu, Ni, Pb i Zn u izdancima *P. lanceolata* koja je spontano rasla na odlagalištima rudarskog otpada, [Wójcik i saradnici \(2014\)](#) ističu da je bokvica vršila ekskluziju ispitivanih metala, sa potencijalom za primenu u fitostabilizaciji.

[Drava i saradnici \(2019\)](#) uzorkovali su *Plantago lanceolata* L. radi određivanja koncentracija As, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, P, Pb, V i Zn u jestivim delovima biljaka (listovima) i u korenu. Uzorkovanje zemljišta i biljnog materijala, osim u zagađenim, izvršeno je i u ruralnoj sredini. Uzorkovanje je izvršeno u oblastima pod uticajem industrijskih aktivnosti (neaktivni rudnik Mn), tako i u suburbanim i urbanim lokacijama. Pokazano je da su rudarske aktivnosti i topljenje metala doprinele visokim koncentracijama Cd i Pb u listovima *P. lanceolata*. Iako sadržaj elemenata u uzorcima na ispitivanom području nije predstavljao zdravstveni rizik, visoke koncentracije elemenata uočene su i u uzorcima sa lokacija koje su smatrane nezagađenim. Biljke koje se koriste u ljudskoj ishrani obično se ne sakupljaju sa područja u blizini fabrika, međutim, zabrinjavajuće je to što sadržaj elemenata (osim Cd, Pb i Zn) u biljkama koje su sakupljene sa nezagađenih lokacija nije značajno odstupao u odnosu na biljke iz zagađenih sredina.

[Kočevar Glavač i saradnici \(2017\)](#) su ispitivali sadržaj Cd, Cu, Fe, Mn, Pb i Zn u različitim biljnim vrstama koje se upotrebljavaju u medicinske svrhe uzorkovanim u okolini nekadašnje topionice gvožđa u Sloveniji. Rezultati su pokazali da akumulacija elemenata zavisi od biljne vrste, a *P. lanceolata* se istakla kao biljka sa najvećom sposobnošću akumulacije ispitivanih metala. Autori [Kočevar Glavač i saradnici \(2017\)](#) ističu da bi lekovito bilje trebalo sakupljati samo sa nezagađenih lokacija.

U tabeli 3. prikazane su koncentracije elemenata u zemljištu zagađenom rudarsko-metalurškim i industrijskim aktivnostima, dok je koncentracija elemenata u biljnom materijalu *P. lanceolata* prikazana tabelom 4.

Tabela 3. Literaturni pregled koncentracija elemenata u zemljištu *Plantago lanceolata*

Izvor zagađenja; biljna vrsta	Mesto uzorkovanja	Koncentracija elemenata u zemljištu (mg kg ⁻¹ suve mase)								Literatura
		Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	
Neaktivni rudnik hromita (Portugal); <i>P. lanceolata</i> L.	Okolina rudnika	95,9	1119	130,8	73227	1139	1119	20,5	114	Freitas i sar. (2004)
Industrijsko zagađenje (Bugarska); <i>P. lanceolata</i>	Topionica olova i cinka			657±11				2822±13	9556±42 ^a 9240±38 ^b	Dimitrova i Yurukova (2005)
	Urbano-industrijska oblast			252±9				184±10	373±25 ^a 380±20 ^b	
	Urbana oblast, saobraćaj			82±8				61±4	176±13 ^a 169±12 ^b	
	Nezagađeno urbano područje			33±5				62±2	142±12 ^a 139±11 ^b	
Hemijska industrija (Italija); <i>P. lanceolata</i>	Deponija otpada – više lokacija	19,0	252,6	37,0	22710	730,5	170,9	30,9	114,4	Massa i sar. (2010)
		±0,6	±2,6	±3,1	±19100	±59,7	±7,0	±2,5	±21,5	
		26,3	297,8	147,4	64850	863,3	211,9	115,4	135,0	
		±4,2	±22,9	±86,7	±29540	±164,7	±35,5	±76,9	±31,2	
Neaktivni rudnik Pb-Zn (Španija); <i>P. lanceolata</i>	Oblast oko rudnika spontano obrasla vegetacijom							18246 ±2480	49617 ±8350	Barrutia i sar. (2011)
Neaktivni rudnik arsena (Španija); <i>P. lanceolata</i>	Okolina topionice i postrojenja za mlevenje rude		13,7 ±0,6	2958 ±1				2710 ±50	15900 ±100	García- Salgado i sar. (2012)

Nastavak tabele 3.

Rudarsko-metalurška proizvodnja (Poljska); <i>P. lanceolata</i>	Metalurško postrojenje – 2 lokacije	11,2 ^c	1273,9 ^c	65,7 ^c	959,1 ^c	2878,3 ^c	Nadgórska-Socha i sar. (2013)
	Eksploatacija i prerada rude Zn – 2 lokacije	34,3 ^c	1740,8 ^c	236,7 ^c	394,7 ^c	8403,3 ^c	
	Nezagađena lokacija	74,1 ^c	2632,5 ^c	768,0 ^c	3619,1 ^c	70445,8 ^c	
		8,5 ^c	2027,0 ^c	779,2 ^c	4230,9 ^c	68570,8 ^c	
Rudnik i topionica Zn-Pb (Poljska); <i>P. lanceolata</i>		20–	19,6–	50,1–	11937–	47780–	Wójcik i sar. (2014)
	Rudnički otpad - 2 lokacije	35,7	125,7	65,5	21820	171790	
		7,2–	14,1–	5,3–	1390–	7300–	
		66	277	46,8	9190	164960	
Rudarsko-metalurške aktivnosti (Poljska); <i>P. lanceolata</i>	Okolina topionice	15,23 ^c	921,01 ^c	182,23 ^c	323,17 ^c	2723,84 ^c	Gucwa-Przepióra i sar. (2016)
	Okolina neaktivnog rudnika Zn	69,28 ^c	2250,78 ^c	1247,76 ^c	809,24 ^c	28836,11 ^c	
	Nezagađena lokacija	0,79 ^c	343,74 ^c	48,41 ^c	34,48 ^c	342,10 ^c	
Neaktivni rudnik Zn-Pb (Poljska); <i>P. lanceolata</i>	Stara rudarska jalovišta		8000–	296–	196–	1126–	Stefanowicz i sar. (2016)
	Kontrolna lokacija		102000	3169	23006	42469	
Neaktivna topionica gvožđa (Slovenija); <i>P. lanceolata</i>			1000–	37–	13–	63–	Kočevar Glavač i sar. (2017)
	Okolina topionice		13000	315	67	476	
Urbano zagađenje (Poljska); <i>P. lanceolata</i>	Industrijska postrojenja	2,24–	232,9–	80,89–	43,7–	331,5–	Nadgórska-Socha i sar. (2017)
	Prometna saobraćajnica	14,45 ^c	2653,1 ^c	683,02 ^c	170,5 ^c	879,01 ^c	
Parkovi – 2 lokacije		12,44–	556,2–	162,03–	72,7–	524,63–	
		56,58 ^c	1748,4 ^c	309,65 ^c	214,8 ^c	916,07 ^c	
		2,93 ^c	212,0 ^c	50,01 ^c	37,8 ^c	371,3 ^c	
Prirodni rezervat		10,43 ^c	411,0 ^c	107,58 ^c	110,5 ^c	625,80 ^c	
		1,73 ^c	110,8 ^c	20,18 ^c	12,9 ^c	206,30 ^c	

Nastavak tabele 3.

Polimetalni rudnik (Meksiko); <i>P. lanceolata</i>	Pošumljeno jaloviše				556		Salas-Luévano i sar. (2017)
Industrijsko zagađenje (Poljska); <i>P. lanceolata</i>	Industrijska oblast	959,9– 1347,93 ^c	229,3– 1304,72 ^c		44,96– 179,26 ^c	113,57– 200,82 ^c	Skrynetska i sar. (2018)
	Oblast van industrijskih kompleksa	535,15– 1351,15 ^c	210,93– 508,14 ^c		92,48– 277,31 ^c	118,55– 164,67 ^c	
Neaktivni rudnik Mn (Italija); <i>P. lanceolata</i>	Okolina rudnika	0,035 ^d	135,57 ^d	0,221 ^d	0,02 ^d	1,27 ^d	Drava i sar. (2019)
	Urbano i urbano-industrijsko zagađenje	0,12 ±0,007 ^d	4,17 ±3,78 ^d	0,081 ±0,053 ^d	0,01 ±0,00 ^d	0,16 ±0,09 ^d	
	Ruralna sredina	0,040 ±0,052 ^d	11,48 ±11,66 ^d	0,372 ±0,814 ^d	0,01 ±0,01 ^d	0,32 ±0,33 ^d	
Urbano zagađenje (Poljska); <i>P. lanceolata</i>	Metalurško postrojenje	42320 ±1678 ^c	596 ±40 ^c		693 ±63 ^c	2222 ±228 ^c	Skrynetska i sar. (2019)
	Okolina saobraćajnice	6198 ±1124 ^c	236 ±68 ^c		34,7 ±2,4 ^c	133 ±5 ^c	
	Park	8765 ±342 ^c	820 ±41 ^c		51,2 ±6,5 ^c	237 ±17 ^c	

^a uzorkovanje izvršeno 1998. godine;

^b uzorkovanje izvršeno 2001. godine;

^c ekstrakcija elemenata sa HNO₃;

^d ekstrakcija elemenata sa CaCl₂.

Tabela 4. Literaturni pregled koncentracija elemenata u biljnom materijalu *Plantago lanceolata*

Izvor zagađenja; Biljna vrsta	Mesto uzorkovanja	Deo biljke	Koncentracija elemenata u biljnom materijalu (mg kg ⁻¹ suve mase)									Literatura
			Al	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	
Neaktivni rudnik hromita (Portugal); <i>P. lanceolata</i> L.	Okolina rudnika	Koren		2,66	16,6	19,3	1345	28,5	25,2	1,5	48,4	Freitas i sar. (2004)
		Nadzemni delovi		3,06	12,7	12,6	1195	32,5	22,2	3,0	48,7	
Industrijska oblast (Bugarska); <i>P. lanceolata</i>	Topionica olova i cinka	Listovi				65 ±2 ^a				327 ±18 ^a	2531 ±22 ^a	Dimitrova i Yurukova (2005)
						70 ±1 ^b			338 ±14 ^b	2384 ±18 ^b		
						12 ±1 ^a			7,0 ±1,5 ^a	128 ±11 ^a		
						10 ±1 ^b			6,8 ±1,2 ^b	119 ±10 ^b		
	Urbano- industrijska oblast				17 ±1 ^a			33 ±3 ^a	100 ±9 ^a			
					13 ±1 ^b			30 ±2 ^b	108 ±10 ^b			
	Urbana oblast, saobraćaj				10 ±1 ^a			5,6 ±1 ^a	109 ±10 ^a			
					8 ±1 ^b			5,8 ±1 ^b	84 ±11 ^b			
Nezagađeno urbano područje												
Hemijska industrija (Italija); <i>P. lanceolata</i>	Deponija otpada – više lokacija	Koren	0,2– 2,3	16,4– 24,3	16,1– 35,4	1969– 3202	82,6– 108,6	14,3– 19,9	3,2– 6,0	57,9– 140,5	Massa i sar. (2010)	
		Izdanak	0,3– 0,7	2,8– 6,8	8,3– 14,9	348,5– 843,3	21,0– 41,2	2,6– 7,5	0,6– 1,5	40,1– 62,5		
		Koren	2,1– 3,6	21,7– 43,7	21,9– 92,5	2842– 6930	78,4– 154,4	18,5– 37,0	4,3– 22,1	116,8– 455,4		
		Izdanak	0,1– 3,0	1,0– 23,2	2,3– 44,2	384,4– 8518	10,6– 126,6	0,9– 24,5	0,7– 32,5	26,8– 107,0		

Nastavak tabele 4.

Neaktivni rudnik Pb-Zn (Španija); <i>P. lanceolata</i> L.	Okolina rudnika spontano obrasla vegetacijom	Izdanak					102 ±25	1422 ±358	Barrutia i sar. (2011)	
Neaktivni rudnik arsena (Španija); <i>P. lanceolata</i>	Okolina topionice i postrojenja za mlevenje rude	Koren	9,3±0,1	123±1			121±8	827±8	García-Salgado i sar. (2012)	
		Nadzemni delovi	5,4±0,1	66±4			65±5	413±5		
Rudarsko-metalurška proizvodnja (Poljska); <i>P. lanceolata</i>	Metalurško postrojenje - 2 lokacije			6,2	232,7	13,5	107,2	372,9	Nadgórska-Socha i sar. (2013)	
				3,5	208,2	7,0	121,3	209,8		
	Eksploatacija i prerada rude Zn – 2 lokacije	Listovi			1,2	1065,6	22,7	67,5		420,1
					4,1	175,7	9,5	19,5		219,1
	Nezagađena lokacija			3,2	218,7	6,1	0,03	101,3		
Rudnik i topionica Zn-Pb (Poljska); <i>P. lanceolata</i>	Rudnički otpad – 2 lokacije	Izdanak		0,13	7,62		0,37	12,02	227,59	Wójcik i sar. (2014)
				0,02–0,26	5,1–14,5		0,11–1,94	3,35–38,2	80,7–444,3	
Rudarsko-metalurška proizvodnja Pb i Zn (Poljska); <i>P. lanceolata</i>	Okolina fabrike cinka	Koren	682,9	10,7	1058,4	34,0	129,9	519,2	Nadgórska-Socha i sar. (2015)	
		Izdanak	266,4	9,2	288,5	16,1	114,4	439,1		
	Okolina neaktivne topionice	Koren	462,3	25,6	907,8	23,6	93,9	631,0		
		Izdanak	206,1	3,9	277,4	9,4	148,8	343,9		
	Rudarska jalovišta – 2 lokacije	Koren	138,0	4,5	359,7	17,7	152,8	794,9		
		Izdanak	219,8	6,0	252,2	12,3	45,6	265,3		
		Koren	1678,6	3,4	4182,6	127,9	197,4	1954,2		
		Izdanak	361,4	6,5	1219,0	26,1	37,4	401,0		
	Kontrolno područje	Koren	158,9	8,3	438,3	9,7	13,4	345,4		
		Izdanak	53,1	4,6	279,6	8,6	2,0	155,1		

Nastavak tabele 4.

Rudarsko-metalurške aktivnosti (Poljska); <i>P. lanceolata</i>	Okolina topionice	Koren	29,4	1654,2	111,7	123,8	1006,9	Gucwa-Przepióra i sar. (2016)	
		Izdanak	4,1	731,8	66,4	48,1	757,3		
	Okolina neaktivnog rudnika Zn	Koren	26,0	2348,2	249,0	186,1	980,1		
		Izdanak	9,6	836,8	39,0	23,9	630,3		
	Nezagađena lokacija	Koren	18,8	570,9	62,5	26,2	460,3		
		Izdanak	13,0	432,8	27,8	12,8	207,5		
Neaktivna topionica gvožđa (Slovenija); <i>P. lanceolata</i>	Okolina topionice	Nadzemni delovi	4,2–	58,5–	10,3–	1,4–	33,3–	Kočevar Glavač i sar. (2017)	
			10,2	338,7	75,4	195,9	799,5		
Urbano zagađenje (Poljska); <i>P. lanceolata</i>	Industrijske aktivnosti		2,18–	203,55–	48,97–	12,12–	50,93–	Nadgórska-Socha i sar. (2017)	
			5,24	479,80	67,26	62,50	98,99		
	Prometna saobraćajnica	Listovi		2,22–	178,14–	36,67–	20,71–		102,01–
				13,77	549,33	54,00	29,83		145,01
	Parkovi – 2 lokacije			16,82	111,29	27,18	8,56		98,95
				6,63	93,13	17,35	12,47		100,45
Prirodni rezervat			0,82	304,10	53,02	15,58	104,47		
Polimetalični rudnik (Meksiko); <i>P. lanceolata</i>	Pošumljeno jalovište	Izdanak				554		Salas-Luévano i sar. (2017)	
Industrijsko zagađenje (Poljska); <i>P. lanceolata</i>	Industrijska oblast			69,36–	9,01–	11,15–	27,66–	Skrynetska i sar. (2018)	
				154,96	15,97	32,40	50,07		
	Oblast van industrijskih kompleksa	Listovi		113,51–	10,42–	10,78–	33,45–		
			288,10	18,13	11,63	79,50			

Nastavak tabele 4.

Neaktivni rudnik Mn (Italija); <i>P. lanceolata</i>	Okolina rudnika	Koren	9,15	42,77	8359	4924,0	14,98	13,6	143,0	Drava i sar. (2019)
		Listovi	1,09	10,81	778	560,0	2,61	1,6	46,7	
	Urbano i urbano- industrijsko područje	Koren	2,32	33,70	2885	99,8	10,73	11,6	97,4	
		Listovi	±1,08	±22,60	±1910	±96,2	±7,12	±17,1	±47,6	
	Ruralna sredina	Koren	0,89	11,35	517	37,2	4,37	1,9	36,9	
		Listovi	±0,61	±4,77	±263	±19,9	±6,17	±2,4	±15,9	
		Koren	3,41	27,67	4475	214,2	13,45	10,7	108,7	
		Listovi	±1,74	±4,51	±3149	±154,8	±11,46	±14,3	±45,5	
Urbano zagađenje (Poljska); <i>P. lanceolata</i>	Metalurško postrojenje				391±46	133±6		9,0±0,3	73,8±5,2	Skrynetska i sar. (2019)
	Okolina saobraćajnice	Listovi			76±3	14±1		0,4±0,1	16,1±3,2	
	Park				51±4	18±2		0,4±0,0	38,6±3,8	

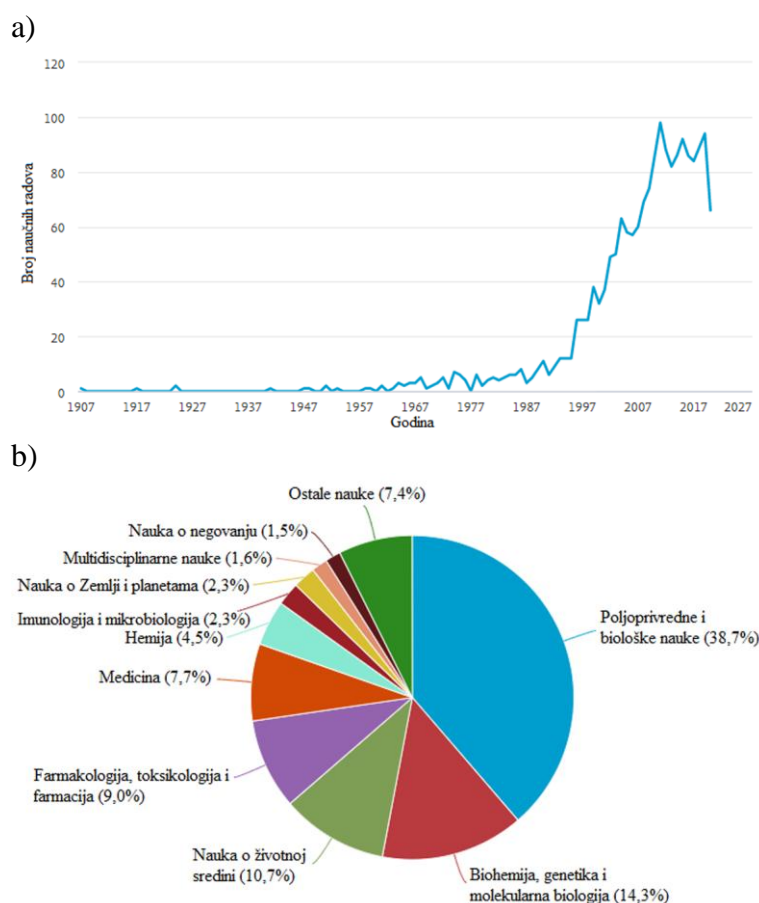
^a uzorkovanje izvršeno 1998. godine;

^b uzorkovanje izvršeno 2001. godine.

3.2. Maslačak (*Taraxacum officinale*)

Taraxacum officinale (familija Asteraceae) je višegodišnja biljka koja ima jak koren dužine od 15 do 30 cm, pri čemu je uočena i dužina korena od 60–100 cm. Iz korena može da se inicira rast nove biljke čak i kada se biljka preseče iznad ili ispod površine zemlje. Veliki, svetli do tamno zeleni listovi (5 do 40 cm dužine) su spojeni u rozetu u bazi biljke i veoma su usečeni. Stabljike cveta su uspravne, dugačke od 5 do 40 cm i nose solitarnu, terminalnu cvast. Svaka biljka u proseku razvija od 5 do 10 cvetova. Osim što se koristi u medicinske svrhe, cvast, listovi i koren maslačka koristi se i u ishrani (Schütz i sar., 2006). Upotreba maslačka u ishrani i tradicionalnoj medicini može biti potencijalno štetna ako raste na zagađenom zemljištu (Bini i sar., 2012). Maslačak je veoma rasprostranjen u centralnoj i južnoj Evropi, lako se identifikuje i brzo prilagođava svakoj podlozi na kojoj raste (Bech i sar., 2016).

Pretraživanjem naučne baze Scopus (www.scopus.com) prema ključnoj reči „*Taraxacum officinale*” (slika 6.a i b) može se videti da je od ukupno 1800 naučnih radova skoro 40% iz oblasti poljoprivrednih i bioloških nauka. Zatim slede naučni radovi iz oblasti biohemije, genetike i molekularne biologije, dok su istraživanja iz oblasti nauke o životnoj sredini zastupljena sa 10,7%.



Slika 6. Objavljeni naučni radovi u periodu od 1907–2020. godine (a) i zastupljenost određenih naučnih oblasti (b) prema ključnoj reči: „*Taraxacum officinale*”, na naučnoj bazi Scopus (www.scopus.com)

Različite studije ukazuju na mogućnost korišćenja maslačka u biomonitoringu. Sadržaj elemenata u *T. officinale* reflektuje nivo zagađenja sredine u kojoj raste, čime se ističu njegove bioindikatorske sposobnosti (Królak, 2003; Bini i sar., 2012; Malizia i sar., 2012). Sa druge strane, na osnovu analize akumulacije Cd, Cr Cu, Ni, Pb i Zn u izdancima *T. officinale* uzorkovanim u

okolini neaktivne topionice Zn i Pb, Wójcik i saradnici (2014) zaključili su da maslačak nije pokazao potencijal za upotrebu u bioindikaciji zagađenja.

U opsežnoj studiji Kabata-Pendias i Dudka (1991) upoređivan je sadržaj elemenata u listovima i korenu maslačka uzorkovanom u 132 grada u Poljskoj. Rezultati su pokazali da su veće koncentracije metala određene u biljkama iz oblasti pod uticajem različitih industrijskih aktivnosti u odnosu na ruralne lokacije. Prema podacima iz ruralnih oblasti, sadržaj metala u listovima maslačka (mg kg^{-1}) bio je: Cd (0,3–1), Cr (0,2–3,4), Cu (5–20), Fe (60–550), Mn (15–170), Ni (0,5–4,0), Pb (1,5–6,5) i Zn (20–110), dok je za koren maslačka zabeležen sledeći sadržaj metala (mg kg^{-1}): Cd (0,1–1), Cr (0,1–2), Cu (5–25), Fe (35–300), Mn (5–50), Ni (0,2–3,5), Pb (0,2–5,0) i Zn (10–60).

Cilj studije Keane i saradnika (2001) bio je kvantitativno određivanje zagađenja zemljišta i vazduha radi ispitivanja mogućnosti primene maslačka u svrhe monitoringa. Uzorkovanje je izvršeno na 29 lokacija (u urbanim sredinama pod uticajem industrijskog zagađenja, kao i ruralnim sredinama) na kojima je vršen monitoring zagađenja vazduha. Metali izabrani za ispitivanje su česti antropogeni polutanti (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn). Postojanje statistički značajnih pozitivnih korelacija između koncentracija elemenata u zemljištu, kao i između koncentracija elemenata u zemljištu i vazduhu, ukazalo je na antropogeno poreklo zagađenja. Takođe, utvrđena je značajna korelacija između koncentracija metala u listovima maslačka. Koncentracija Cr, Mn, Pb i Zn u listovima bila je u značajnoj pozitivnoj korelaciji sa sadržajem ovih metala u zemljištu, što ukazuje na mogućnost upotrebe maslačka u svrhe biomonitoringa. Odsustvo korelacija između koncentracija ostalih ispitivanih metala u listovima i zemljištu ukazuje da je usvajanje metala iz zemljišta kompleksno i da zavisi takođe od uslova sredine, zemljišta, biljaka, perioda godine itd. Autori Keane i saradnici (2005) ispitivali su genetičku strukturu populacije maslačka uzorkovane u 3 urbane i 3 ruralne oblasti. Rezultati su pokazali da je zagađenje u urbanim oblastima doprinelo značajnom smanjenju genetičkog diverziteta populacija maslačka. Izloženost dugogodišnjem zagađenju u urbanim oblastima utiče na opstanak populacija, pri čemu su genotipovi koji su tolerantiji na određene zagađujuće supstance povoljniji za upotrebu u fitoremedijaciji.

Autori Bini i saradnici (2012) određivali su sadržaj Cd, Cr, Cu, Fe, Pb i Zn u *T. officinale* iz okoline neaktivnog rudnika sulfidnih ruda u Italiji. Maslačak je uzorkovan kao jedna od biljaka prisutnih u vegetacionom pokrivaču koji je prirodno oformljen oko rudnika. Analiza rezultata pokazala je pozitivnu korelaciju ($p < 0,05$) između sadržaja metala u zemljištu: Cu–Pb ($r = 0,867$), Pb–Zn ($r = 0,616$), Cu–Zn ($r = 0,688$) i Cu–Fe ($r = 0,933$). Ovakvi rezultati su bili očekivani obzirom da ovi metali formiraju jedinjenja sa sumporom u vidu halkopirita (CuFeS_2), sfalerita (ZnS) i galenita (PbS) koji su prisutni u depozitima rude. Akumulacija Cd, Cr, Fe, Pb i Zn bila je veća u listovima *T. officinale* u odnosu na koren, što ukazuje na efikasnu translokaciju metala, naročito esencijalnih mikronutrijenata kao što su Zn i Fe. U uzorcima maslačka sa zagađenih lokacija koncentracija ispitivanih elemenata (osim Cd) u nadzemnim delovima bila je veća u odnosu na odgovarajuće koncentracije u nezagađenoj lokaciji, pri čemu je koncentracija Zn u nadzemnim delovima bila iznad granice koju autori navode kao toksičnu. Sposobnost translokacije metala, zajedno sa brzim stopom rasta biljke, ukazuju na mogućnost primene maslačka u fitoremedijacione svrhe, pri čemu se dodatno ističe mogućnost upotrebe za fitoesktraksiju Zn. Pošto se maslačak koristi u tradicionalnoj medicini protiv hroničnih bolesti jetre, kao diuretik i stimulans apetita, a takođe i u ishrani u vidu salate i kao kuvano povrće, metali akumulirani u jestivim delovima u visokim koncentracijama mogu da dospeju u lanac ishrane, te predstavljaju potencijalnu opasnost po ljude. Na istom ispitivanom području, Wahsha i saradnici (2012) određivali su sadržaj Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn i Pb u listovima maslačka. Pokazano je da su akumulirane koncentracije Cu u Pb u listovima bile u granicama koje autori navode kao toksične, dok je sadržaj Zn bio iznad normalnih vrednosti. U radu Wahsha i saradnika (2016) koncentracije Cu, Fe, Pb i Zn bile su veće u listovima maslačka u odnosu na koren u uzorcima iz sredina zagađenim usled rudarskih aktivnosti. Do sličnih zaključaka su došli i Bretzel i saradnici (2014) koji ističu da se akumulacija elemenata (naročito Pb) u najvećoj meri vrši u listovima maslačka.

Cilj studije [Nadgórska-Socha i saradnika \(2017\)](#) bio je utvrđivanje sposobnosti primene *T. officinale* uzorkovanog u urbanim sredinama sa različitim stepenom zagađenja u svrhe biomonitoringa. Listovi maslačka i zemljište uzorkovani su u blizini najvećih industrijskih postrojenja (topionica gvožđa, koksara, fabrika za preradu otpada), zatim u blizini puteva sa velikim intenzitetom saobraćaja, u parkovima u centru grada, kao i u prirodnom rezervatu i određivan je sadržaj Cd, Cu, Fe, Mn, Pb i Zn. Najveći sadržaj Cd, Fe i Mn u zemljištu detektovan je u uzorcima sa lokacija u blizini industrijskih postrojenja, dok su najveće koncentracije Cu, Pb i Zn nađene u okolini saobraćajnica. Visoki sadržaj Cd, Cu, Pb i Zn u okolini saobraćajnica povezan je sa izduvnim gasovima iz automobila. Najviši sadržaj metala određen je u listovima uzorkovanim u blizini saobraćajnica (Cd i Pb), kao i u blizini industrijskih postrojenja (Cu, Fe i Mn), osim za Zn čiji je najviši sadržaj detektovan u listovima uzorkovanim sa mesta koje se smatralo nezagađenim. Visok sadržaj metala u listovima uzorkovanim u blizini izvora ekvivalentan je nivou zagađenja u ovim oblastima. Sadržaj Fe i Mn u listovima maslačka bio je u pozitivnoj korelaciji sa sadržajem u zemljištu. Na osnovu odnosa koncentracija elemenata u listovima i zemljištu, samo je za Zn nađen odnos veći od 1, što ukazuje i na zagađenje vazduha, a ne samo zemljišta. Autori [Nadgórska-Socha i saradnici \(2017\)](#) su takođe ispitali i biohemijske karakteristike listova, kako bi utvrdili tolerantnost ove biljne vrste. Sadržaj neproteinskih tiolnih komponenti u listovima maslačka bio je najviši u uzorcima sa mesta pod uticajem saobraćaja, dok je povećanje sadržaja askorbinske kiseline primećen u listovima uzorkovanim na mestima pod uticajem zagađenja usled industrijskih aktivnosti. Povišeni nivo askorbinske kiseline u listovima povećava tolerantnost biljne vrste na zagađenje. Takođe je pokazana povišena pH vrednost ekstrakta listova maslačka, što je povezano sa tolerancijom na zagađenje.

Rast maslačka u zagađenim sredinama, kao i akumulacija visokih koncentracija elemenata omogućavaju izmene fizioloških osobina. Povišeni unos i translokaciju Zn u maslačku (*T. officinale*), bez vidljivih znakova oštećenja, [Vanni i saradnici \(2015\)](#) objasnili su povećanim sadržajem fenola koji utiče na visoki antioksidativni kapacitet, pri čemu su istakli da ova biljna vrsta može da preživi u različitim uslovima sredine. Osim toga, [Wahsha i saradnici \(2012\)](#) ukazuju na povećanu lipidnu peroksidaciju u tkivima maslačka (*T. officinale*), koja je povezana sa akumulacijom Cu, Fe, Mn, Pb i Zn, naročito u listovima. Rezultati studije [Bretzel i saradnika \(2014\)](#) naglašavaju izmene fizioloških osobina kod maslačka koji raste na zemljištu zagađenom Cr, Cu, Ni, Pb i Zn. Fotosintetički pigmenti, antocijanini i sekundarni metaboliti kao što su polifenoli, neproteinski tioli i antioksidansi imaju značajnu ulogu u odbrambenim mehanizmima. Autori dodatno ukazuju na sposobnost maslačka da raste na degradiranom zemljištu, što čini ovu vrstu pogodnom za revegetaciju urbanih sredina.

[Păun i saradnici \(2015\)](#) ispitali su sadržaj As, Cr, Cu, Mn, Ni, P, Pb i Zn u *T. officinale* uzorkovanom u dve oblasti sa različitim nivoima zagađenja. Biljni materijal i zemljište uzorkovani su u okolini fabrike za proizvodnju aluminijuma, kao i na 2 km udaljenosti od izvora zagađenja. Arsen, Cr, Mn i Ni bili su pristutni u većoj koncentraciji u delovima biljaka uzorkovanim u neposrednoj blizini izvora zagađenja u odnosu na udaljenu lokaciju. Sadržaj elemenata u biljkama uticao je i na fiziološki odgovor biljaka, odnosno na smanjenje hlorofila i karotenoida u nadzemnim delovima i povećanje koncentracije proteina, kao i smanjenje aktivnosti superoksid dismutaze i peroksidaze.

Ispitivanjem akumulacije As, Cu, Pb i Zn u *Taraxacum officinale* Weber koji je uzorkovan u oblasti polimetalnog rudnika u Peruu bavili su se [Bech i saradnici \(2016\)](#). Lokacije za uzorkovanje zemljišta i biljnog materijala izabrane su na osnovu udaljenosti u odnosu na rudnik i pravca dominantnih vetrova. Sadržaj Pb u nadzemnim delovima *T. officinale* bio veći od 1000 mg kg⁻¹, što predstavlja graničnu vrednost koja se koristi prilikom identifikacije biljaka kao hiperakumulatora prema [Reeves i saradnicima \(2017\)](#). Međutim odnos koncentracija u nadzemnim delovima i korenu bio je <1, što je još jedan uslov za biljke hiperakumulatore. Na osnovu dobijenih rezultata, [Bech i saradnici \(2016\)](#) su ukazali da se prilikom izlaganja biljaka visokim

koncentracijama Pb, ne može sprečiti njegova akumulacija u izdancima, što je značajno obzirom da se Pb smatra relativno nepokretnim u biljkama.

Sadržaj Cd, Cu, Zn i Pb određivan je u zemljištu i *T. officinale* Weber uzorkovanim u zagađenim sredinama (okolina fabrike koksa i čeličane) i na nezagađenoj lokaciji u Poljskoj (Królak, 2003). Pokazano je da se usvajanje Cu i Zn u maslačku smanjuje sa povećanjem koncentracije ovih metala u zemljištu, što nije zapaženo za Cd i Pb koji se akumuliraju u maslačku u uslovima visokih koncentracija u zemljištu. Prekomerna akumulacija Pb se objašnjava sa popuštanjem bioloških barijera, što dovodi do neselektivnog unosa Pb. Sa povećanjem koncentracija Pb u zemljištu, njegova koncentracija raste, pre svega u korenu, i u manjoj meri u listovima maslačka. Sadržaj Cd u maslačku bio je u pozitivnoj korelaciji sa sadržajem Cd u zemljištu (listovi–zemljište: $p < 0,01$, $r = 0,77$; koren–zemljište: $p < 0,01$, $r = 0,49$), čak i pri veoma visokim koncentracijama, što ukazuje na značaj analiziranja sadržaja Cd u maslačku koji se koristi u fitoterapiji (Królak, 2003).

U radu Ligocki i saradnika (2011) veća koncentracija Cd, Cr, Cu, Fe, Ni i Ti nađena je u korenu i listovima maslačka (*T. officinale*) uzorkovanom u oblasti pod uticajem antropogenog zagađenja u odnosu na manje zagađene oblasti u Poljskoj. Nasuprot tome, koncentracija Mn bila je viša u korenu i listovima maslačka iz manje zagađenih oblasti, što se prema Ligocki i saradnicima (2011) može objasniti uticajem fizičko-hemijskih osobina zemljišta, naročito pH vrednosti i redoks potencijala, na mobilnost i usvajanje metala u biljkama. Posmatrajući akumulaciju metala u pojedinačnim delovima maslačka, veća koncentracija Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Ti određena je u listovima nego u korenu.

Fröhlichová i saradnici (2018) određivali su sadržaj As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V i Zn u maslačku (*Taraxacum sect. Ruderalia*) koji je rastao u okolini industrijskih oblasti (predominantno rudarske aktivnosti, topionice i fabrike za preradu metala), železničke stanice i u gradskim parkovima kao nezagađenim lokacijama. Uzorkovanje zemljišta i biljnog materijala izvršeno je u 16 gradova u centralnoj Češkoj. Sadržaj Cd, Co, Cr, Cu, Pb i Zn bio je u proseku najviši u korenu, bez obzira na mesto uzorkovanja. Sadržaj Cd i Zn bio je veći u listovima u odnosu na cvast, dok je suprotna pravilnost primećena za Co i Cu. Sadržaj As bio je podjednak u svim delovima maslačka. Sadržaj Cr u delovima maslačka iz industrijskih oblasti pratio je niz: koren > listovi > cvast. Koncentracija Cu i Zn, kao esencijalnih elemenata, bila je veća u listovima u odnosu na zemljište, dok je akumulacija Co i Cr bila niska. Na osnovu odnosa koncentracija elemenata u nadzemnim delovima i korenu, za As je pokazana visoka translokacija, Cd, Co, Cu, Pb i Zn su bili podjednako distribuirani u korenu i nadzemnim delovima, dok su se Cr, Ni i V slabo translocirali u nadzemne delove. Autori ukazuju na mogućnost korišćenja maslačka kao bioindikatora zagađenja zemljišta Cd.

Sadržaj As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb i Zn u *T. officinale* uzorkovanom na deponiji otpada poreklom iz hemijske industrije u Italiji prikazan je u radu Massa i saradnika (2010). Koncentracija Zn u izdancima bila je iznad vrednosti koje autori navode kao toksične.

Rezultati istraživanja koncentracija elemenata u zemljištu uzorkovanom u oblastima pod uticajem rudarskih aktivnosti prikazani su u tabeli 5., dok je u tabeli 6. data koncentracija u biljnom materijalu *T. officinale* uzorkovanom u ovim oblastima.

Tabela 5. Literaturni pregled koncentracija elemenata u zemljištu *Taraxacum officinale*

Izvor zagađenja, Biljna vrsta	Mesto uzorkovanja	Koncentracija elemenata u zemljištu (mg kg ⁻¹ suve mase)								Literatura
		Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	
Urbano- industrijsko zagađenje (SAD); <i>T. officinale</i> Weber	Industrijska oblast		20,89– 767,81	45,11– 137,85	5704– 21781	559,06– 1312,69	11,85– 78,14	112,50– 662,50	75,50– 394,09	Keane i sar. (2001)
	Urbana sredina		15,52– 139,75	19,61– 189,38	3768– 24488	288,47– 2691,88	7,19– 42,58	18,75– 656,25	44,98– 612,81	
	Ruralna sredina		9,97– 27,03	8,77– 20,95	7043– 12272	262,93– 696,81	10,16– 12,33	3,12– 17,25	24,73– 74,12	
Industrijsko zagađenje (Poljska); <i>T. officinale</i> Web.	Okolina koksare i čeličane			69,1 ±89,5				508,7 ±613,8	969,2 ±827,3	Królak (2003)
				7,7– 378,4				16,5– 2257,2	46,9– 3404,2	
				3,7				23,9	30,1	
		Nezagađena oblast		±2,3 1,5– 9,7				±45,8 3,3– 175,3	±23,9 7,9– 103,6	
Hemijska industrija (Italija); <i>T. officinale</i>	Deponija otpada	19,3 ±1,3	258,6 ±8,0	54,0 ±11,9	39700 ±618,8	829,9 ±141,4	164,9 ±3,1	48,3 ±8,6	111,7 ±8,2	Massa i sar. (2010)
Neaktivni rudnik sulfidnih ruda (Italija); <i>T. officinale</i> Web	Obala reke – uzvodno		14 ±3	2822 ±40	320437 ±178			11280 ±37	1096 ±11	Bini i sar. (2012)
	Područje oko topionice sulfidnih ruda		31 ±2	4098 ±36	578632 ±229			14147 ±95	2717 ±13	
	Obala reke – nizvodno		<DL	1894 ±35	47571 ±287			12124 ±56	2513 ±20	
	Nezagađena lokacija		141 ±4	105 ±6	37984 ±328			39 ±2	95 ±7	

Nastavak table 5.

Neaktivni rudnik sulfidnih ruda (Italija); <i>T. officinale</i>	Okolina rudnika – 2 lokacije	22,1±1	3367±42	32±0,3*	280±1	<DL	14635±71	1188±8	Wahsha i sar. (2012)
		<DL	2334±19	48±0,4*	161±2	<DL	11668±67	2566±37	
Neaktivna topionica Zn i Pb (Poljska); <i>T. officinale</i>	Okolina topionice	16,73	1593,82			105,29	10702	38166	Wójcik i sar. (2014)
		10,2–	207,7–			51–	3300–	13560–	
		23,2	3228,9			421,3	22265	74730	
Fabrika za proizvodnju aluminijuma (Rumunija); <i>T. officinale</i>	Neposredna blizina postrojenja	95,88	30,29		851,3	69,80	16,18	67,31	Păun i sar. (2015)
		±6,238	±7,824		±147,1	±15,50	±3,346	±13,26	
	2 km od izvora zagađenja	25,83	27,52		352,8	29,17	19,73	101,4	
		±3,035	±8,766		±64,29	±4,637	±7,001	±33,28	
Polimetalični rudnik (Peru); <i>Taraxacum officinale</i>	Okolina rudnika – 2 lokacije		2070,0				10128	23678	Bech i sar. (2016)
			±981,5				±2247	±9868	
			673,5				14197	25829	
			±200,1				±895	±3070	
Weber	Kontrolna lokacija		46				124	384	
Neaktivni rudnik sulfidnih ruda (Italija); <i>T. officinale</i>	Odlagalište rudničkog otpada		1378	256308			4811	1051	Wahsha i sar. (2016)
Industrijsko zagađenje (Poljska); <i>T. officinale</i>	Okolina topionice Fe i koksare		2,24–	232,9–	80,89–		43,7–	331,5–	Nadgórska-Socha i sar. (2017)
			14,45 ^a	2653,1 ^a	683,02 ^a		170,5 ^a	897,01 ^a	
	Okolina saobraćaj-nica		12,44–	556,2–	162,03–		72,7–	524,63–	
			56,58 ^a	1748,4 ^a	309,65 ^a		214,8 ^a	916,07 ^a	
	Parkovi		2,93 ^a	212,0 ^a	50,01 ^a		37,8 ^a	371,3 ^a	
			10,43 ^a	411,0 ^a	107,58 ^a		110,5 ^a	625,80 ^a	

Nastavak table 5.

Industrijsko zagađenje (Poljska); <i>T. officinale</i>	Prirodni rezervat		1,73 ^a	110,8 ^a	20,18 ^a		12,9 ^a	206,3 ^a	Nadgórska- Socha i sar. (2017)
Rudarsko- metalurške aktivnosti (Češka); <i>T. officinale</i> <i>sect.</i> <i>Ruderalia</i>	Industrijska oblast	10,2 5,40–24,7	82,4 16,9–430	76,7 9,25–911		51,6 12,8–491	2640 20,4–45100	316 88,3–1660	Fröhlihová i sar. (2018)
	Okolina železnice	13,0 5,91–42,7	75,1 23,1–422	197 22,7–2330		79,4 12,6–799	106 18,2–411	431 125–1260	
	Park	8,16 2,81–14,4	34,6 15,6–66,3	24,5 12,3–39,7		22,6 6,98–94,7	49,5 18,3–282	135 53,7–600	

* izraženo u %;

^a ekstrakcija elemenata sa HNO₃;

<DL – ispod granice detekcije.

Tabela 6. Literaturni pregled koncentracija elemenata u biljnom materijalu *Taraxacum officinale*

Izvor zagađenja; Biljna vrsta	Mesto uzorkovanja	Deo biljke	Koncentracija elemenata u biljnom materijalu (mg kg ⁻¹ suve mase)							Literatura	
			Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb		Zn
Urbano- industrijsko zagađenje (SAD); <i>T. officinale</i> Weber	Industrijska oblast	Listovi		6,34– 10,70	10,02– 19,39	349– 847	53,38– 73,00	3,15– 4,07	8,50– 24,50	61,68– 116,92	Keane i sar. (2001)
	Urbana sredina		2,83– 46,19	1,62– 58,41	80– 3916	21,70– 276,95	2,15– 22,69	0,50– 32,50	18,60– 261,40		
	Ruralna sredina		3,56– 61,72	2,10– 13,10	85– 2719	25,51– 170,77	2,71– 38,02	1,00– 13,50	18,50– 73,98		
Industrijsko zagađenje (Poljska); <i>T. officinale</i> Web.	Okolina fabrike za proizvodnju koksa i čeličane	Koren			25,9 ±14,6				110,2 ±163,3	186,3 ±168,3	Królak (2003)
					4,0– 52,4				3,7– 699,7	36,6– 802,6	
					64,8 ±133,4				37,3 ±45,7	213,9 ±150,6	
	Nezagađena oblast	Koren			12,6 ±7,9				1,7 ±1,5	48,9 ±18,9	
					5,1– 34,2				0,22– 5,4	22,9– 81,3	
					8,6 ±2,7				2,6 ±2,2	72,5 ±27,6	
	Listovi			5,7– 15,7				1,1– 7,2	40,2– 119,7		
Hemijska industrija (Italija); <i>T. officinale</i>	Deponija otpada	Koren	0,3	2,5	19,8	322,6	23,0	4,2	0,7	55,6	Massa i sar. (2010)
		Izdanak	0,2	1,2	12,7	146,4	49,6	1,8	0,9	142,7	

Nastavak tabele 6.

Industrijsko zagađenje (Poljska); <i>T. officinale</i>	Okolina fabrike za proizvodnju TiO ₂	Koren	0,219 ±0,0043	14,74 ±0,164	289 ±6,7	12,2 ±0,46	0,203 ±0,007	0,167 ±0,00526	40,2 ±0,002	Ligocki i sar. (2011)		
		Listovi	1,039 ±0,0062	6,88 ±0,002	460 ±6,2	18,9 ±0,31	0,580 ±0,010	0,190 ±0,00113	24,6 ±0,06			
	Urbana sredina	Koren	0,204 ±0,0009	12,18 ±0,176	304 ±8,0	10,6 ±0,28	0,204 ±0,056	0,207 ±0,00528	60,9 ±0,12			
		Listovi	1,000 ±0,0141	15,22 ±0,463	703 ±10,6	27,6 ±0,48	0,580 ±0,002	0,241 ±0,00121	69,8 ±0,05			
	Ruralna sredina – 3 lokacije	Koren		0,160 ±0,0004	8,53 ±0,067	100 ±1,7	10,0 ±0,11	0,133 ±0,006	0,173 ±0,00054		36,3 ±0,05	
			Listovi	0,370 ±0,0021	11,07 ±0,190	336 ±4,7	28,5 ±0,30	0,172 ±0,002	0,199 ±0,0039		29,7 ±0,87	
		Koren		0,165 ±0,0047	4,29 ±0,076	154 ±4,6	34,8 ±0,39	0,155 ±0,004	0,216 ±0,00286		30,5 ±7,55	
			Listovi	0,334 ±0,0094	9,84 ±0,004	316 ±5,0	51,7 ±2,12	0,189 ±0,022	0,209 ±0,00048		44,8 ±0,39	
		Koren		0,159 ±0,0051	8,94 ±0,232	118 ±4,5	50,3 ±2,32	0,215 ±0,007	0,242 ±0,00899		64,2 ±1,70	
			Listovi	0,190 ±0,0021	10,73 ±0,130	209 ±1,4	68,5 ±0,92	0,267 ±0,005	0,173 ±0,00670		84,1 ±1,69	
	Neaktivni rudnik sulfidnih ruda (Italija); <i>T. officinale</i> Web	Obala reke – uzvodno	Koren	1,00±0,0	58±4	187±22			99,8±1		67±8	Bini i sar. (2012)
			Listovi	3,22±0,7	64±4	620±4			120±8		101±28	
		Područje oko topionice sulfidnih ruda	Koren	1,71±0,2	50±2	320±24			142±7		71±6	
			Listovi	3,67±0,4	49±3	890±14			193±7		189±17	
		Obala reke – nizvodno	Koren	0,95±0,3	40±4	167±14			118±2		59±2	
Listovi			2,85±0,1	45±2	490±19			147±2	115±8			
Nezagađena lokacija		Koren	<DL	7±1	108±27			1,41±2	33±4			
		Listovi	<DL	9±1	470±24			3,32±1	44±9			
Neaktivni rudnik sulfidnih ruda (Italija); <i>T. officinale</i>	Okolina rudnika – 2 lokacije	Listovi	3,51	42,73	1068	16,6	<DL	78,8	79	Wahsha i sar. (2012)		
			±0,26	±0,46	±1,27	±1		±3,6	±1			
			<DL	53,88	1636	88	<DL	129	160			
			±0,45	±6	±1		±3	±1				

Nastavak table 6.

Neaktivna topionica Zn i Pb (Poljska); <i>T. officinale</i>	Okolina topionice	Izdanak	0,04 0,01– 0,1	9,06 5,8– 10,8		0,18 0,12– 0,21	27,83 18,9– 40,6	154,15 132,1– 171,1	Wójcik i sar. (2014)	
Fabrika za proizvodnju aluminijuma (Rumunija); <i>T. officinale</i>	Neposredna blizina postrojenja	Koren	7,643 ±2,299	13,31 ±1,605	131,1 ±64,86	13,86 ±3,118	4,43 ±1,754	59,74 ±27,48	Păun i sar. (2015)	
		Listovi i stabljike	5,634 ±2,466	4,122 ±0,839	80,45 ±16,4	7,636 ±4,524	2,916 ±0,947	14,79 ±4,705		
		Cvast	4,20 ±0,965	9,479 ±1,326	108,0 ±17,79	11,63 ±1,379	3,971 ±1,603	33,56 ±4,44		
	2 km od izvora zagađenja	Koren	1,34 ±0,577	13,33 ±2,234	40,09 ±10,17	1,973 ±1,206	8,441 ±5,275	72,63 ±11,86		
		Listovi i stabljike	0,798 ±0,249	6,597 ±2,585	38 ±10,06	0,682 ±0,712	6,796 ±1,059	27,52 ±13,17		
		Cvast	0,63 ±0,218	5,094 ±0,997	51,88 ±15,56	0,354 ±0,357	6,034 ±4,108	44,46 ±11,95		
Polimetalni rudnik (Peru); <i>Taraxacum officinale</i> Weber	Okolina rudnika – 2 lokacije	Koren		183,9 ±1,2			1913,8 ±155,6	4222 ±121,9	Bech i sar. (2016)	
		Izdanak		122,9 ±1,8			2533,1 ±46,8	8673,6 ±178,8		
		Koren		214,9 ±4,5			2908,3 ±236,4	8287,0 ±239,2		
		Izdanak		93,1 ±0,5			1816,6 ±94,2	3691,7 ±271,2		
Neaktivni rudnik sulfidnih ruda (Italija); <i>T. officinale</i>	Odlagalište rudničkog otpada	Koren		57,5	213		102	67	Wahsha i sar. (2016)	
		Listovi		65	622		134	133		
Industrijsko zagađenje (Poljska); <i>T. officinale</i>	Okolina topionice Fe i koksare	Listovi		7,29– 14,91	81,25– 252,78	21,33– 38,67		6,34– 48,65	94,28– 162,82	Nadgórska-Socha i sar. (2017)
					9,55– 14,41	141,46– 208,11	17,23– 38,25		14,00– 54,20	
	Okolina saobraćajnica			10,61 12,79	94,94 88,34	14,62 16,50		3,18 22,29	142,33 228,87	
		Parkovi								

Nastavak table 6.

Industrijsko zagađenje (Poljska); <i>T. officinale</i>	Prirodni rezervat	Listovi			4,29	130,70	15,13		51,25	260,21	Nadgórska- Socha i sar. (2017)	
Rudarsko- metalurške aktivnosti (Češka); <i>T. officinale</i> <i>sect. Ruderalia</i>	Industrijska oblast	Koren	0,455	3,72	18,6				3,16	46,0	45,3	Fröhlihová i sar. (2018)
0,107– 1,11			0,501– 19,67	6,30– 61,4			0,449– 15,8	0,460– 701	13,1– 125			
	Industrijska oblast	Listovi	0,220	1,15	8,99				0,883	6,20	38,3	
			0,149– 0,330	0,202– 6,55	6,26– 14,2			0,156– 2,76	0,597– 93,5	15,5– 98,6		
	Industrijska oblast	Cvast	0,261	1,06	11,5				2,41	8,10	30,6	
			0,169– 0,365	0,212– 3,46	8,67– 19,1			0,990– 5,16	0,675– 105	20,5– 50,5		
	Okolina železnice	Koren	0,533	3,25	28,6				3,00	7,16	83,7	
			0,130– 1,16	0,929– 9,78	7,54– 236			0,773– 15,7	0,572– 32,7	26,8– 236		
	Okolina železnice	Listovi	0,213	0,896	9,95				1,03	1,42	45,9	
			0,155– 0,289	0,221– 2,25	5,43– 39,1			0,158– 7,19	0,621– 7,94	18,8– 114		
	Okolina železnice	Cvast	0,241	0,885	12,1				2,34	1,19	31,1	
			0,116– ,352	0,288– 2,05	8,19– 34,6			0,654– 5,96	0,465– 2,88	21,7– 60,1		
	Okolina železnice	Koren	0,351	2,52	16,2				2,59	2,59	37,1	
			0,131– 1,52	0,708– 12,7	7,51– 33,8			0,712– 21,5	0,526– 13,3	18,6– 80,5		
	Park	Listovi	0,246	0,968	9,01				0,917	1,19	34,5	
			0,160– 0,832	0,234– 3,49	6,41– 14,1			0,242– 4,89	0,641– 3,09	16,5– 113		
	Park	Cvast	0,259	0,647	10,8				2,35	1,09	24,9	
			0,176– 0,371	0,221– 0,972	6,94– 14,0			0,688– 7,94	0,706– 2,52	18,9– 46,2		

<DL – ispod granice detekcije.

3.3. Primena aktivnosti β -glukozidaze, ureaze, arilsulfataze, kisele i alkalne fosfataze u zemljištu kao indikatora zagađenja zemljišta

Dugogodišnje zagađenje može da izazove promene u sastavu mikroflore zemljišta usled progresivnog smanjenja osetljivih vrsta i preovladavanja genotipski ili fenotipski rezistentnih vrsta, što mikroorganizmima omogućava da održavaju normalne fiziološke, reproduktivne i biohemijske funkcije (De Mora i sar., 2005; D'Ascoli i sar., 2006). Međutim, populacija mikroorganizama koja se razvija u ovakvim sredinama ima povećanu otpornost na zagađujuće supstance, ali smanjeni diverzitet i biološku aktivnost u poređenju sa nezagađenim područjima (Friedlová, 2010; Fashola i sar., 2016). Mikroorganizmi se brzo prilagođavaju uslovima u zemljištu, a same promene u biološkim aktivnostima mogu da prethode izmenama fizičkih i hemijskih osobina zemljišta, stoga predstavljaju rani pokazatelj poboljšanja kvaliteta zemljišta, odnosno rano upozorenje o degradaciji kvaliteta zemljišta (De Mora i sar., 2005; Wahsha i sar., 2016). Aktivnost enzima u zemljištu smatra se dobrim indikatorom kvaliteta zemljišta zbog osetljivosti na prisustvo zagađujućih supstanci, reflektovanja biološkog stanja zemljišta i značajne povezanosti sa fizičko-hemijskim osobinama poput pH vrednosti, sadržaja organske materije i teksture zemljišta (Li i sar., 2009; Mocek-Płóciniak, 2009; Angelovičová i sar., 2014; Jin i sar., 2015; Pająk i sar., 2016; Yang i sar., 2016; Fang i sar., 2017; Martínez-Toledo i sar., 2017). Visoke koncentracije elemenata u zemljištu doprinose inhibiciji aktivnosti enzima, a samim tim i narušavanju kvaliteta i plodnosti zemljišta. Zato je u literaturi sve više zastupljeno ispitivanje mogućnosti korišćenja aktivnosti enzima u zemljištu kao indikatora zagađenja zemljišta.

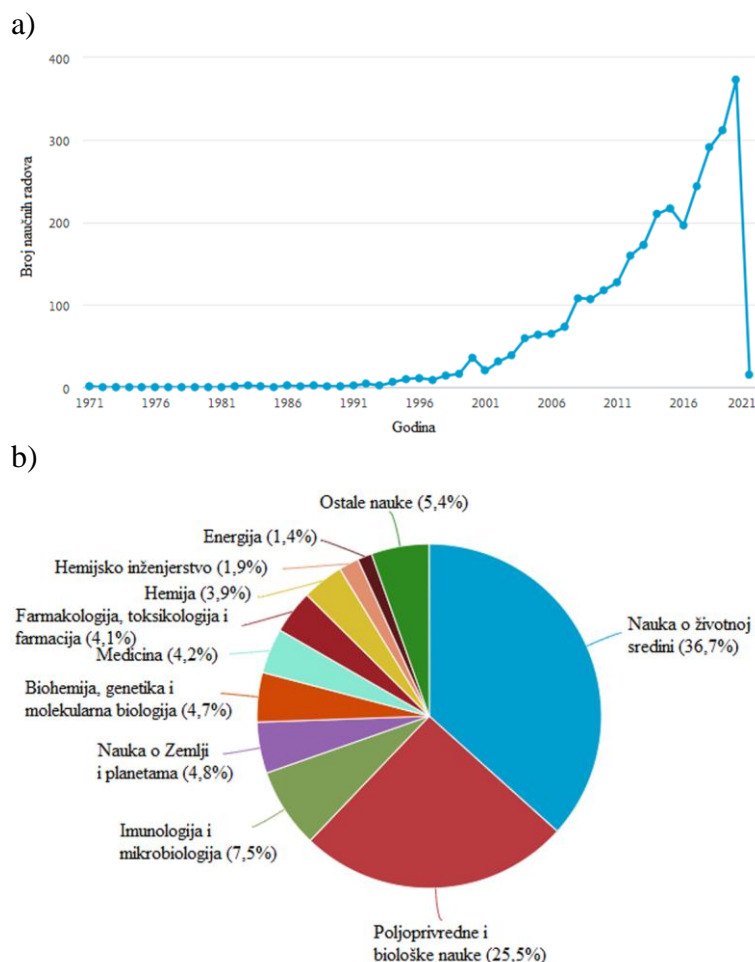
Pretraživanjem naučne baze Scopus (www.scopus.com) prema ključnim rečima „*soil enzyme activities*” i „*soil pollution indicators*” (slika 7.a i b) može se videti da je više od polovine od ukupno 3124 objavljenih naučnih radova bilo je iz oblasti nauke o životnoj sredini, a zatim slede poljoprivredne i biološke nauke, pa biohemija, genetika i molekularna biologija.

Uticaj metala na procese u zemljištu, odnosno kruženje nutrijenata i degradaciju kvaliteta zemljišta uočen je u različitim istraživanjima (Li i sar., 2009; Antunes i sar., 2011; Jin i sar., 2015). Većina istraživanja je pokazala negativnu korelaciju između sadržaja metala i aktivnosti enzima u zemljištu (Chen i sar., 2005; Li i sar., 2009; Mocek-Płóciniak, 2009; Antunes i sar., 2011; Niemeyer i sar., 2012; García-Gil i sar., 2013; Hu i sar., 2014; Pająk i sar., 2016; Yang i sar., 2016; Pattnaik i Equeenuddin, 2016; Fang i sar., 2017; Martínez-Toledo i sar., 2017). Nasuprot tome, utvrđeno je da pojedini elementi prisutni u zemljištu mogu doprineti povećanju aktivnosti enzima (Li i sar., 2009; Antunes i sar., 2011; Hu i sar., 2014; Jin i sar., 2015).

Uticaj metala na aktivnost enzima u zemljištu je složen, u smislu odgovora različitih enzima u zemljištu na isti metal, kao i odgovora istog enzima u zemljištu na različite metale (Li i sar., 2009; Zhang i sar., 2010; Antunes i sar., 2011; Hu i sar., 2014; Pattnaik i Equeenuddin, 2016; Yang i sar., 2016). Odsustvo korelacija između sadržaja metala u zemljištu i aktivnosti enzima može se pripisati niskoj toksičnosti ili niskoj koncentraciji metala, zatim različitim izvorima enzima u zemljištu, kao i činjenici da pH zemljišta i sadržaj organske materije smanjuju toksičnost metala (Zhang i sar., 2006; Hu i sar., 2014). Dodatno, odsustvo korelacija može da ukaže da su enzimi u zemljištu neosetljivi usled dugogodišnjeg zagađenja metalima (Ge i Zhang, 2011), a takođe je potrebno uzeti u obzir heterogenost zemljišta i kompleksne veze između hemijskih, fizičkih i bioloških parametara (Castaldi i sar., 2004).

Rudnici i topionice ruda metala predstavljaju jedan od najvećih izvora zagađenja životne sredine. Emitovane zagađujuće supstance akumuliraju se u zemljištu kao krajnjem recipientu (Ettler, 2016). Zemljište predstavlja odlični medijum za praćenje zagađenja, jer se emitovane zagađujuće supstance uglavnom deponuju u površinskom sloju zemljišta (Angelovičová i sar., 2014). Stoga, okoline rudnika predstavljaju pogodne sredine za ispitivanje uticaja metala na aktivnost enzima u zemljištu, poput β -glukozidaze (Li i sar., 2009; García-Gil i sar., 2013; Pattnaik i Equeenuddin, 2016; Yang i sar., 2016; Martínez-Toledo i sar., 2017), ureaze (Chen i sar., 2005; Li i sar., 2009; Mocek-Płóciniak, 2009; Antunes i sar., 2011; García-Gil i sar., 2013; Hu i sar., 2014; Jin

i sar., 2015; Pająk i sar., 2016; Pattnaik i Equeenuddin, 2016; Yang i sar., 2016; Fang i sar., 2017; Martínez-Toledo i sar., 2017), arilsulfataze (Antunes i sar., 2011; Yang i sar., 2016; Martínez-Toledo i sar., 2017; Wahsha i sar., 2017), kisele fosfataze (Chen i sar., 2005; Li i sar., 2009; Mocek-Plóćiniak, 2009; Antunes i sar., 2011; Niemeyer i sar., 2012; Hu i sar., 2014; Gucwa-Przepióra i sar., 2016; Pattnaik i Equeenuddin, 2016; Yang i sar., 2016) i alkalne fosfataze (Li i sar., 2009; García-Gil i sar., 2013; Jin i sar., 2015; Pattnaik i Equeenuddin, 2016; Fang i sar., 2017). Posebna pažnja usmerena je na ispitivanje aktivnosti enzima u okolinama rudnika i topionica bakra.



Slika 7. Objavljeni naučni radovi u periodu od 1971–2020. godine (a) i zastupljenost određenih naučnih oblasti (b) prema ključnim rečima: „soil enzyme activities” i „soil pollution indicators”, na naučnoj bazi Scopus (www.scopus.com)

Alvarenga i saradnici (2012) ispitivali su aktivnost β -glukozidaze i kisele fosfataze u zemljištu zagađenom As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb i Zn. Uzorkovanje je izvršeno na više lokacija u okolini neaktivnog rudnika sulfidnih ruda u Portugalu. Niske vrednosti aktivnosti enzima pripisane su niskom sadržaju organske materije, koji je prema autorima Alvarenga i saradnici (2012) najznačajniji faktor koji utiče na aktivnost mikrobne zajednice u zemljištu. Slični zaključci dobijeni su u studiji Alvarenga i saradnika (2013). Intenzivne aktivnosti u rudniku sumpornih ruda bogatih Cu, Zn i Pb značajno su doprinele zagađenju životne sredine. Rezultati su pokazali da su aktivnosti β -glukozidaze, kisele fosfataze i ureaze u zemljištu bile niske usled niskog sadržaja organske materije, nedostatka biljnih nutrijenata, dugih perioda suše i visokih temperatura.

Angelovičová i Fazekášová (2014) istraživali su oblast u okolini neaktivnih rudnika i topionice sa primarnom proizvodnjom bakra i žive u Slovačkoj. Ispitivanje sadržaja Cu, Hg, Pb i Zn u zemljištu pokazalo je da je ova oblast značajno zagađena usled dugogodišnjih aktivnosti, pri čemu

su značajne korelacije pronađene između sadržaja ispitivanih metala u zemljištu (Cu–Pb: $r=0,96$, $p<0,01$; Cu–Zn: $r=0,92$, $p<0,01$; Cu–Hg: $r=0,95$, $p<0,01$; Pb–Zn: $r=0,81$, $p<0,05$), što ukazuje na njihovo zajedničko poreklo. Visok nivo zagađenja zemljišta se odrazio i na biološke osobine zemljišta, te je ispitivanje aktivnosti ureaze, kisele i alkalne fosfataze u zemljištu pokazalo smanjenje aktivnosti enzima sa povećanjem sadržaja metala u zemljištu (ureaza–Cu: $r=-0,95$, $p<0,01$; ureaza–Hg: $r=-0,85$, $p<0,01$; kisela fosfataza–Cu: $r=-0,81$, $p<0,05$; kisela fosfataza–Hg: $r=-0,88$, $p<0,01$; alkalna fosfataza–Hg: $r=-0,81$, $p<0,01$). Ista grupa autora [Angelovičová i saradnici \(2014\)](#) ispitivala je uticaj sadržaja Cu, Hg, Pb i Zn na aktivnosti enzima u zemljištu (ureaze, kisele i alkalne fosfataze) uzorkovanom u okolini neaktivnog rudnika bakra. Rezultati su pokazali značajnu pozitivnu korelaciju između koncentracija ispitivanih metala, osim Hg, u zemljištu (Cu–Pb: $r=0,557$, $p<0,05$; Cu–Zn: $r=0,759$, $p<0,01$; Pb–Zn: $r=0,825$; $p<0,01$), što ukazuje na to da je proizvodnja bakra doprinela zagađenju zemljišta. Značajna negativna korelacija utvrđena je između aktivnosti ureaze i sadržaja Pb ($r=-0,590$; $p<0,01$) i Zn ($r=-0,460$; $p<0,05$) u zemljištu, pri čemu je ureaza opisana kao osetljivija na zagađenje u poređenju sa kiselom i alkalnom fosfatazom.

Ispitivanje aktivnosti ureaze u zemljištu uzorkovanom na više lokacija od topionice bakra u Kini izvršeno je od strane [Ge i Zhang \(2011\)](#). Analiza dobijenih rezultata pokazala je da je koncentracija Cu u zemljištu imala značajan uticaj na aktivnost ureaze, koja je okarakterisana kao osetljivi indikator zagađenja zemljišta.

[Hansda i saradnici \(2017\)](#) ispitivali su aktivnost alkalne fosfataze u zemljištu uzorkovanom na lokacijama na različitoj udaljenosti od tri neaktivna i jednog aktivnog rudnika bakra u Indiji sa ciljem utvrđivanja uticaja sadržaja Cu na aktivnost enzima. Veća aktivnost enzima bila je zabeležena za uzorke iz udaljenijih lokacija usled višeg sadržaja organske materije, kao i niže koncentracije Cu. Nađena je negativna korelacija između aktivnosti alkalne fosfataze i koncentracije Cu ($r=-0,776$; $p<0,01$), dok je pozitivna korelacija nađena između aktivnosti alkalne fosfataze i pH vrednosti ($r=0,872$; $p<0,01$), kao i alkalne fosfataze i sadržaja organskog ugljenika u zemljištu ($r=0,744$; $p<0,01$). Niska aktivnost enzima u zemljištu na mestima u blizini rudnika pripisana je inhibiciji rasta mikroba usled prisustva ispitivanih metala.

Ispitivano područje [Pereira i saradnika \(2006\)](#) bila je okolina neaktivnog rudnika bakra u Portugalu obrasla vegetacijom. Uzorkovanje zemljišta je obavljeno na 21 lokaciji, a ispitivan je sadržaj As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn, sadržaj organske materije, vlaga, pH vrednost, tekstura zemljišta, kao i aktivnost kisele fosfataze u zemljištu. Veća aktivnost kisele fosfataze zabeležena je na lokacijama okarakterisanim visokim procentom vlage i sadržajem Mn, što je potvrđeno značajnim korelacionim koeficijentima (kisela fosfataza–sadržaj vlage: $r=0,443$, $p=0,043$; kisela fosfataza–Mn: $r=0,566$, $p<0,01$; kisela fosfataza–Ni: $r=0,501$, $p=0,02$). Aktivnost kisele fosfataze nije se pokazala kao osetljiv indikator toksičnih efekta metala. Osim malog smanjenja aktivnosti kisele fosfataze na pojedinim mestima, ovaj parametar nije imao veliku varijabilnost između različitih mesta uzorkovanja, dok je povećanje aktivnosti zabeleženo za jedno mesto pripisano deficijenciji P u zemljištu. Sa druge strane, dobijene vrednosti aktivnosti kisele fosfataze u zemljištu pod uticajem rudarskih aktivnosti, [Pereira i saradnici \(2006\)](#) su objasnili zaštitom enzima usled adsorpcije za minerale gline i huminske supstance.

[Wahsha i saradnici \(2017\)](#) izvršili su monitoring i ocenu kvaliteta zemljišta u okolini neaktivnog rudnika sulfidnih minerala u severoistočnoj Italiji. Uzorkovanje zemljišta je obavljeno na 6 mesta, a određivane su koncentracije Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn. Između ostalih, ispitivane su i aktivnosti β -glukozidaze, arilsulfataze i alkalne fosfataze u zemljištu. Rezultati su pokazali značajne korelacije ($p<0,05$) između koncentracija metala u zemljištu (Cu, Fe, Pb i Zn) što ukazuje na njihovo halkopiritno poreklo, pošto imaju težnju da formiraju jedinjenja sa sumporom. Aktivnosti enzima u zemljištu su varirale proporcionalno sa nivoom metala u zemljištu i bile su u negativnoj korelaciji sa sadržajem metala, dok je sadržaj organske materije imao pozitivan uticaj na aktivnost enzima u zemljištu.

[Wang i saradnici \(2007a\)](#) ispitivali su aktivnost alkalne fosfataze u zemljištu u uslovima dugodišnjeg zagađenja u blizini topionice bakra u Kini. Uzorkovanje zemljišta je izvršeno na

različitoj udaljenosti od topionice bakra i cinka u pravcu dominantnih vetrova, a ispitivan je sadržaj Cu i Zn. Rezultati su pokazali da sadržaj metala utiče na aktivnost mikroorganizma u zemljištu, koja je povezana sa plodnošću zemljišta i kvalitetom životne sredine. Aktivnost alkalne fosfataze u zemljištu bila je najniža u uzorcima najbližim topionici, dok je povećanje aktivnosti zabeleženo sa smanjenjem sadržaja metala u zemljištu, na šta ukazuju i dobijene značajne negativne korelacije između aktivnosti alkalne fosfataze i sadržaja Cu ($r=-0,92$; $p<0,01$) i Zn ($r=-0,80$; $p<0,05$) u zemljištu. Slični rezultati dobijeni su i u istraživanju Wang i saradnika (2007b).

Zhang i saradnici (2010) ispitivali su uticaj Cd, Cu Pb i Zn poreklom iz rudarskih aktivnosti na aktivnost enzima ureaze i kisele fosfataze u zemljištu. Zemljište je uzorkovano na 17 lokacija različito udaljenim od rudnika Cu-Zn-Pb u Kini. Koncentracije metala u zemljištu iz zagađenih oblasti su bile više nego iz kontrolnih, čime je pokazano značajno zagađenje zemljišta u okolini rudnika. Dobijene su značajne negativne korelacije između koncentracije metala i pH vrednosti zemljišta, dok je pH vrednost zemljišta bila u pozitivnoj korelaciji sa aktivnošću ureaze ($r=0,43$; $p<0,01$) i kisele fosfataze ($r=0,50$; $p<0,01$), što može ukazati na indirektno inhibitorne efekte pH vrednosti na aktivnosti enzima putem izmena dostupnosti i toksičnosti metala. Rezultati su pokazali značajne negativne korelacije između aktivnosti ureaze i koncentracija Zn ($r=-0,43$; $p<0,01$) i Cd ($r=-0,63$; $p<0,01$), kao i između kisele fosfataze i koncentracija Cu ($r=-0,45$; $p<0,01$) i Cd ($r=-0,75$; $p<0,01$) u zemljištu. Zhang i saradnici (2010) ističu da aktivnost enzima inhibirana prisustvom zagađujućih supstanci dovodi do narušavanja ciklusa N i P u zemljištu i potencijalnu degradaciju kvaliteta zemljišta.

Ispitivano područje u radu Zhang i saradnika (2013) bila je okolina topionice bakra i cinka u Kini. Određivan je sadržaj Cd, Cr, Cu, Pb i Zn u zemljištu uzorkovanom na različitim udaljenostima od izvora zagađenja, kao i aktivnost kisele fosfataze u zemljištu. U poređenju sa referentnim mestom, aktivnost kisele fosfataze bila je inhibirana u kontaminiranim zemljištima. Značajno smanjenje aktivnosti zabeleženo na mestu udaljenom 200 m od topionice koje je bilo okarakterisano sledećim sadržajem metala: 4,11 mg Cd kg⁻¹; 87 mg Cr kg⁻¹; 624 mg Cu kg⁻¹; 557 mg Pb kg⁻¹; 1421 mg Zn kg⁻¹. Aktivnost kisele fosfataze u zemljištu bila je značajno negativno korelisana sa sadržajem Cu.

Istraživanje Lilić i saradnika (2014) imalo je za cilj ocenu primenjenih mera rekultivacije na fizičke, hemijske i mikrobiološke osobine zemljišta kopovskog i flotacijskog jalovišta rudnika bakra Bor. Rezultati su pokazali nisku aktivnost kisele i alkalne fosfataze u zemljištu, pri čemu su značajne pozitivne korelacije nađene između aktivnosti kisele fosfataze i sadržaja Fe ($r=0,81$), kao i alkalne fosfataze i sadržaja gline ($r=0,80$).

U tabeli 7. prikazane su koncentracije elemenata u zemljištu, dok su aktivnosti enzima u zemljištu uzorkovanom u okolini rudnika i topionice bakra kao glavnih izvora zagađenja date u tabeli 8.

Prisustvo biljaka ima veliki uticaj na fizičke, hemijske i biološke osobine zemljišta, čime se smanjuje mobilnost i biodostupnost elemenata putem sorpcije, precipitacije i kompleksacije. Biljke značajno utiču na biotu zemljišta izmenom kvaliteta i kvantiteta organskih supstrata (Gucwa-Przepióra i sar., 2016). Sa druge strane, mikroorganizmi mogu da imaju indirektnu ulogu u fitoremedijaciji putem izmene dostupnosti metala (Abdu i sar., 2017). Međutim, mali broj istraživanja se bavio ispitivanjem aktivnosti enzima u zemljištu iz zone korena biljaka.

Gucwa-Przepióra i saradnici (2016) ispitivali su aktivnost enzima u rizosferi *Plantago major* i *Plantago lanceolata*. Uzorkovanje zemljišta izvršeno je na tri lokacije: u blizini neaktivne topionice metala, nalazišta rude kalamina i na nezagađenoj lokaciji. U uzorkovanom zemljištu ispitivan je sadržaj Cd, Cu, Fe, Mn, Pb i Zn, zatim pH vrednost i sadržaj organske materije. Rezultati su pokazali da je aktivnost enzima u zemljištu iz zone korena bila najveća u oblasti pod uticajem rudarskih aktivnosti. Ovi rezultati pripisani su visokom sadržaju organske materije i pH vrednosti, što doprinosi transformaciji metala u biološki neaktivne forme. Kako bi se utvrdio uticaj metala na aktivnost enzima u zemljištu izračunata je izmena aktivnosti enzima (ACR, engl. *enzyme activity change ratio*). Pozitivne vrednosti ACR izračunate za zemljište na mestu pod uticajem

rudarskih aktivnosti ukazale su da je aktivnost enzima bila povećana, dok su negativne vrednosti ACR izračunate za zemljište na mestu pod uticajem aktivnosti iz topionice ukazale su na smanjenje aktivnosti enzima. Aktivnost ispitivanih enzima u rizosferi obe biljne vrste bila je u pozitivnoj korelaciji ($p < 0,05$) sa koncentracijom Cd, Cu, Fe, Mn, Pb i Zn, kao i sa sadržajem organske materije. U studiji je pokazana veća aktivnost fosfataza u rizosferi *P. lanceolata* bila u poređenju sa *P. major*. Ovo je objašnjeno činjenicom da je svaka biljna vrsta povezana sa mikrobnom zajednicom sa jedinstvenim osobinama usled razlika u količini i sastavu eksudata korena.

Istraživanje Bielińska i Kołodziej (2009) imalo je za cilj određivanje sadržaja Cd, Cu, Pb i Zn, kao i aktivnosti ureaze i fosfataza u rizosferi *Taraxacum officinale*. Zemljište i biljni materijal uzorkovani su u parkovima u 6 gradova u istočnoj Poljskoj. Rezultati su pokazali da je u zemljištu sa najvišim sadržajem metala aktivnost ispitivanih enzima bila najniža. Uočene su sledeće negativne korelacije između sadržaja metala i aktivnosti enzima: ureaza–Zn: $r = -0,68$, $p < 0,05$; ureaza–Pb: $r = -0,62$, $p < 0,05$; ureaza–Cu: $r = -0,65$, $p < 0,05$; fosfataza–Zn: $r = -0,64$, $p < 0,05$; fosfataza–Pb: $r = -0,59$, $p < 0,05$; fosfataza–Cu: $r = -0,62$, $p < 0,05$. Takođe, poređenjem dobijenih rezultata ispitivanih parametara u zemljištu pod uticajem korenovog sistema sa okolnim zemljištem, autori su ukazali na niži sadržaj metala i veću aktivnost enzima. Aktivnost ureaze bila je i do 1,7 puta veća u zemljištu iz zone korenovog sistema maslačka u odnosu na okolno zemljište, dok je aktivnost fosfataze bila i do 2,4 puta veća. Uočena stimulacija aktivnosti enzima u zemljištu iz zone korena maslačka povezana je sa povećanim sadržajem organskog C i ukupnog N.

Klumpp i saradnici (2003) ispitivali su uticaj aerozagađenja (SO_2 , NO_2 , O_3) iz topionice bakra u Brazilu na aktivnost arilsulfataze u zemljištu. Uzorkovanje zemljišta pod uticajem korenovog sistema manga (*Mangifera indica* L.) je izvršeno na različitim udaljenostima od glavnog izvora zagađenja. Rezultati su pokazali da je aktivnost arilsulfataze veoma osetljiva na zagađenje, pri čemu je aktivnost u zemljištu bila smanjena oko 85–90% u najzagađenijem u odnosu na lokalno referentno mesto.

Studija Zhang i saradnika (2006) bavila se ispitivanjem aktivnosti β -glukozidaze, ureaze i kisele fosfataze u zemljištu u okolini topionice Pb/Zn u Južnoj Kini. Uzorkovanje je izvršeno na području na kojem su zasađene biljke, među kojima je *Paulownia fortunei* bila dominantna vrsta. Među ispitivanim aktivnostima enzima u zemljištu, aktivnost β -glukozidaze se pokazala kao osetljivi indikator prisustva vegetacije i poboljšanja fizičko-hemijskih uslova u zemljištu. Odsustvo značajnog uticaja sadržaja Cd, Cu, Pb i Zn na aktivnost enzima u zemljištu autori Zhang i saradnici (2006) pripisali su različitim izvorima enzima u zemljištu poput mikroorganizama, korena biljaka i protozoa, kao i ameliorativnim efektima organske materije i pH vrednosti na toksičnost elemenata.

Tabela 7. Literaturni pregled koncentracija elemenata u zemljištu uzorkovanom u oblastima pod uticajem zagađenja poreklom iz rudnika i topionica bakra

Izvor zagađenja	Mesto uzorkovanja; udaljenost od izvora zagađenja	Koncentracija elemenata u zemljištu (mg kg ⁻¹)							Literatura	
		Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb		Zn
Rudnik bakra (Portugal)	Okolina rudnika		114–288	31–281	2000–5700	156–1738	<10–44	18–1124	50–440	Pereira i sar. (2006)
Topionica bakra i cinka (Italija)	50 m			658±123					3194±562	Wang i sar. (2007a)
	100 m			438±41					2386±311	
	150 m			319±74					3219±1357	
	200 m			245±15					2795±674	
	250 m			185±17					1650±824	
	400 m			170±10					1281±148	
	600 m			144±17					1140±141	
Rudnik Cu-Pb-Zn (Kina)	Neposredna blizina			118,4–495,6				36,6–135,7	357,8–481,9	Zhang i sar. (2010)
	100 m			272,5				42,6	377,5	
	100 m			155,7				33,1	159,1	
	200 m			45,0–149,6				17,9–94,9	147,1–248,6	
	2 km (kontrolno)			13,1				7,0	19,7	
Topionica bakra (Kina)	0,1 km			2712,1						Ge i Zhang (2011)
	0,2 km			940,4						
	0,4 km			708,3						
	0,6 km			350,8						
	1,0 km			169,5						
	2,0 km			141,7						
	6,0 km			67,5						

Nastavak tabele 7.

Neaktivni rudnik sulfidnih ruda (Portugal)	Okolina rudnika – 3 lokacije	17,0±0,4	202±12	14,2±0,3	26975±576	84±6	Alvarenga i sar. (2012)
		8,8±0,3	434±8	10,0±0,1	3920±248	168±9	
		24,7±1,0	224±6	12±1	1624±160	137±24	
Neaktivni rudnik sulfidnih ruda (Portugal)	Okolina rudnika – 5 lokacija		562±54		3648±111	816±239	Alvarenga i sar. (2013)
			520±18		10795±856	879±132	
			1812±136		1163±129	2023±246	
			1928±122		1049±88	2140±146	
			484±115		14041±445	1415±125	
	Kontrolno mesto (28 km)		19±2		19±2	68±1	
Neaktivni rudnik sulfidnih ruda (Slovačka)	Okolina rudnika – 6 lokacija		257±44,3		27±2,94	126±5,35	Angelovi-čová i Fazekašová (2014)
			404±6,12		25±4,32	165±8,04	
			56±5,71		19±6,5	49±4,1	
			48±10,67		61±4,96	119±4,32	
			1287±139,6		102±4,54	832±13,44	
			129±13,48		14±3,55	77±2,94	
	2 kontrolne lokacije		104±9,4		26±3,74	69±5,35	
			73±2,82		31±5,09	122±6,37	
Neaktivni rudnik bakra (Rakha, Indija)	50–200 m		954±163				Hansda i sar. (2017)
	200–400 m		1254±181				
	400–600 m		566±143				
	600–800 m		325±107				
	800–1000 m (kontrolno)		193±42				
Neaktivni rudnik bakra (Kendadih, Indija)	50–200 m		778±172				
	200–400 m		659±183				
	400–600 m		448±38				
	600–800 m		349±45				
	800–1000 m (kontrolno)		220±21				

Nastavak tabele 7.

Rudnik	50–200 m									Hansda i sar. (2017)
bakra	200–400 m									
(Surda,	400–600 m									
Indija)	600–800 m									
	800–1000 m (kontrolno)									
Neaktivni	50–200 m									
rudnik	200–400 m									
bakra	400–600 m									
(Pathargora,	600–800 m									
Indija)	800–1000 m (kontrolno)									
Neaktivni	Okolina	88,85–	526,44–	6,18–	985,68–	49,12–	227,77–	471,99–		Wahsha i sar. (2017)
rudnik	rudnika –	101,77	1718,18	7,52	1166,24	60,42	518,18	996,90		
sulfidnih	6 lokacija	20,49–	1936,30–	9,66–	279,99–	n.d.	2497,47–	799,73–		
minerala		59,76	3367,14	31,86	669,44		14634,89	1188,32		
(Italija)		n.d.	2198,19–	508700–	169,81–	n.d.	20814,97–	1162,91–		
			4063,93	535500	440,46		28154,16	1786,37		
		92,80–	499,75–	5,29–	1139,51–	46,62–	205,46–	430,85–		
		98,71	524,29	5,91	1258,96	50,65	293,75	522,47		
		147,10–	30,79–	3,14–	582,82–	16,91–	52,14–	103,14–		
		177,17	97,91	40,2	1024,67	57,68	72,43	40,80		
		n.d.	502,51–	4,46–	114,77–	n.d.	397,04–	408,52–		
			2333,92	56,82	522,42		12026,83	2566,27		

^a %;

n.d. – nije detektovano.

Tabela 8. Aktivnost enzima u zemljištu uzorkovanom u oblastima pod uticajem zagađenja poreklom iz rudnika i topionica bakra

Izvor zagađenja	Mesto uzorkovanja; udaljenost od izvora zagađenja	Aktivnost enzima u zemljištu					Literatura
		β -glukozidaza	Ureaza	Arilsulfataza	Kisela fosfataza	Alkalna fosfataza	
Topionica bakra (Brazil)	3 km	$\mu\text{g PNP g}^{-1} \text{ sm h}^{-1}$					Klumpp i sar. (2003)
		2,77 ^a					
	3,18 ^b						
	11,28 ^a						
	12,27 ^b						
Ruralna oblast	7,12 ^a						
	6,57 ^b						
Lokalno referentno	26,89 ^a						
	19,76 ^b						
Topionica bakra i cinka (Kina)	50 m					mg fenola $\text{g}^{-1} \text{ sm}$	Wang i sar. (2007a)
	100 m					21,14±2,49	
	150 m					24,68±7,36	
	200 m					37,37±6,21	
	250 m					52,14±21,87	
	400 m					61,79±10,72	
	600 m					70,66±15,86	
Rudnik Cu-Pb-Zn (Kina)	Neposredna blizina rudnika	$\text{g NH}_3 \text{ kg}^{-1} \text{ sm}$ zemljišta		$\text{mg PNP kg}^{-1} \text{ sm}$ zemljišta		Zhang i sar. (2010)	
		0,09–0,15		5,3–22,5			
	100 m	0,09		6,0			
	100 m	0,16		24,4			
	200 m	0,18–0,23		10,7–28,8			
	2 km (kontrolno)	0,36		27,4			

Nastavak table 8.

Topionica bakra (Kina)	0,1 km	mg NH ₄ ⁺ kg ⁻¹ zemljišta h ⁻¹		Ge i Zhang (2011)		
	0,2 km	10,3				
	0,4 km	17,5				
	0,6 km	27,3				
	1,0 km	33,4				
	2,0 km	35,7				
	6,0 km	39,3				
Neaktivni rudnik sulfidnih ruda (Portugal)	Okolina rudnika – 3 lokacije	μmol PNP g ⁻¹ sm h ⁻¹	μmol PNP g ⁻¹ sm h ⁻¹	Alvarenga i sar. (2012)		
		0,075±0,011	0,109±0,006			
		0,242±0,046	0,227±0,032			
		0,069±0,005	0,097±0,003			
Neaktivni rudnik sulfidnih ruda (Portugal)	Okolina rudnika – 5 lokacija	μmol PNP g ⁻¹ sm h ⁻¹	μmol N-NH ₄ ⁺ g ⁻¹ sm h ⁻¹	μmol PNP g ⁻¹ sm h ⁻¹	Alvarenga i sar. (2013)	
		0,24±0,06	<DL ^c	0,12±0,01		
		0,28±0,06	0,92±0,07	0,14±0,02		
		0,10±0,03	0,75±0,06	0,13±0,02		
		0,08±0,06	<DL ^c	0,12±0,09		
		0,65±0,06	<DL ^c	0,3±0,1		
	Kontrolno mesto (28 km)	0,55±0,01	0,98±0,02	0,194±0,004		
Neaktivni rudnik sulfidnih ruda (Slovačka)	Okolina rudnika – 6 lokacija	mg NH ₄ ⁺ -N g ⁻¹ 24 h ⁻¹		μg P g ⁻¹ 3 h ⁻¹	μg P g ⁻¹ 3 h ⁻¹	Angelovičová i Fazekašová (2014)
		0,57±0,07		148±2,94	81±2,9	
		0,48±0,04		186±2,82	179±5,71	
		0,42±0,04		50±2,16	30±2,16	
		0,63±0,03		184±2,82	119±1,41	
		0,15±0,03		64±5,09	52±2,44	
		0,52±0,03		250±8,98	199±1,41	
	2 kontrolne lokacije	0,53±0,045		86,5±1,36	71±6,48	
		0,45±0,053		183±4,54	188±10,7	

Nastavak table 8.

		mg fenola g ⁻¹ vlažnog zemljišta			Hansda i sar. (2017)
Neaktivni rudnik bakra	50–200 m			2,25±0,30	
(Rakha, Indija)	200–400 m			4,64±1,01	
	400–600 m			11,44±2,85	
	600–800 m			16,93±4,58	
	800–1000 m (kontrolno)			14,54±1,47	
Neaktivni rudnik bakra	50–200 m			4,27±1,66	
(Kendadih, Indija)	200–400 m			6,84±0,94	
	400–600 m			8,81±1,27	
	600–800 m			16,14±1,53	
	800–1000 m (kontrolno)			22,38±3,38	
Rudnik bakra	50–200 m			3,41±0,71	
(Surda, Indija)	200–400 m			7,85±1,16	
	400–600 m			11,06±1,62	
	600–800 m			19,11±3,29	
	800–1000 m (kontrolno)			23,88±3,97	
Neaktivni rudnik bakra	50–200 m			4,6±0,72	
(Pathargora, Indija)	200–400 m			9,04±0,38	
	400–600 m			11,64±3,67	
	600–800 m			19,39±3,21	
	800–1000 m			25,98±6,35	
Neaktivni rudnik sulfidnih minerala (Italija)	Okolina rudnika – 6 lokacija	nmol MUB g ⁻¹ zemljišta h ⁻¹	nmol MUB g ⁻¹ zemljišta h ⁻¹	nmol MUB g ⁻¹ zemljišta h ⁻¹	Wahsha i sar. (2017)
		1,25	0,00	0,00	
		5,50	17,25	289,50	
		2,50	8,50	145,75	
		1,50	0,00	0,00	
		8,00	21,75	400,50	
		6,25	15,75	286,75	

Nastavak table 8.

Neaktivni rudnik sulfidnih minerala (Italija)	Kontrolna lokacija	37,25	60,25	96,75	Wahsha i sar. (2017)
---	-----------------------	-------	-------	-------	-------------------------

sm – suva masa;

PNP – para-nitrofenol;

MUB – metil-beliferon;

 $\mu\text{mol} - 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; $\text{nmol} - 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$;^a dubina uzorkovanja 0-10 cm;^b dubina uzorkovanja 10-20 cm;^c DL za ureazu: $0,31 \mu\text{mol N-NH}_4^+ \text{ g}^{-1} \text{ sm h}^{-1}$.

4. OSNOVNE HIPOTEZE I CILJ RADA

Izražen negativan uticaj višedecenijske eksploatacije nalazišta sulfidnih ruda bakra i pirometalurške proizvodnje bakra ogleda se u zagađenju svih komponenti životne sredine. U cilju dobijanja potpunijih informacija o štetnim efektima emitovanih zagađujućih supstanci, kao i celokupnom stanju životne sredine, neophodno je praćenje sadržaja toksičnih elemenata u vazduhu, zemljištu i biološkom materijalu. Štetni efekti zagađujućih supstanci emitovanih u životnu sredinu tokom procesa proizvodnje bakra ogledaju se i u narušavanju biogeochemijskog kruženja elemenata poput ugljenika, azota, sumpora i fosfora. Usled toga je neophodno ispitivanje uticaja prisustva visokih koncentracija pojedinih elemenata na aktivnost enzima u zemljištu. Obzirom na značajan uticaj biljaka na biološke osobine zemljišta, određivanje aktivnosti enzima u rizosferi biljaka je veoma važno.

U skladu sa prethodno navedenim, glavni predmet ove doktorske disertacije je ispitivanje uticaja toksičnih elemenata u zemljištu na aktivnost enzima u rizosferi bokvice (*Plantago lanceolata*) i maslačka (*Taraxacum officinale*), kao i primene ovih biljnih vrsta u svrhe biomonitoringa i fitoremedijacije.

Aktivnost enzima u rizosfernom zemljištu biljaka je retko ispitivana u naučnim radovima. Osim toga, sposobnost adaptacije *Plantago lanceolata* i *Taraxacum officinale* na rast u sredinama narušenim emitovanim zagađujućim supstancama iz industrijskih procesa, ukazuju na potrebu i važnost ispitivanja akumulacije potencijalno toksičnih elemenata u biljnom materijalu, obzirom na njihovu primenu u ishrani i u lekovite svrhe. Na osnovu toga, polazne hipoteze na kojima se bazira ova doktorska disertacija odnose se na:

- Mogućnost upotrebe aktivnosti enzima u zemljištu kao indikatora zagađenja zemljišta;
- Mogućnost korišćenja bokvice i maslačka u biomonitoringu zagađenja životne sredine;
- Moguću primenu bokvice i maslačka u fitoremedijaciji na osnovu definisanih mehanizama usvajanja, odnosno ekskluzije elemenata.

Na osnovu iznetih hipoteza i analize aktivnosti enzima u zemljištu, fizičko-hemijskih parametara zemljišta, sadržaja elemenata (Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn) u zemljištu i biljnom materijalu u uzorcima iz zagađenih i jedne nezagađene zone, očekuje se utvrđivanje:

- Nivoa zagađenja zemljišta ispitivanim elementima;
- Uticaja prisutnih elemenata u zemljištu na aktivnost enzima u rizosferi bokvice i maslačka;
- Sadržaja elemenata u uzorcima rizosfere i biljnog materijala bokvice i maslačka sa ispitivanog područja;
- Mogućnosti primene odabranih biljnih vrsta u biomonitoringu zagađenja životne sredine;
- Mogućnosti upotrebe izabranih biljaka za sanaciju zagađenih zemljišta nekom od metoda fitoremedijacije;
- Bezbednosti upotrebe bokvice i maslačka u ishrani i lekovite svrhe na osnovu sadržaja elemenata.

Prisustvo toksičnih elemenata u životnoj sredini oslobođenih tokom rudarsko-metalurških aktivnosti vezanih za proizvodnju bakra narušava ravnotežu prirodnih fizičko-hemijskih, kao i bioloških osobina zemljišta. Obzirom da se izmene fizičko-hemijskih osobina zemljišta usled prisustva zagađujućih supstanci dešavaju veoma sporo, značajno je ispitivanje izmena u biološkim osobinama zemljišta jer predstavljaju jedne od prvih pokazatelja zagađenja. Na osnovu analize aktivnosti enzima u zemljištu uključenih u procese kruženja ugljenika, azota, sumpora i fosfora, ova doktorska disertacija pružiće naučni doprinos koji se tiče moguće upotrebe aktivnosti enzima u zemljištu kao indikatora zagađenja zemljišta. Analizom sadržaja elemenata u zemljištu i biljnom materijalu pružiće se naučni doprinos koji se tiče moguće primene bokvice i maslačka u monitoringu ugrožene životne sredine u Boru i okolini, kao i u područjima sa sličnim izvorima

zagađenja. Adaptacija bokvice i maslačka na rast u različitim sredinama narušenim industrijskim aktivnostima može pružiti doprinos u smislu sanacije zagađenih područja nekom od metoda fitoremedijacije. Upotreba ovih biljnih vrsta u ishrani i u lekovite svrhe predstavlja još jedan razlog za dalja istraživanja u oblasti zaštite životne sredine.

5. MATERIJALI I METODE RADA

5.1. Opis ispitivanog područja

5.1.1. Izvori zagađenja na ispitivanom području

Grad Bor (44°04' severne geografske širine, 22°05' istočne geografske dužine) nalazi se u istočnom delu Republike Srbije. Rudarske aktivnosti u Boru započete su 1903. godine i značajno su doprinele privrednom razvoju istočne Srbije. U okviru Rudarsko-topioničarskog basena Bor, sadašnje kompanije ZiJin Copper doo Bor, nalaze se: Borski rudnici, Rudnici Veliki Krivelj i Cerovo, Topionica i rafinacija bakra Bor, kao i Rudnik bakra u Majdanpeku (ERM, 2006).

Kompleks borskih rudnika sastoji se od starog rudnika sa otvorenim kopom i podzemnog rudnika Jama. Borski rudnik sa otvorenim kopom, lociran na severnoj granici grada Bora, dubok je oko 300 m, a u najširem delu širok preko 1 km. Eksploatacija ležišta bakra trajala je u periodu od 1924. do 1993. godine, a procenjuje se da je iskopano preko 96 miliona tona rude sa sadržajem bakra u rudi od 1,4%. Ovaj rudnik trenutno nije aktivan i koristi se za skladištenje jalovine iz rudnika Veliki Krivelj, kao i šljake iz topionice. Trenutne rudarske aktivnosti u okviru borskih rudnika svedene su na podzemni rudnik Jama čija eksploatacija je započeta početkom prošlog veka (ERM, 2006).

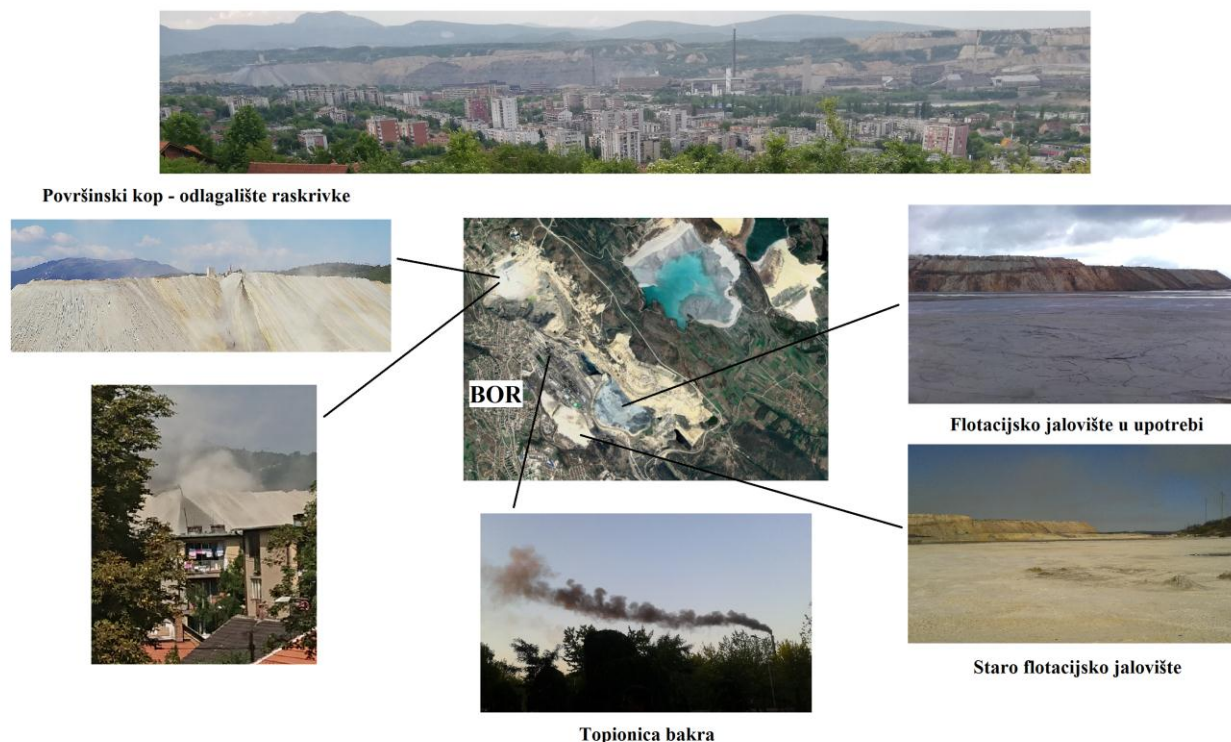
U okviru kompleksa borskih rudnika nalaze se flotacija i tri jalovišta. Postrojenje za flotaciju izgrađeno je 1933. godine i u njemu se vrši priprema koncentrata iz rudnika Jama u Boru, pri čemu finalni koncentrat sadrži oko 20% bakra, što je dovoljno za dalji metalurški tretman. Dva jalovišta korišćena su za odlaganje jalovine iz procesa flotacije od 1933. do 1987. godine i sadrže oko 27 miliona tona jalovine na površini od 57 ha. Deo flotacijskog jalovišta koji nije rekultivisan orošava se u letnjem periodu vodom kako bi se sprečilo raznošenje prašine vetrom. Treće jalovište se od 1985. godine koristi za odlaganje flotacijske jalovine (ERM, 2006).

Topljenje rude bakra u gradu Boru započeto je 1936. godine, a sama topionica se nalazi na nekoliko stotina metara od stambenog dela grada. Modernizacija topionice izvršena je tokom sedamdesetih godina prošlog veka, nakon čega je vrlo malo ulagano u modernizaciju opreme, što je posledično doprinelo zagađenju životne sredine. U topionici se vršilo topljenje bakarnog koncentrata, pri čemu se kao finalni proizvod dobijao anodni bakar. Koncentrat bakra se dopremao iz flotacija Bor, Veliki Krivelj i Majdanpek, a sam proces dobijanja bakra sastojao se od: prženja rude, topljenja u plamenoj peći, konvertovanja bakarnog sulfida u Peer-Smith konvertorima, rafinacije blister bakra u anodnim pećima i izlivanja anoda koje dalje podležu elektrolitičkoj rafinaciji radi proizvodnje bakarnih katoda. Sumpor-dioksid koji je nastajao kao nus-produkt tokom procesa prženja i konvertovanja se koristio za proizvodnju sumporne kiseline u istoimenoj fabrici. Usled zastarelosti opreme, u fabrici za proizvodnju sumporne kiseline izgrađenoj 1961. godine, nije bilo moguće postići iskorišćenje sumpora veće od 60% (ERM, 2006; EIA, 2010). Otpadni gasovi iz elektrostatičkih taložnika, konvertora i topioničkih peći sadržali su čestice bogate elementima poput As, Pb, Cd, Hg, Se itd. (ERM, 2006).

Ključni problemi vezani za zagađenje vazduha u Boru i okolini odnosili su se na (ERM, 2006):

- Rad metalurškog kompleksa koji usled zastarele tehnologije i opreme doprinosi emitovanju velikih količina SO₂, suspendovanih čestica sa udelom metala i arsena. Procenjuje se da je zagađenje iz topionice imalo uticaja na površinu od oko 10 km u prečniku oko postrojenja, pri čemu je osim zagađenja vazduha došlo i do kontaminacije zemljišta usled deponovanja metala, arsena i drugih zagađujućih supstanci iz vazduha;
- Emisiju čestica sa jalovišta koja utiče na poljoprivredna zemljišta u borskoj opštini;
- Emisiju iz elektrana i postrojenja za grejanje koja se nalaze u blizini topioničkog kompleksa.

Eksploatacija i pirometalurška proizvodnja bakra nesumnjivo su doprineli zagađenju životne sredine u Boru i okolini (Šerbula i sar., 2010; Serbula i sar., 2013b; 2014b; 2017), pri čemu su glavni izvori zagađenja prikazani na slici 8.



Slika 8. Izvori zagađenja na ispitivanom području

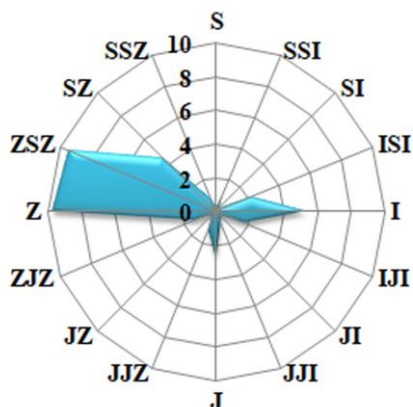
Kao glavni nedostaci stare tehnologije za dobijanje bakra mogu se izdvojiti: mali kapacitet topljenja, niska energetska efikasnost, odnosno visoka potrošnja goriva i nisko iskorišćenje sumpora. Osim toga, tehnologija je okarakterisana kao neprihvatljiva sa ekonomskog aspekta, kao i sa stanovišta zaštite životne sredine. Sve ovo je doprinelo zameni postojeće tehnologije i uvođenju autogene tehnologije tokom 2015. godine. Nova tehnologija bi trebalo da poveća stepen iskorišćenja bakra i sumpora, da ima niske operativne troškove, kao i da doprinese smanjenju dugogodišnjeg zagađivanja životne sredine putem skupljanja i otprašivanja fugitivnih gasova koji se stvaraju tokom procesa topljenja, konverzije i rafinisanja. Predviđeno je da nova autogena tehnologija za preradu bakra osigura bolje iskorišćenje bakra, kao i da će tehnološki gasovi biti prerađeni u novoj fabrici za proizvodnju sumporne kiseline, koja je počela sa radom 2016. godine, bez njihove emisije u atmosferu (EIA, 2010).

5.1.2. Monitoring kvaliteta vazduha u Boru

Zagađenje vazduha u gradu Boru primarno je posledica rudarskih (rudnici bakra, površinski kopovi, odlagališta raskrivke i flotacijska jalovišta) i metalurških aktivnosti, dok udeo u zagađenju takođe imaju industrijski (topionica i livnice) i energetske (toplana i energana) objekti, individualna ložišta, kao i saobraćaj. Kao posledica rudarskih aktivnosti u vazduh se emituje prašina koja se podiže prilikom miniranja, transporta i deponovanja iskopina, ali i sa odlagališta raskrivki i flotacijskih jalovišta. Najznačajnije zagađujuće materije koje se emituju u vazduh kao posledica metalurških aktivnosti iz topionice su sumpor-dioksid i prašina sa visokim sadržajem arsena i metala. Zagađujuće materije poreklom iz industrijskih i energetskih objekata su prašina, čađ i ugljen-dioksid i predstavljaju glavne zagađujuće supstance naročito tokom zimskog perioda u delovima grada koji su u njihovoj neposrednoj blizini (LEAP, 2013).

Monitoring kvaliteta vazduha u Boru se sprovodi u okviru lokalne i državne mreže automatskih mernih stanica. Na kvalitet vazduha, osim zagađujućih supstanci, utiču i meteorološki parametri poput temperature vazduha, vazdušnog pritiska, vlažnosti vazduha, pravca i brzine vetra, količine padavina i prisustva magle.

Grad Bor i okolina se odlikuju umereno kontinentalnom klimom (ERM, 2006). Na osnovu višegodišnjeg proseka od 2009. do 2013. godine, dominantni vetrovi na ispitivanom području su iz zapadnih i istočnih pravaca: zapad (Z), zapad–severozapad (ZSZ), severozapad (SZ), istok (I), dok su vetrovi iz pravaca jug (J), istok–jugoistok (IJI), istok–severoistok (ISI) manje zastupljeni (ZZJZ Timok, 2010; IRM, 2011–2014). Na slici 9. prikazana je prosečna ruža vetrova za petogodišnji period (2009–2013. godine).



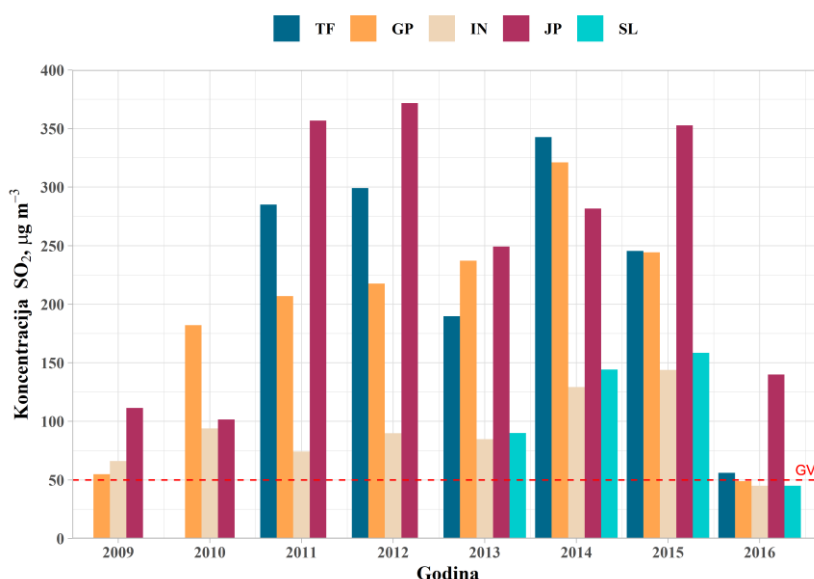
Slika 9. Grafički prikaz ruže vetrova (učestalost vetrova, %) na teritoriji grada Bora u periodu od 2009. do 2013. godine (ZZJZ Timok, 2010; IRM, 2011–2014)

Osim pravca vetra, meteorološki parametri koji se još ispituju su: temperatura vazduha, vlažnost vazduha, atmosferski pritisak, brzina vetra i maksimalni udar vetra. Vlažnost vazduha nije merena u periodu od 2011–2013. godine, dok brzina i maksimalni udar vetra nisu mereni od 2014. godine. U periodu od 2009. do 2015. godine prosečne godišnje vrednosti ispitivanih parametara bile su u opsezima: 10,5–12,67°C (temperatura vazduha), 67–78% (vlažnost vazduha), 969,4–972,3 mbar (atmosferski pritisak), 0,5–0,8 m s⁻¹ (brzina vetra) i 12,4–19,4 m s⁻¹ (maksimalni udar vetra) (ZZJZ Timok, 2010; IRM, 2011–2016).

Zagađujuće supstance koje se ispituju su karakteristične za aerorozagađenje u gradu Boru, a to su: sumpor-dioksid, čađ, suspendovane čestice PM₁₀ (engl. *particulate matter*) i ukupne taložne materije (UTM). Elementi čija se koncentracija određuje u suspendovanim česticama PM₁₀ su Pb, Cd, Ni i As. Ispitivanje ukupnih taložnih materija obuhvata određivanje pH vrednosti, koncentracije SO₄²⁻, električne provodnosti i rastvornih materija u tečnoj fazi, zatim određivanje nerastvornih materija, sagorljivih materija i pepela u čvrstoj fazi, kao i određivanje sadržaja Pb, Cd, Ni i As. Učestalost uzorakovanja na mernim mestima je različita za različite parametre i menjala se tokom godina. Osim na automatskim mernim stanicama u okviru lokalne mreže, monitoring kvaliteta vazduha u opštini Bor se sprovodi i u okviru državne mreže za monitoring kvalitet vazduha u Srbiji (AMSKV) na mernim mestima Institut i Gradski park. Lokacija mernih mesta u opštini Bor utvrđena je na osnovu rasprostiranja aerorozagađenja. Podaci prikupljeni od strane Instituta za rudarstvo i metalurgiju u Boru dostupni su javnosti na sajtu grada Bora (<http://bor.rs/ekologija/>), dok su podaci o monitoringu kvaliteta vazduha u okviru državne mreže u Republici Srbiji dostupni na sajtu Agencije za zaštitu životne sredine (<http://www.amskv.sepa.gov.rs/>).

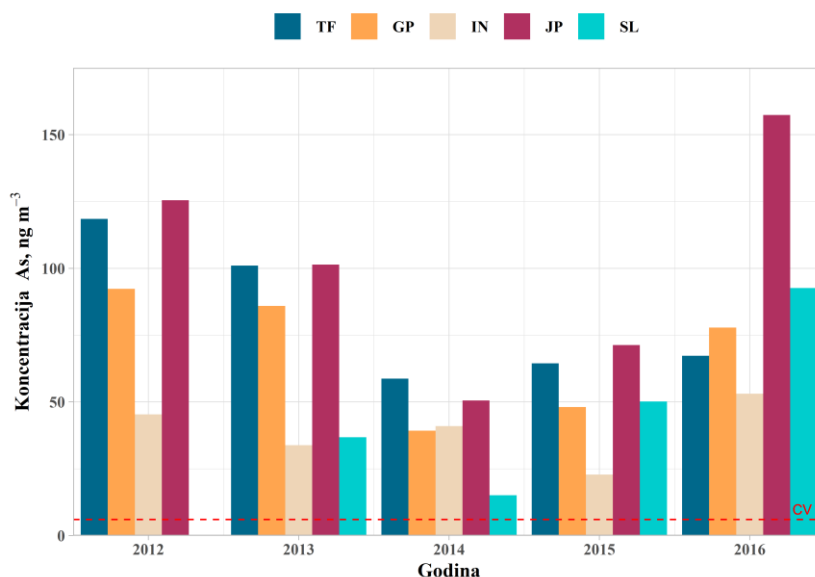
Prema podacima višegodišnjeg monitoringa kvaliteta vazduha, kao glavne zagađujuće materije u Boru i okolini mogu se izdvojiti SO₂ i As (Šerbula i sar., 2010; Šerbula i sar., 2013b; 2014b; 2017).

Prosečna godišnja koncentracija SO₂ u vazduhu pre izgradnje nove topionice (2009–2015. godine) bila je iznad propisane granične vrednosti (GV) od 50 µg m⁻³ („Sl. Glasnik RS”, br. 63/13) na svim mernim mestima (slika 10.). Merno mesto Jugopetrol (JP) se nalazi na pravcu dominantnih severozapadnih vetrova i predstavlja oblast na kojoj su detektovane najviše godišnje vrednosti SO₂. Merna mesta na kojima su izmerene primetno veće koncentracije SO₂ na godišnjem nivou su Tehnički fakultet (TF) i Gradski park (GP), usled blizine ovih mesta topionici bakra, dok su niže vrednosti SO₂ na godišnjem nivou zabeležene na mestima Institut (IN) i Slatina (SL), koja se ne nalaze na pravcima dominantnih vetrova zapadnog i severnog pravca. Nakon početka rada nove topionice i fabrike za proizvodnju sumporne kiseline tokom 2016. godine vidljivo je smanjenje koncentracija SO₂ na godišnjem nivou u odnosu na prethodni period, iako je i dalje primetno da je koncentracija SO₂ prelazila godišnju GV, pri čemu se kao najzagađenije merno mesto može izdvojiti Jugopetrol (IRM, 2017).



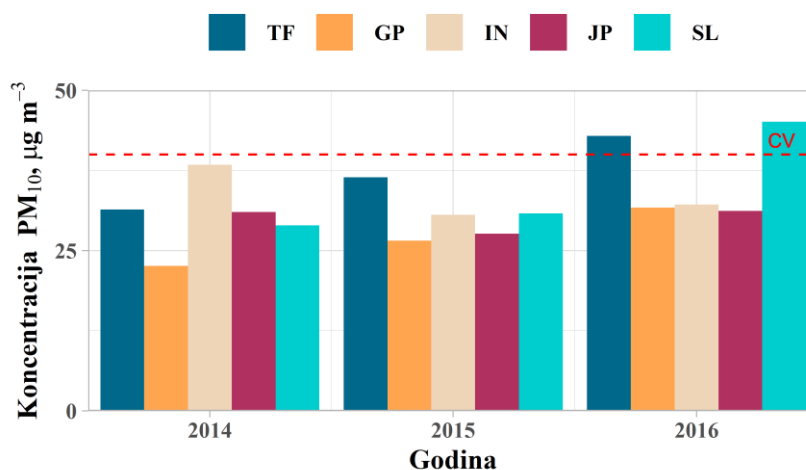
Slika 10. Prosečna godišnja koncentracija SO₂ na mernim mestima na teritoriji grada Bora u periodu 2009–2016. godine (IRM, 2017; Serbula i sar., 2017)

Koncentracija As na godišnjem nivou u periodu od 2012. do 2017. godine izmerena na mernim mestima na teritoriji grada Bora (slika 11.) višestruko je prelazila propisanu ciljnu vrednost (CV) („Sl. Glasnik RS”, br. 63/13). Tokom 2012. i 2013. godine koncentracija As je određivana u ukupnim suspendovanim česticama, dok je počev od 2014. godine određivanje koncentracije As vršeno u česticama PM₁₀. Za 2015. godinu za merna mesta Jugopetrol, Tehnički fakultet i Slatina dostupni su podaci samo za period jun-decembar. U periodu pre početka rada nove topionice, sadržaj As na godišnjem nivou višestruko je prelazio CV tokom 2012. i 2013. godine. Problem zagađenja vazduha As je primetan i nakon početka rada nove topionice (IRM, 2017). Merno mesto okarakterisano najvišim godišnjim koncentracijama As tokom 2016. godine je Jugopetrol, što se može pripisati lokaciji ovog mernog mesta na pravcu dominantnih vetrova.



Slika 11. Prosečna godišnja koncentracija As u ukupnim suspendovanim česticama (tokom 2012. i 2013. godine) i u suspendovanim česticama PM₁₀ (tokom 2014., 2015. i 2016. godine) na mernim mestima na teritoriji grada Bora (IRM, 2013–2017)

Monitoringom kvaliteta vazduha na teritoriji grada Bora predviđeno je i određivanje koncentracije suspendovanih čestica PM₁₀ koje se vrši od 2014. godine (IRM, 2015–2017). Za 2015. godinu za merna mesta Jugopetrol, Tehnički fakultet i Slatina dostupni su podaci za period jun-decembar. Primetno je povećanje zagađenja vazduha PM₁₀ česticama od 2016. godine sa početkom rada nove topionice, kada su prosečne godišnje vrednosti prelazile propisanu ciljnu vrednost (CV) od 40 $\mu\text{g m}^{-3}$ („Sl. Glasnik RS”, br. 63/13) (slika 12.).



Slika 12. Prosečna godišnja koncentracija suspendovanih čestica PM₁₀ na mernim mestima na teritoriji grada Bora (IRM, 2015–2017)

Prosečna godišnja koncentracija ukupnih taložnih materija (UTM), kao i sadržaj ispitivanih parametara u njima u periodu od 2010–2016. godine prikazan je u tabeli 9. Maksimalna dozvoljena koncentracija (MDK) za UTM iznosi 200 $\text{mg m}^{-2} \text{ dan}^{-1}$ na godišnjem nivou („Sl. Glasnik RS”, br. 63/13). U periodu od 2010. do 2015. godine sadržaj UTM prelazio je MDK na svim mernim mestima osim Instituta, dok je tokom 2016. godine vidljivo smanjenje koncentracije UTM na godišnjem nivou na svim mernim mestima, iako su koncentracije i dalje prelazile MDK. Merno mesto Bolnica je u odnosu na ostala mesta najbliže topionici, a ujedno je i najzagađenije po pitanju

UTM. pH vrednost UTM bila je viša u periodu nakon početka rada nove topionice, dok je sadržaj SO_4^{2-} bio manji. Maksimalni dozvoljeni sadržaj Pb, Cd, Ni i As u UTM nije definisan („Sl. Glasnik RS”, br. 63/13). Sadržaj Pb, Ni i As u UTM bio je nešto niži nakon početka rada nove topionice, dok se sadržaj Cd u UTM nije značajnije menjao tokom perioda 2010–2016. godine.

Tabela 9. Prosečna godišnja koncentracija ukupnih taložnih materija (UTM) i ispitivanih parametara u periodu od 2010. do 2016. godine (IRM, 2011–2017)

Merno mesto	Godina	pH	SO_4^{2-} (mg m^{-2} dan^{-1})	Pb ($\mu\text{g m}^{-2}$ dan^{-1})	Cd ($\mu\text{g m}^{-2}$ dan^{-1})	Ni ($\mu\text{g m}^{-2}$ dan^{-1})	As ($\mu\text{g m}^{-2}$ dan^{-1})	UTM (mg m^{-2} dan^{-1})
Bolnica	2010	5,1	67,2	n.d.	1,25	-	-	330,8
	2011	5,6	43,9	<50	<0,8	n.p.	232	n.p.
	2012	5,5	25,3	49	4,8	0,8	255	317
	2013	5,4	43,3	216	11,1	0,5	157	410
	2014	4,6	97,5	137	5,2	4,4	46,6	499
	2015	6,9	43,4	41,1	4,6	8,7	7,5	454,7
	2016	7,5	15,1	69,3	2,4	7,8	62,4	256,4
Šumska sekcija	2010	5,7	33,4	35,6	<5	-	-	219
	2011	5,7	30	<50	<0,8	n.p.	150	n.p.
	2012	5,5	17,2	46,2	1,7	1,2	2,9	269
	2013	5,8	27,4	113	3,5	1,0	109	372
	2014	4,9	82,9	114	4,5	6,0	37,1	474
	2015	6,2	43,8	21	1,7	4,5	3,2	313
	2016	7,3	13	51,7	2,0	8,1	44,2	202,4
Institut	2010	6,1	17,05	25,7	<5	-	-	86,5
	2011	6,1	15,6	<50	<0,8	<1,9	15,1	n.p.
	2012	5,5	9,4	<50	0,05	<0,006	18,1	124
	2013	6,1	12,5	23,0	0,6	0,3	5,9	118
	2014	5,5	31,2	28,1	0,9	1,0	2,7	179
	2015	6,6	23,5	11,6	0,3	1,3	0,1	111
	2016	7,4	7,7	23,3	0,7	3,5	12,1	91,7
Oštrej	2010	6	11,6	n.d.	n.d.	-	-	272,9
	2011	6,4	17,4	<50	<0,8	<1,9	2,6	n.p.
	2012	5,6	11,3	<50	<0,002	<0,006	44,5	267
	2013	6,3	13,0	23,5	0,5	<1	29,3	246
	2014	6,6	39,4	20,3	0,6	1,5	1,4	330
	2015	6,7	11,3	4,2	0,1	1,6	0,1	199,3
	2016	7,2	8,8	5,5	0,3	2,2	1,8	153,3

Naglašene su vrednosti koje prelaze godišnju GV za UTM od $200 \text{ mg m}^{-2} \text{ dan}^{-1}$ („Sl. Glasnik RS”, br. 63/13);

Podaci za 2015. god. za Bolnicu i Oštrej dati su za period od juna do decembra;

Za 2016. god. za merno mesto Institut nedostaju izveštaji za april, maj i jun;

„-” Merenje koncentracije As i Ni nije vršeno tokom 2010. godine;

n.d. – nije detektovano;

n.p. – nema podataka.

Monitoring kvaliteta vazduha, odnosno koncentracije SO_2 , suspendovanih čestica PM_{10} i metala i As u PM_{10} , kao i UTM, tokom 2017. godine kada je vršeno uzorkovanje zemljišta i biljnog materijala sproveden je u okviru lokalne mreže monitoringa na mernim mestima Jugopetrol,

Tehnički fakultet, Slatina, Bolnica, Šumska sekcija i Oštrelj, dok je monitoring kvaliteta vazduha u okviru državne mreže izvršen na mestima Institut i Gradski park (IRM, 2018). U tabeli 10. prikazana su merna mesta na kojima je vršen monitoring, kao i ispitivani parametri.

Tabela 10. Merna mesta i ispitivane zagađujuće supstance tokom 2017. godine (IRM, 2018)

Merno mesto	Koordinate	Lokacija ^a	Ispitivani parametri
Tehnički fakultet	N 44°4'54,24'' E 22°5'43,89''	1 km u pravcu zapad-severozapad	SO ₂ PM ₁₀
Gradski park	N 44°4'33,51'' E 22°5'58,16''	0,5 km u pravcu jugozapada	SO ₂ PM ₁₀ UTM
Institut	N 44°3'35,72'' E 22°6'05,16''	2 km u pravcu juga	SO ₂ PM ₁₀ UTM
Jugopetrol	N 44°3'15,36'' E 22°7'46,43''	3,3 km u pravcu jugoistoka	SO ₂ PM ₁₀
Slatina	N 44°2'25,76'' E 22°9'47,80''	6 km u pravcu jugoistoka	SO ₂ PM ₁₀
Bolnica	N 44°4'45,68'' E 22°5'36,23''	1,3 km u pravcu zapad-severozapad	UTM
Šumska sekcija	N 44°4'28,22'' E 22°5'45,19''	1 km u pravcu jugozapada	UTM
Oštrelj	N 44°4'18,34'' E 22°9'32,35''	4,5 km u pravcu istok-jugoistok	UTM

^a udaljenost od topionice bakra.

U tabeli 11. prikazane su prosečne godišnje koncentracije SO₂, PM₁₀, kao i metala i As analiziranih u PM₁₀ česticama tokom 2017. godine. Granična vrednosti (GV) za SO₂ na dnevnom nivou iznosi 125 µg m⁻³ i ne sme se preći više od 3 puta u jednoj kalendarskoj godini, dok GV na godišnjem nivou iznosi 50 µg m⁻³. Granična vrednost za suspendovane čestice PM₁₀ na dnevnom nivou iznosi 50 µg m⁻³ i ne sme se preći više od 35 puta u jednoj kalendarskoj godini, dok GV na godišnjem nivou iznosi 40 µg m⁻³. Granična vrednost za Pb na dnevnom nivou iznosi 1 µg m⁻³, a na godišnjem nivou 0,5 µg m⁻³. Ciljne vrednosti (CV) definisane su za As, Cd i Ni u suspendovanim česticama PM₁₀ i iznose 6 ng m⁻³ (za As), 5 ng m⁻³ (za Cd) i 20 ng m⁻³ (za Ni) („Sl. Glasnik RS”, br. 63/13). Tokom 2017. godine sadržaj SO₂ na godišnjem nivou na mestu Jugopetrol prelazio je definisanu GV, dok je sadržaj SO₂ prelazio dnevnu GV više od 3 puta na svim mestima, osim na mestu Slatina. Prosečna godišnja koncentracija PM₁₀ bila je veća od definisane GV na svim mestima, osim na mestu Gradski park. Merno mesto Jugopetrol bilo je okarakterisano najvišim godišnjim sadržajem Pb, Cd i Ni u PM₁₀ česticama, dok je sadržaj Pb i Cd prelazio definisane godišnje CV. Prosečna godišnja koncentracija As u PM₁₀ česticama bila je višestruko veća od definisane CV na svim mestima, pri čemu se mesto Jugopetrol izdvojilo kao najzagađenije.

Tabela 11. Koncentracija ispitivanih parametara kvaliteta vazduha na godišnjem nivou tokom 2017. godine (IRM, 2018)

Parametar	Merno mesto				
	Tehnički fakultet	Gradski park	Institut	Jugopetrol	Slatina
SO ₂ (µg m ⁻³)	50	43	43	138	41
Broj dana iznad dnevne GV za SO ₂ (125 µg m ⁻³)	12	12	4	93	3
PM ₁₀ (µg m ⁻³)	55,3	31,1	44,6	51,5	54,7
Broj dana iznad dnevne GV za PM ₁₀ (50 µg m ⁻³)	25	6	17	16	18
Pb (µg m ⁻³)	0,15	0,10	0,15	0,68	0,21
Broj dana iznad dnevne GV za Pb (1 µg m ⁻³)	0	0	1	8	1
Cd (µg m ⁻³)	4,4	3,1	4,4	18,5	5,0
Ni (µg m ⁻³)	5,7	11,9	7,8	16,6	12,9
As (ng m ⁻³)	187,6	72,2	65,8	>350^a	147,4

Naglašene su vrednosti koje prelaze definisane GV, CV, kao i broj dana sa koncentracijama iznad dnevne GV koji se ne sme preći tokom kalendarske godine („Sl. Glasnik RS”, br. 63/13);

^a koncentracija je bila iznad gornje granice akreditovanog opsega merenja.

Ocenjivanje kvaliteta vazduha može se izvršiti prema Indeksu kvaliteta vazduha. Indeksom kvaliteta vazduha (*engl.* Serbian Air Quality index, SAQI) definisano je 5 klasa (tabela 12.) u zavisnosti od koncentracija SO₂ za period usrednjavanja od 24 sata (SEPA, 2018). Prikaz ocene kvaliteta vazduha tokom 2017. godine na osnovu Indeksa kvaliteta vazduha za SO₂ dat je u tabeli 13. Na mernim mestima na teritoriji grada Bora dnevne vrednosti koncentracija SO₂ su u najvećem broju slučajeva bile u klasi „odličan”, dok je na mernom mestu Jugopetrol u klasi „jako zagađen” bilo 20% slučajeva.

Tabela 12. Klase vazduha prema Indeksu kvaliteta vazduha (SAQI) za period usrednjavanja 24h (µg m⁻³) (SEPA, 2018)

Parametar	Odličan	Dobar	Prihvatljiv	Zagađen	Jako zagađen
SO ₂	0,0–50,0	50,1–75,0	75,1–125,0	125,1–187,5	>187,5

Tabela 13. Učestalost (%) klasa kvaliteta vazduha na osnovu dnevnih vrednosti SO₂ tokom 2017. godine (IRM, 2018)

Klasa kvaliteta vazduha	Merno mesto				
	Tehnički fakultet	Gradski park	Institut	Jugopetrol	Slatina
Odličan	68,49	73,42	75,34	31,23	77,26
Dobar	15,62	8,77	8,22	15,34	10,96
Prihvatljiv	8,77	4,66	1,64	16,99	1,92
Zagađen	3,84	1,92	0,82	10,68	1,09
Jako zagađen	0,82	1,37	0,27	20,00	0,27
n.p.	2,46	9,86	13,71	5,76	8,50

n.p. – nema podataka.

U tabeli 14. prikazana je učestalost dana sa koncentracijama PM₁₀ iznad dnevne GV („Sl. Glasnik RS”, br. 63/13) tokom 2017. godine. Merno mesto Slatina se izdvojilo po učestalosti dana sa koncentracijama PM₁₀ iznad dnevne GV, međutim broj kontrolisanih dana na ovom mestu je bio najmanji.

Tabela 14. Učestalost (%) dana sa koncentracijama PM₁₀ iznad dnevne GV tokom 2017. godine (IRM, 2018)

Parametar	Tehnički fakultet	Merno mesto			
		Gradski park	Institut	Jugopetrol	Slatina
Broj kontrolisanih dana	63	57	60	46	44
Učestalost (%) dana sa koncentracijama iznad dnevne GV	39,7	10,5	28,3	34,8	40,9

U tabeli 15. prikazani su rezultati monitoringa UTM, kao i ispitivanih parametara u tečnoj i čvrstoj fazi UTM na mesečnom nivou tokom 2017. godine. Definisana granična vrednost na mesečnom nivou za UTM iznosi 450 mg m⁻² dan⁻¹ („Sl. Glasnik RS”, br. 63/13). Na mernom mestu Bolnica tokom juna meseca, kao i na mernom mestu Oštrelj u januaru i aprilu, koje je okarakterisano najvećim sadržajem UTM, sadržaj UTM prelazio je definisanu GV. pH vrednost UTM kretala se u opsegu 7,1–9,3. Uzimajući u obzir koncentracije Pb, Cd, Ni i As u UTM, tokom januara i ferbruara zabeležene su više vrednosti na svim mernim mestima dok su tokom ostalih meseci koncentracije bile niže. Po pitanju povećanih koncentracija elemenata u UTM, ističu se mesta Bolnica i Šumska sekcija kao mesta koja su najbliža topionici bakra.

Tabela 15. Srednje mesečne vrednosti UTM i ispitivanih parametara u tečnoj i čvrstoj fazi UTM tokom 2017. godine (IRM, 2018)

Merno mesto	Mesec	pH	SO ₄ ²⁻ (mg m ⁻² dan ⁻¹)	Pb (μg m ⁻² dan ⁻¹)	Cd (μg m ⁻² dan ⁻¹)	Ni (μg m ⁻² dan ⁻¹)	As (μg m ⁻² dan ⁻¹)	UTM (mg m ⁻² dan ⁻¹)
Bolnica	Januar	7,9	4,2	642,4	15,9	34,3	408,4	76,9
	Februar	7,8	4,2	440,2	14,5	33,9	317,5	138,0
	Mart	8,3	3,2	72,3	1,6	9,4	57,4	178,9
	April	8,3	5,5	38,3	0,8	6,5	30,4	229,9
	Maj	8,2	5,1	51,4	1,0	6,0	37,7	279,9
	Jun	7,7	10,9	3,5	0,2	<0,7	18,6	517,2
	Jul	8,0	5,1	14,3	0,3	1,5	25,0	51,3
	Avgust	7,9	20,6	114,3	2,0	5,8	86,3	345,5
	Septembar	8,0	3,4	13,5	0,4	2,7	19,6	43,8
	Oktobar	7,4	16,9	31,9	0,8	6,4	61,9	218,2
	Novembar	9,2	34,8	16,1	0,6	4,8	35,9	283,6
	Decembar	8,9	12,9	2,2	0,1	0,8	4,7	178,0

Nastavak tabele 15.

Šumska sekcija	Januar	7,8	3,9	219,9	4,1	29,8	133,1	118,7
	Februar	7,7	8,3	462,7	11,1	117,1	526,2	234,0
	Mart	8,3	4,6	75,1	1,7	9,0	46,6	198,2
	April	7,9	2,8	41,3	0,7	7,5	37,8	250,5
	Maj	8,1	6,1	32,4	0,6	5,7	30,8	249,5
	Jun	8,2	1,8	13,6	0,4	1,4	19,7	68,0
	Jul	7,5	7,6	21,5	0,5	2,2	26,6	60,3
	Avgust	7,8	9,8	107,8	1,2	5,5	43,6	196,7
	Septembar	7,8	4,5	30,0	0,7	3,9	24,2	92,9
	Oktobar	7,5	9,0	23,8	0,5	4,7	38,6	281,8
	Novembar	9,3	34,3	13,6	0,4	4,5	17,1	270,2
	Decembar	8,0	8,3	47,6	0,7	14,6	41,7	160,4
Institut	Januar	7,9	4,4	86,6	2,5	10,8	43,9	63,3
	Februar	7,5	1,6	134,3	3,2	14,9	86,9	64,6
	Mart	8,2	3,5	16,6	0,3	2,3	8,6	113,1
	April	8,0	5,5	14,6	0,2	2,3	7,7	172,2
	Maj	8,1	4,6	9,7	0,2	3,5	10,6	163,4
	Jun ^a	-	-	-	-	-	-	59
	Jul	7,6	5,8	8,7	0,3	2,0	8,2	57,3
	Avgust	7,8	12,0	45,0	0,6	3,6	16,0	151,9
	Septembar	7,9	4,1	6,1	0,2	1,3	5,8	62,0
	Oktobar	7,7	8,6	12,7	0,7	3,7	21,1	89,1
	Novembar	7,1	15,6	5,0	0,1	1,6	3,4	104,5
	Decembar	8,7	9,1	8,9	0,2	1,6	7,3	72,0
Oštrelj	Januar	7,7	15,4	43,6	0,9	15,2	20,8	498,4
	Februar	7,3	6,2	36,5	1,6	12,3	35,1	108,6
	Mart	8,1	2,8	26,5	0,7	10,0	21,9	243,2
	April	7,9	6,0	42,9	0,7	12,3	16,9	912,3
	Maj	7,7	3,8	9,9	0,2	5,3	4,4	375,4
	Jun	8,0	1,4	3,4	0,1	<0,7	4,9	112,0
	Jul	7,5	5,8	8,4	0,1	3,5	3,7	113,3
	Avgust	/	/	14,0	0,2	4,4	4,7	/
	Septembar	7,7	5,2	5,5	0,2	2,9	5,1	196,4
	Oktobar	8,1	2,6	4,5	0,1	2,6	3,4	42,5
	Novembar	8,3	9,1	4,1	0,1	2,2	6,8	359,4
	Decembar	8,7	6,7	3,2	0,1	1,5	2,4	43,1
Gradski park ^a	Januar	-	-	-	-	-	-	119
	Februar	-	-	-	-	-	-	234
	Mart	-	-	-	-	-	-	198
	April	-	-	-	-	-	-	251
	Maj	-	-	-	-	-	-	250
	Jun	-	-	-	-	-	-	68
	Jul	-	-	-	-	-	-	60
	Avgust	-	-	-	-	-	-	197

Nastavak tabele 15.

Gradski park ^a	Septembar	-	-	-	-	-	-	93
	Oktobar	-	-	-	-	-	-	282
	Novembar	-	-	-	-	-	-	270
	Decembar	-	-	-	-	-	-	160

Naglašene su vednosti koje prelaze graničnu vrednost na mesečnom nivou za UTM („Sl. Glasnik RS”, br. 63/13);

^a podaci preuzeti iz SEPA (2018);

„-” Nema podataka u SEPA (2018);

„/” nema podataka u IRM (2018).

5.2. Uzorkovanje zemljišta i biljnog materijala

Biljne vrste bokvica (*Plantago lanceolata*) i maslačak (*Taraxacum officinale*) su izabrane za istraživanje u ovoj doktorskoj disertaciji na osnovu više kriterijuma. Jedan od kriterijuma je prirodna rasprostranjenost na ispitivanom području, što ukazuje na mogućnost adaptacije u različitim sredinama. Istraživanja sadržaja elemenata u bokvici i maslačku uzorkovanim u oblastima pod uticajem zagađenja poreklom iz različitih industrijskih aktivnosti ukazuju na moguću primenu ovih vrsta u svrhe biomonitoringa i fitoremedijacije. Takođe, ove dve biljne vrste su izabrane zbog upotrebe u medicinske svrhe i ishrani, čime bi se ispitao potencijalni ulazak metala u lanac ishrane.

Sa druge strane, uzimajući u obzir rasprostranjenost bokvice i maslačka, kao i primenu u medicinske svrhe i ishrani, u malom broju radova je ispitivana aktivnost enzima u zemljištu pod uticajem korenovog sistema ovih dveju vrsta, što je bio još jedan od razloga za izbor ovih biljaka za ispitivanje. Za ispitivanje mogućnosti primene aktivnosti enzima u zemljištu kao indikatora zagađenja, odabrani su enzimi koji imaju ključne uloge u kruženju nutrijenata u zemljištu: β -glukozidaza (kruženje C), ureaza (kruženje N), arilsulfataza (kruženje S), i kisela i alkalna fosfataza (kruženje P).

5.2.1. Opis mesta uzorkovanja zemljišta i biljnog materijala

Uzorkovanje zemljišta i biljnog materijala izvršeno je na 5 mesta različito udaljenih od glavnog izvora zagađenja u Boru (topionica bakra), kao i sekundarnih izvora (flotacijska jalovišta i odlagališta raskrivke). Mesta uzorkovanja izabrana su kao najzagađenija prema prethodnim istraživanjima (Kalinovic i sar., 2016; 2017; Radojevic i sar., 2017; Kalinovic i sar., 2019). Kao kontrolno mesto izabrano je ruralno naselje Gornjane koje je udaljeno 17 km od primarnog izvora zagađenja u Boru, i koje se može smatrati nezagađenim obzirom na fizičku barijeru zagađenju poreklom iz topionice i rudarsko-metalurškog kompleksa u vidu planinskih venaca Veliki i Mali Krš.

Mesto uzorkovanja Gradski park (urbano-industrijska zona) je najbliže topionici (oko 0,5 km) u pravcu jugozapad. Ovo mesto se nalazi u samom centru grada Bora i takođe je pod uticajem zagađenja sa flotacijskog jalovišta, gradske toplane i saobraćaja. Dominantni vetrovi kojima se prenosi zagađenje iz topionice do ovog mesta uzorkovanja su iz pravca istok-severoistok i severoistok. Na ovom mestu uzorkovanja se nalazi i automatska merna stanica za monitoring kvaliteta vazduha (merno mesto Gradski park).

Mesto uzorkovanja Brezonik (suburbana zona) nalazi se u prigradskom naselju udaljenom oko 2,5 km severozapadno od topionice. Ovo mesto uzorkovanja je osim uticaja zagađenja iz topionice, takođe pod uticajem zagađenja sa odlagališta raskrivke i flotacijskih jalovišta. Dominanti vetar je iz pravca jugoistok.

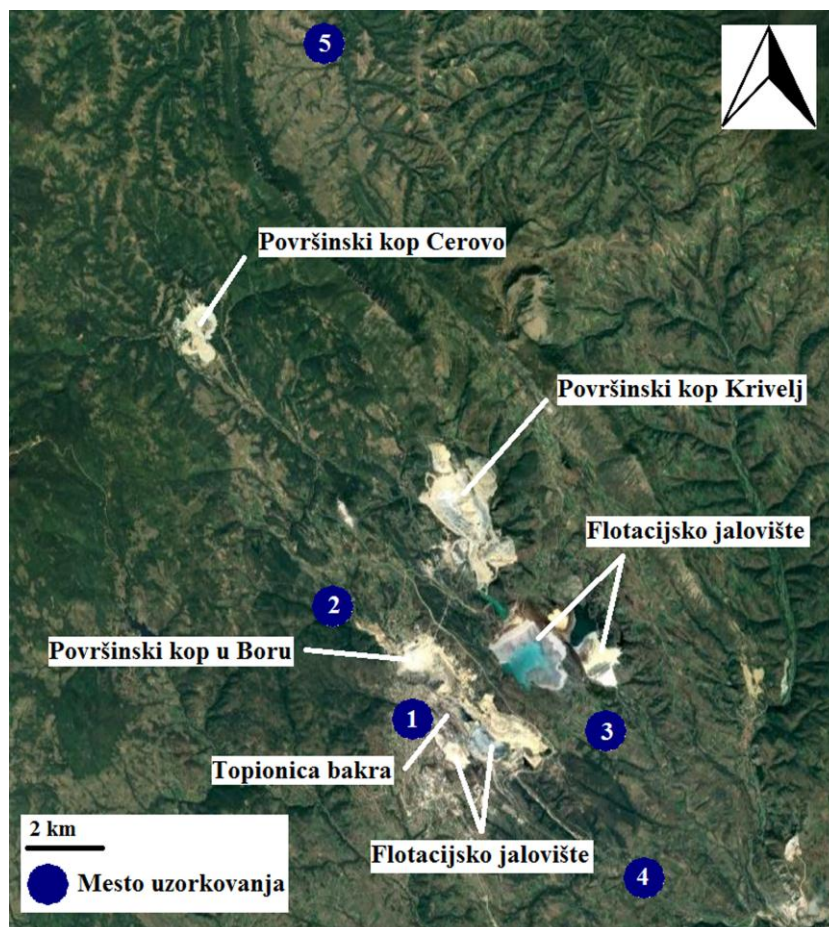
Mesto uzorkovanja Oštrelj (ruralna zona) se nalazi u ruralnom naselju udaljenom 4,5 km od topionice u pravcu istok-jugoistok. Ovo mesto je pod uticajem zagađenja poreklom iz topionice, kao i sa flotacijskih jalovišta, a periodično i iz individualnih ložišta. Dominanti vetar je iz pravca

zapad-severozapad. U naselju Oštrelj se nalazi i merna stanica za monitoring ukupnih taložnih materija (UTM).

Mesto uzorkovanja Slatina (ruralna zona) se nalazi u ruralnom naselju udaljenom oko 6,5 km jugoistočno od topionice bakra. Ovo mesto je pod uticajem zagađenja poreklom iz topionice, kao i sa flotacijskih jalovišta, a periodično i iz individualnih ložišta. Dominanti vetar je iz pravca severozapad.

Mesto uzorkovanja Gornjane (kontrolna zona) nalazi se u ruralnom naselju udaljenom 17 km severno od topionice bakra i nije pod uticajem zagađenja iz rudarsko-metalurških procesa. Dominantni vetar je iz pravca juga.

Na slici 13. dat je prikaz mesta uzorkovanja u odnosu na izvore zagađenja.



Slika 13. Mesta uzorkovanja zemljišta i biljnog materijala:

1 – Gradski park (urbano-industrijska zona), 2 – Brezonik (suburbana zona), 3 – Oštrelj (ruralna zona), 4 – Slatina (ruralna zona), 5 – Gornjane (kontrolna zona)

5.2.2. Opis procedure uzorkovanja zemljišta i biljnog materijala

Uzorkovanje je vršeno tokom maja i juna 2017. godine tokom faze cvetanja koja se smatra najvišom metaboličkom tačkom tokom životnog ciklusa biljaka, kada je jednostavno izvršiti identifikaciju biljaka (Bini i sar., 2012; Nadgórska-Socha i sar., 2013; 2015; Vanni i sar., 2015; Salas-Luévano i sar., 2017; Fröchlíhová i sar., 2018). Uzorkovanje biljaka u ovoj fazi omogućava pravilnu identifikaciju biljaka, kao i ograničavanje uzorkovanja i analize u istoj razvojnoj fazi (Keane i sar., 2001).

Na svakom mestu je uzorkovano po 5–10 individualnih biljaka (nadzemni delovi i koren) bokvice i maslačka zajedno sa zemljištem pod uticajem korenovog sistema na dubini od oko 10–20 cm. Biljke koje su uzorkovane su birane na osnovu normalnog morfološkog izgleda (Bini i sar.,

2012; Wahsha i sar., 2012). Biljni materijal sa jednog mesta uzorkovanja pomešan je kako bi se dobio jedan kompozitni uzorak za svako mesto (Nadgórska-Socha i sar., 2013; Salas-Luévano i sar., 2017). Takođe, zemljište pod uticajem korenovog sistema uzorkovanih biljaka sa svakog mesta uzorkovanja pomešan je u jedan kompozitni uzorak (Niemeyer i sar., 2012; Pająk i sar., 2016; Wahsha i sar., 2017). Biljni materijal i zemljište su dopremljeni u laboratoriju u obeležanim plastičnim kesama. Nakon toga je usledila priprema uzorkovanog materijala za analizu.

5.3. Priprema uzoraka zemljišta za analize

Priprema uzorkovanog materijala zemljišta izvršena je u hemijskoj laboratoriji Tehničkog fakulteta u Boru.

Kompozitni uzorci zemljišta obe biljne vrste su podeljeni na dva dela, pri čemu je jedan deo pripremljen za analizu aktivnosti enzima u zemljištu, a drugi deo za fizičko-hemijske analize.

5.3.1. Priprema uzoraka zemljišta za određivanje aktivnosti enzima u zemljištu

Iz uzoraka zemljišta koji su korišćeni za određivanje aktivnosti enzima u zemljištu su najpre uklonjeni vidljivi ostaci biljnog materijala, kao i kamenje, a zatim su prosejani kroz sito sa otvorima od 2 mm (Analysensieb test sieve, FRITSCHE). Ovako prosejani uzorci su čuvani na 4°C u frižideru u obeležanim zatvorenim plastičnim kesama kako bi se održala vlaga u zemljištu do završetka analiza (Wang i sar., 2007a; Zhang i sar., 2010; García-Gil i sar., 2013; Jin i sar., 2015; Fang i sar., 2017; Hansda i sar., 2017). Uzorci su ostavljeni u frižideru minimum 2 dana kako bi se stabilizovala aktivnost enzima u zemljištu pre analiza (Breza-Boruta i sar., 2016). Aktivnost enzima u zemljištu ispitana je u roku od 15 dana od uzorkovanja (Bastida i sar., 2006).

5.3.1.1. Određivanje aktivnosti β-glukozidaze u zemljištu

Aktivnost β-glukozidaze u zemljištu određena je prema proceduri koju su opisali Strobl i Traunmüller (1996a). Uz korišćenje salicina kao supstrata, nakon inkubacije uzoraka zemljišta na 37°C, nagrađeni saligenin (prema IUPAC nomenklaturi: 2-(hidroksimetil)-fenol) je određen kolorimetrijski nakon bojenja sa 2,6-dibromhinon-4-hlorimidom.

Za određivanje aktivnosti β-glukozidaze u zemljištu najpre je odmereno po 5 g vlažnog zemljišta u tri čaše u koje je zatim dodato po 20 cm³ 2 mol dm⁻³ acetatnog pufera (pH=6,2). U dve čaše sa uzorcima zemljišta je dodato po 10 cm³ supstratnog rastvora: 0,035 mol dm⁻³ rastvora salicina (≥99%, Sigma-Aldrich), a u treću čašu je dodato 10 cm³ destilovane vode (kontrola). Čaše su zatvorene i inkubirane na 37°C tokom 3 h i 15 min. Nakon inkubacije sadržaj iz čaša je filtriran. Dalje se vršeno mešanje 5 cm³ boratnog pufera (0,2 mol dm⁻³; pH=10), 3 cm³ filtrata i 0,5 cm³ reagensa za bojenje (0,00668 mol dm⁻³ rastvor dobijen rastvaranjem 2,6-dibromhinon-4-hlorimida (>98%, TCI) u 60% v/v etanolu) u normalnim sudovima od 50 cm³.

Za kalibracionu krivu pipetirano je 1, 2, 5, 10 i 15 cm³ radnog standarda (7,58 μg fenola cm⁻³) u normalnim sudovima od 50 cm³. Pripremljena je i „slepa proba” koja nije sadržala radni standard. Sadržaj u normalnim sudovima je dalje tretiran kao filtrati zemljišta. Kalibracioni standardi su sadržali 10, 20, 50, 100 i 150 μg saligenina, dok „slepa proba” nije sadržala saligenin.

Nakon stajanja na sobnoj temperaturi u toku 1 h, kako bi se razvila boja, normalni sudovi sa uzorcima i kalibracionim standardima dopunjeni su destilovanom vodom do definisane zapremine. Apsorbanca uzoraka, kontrola, kalibracionih standarda, kao i „slepe probe” merena je na 578 nm na spektrofotometru (Beckman DU-65). Aktivnost β-glukozidaze je izražena kao μg saligenina g⁻¹ suve mase zemljišta.

5.3.1.2. Određivanje aktivnosti ureaze u zemljištu

Aktivnost ureaze u zemljištu je određena prema proceduri koju je opisala [Kandeler \(1996\)](#). Nakon dodavanja puferuskog rastvora uree, uzorci zemljišta su inkubirani na 37°C, nakon čega je oslobođeni amonijak ekstrahovan sa rastvorom kalijum-hlorida (KCl). Određivanje se zasniva na reakciji između natrijum-salicilata sa amonijakom (NH₃) u prisustvu natrijum-dihloroizocianurata koji formira zeleno obojeni kompleks u alkalnim uslovima uz natrijum-nitroprusid kao katalizator.

Radi određivanja aktivnosti ureaze u zemljištu najpre je odmereno po 5 g vlažne zemlje u 3 čaše. U dve čaše sa uzorcima zemljišta je dodato 2,5 cm³ rastvora supstrata (0,720 mol dm⁻³ rastvor uree) i 20 cm³ boratnog pufera (0,1 mol dm⁻³; pH=10), a u treću čašu (kontrola) je dodato samo 20 cm³ boratnog pufera. Sadržaj u čašama je promešan, zatim su čaše zatvorene i inkubirane na 37 °C tokom 2 h i 15 min.

Nakon inkubacije, pipetirano je 2,5 cm³ supstratnog rastvora u kontrolni uzorak, zatim je u sve tri čaše sa uzorcima zemljišta dodato po 30 cm³ 2 mol dm⁻³ rastvora KCl i uzorci su mešani na magnetnoj mešalici tokom 30 min. Nakon toga su uzorci profiltrirani i ostavljeni u frižideru preko noći.

Za spektrofotometrijsku analizu uzeto je 1 cm³ filtrata, 9 cm³ destilovane vode, 5 cm³ reagensa A (100 cm³ 0,3 mol dm⁻³ rastvora natrijum-hidroksida (NaOH), 100 cm³ 1,06 mol dm⁻³ rastvora natrijum-salicilata (*p.a.*, ≥99,5 %, Sigma-Aldrich) i 100 cm³ destilovane vode) i 2 cm³ 0,0391 mol dm⁻³ rastvora dihloroizocijanurata (≥96%, Sigma-Aldrich) u čašu i sve je dobro homogenizovano.

Kalibracioni standardi su pravljeni tako što je pipetirano 1; 1,5; 2 i 2,5 cm³ osnovnog rastvora (1000 µg azota cm⁻³) u normalne sudove od 100 cm³. Takođe je pripremljena i „slepa proba” koja nije sadržala osnovni rastvor. Normalni sudovi su zatim dopunjeni do definisane zapremine sa rastvorom KCl (2 mol dm⁻³). Kalibracioni standardi sadržali su 10, 15, 20 i 25 µg azota cm⁻³, dok „slepa proba” nije sadržala azot. Za pripremanje kalibracione krive, po 1 cm³ kalibracionog standarda i „slepe probe” je pripremljen na isti način kao i filtrati uzoraka zemljišta. Kalibracioni standardi sadržali su 1; 1,5; 2 i 2,5 µg azota cm⁻³, dok „slepa proba” nije sadržala azot.

Apsorbanca uzoraka, kontrola, kalibracionih standarda, kao i „slepe probe” merena je na 660 nm na spektrofotometru (Beckman DU-65). Aktivnost ureaze izražena je kao µg azota g⁻¹ suve mase zemljišta.

5.3.1.3. Određivanje aktivnosti arilsulfataze u zemljištu

Princip po kome je određivana aktivnost arilsulfataze u zemljištu zasnivao se na dodavanju rastvora p-nitrofenilsulfata, nakon čega su uzorci zemljišta inkubirani na 37°C. Oslobođeni p-nitrofenol (prema IUPAC nomenklaturi: 4-nitrofenol) je ekstrahovan, obojen pomoću rastvora natrijum-hidroksida (NaOH) i određen spektrofotometrijski ([Strobl i Traunmüller, 1996b](#)).

Radi određivanja aktivnosti arilsulfataze u zemljištu odmereno je po 1 g vlažnog zemljišta u 5 čaša od 50 cm³. U tri čaše sa uzorcima zemljišta je dodato po 4 cm³ acetatnog pufera (0,5 mol dm⁻³, pH=5,8), kojima je dodato po 1 cm³ supstratnog rastvora (0,02 mol dm⁻³ rastvor natrijum-p-nitrofenilsulfata (Sigma-Aldrich) u acetatnom puferu), dok je u druge dve čaše sa uzorcima zemljišta dodato samo po 4 cm³ acetatnog pufera (kontrola). Čaše su kratko promešane, i inkubirane na 37°C tokom 1 h i 15 min. Nakon inkubacije, dodato je po 25 cm³ destilovane vode u uzorke i kontrola, zatim je dodato po 1 cm³ supstratnog rastvora u kontrola. Sadržaj u čašama je promešan, a potom profiltriran. Pomešano je 6 cm³ filtrata i 4 cm³ rastvora NaOH (0,5 mol dm⁻³).

Kalibracioni standardi su pravljeni pipetiranjem 1, 2, 3, 4 i 5 cm³ radnog standarda (0,1 mg p-nitrofenola cm⁻³) u čašama. Zatim je u svaku čašu dodata odgovarajuća zapremina destilovane vode do ukupne zapremine od 5 cm³. Takođe je pripremljena i „slepa proba” koja nije sadržala radni standard. U sve čaše je zatim dodato još 25 cm³ destilovane vode. Uzeto je 6 cm³ ove mešavine u 6 epruveta i dodato je po 4 cm³ 0,5 mol dm⁻³ rastvora NaOH. Kalibracioni standardi su

sadržali 20, 40, 60, 80 i 100 µg p-nitrofenola ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), dok „slepa proba” nije sadržala p-nitrofenol. Za pripremanje kalibracione krive, kalibracioni standardi i „slepe probe” su pripremljeni na isti način kao filtrati zemljišta.

Apsorbanca uzoraka, kontrola, kalibracionih standarda, kao i „slepe probe” merena je na 420 nm na spektrofotometru (Beckman DU-65). Aktivnost arilsulfataze izražena je kao µg p-nitrofenola g⁻¹ suve mase zemljišta.

5.3.1.4. Određivanje aktivnosti kisele i alkalne fosfataze u zemljištu

Određivanje aktivnosti kisele i alkalne fosfataze u zemljištu se zasniva na dodavanju puferskog rastvora p-nitrofenil fosfata uzorcima zemljišta koji se inkubiraju na 37°C. Oslobođeni p-nitrofenol se ekstrahuje, oboji natrijum-hidroksidom (NaOH) i određuje spektrofotometrijski na 400 nm (Margesin, 1996).

Za određivanje aktivnosti kisele i alkalne fosfataze u zemljištu najpre je izmereno po 1 g vlažnog zemljišta u 5 čaša od 150 cm³. Za određivanje aktivnosti fosfataza supstratni rastvor je dobijen rastvaranjem dinatrijum-p-nitrofenil-fosfata heksahidrata ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich) u radnom puferu (pH=6,5) za kiselu fosfatazu, odnosno radnom puferu (pH=11) za alkalnu fosfatazu. Po 1 cm³ supstatnog rastvora (0,115 mol dm⁻³) i 4 cm³ odgovarajućeg rastvora radnog pufera dodato je u 3 čaše (uzorci), a u dve čaše (kontrola) je dodato samo 4 cm³ rastvora radnog pufera. Čaše su kratko promešane, zatvorene i inkubirane na 37°C tokom 1 h i 15 min.

Nakon inkubacije uzorcima i kontrolama je dodato 1 cm³ rastvora CaCl₂ (0,5 mol dm⁻³) i 4 cm³ rastvora NaOH (0,5 mol dm⁻³). Dodatno je pipetirano po 1 cm³ korišćenog supstratnog rastvora kontrolama. Dodato je po 90 cm³ destilovane vode uzorcima i kontrolama, nakon čega je sadržaj u čašama kratko promešan i profiltriran.

Kalibracioni standardi su napravljeni pipetiranjem 1, 2, 3, 4 i 5 cm³ radnog standarda (20 µg p-nitrofenola cm⁻³) u 5 epruveta, a zatim je zapremina podešena na 5 cm³ destilovanom vodom. Takođe je pripremljena i „slepa proba” koja nije sadržala radni standard. U sve epruvete je dodato po 1 cm³ rastvora KCl i 4 cm³ rastvora NaOH (0,5 mol dm⁻³). Ovako pripremljen sadržaj je promešan i filtriran. Kalibracioni standardi su sadržali 20, 40, 60, 80 i 100 µg p-nitrofenola, dok „slepa proba” nije sadržala p-nitrofenol.

Apsorbanca uzoraka, kontrola, kalibracionih standarda, kao i „slepe probe” je merena na 400 nm na spektrofotometru (Model Beckman DU-65). Aktivnost kisele i alkalne fosfataze izražena je kao µg p-nitrofenola g⁻¹ suve mase zemljišta.

5.3.1.5. Određivanje sadržaja vlage u zemljištu

Aktivnost enzima u zemljištu je izražena u odnosu na suhu masu zemljišta. Sadržaj vlage u zemljištu određivan je za svaki uzorak, a aktivnost enzima u zemljištu je preračunata u odnosu na sadržaj vlage toga dana. Sadržaj vlage u zemljištu je određivan na osnovu gubitka mase nakon sušenja zemljišta na 105°C do konstantne mase (Antunes i sar., 2011). Sadržaj vlage u zemljištu je određivan u tri ponavljanja i izračunat prema izrazu (1):

$$\text{vlaga} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 \quad (1)$$

gde su:

- vlaga – sadržaj vlage (%);
- m₁ – masa zemljišta pre sušenja (g);
- m₂ – masa zemljišta nakon sušenja (g).

5.3.2. Priprema uzoraka zemljišta za fizičko-hemijske analize

Radi analize fizičko-hemijskih osobina, uzorci zemljišta su osušeni na vazduhu, zatim su uklonjeni vidljivi ostaci biološkog materijala i kamenje, a potom je zemljište usitnjeno valjkom i prosejano kroz sito sa otvorima od 2 mm (Analysensieb test sieve, FRITSCH). Šahovskom metodom uzet je reprezentativni uzorak zemljišta (oko 300 g) koji je dalje korišćen za određivanje pH vrednosti, sadržaja organske materije i granulometrijskog sastava zemljišta. Jedan deo reprezentativnog uzorka je samleven u mlinu (IKA[®] A11 basic). Nakon mlevenja svakog uzorka mlin je čišćen četkicom i brisan alkoholom kako bi se izbegla kontaminacija. Samleveno zemljište je korišćeno za mikrotalasnu digestiju i analizu sadržaja elemenata.

5.3.2.1. Određivanje kiselosti uzoraka zemljišta

Određivanje kiselosti uzoraka zemljišta vršeno je u hemijskoj laboratoriji Tehničkog fakulteta u Boru.

Određivanje pH vrednosti vršeno je na osušenom zemljištu prethodno prosejanom kroz sito od 2 mm. Aktivna kiselost određivana je u suspenziji zemljišta i destilovane vode (Antunes i sar., 2011; Tong i sar., 2017), dok je potencijalna kiselost određivana u suspenziji zemljišta i 1 mol dm⁻³ rastvora KCl (Breza-Boruta i sar., 2016; Pajak i sar., 2016). Izmerenoj masi zemljišta (5 g) dodato je 25 cm³ destilovane vode (za određivane aktivne kiselosti), odnosno 25 cm³ 1 mol dm⁻³ rastvora KCl (za određivanje potencijalne kiselosti). Suspenzije su mešane u poklopljenim staklenim čašama na magnetnoj mešalici (Thermo scientific, Cimarec i Poly) tokom 30 minuta (Tong i sar., 2017). Nakon toga je na prethodno kalibrisanom pH-metru (Model MU 6100L) određivana kiselost uzoraka zemljišta.

Na osnovu izmerene aktivne kiselosti, zemljišta su klasifikovana prema sledećim kategorijama (USDA, 1998):

- Ekstremno kiselo (3,5<pH<4,4);
- Veoma jako kiselo (4,5<pH<5,0);
- Jako kiselo (5,1<pH<5,5);
- Umereno kiselo (5,6<pH<6,0);
- Slabo kiselo (6,1<pH<6,5);
- Neutralno (6,6<pH<7,3);
- Slabo alkalno (7,4<pH<7,8);
- Umereno alkalno (7,9<pH<8,4);
- Jako alkalno (8,5<pH<9,0).

5.3.2.2. Određivanje sadržaja organske materije u uzorcima zemljišta

Sadržaj organske materije u uzorcima zemljišta određivan je u hemijskoj laboratoriji Tehničkog fakulteta u Boru.

Određivanje sadržaja organske materije vršeno je na osušenom zemljištu prethodno prosejanom kroz sito od 2 mm. Izmerena masa zemljišta (5 g) je najpre osušena u sušnici (Elektron SU-75) na 105°C, nakon čega su uzorci ohlađeni u eksikatoru i izmerena im je masa. Na ovako pripremljenim uzorcima je zatim određivan sadržaj organske materije gravimetrijskom metodom gubitka mase (LOI, *engl.* loss on ignition). Uzorci zemljišta su žareni na 550°C tokom 2 h u peći (model EDP-05, Elektron) (Hinojosa i sar., 2004). Do potpunog hlađenja i merenja mase, lončići za žarenje sa uzorcima zemljišta čuvani su u eksikatorima. Merenje mase zemljišta obavljeno je na analitičkoj vagi (RADWAG AS 220.R2).

Sadržaj organske materije (OM) u uzorcima zemljišta izračunat je prema izrazu (2):

$$OM = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 \quad (2)$$

gde su:

- OM – sadržaj organske materije (%);
- m_1 – masa zemljišta pre žarenja (g);
- m_2 – masa zemljišta nakon žarenja (g).

Na osnovu sadržaja organske materije, zemljišta se mogu podeliti na (U.S. EPA, 2007):

- zemljišta sa niskim sadržajem organske materije ($OM < 2\%$);
- zemljišta sa srednjim sadržajem organske materije ($2 < OM < 6\%$);
- zemljišta sa visokim sadržajem organske materije ($6 < OM < 10\%$).

5.3.2.3. Određivanje granulometrijskog sastava uzorkovanog zemljišta

Granulometrijski sastav je određen na osušenom zemljištu koje je prosejano kroz sito od 2 mm. Određivanje veličine čestica vršeno je pomoću optičko-laserske granulometrijske analize (MALVERN Instrument MASTERSIZER 2000). Određivanje granulometrijskog sastava zemljišta izvršeno je u laboratoriji za pripremu mineralnih sirovina Instituta za rudarstvo i metalurgiju u Boru.

Na osnovu procentualnog sadržaja frakcija zemljišta: peska (0,05–2 mm), praha (0,002–0,05 mm) i gline (<0,002 mm) izvršena je klasifikacija uzoraka zemljišta prema USDA (2017).

5.4. Priprema uzoraka biljnog materijala za analize

Priprema uzorkovanog materijala biljaka izvršena je u hemijskoj laboratoriji Tehničkog fakulteta u Boru.

Nakon donošenja u hemijsku laboratoriju, biljni materijal je podeljen na koren, listove, cvetne stabljike i cvast (cvast maslačka nije analizirana). Listovi, stabljike i cvast su oprani u destilovanoj vodi, a koren je najpre očetkan od ostatka zemljišta, a zatim je opran pod mlazom tekuće vode, a potom u destilovanoj vodi.

Uzorcima biljnog materijala su zatim ostavljeni da se osuše na vazduhu na sobnoj temperaturi. Radi dalje pripreme uzoraka za mikrotalasnu digestiju, biljni materijal je usitnjen i samleven u mlinu sa sečivom od nerđajućeg čelika. Nakon mlevenja svakog uzorka mlin je čišćen četkicom i brisan alkoholom kako bi se izbegla kontaminacija. Samleveni biljni materijal čuvan je u obeleženim papirnim kesama.

5.5. Mikrotalasna digestija uzoraka zemljišta i biljnog materijala

Mikrotalasno rastvaranje uzoraka zemljišta i biljnog materijala obavljeno je u akreditovanoj laboratoriji za hemijsku dinamiku i permanentno obrazovanje Instituta za nuklearne nauke "Vinča" u Beogradu.

Uzorcima zemljišta (0,5 g) je dodato 9 cm³ HCl (30%, *p.a.*, Merck) i 3 cm³ HNO₃ (65%, *p.a.*, Merck), a zatim su rastvarani u mikrotalasnoj pećnici (Model Milestone ETHOS) na 200°C tokom 15 minuta.

Uzorcima biljnog materijala (0,5 g) je dodato 7 cm³ HNO₃ (65%, *p.a.*, Merck) i 1 cm³ H₂O₂ (30%), a zatim su rastvarani u mikrotalasnoj pećnici (model Milestone ETHOS) na 200°C tokom 10 minuta.

Nakon hlađenja rastvorenih uzoraka zemljišta i biljnog materijala, rastvori su preneti u normalne sudove od 50 cm³, dopunjeni Milli-Q destilovanom vodom i profiltrirani.

5.6. Određivanje koncentracija elemenata u uzorcima zemljišta i biljnog materijala

Hemijska analiza rastvorenih uzoraka zemljišta i biljnog materijala obavljena je na Tehničkom fakultetu u Boru.

Koncentracije Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn u uzorcima određene su na optičko emisionom spektrometru sa indukovano spregnutom plazmom (Inductively coupled plasma optic emission spectroscopy, ICP–OES, model Optima 8300). Talasne dužine određivanja elemenata bile su: 308,215 nm (Al); 230,786 nm (Co); 267,716 nm (Cr); 324,752 nm (Cu); 238,204 nm (Fe); 293,305 nm (Mn); 231,604 nm (Ni); 283,306 nm (Pb) i 202,548 nm (Zn). Koncentracije elemenata su izražene kao mg kg⁻¹ suve mase.

5.7. Obrada i vizualizacija podataka

Analiza, obrada podataka kao i vizualizacija podataka izvršeni su pomoću softvera R (v 3.5.2, R core team, 2018).

Za obradu podataka korišćene su neparametarske statističke metode. Korelaciona analiza između koncentracija elemenata u zemljištu, biljnom materijalu, aktivnosti enzima u zemljištu, kao i ispitivanih fizičko-hemijskih osobina zemljišta utvrđena je na osnovu Spirmanovih koeficijenata korelacije (r), kako bi se identifikovala statistički značajna povezanost. Statistička značajnost korelacija izražena je na nivou od $p < 0,05$ (*); $p < 0,01$ (**); i $p < 0,001$ (***)). Vizualizacija korelacija izvršena je korićenjem programskog paketa corrplot (Wei i Simko, 2017), dok su programski paketi ggplot2 (Wickham, 2016) i ggforce (Pedersen, 2020) korišćeni za vizualizaciju podataka.

5.8. Analiza koncentracija elemenata u zemljištu

Radi efikasne ocene kontaminacije zemljišta predloženi su različiti pokazatelji zagađenja koji se koriste radi utvrđivanja da li je akumulacija elemenata u zemljištu posledica prirodnih procesa ili je rezultat antropogenih aktivnosti. Za ocenu zagađenja zemljišta u ovoj doktorskoj disertaciji korišćeni su faktor kontaminacije (CF, *engl.* Contamination Factor), indeks zagađenja (PLI, *engl.* Pollution Load Index) i faktor obogaćenja zemljišta (EF, *engl.* Enrichment Factor).

Faktor kontaminacije (CF) izračunat je prema izrazu (3) (Bhuiyan i sar., 2010; Yang i sar., 2016):

$$CF = \frac{C_z}{C_k} \quad (3)$$

gde su:

C_z – koncentracija elementa u zemljištu sa zagađenog mesta (mg kg⁻¹);

C_k – koncentracija elementa u zemljištu sa kontrolnog mesta (mg kg⁻¹).

Nivo zagađenja zemljišta pojedinačnim metalima u zavisnosti od vrednosti CF može se nalaziti u opsegu od 1 do 6 (Bhuiyan i sar., 2010; Yang i sar., 2016):

- ✓ 0 – odsustvo zagađenja;
- ✓ 1 – odsustvo do srednje zagađenje;
- ✓ 2 – srednje zagađenje;
- ✓ 3 – srednje do jako zagađenje;
- ✓ 4 – jako zagađenje;
- ✓ 5 – jako do veoma jako zagađenje;
- ✓ 6 – veoma jako zagađenje.

Radi određivanja nivoa zagađenja zemljišta na svakom pojedinačnom mestu uzorkovanja, indeks zagađenja zemljišta (PLI) izračunat je prema izrazu (4) (Bhuiyan i sar., 2010):

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

gde su:

CF – faktori kontaminacije elementa;

n – broj analiziranih elemenata.

Na osnovu ovog pokazatelja se na jednostavan način obezbeđuje procena stepena zagađenja zemljišta (Bhuiyan i sar., 2010). Na osnovu vrednosti PLI, definisano je 4 nivoa zagađenja zemljišta (Yang i sar., 2016):

- ✓ $PLI < 1$ – odsustvo zagađenja;
- ✓ $1 < PLI < 2$ – srednje zagađenje;
- ✓ $2 < PLI < 3$ – jako zagađenje;
- ✓ $PLI > 3$ – ekstremno jako zagađenje.

Faktor obogaćenja (EF) se primenjuje kako bi se razlikovali elementi koji imaju antropogeno poreklo od prirodno zastupljenih, kao i radi ocene stepena antropogenog uticaja. Faktor obogaćenja izračunat je prema izrazu (5) (Pattnaik i Equeenuddin, 2016):

$$EF = \frac{\left(\frac{C_x}{C_{ref}} \right)_z}{\left(\frac{C_x}{C_{ref}} \right)_k} \quad (5)$$

gde su:

C_x – koncentracija elementa u zemljištu sa zagađenog (z) i kontrolnog (k) mesta (mg kg^{-1});

C_{ref} – koncentracija referentnog elementa u zemljištu sa zagađenog (z) i kontrolnog (k) mesta (mg kg^{-1}).

Pošto elementi mogu formirati komplekse sa mineralima gline, (oksi)hidroksidima gvožđa i mangana, kao i sa organskom materijom, u proračun faktora obogaćenja zemljišta se uključuje i koncentracija referentnog elementa na čiji sadržaj u zemljištu ne utiču antropogeni faktori, i koji se smatra stabilnim na sredinske uticaje poput redukcije/oksidacije, adsorpcije/desorpcije itd. Kao referentni element najčešće se koristi Al, a u literaturi se navode i Be, Ca, Cs, Ga, Fe, K, Si, Sc, Ti i Zr (Bhuiyan i sar., 2010; Dung i sar., 2013; Weissmannova i Pavlovský, 2017).

Sadržaj elemenata u uzorcima zemljišta iz oblasti koja je udaljena od izvora zagađenja može da se koristi za proračun faktora obogaćenja, pri čemu se izbegava uticaj razlika u metodama uzorkovanja (Dung i sar., 2013). Dodatno, sadržaj elemenata u uzorcima zemljišta sa lokacija van uticaja zagađenja uslovljen je prirodnim procesima karakterističnim za određenu oblast (Kowalska i sar., 2018).

Na osnovu svega navedenog, u doktorskoj disertaciji za proračun faktora obogaćenja korišćena je koncentracija Al u zemljištu sa kontrolnog mesta uzorkovanja.

Vrednosti EF mogu ukazati na (Pattnaik i Equeenuddin, 2016):

- odsustvo ili minimalno obogaćenje zemljišta ($EF < 2$);
- umereno obogaćenje zemljišta ($2 \leq EF < 5$);
- značajno obogaćenje zemljišta ($5 \leq EF < 20$);
- veoma visoko obogaćenje zemljišta ($20 \leq EF < 40$);
- ekstremno visoko obogaćenje zemljišta ($EF \geq 40$).

Osim toga, vrednosti EF mogu da se koriste kako bi se razlikovalo poreklo elemenata u zemljištu. Vrednosti EF u opsegu 0,5–1,5 ukazuju da je sadržaj određenog elemenata u zemljištu

rezultat prirodnih procesa, dok vrednosti $EF > 1,5$ ukazuju na mogućnost da je kontaminacija zemljišta rezultat antropogenih aktivnosti (Kowalska i sar., 2018).

5.9. Analiza aktivnosti enzima u zemljištu

Izmena aktivnosti enzima – ACR (*engl.* enzyme activity change ratio) u zemljištu izračunata je prema izrazu (6) (Xian i sar., 2015):

$$ACR = \frac{A_z - A_k}{A_k} \times 100\% \quad (6)$$

gde su:

A_z – aktivnost enzima u zemljištu sa zagađenog mesta;

A_k – aktivnost enzima u zemljištu sa kontrolnog mesta.

Pozitivne vrednosti ACR označavaju da je aktivnost enzima bila povećana, dok negativne vrednosti ukazuju na inhibiciju aktivnosti enzima u zemljištu (Xian i sar., 2015).

5.10. Analiza koncentracija elemenata u biljnom materijalu

Obogaćenje biljnog materijala (EF) je određivano prema izrazu (7) (Mingorance i sar., 2007):

$$EF = \frac{C_z}{C_k} \quad (7)$$

gde su:

C_z – koncentracija elemenata u biljnom materijalu sa zagađenog mesta (mg kg^{-1});

C_k – koncentracija elemenata u biljnom materijalu sa kontrolnog mesta (mg kg^{-1}).

Vrednosti $EF > 2$ ukazuju na obogaćenje biljnog materijala (Mingorance i sar., 2007).

Biokoncentracioni faktor – BCF (*engl.* Bioconcentration Factor) ukazuje na sposobnost biljke da akumulira elemente iz zemljišta u koren i izračunat je prema izrazu (8) (Yoon i sar., 2006):

$$BCF = \frac{C_{\text{koren}}}{C_{\text{zemljište}}} \quad (8)$$

gde su:

C_{koren} – koncentracija elemenata u korenu (mg kg^{-1});

$C_{\text{zemljište}}$ – koncentracija elemenata u zemljištu (mg kg^{-1}).

Sposobnost biljnih vrsta da akumuliraju elemente u nadzemnim delovima određena je preko bioakumulacionog faktora – BAF (*engl.* Bioaccumulation Factor) prema izrazu (9) (Masarovičová i sar., 2010):

$$BAF = \frac{C_{\text{nadzemni deo}}}{C_{\text{zemljište}}} \quad (9)$$

gde su:

$C_{\text{nadzemni deo}}$ – koncentracija elemenata u nadzemnom delu (mg kg^{-1});

$C_{\text{zemljište}}$ – koncentracija elemenata u zemljištu (mg kg^{-1}).

Na osnovu vrednosti BAF, apsorpcija elemenata može biti (Nagaraju i Karimulla, 2002): intenzivna ($BAF=10-100$), jaka ($BAF=1-10$), srednja ($BAF=0,1-1$), slaba ($BAF=0,01-0,1$) i veoma slaba ($BAF=0,001-0,01$).

Biljke se na osnovu odnosa koncentracija elemenata u nadzemnim delovima i u zemljištu mogu podeliti na (Baker, 1981):

- Akumulatore koji sadrže veću koncentraciju elemenata u nadzemnim delovima u odnosu na zemljište ($BAF > 1$);
- Indikatore kod kojih koncentracija elemenata u nadzemnim delovima ukazuje na sadržaj elemenata u zemljištu ($BAF \approx 1$);
- Ekskludere kod kojih je koncentracija elemenata u nadzemnim delovima konstantna i niska pri različitim opsezima koncentracija elemenata u zemljištu ($BAF < 1$).

Efikasnost biljaka da vrši translokaciju elemenata od korena do nadzemnih delova utvrđena je pomoću translokacionog faktora – TF (*engl.* Translocation Factor), koji je izračunat prema izrazu (10) (Yoon i sar., 2006; Mendez i Maier, 2008; Masarovičová i sar., 2010; Bernardino i sar., 2016):

$$TF = \frac{C_{\text{nadzemni deo}}}{C_{\text{koren}}} \quad (10)$$

gde su:

$C_{\text{nadzemni deo}}$ – koncentracija elemenata u nadzemnom delu (mg kg^{-1});
 C_{koren} – koncentracija elemenata u korenu (mg kg^{-1}).

Vrednosti $TF > 1$ ukazuju na efikasan transport elemenata iz korena u nadzemne delove biljke (Bernardino i sar., 2016).

5.11. Kriterijumi za moguću primenu biljaka u fitoremedijaciji

Biljke pogodne za upotrebu u fitoekstrakciji poseduju vrednosti $BCF > 1$ i $TF > 1$, dok su biljke koje se mogu primeniti u fitostabilizaciji okarakterisane vrednostima $BCF > 1$ i $TF < 1$ (Yoon i sar., 2006; Bini i sar., 2012; Bernardino i sar., 2016). Sa druge strane, Mendez i Maier (2008) ističu da je odnos koncentracija u nadzemnim delovima biljke i u zemljištu bitan parametar u oceni primene biljaka u fitoremedijaciji. Za moguću primenu biljaka u fitoekstrakciji, uz zadovoljen uslov $TF > 1$, potrebno je da vrednost BAF bude > 1 , dok biljke sa mogućom primenom u fitostabilizaciji, osim redukovanja translokacije elemenata od korena do nadzemnih delova ($TF < 1$), trebalo bi da imaju vrednosti $BAF < 1$.

6. REZULTATI I DISKUSIJA

6.1. Fizičko-hemijske osobine zemljišta iz zone korena *P. lanceolata* i *T. officinale* sa ispitivanog područja

Ispitivanje fizičko-hemijskih osobina zemljišta, poput sadržaja organske materije, kiselosti i granulometrijskog sastava, značajno je usled njihovog uticaja na mobilnost elemenata, na aktivnost enzima u zemljištu, kao i na usvajanje elemenata u biljkama.

Kiselost zemljišta predstavlja najvažniji faktor koji utiče na rastvorljivost i mobilnost elemenata u zemljištu, a time i na njihovo usvajanje u biljkama (Tack, 2010). Niske pH vrednosti doprinose povećanju mobilnosti, biodostupnosti i toksičnosti elemenata u zemljištu (Kabata-Pendias, 2004; Li i sar., 2009; Bhargava i sar., 2012).

Iako organska materija (OM) čini oko 10% zemljišta, jako je značajna za održavanje strukture zemljišta i ima ključnu ulogu u mnogim fizičkim, hemijskim i biološkim procesima koji se dešavaju u zemljištu, uključujući i zadržavanje elemenata (Tack, 2010). Usled vezivanja elemenata za različite funkcionalne grupe organskih supstanci u zemljištu smanjuje se njihova mobilnost, biodostupnost i toksičnost (Khan i sar., 2015; Abdu i sar., 2017).

Još jedan značajan faktor koji utiče na dostupnost elemenata u zemljištu je granulometrijski sastav zemljišta. Zemljišta sa većim udelom krupnijih čestica imaju manju sposobnost sorpcije elemenata u odnosu na zemljišta sa većim sadržajem sitnih frakcija. Sitnije granulometrijske frakcije zemljišta, poput minerala gline, oksihidroksida Fe i Mn, huminskih kiselina itd. imaju veliku negativno naelektrisanu površinu koja je značajna u zadržavanju pozitivno naelektrisanih jona (Tack, 2010). Khan i saradnici (2015) ukazuju na veću mobilnost i toksičnost elemenata u zemljištima sa većim sadržajem peska u odnosu na zemljišta sa većim udelom gline.

Takođe, osim uticaja na biodostupnost i toksičnost elemenata u zemljištu, fizičko-hemijske osobine poput kiselosti, sadržaja OM, sadržaja vlage i granulometrijskog sastava zemljišta menjaju aktivnost enzima u zemljištu putem različitih mehanizama (Kızılkaya i sar., 2004; Wang i sar., 2006; Niemeyer i sar., 2012; Weintraub i sar., 2013; Pająk i sar., 2016; Martínez-Toledo i sar., 2017).

Ispitivane fizičko-hemijske osobine zemljišta iz zone korena bokvice i maslačka diskutovane u odnosu na odgovarajuća poglavlja (5.3.1.5., 5.3.2.1., 5.3.2.2. i 5.3.2.3.).

U tabeli 16. prikazani su rezultati fizičko-hemijskih osobina zemljišta iz zone korena bokvice. Zemljište uzorkovano u Slatini bilo je umereno kiselo, u Brezoniku je bilo slabo alkalno, dok je zemljište uzorkovano u Gradskom parku, Oštrelju i Gornjanu bilo umereno alkalno.

Razlike između aktivne (pH (H₂O)) i potencijalne (pH (KCl)) kiselosti $\Delta\text{pH} > 0$ ukazuju da postoji mogućnost povećanja kiselosti zemljišta (Zseni i sar., 2003). Razlika između aktivne i potencijalne kiselosti bila je > 1 u svim ispitivanim uzorcima zemljišta, osim za zemljište u Gornjanu.

Sadržaj vlage kretao se u opsegu od 9,22% na mestu Brezonik do 20,24% na mestu Gradski park.

Prema sadržaju OM, zemljište u Brezoniku i Oštrelju spada u zemljišta sa visokim sadržajem OM, dok je zemljište u Gornjanu okarakterisano srednjim sadržajem OM. Sadržaj OM na mestima Gradski park i Slatina bio je veći od 10%, pri čemu su zemljišta sa sadržajem OM do 10% okarakterisana kao zemljišta sa visokim sadržajem OM.

Na osnovu sadržaja mehaničkih frakcija, zemljište iz zone korena bokvice na svim mestima uzorkovanja bilo je okarakterisano kao praškasta ilovača.

Tabela 16. Fizičko-hemijske osobine zemljišta iz zone korena *P. lanceolata*

Mesto uzorkovanja	pH _{H₂O}	pH _{KCl}	ΔpH	Sadržaj vlage (%)	Sadržaj OM (%)	Sadržaj frakcija zemljišta (%)		
						Pesak	Prah	Glina
Gradski park	7,94±0,06	6,81±0,01	1,13	20,24±0,96	11,05±0,15	37,72	60,91	1,33
Brezonik	7,42±0,09	6,26±0,08	1,16	9,22±0,55	6,61±0,01	23,70	74,82	1,49
Oštrelj	8,34±0,03	7,19±0,03	1,15	18,79±0,89	9,34±0,05	18,99	78,48	2,55
Slatina	5,81±0,02	4,22±0,03	1,60	18,32±0,43	11,05±0,03	19,77	76,86	3,35
Gornjane	7,88±0,03	7,20±0,04	0,68	14,31±0,88	3,75±0,07	47,09	52,14	0,77

ΔpH = pH (H₂O) – pH (KCl)

U tabeli 17. dati su rezultati ispitivanih fizičko-hemijskih osobina zemljišta iz zone korena maslačka. Zemljište uzorkovano u Gradskom parku i Brezoniku bilo je slabo alkalno, zemljište uzorkovano u Oštrelju umereno alkalno, dok je zemljište sa mesta Slatina i Gornjane bilo jako alkalno.

Razlika između aktivne i potencijalne kiselosti bila je >1 u svim ispitivanim uzorcima zemljišta osim za Gornjane, što ukazuje na moguće povećanje kiselosti.

Sadržaj vlage u zemljištu iz zone korena maslačka kretao se u opsegu od 8,58% na mestu Brezonik do 20,52% na mestu Oštrelj.

Na osnovu sadržaja OM, ispitivano zemljište na svim mestima uzorkovanja spada u zemljišta sa visokim sadržajem OM, osim zemljišta u Gornjanu koje je okarakterisano srednjim sadržajem OM.

Prema sadržaju frakcija peska, praha i gline zemljište iz zone korena maslačka u Gradskom parku i Brezoniku je klasifikovano kao praškasta ilovača, u Oštrelju i Slatini kao prah, dok je zemljište u Gornjanu klasifikovano kao peskovita ilovača.

Tabela 17. Fizičko-hemijske osobine zemljišta iz zone korena *T. officinale*

Mesto uzorkovanja	pH _{H₂O}	pH _{KCl}	ΔpH	Sadržaj vlage (%)	Sadržaj OM (%)	Sadržaj frakcija zemljišta (%)		
						Pesak	Prah	Glina
Gradski park	7,63±0,09	6,29±0,03	1,34	17,98±1,03	8,32±0,03	27,46	70,82	1,70
Brezonik	7,45±0,08	6,19±0,03	1,26	8,58±0,20	6,26±0,05	27,72	70,54	1,74
Oštrelj	8,32±0,03	7,24±0,02	1,08	20,52±1,18	9,43±0,05	14,09	82,64	3,24
Slatina	8,46±0,06	7,23±0,01	1,24	12,90±0,37	7,75±0,06	14,18	83,18	2,65
Gornjane	8,47±0,02	7,92±0,01	0,56	9,78±0,42	2,38±0,02	62,17	37,43	0,42

ΔpH = pH (H₂O) – pH (KCl)

Poređenje aktivne i potencijalne kiselosti zemljišta iz zone korena bokvice i maslačka, ukazalo je da nije bilo većih razlika u pH vrednostima, osim na mestima Gradski park, Slatina i Gornjane. pH vrednost zemljišta iz zone korena bokvice na mestima Slatina i Gornjane bila je niža u odnosu na zemljište iz zone korena maslačka. pH vrednost zemljišta iz zone korena bokvice bila je viša od pH vrednosti zemljišta iz zone korena maslačka na mestu Gradski park. Razlika između aktivne i potencijalne kiselosti zemljišta obe biljne vrste ukazala je na mogućnost povećanja kiselosti i potencijalno povećanje mobilnosti elemenata. Sadržaj vlage u zemljištu iz zone korena obe biljne vrste varirao je u zavisnosti od mesta uzorkovanja, pri čemu je sadržaj vlage u većini uzoraka bio veći u zemljištu iz zone korena bokvice. Zemljište iz zone korena bokvice bilo je okarakterisano većim sadržajem OM koja ima mogućnost smanjenja mobilnosti i dostupnosti elemenata. Sa druge strane, veći sadržaj gline u većini uzoraka uočen je za zemljište iz zone korena maslačka, što potencijalno doprinosi smanjenju toksičnih efekata elemenata.

6.2. Sadržaj elemenata u zemljištu na ispitivanom području

Sadržaj elemenata (Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn) u zemljištu na ispitivanom području uzorkovanom na 5 mesta prikazan je na slici 14. (zemljište iz zone korena bokvice) i slici 15. (zemljište iz zone korena maslačka). Koncentracije ispitivanih elemenata su upoređivane sa graničnim (GV) i remedijacionim vrednostima (RV) propisanim Uredbom Republike Srbije („Sl. Glasnik RS”, br. 30/18) prikazanim u tabeli 2.

6.2.1. Sadržaj Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn u zemljištu iz zone korena bokvice

Sadržaj Al u zemljištu pod uticajem korena bokvice na ispitivanom području prikazan je na slici 14.a. Koncentracija Al kretala se u opsegu od 17718,79 mg kg⁻¹ na mestu Gornjane do 52446,52 mg kg⁻¹ na mestu Slatina. Sadržaj Al u zemljištu na mestima uzorkovanja pod uticajem zagađenja iz topionice bakra, kao i sekundarnih izvora bio je približno jednak, ali veći u odnosu na kontrolno mesto Gornjane. Granična i remedijaciona vrednost za sadržaj Al u zemljištu nisu definisane („Sl. Glasnik RS”, br. 30/18).

Sadržaj Co u zemljištu (slika 14.b) bio je u opsegu od 4,33 mg kg⁻¹ na mestu Gornjane do 12,32 mg kg⁻¹ na mestu Gradski park. Mesta uzorkovanja u blizini izvora zagađenja sadržala su veće koncentracije Co u odnosu na kontrolno mesto. Sadržaj Co prelazio je graničnu vrednost za Co od 9 mg kg⁻¹ („Sl. Glasnik RS”, br. 30/18) na svim mestima uzorkovanja, osim na mestu Gornjane, dok nije prelazio remedijacionu vrednost od 240 mg kg⁻¹ („Sl. Glasnik RS”, br. 30/18). Koncentracija Co u zemljištu sa mesta Gradski park, Oštrej i Slatina bila je veća u odnosu na svetski prosek (11,3 mg kg⁻¹), kao i evropski prosek (10,4 mg kg⁻¹) (Kabata-Pendias, 2011).

Najniži sadržaj Cr bio je u zemljištu sa mesta uzorkovanja Slatina (35,65 mg kg⁻¹), dok je najviši sadržaj detektovan u zemljištu sa mesta Gornjane (138,58 mg kg⁻¹) (slika 14.c). U uzorku zemljišta sa mesta Gornjane, sadržaj Cr bio je veći od GV koja iznosi 100 mg kg⁻¹ („Sl. Glasnik RS”, br. 30/18). Sadržaj Cr u zemljištu iz zone korena bokvice sa ispitivanog područja nije prelazio RV od 380 mg kg⁻¹ („Sl. Glasnik RS”, br. 30/18). Poredeći sadržaj Cr u zemljištu sa svetskim (59,5 mg kg⁻¹) i evropskim (94,8 mg kg⁻¹) prosekom (Kabata-Pendias, 2011), utvrđeno je da je jedino u zemljištu sa mesta Gornjane sadržaj Cr bio veći od ovih proseka. Veći sadržaj Cr u zemljištu sa kontrolnog mesta uzorkovanja u odnosu na mesta ispitivanja iz zona pod uticajem zagađenja iz rudarsko-metalurškog kompleksa, može ukazati na prirodno poreklo ovog elementa u zemljištu.

Sadržaj Cu u zemljištu iz zone korena bokvice prikazan je na slici 14.d. Sadržaj Cu u zemljištu prelazio je graničnu vrednost koja iznosi 36 mg kg⁻¹ („Sl. Glasnik RS”, br. 30/18) na svim mestima uzorkovanja, osim na mestu Gornjane gde je sadržaj Cu u zemljištu bio najniži (31,47 mg kg⁻¹). Na mestu uzorkovanja Gradski park sadržaj Cu u zemljištu bio je ekstremno visok i iznosio je 3488,16 mg kg⁻¹, što je skoro 100 puta više od propisane GV. Koncentracija Cu u zemljištu na svim mestima uzorkovanja, osim na kontrolnom mestu, bila je veća od remedijacione vrednosti koja iznosi 190 mg kg⁻¹ („Sl. Glasnik RS”, br. 30/18). Visoke koncentracije Cu u zemljištu iz urbano-industrijske, suburbane i ruralne zone pod uticajem zagađenja iz rudarsko-metalurškog kompleksa, koje su prelazile propisane GV i RV ukazuju na značajno zagađenje ispitivanog područja. Može se uočiti trend smanjenja koncentracije Cu u zemljištu sa povećanjem razdaljine od glavnog izvora zagađenja. Koncentracije Cu u ispitivanom zemljištu bile su značajno veće u odnosu na evropski prosek (17,3 mg kg⁻¹), dok je sadržaj Cu bio veći od svetskog proseka (38,9 mg kg⁻¹) (Kabata-Pendias, 2011) na svim mestima uzorkovanja, osim na kontrolnom mestu.

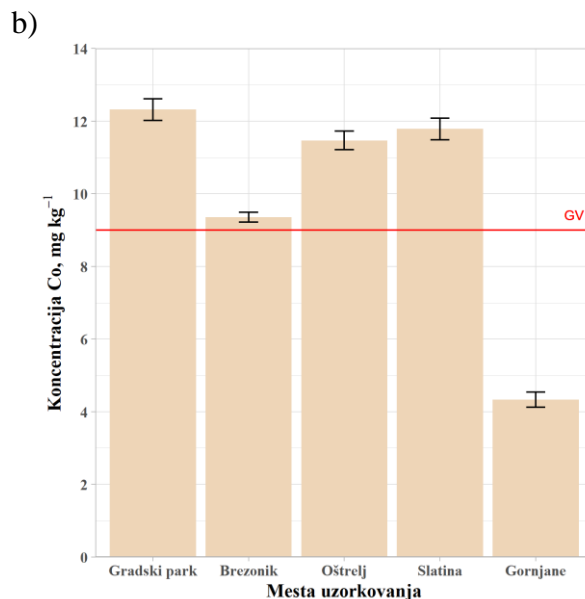
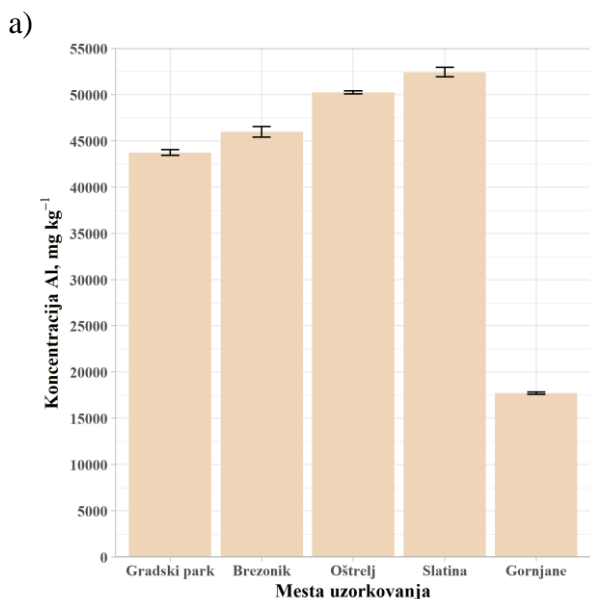
Koncentracije Fe u zemljištu iz zone korena bokvice kretale su se u opsegu od 13641,60–30651,50 mg kg⁻¹ (slika 14.e). Urbano-industrijska, suburbana i ruralna zona koja su bila pod uticajem zagađenja iz primarnog i sekundarnih izvora, okarakterisane su većim sadržajem Fe u odnosu na kontrolno mesto. Najniža koncentracija Fe zabeležena je na mestu Gornjane, dok je zemljište na mestu Brezonik imalo najviši sadržaj Fe. Granična i remedijaciona vrednost za Fe nisu definisane („Sl. Glasnik RS”, br. 30/18).

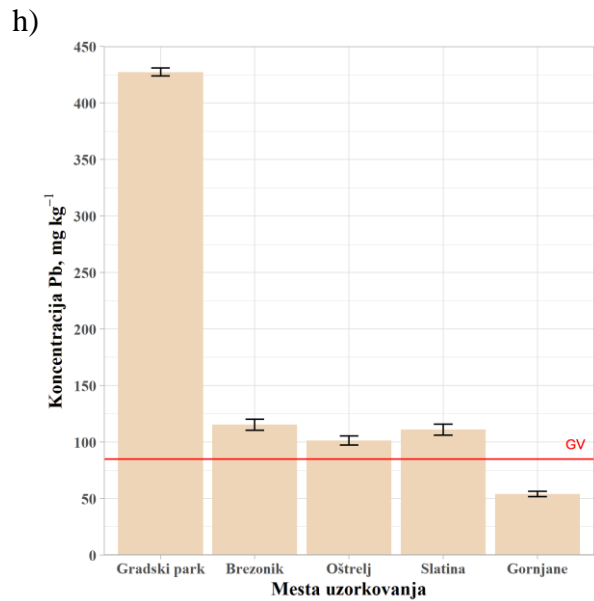
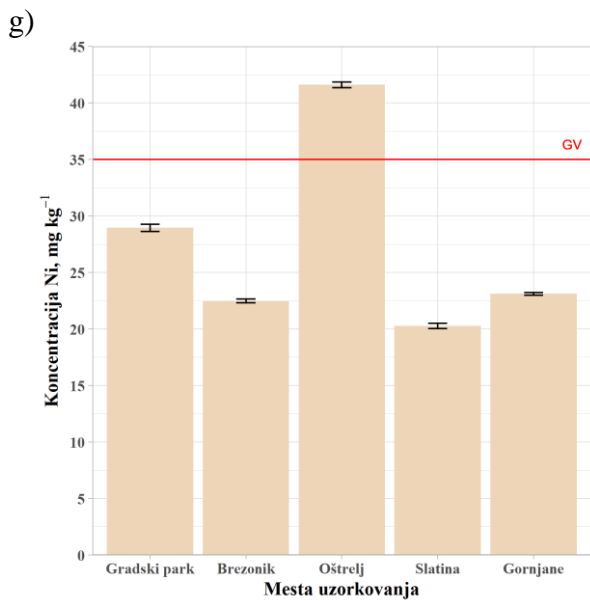
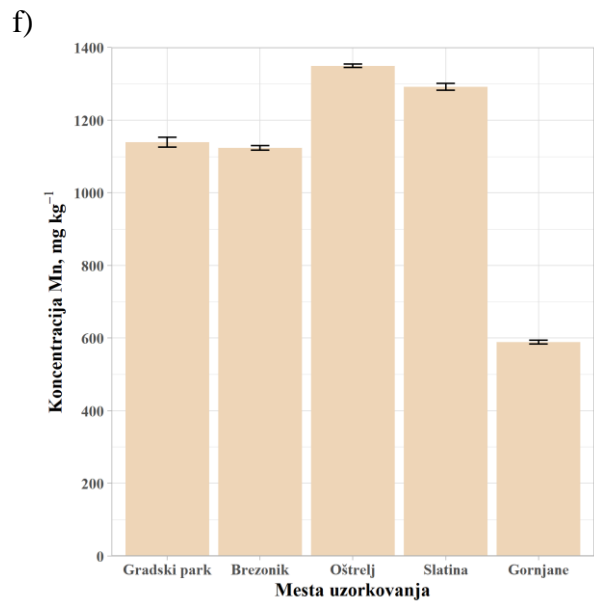
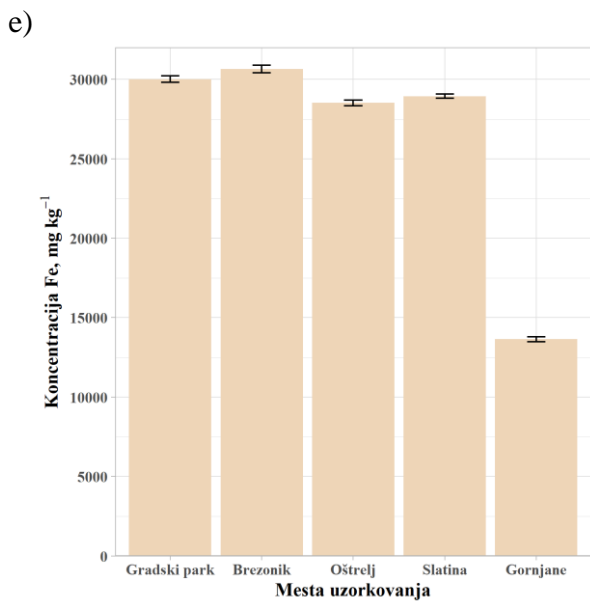
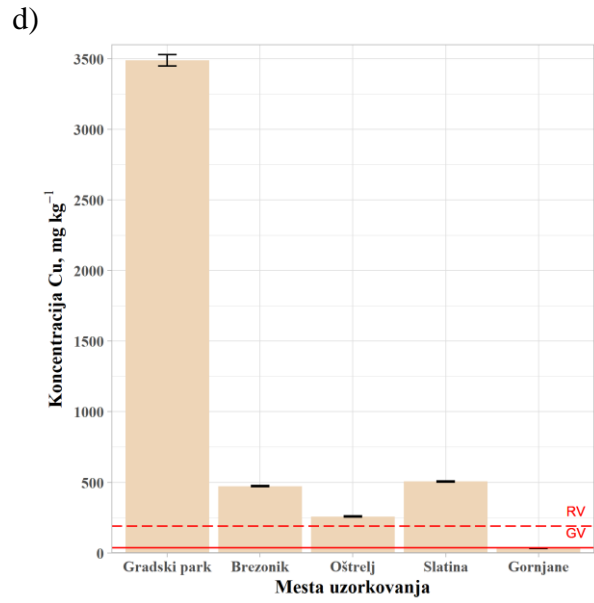
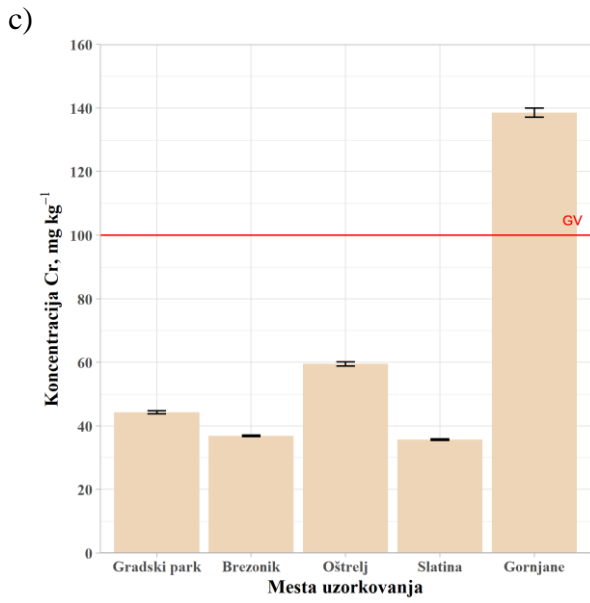
Sadržaj Mn u zemljištu iz zone korena bokvice bio je najniži u uzorku sa mesta Gornjane (588,53 mg kg⁻¹), dok je najveća koncentracija bila zabeležena za zemljište sa mesta Oštrelj (1349,61 mg kg⁻¹) (slika 14.f). Može se uočiti da je sadržaj Mn bio veći u uzorcima zemljišta sa mesta koja su bila pod uticajem zagađenja u odnosu na kontrolno mesto. Granična i remedijaciona vrednost za Mn nisu definisane („Sl. Glasnik RS”, br. 30/18). Sadržaj Mn na ispitivanom području bio je viši od svetskog (488 mg kg⁻¹) i evropskog (524 mg kg⁻¹) proseka (Kabata-Pendias, 2011).

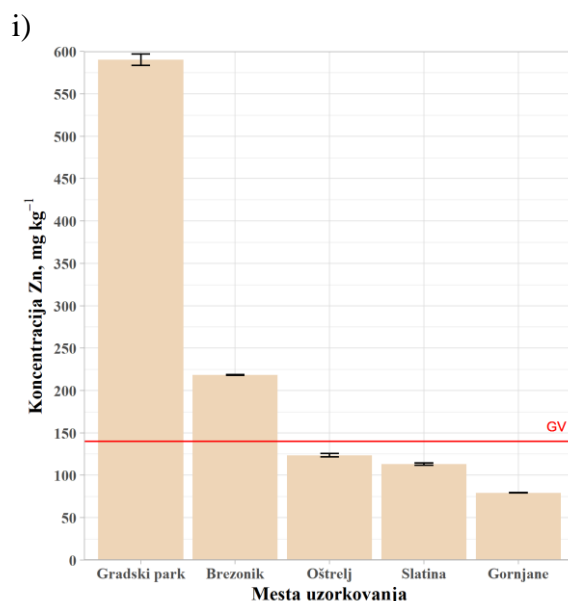
Koncentracije Ni u zemljištu iz zone korena bokvice kretale su se u opsegu od 20,27 mg kg⁻¹ (na mestu Slatina) do 41,61 mg kg⁻¹ (na mestu Oštrelj) (slika 14.g). Sadržaj Ni u zemljištu bio je veći od granične vrednosti za Ni koja iznosi 35 mg kg⁻¹ („Sl. Glasnik RS”, br. 30/18) jedino u uzorku sa mesta Oštrelj. Sadržaj Ni bio je niži od remedijacione vrednosti od 210 mg kg⁻¹ („Sl. Glasnik RS”, br. 30/18) u svim uzorcima zemljišta sa ispitivanog područja. Mesto uzorkovanja Oštrelj bilo je okarakterisano većim sadržajem Ni u odnosu na svetski (29 mg kg⁻¹) i evropski (37 mg kg⁻¹) prosek (Kabata-Pendias, 2011). Koncentracija Ni na ovom mestu uzorkovanja u ruralnoj zoni je povećana u odnosu na ostala mesta, što može ukazati na uticaj antropogenih aktivnosti na sadržaj ovog elementa u zemljištu. Osim toga, u zemljištu sa mesta Gradski park zabeležen je neznatno veći sadržaj Ni (29,12 mg kg⁻¹) u poređenju sa svetskim prosekom (Kabata-Pendias, 2011).

Sadržaj Pb prikazan je na slici 14.h. Mesto uzorkovanja Gornjane bilo je okarakterisano najnižim sadržajem Pb od 53,95 mg kg⁻¹, dok je najviši sadržaj zabeležen u uzorku sa mesta Gradski park i iznosio je 427,43 mg kg⁻¹. Sa udaljavanjem od glavnog izvora zagađenja (topionice bakra), jasno se uočava smanjenje koncentracije Pb u zemljištu. Sadržaj Pb u zemljištu bio je veći od granične vrednosti koja iznosi 85 mg kg⁻¹ („Sl. Glasnik RS”, br. 30/18) na svim mestima uzorkovanja, osim na mestu Gornjane. Koncentracija Pb u zemljištu nije prelazila remedijacionu vrednost od 530 mg kg⁻¹ („Sl. Glasnik RS”, br. 30/18) ni na jednom mestu uzorkovanja. Sadržaj Pb u zemljištu na ispitivanom području bio je višestruko veći od svetskog (27 mg kg⁻¹) i evropskog (32 mg kg⁻¹) proseka (Kabata-Pendias, 2011).

Sadržaj Zn u zemljištu bio je u opsegu od 79,27 mg kg⁻¹ (na mestu Gornjane) do 590,46 mg kg⁻¹ (na mestu Gradski park) (slika 14.i). Sa udaljavanjem od glavnog izvora zagađenja, jasno se uočava smanjenje koncentracije Zn u zemljištu. Na mestima uzorkovanja Gradski park i Brezonik sadržaj Zn u zemljištu prelazio je graničnu vrednost od 140 mg kg⁻¹ („Sl. Glasnik RS”, br. 30/18). Koncentracija Zn u zemljištu na ispitivanom području nije prelazila remedijacionu vrednost od 720 mg kg⁻¹ („Sl. Glasnik RS”, br. 30/18). Na ispitivanom području sadržaj Zn u zemljištu bio je viši od svetskog (70 mg kg⁻¹) i evropskog (68,1 mg kg⁻¹) proseka (Kabata-Pendias, 2011).







Slika 14. Koncentracije elemenata u rizosferi *P. lanceolata*

Sadržaj elemenata u zemljištu iz zone korena bokvice na ispitivanom području upoređen je sa odgovarajućim literaturnim podacima za zemljište *P. lanceolata* koje je uzorkovano u oblastima pod uticajem zagađenja poreklom iz različitih industrijskih aktivnosti (tabela 3.).

Sadržaj Co u zemljištu uzorkovanom na ispitivanom području Bora i okoline bio je niži u odnosu na sadržaj Co u zemljištu na kojem je rasla *P. lanceolata* u okolini rudnika hromita (Freitas i sar., 2004).

Sadržaj Cr na svim mestima uzorkovanja bio je niži u odnosu na zemljište u okolini neaktivnog rudnika hromita (Freitas i sar., 2004), dok je bio viši u odnosu na sadržaj u okolini neaktivnog rudnika arsena (García-Salgado i sar., 2012). Maksimalni sadržaj Cr u zemljištu iz okoline rudnika i topionice Pb-Zn (Wójcik i sar., 2014) bio je viši u odnosu na sadržaj u Boru i okolini, osim na kontrolnom mestu Gornjane.

Zemljište iz zone korena bokvice iz urbano-industrijske zone Bora sadržalo je znatno veće koncentracije Cu u odnosu na podatke iz studija izvršenih u okolinama rudnika i topionica (Freitas i sar., 2004; Dimitrova i Yurukova, 2005; García-Salgado i sar., 2012; Wójcik i sar., 2014; Kočevar Glavač i sar., 2017), kao i u okolini deponije otpada iz hemijske industrije (Massa i sar., 2010). Osim toga, na kontrolnom mestu Gornjane zabeleženi sadržaj Cu u zemljištu bio je viši u odnosu na sadržaj koji su prikazale Dimitrova i Yurukova (2005) za nezagađeno urbano područje.

Koncentracije Fe u zemljištu u ispitivanoj oblasti bile su niže u odnosu na maksimalne vrednosti Fe u zemljištu date u studijama izvedenim u oblastima sa sličnim izvorima zagađenja (Freitas i sar., 2004; Stefanowicz i sar., 2016; Kočevar Glavač i sar., 2017), dok su bile veće u odnosu na sadržaj u zemljištu iz okoline deponije otpada iz hemijske industrije (Massa i sar., 2010). Zemljište sa kontrolnog mesta Gornjane sadržalo je više Fe u odnosu na kontrolno mesto iz istraživanja Stefanowicz i saradnika (2016).

Detektovana koncentracija Mn na mestu uzorkovanja Oštrej bila je veća u odnosu na odgovarajuće literaturne podatke iz okoline industrijskih izvora zagađenja (Freitas i sar., 2004; Massa i sar., 2010; Kočevar Glavač i sar., 2017). Prema podacima iz istraživanja Stefanowicz i saradnika (2016) izvršenom u okolini neaktivnog rudnika Zn i Pb, sadržaj Mn sa zagađenih lokacija bio je višestruko veći u odnosu na zagađene lokacije u Boru i okolini, dok je sadržaj Mn na kontrolnoj lokaciji bio niži u odnosu na odgovarajući sadržaj u zemljištu sa mesta Gornjane.

Sadržaj Ni u zemljištu na mestima uzorkovanja u Boru i okolini bio je niži u odnosu na odgovarajuće literaturne podatke (Freitas i sar., 2004; Massa i sar., 2010; Wójcik i sar., 2014).

Koncentracija Pb u zemljištu sa zagađenih i kontrolne lokacije u Boru i okolini bila je niža u odnosu na podatke prikazane u istraživanjima izvršenim u okolinama različitih rudnika i topionica kao glavnih izvora zagađenja (Dimitrova i Yurukova, 2005; Barrutia i sar., 2011; García-Salgado i sar., 2012; Wójcik i sar., 2014; Stefanowicz i sar., 2016; Kočevar Glavač i sar., 2017). Sa druge strane, uzorkovano zemljište bilo je okarakterisano višim sadržajem Pb u odnosu na prikazane vrednosti Pb u zemljištu iz okoline neaktivnog rudnika hromita (Freitas i sar., 2004) i otpada iz hemijske industrije (Massa i sar., 2010).

Zemljište uzorkovano u Boru i okolini (kako sa zagađenih, tako i na kontrolnom mestu) sadržalo je niže koncentracije Zn u odnosu na literaturne podatke (Dimitrova i Yurukova, 2005; Barrutia i sar., 2011; García-Salgado i sar., 2012; Wójcik i sar., 2014; Stefanowicz i sar., 2016; Kočevar Glavač i sar., 2017). Sadržaj Zn bio je viši u odnosu na podatke prikazane u istraživanjima Freitas i saradnika (2004) i Massa i saradnika (2010).

6.2.2. Sadržaj Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn u zemljištu iz zone korena maslačka

Sadržaj Al u zemljištu pod uticajem korena maslačka prikazan je na slici 15.a. Koncentracija Al kretala se u opsegu od 10755,70 mg kg⁻¹ na mestu Gornjane do 49719,38 mg kg⁻¹ na mestu Oštrelj. U poređenju sa kontrolnim mestom, zemljište uzorkovano u zonama u okolini izvora zagađenja bilo je okarakterisano većim sadržajem Al.

Sadržaj Co u zemljištu bio je u opsegu od 2,14 mg kg⁻¹ u zemljištu sa mesta Gornjane do 13,58 mg kg⁻¹ u zemljištu sa mesta Gradski park (slika 15.b). Sadržaj Co u zemljištu sa ispitivanog područja, osim na mestima Brezonik i Gornjane, prelazio je graničnu vrednost za Co („Sl. Glasnik RS”, br. 30/18), dok nije prelazio remedijacionu vrednost („Sl. Glasnik RS”, br. 30/18). Koncentracija Co u zemljištu sa mesta Gradski park i Oštrelj bila je veća u odnosu na svetski prosek (Kabata-Pendias, 2011), dok je zemljište sa mesta Gradski park, Oštrelj i Slatina sadržalo više Co u odnosu na evropski prosek.

Najniži sadržaj Cr bio je određen u zemljištu sa mesta uzorkovanja Brezonik (32,21 mg kg⁻¹) dok je najviši sadržaj Cr zabeležen na mestu Gornjane (150,63 mg kg⁻¹) (slika 15.c). Sadržaj Cr na ispitivanom području bio je veći od GV („Sl. Glasnik RS”, br. 30/18) jedino na mestu uzorkovanja Gornjane, dok nije bio veći od RV („Sl. Glasnik RS”, br. 30/18). Poredeći sadržaj Cr na ispitivanom području sa svetskim i evropskim prosekom (Kabata-Pendias, 2011), sadržaj Cr na mestu Gornjane bio iznad ovih proseka, dok je sadržaj Cr na mestu Oštrelj bio iznad svetskog proseka. Obzirom da je kontrolno mesto uzorkovanja Gornjane sadržalo veće koncentracije Cr u odnosu na ostala mesta uzorkovanja koja su bila pod uticajem zagađenja iz rudarsko-metalurškog kompleksa, poreklo ovog elementa u zemljištu na ispitivanom području je verovatno prirodno.

Na slici 15.d prikazan je sadržaj Cu u zemljištu iz zone korena maslačka. Mesto uzorkovanja Gornjane sadržalo je najnižu koncentraciju Cu od 43,49 mg kg⁻¹. Na svim mestima uzorkovanja sadržaj Cu u zemljištu prelazio je definisanu GV („Sl. Glasnik RS”, br. 30/18), pri čemu je na mestu Gradski park sadržaj Cu (1950,98 mg kg⁻¹) skoro 55 puta bio veći od definisane GV. Koncentracija Cu u zemljištu prelazila je remedijacionu vrednost („Sl. Glasnik RS”, br. 30/18) na svim mestima uzorkovanja, osim na mestu Gornjane, što ukazuje na značajan uticaj rudarsko-metalurških aktivnosti na zagađenje ovim metalom. Može se uočiti smanjenje koncentracije Cu u zemljištu sa povećanjem udaljenosti od topionice bakra. Koncentracije Cu u ispitivanom zemljištu na svim mestima uzorkovanja bile su značajno veće u odnosu na svetski i evropski prosek (Kabata-Pendias, 2011).

Sadržaj Fe u zemljištu iz zone korena maslačka (slika 15.e) kretao se u opsegu od 11795,07–32560,27 mg kg⁻¹. Najniža koncentracija Fe zabeležena je na mestu Gornjane dok je zemljište uzorkovano na mestu Gradski park bilo okarakterisano najvišim sadržajem Fe. Uzimajući u obzir udaljenost mesta uzorkovanja od glavnog izvora zagađenja, može se uočiti trend smanjenja koncentracije Fe u zemljištu sa povećanjem udaljenosti.

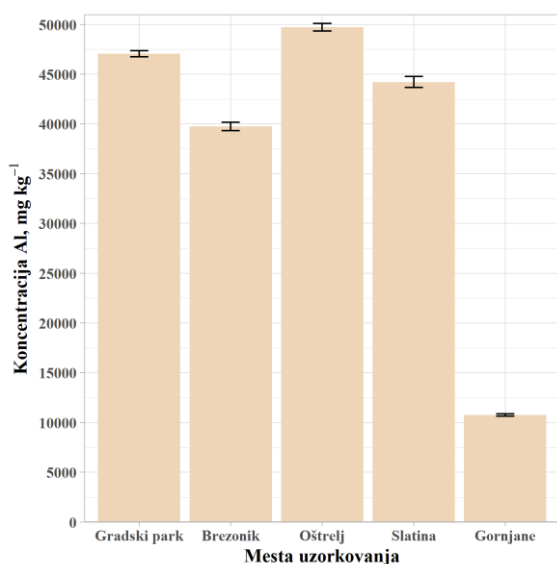
Sadržaj Mn određen u zemljištu iz zone korena maslačka bio je najniži na mestu uzorkovanja Gornjane (385,87 mg kg⁻¹), dok je najveći sadržaj bio u zemljištu sa mesta Oštrej (1641,22 mg kg⁻¹) (slika 15.f). Sadržaj Mn u zemljištu sa ispitivanog područja bio je veći od svetskog i evropskog proseka (Kabata-Pendias, 2011), osim na mestu Gornjane.

Koncentracije Ni na ispitivanom području kretale su se u opsegu od 12,25 mg kg⁻¹ (na mestu Gornjane) do 49,57 mg kg⁻¹ (na mestu Oštrej) (slika 15.g). Sadržaj Ni u zemljištu prelazio je definisanu GV („Sl. Glasnik RS”, br. 30/18) na mestu Oštrej, dok nije prelazio RV („Sl. Glasnik RS”, br. 30/18). Zemljište uzorkovano na mestu Oštrej bilo je okarakterisano većim sadržajem Ni u odnosu na svetski i evropski prosek (Kabata-Pendias, 2011). Koncentracija Ni na ovom mestu uzorkovanja u ruralnoj zoni je povećana u odnosu na ostala mesta, ukazujući na antropogeno poreklo ovog elementa u zemljištu.

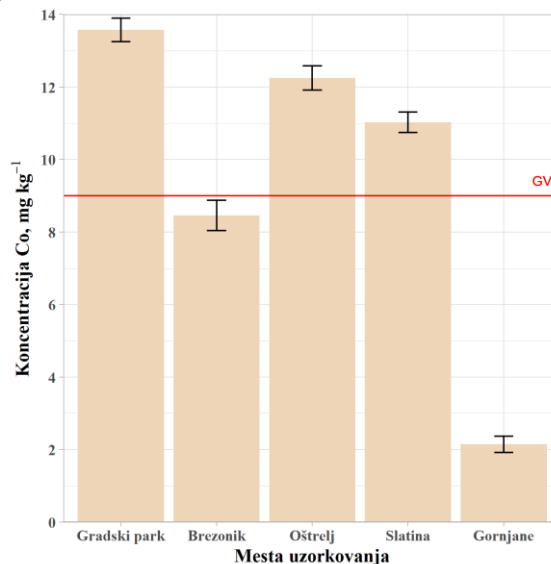
Najniži sadržaj Pb (34,07 mg kg⁻¹) detektovan je u zemljištu sa mesta uzorkovanja Gornjane, dok je najviši sadržaj zabeležen za mesto Gradski park (266,01 mg kg⁻¹) (slika 15.h). Sadržaj Pb u zemljištu prelazio je definisanu GV („Sl. Glasnik RS”, br. 30/18) na svim mestima uzorkovanja, osim na mestima Slatina i Gornjane, dok nije prelazio RV („Sl. Glasnik RS”, br. 30/18) ni na jednom mestu uzorkovanja. Uzimajući u obzir udaljenost mesta uzorkovanja od glavnog izvora zagađenja, može se uočiti smanjenje koncentracije Pb u zemljištu. Na ispitivanom području sadržaj Pb u zemljištu bio je višestruko veći od svetskog i evropskog proseka (Kabata-Pendias, 2011).

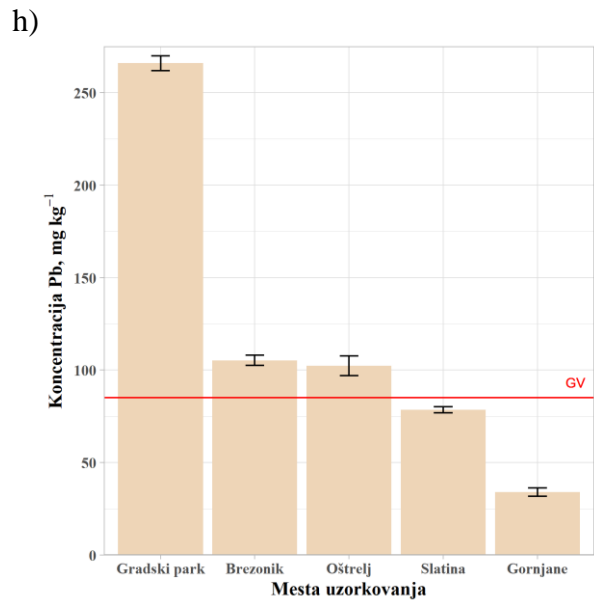
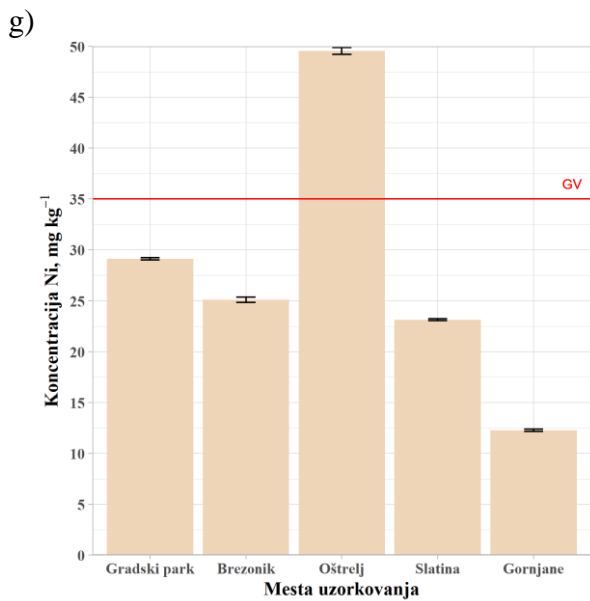
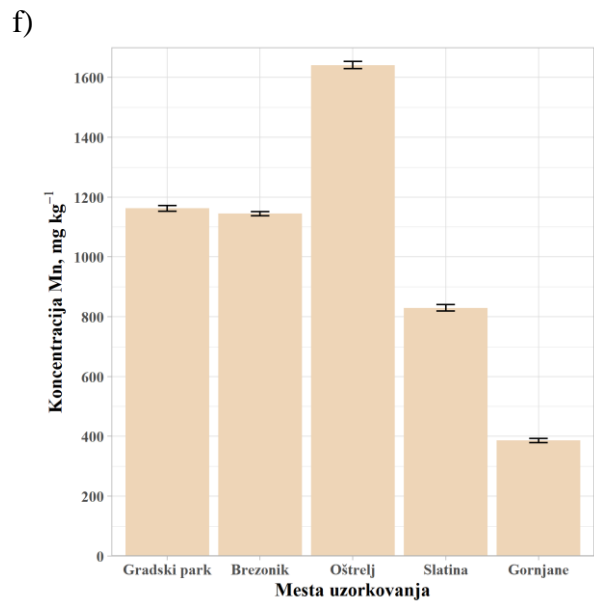
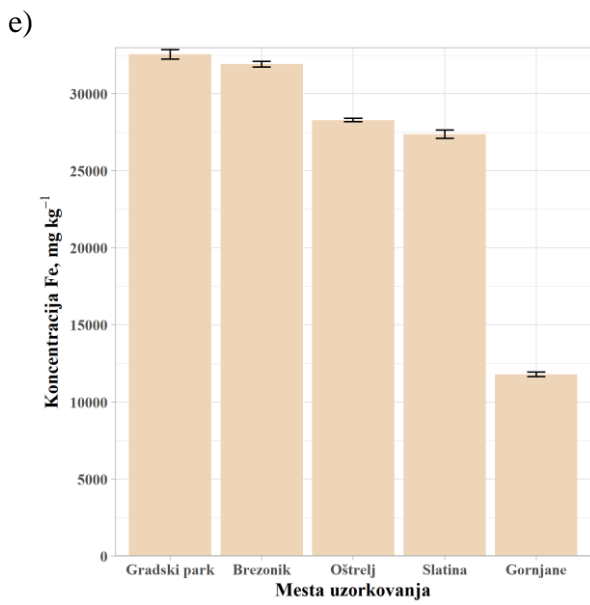
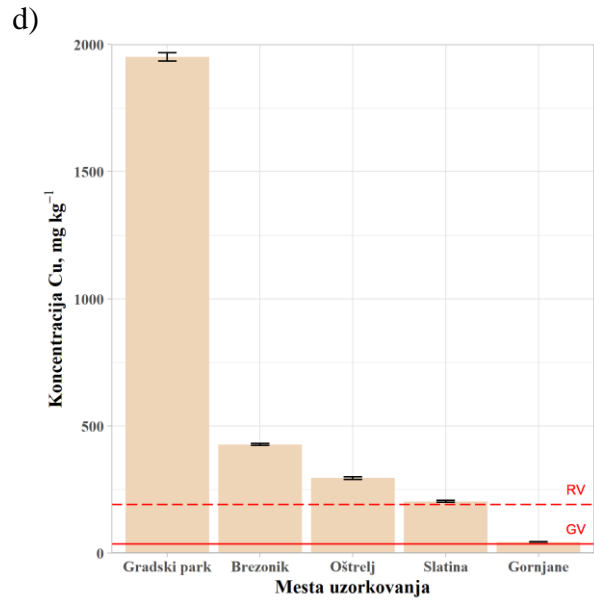
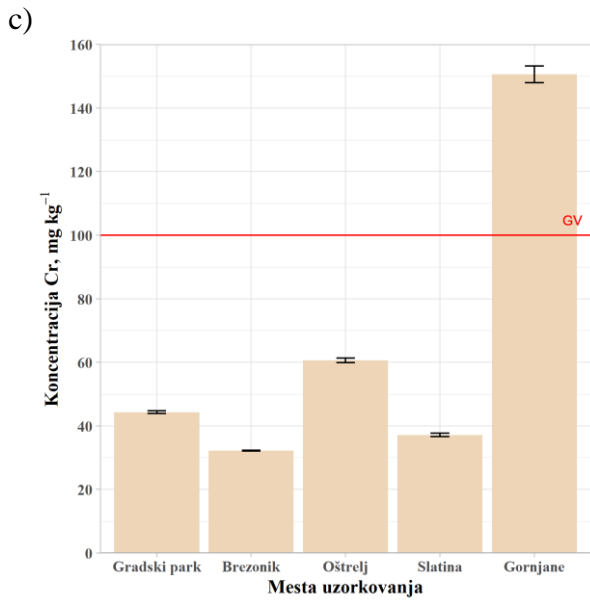
Sadržaj Zn u zemljištu iz zone korena maslačka bio je u opsegu od 75,43 mg kg⁻¹ na mestu Gornjane do 427,14 mg kg⁻¹ na mestu Gradski park (slika 15.i). Koncentracija Zn u zemljištu bila je veća od definisane GV („Sl. Glasnik RS”, br. 30/18) na svim mestima uzorkovanja, osim na mestima Slatina i Gornjane, dok nije prelazila RV („Sl. Glasnik RS”, br. 30/18). Sadržaj Zn u zemljištu se smanjivao sa povećanjem udaljenosti od topionice bakra kao glavnog izvora zagađenja. Koncentracija Zn u zemljištu na ispitivanom području bila je veća od svetskog i evropskog proseka (Kabata-Pendias, 2011).

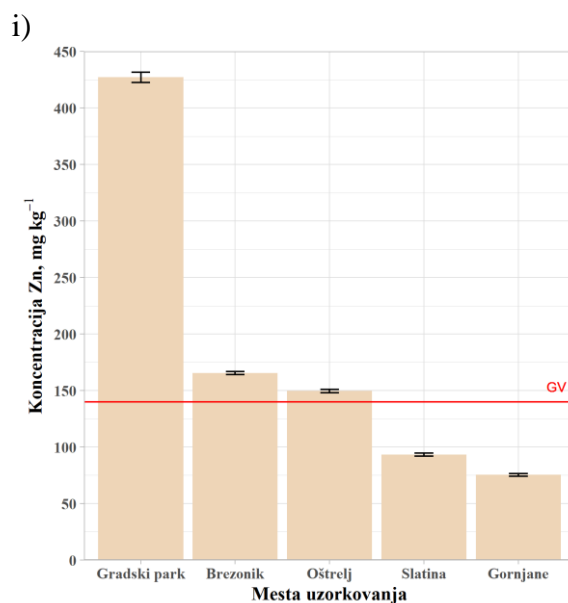
a)



b)







Slika 15. Koncentracije elemenata u rizosferi *T. officinale*

Sadržaj elemenata u zemljištu iz zone korena maslačka uzorkovanom u različitim zonama na ispitivanom području upoređen je sa odgovarajućim literaturnim podacima za zemljište *T. officinale* uzorkovano u oblastima zagađenim usled industrijskih aktivnosti, pre svega rudarsko-metalurških (tabela 5.).

Detektovane koncentracije Co u zemljištu uzorkovanom na ispitivanom području Bora i okoline bile su niže u odnosu na sadržaj u zemljištu na kojem je uzorkovan maslačak iz oblasti pod uticajem rudarsko-metalurških aktivnosti (Fröhlichova i sar., 2018) i industrijskih aktivnosti (Massa i sar., 2010).

Zemljište uzorkovano u zonama pod uticajem zagađenja u Boru i okolini bilo je okarakterisano većim sadržajem Cr u odnosu na studije izvedene u oblastima sa sličnim izvorima zagađenja (Bini i sar., 2012; Wahsha i sar., 2012; Wojcík i sar., 2014), odnosno nižim u odnosu na podatke iz istraživanja Keane i saradnika (2001), Massa i saradnika (2010), Păun i saradnika (2015), kao i Fröhlichova i saradnika (2018). Sadržaj Cr na kontrolnom mestu Gornjane bio je viši u odnosu na odgovarajuće literaturne podatke (Keane i sar., 2001; Păun i sar., 2015; Fröhlichova i sar., 2018).

Sadržaj Cu u zemljištu iz urbano-industrijske zone bio je približno jednak koncentraciji Cu u zemljištu sa kojeg je uzorkovan maslačak u okolini polimetaličnog rudnika (Bech i sar., 2016), dok je bio viši u odnosu na podatke prikazane u studijama Wahsha i saradnika (2016) i Fröhlichova i saradnika (2018). Na skoro svim zagađenim lokacijama u Boru i okolini sadržaj Cu u zemljištu bio je viši u odnosu na odgovarajuće lokacije iz studija Keane i saradnika (2001), Królak (2003), Massa i saradnika (2010) i Păun i saradnika (2015). Sadržaj Cu u zemljištu iz Bora i okoline bio je niži u odnosu na sadržaj u zemljištu na kojem je uzorkovan maslačak u okolini neaktivnog rudnika sulfidnih ruda (Bini i sar., 2012; Wahsha i sar., 2012), kao i topionice Pb i Zn (Wojcík i sar., 2014). Sadržaj Cu na kontrolnom mestu Gornjane bio je niži u odnosu na odgovarajući sadržaj prikazan u radovima Bini i saradnika (2012) i Bech i saradnika (2016), dok je bio viši u odnosu na podatke iz radova Keane i saradnika (2001), Królak (2003), Păun i saradnika (2015) i Fröhlichova i saradnika (2018).

Zemljište sa kojeg je uzorkovan maslačak na ispitivanom području sadržalo je niže koncentracije Fe u odnosu na sadržaj u zemljištu na kojem je uzorkovan maslačak u okolini neaktivnog rudnika sulfidnih ruda (Bini i sar., 2012; Wahsha i sar., 2012) i otpada iz hemijske industrije (Massa i sar., 2010), dok je sadržaj Fe bio viši u odnosu na zemljište iz industrijskih oblasti koje su ispitivane u radu Keane i saradnika (2001). Sadržaj Fe u zemljištu sa kontrolnog

mesta Gornjane bio je niži u odnosu na odgovarajući sadržaj prikazan u radu [Bini i saradnika \(2012\)](#).

Sadržaj Mn u zemljištu sa kojeg je uzorkovan maslačak na zagađenim lokacijama u Boru i okolini bio je niži u odnosu na sadržaj prikazan u radu [Wahsha i saradnika \(2012\)](#) za zemljište uzorkovano u okolini neaktivnog rudnika sulfidnih ruda. Detektovana koncentracija Mn u uzorku zemljišta sa mesta Oštrelj bila je veća u odnosu na industrijske lokacije ([Keane i sar., 2001](#)), dok su na svim zagađenim mestima (osim u Slatini) detektovane veće koncentracije u odnosu na podatke iz istraživanja [Massa i saradnika \(2010\)](#) i [Päun i saradnika \(2015\)](#). Zemljište sa kontrolnog mesta Gornjane sadržalo je približno jednake koncentracije Mn u odnosu na podatke iz rada [Päun i saradnika \(2015\)](#), odnosno niže u odnosu na vrednosti iz rada [Keane i saradnika \(2001\)](#).

Koncentracije Ni u zemljištu sa zagađenih lokacija u Boru i okolini bile su niže u odnosu na literaturne podatke ([Keane i sar., 2001](#); [Massa i sar., 2010](#); [Wojcík i sar., 2014](#); [Päun i sar., 2015](#); [Fröhlichova i sar., 2018](#)), a veće u odnosu na podatke iz rada [Wahsha i saradnika \(2012\)](#). U uzorku zemljišta sa kontrolnog mesta Gornjane detektovana koncentracija Ni bila je približna koncentraciji sa nezagađenog područja prikazanoj u istraživanju [Keane i saradnika \(2001\)](#), dok je bila niža u odnosu na odgovarajuće podatke iz radova [Päun i saradnika \(2015\)](#) i [Fröhlichova i saradnika \(2018\)](#).

Zemljište sa zagađenih lokacija na ispitivanom području sa kojih je uzorkovan maslačak bilo je okarakterisano višim sadržajem Pb u odnosu na podatke iz radova [Massa i saradnika \(2010\)](#) i [Päun i saradnika \(2015\)](#), dok je sadržaj bio niži u odnosu na istraživanja iz oblasti zagađenim usled različitih antropogenih aktivnosti ([Keane i sar., 2001](#); [Królak, 2003](#); [Bini i sar., 2012](#); [Wahsha i sar., 2012](#); [Wojcík i sar., 2014](#); [Bech i sar., 2016](#); [Wahsha i sar., 2016](#); [Fröhlichova i sar., 2018](#)). Uzimajući u obzir detektovane koncentracije Pb u zemljištu sa nezagađenih lokacija ([Keane i sar., 2001](#); [Królak, 2003](#); [Päun i sar., 2015](#)), zemljište sa kontrolnog mesta Gornjane sadržalo je veće koncentracije Pb.

Uzorkovano zemljište sa zagađenih lokacija sadržalo je niže koncentracije Zn u odnosu na literaturne podatke ([Królak, 2003](#); [Bini i sar., 2012](#); [Wahsha i sar., 2012](#); [Wojcík i sar., 2014](#); [Bech i sar., 2016](#); [Wahsha i sar., 2016](#); [Fröhlichova i sar., 2018](#)), odnosno veće u odnosu na podatke iz istraživanja [Keane i saradnika \(2001\)](#), [Massa i saradnika \(2010\)](#) i [Päun i saradnika \(2015\)](#). Sadržaj Zn u zemljištu sa mesta Gornjane bio je viši u odnosu na odgovarajući sadržaj prikazan u radovima [Królak \(2003\)](#) i [Bini i saradnika \(2012\)](#), približan u odnosu na podatke iz istraživanja [Keane i saradnika \(2001\)](#), dok je bio niži u odnosu na podatke iz studija [Päun i saradnika \(2015\)](#) i [Fröhlichova i saradnika \(2018\)](#).

Poredeći sadržaj ispitivanih elemenata, na skoro svim mestima uzorkovanja u Boru i okolini zemljište iz zone korena bokvice sadržalo je veće koncentracije Al, Co, Cu, Fe, Pb i Zn, dok je zemljište iz zone korena maslačka sadržalo veće koncentracije Cr, Mn i Ni.

6.3. Pokazatelji zagađenja zemljišta uzorkovanog na ispitivanom području

6.3.1. Faktor kontaminacije i faktor obogaćenja zemljišta

Radi određivanja nivoa zagađenja, zatim obogaćenja zemljišta, kao i porekla ispitivanih elemenata izračunati su faktor kontaminacije (CF), na osnovu koga je izračunat indeks zagađenja (PLI), kao i faktor obogaćenja (EF) zemljišta. Faktor kontaminacije se koristi za određivanje nivoa zagađenja zemljišta analiziranim elementima. Faktor obogaćenja, osim za utvrđivanje stepena obogaćenja zemljišta, koristi se i za utvrđivanje izvora elemenata (Kowalska i sar., 2018). Zagađenje i obogaćenje zemljišta opisani su prema podelama datim u poglavlju 5.8.

6.3.1.1. Faktor kontaminacije i faktor obogaćenja zemljišta iz zone korena bokvice

U tabeli 18. prikazan je faktor kontaminacije (CF) i indeks zagađenja (PLI) zemljišta, dok je u tabeli 19. prikazan faktor obogaćenja (EF) zemljišta iz zone korena bokvice.

Prema vrednostima CF (tabela 18.) zagađenje zemljišta iz zone korena bokvice bilo je:

- odsutno u pogledu Cr;
- odsutno do srednje u pogledu Ni (na mestima Gradski park, Brezonik, Slatina) i Zn (Slatina);
- srednje u pogledu Co (Brezonik), Fe, Mn, Ni (Oštrelj), Pb (Brezonik, Oštrelj, Slatina) i Zn (Oštrelj);
- srednje do jako u pogledu Al, Co (Gradski park, Oštrelj i Slatina) i Zn (Brezonik);
- veoma jako u pogledu Cu, Pb (Gradski park) i Zn (Gradski park).

Srednje vrednosti CF za ispitivane elemente opadale su prema sledećem redosledu: Cu>Pb>Zn>Al>Co>Fe>Mn>Ni>Cr. Obzirom na rezultate, Cu se može smatrati primarnom zagađujućom supstancom sa $CF > 6$, što ukazuje na veoma jako zagađenje zemljišta ovim elementom na ispitivanom području. Iako prosečne vrednosti CF za Pb i Zn nisu bile izražene kao prosečna vrednost CF za Cu, mesto uzorkovanja Gradski park bilo je okarakterisano veoma jakom kontaminacijom, što ukazuje na značajan doprinos rudarsko-metalurških aktivnosti na zagađenje zemljišta ovim elementima.

Tabela 18. Faktor kontaminacije (CF) i indeks zagađenja (PLI) zemljišta iz zone korena *P. lanceolata*

Mesto uzorkovanja	CF									PLI
	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	
Gradski park	2,47	2,84	0,32	110,86	2,20	1,94	1,25	7,92	7,45	3,50
Brezonik	2,59	2,16	0,27	15,02	2,25	1,91	0,97	2,14	2,75	2,02
Oštrelj	2,84	2,65	0,43	8,21	2,09	2,29	1,80	1,88	1,56	2,06
Slatina	2,96	2,72	0,26	16,10	2,12	2,19	0,88	2,06	1,43	1,95
Srednja vrednost	2,71	2,59	0,32	37,55	2,16	2,08	1,23	3,50	3,30	

Posmatrajući vrednosti PLI po zonama uzorkovanja (tabela 18.) može se potvrditi uticaj rudarsko-metalurške proizvodnje na zagađenje. Mesto uzorkovanja u urbano-industrijskoj zoni bilo je okarakterisano najvećom vrednošću PLI koja ukazuje na ekstremno jako zagađenje, dok su mesta uzorkovanja Brezonik, Oštrelj i Slatina bila jako zagađena. Navedena mesta su na pravcima dominantnih vetrova i u blizini odlagališta raskrivke i flotacijskih jalovišta, što se može smatrati glavnim razlozima ovako visokog nivoa zagađenja zemljišta.

Prema vrednostima EF (tabela 19.) obogaćenje zemljišta iz zone korena bokvice na ispitivanom području bilo je:

- odsutno ili minimalno u pogledu Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb (na mestima Brezonik, Oštrelj, Slatina) i Zn (Brezonik, Oštrelj, Slatina);
- umereno u pogledu Cu (Oštrelj), Pb (Gradski park) i Zn (Gradski park);
- značajno u pogledu Cu (Brezonik i Slatina);
- ekstremno u pogledu Cu (Gradski park).

Srednje vrednosti EF za elemente opadale su prema sledećem redosledu: Cu>Pb>Zn>Co>Fe>Mn>Ni>Cr.

Vrednosti EF>1,5 koje ukazuju na moguće antropogeno poreklo elemenata u zemljištu, izračunate su za Cu na svim mestima uzorkovanja, kao i za Pb i Zn na mestu uzorkovanja Gradski park. Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima dobijenim na osnovu izračunatih CF (tabela 18.). Takođe, na mestu uzorkovanja Gradski park, sadržaj elemenata višestruko je prelazio definisane GV („Sl. Glasnik RS”, br. 30/18), te je sadržaj Cu bio oko 100 puta veći od odgovarajuće GV, sadržaj Pb bio oko 5 puta veći od odgovarajuće GV, a sadržaj Zn bio oko 4 puta veći od odgovarajuće GV. Sadržaj Cu u zemljištu sa mesta Gradski park bio je preko 18 puta veći od definisane RV („Sl. Glasnik RS”, br. 30/18).

Tabela 19. Faktor obogaćenja (EF) zemljišta iz zone korena *P. lanceolata*

Mesto uzorkovanja	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Gradski park	1,15	0,13	44,90	0,89	0,78	0,51	3,21	3,02
Brezonik	0,83	0,10	5,79	0,87	0,74	0,37	0,82	1,06
Oštrelj	0,93	0,15	2,90	0,74	0,81	0,63	0,66	0,55
Slatina	0,92	0,09	5,44	0,72	0,74	0,30	0,69	0,48
Srednja vrednost	0,96	0,12	14,76	0,80	0,77	0,45	1,35	1,28

Naglašene vrednosti EF ukazuju na obogaćenje zemljišta.

Izračunate vrednosti EF za ostale elemente ukazuje na njihovo predominantno prirodno poreklo, pri čemu se na pojedinim mestima uzorkovanja može primetiti uticaj antropogenih aktivnosti na sadržaj ispitivanih elemenata u zemljištu. Element sa najnižim vrednostima CF i EF bio je Cr, jer je najveća koncentracija u zemljištu bila na kontrolnom mestu uzorkovanja van uticaja rudarsko-metalurške proizvodnje, te se može smatrati da je poreklo Cr u zemljištu na ispitivanom području prirodno.

6.3.1.2. Faktor kontaminacije i faktor obogaćenja zemljišta iz zone korena maslačka

U tabeli 20. prikazan je faktor kontaminacije (CF) i indeks zagađenja (PLI), dok je u tabeli 21. prikazan faktor obogaćenja (EF) zemljišta iz zone korena maslačka.

Prema izračunatim vrednostima CF (tabela 20.), zagađenje zemljišta iz zone korena maslačka bilo je:

- odsutno u pogledu Cr;
- odsutno do srednje u pogledu Zn (na mestu Slatina);
- srednje u pogledu Fe (Oštrelj, Slatina), Mn (Slatina), Ni (Gradski park, Brezonik, Slatina), Pb (Slatina) i Zn (Brezonik, Oštrelj);
- srednje do jako u pogledu Fe (Gradski park, Brezonik), Mn (Gradski park, Brezonik) i Pb (Brezonik, Oštrelj);
- jako u pogledu Al (Gradski park, Brezonik, Slatina), Co (Brezonik), Mn (Oštrelj) i Ni (Oštrelj);
- jako do veoma jako u pogledu Al (Oštrelj), Co (Slatina) i Cu (Slatina);

- veoma jako u pogledu Co (Gradski park, Oštrelj), Cu (Gradski park, Brezonik, Oštrelj), Pb (Gradski park) i Zn (Gradski park).

Srednje vrednosti CF za ispitivane elemente opadale su prema sledećem nizu: Cu>Co>Al>Pb>Mn>Zn>Ni>Fe>Cr. Rezultati pokazuju da je Cu primarna zagađujuća supstanca sa CF>6 na ispitivanom području, što ukazuje na veoma jako zagađenje zemljišta ovim elementom. Iako prosečne vrednosti CF za Co, Pb, Zn i Al nisu bile visoke kao prosečna vrednost CF za Cu, mesto uzorkovanja Gradski park bilo je okarakterisano veoma jakom kontaminacijom ovim elementima.

Tabela 20. Faktor kontaminacije (CF) i indeks zagađenja (PLI) zemljišta iz zone korena *T. officinale*

Mesto uzorkovanja	CF									PLI
	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	
Gradski park	4,38	6,33	0,29	44,86	2,76	3,01	2,38	7,81	5,66	4,09
Brezonik	3,70	3,94	0,21	9,82	2,71	2,97	2,05	3,09	2,19	2,47
Oštrelj	4,62	5,71	0,40	6,77	2,40	4,25	4,05	3,00	1,98	2,96
Slatina	4,11	5,14	0,25	4,67	2,32	2,15	1,89	2,30	1,23	2,05
Srednja vrednost	4,20	5,28	0,29	16,53	2,55	3,10	2,59	4,05	2,77	

Izračunate vrednosti PLI (tabela 20.) za izabrane zone uzorkovanja ukazuju na uticaj rudarsko-metalurške proizvodnje na zagađenje. Zemljište sa mesta uzorkovanja Gradski park i Oštrelj bilo je okarakterisano ekstremno jakim zagađenjem, dok su mesta uzorkovanja Brezonik i Slatina bila okarakterisana jakim zagađenjem, čemu je prvenstveno doprinela lokacija ovih mesta u blizini izvora zagađenja na ispitivanom području.

Obogaćenje zemljišta iz zone korena maslačka (tabela 21.) na ispitivanom području bilo je:

- odsutno ili minimalno u pogledu Co, Cr, Cu (na mestima Brezonik, Oštrelj, Slatina), Fe, Mn, Ni, Pb i Zn;
- značajno u pogledu Cu (Gradski park).

Srednje vrednosti EF za ispitivane elemente opadale su prema sledećem redosledu: Cu>Co>Pb>Mn>Zn=Ni>Fe>Cr.

Tabela 21. Faktor obogaćenja (EF) zemljišta iz zone korena *T. officinale*

Mesto uzorkovanja	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Gradski park	1,45	0,07	10,25	0,63	0,69	0,54	1,78	1,29
Brezonik	1,25	0,06	1,14	0,56	0,52	0,46	0,56	0,30
Oštrelj	1,24	0,09	1,46	0,52	0,92	0,88	0,65	0,43
Slatina	1,25	0,06	1,14	0,56	0,52	0,46	0,56	0,30
Srednja vrednost	1,30	0,07	3,50	0,57	0,66	0,58	0,89	0,58

Naglašene vrednosti EF ukazuju na obogaćenje zemljišta.

Vrednosti EF>1,5 izračunate za Cu i Pb u zemljištu na mestu uzorkovanja Gradski park ukazuju da na njihov sadržaj utiču antropogene aktivnosti usled dugogodišnjeg deponovanja ovih elemenata putem atmosferske depozicije poreklom iz rudarsko-metalurške proizvodnje. Osim toga, na antropogeni uticaj ukazuju i koncentracije Cu i Pb zemljištu koje su višestruko veće od odgovarajućih definisanih GV (skoro 55 puta za Cu i preko 3 puta za Pb) i RV vrednosti (preko 10 puta za Cu) („Sl. Glasnik RS”, br. 30/18). Vrednost EF izračunata za Cu (1,46) na mestu Oštrelj i vrednost EF izračunata za Co (1,45) na mestu Gradski park ukazuju da na sadržaj ovih elemenata na

datim mestima verovatno utiče i rudarsko-metalurška proizvodnja. Na sadržaj ostalih elemenata u zemljištu, prema izračunatim vrednostima EF, predominantni uticaj imaju prirodni procesi.

Zemljište iz zone korena bokvice bilo je okarakterisano višim vrednostima CF za Cr, Cu i Zn, dok su izračunate vrednosti CF za Al, Co, Fe, Mn, Ni i Pb bile više u zemljištu iz zone korena maslačka. Uzimajući u obzir obogaćenje zemljišta ispitivanim elementima, zemljište iz zone korena bokvice bilo je okarakterisano višim vrednostima EF za Cr, Cu, Fe, Mn, Pb i Zn, dok je izračunata vrednost EF za Co i Ni bila viša u zemljištu iz zone korena maslačka.

Poredeći zagađenje zemljišta po mestima uzorkovanja, izračunate vrednosti CF za ispitivane elemente (osim Cu, Cr, Mn i Zn u zavisnosti od mesta uzorkovanja), kao i izračunate vrednosti PLI bile su više u zemljištu iz zone korena maslačka. Prema izračunatim vrednostima EF za ispitivane elemente na mestima uzorkovanja iz zagađenih zona, zemljište iz zone korena bokvice bilo je obogaćenije skoro svim ispitivanim elementima.

Na osnovu srednjih vrednosti CF i EF, zemljište na ispitivanom području je bilo najviše zagađeno i obogaćeno Cu, zatim Pb, Zn, Al, Co, Fe, Mn, Ni i Cr (zemljište iz zone korena bokvice), odnosno Co, Al, Pb, Mn, Zn, Ni, Fe i Cr (zemljište iz zone korena maslačka). Razlike u kategorijama zagađenja, odnosno obogaćenja zemljišta na osnovu izračunatih vrednosti CF i EF na pojedinim mestima uzorkovanja mogu pripisati sadržaju Al u zemljištu. Između dobijenih vrednosti CF i EF izračunati su Spirmanovi koeficijenti korelacije koji su iznosili:

- $r=0,985$; $p<0,001$ (zemljište iz zone korena bokvice);
- $r=0,954$; $p<0,001$ (zemljište iz zone korena maslačka).

Dobijene statistički značajne pozitivne korelacije ukazuju da faktor kontaminacije (CF) i faktor obogaćenja (EF) zemljišta pokazuju slične nivoe zagađenja zemljišta i akumulacionog obrasca elemenata na ispitivanom području.

Istovremena primena više pokazatelja zagađenja pokazala se tačnijom prilikom ocene zagađenja zemljišta. Odabir pokazatelja zagađenja povezan je sa ciljem istraživanja, odnosno da li je cilj utvrđivanje nivoa kontaminacije zemljišta ili porekla elemenata. Razlike u pokazateljima zagađenja zemljišta posledica su različitih faktora koji utiču na njih (Kowalska i sar., 2018). Razlike u izračunatim vrednostima CF i EF se mogu objasniti time što izračunavanje EF obuhvata standardizaciju sa određenim referentnim elementom radi normalizacije geohemijskog uticaja i mogućnosti pravljenja razlike u poreklu elementa, dok CF pokazuje odnos između sadržaja elemenata u zemljištu i ne uključuje varijacije usled prirodnih procesa.

6.4. Aktivnost enzima u rizosferi *Plantago lanceolata* i *Taraxacum officinale* na ispitivanom području

U ovom poglavlju doktorske disertacije prikazane su aktivnosti enzima (β -glukozidaze, ureaze, arilsulfataze, kisele i alkalne fosfataze) u rizosferi *Plantago lanceolata* i *Taraxacum officinale* na ispitivanom području Bora i okoline. Aktivnosti enzima u zemljištu određene su prema procedurama opisanim u poglavljima 5.3.1.1., 5.3.1.2., 5.3.1.3. i 5.3.1.4. Radi utvrđivanja inhibicije, odnosno stimulacije aktivnosti enzima u zemljištu sa različitih mesta uzorkovanja, izračunata je izmena aktivnosti enzima (ACR) prema izrazu (6) datom u poglavlju 5.9. Negativne vrednosti ACR ukazuju na inhibiciju, dok pozitivne ukazuju na stimulaciju aktivnosti enzima u zemljištu u odnosu na odgovarajuću aktivnost enzima u zemljištu sa kontrolnog mesta uzorkovanja.

6.4.1. Aktivnost β -glukozidaze, ureaze, arilsulfataze, kisele i alkalne fosfataze u rizosferi *P. lanceolata*

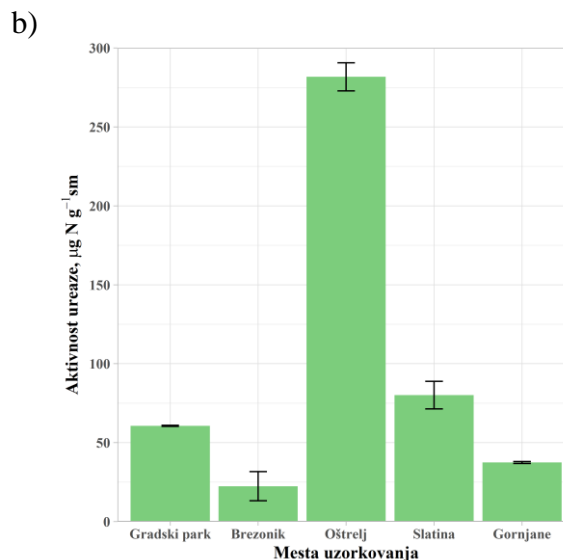
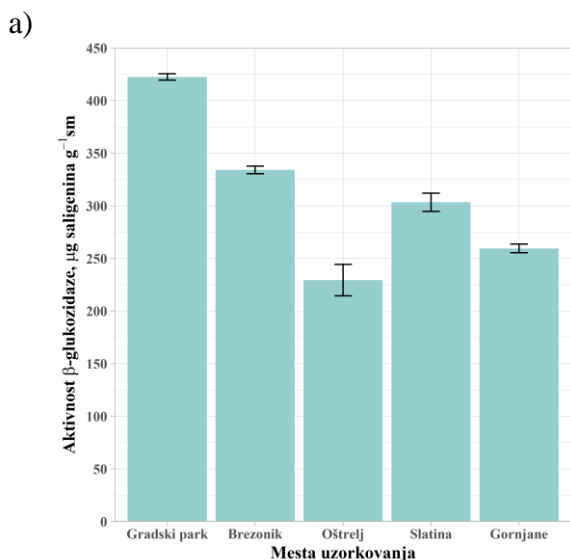
Rezultati ispitivanja aktivnosti enzima u zemljištu iz zone korena bokvice na ispitivanom području prikazani su na slici 16.

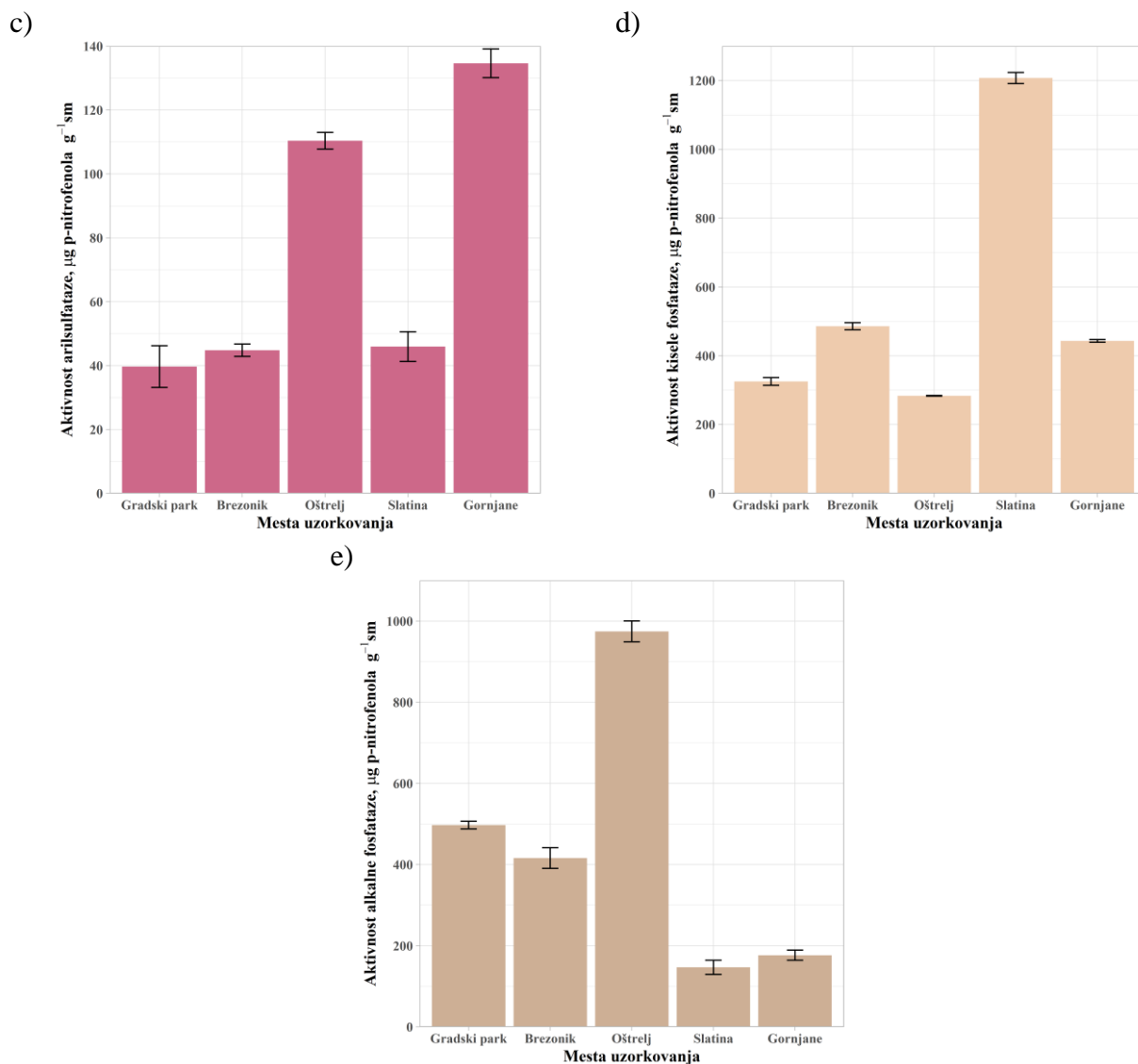
Aktivnost β -glukozidaze u zemljištu na ispitivanom području bila je najviša (422,54 μg saligenina g^{-1} sm) na mestu Gradski park u urbano-industrijskoj zoni koje je bilo okarakterisano kao najzagađenije prema sadržaju ispitivanih elemenata u zemljištu, pri čemu je najniža aktivnost (229,44 μg saligenina g^{-1} sm) zabeležena u uzorku zemljišta sa mesta Oštrej u ruralnoj zoni (slika 16.a).

Aktivnost ureaze u zemljištu kretala se od 22,39 μg azota (N) g^{-1} sm u uzorku sa mesta Brezonik u ruralnoj, dok je najviša aktivnost od 281,75 μg N g^{-1} sm zabeležena za uzorak sa mesta Oštrej u ruralnoj zoni (slika 16.b).

Mesto uzorkovanja Gradski park (urbano-industrijska zona) bilo je okarakterisano najnižom aktivnošću arilsulfataze u zemljištu (39,69 μg p-nitrofenola g^{-1} sm), dok je najviša aktivnost koja je iznosila 134,62 μg p-nitrofenola g^{-1} sm zabeležena u uzorku sa kontrolnog mesta Gornjane (slika 16.c).

Aktivnost kisele fosfataze u zemljištu kretala se u opsegu od 283,54 μg p-nitrofenola g^{-1} sm (na mestu Oštrej) do 1207,53 μg p-nitrofenola g^{-1} sm (na mestu Slatina) (slika 16.d). Za aktivnost alkalne fosfataze u zemljištu primećen je suprotan obrazac. Najniža aktivnost alkalne fosfataze u zemljištu bila je uočena na mestu Slatina (146,78 μg p-nitrofenola g^{-1} sm) u ruralnoj zoni, dok je najviša aktivnost (974,54 μg p-nitrofenola g^{-1} sm) bila određena u zemljištu sa mesta Oštrej u ruralnoj zoni (slika 16.e).





Slika 16. Aktivnost enzima u rizosferi *P. lanceolata* na ispitivanom području

Izmena aktivnosti enzima (ACR) u zemljištu iz zone korena bokvice prikazana je u tabeli 22. Vrednosti ACR za ispitivane enzime u zemljištu bile su u opsegu od -11,60 do 62,79% (za β -glukozidazu), od -40,18 do 652,78% (za ureazu), od -70,52 do -17,98% (za arilsulfatazu), od -36,02 do 172,48% (za kiselu fosfatazu) i od -16,84 do 452,16% (za alkalnu fosfatazu). Negativne vrednosti ACR uočene su za arilsulfatazu, β -glukozidazu (na mestu Oštrej), ureazu (na mestu Brezonik), kiselu fosfatazu (na mestima Gradski park i Oštrej) i alkalnu fosfatazu (na mestu Slatina), što ukazuje da su aktivnosti ovih enzima bile inhibirane u zemljištu sa datih mesta. Ipak, izračunate vrednosti ACR za aktivnost ovih enzima nisu pokazale konzistentnu inhibiciju na svim ispitivanim mestima pod uticajem zagađenja usled rudarsko-metalurških aktivnosti. Drugim rečima, aktivnosti nekih enzima u zemljištu su bile inhibirane, dok su aktivnosti drugih enzima bile stimulisane pod istim nivoom zagađenja zemljišta. Prema izračunatim vrednostima ACR, arilsulfataza može da se opiše kao enzim čija je aktivnost bila konzistentno inhibirana u zemljištu sa zagađenih mesta uzorkovanja, sa maksimumom smanjenja aktivnosti od 70,52% u zemljištu sa ekstremno zagađenog mesta Gradski park u urbano-industrijskoj zoni.

Tabela 22. Izmena aktivnosti enzima (ACR, %) u rizosferi *P. lanceolata*

Mesto uzorkovanja	β -glukozidaza	Ureaza	Arilsulfataza	Kisela fosfataza	Alkalna fosfataza
Gradski park	62,79	61,95	-70,52	-26,58	181,77
Brezonik	28,75	-40,18	-66,73	9,65	135,77
Oštrej	-11,60	652,78	-17,98	-36,02	452,16
Slatina	16,92	114,03	-65,86	172,48	-16,84

6.4.2. Aktivnost β -glukozidaze, ureaze, arilsulfataze, kisele i alkalne fosfataze u rizosferi *T. officinale*

Rezultati ispitivanja aktivnosti enzima u zemljištu iz zone korena maslačka prikazani su na slici 17.

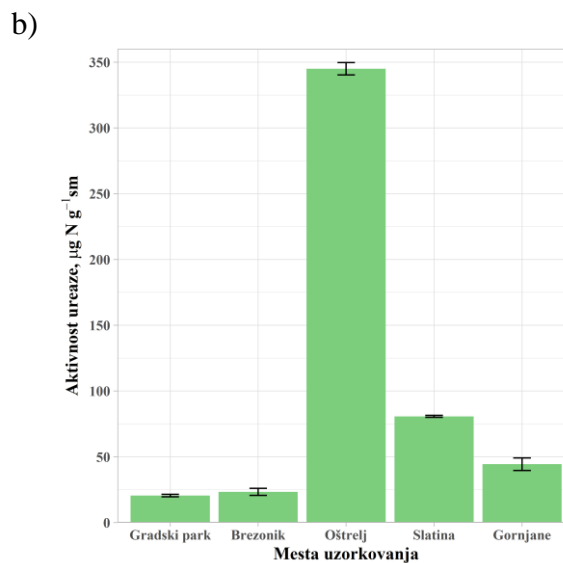
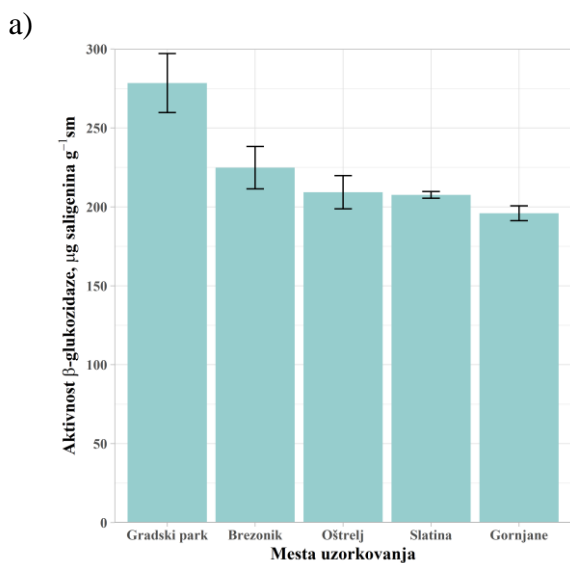
Najniža aktivnost β -glukozidaze u zemljištu od 195,91 μg saligenina g^{-1} sm zabeležena je u uzorku sa kontrolnog mesta Gornjane, dok je najviša aktivnost od 278,46 μg saligenina g^{-1} sm zabeležena u uzorku sa mesta Gradski park u urbano-industrijskoj zoni (slika 17.a). Poredeći aktivnost β -glukozidaze u zemljištu na ispitivanim mestima, može se uočiti trend smanjenja aktivnosti sa udaljavanjem od glavnog izvora zagađenja.

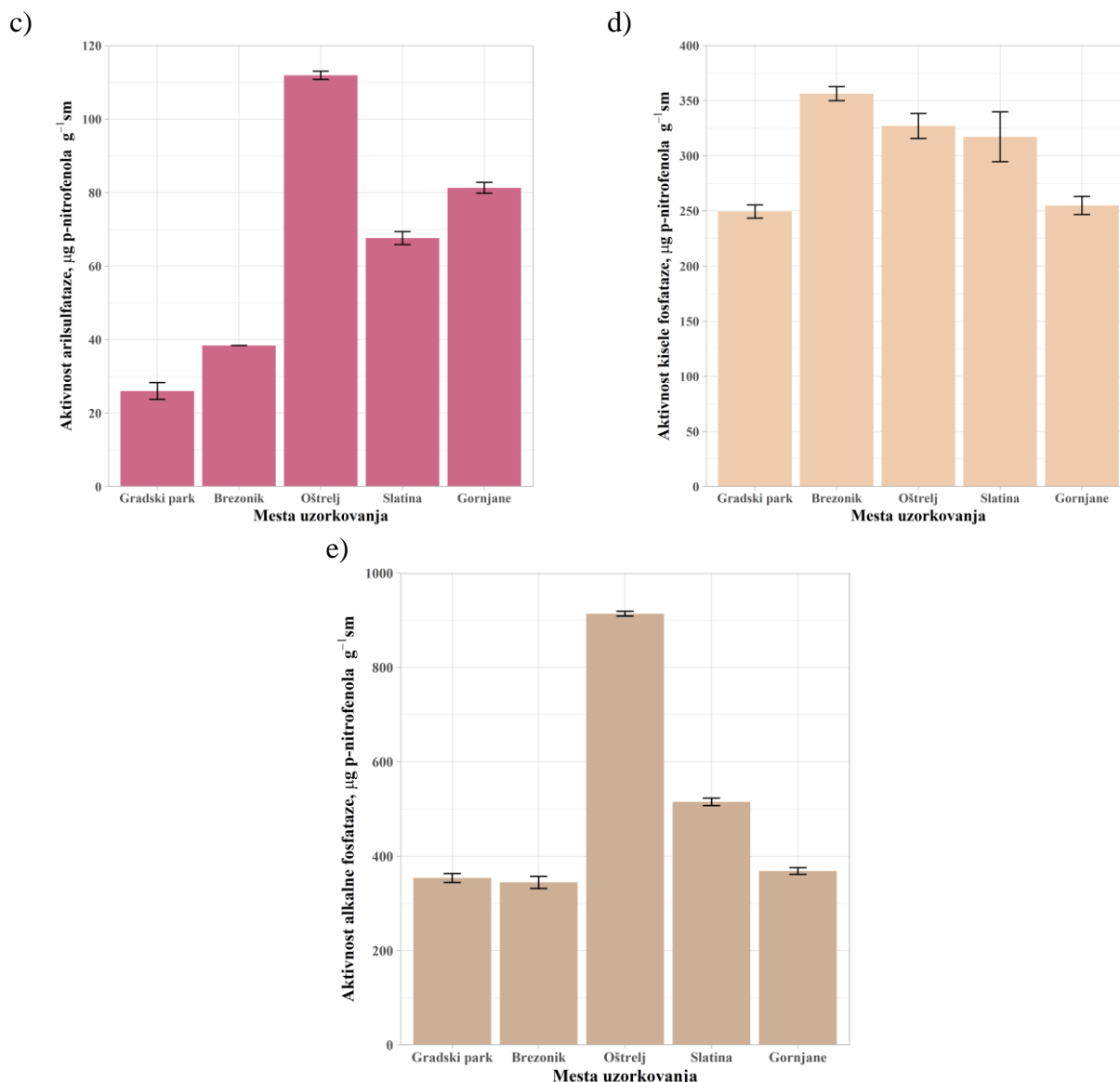
Aktivnost ureaze u zemljištu kretala se od 20,58 μg N g^{-1} sm u uzorku sa mesta Gradski park (urbano-industrijska zona), koje je okarakterisano kao najzagađenije, dok je najviša aktivnost (344,98 μg N g^{-1} sm) zabeležena u uzorku zemljišta sa ruralnog mesta Oštrej (slika 17.b).

Mesto uzorkovanja Gradski park (urbano-industrijska zona) bilo je okarakterisano najnižom aktivnošću arilsulfataze u zemljištu (25,99 μg p-nitrofenola g^{-1} sm), dok je najviša aktivnost zabeležena u uzorku zemljišta sa mesta Oštrej u ruralnoj zoni (111,92 μg p-nitrofenola g^{-1} sm) (slika 17.c).

Aktivnost kisele fosfataze u zemljištu kretala se u opsegu od 249,47 μg p-nitrofenola g^{-1} sm (na mestu Gradski park) do 356,37 μg p-nitrofenola g^{-1} sm (na mestu Brezonik) (slika 17.d).

Najniža aktivnost alkalne fosfataze u zemljištu bila je određena u uzorku sa mesta Brezonik u suburbanoj zoni (344,49 μg p-nitrofenola g^{-1} sm), dok je najviša aktivnost (913,98 μg p-nitrofenola g^{-1} sm) detektovana u uzorku sa ruralnog mesta Oštrej (slika 17.e).





Slika 17. Aktivnost enzima u rizosferi *T. officinale* na ispitivanom području

Izmena aktivnosti enzima (ACR) u zemljištu iz zone korena maslačka prikazana je u tabeli 23. Aktivnost β -glukozidaze u zemljištu bila je stimulirana na svim mestima pod uticajem zagađenja, dostižući maksimum stimulacije (42,14%) na mestu Gradski park u urbano-industrijskoj zoni. Za ostale ispitivane enzime nije uočen ovakav obrazac povećanja aktivnosti u zemljištu. Aktivnost ureaze u zemljištu bila je inhibirana na mestima Gradski park i Brezonik (mestima najbližim glavnom izvoru zagađenja). Na ostalim mestima uzorkovanja aktivnost ureaze u zemljištu bila je stimulirana dostižući maksimum u zemljištu sa mesta Oštrelj (677,05%), koje je bilo okarakterisano najvišim sadržajem Ni, OM i gline u zemljištu. Aktivnost arilsulfataze u zemljištu bila je inhibirana, osim na mestu Oštrelj gde je uočena stimulacija aktivnosti (37,68%). Aktivnosti enzima u zemljištu uključenih u kruženje P (kiselih i alkalnih fosfataza) bile su inhibirane na mestu Gradski park koje je okarakterisano kao najzagađenije i sa najvećom koncentracijom ispitivanih elemenata. Aktivnost kiselih fosfataza u zemljištu je na ostalim mestima bila povišena, sa najvišom izračunatom vrednošću ACR (39,76%) na mestu Brezonik (pH je bila najniža). Aktivnost alkalne fosfataze u zemljištu bila je inhibirana i na mestu Brezonik, dok je na mestima Oštrelj i Slatina bila stimulirana, pri čemu je najviša vrednost ACR (147,95%) izračunata za mesto Oštrelj.

Tabela 23. Izmena aktivnosti enzima (ACR, %) u rizosferi *T. officinale*

Mesto uzorkovanja	β -glukozidaza	Ureaza	Arilsulfataza	Kisela fosfataza	Alkalna fosfataza
Gradski park	42,14	-53,65	-68,03	-2,16	-4,02
Brezonik	14,74	-47,42	-52,75	39,76	-6,55
Oštrej	6,83	677,05	37,68	28,29	147,95
Slatina	5,96	81,80	-16,81	24,41	39,75

Poredeći aktivnost enzima (β -glukozidaze, ureaze, arilsulfataze, kisele i alkalne fosfataze) u zemljištu iz zone korena dveju biljnih vrsta na ispitivanom području, ne postoji univerzalni obrazac smanjene, odnosno povećane aktivnosti enzima.

Najniže vrednosti aktivnosti arilsulfataze u zemljištu iz zone korena bokvice zabeležene su za najzagađenije mesto Gradski park u urbano-industrijskoj zoni, dok su najviše vrednosti aktivnosti ovog enzima zabeležene na kontrolnom mestu. Mesto uzorkovanja za koje je uočena najviša aktivnost više od jednog enzima je mesto Oštrej (ruralna zona), na kojem su aktivnosti ureaze i alkalne fosfataze u zemljištu bile najviše. Osim toga, u zemljištu sa ovog mesta uzorkovanja zabeležene su i najniže aktivnosti β -glukozidaze i kisele fosfataze.

Posmatrajući aktivnosti enzima u zemljištu iz zone korena maslačka na ispitivanom području, zemljište na mestu Gradski park bilo je okarakterisano najnižom aktivnošću ureaze, arilsulfataze i kisele fosfataze, dok je aktivnost β -glukozidaze bila najviša na ovom mestu. Mesto uzorkovanja Oštrej u ruralnoj zoni bilo je okarakterisano najvišim vrednostima aktivnosti ureaze, arilsulfataze, kao i alkalne fosfataze u zemljištu. Mesto uzorkovanja Brezonik u suburbanjoj zoni bilo je okarakterisano najvišom aktivnošću kisele fosfataze u zemljištu, dok je aktivnost alkalne fosfataze u zemljištu bila najniža.

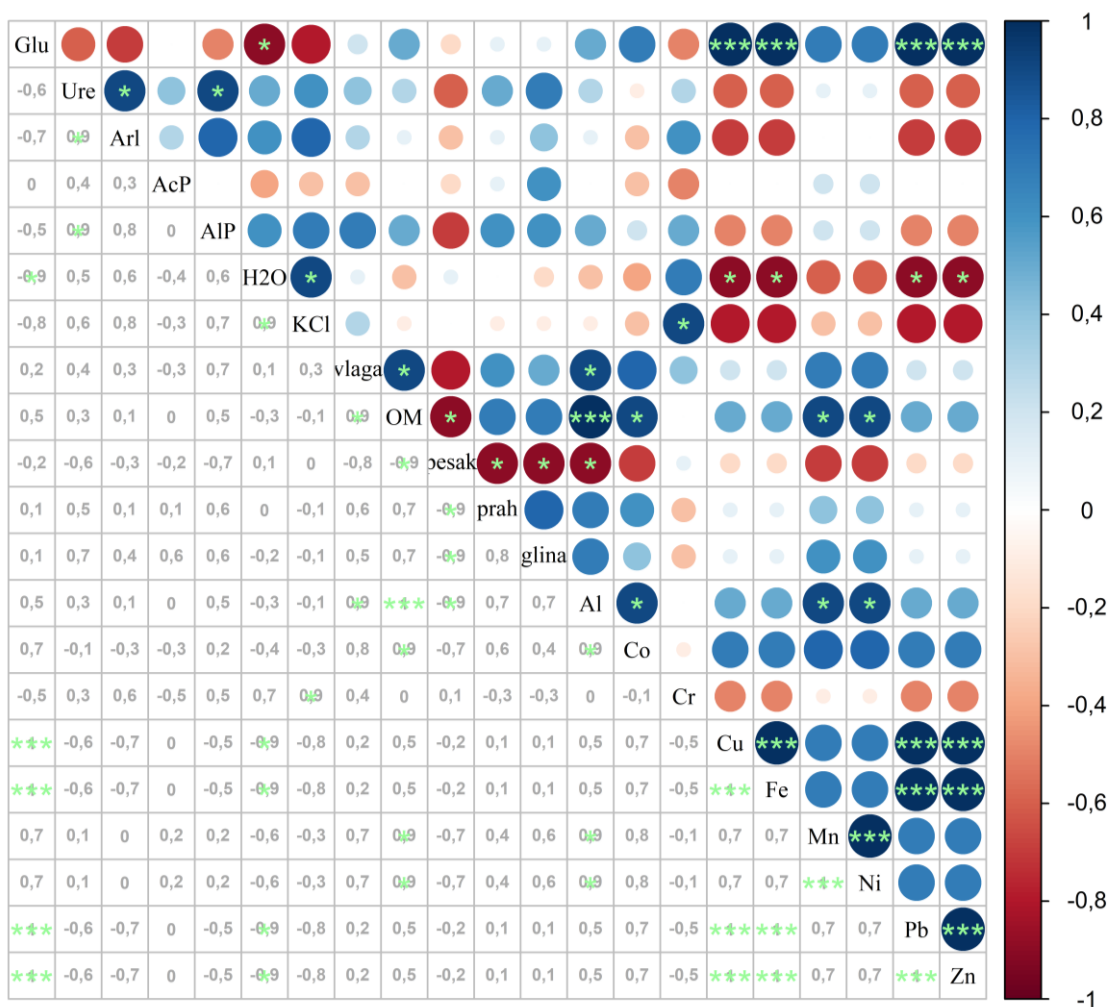
Najviše aktivnosti enzima u zemljištu nisu zabeležene na kontrolnom mestu Gornjane koje je bilo van uticaja rudarsko-metalurške proizvodnje (osim aktivnosti arilsulfataze u zemljištu iz zone korena bokvice). Mesto uzorkovanja Oštrej bilo je okarakterisano najvišim vrednostima aktivnosti ureaze (zemljište iz zone korena obe biljne vrste), arilsulfataze (zemljište iz zone korena maslačka), kao i alkalne fosfataze (zemljište iz zone korena obe biljne vrste), što ukazuje da osim sadržaja elemenata i druge fizičko-hemijske osobine zemljišta utiču na aktivnost enzima.

Osim razlike u aktivnostima enzima u zemljištu iz zone korena ispitivanih biljnih vrsta na različitim mestima uzorkovanja, može se uočiti i razlika u aktivnostima enzima u rizosfernom zemljištu bokvice i maslačka na istom mestu uzorkovanja. Aktivnost svih ispitivanih enzima u zemljištu, osim aktivnosti ureaze, bila je veća u zemljištu iz zone korena bokvice na većini mesta uzorkovanja. Aktivnost β -glukozidaze u zemljištu iz zone korena obe biljne vrste bila je približno jednaka na mestu uzorkovanja Oštrej, dok je na ostalim mestima uzorkovanja aktivnost β -glukozidaze u zemljištu iz zone korena bokvice bila od 1,3 (na mestu Gornjane) do 1,5 puta (na mestu Gradski park) veća u odnosu na aktivnost u zemljištu iz zone korena maslačka. Iako je aktivnost ureaze u zemljištu iz zone korena maslačka bila veća u većini uzoraka, aktivnost ureaze je bila približno jednaka sa aktivnošću ureaze iz zone korena bokvice. Nasuprot ovome, na mestu uzorkovanja Gradski park, aktivnost ureaze iz zone korena bokvice bila je skoro 3 puta veća u odnosu na aktivnost iz zone korena maslačka. Aktivnost arilsulfataze u zemljištu nije se mnogo razlikovala među biljnim vrstama, osim na mestima Gradski park i Gornjane. U uzorku sa mesta Gradski park aktivnost arilsulfataze bila je 1,5 puta veća u zemljištu iz zone korena bokvice, dok je na mestu Gornjane aktivnost arilsulfataze iz zone korena bokvice bila 1,7 puta veća u odnosu na odgovarajuće aktivnosti u zemljištu iz zone korena maslačka. Aktivnost kisele fosfataze u zemljištu iz zone korena bokvice bila je od 1,3 (na mestu Gradski park) do 3,8 puta veća (na mestu Slatina) u odnosu na aktivnost kisele fosfataze u zemljištu iz zone korena maslačka. Aktivnost alkalne fosfataze, u većini uzoraka, bila je veća u zemljištu iz zone korena bokvice. Na mestu uzorkovanja Gradski park aktivnost alkalne fosfataze u zemljištu bila je i do 1,4 puta veća u odnosu na aktivnost

u zemljištu iz zone korena maslačka. Sa druge strane, aktivnost alkalne fosfataze u zemljištu iz zone korena maslačka bila je 2 puta (na mestu Gornjane), odnosno 3,5 puta veća (na mestu Slatina), u odnosu na aktivnost iz zone korena bokvice. Uočene razlike u aktivnostima enzima u zemljištu različitih biljnih vrsta mogu se pripisati razlikama u kvalitetu organske materije u zemljištu, poput sadržaja tanina ili lako razgradivih komponenti. Takođe, razlika u kvantitetu i kvalitetu eksudata korena između biljnih vrsta doprinosi da svaka biljna vrsta poseduje mikrobnu zajednicu sa specifičnim osobinama (Chodak i Niklińska, 2010; Gucwa-Przepióra i sar., 2016).

Prema izračunatim vrednostima ACR ne može se utvrditi jednostavan obrazac smanjenja, odnosno povećanja aktivnosti enzima u zemljištu na ispitivanom području. Aktivnost β -glukozidaze u zemljištu iz zone korena obe biljne vrste bila je stimulirana na mestima uzorkovanja zagađenim usled rudarsko-metaluške proizvodnje, dok je aktivnost arilsulfataze bila inhibirana (osim na mestu Oštrej u zemljištu iz zone korena maslačka). Poredeći aktivnost ispitivanih enzima u zemljištu na pojedinačnim mestima uzorkovanja, neki enzimi su bili inhibirani, dok su drugi bili stimulirani istim nivoom zagađenja zemljišta, što ukazuje da i druge osobine zemljišta, kao i sama priroda enzima, osim sadržaja elemenata, značajno utiču na aktivnost enzima. Ovo se naročito zapaža za mesto uzorkovanja Oštrej u ruralnoj zoni za koje su zabeležene najveće stimulacije aktivnosti ureaze i alkalne fosfataze u zemljištu obe biljne vrste. Mesto uzorkovanja Oštrej bilo je okarakterisano najvišim sadržajem OM i gline za koje je pokazano da imaju pozitivan uticaj na aktivnost enzima (Antunes i sar., 2011; Gucwa-Przepióra i sar., 2016). Takođe, na ovom mestu je sadržaj Ni u zemljištu bio najviši, pri čemu ureaza sadrži Ni (Mazzei i sar., 2016).

Na osnovu izračunatih vrednosti ACR za zemljište iz zone korena bokvice, arilsulfataza se pokazala kao osetljiv indikator zagađenja zemljišta. Ovi rezultati su u saglasnosti sa studijom Xian i saradnika (2015) u kojoj su dobijene vrednosti ACR ukazale da je arilsulfataza osetljivi indikator zagađenja zemljišta Pb. Slično, Gucwa-Przepióra i saradnici (2016) uočili su negativne vrednosti ACR za ureazu, kiselu i alkalnu fosfatazu, čime se ističe značaj upotrebe ACR u studijama koje se bave ispitivanjem aktivnosti enzima u zemljištu.



Slika 19. Spirmanovi koeficijenti korelacija između aktivnosti enzima, fizičko-hemijskih osobina zemljišta i sadržaja elemenata u rizosferi *T. officinale*

(plava boja – pozitivne korelacije, crvena – negativne korelacije; veličina kruga proporcionalna je korelacionom koeficijentu; * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$; Glu: β -glukozidaza; Ure: ureaza; Arl: arilsulfataza; AcP: kiselna fosfataza; AIP: alkalna fosfataza; H₂O: aktivna kiselost zemljišta; KCl: potencijalna kiselost zemljišta; OM: sadržaj organske materije)

6.5.1. Analiza korelacija između sadržaja elemenata i fizičko-hemijskih osobina zemljišta

Sa slike 18. se može videti da je sadržaj Ni u zemljištu iz zone korena bokvice bio u pozitivnoj korelaciji sa aktivnom kiselošću zemljišta ($r=1,000$; $p < 0,001$). Statistički značajne pozitivne korelacije nađene su između sadržaja Co i sadržaja OM u zemljištu ($r=0,975$; $p < 0,01$). Uzimajući u obzir korelacije između sadržaja elemenata i mehaničkih frakcija zemljišta, statistički značajne pozitivne korelacije nađene su između sadržaja Al i sadržaja gline ($r=1,000$; $p < 0,001$), Al i sadržaja praha ($r=0,900$; $p < 0,05$), kao i Mn i sadržaja praha ($r=0,900$; $p < 0,05$). Statistički značajne negativne korelacije nađene između sadržaja Al i sadržaja peska ($r=-0,900$; $p < 0,05$), kao i sadržaja Mn i sadržaja peska ($r=-0,900$; $p < 0,05$).

Statistički značajne pozitivne korelacije ($r=0,900$; $p < 0,05$) nađene između sledećih parova elemenata u zemljištu iz zone korena bokvice: Cu–Co, Cu–Pb, Fe–Pb i Pb–Zn.

Sa slike 19. može se uočiti da je sadržaj Cu, Fe, Pb i Zn u zemljištu iz zone korena maslačka bio u statistički značajnoj negativnoj korelaciji sa aktivnom kiselošću zemljišta ($r=-0,900$; $p < 0,05$), dok je sadržaj Cr bio u statistički značajnoj pozitivnoj korelaciji sa potencijalnom kiselošću

zemljišta ($r=0,900$; $p<0,05$). Aktivna kiselost zemljišta se povećavala sa udaljenošću od glavnog izvora zagađenja, što se može pripisati emisiji SO_2 kao i depoziciji sulfata u blizini topionice bakra.

Sadržaj Al ($r=1,000$; $p<0,001$), Co, Mn i Ni ($r=0,900$; $p<0,05$) u zemljištu iz zone korena maslačka bio je u značajnoj pozitivnoj korelaciji sa sadržajem OM u zemljištu. Osim toga, sadržaj Al u zemljištu bio je u značajnoj negativnoj korelaciji sa sadržajem peska u zemljištu ($r=-0,900$; $p<0,05$). Sadržaj OM u zemljištu bio je u značajnoj pozitivnoj korelaciji sa sadržajem vlage ($r=0,900$; $p<0,05$), dok je bio u negativnoj korelaciji sa sadržajem peska ($r=-0,900$; $p<0,05$).

Uzimajući u obzir sadržaj elemenata u zemljištu iz zone korena maslačka, statistički značajne pozitivne korelacije ($r=1,000$; $p<0,001$) dobijene su između: Cu–Fe, Cu–Pb, Cu–Zn, Fe–Pb, Fe–Zn, Mn–Ni i Pb–Zn, kao i: Al–Co, Al–Mn i Al–Ni ($r=0,900$; $p<0,05$).

Statistički značajne pozitivne korelacije između sadržaja Ni i aktivne kiselosti zemljišta iz zone korena bokvice, kao i sadržaja Cr i potencijalne kiselosti zemljišta iz zone korena maslačka se prema [Pattnaik i Equeenuddin \(2016\)](#) mogu objasniti koprecipitacijom elemenata zajedno sa formiranjem Fe-oksihidroksida na kojima elementi mogu naknadno da se adsorbuju. Takođe, [Pobi i saradnici \(2019\)](#) ukazuju na slabu mobilnost elemenata u alkalnoj sredini i favorizovanje procesa adsorpcije i precipitacije u zemljištu. Međutim, drugi autori ([Zhang i sar., 2010](#); [Martínez-Toledo i sar., 2017](#)) ukazuju da visoke koncentracije elemenata, naročito metala mogu dovesti do povećanja kiselosti zemljišta, ističući negativne korelacije između sadržaja metala i pH vrednosti zemljišta, što je u saglasnosti sa korelacijama između sadržaja elemenata i pH vrednosti zemljišta iz zone korena maslačka.

Statistički značajne pozitivne korelacije između sadržaja elemenata i sadržaja OM u zemljištu iz zone korena ispitivanih biljnih vrsta bile su u suprotnosti sa rezultatima studije [Martínez-Toledo i saradnika \(2017\)](#), koji su istakli da na stopu mineralizacije OM u zemljištu utiču visoke koncentracije metala.

Značajna pozitivna korelacija nađena između sadržaja vlage i OM u zemljištu iz zone korena maslačka mogu se prema [Niemeyer i saradnici \(2012\)](#) objasniti time da organska materija povećava kapacitet zemljišta za zadržavanje vode i kompleksacije sa elementima.

Statistički značajne pozitivne korelacije između sadržaja elemenata i sadržaja gline u zemljištu iz zone korena ispitivanih biljnih vrsta bili su suprotni rezultatima studije [Martínez-Toledo i saradnika \(2017\)](#). Takođe, statistički značajne negativne korelacije između sadržaja elemenata i sadržaja peska bile su u suprotnosti sa studijom [Dung i saradnika \(2013\)](#) u kojoj je istaknuto da elementi imaju jak afinitet za frakciju gline u zemljištu, pri čemu zemljišta sa većim sadržajem peska imaju niži sadržaj elemenata.

Visoke vrednosti Spirmanovih koeficijenata korelacije između sadržaja Cu, Pb i Zn u zemljištu na ispitivanom području Bora i okoline mogu se pripisati glavnom izvoru zagađenja. Koncentracije ovih elemenata u zemljištu iz zone korena obe biljne vrste su bile najviše u urbano-industrijskoj zoni koja se nalazi u neposrednoj blizini topionice bakra, dok su najniže koncentracije određene u zemljištu sa kontrolnog mesta. Takođe, sadržaj Cu, Pb i Zn u zemljištu koji je prelazio definisanisane GV i RV („Sl. Glasnik RS”, br. 30/18) uz visoke izračunate vrednosti CF i EF za Cu, Pb i Zn ukazuju na značajan uticaj rudarsko-metalurških aktivnosti na sadržaj ovih elemenata u zemljištu. Sa druge strane, dobijene su visoke vrednosti Spirmanovih koeficijenata korelacije između sadržaja Al, Co, Fe, Mn i Ni, čije je poreklo uglavnom prirodno i uticaj antropogenih aktivnosti na njihov sadržaj u zemljištu je u manjoj meri izražen.

Sadržaj Cr u zemljištu iz zone korena ispitivanih biljnih vrsta bio je u negativnoj korelaciji (mada ne statistički značajnoj, $p>0,05$) sa sadržajem svih ostalih elemenata (osim Ni), što ukazuje na to da je poreklo ovog elementa u zemljištu prirodno, za razliku od elemenata na čiju su koncentraciju uticaj imale i rudarsko-metalurške aktivnosti. Na prirodno poreklo Cr u ispitivanom području ukazala je i koncentracija ovog elementa u zemljištu koja je bila najviša na kontrolnom mestu, kao i izračunate vrednosti EF. Istraživanje [Koz i saradnika \(2012\)](#) obavljeno u okolini rudnika bakra pokazalo je da je sadržaj Cr bio veći u kontrolnoj oblasti ispitivanja u odnosu na

zagađenu oblast, što prema autorima može ukazati na postojanje povećanih prirodnih rezervi Cr u zemljištu.

6.5.2. Analiza korelacija između fizičko-hemijskih osobina zemljišta i aktivnosti enzima u zemljištu

Među ispitivanim fizičko-hemijskim osobinama i aktivnostima enzima u zemljištu, statistički značajne korelacije nađene su između aktivne kiselosti i aktivnosti kisele i alkalne fosfataze u zemljištu iz zone korena bokvice (slika 18.). Statistički značajna negativna korelacija nađena je između aktivnosti kisele fosfataze i pH ($r=-1,000$; $p<0,001$), dok je pozitivna korelacija nađena između aktivnosti alkalne fosfataze i pH ($r=0,900$; $p<0,05$). Prema vrednostima ACR (tabela 22.), aktivnost kisele fosfataze bila je uvećana 172,48%, dok je aktivnost alkalne fosfataze bila inhibirana 16,84% u zemljištu sa mesta Slatina koje je bilo okarakterisano najnižom pH vrednošću (tabela 16.). Na mestu Oštrej za koje je zabeležena najviša pH vrednost, situacija je bila obrnuta, aktivnost alkalne fosfataze je bila uvećana 452,16% u odnosu na kontrolno mesto, dok je za to mesto zabeležena najveća inhibicija aktivnosti kisele fosfataze od 36,02%. Osim toga, statistički značajna negativna korelacija nađena je između aktivnosti ova dva enzima u zemljištu ($r=-0,900$; $p<0,05$), što je u saglasnosti sa istraživanjima koje ukazuju na to da je kisela fosfataza predominantna u kiselim zemljištima, a alkalna fosfataza u alkalnim zemljištima (Luo i sar., 2017). Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa rezultatima istraživanja koja ističu značajan uticaj pH vrednosti na aktivnost kisele i alkalne fosfataze u zemljištu (Li i sar., 2009; Angelovičová i sar., 2014; Jin i sar., 2015; Pattnaik i Equeenuddin, 2016; Hansda i sar., 2017).

Sa slike 19. može se uočiti da su statistički značajne negativne korelacije nađene samo između aktivne kiselosti i aktivnosti β -glukozidaze u zemljištu iz zone korena maslačka ($r=-0,900$, $p<0,05$), što je u saglasnosti sa literaturnim podacima (Pattnaik i Equeenuddin, 2016; Martínez-Toledo i sar., 2017). Nasuprot ovome, u studiji Li i saradnika (2009) koja je određivala aktivnost β -glukozidaze u poljoprivrednom zemljištu zagađenom kiselim rudničkim vodama nije nađen značajan uticaj pH vrednosti na aktivnost β -glukozidaze u zemljištu.

Analiza korelacija između fizičko-hemijskih osobina i aktivnosti enzima u zemljištu iz zone korena dveju biljnih vrsta na ispitivanom području Bora i okoline pokazala je značajan uticaj kiselosti zemljišta na aktivnost pojedinih enzima u zemljištu.

Izmene u aktivnostima enzima pod uticajem pH vrednosti zemljišta mogu se objasniti jonizacijom ili protonizacijom kiselih ili baznih grupa u aktivnom centru enzima, kao i izmenama u koncentraciji inhibitora, aktivatora ili supstrata u zemljištu (Wang i sar., 2006).

Odsustvo korelacija između aktivnosti enzima u zemljištu i fizičko-hemijskih osobina poput sadržaja organske materije i gline, bilo je u suprotnosti sa literaturnim podacima (Kızılkaya i sar., 2004; Lee i sar., 2009; Fang i sar., 2017) koji ukazuju da su sadržaj organske materije i gline značajni faktori koji utiču na aktivnost enzima. Sa druge strane, potrebno je istaknuti indirektne efekte organske materije na aktivnost enzima, obzirom na uticaj OM na transformaciju elemenata u biološki neaktivne forme (Antunes i sar., 2011; Gucwa-Przepióra i sar., 2016).

Odsustvo korelacija između aktivnosti enzima u zemljištu i sadržaja vlage bilo je u suprotnosti sa rezultatima studije Weintraub i saradnika (2013), što je verovatno posledica visokih koncentracija elemenata u zemljištu čiji uticaj preovlađuje. Alvarenga i saradnici (2013) ukazuju da se niske aktivnosti enzima u zemljištu uzorkovanom u okolini rudnika sulfidnih ruda mogu pripisati specifičnim klimatskim uslovima koji su uticali na smanjenje sadržaja vlage u zemljištu. Sa druge strane, rezultati studije Pereira i saradnici (2006) pokazuju da sadržaj vlage nije značajan faktor koji utiče na aktivnost enzima u zemljištu.

6.5.3. Analiza korelacija između sadržaja elemenata i aktivnosti enzima u zemljištu

Sa slike 18. može se uočiti da je među ispitivanim aktivnostima enzima, aktivnost arilsulfataze u zemljištu iz zone korena bokvice bila najosetljivija na sadržaj ispitivanih elemenata. Statistički značajne negativne korelacije nađene su između aktivnosti arilsulfataze u zemljištu i sadržaja Cu ($r=-0,900$; $p<0,05$), Fe ($r=-0,900$; $p<0,05$), Pb ($r=-1,000$; $p<0,001$) i Zn ($r=-0,900$; $p<0,05$). Takođe, može se uočiti povećanje aktivnosti arilsulfataze u zemljištu sa povećanjem udaljenosti od glavnog izvora zagađenja (slika 16.c). Statistički značajne negativne korelacije, zajedno sa izračunatim negativnim vrednostima ACR (tabela 22.) ukazuju da aktivnost arilsulfataze u zemljištu može da se koristi kao indikator zagađenja.

Statistički značajna negativna korelacija određena između aktivnosti kisele fosfataze u zemljištu i sadržaja Ni ($r=-1,000$; $p<0,001$) bila je u saglasnosti sa literaturnim podacima (Chen i sar., 2005; Li i sar., 2009; Zhang i sar., 2010; Antunes i sar., 2011; Niemeyer i sar., 2012; Pattnaik i Equeenuddin, 2016) koji ističu negativan uticaj visokih koncentracija elemenata u zemljištu na aktivnost kisele fosfataze. Sa druge strane, prema istraživanju Gucwa-Przepióra i saradnika (2016), aktivnost kisele fosfataze u zemljištu bila je stimulirana u zemljištu zagađenom sa Cu, Fe, Mn, Pb i Zn poreklom iz rudničkih aktivnosti i topljenja rude, dok su Yang i saradnici (2016) našli značajnu pozitivnu korelaciju između aktivnosti kisele fosfataze u zemljištu i sadržaja Zn i Pb. Aktivnost kisele fosfataze u zemljištu je bila inhibirana na pojedinim mestima uzorkovanja pod uticajem zagađenja poreklom iz rudarsko-metalurških procesa (tabela 22.). Međutim, prema izračunatim vrednostima ACR, aktivnost kisele fosfataze u zemljištu nije bila konzistentno inhibirana na zagađenim mestima na ispitivanom području Bora i okoline.

Aktivnost β -glukozidaze u zemljištu bila je u statistički značajnoj pozitivnoj korelaciji sa sadržajem Pb ($r=0,900$; $p<0,05$). Pozitivan uticaj, mada ne statistički značajan, je uočen između aktivnosti β -glukozidaze u zemljištu i sadržaja Cu, Fe i Zn. Takođe, može se uočiti smanjenje aktivnosti β -glukozidaze u zemljištu sa povećanjem udaljenosti od glavnog izvora zagađenja (slika 16.a). Aktivnost β -glukozidaze u zemljištu je bila uglavnom stimulirana na mestima pod uticajem zagađenja iz rudarsko-metalurškog kompleksa (tabela 22.), naročito u zemljištu na mestu Gradski park iz urbano-industrijske zone koje je bilo najzagađenije usled neposredne blizine topionici.

Pozitivne korelacije su takođe nađene između aktivnosti ureaze u zemljištu i sadržaja Mn ($r=0,900$; $p<0,05$), kao i između aktivnosti alkalne fosfataze u zemljištu i sadržaja Ni ($r=0,900$; $p<0,05$), što je u saglasnosti sa rezultatima sličnih studija (Li i sar., 2009; Jin i sar., 2015; Gucwa-Przepióra i sar., 2016). Sa druge strane, smanjenje aktivnosti ureaze i alkalne fosfataze uočeno je u zemljištima zagađenim usled industrijskih procesa (Chen i sar., 2005; Mikanova, 2006; Wang i sar., 2007; Lee i sar., 2009; Zhang i sar., 2010; Ge i Zhang, 2011; Angelovičová i sar., 2014; Hu i sar., 2014; Pająk i sar., 2016; Pattnaik i Equeenuddin, 2016; Fang i sar., 2017; Hansda i sar., 2017; Martínez-Toledo i sar., 2017; Wahsha i sar., 2017). Antunes i saradnici (2011) našli su negativnu korelaciju između aktivnosti ureaze u zemljištu i sadržaja Co i Cu, dok su pozitivne korelacije našli između aktivnosti ureaze u zemljištu i sadržaja Mn i Zn. Kızılkaya i saradnici (2004) ukazuju da glina u zemljištu može da zadrži i zaštiti hidrolaze, naročito ureazu. Među aktivnostima ispitivanih enzima u zemljištu, najviša pozitivna korelacija (iako ne statistički značajna) uočena je između aktivnosti ureaze u zemljištu i sadržaja gline i OM. Najviša stimulacija aktivnosti ureaze u zemljištu uočena je na mestima Oštrej i Slatina (tabela 22.). Mesto uzorkovanja Oštrej bilo je okarakterisano najvišim sadržajem Ni, pri čemu ureaza sadrži Ni (Mazzei i sar., 2016). Sa druge strane, mesto uzorkovanja Slatina okarakterisano je najvišim sadržajem OM i gline, pri čemu, prema Pająk i saradnicima (2016), visok sadržaj OM i gline doprinosi višim aktivnostima enzima u zemljištu.

Statistički značajne pozitivne korelacije ($r=1,000$; $p<0,001$) nađene su između aktivnosti β -glukozidaze u zemljištu iz zone korena maslačka i sadržaja Cu, Fe, Pb i Zn (slika 19.). Aktivnost β -glukozidaze u zemljištu bila je u pozitivnoj korelaciji, mada bez statističke značajnosti ($p>0,05$), sa sadržajem Al, Co, Mn i Ni, dok je jedino Cr bio u negativnoj korelaciji sa aktivnošću β -glukozidaze u zemljištu ($p>0,05$). Koncentracija Cr bila je najviša na kontrolnom mestu i bila je u

negativnoj korelaciji sa sadržajem ostalih elemenata ($p > 0,05$), usled prirodno visokih koncentracija ovog elementa u zemljištu.

Veća aktivnost β -glukozidaze u zemljištu na mestima u blizini izvora zagađenja u odnosu na kontrolno mesto (slika 17.a), kao i pozitivne vrednosti ACR na svim mestima uzorkovanja pod uticajem zagađenja (tabela 23.), ukazuju na stimulaciju aktivnosti pri čemu je maksimalna vrednost ACR bila izračunata za mesto Gradski park u neposrednoj blizini topionice.

Statistički značajne pozitivne korelacije ($r = 0,900$; $p < 0,05$) između aktivnosti ureaze i arilsulfataze (slika 19.), kao i aktivnosti ureaze i alkalne fosfataze u zemljištu iz zone korena maslačka, uz izračunate vrednosti ACR (tabela 23.), ukazuju na sličan obrazac povećanja, odnosno smanjenja aktivnosti navedenih enzima na ispitivanom području.

Na osnovu analize korelacije između sadržaja elemenata u zemljištu i aktivnosti enzima u rizosferi obe biljne vrste može se uočiti inhibicija kao i stimulacija, dok pojedini elementi nisu imali značajan uticaj na aktivnost enzima u zemljištu.

Aktivnost arilsulfataze u zemljištu iz zone korena bokvice se pokazala kao najosetljivija na zagađenje zemljišta. Negativan uticaj elemenata na aktivnost arilsulfataze u zemljištu iz zone korena maslačka takođe je uočen, mada nije bio podržan statistički značajnim korelacijama ($p > 0,05$). Metali inhibiraju aktivnost enzima putem različitih direktnih i indirektnih mehanizama, koji nisu međusobno isključivi (Li i sar., 2009; Antunes i sar., 2011; Hu i sar., 2014; Hansda i sar., 2017). U nekim studijama istaknuto je da je aktivnost arilsulfataze u zemljištu osetljiva na zagađenje poreklom iz industrijskih procesa (Mikanova, 2006; Antunes i sar., 2011; Wahsha i sar., 2017). Klumpp i saradnici (2003) pokazali su da je, u poređenju lokalnim referentnim mestom, aktivnost arilsulfataze u zemljištu smanjena za 85–90% u zagađenom zemljištu u okolini topionice bakra. Prema istraživanju Martínez-Toledo i saradnika (2017) aktivnost arilsulfataze u zemljištu bila je inhibirana za 95,2% u zemljištu zagađenom Cu, Pb i Zn u oblasti oko rudnika Hg i Sb. Rezultati dobijeni u ovoj doktorskoj disertaciji koji ističu da je aktivnost arilsulfataze osetljiv indikator zagađenja zemljišta značajno doprinose dosadašnjim naporima u određivanju glavnih faktora koji utiču na aktivnost ovog enzima. Studija Chen i saradnika (2019), izvršena na regionalnom nivou, istakla je pH vrednost i granulometrijski sastav zemljišta kao direktne faktore koji utiču na aktivnost arilsulfataze u zemljištu.

Pozitivan uticaj ispitivanih elemenata na aktivnost β -glukozidaze u zemljištu može se objasniti činjenicom da mikroorganizmi zahtevaju više energije i C kako bi preživeli stresne uslove poput visokih koncentracija elemenata u zemljištu (Mikanova, 2006; Zhang i sar., 2010). Visoka aktivnost β -glukozidaze u zemljištu sa mesta u okolini izvora zagađenja bila je u suprotnosti sa rezultatima prethodnih istraživanja izvršenih u oblastima sa sličnim izvorima zagađenja (Li i sar., 2009; Martínez-Toledo i sar., 2017; Wahsha i sar., 2017). Ipak, studija Pattnaik i Equeenuddin (2016) ukazala je na negativni uticaj sadržaja Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni i Zn na aktivnost β -glukozidaze u zemljištu u okolini rudnika hromita, dok je pokazano da niske koncentracije Pb u zemljištu pospešuju aktivnost ovog enzima.

Uzimajući u obzir osetljivost aktivnosti enzima u zemljištu, ispitivani elementi su ispoljili heterogene efekte, pri čemu su aktivnosti nekih enzima u zemljištu inhibirane (aktivnost arilsulfataze i kisele fosfataze u zemljištu iz zone korena bokvice), dok su aktivnosti drugih stimulisane (aktivnost β -glukozidaze u zemljištu iz zone korena obe biljne vrste; aktivnost ureaze i alkalne fosfataze u zemljištu iz zone korena bokvice). Stimulacija aktivnosti enzima u zemljištu može se pripisati adaptaciji i/ili selekciji specifičnih populacija mikroorganizama koje su otporne na prisustvo visokih koncentracija elemenata u zemljištu u uslovima dugogodišnjeg zagađenja (Li i sar., 2009; Niemeyer i sar., 2012). Kako pojedini autori (Weintraub i sar., 2013; Rosinger i sar., 2019) ističu, enzimi uključeni u proces kruženja N i P u zemljištu stimulisani su u uslovima niskih koncentracija ovih nutrijenata. Aktivnost enzima uključenih u proces kruženja C stimulisana je u zemljištima koja obiluju svim nutrijentima, kao i visokim koncentracijama njihovih supstrata i krajnjih produkata degradacije. Prema Pereira i saradnicima (2006), na povećanje aktivnosti kisele fosfataze u zemljištu osim nedostatka P u zemljištu, može da utiče i nizak sadržaj OM.

Istovremeno smanjenje i aktivacija aktivnosti različitih enzima (koju su ispoljili Pb i Ni) uočeno u zemljištu iz zone korena bokvice, podržano je statistički značajnim negativnim korelacijama ($r=-0,900$; $p<0,05$) između aktivnosti β -glukozidaze i arilsulfataze, kao i između aktivnosti kisele i alkalne fosfataze. Uticaji metala na aktivnost enzima su složeni, u smislu uticaja jednog metala na aktivnost različitih enzima u zemljištu, kao i uticaja različitih metala na aktivnost istog enzima, na šta ukazuju literaturni podaci (Li i sar., 2009; Zhang i sar., 2010; Antunes i sar., 2011; Hu i sar., 2014; Pattnaik i Equeenuddin, 2016; Yang i sar., 2016).

Odsustvo značajnih korelacija između sadržaja elemenata (Al, Co i Cr u zemljištu iz zone korena bokvice, kao i Al, Co, Cr, Mn i Ni u zemljištu iz zone korena maslačka) i aktivnosti enzima u zemljištu je takođe uočeno. Dobijeni rezultati mogu se pripisati niskoj toksičnosti ili niskoj koncentraciji elementa u zemljištu, zatim različitim izvorima enzima u zemljištu, ili uticaju pH vrednosti zemljišta i sadržaja OM na smanjenje toksičnosti elemenata. Odsustvo značajnih korelacija može dodatno ukazati da su enzimi u zemljištu neosetljivi na prisustvo zagađujućih supstanci usled specifičnih uslova u zemljištu, poput dugogodišnjeg zagađenja zemljišta (Zhang i sar., 2006; Ge i Zhang, 2011; Hu i sar., 2014).

6.6. Sadržaj Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn u biljnom materijalu

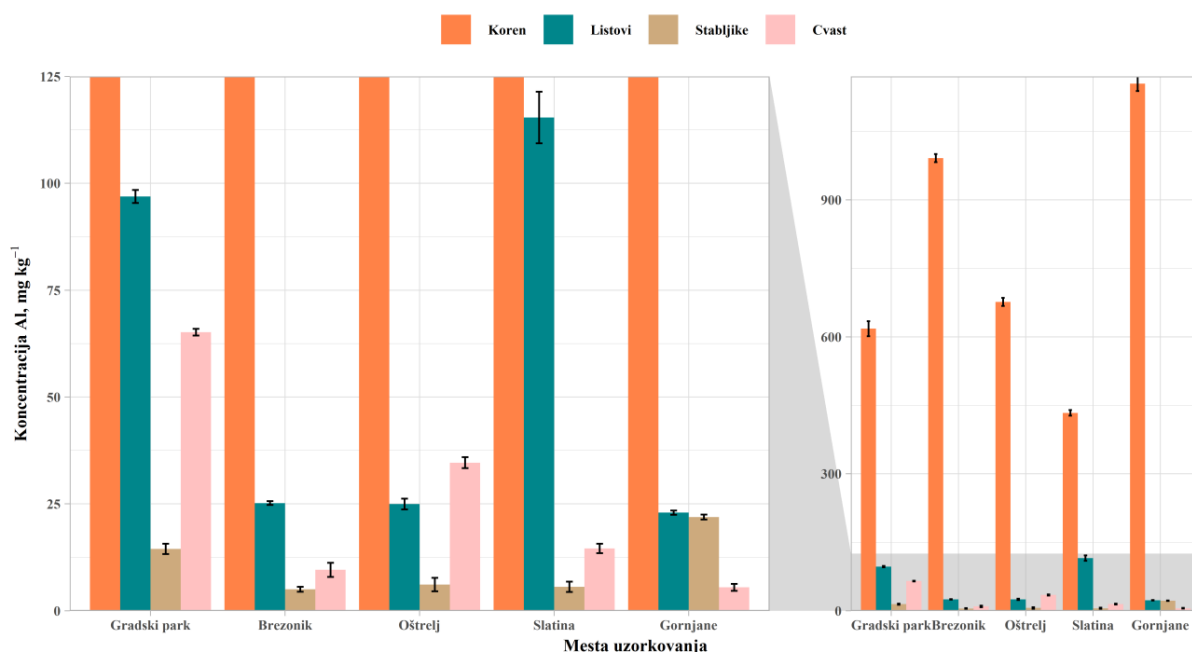
U ovom poglavlju prikazani su sadržaji Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn u biljnom materijalu *P. lanceolata* i *T. officinale* (korenu, listovima, stabljikama i cvasti) uzorkovanom na ispitivanom području Bora i okoline. Upoređivane su koncentracije pojedinačnih elemenata između različitih delova iste biljne vrste, kao i između istog dela biljke uzorkovanog na različitim mestima uzorkovanja. Osim toga, detektovane koncentracije elemenata u biljnom materijalu su upoređivane sa normalnim i toksičnim koncentracijama (tabela 1.), kao i sa odgovarajućim literaturnim podacima iz istraživanja izvršenih u oblastima sa sličnim izvorima zagađenja (tabele 4. i 6.).

Takođe je izračunat faktor obogaćenja (EF) prema izrazu (7) datom u poglavlju 5.10. radi određivanja uticaja rudarsko-metalurške proizvodnje bakra na sadržaj elemenata u biljnom materijalu. Sadržaj elemenata u biljnom materijalu bokvice i maslačka uzorkovanom na mestima sa različitim nivoom zagađenja u odnosu na odgovarajući sadržaj sa kontrolnog mesta, kao i faktor obogaćenja biljnog materijala iskorišćeni su radi utvrđivanja mogućnosti primene u biomonitoringu. Ova analiza upotpunjena je izračunatim Spirmanovim koeficijentima korelacija između sadržaja elemenata u biljnom materijalu.

6.6.1. Sadržaj Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn u biljnom materijalu *P. lanceolata*

Sadržaj elemenata u biljnom materijalu bokvice (korenu, listovima, stabljikama i cvasti) prikazan je na slikama 20–27. Sadržaj Co u biljnom materijalu bokvice bio je ispod donje granice kvantifikacije te nije prikazan.

Sadržaj Al u delovima bokvice prikazan je na slici 20. Među ispitivanim delovima bokvice, najveća koncentracija Al detektovana je u korenu sa svih mesta uzorkovanja. Među nadzemnim delovima bokvice, najviši sadržaj Al zabeležen je u listovima, osim na mestu Oštrej gde je najviša koncentracija uočena u cvasti. Stabljike bokvice bile su okarakterisane najnižim sadržajem Al, osim na mestu Gornjane. Koncentracija Al u biljnom materijalu bokvice (osim u korenu) bila je u opsegu normalnih vrednosti (tabela 1.).

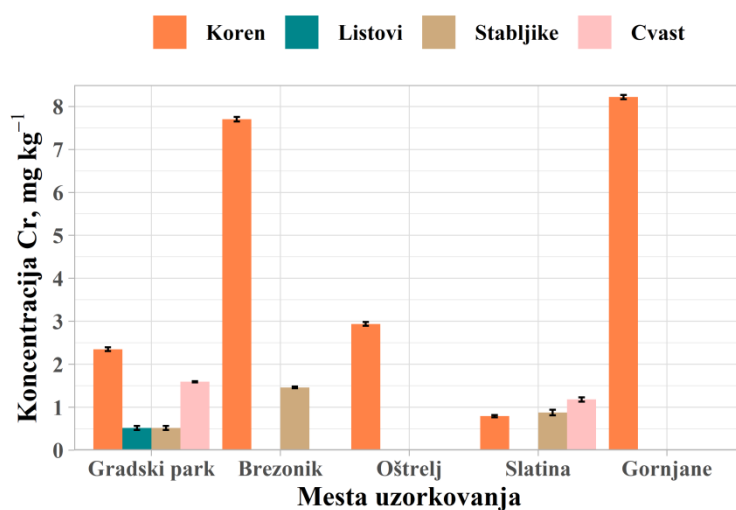


Slika 20. Koncentracija Al u biljnom materijalu *P. lanceolata* na ispitivanom području

Uzorci listova i cvasti sa mesta Gornjane sadržali su najniže koncentracije Al u odnosu na koncentracije Al u istim uzorcima sa ostalih mesta. Uzorci korena sa mesta Slatina, kao i stabljika sa mesta Brezonik imali su najmanji sadržaj Al u odnosu na iste uzorke sa ostalih mesta. Najveći sadržaj Al u korenu i stabljikama uočen je u uzorcima sa kontrolnog mesta. Uzorci listova i cvasti sa mesta Gradski park u urbano-industrijskoj zoni sadržali su najveće koncentracije Al u odnosu na odgovarajuće uzorke sa ostalih mesta.

Prema podacima iz istraživanja [Nadgórska-Socha i saradnika \(2015\)](#), sadržaj Al u korenu *P. lanceolata* iz oblasti pod uticajem rudarskih i metalurških aktivnosti bio je viši u poređenju sa odgovarajućim sadržajem Al sa zagađenih mesta u Boru i okolini. Sadržaj Al u korenu sa kontrolnog mesta Gornjane bio je znatno viši u odnosu na odgovarajući sadržaj iz rada [Nadgórska-Socha i saradnika \(2015\)](#).

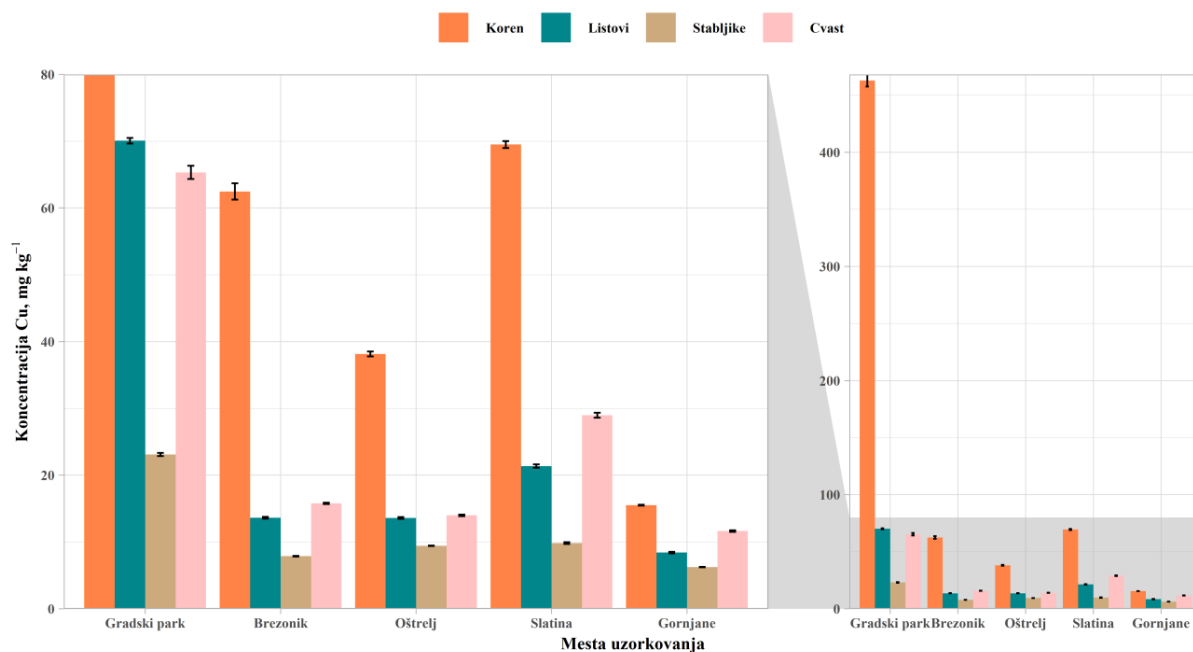
Na slici 21. prikazana je koncentracija Cr u biljnom materijalu bokvice na 5 mesta uzorkovanja. Sadržaj Cr bio je ispod donje granice kvantifikacije u značajnom broju uzoraka biljnog materijala. Među ispitivanim biljnim delovima, najviši sadržaj Cr je bio detektovan u korenu bokvice, na svim mestima uzorkovanja. Jedino je u uzorcima sa mesta Gradski park Cr bio određen u svim uzorcima nadzemnih delova, pri čemu je u cvasti sadržaj Cr bio najviši ne samo u odnosu na ostale nadzemne delove sa ovog mesta, već i u odnosu na uzorke svih nadzemnih delova sa drugih mesta. Najviša koncentracija Cr u korenu uočena je u uzorku sa mesta Gornjane. U listovima bokvice Cr je bio detektovan samo u uzorku sa mesta Gradski park ($0,517 \text{ mg kg}^{-1}$) i ova koncentracija je bila nešto veća od opsega normalnih koncentracija Cr u listovima datih u tabeli 1. Sadržaj Cr u stabljikama bio je najviši u uzorku sa mesta Brezonik.



Slika 21. Koncentracija Cr u biljnom materijalu *P. lanceolata* na ispitivanom području

Koren i nadzemni delovi bokvice sa mesta uzorkovanja iz zona pod uticajem zagađenja na ispitivanom području Bora i okoline bili su okarakterisani nižim sadržajem Cr u odnosu na odgovarajuće delove *P. lanceolata* uzorkovane u okolinama rudnika ([Freitas i sar., 2004](#); [García-Salgado i sar., 2012](#)).

Na slici 22. prikazane su koncentracije Cu u biljnom materijalu bokvice. Poredeći sadržaj Cu među delovima bokvice, u korenu su detektovane najveće koncentracije Cu na svim mestima uzorkovanja. Listovi i cvast bokvice su sadržali veće koncentracije Cu u odnosu na stabljike, na svim mestima uzorkovanja. Sadržaj Cu u listovima bio je u opsegu normalnih koncentracija (tabela 1.), osim u listovima sa mesta Gradski park gde su zabeležene toksične koncentracije. Uzorci biljnog materijala bokvice sa mesta Gradski park iz urbano-industrijske zone bili su okarakterisani najvišim sadržajem Cu, dok su najniže koncentracije Cu određene u uzorcima sa kontrolnog mesta.

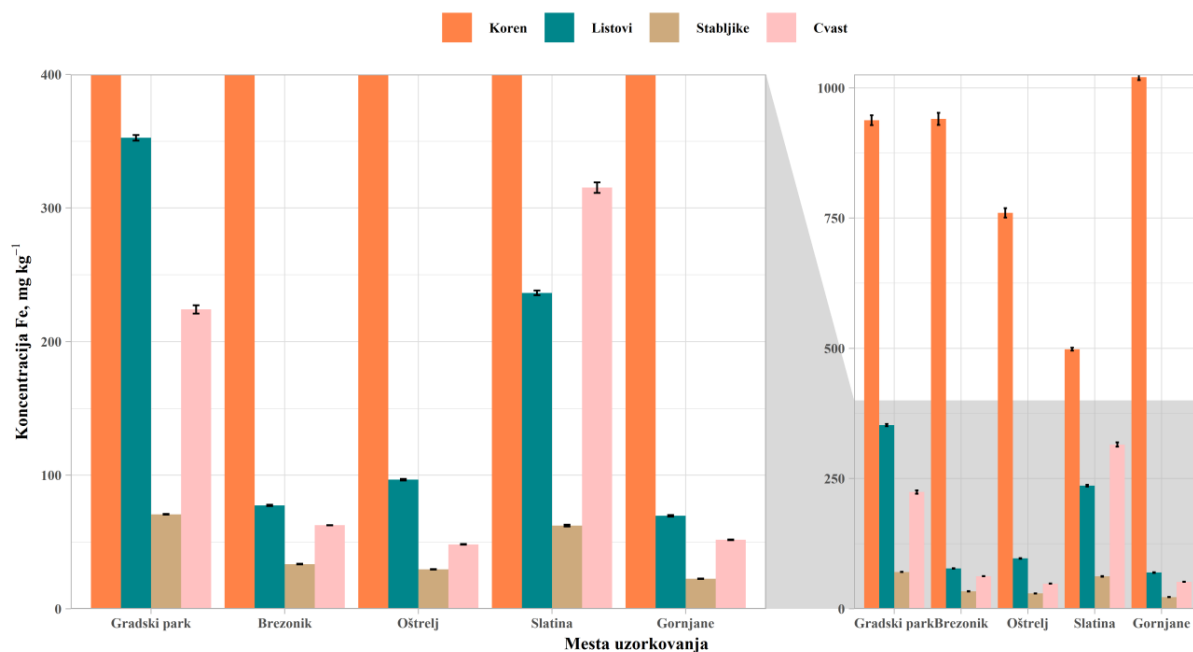


Slika 22. Koncentracija Cu u biljnom materijalu *P. lanceolata* na ispitivanom području

Sadržaj Cu u korenu bokvice ($462,91 \text{ mg kg}^{-1}$) sa mesta Gradski park znatno prevazilazi maksimalne vrednosti zabeležene za koren ove biljne vrste prikazane u literaturi (Freitas i sar., 2004; Massa i sar., 2010; García-Salgado i sar., 2012; Nadgórska-Socha i sar., 2015; Gucwa-Przepióra i sar., 2016; Drava i sar., 2019). Takođe, sadržaj Cu u uzorku listovima sa mesta Gradski park bio je viši u odnosu na odgovarajuće vrednosti date u literaturi (Freitas i sar., 2004; García-Salgado i sar., 2012; Nadgórska-Socha i sar., 2013; Kočevar Glavač i sar., 2017; Nadgórska-Socha i sar., 2017; Drava i sar., 2019). U istraživanju Dimitrova i Yurukova (2005) sadržaj Cu (70 mg kg^{-1}) u listovima bokvice iz okoline topionice Pb i Zn bio je približan sadržaju Cu u listovima bokvice na mestu Gradski park ($70,08 \text{ mg kg}^{-1}$) u neposrednoj blizini topionice bakra u Boru.

Koncentracija Cu u korenu i nadzemnim delovima bokvice uzorkovanim na kontrolnom mestu Gornjane bila je niža u odnosu na vrednosti detektovane za nezagađena područja u istraživanjima Gucwa-Przepióra i saradnika (2016) i Drava i saradnika (2019). Sadržaj Cu u korenu bokvice sa kontrolnog mesta Gornjane bio je viši u odnosu na sadržaj u korenu sa nezagađenog područja u radu Nadgórska-Socha i saradnika (2015). Nivoi Cu u nadzemnim delovima na mestu Gornjane bili su viši u odnosu na odgovarajuće literaturne podatke (Nadgórska-Socha i sar., 2013; 2017), dok je sadržaj Cu u listovima bio niži u odnosu na odgovarajući sadržaj prikazan u radu Dimitrova i Yurukova (2005).

Sadržaj Fe u delovima bokvice prikazan je na slici 23. Među ispitivanim biljnim delovima, u korenu su određene najveće koncentracije Fe na svim mestima uzorkovanja. Među ispitivanim nadzemnim delovima, najveća koncentracija Fe detektovana je u listovima (osim u uzorku sa mesta Slatina), dok su stabljike bile okarakterisane najnižim sadržajem Fe. Sadržaj Fe u listovima bokvice sa mesta Gradski park i Slatina bio je u opsegu normalnih koncentracija, dok je na ostalim mestima sadržaj Fe bio niži u odnosu na opseg normalnih koncentracija, ali nije bio u granicama deficitarnih vrednosti (tabela 1.). Maksimalna koncentracija Fe u korenu uočena je u uzorku sa mesta Gornjane, dok su u uzorcima nadzemnih delova sa mesta Gradski park detektovane najveće koncentracije Fe, osim u cvasti za koju je maksimalna koncentracija određena u uzorku sa mesta Slatina. U uzorcima nadzemnih delova bokvice sa mesta iz kontrolne zone detektovane su najniže koncentracije Fe, dok je najniži sadržaj Fe u korenu bio u uzorku sa mesta Slatina.



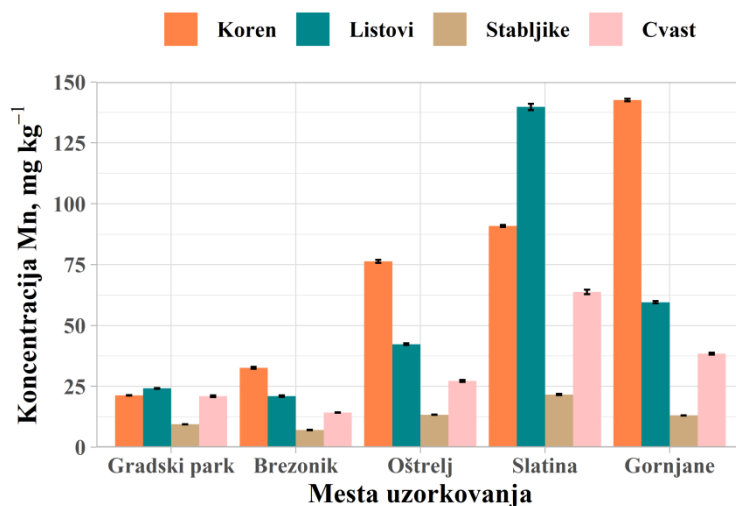
Slika 23. Koncentracija Fe u bilnom materijalu *P. lanceolata* na ispitivanom području

Iako je sadržaj Fe u korenu i nadzemnim delovima bokvice na ispitivanom području bio izrazito visok, detektovane koncentracije u uzorcima iz zagađenih zona bile su niže u odnosu na odgovarajuće literaturne podatke (Freitas i sar., 2004; Massa i sar., 2010; Nadgórska-Socha i sar., 2013; 2015; Gucwa-Przepióra i sar., 2016; Nadgórska-Socha i sar., 2017; Drava i sar., 2019; Skrynetska i sar., 2019). Sadržaj Fe u listovima bokvice bio je viši u odnosu na odgovarajući sadržaj u istraživanju Skrynetska i saradnika (2018). U korenu bokvice sa kontrolnog mesta sadržaj Fe bio je niži (Drava i sar., 2019), odnosno viši u odnosu na odgovarajuće literaturne podatke (Nadgórska-Socha i sar., 2015; Gucwa-Przepióra i sar., 2016). U uzorku listova bokvice sa kontrolnog mesta detektovani sadržaj Fe bio je niži u odnosu na odgovarajuće literaturne podatke (Nadgórska-Socha i sar., 2013; 2017; Skrynetska i sar., 2018; Drava i sar., 2019), odnosno viši u odnosu na podatke iz istraživanja Skrynetska i saradnika (2019).

Sadržaj Mn u zavisnosti od delova bokvice na ispitivanom području dat je na slici 24. Poredeći delove bokvice, najviši sadržaj Mn bio je određen u korenu ili listovima u zavisnosti od mesta uzorkovanja, zatim sledi cvast, a za stabljike su zabeležene najniže vrednosti Mn na svim mestima. Sadržaj Mn u uzorcima listova bokvice bio je u opsegu normalnih koncentracija (tabela 1.), dok je deficitarna koncentracija Mn zabeležena u uzorcima listova bokvice sa mesta Gradski park i Brezonik. Najviša koncentracija Mn određena je u korenu sa mesta Gornjane, dok su nadzemni delovi bokvice sa mesta Slatina bili okarakterisani najvišim sadržajem Mn. U uzorcima nadzemnih delova bokvice sa mesta Brezonik određene su najniže koncentracije Mn u odnosu na odgovarajuće uzorke sa ostalih mesta, dok je najniža koncentracija u korenu uočena na mestu Gradski park.

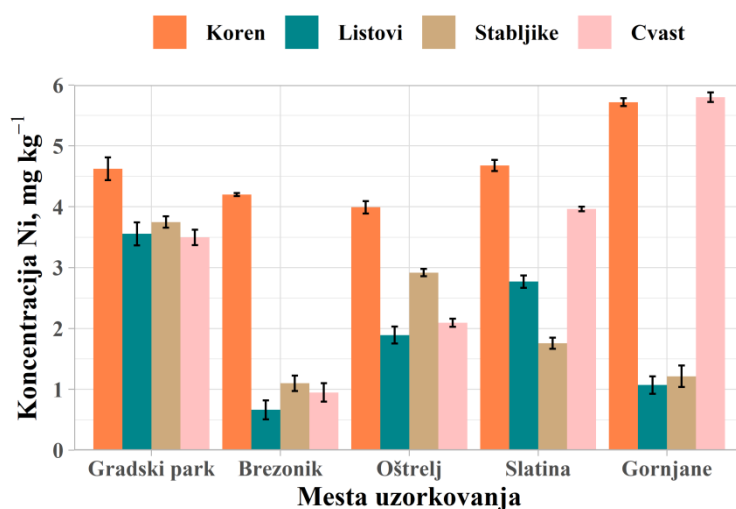
Sadržaj Mn u korenu bokvice iz zona pod uticajem zagađenja u Boru i okolini bio je niži u odnosu na podatke iz sličnih ispitivanja (Massa i sar., 2010; Nadgórska-Socha i sar., 2015; Gucwa-Przepióra i sar., 2016; Drava i sar., 2019), odnosno viši u odnosu na podatke iz istraživanja Freitas i saradnika (2004). Maksimalna koncentracija Mn u nadzemnim delovima bokvice (listovi sa mesta Slatina) sa zagađenih mesta uzorkovanja bila je veća u odnosu na odgovarajuće literaturne podatke (Freitas i sar., 2004; Nadgórska-Socha i sar., 2013; Kočevar Glavač i sar., 2017; Nadgórska-Socha i sar., 2017; Skrynetska i sar., 2018; 2019), dok je u studiji Drava i saradnika (2019) detektovan viši sadržaj Mn u listovima. U korenu bokvice sa mesta Gornjane sadržaj Mn bio je niži u odnosu na rezultate za kontrolno područje iz istraživanja Drava i saradnika (2019), dok je bio viši u poređenju

sa odgovarajućim podacima iz studija Nadgórska-Socha i saradnika (2015) i Gucwa-Przepióra i saradnika (2016). Uzorci nadzemnih delova bokvice (listovi) sa kontrolnog mesta Gornjane bili su okarakterisani višim sadržajem Mn u odnosu na odgovarajuće literaturne podatke (Nadgórska-Socha i sar., 2013; 2017; Skrynetska i sar., 2018; Drava i sar., 2019; Skrynetska i sar., 2019).



Slika 24. Koncentracija Mn u biljnom materijalu *P. lanceolata* na ispitivanom području

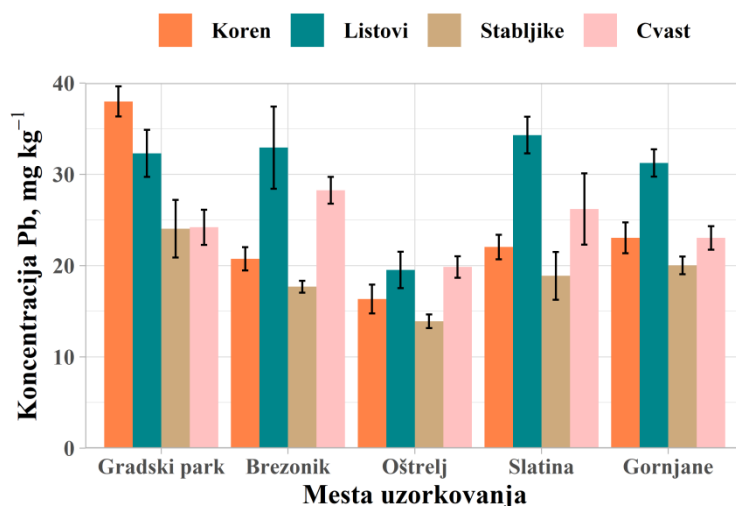
Sadržaj Ni u delovima bokvice na ispitivanom području prikazan je na slici 25. Poredeći sadržaj Ni među delovima bokvice, u korenu su zabeležene najviše vrednosti, osim na mestu Gornjane. Ne može se uočiti pravilnost akumulacije Ni u nadzemnim delovima, jer se Ni akumulirao (posle korena) pretežno u stabljikama i cvasti u zavisnosti od mesta uzorkovanja. Najniži sadržaj Ni među nadzemnim delovima bio je određen u uzorcima listova, osim za mesto Slatina gde je najniži sadržaj zabeležen u stabljikama. Sadržaj Ni u listovima bokvice na ispitivanom području Bora i okoline bio je u opsegu normalnih koncentracija datih u tabeli 1. Mesto uzorkovanja Gornjane (kontrolna zona) bilo je okarakterisano najvišim sadržajem Ni u korenu i cvasti u odnosu na odgovarajuće uzorke sa ostalih mesta, dok je najviši sadržaj Ni u listovima i stabljikama bio određen u uzorcima sa mesta Gradski park iz urbano-industrijske zone. Uzorci nadzemnih delova bokvice sa mesta Brezonik sadržali su najnižu koncentraciju Ni, dok je u korenu sa mesta Oštrej sadržaj Ni bio najniži.



Slika 25. Koncentracija Ni u biljnom materijalu *P. lanceolata* na ispitivanom području

Sadržaj Ni u korenu i listovima bokvice iz zagađenih zona u Boru i okolini bio je niži u odnosu na odgovarajuće literaturne vrednosti (Freitas i sar., 2004; Massa i sar., 2010; Drava i sar., 2019). Sadržaj Ni u korenu i nadzemnim delovima (osim cvasti) bokvice sa kontrolnog mesta bio je niži u odnosu na odgovarajuće podatke iz studije Drava i saradnika (2019).

Koncentracija Pb u delovima bokvice na ispitivanom području prikazana je na slici 26. Prema sadržaju Pb u biljnom materijalu, najveća akumulacija bila je u listovima, osim na mestu Gradski park gde je Pb najviše akumulirano u korenu. Koncentracije Pb u listovima bokvice bile su u opsegu toksičnih (tabela 1.) na svim mestima, osim na mestu Oštrej gde je detektovana koncentracija Pb bila veća od normalne. Koncentracija Pb u biljnom materijalu bokvice na ispitivanom području Bora i okoline uglavnom je opadala prema sledećem redosledu: listovi>cvast>koren>stabljike. Mesto uzorkovanja Gradski park (urbano-industrijska zona) ističe se po najvećim koncentracijama Pb u korenu i stabljikama u odnosu na sadržaj ovog elementa u istim uzorcima sa ostalih mesta uzorkovanja. Najveće koncentracije Pb u listovima određene su u uzorcima sa mesta Slatina, dok su maksimalne koncentracije u cvasti određene u uzorcima sa mesta Brezonik. Mesto uzorkovanja Oštrej bilo je okarakterisano najnižim sadržajem Pb u svim delovima bokvice.

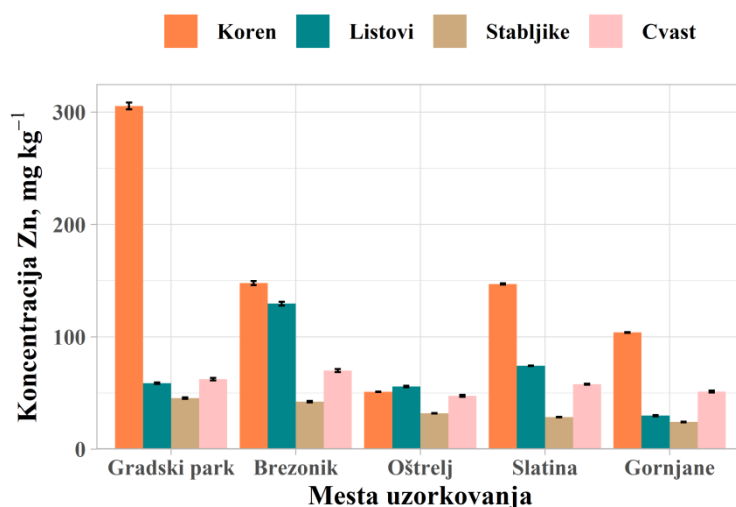


Slika 26. Koncentracija Pb u biljnom materijalu *P. lanceolata* na ispitivanom području

Sadržaj Pb detektovan u delovima bokvice sa zagađenih mesta u Boru u okolini bio je niži u odnosu na odgovarajuće literaturne vrednosti (Dimitrova i Yurukova, 2005; Barrutia i sar., 2011; Nadgórska-Socha i sar., 2013; Wójcik i sar., 2014; Nadgórska-Socha i sar., 2015; García-Salgado i sar., 2016; Gucwa-Przepióra i sar., 2016; Nadgórska-Socha i sar., 2017; Salas-Luévano i sar., 2017). Maksimalna koncentracija Pb u biljnom materijalu bila je veća u odnosu na literaturne podatke (Freitas i sar., 2004; Massa i sar., 2010; Skrynetska i sar., 2018; Drava i sar., 2019; Skrynetska i sar., 2019). U delovima bokvice sa nezagađenog mesta Gornjane detektovane su veće koncentracije Pb u odnosu na odgovarajuće podatke iz studija izvršenih u oblastima sa sličnim izvorima zagađenja (Dimitrova i Yurukova, 2005; Nadgórska-Socha i sar., 2013; 2015; 2017; Skrynetska i sar., 2018; Drava i sar., 2019; Skrynetska i sar., 2019).

Na slici 27. prikazan je sadržaj Zn u delovima bokvice na ispitivanom području. Među ispitivanim delovima bokvice, može se uočiti da se Zn pretežno akumulirao u korenu, osim na mestu Oštrej, gde je najveća koncentracija Zn određena u listovima. Među nadzemnim delovima, u stabljikama bokvice su zabeležene najniže vrednosti Zn na svim mestima uzorkovanja. Sadržaj Zn u listovima bokvice bio je u granicama normalnih vrednosti (tabela 1.). Najveće koncentracije Zn u korenu i stabljikama određene su u uzorcima sa mesta Gradski park iz urbano-industrijske zone u odnosu na iste uzorke sa ostalih mesta, dok je najviši sadržaj Zn u listovima i cvasti zabeležen u

uzorcima sa mesta Brezonik iz suburbane zone. U listovima i stabljikama sa mesta Gornjane (kontrolna zona) zabeležene su najniže koncentracije Zn, dok su najniže koncentracije u korenu i cvasti detektovane u uzorcima sa mesta Oštrej.



Slika 27. Koncentracija Zn u biljnom materijalu *P. lanceolata* na ispitivanom području

Sadržaj Zn u delovima bokvice sa zagađenih mesta u Boru i okolini bio je niži u odnosu na literaturne podatke (Dimitrova i Yurukova, 2005; Massa i sar., 2010; Barrutia i sar., 2011; Nadgórska-Socha i sar., 2013; Wójcik i sar., 2014; Nadgórska-Socha i sar., 2015; García-Salgado i sar., 2016; Gucwa-Przepióra i sar., 2016; Kočevar Glavač i sar., 2017). Viši sadržaj Zn u delovima bokvice sa zagađenih lokacija uočen je u poređenju sa odgovarajuće literaturne vrednosti (Freitas i sar., 2004; Nadgórska-Socha i sar., 2017; Skrynetska i sar., 2018; Drava i sar., 2019; Skrynetska i sar., 2018; 2019). Uzorci biljnog materijala bokvice sa nezagađene lokacije sadržali su niže koncentracije Zn u poređenju sa odgovarajućim literaturnim podacima (Dimitrova i Yurukova, 2005; Nadgórska-Socha i sar., 2013; 2015; Gucwa-Przepióra i sar., 2016; Nadgórska-Socha i sar., 2017; Skrynetska i sar., 2018; Drava i sar., 2019; Skrynetska i sar., 2019).

Posmatrajući pojedinačne delove bokvice na svim mestima uzorkovanja, u najvećem broju uzoraka koren je bio okarakterisan najvišim sadržajem Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni i Zn, dok je Pb najviše akumulirano u listovima. Pretežna akumulacija Cu, Fe, Mn, Ni i Zn u korenu bokvice u saglasnosti je sa rezultatima koji se navode u literaturi (García-Salgado i sar., 2012; Gucwa-Przepióra i sar., 2016; Stefanowicz i sar., 2016; Drava i sar., 2019). Sa druge strane, Freitas i saradnici (2004) ukazali su da je sadržaj Mn i Zn bio veći u nadzemnim delovima bokvice. Veći sadržaj Pb u listovima bokvice bio je u saglasnosti sa rezultatima studije Freitas i saradnici (2004), dok druga istraživanja ukazuju na pretežnu akumulaciju Pb u korenu bokvice (García-Salgado i sar., 2012; Gucwa-Przepióra i sar., 2016; Stefanowicz i sar., 2016; Drava i sar., 2019).

6.6.1.1. Obogaćenje biljnog materijala *P. lanceolata* ispitivanim elementima

Vrednosti faktora obogaćenja biljnog materijala bokvice (korena, listova, stabljika i cvasti) prikazane su u tabeli 24. Obzirom da je koncentracija Co u biljnom materijalu bila ispod donje granice kvantifikacije, Co je isključen iz ove analize.

Obogaćenje biljnog materijala bokvice aluminijumom zapaženo je u pojedinim nadzemnim delovima (listovima i/ili cvasti), osim u uzorcima sa mesta Brezonik. Biljni materijal sa mesta uzorkovanja Gradski park i Slatina bio je u većoj meri obogaćen aluminijumom u odnosu na mesto Oštrej gde je obogaćenje bilo prisutno samo u cvasti. Obzirom da najniže koncentracije Al nisu detektovane u svim uzorcima sa kontrolnog područja, kao i na osnovu izračunatih vrednosti EF,

može se smatrati da na sadržaj Al u biljnom materijalu antropogene aktivnosti ne utiču značajno, iako je zagađenje zemljišta bilo je srednje do jako. Na sadržaj Al u biljnom materijalu (pre svega u nadzemnim delovima) na pojedinim mestima najverovatnije utiče resuspenzija čestica zemljišta, kao i čestica sa flotacijskih jalovišta.

Tabela 24. Faktor obogaćenja (EF) biljnog materijala *P. lanceolata*

Mesto uzorkovanja	Deo biljke	Element							
		Al	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Gradski park	Koren	0,535	0,286	29,858	0,919	0,149	0,808	1,648	2,941
	Listovi	4,223	>1,002	8,330	5,065	0,406	3,321	1,034	1,968
	Stabljike	0,660	>1,016	3,707	3,157	0,723	3,088	1,201	1,877
	Cvast	11,891	>3,054	5,612	4,338	0,545	0,603	1,051	1,215
Brezonik	Koren	0,859	0,937	4,029	0,922	0,229	0,735	0,900	1,424
	Listovi	1,098	/	1,620	1,112	0,352	0,621	1,054	4,346
	Stabljike	0,230	>2,863	1,264	1,494	0,542	0,906	0,883	1,746
	Cvast	1,747	/	1,356	1,211	0,370	0,163	1,226	1,365
Oštrej	Koren	0,586	0,357	2,460	0,745	0,535	0,698	0,709	0,492
	Listovi	1,089	/	1,616	1,388	0,710	1,767	0,625	1,871
	Stabljike	0,281	/	1,514	1,316	1,021	2,404	0,694	1,320
	Cvast	6,322	/	1,202	0,934	0,707	0,361	0,862	0,925
Slatina	Koren	0,375	0,097	4,484	0,488	0,637	0,818	0,956	1,416
	Listovi	5,027	/	2,540	3,397	2,348	2,587	1,098	2,492
	Stabljike	0,255	>1,716	1,579	2,779	1,661	1,447	0,943	1,180
	Cvast	2,662	>2,266	2,489	6,103	1,659	0,683	1,137	1,127

„/” sadržaj elementa u biljnom materijalu bokvice bio je ispod donje granice kvantifikacije u uzorku sa određenog mesta i u uzorku sa kontrolnog mesta;

Vrednosti sa predznakom „>” ukazuju da je sadržaj elementa u biljnom materijalu bokvice bio ispod donje granice kvantifikacije u uzorku sa kontrolnog mesta;

Naglašene vrednosti EF ukazuju na obogaćenje biljnog materijala.

Faktor obogaćenja biljnog materijala hromom bilo je moguće izračunati samo za mali broj uzoraka. Obogaćenje biljnog materijala zapaženo je samo u stabljikama sa mesta Brezonik i cvasti sa mesta uzorkovanja Gradski park i Slatina. Ova mesta su pod uticajem zagađenja iz topionice, kao i prašine sa odlagališta raskrivke i flotacijskih jalovišta. Uzimajući u obzir da je mesto uzorkovanja u kontrolnoj zoni bilo okarakterisano najvišim sadržajem Cr u korenu (dok u nadzemnim delovima Cr nije bio detektovan), kao i odsustvo zagađenja i obogaćenja zemljišta, može se istaknuti da na sadržaj Cr u delovima bokvice utiču pre svega prirodni procesi usvajanja i akumulacije, dok se uticaj antropogenih aktivnosti uočava na pojedinim mestima u blizini izvora zagađenja.

Obogaćenje biljnog materijala bakrom zapaženo je u svim delovima bokvice sa mesta Gradski park, što nije uočeno i za ostala mesta. Za koren bokvice obogaćenje bakrom je bilo uočeno na svim mestima, pri čemu je najveća vrednost EF uočena u uzorcima sa mesta Gradski park, što je posledica neposredne blizine ovog mesta uzorkovanja topionici bakra. Obogaćenje listova i cvasti bakrom uočeno je na mestima Gradski park i Slatina, dok je obogaćenje stabljika bilo prisutno samo na mestu Gradski park. Uzimajući u obzir da su najniže koncentracije Cu detektovane u uzorcima bokvice sa kontrolnog mesta, a da je u uzorcima biljnog materijala iz urbano-industrijske zone sadržaj Cu bio najviši, kao i na osnovu vrednosti faktora obogaćenja, može se smatrati da je poreklo Cu u biljnom materijalu antropogeno. Procesni topljenja rude i proizvodnje bakra imaju primarni uticaj na sadržaj Cu u zemljištu (što se ogleda kroz visoke vrednosti faktora kontaminacije i

obogaćenja zemljišta) i u biljnom materijalu. Osim toga, mesta uzorkovanja u blizini flotacijskih jalovišta, odlagališta raskrivke, a koja se nalaze na pravcima dominantnih vetrova su takođe ugrožena. Upoređivanjem koncentracija Cu u različitim delovima bokvice, uočava se da je najviši sadržaj detektovan u uzorcima korena za koje je pokazano obogaćenje bakrom na svim mestima uzorkovanja, te se može smatrati da koren bokvice pokazuje potencijal za primenu u biomonitoringu.

Izračunate vrednosti faktora obogaćenje za Fe ukazuju da je obogaćenje uočeno u svim nadzemnim delovima bokvice na mestima Gradski park i Slatina. Obzirom da je sadržaj Fe u nadzemnim delovima bokvice na mestu uzorkovanja u kontrolnoj zoni bio najniži, kao i na osnovu dobijenih vrednosti faktora obogaćenja za mesta u neposrednoj blizini topionice i na pravcima dominantnih vetrova, može se smatrati da postoji antropogeni uticaj na sadržaj Fe u nadzemnim delovima bokvice, koji pokazuju potencijal za primenu u monitoringu zagađenja životne sredine. Na osnovu izračunatih vrednosti EF, antropogene aktivnosti ne utiču značajno na sadržaj Fe u korenu, što je u skladu sa zagađenjem zemljišta koje je bilo srednje, dok obogaćenja zemljišta nije bilo ili je bilo minimalno.

Na osnovu izračunatih vrednosti faktora obogaćenja za Mn može se videti da nema obogaćenja biljnog materijala bokvice, osim u uzorcima listova sa mesta Slatina. Uticaj rudarsko-metalurških aktivnosti na sadržaj Mn u zemljištu takođe nije bio izražen, što se ogleda u srednjem zagađenju, odnosno minimalnom obogaćenju zemljišta. Odsustvo obogaćenja biljnog materijala u najvećem broju uzorka, zajedno sa podacima o sadržaju Mn u delovima bokvice, ukazuju da je na sadržaj Mn u biljnom materijalu antropogene aktivnosti ne utiču značajno.

Obogaćenje biljnog materijala niklom uočeno u uzorcima listova i stabljikama sa mesta Gradski park, kao i u uzorcima stabljika sa mesta Oštrej i listova sa mesta Slatina. Najniže koncentracije Ni nisu detektovane u uzorcima biljnog materijala iz kontrolne zone, naprotiv najviše vrednosti Ni u korenu i cvasti zabeležene su u uzorcima sa kontrolnog mesta Gornjane. Ovi podaci zajedno sa dobijenim vrednostima faktora obogaćenja, ukazuju da ispitivano područje nije bilo narušeno visokim koncentracijama Ni, što se ogleda i kroz odsustvo zagađenja i obogaćenja zemljišta.

Biljni materijal bokvice nije bio obogaćen olovom, što nije bilo očekivano obzirom na dobijene vrednosti faktora kontaminacije i obogaćenja zemljišta koje su ukazale na nesumnjiv uticaj procesa topljenja rude na sadržaj Pb u zemljištu.

Dobijene vrednosti faktora obogaćenja biljnog materijala bokvice cinkom ukazuju da je obogaćenja bilo samo u korenu sa mesta Gradski park i listovima sa mesta Brezonik i Slatina. Sadržaj Zn u nadzemnim delovima bokvice bio je najniži na kontrolnom mestu (osim u cvasti). Međutim, izračunate vrednosti EF pokazale su da je obogaćenje prisutno samo u nekoliko uzoraka, što ukazuje da antropogene aktivnosti utiču na njegov sadržaj, ali ne u velikoj meri. Sa druge strane, rudarsko-metalurške aktivnosti su imale značajan uticaj na sadržaj Zn u zemljištu, što se ogleda u relativno visokim vrednostima faktora kontaminacije i obogaćenja zemljišta, što se nije odrazilo na sadržaj Zn u biljnom materijalu.

Obogaćenje biljnog materijala bokvice zabeleženo je (bar u jednom uzorku) za sve ispitivane elemente, osim Pb. Na osnovu dobijenih vrednosti faktora obogaćenja, može se videti da je biljni materijal najviše bio obogaćen bakrom i gvožđem, zatim aluminijumom i niklom, dok je obogaćenje hromom, manganom i cinkom uočeno samo za pojedine uzorke. Posmatrajući delove bokvice, nadzemni delovi sa mesta uzorkovanja Gradski park i Slatina bili su obogaćeni najvećim brojem ispitivanih elemenata. Nasuprot tome, cvast sa mesta Brezonik i listovi sa mesta Oštrej nisu bili obogaćeni nijednim ispitivanim elementom.

Uzimajući u obzir dobijene vrednosti faktora obogaćenja prema mestima uzorkovanja, najveće obogaćenje biljnog materijala bilo je na mestima Gradski park i Slatina, za koja su uočene i visoke vrednosti CF i EF zemljišta.

Odsustvo obogaćenja korena aluminijumom, hromom, gvožđem, manganom i niklom može ukazati da rudarsko-metalurške aktivnosti nemaju značajan uticaj na sadržaj ovih elemenata u

korenu bokvice. Odsustvo obogaćenja biljnog materijala olovom nije bilo očekivano obzirom na vrednosti faktora kontaminacije i obogaćenja zemljišta koji su pokazali nesumnjiv uticaj antropogenih aktivnosti na sadržaj Pb u zemljištu. Posmatrajući sadržaj Pb u biljnom materijalu bokvice koji je bio prilično ujednačen na svim mestima uzorkovanja, bez obzira na sadržaj Pb u zemljištu, može se pretpostaviti da je bokvica razvila mehanizam održavanja nivoa Pb u određenim granicama.

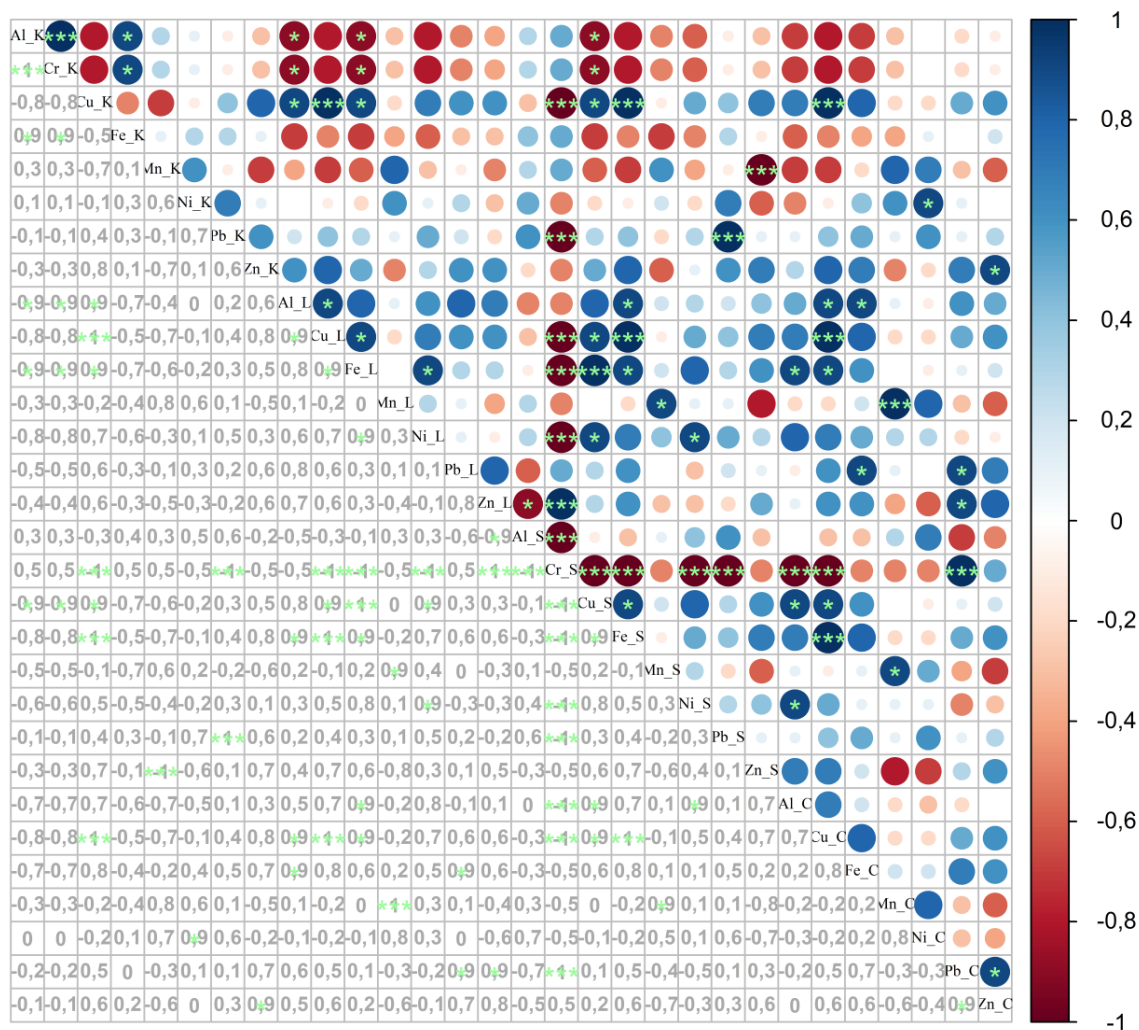
6.6.1.2. Korelacije između sadržaja elemenata u biljnom materijalu *P. lanceolata*

Radi utvrđivanja veza između sadržaja istog elemenata u različitim delovima bokvice, kao i različitih elemenata u pojedinačnim delovima bokvice, izračunati su Spirmanovi koeficijenti korelacija (slika 28.). Elementi čije su koncentracije u značajnom broju uzoraka bile ispod donje granice kvantifikacije (Co u svim delovima, Cr u listovima i cvasti) su izostavljeni iz ove analize. Statistički značajni korelacioni koeficijenti utvrđeni su između sadržaja istog elemenata u različitim delovima:

- Koren–listovi: Cu;
- Koren–stabljike: Cu i Pb;
- Koren–cvast: Cu, Ni i Zn;
- Listovi–stabljike: Cu, Fe, Mn i Ni;
- Listovi–cvast: Cu, Mn i Pb;
- Stabljike–cvast: Cu i Mn.

Nasuprot tome, značajne negativne korelacije uočene su između sadržaja Al u korenu i listovima bokvice.

Statistički značajne pozitivne korelacije između sadržaja elemenata u pojedinačnim delovima bokvice utvrđene su za: Al–Cr, Al–Fe i Cr–Fe (u korenu); Al–Cu, Cu–Fe i Fe–Ni (u listovima); Cu–Fe (u stabljikama) i Pb–Zn (u cvasti) i ukazuju na slične načine usvajanja ili na zajedničko poreklo navedenih elemenata. Do sličnih rezultata došli su i [Dimitrova i Yurukova \(2005\)](#) koje su istakle značajnu pozitivnu korelaciju između sadržaja Cu, Pb i Zn u listovima bokvice. Sa druge strane, statistički značajne negativne korelacije uočene su između: Al–Cr, Cr–Cu, Cr–Fe, Cr–Ni i Cr–Pb (u stabljikama).



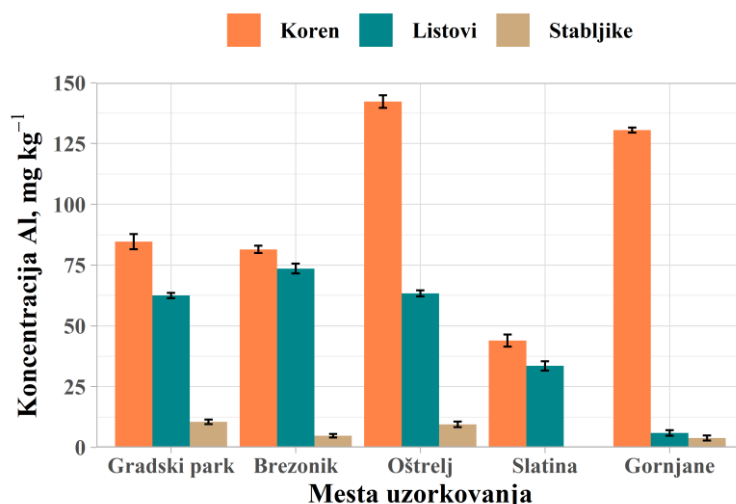
Slika 28. Spirmanovi koeficijenti korelacija između sadržaja elemenata u biljnom materijalu *P. lanceolata*

(plava boja – pozitivne korelacije, crvena – negativne korelacije; veličina kruga proporcionalna je korelacionom koeficijentu; * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$; K – koren; L – listovi; S – stabljike; C – cvast)

6.6.2. Sadržaj Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn u biljnom materijalu *T. officinale*

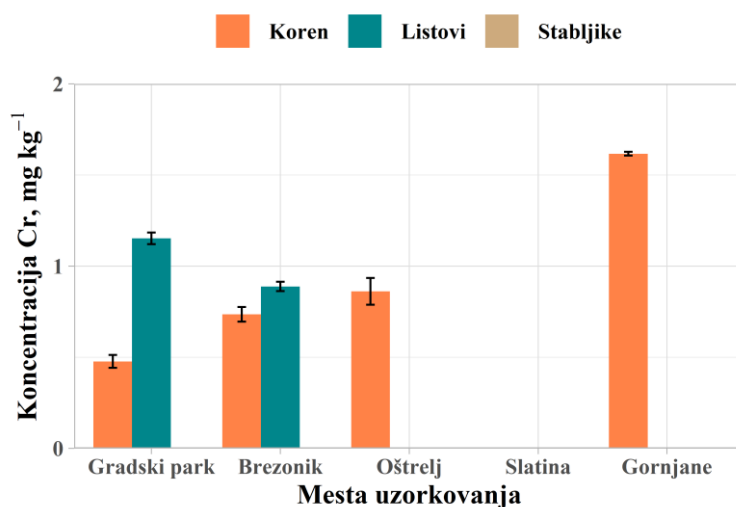
Sadržaj elemenata u biljnom materijalu maslačka (korenu, listovima i stabljikama) prikazan je na slikama 29–36. Sadržaj Co u biljnom materijalu maslačka bio je ispod donje granice kvantifikacije i nije prikazan.

Na slici 29. prikazan je sadržaj Al u biljnom materijalu maslačka. Među ispitivanim delovima, najveće koncentracije određene su u korenu, zatim u listovima i stabljikama. Sadržaj Al u biljnom materijalu maslačka nalazio se u opsegu koji se smatra normalnim u biljkama (tabela 1.). Na osnovu detektovanih koncentracija Al ne može se istaći pravilnost na kojim mestima uzorkovanja su najveće, odnosno najniže koncentracije u delovima maslačka. Najniži sadržaj Al u listovima određen je u uzorcima sa kontrolnog mesta, a u stabljikama u uzorcima sa mesta Slatina gde je koncentracija Al u stabljikama bila ispod donje granice kvantifikacije. Uzorci korena sa mesta Slatina sadržali su najnižu koncentraciju Al u odnosu na odgovarajuće uzorke sa drugih mesta. Najviši sadržaj Al u korenu određen je uzorcima sa mesta Oštrej, dok se listovi sa mesta Brezonik i stabljike sa mesta Gradski park ističu po najvećim koncentracijama u nadzemnim delovima.



Slika 29. Koncentracija Al u biljnom materijalu *T. officinale* na ispitivanom području

Sadržaj Cr u biljnom materijalu maslačka prikazan je na slici 30. Koncentracija Cr je bila ispod donje granice kvantifikacije u uzorku sa mesta Slatina. Koncentracije Cr u listovima su bile merljive samo u uzorcima sa mesta Gradski park i Brezonik. Iako je Cr bio detektovan samo u dva uzorka listova maslačka, ove vrednosti su bile više od koncentracija u korenu na datom mestu uzorkovanja. Sadržaj Cr u listovima bio je veći od normalnih koncentracija, ali nije bio u granicama toksičnih vrednosti datih u tabeli 1. Najviši sadržaj Cr u korenu detektovan je u uzorku sa mesta Gornjane, dok je najviši sadržaj u listovima zabeležen u uzorku sa mesta Gradski park.

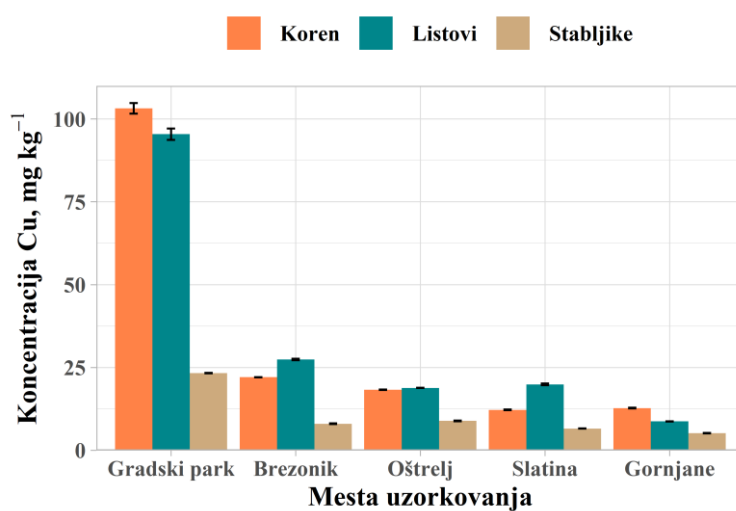


Slika 30. Koncentracija Cr u biljnom materijalu *T. officinale* na ispitivanom području

Sadržaj Cr u delovima maslačka sa zagađenih lokacija u Boru i okolini bio je niži u poređenju sa odgovarajućim delovima maslačka uzorkovanih u okolinama rudnika (Bini i sar., 2012; Wahsha i sar., 2012; Fröhlichova i sar., 2018), kao i na industrijski zagađenim lokacijama (Keane i sar., 2001; Păun i sar., 2015). Detektovane koncentracije Cr u korenu iz zagađenih zona u Boru i okolini bile su veće u odnosu na podatke iz studije Ligocki i saradnika (2011), odnosno niže u odnosu na odgovarajuće vrednosti date u studiji Massa i saradnika (2010). Koncentracije Cr u listovima iz zagađenih zona bile su niže u odnosu na podatke iz rada Ligocki i saradnika (2011). Uzimajući u obzir nezagađene lokacije, sadržaj Cr u korenu sa mesta Gornjane bio je niži (Keane i sar., 2001; Fröhlichova i sar., 2018), odnosno viši (Ligocki i sar., 2011; Bini i sar., 2012; Păun i sar., 2015) u odnosu na sadržaj u odgovarajućim uzorcima. Sadržaj Cr u uzorcima nadzemnih

delova sa nezagađene lokacije u Boru i okolini bio je viši u odnosu na odgovarajuće rezultate iz istraživanja Păun i saradnika (2015), odnosno niži u odnosu na podatke iz rada Ligocki i saradnika (2011).

Na slici 31. prikazan je sadržaj Cu u biljnom materijalu maslačka na ispitivanom području. Najveća koncentracija Cu određena je u listovima, odnosno u korenu, u zavisnosti od mesta uzorkovanja. Sadržaj Cu u listovima maslačka bio je u opsegu normalnih koncentracija (tabela 1.), osim u uzorku sa mesta Gradski park gde je bio u opsegu toksičnih vrednosti. Najviši sadržaj Cu u svim biljnim delovima detektovan je na mestu Gradski park iz urbano-industrijske zone. Najniži sadržaj Cu u nadzemnim delovima maslačka određen je u uzorku sa kontrolnog mesta, dok je najniža koncentracija u korenu određena u uzorku sa mesta Slatina.

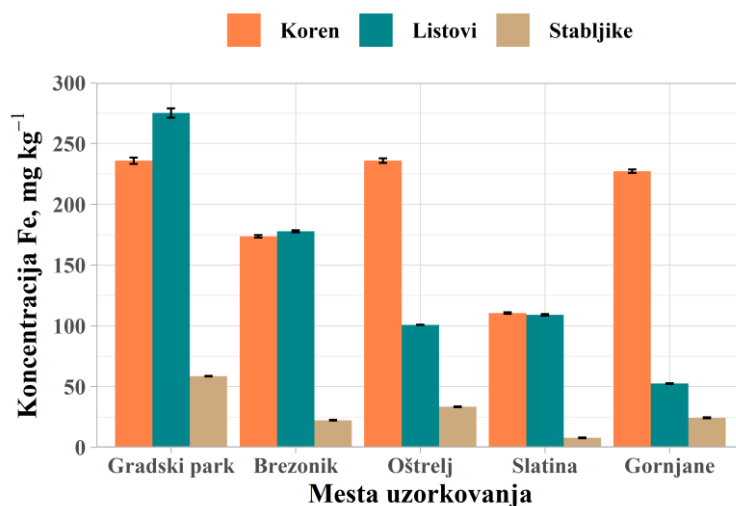


Slika 31. Koncentracija Cu u biljnom materijalu *T. officinale* na ispitivanom području

Maksimalna detektovana koncentracija Cu u biljnom materijalu maslačka iz zagađenih zona u Boru i okolini bila je veća u odnosu na odgovarajuće literaturne podatke (Keane i sar., 2001; Massa i sar., 2010; Ligocki i sar., 2011; Bini i sar., 2012; Wahsha i sar., 2012; Wójcik i sar., 2014; Păun i sar., 2015; Wahsha i sar., 2016; Nadgórska-Socha i sar., 2017; Fröhlichova i sar., 2018), osim istraživanja Bech i saradnika (2016) obavljenom u okolini polimetalnog rudnika. U studiji Królak (2003) izvršenoj na industrijski zagađenim lokacijama, maksimalni sadržaj Cu u listovima bio je znatno viši od sadržaja Cu u listovima maslačka u Boru i okolini, dok je maksimalni sadržaj Cu u korenu bio niži u odnosu na sadržaj Cu u uzorku korena sa mesta Gradski park. U uzorku korena maslačka sa kontrolnog mesta u Boru i okolini detektovane su niže koncentracije Cu u odnosu na odgovarajuće literaturne podatke (Królak, 2003; Păun i sar., 2015; Fröhlichova i sar., 2018). Nasuprot tome, sadržaj Cu u korenu maslačka sa mesta Gornjane bio je viši u odnosu na odgovarajuće sadržaje prikazane u istraživanjima Ligocki i saradnika (2011) i Bini i saradnika (2012). U uzorcima nadzemnih delova maslačka iz kontrolne zone u Boru i okolini koncentracije Cu bile su niže u odnosu na odgovarajuće literaturne podatke (Keane i sar., 2001; Królak, 2003; Ligocki i sar., 2011; Bini i sar., 2012; Fröhlichova i sar., 2018), odnosno više u odnosu na podatke iz rada Nadgórska-Socha i saradnika (2017). Sadržaj Cu u nadzemnim delovima maslačka sa nezagađene lokacije prikazane u radu Păun i saradnika (2015) bio je veoma sličan odgovarajućim rezultatima sa kontrolnog mesta Gornjane.

Sadržaj Fe u biljnom materijalu maslačka prikazan je slikom 32. Najviši sadržaj Fe određen je u korenu maslačka u većini uzoraka, dok je najniži sadržaj Fe određen u stabljikama. Najviši sadržaj Fe u korenu uočen je u uzorku sa mesta Oštrej, dok je najviši sadržaj u nadzemnim delovima uočen u uzorcima sa mesta Gradski park u urbano-industrijskoj zoni. Sadržaj Fe u listovima maslačka bio je u granicama normalnih vrednosti (tabela 1.), osim u uzorku sa mesta

Gornjane, gde je zabeležena koncentracija Fe bila ispod opsega normalnih, ali nije bila u opsegu deficitarnih. Posmatrajući sadržaj Fe u delovima maslačka prema mestima uzorkovanja ne može se istaći jedinstven obrazac akumulacije. Listovi maslačka sa zagađenih lokacija bili su okarakterisani većim koncentracijama Fe u odnosu na uzorak iz kontrolne zone, dok ova pravilnost nije uočena za uzorke korena i stabljike za koje je najniža koncentracija Fe određena u uzorcima sa mesta Slatina.

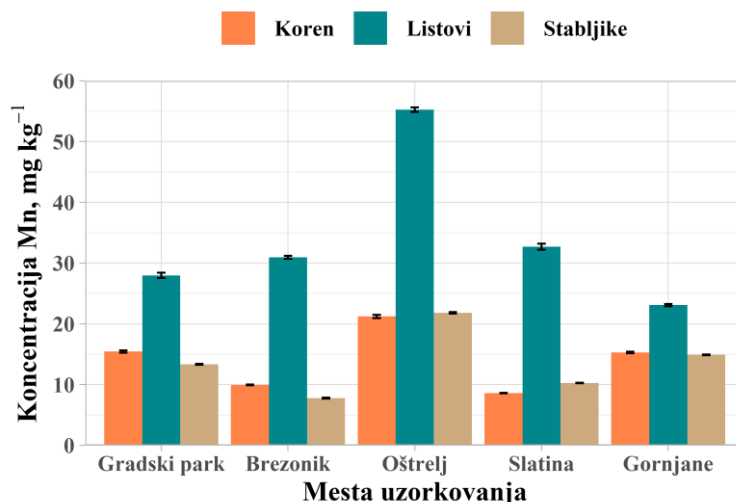


Slika 32. Koncentracija Fe u biljnom materijalu *T. officinale* na ispitivanom području

Sadržaj Fe u korenu maslačka sa zagađenih mesta uzorkovanja iz Bora i okoline bio je viši u poređenju sa odgovarajućim podacima iz istraživanja Wahsha i saradnika (2016), odnosno niži prema podacima iz studija Massa i saradnika (2010), Ligočki i saradnika (2011) i Bini i saradnika (2012). Listovi maslačka iz zagađenih zona bili su okarakterisani nižim sadržajem Fe u odnosu na odgovarajuće literaturne podatke (Keane i sar., 2001; Ligočki i sar., 2011; Bini i sar., 2012; Wahsha i sar., 2012; 2016). Sadržaj Fe u listovima maslačka iz okoline topionice gvožđa (Nadgórska-Socha i sar., 2017) bili su niži u poređenju sa sadržajem Fe u uzorcima listova iz urbano-industrijske zone u Boru i okolini. Sadržaj Fe u biljnom materijalu maslačka sa kontrolnog mesta Gornjane bio je niži u poređenju sa odgovarajućim literaturnim podacima (Keane i sar., 2001; Ligočki i sar., 2011; Bini i sar., 2012; Nadgórska-Socha i sar., 2017), dok je bio viši u odnosu na odgovarajuće podatke prikazane u radu Ligočki i saradnika (2011).

Sadržaj Mn u biljnom materijalu maslačka prikazan je na slici 33. Poredeći sadržaj Mn među biljnim delovima, najveće koncentracije određene su u uzorcima listova. Koncentracija Mn u listovima maslačka bila je u opsegu normalnih (tabela 1.), osim na mestima Gradski park i Gornjane gde je bila u opsegu deficitarnih. Najniži sadržaj Mn u korenu uočen je u uzorku sa mesta Slatina, dok su najniže koncentracije u nadzemnim delovima uočene u uzorku listova sa mesta Gornjane i stabljika sa mesta Brezonik. Najviša detektovana koncentracija Mn u svim delovima maslačka zabeležena je u uzorcima sa mesta Oštrej (ruralna zona).

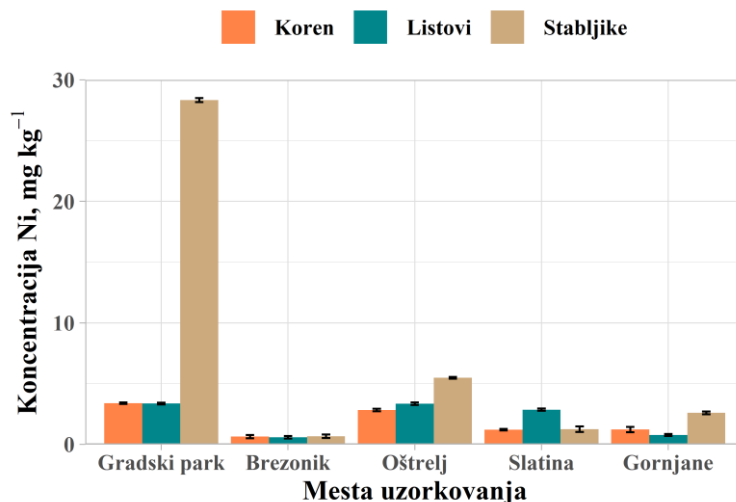
U uzorcima korena sa zagađenih lokacija u Boru i okolini, sadržaj Mn bio je niži u odnosu na odgovarajuće vrednosti iz istraživanja Massa i saradnika (2010) i Păun i saradnika (2015), odnosno viši u odnosu na podatke iz rada Ligočki i saradnika (2011). Detektovane koncentracije Mn u listovima maslačka na ispitivanom području bile su niže u odnosu na sadržaj prikazan u radovima Wahsha i saradnika (2012) i Păun i saradnika (2015), dok su bile veće u odnosu na rezultate prikazane u istraživanjima Ligočki i saradnika (2011) i Nadgórska-Socha i saradnika (2017). Sadržaj Mn u korenu i nadzemnim delovima maslačka sa nezagađene lokacije u Boru i okolini, bio je niži u odnosu na literaturne podatke (Ligočki i sar., 2011; Păun i sar., 2015). Sadržaj Mn u uzorcima listova sa mesta Gornjane bio je viši u odnosu na odgovarajući sadržaj iz studije Nadgórska-Socha i saradnika (2017).



Slika 33. Koncentracija Mn u biljnom materijalu *T. officinale* na ispitivanom području

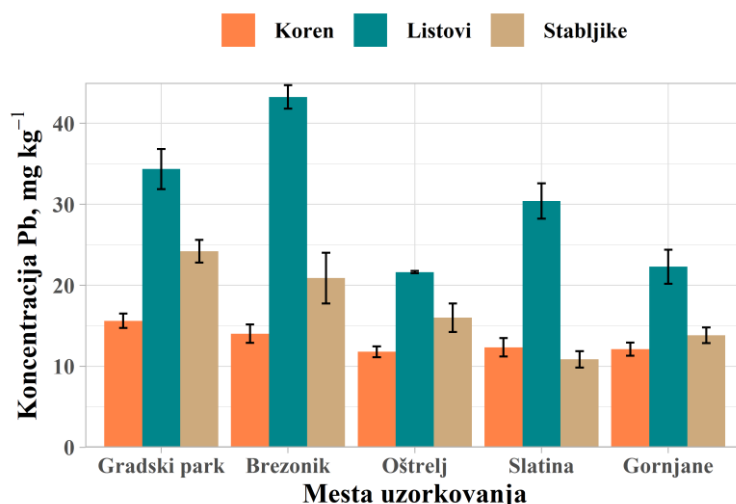
Prikaz sadržaja Ni u biljnom materijalu maslačka dat je na slici 34. Sadržaj Ni bio je najveći u stabljikama na većini mesta uzorkovanja. Sadržaj Ni u listovima maslačka bio je u opsegu normalnih koncentracija datih u tabeli 1. Mesto uzorkovanja Gradski park (urbano-industrijska zona) bilo je okarakterisano najvišim sadržajem Ni u svim delovima maslačka, dok su najniže vrednosti zabeležene za uzorke sa mesta Brezonik (suburbana zona).

Sadržaj Ni u delovima maslačka (osim u stabljikama) sa zagađenih lokacija u Boru i okolini bio je niži u odnosu na podatke iz studije [Păun i saradnika \(2015\)](#). U korenu maslačka sa zagađenih lokacija u Boru i okolini detektovane su niže koncentracije Ni u odnosu na rezultate istraživanja [Fröhlichova i saradnika \(2018\)](#), odnosno više u odnosu na podatke iz rada [Ligocki i saradnika \(2011\)](#), dok su nadzemni delovi maslačka sadržali veće koncentracije u poređenju sa literaturnim podacima ([Ligocki i sar., 2011](#); [Wahsha i sar., 2012](#); [Fröhlichova i sar., 2018](#)). Poredeći koncentracije Ni u uzorcima sa nezagađene lokacije u Boru sa odgovarajućom lokacijom iz rada [Păun i saradnika \(2015\)](#), sadržaj Ni u korenu bio je niži, dok je sadržaj Ni u nadzemnim delovima bio viši. Koren i nadzemni delovi maslačka sa kontrolnog mesta sadržali su niže koncentracije Ni u poređenju sa odgovarajućim podacima prikazanim u istraživanju [Fröhlichova i saradnika \(2018\)](#), odnosno veće u odnosu na podatke date u radu [Ligocki i saradnika \(2011\)](#).



Slika 34. Koncentracija Ni u biljnom materijalu *T. officinale* na ispitivanom području

Sadržaj Pb u delovima maslačka prema mestima uzorkovanja prikazan je slikom 35. Na svim mestima uzorkovanja, osim Slatine, sadržaj Pb u delovima maslačka opadao je prema redosledu: listovi>stabljike>koren, što ukazuje na pretežnu akumulaciju olova u nadzemnim delovima. Koncentracija Pb u uzorcima listova sa mesta Gradski park, Brezonik i Slatina bila je u opsegu toksičnih (tabela 1.), dok je na ostalim mestima koncentracija Pb u listovima bila viša od normalne. Najviše koncentracije Pb u korenu i stabljikama zabeležene su u uzorcima sa mesta Gradski park iz urbano-industrijske zone, dok je najviši sadržaj u listovima bio određen u uzorku sa mesta Brezonik. Najniže koncentracije Pb u korenu i listovima određene su u uzorcima sa mesta Oštrej, dok je za stabljike najniža koncentracija određena u uzorku sa mesta Slatina.



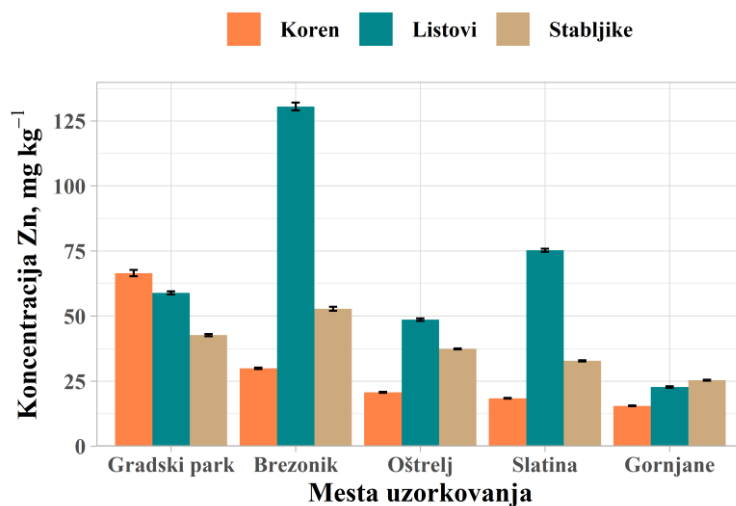
Slika 35. Koncentracija Pb u biljnom materijalu *T. officinale* na ispitivanom području

Detektovane koncentracije Pb u delovima maslačka uzorkovanog na zagađenim mestima u Boru i okolini bile su niže u odnosu na odgovarajuće literaturne vrednosti (Królak, 2003; Bini i sar., 2012; Wahsha i sar., 2012; Bech i sar., 2016; Wahsha i sar., 2016; Nadgórska-Socha i sar., 2017; Fröhlichova i sar., 2018). Nasuprot tome, sadržaj Pb u delovima maslačka iz Bora i okoline bio je viši u odnosu na odgovarajuće podatke iz literature (Keane i sar., 2001; Massa i sar., 2010; Ligocki i sar., 2011; Wójcik i sar., 2014; Păun i sar., 2015). Sadržaj Pb u korenu i listovima sa nezagađene lokacije na ispitivanom području bio je viši u poređenju sa odgovarajućim podacima iz literature (Królak, 2003; Ligocki i sar., 2011; Bini i sar., 2012; Păun i sar., 2015; Nadgórska-Socha i sar., 2017). Sadržaj Pb u korenu *T. officinale* sa nezagađene lokacije iz studije Fröhlichova i saradnika (2018), bio je viši, dok je koncentracija Pb u listovima bila niža u odnosu na odgovarajuće vrednosti u uzorku sa kontrolnog mesta u Boru i okolini.

Na slici 36. prikazan je sadržaj Zn u biljnom materijalu maslačka na ispitivanom području. Na mestima Brezonik, Oštrej i Slatina, Zn se pretežno akumulirao u nadzemnim delovima sledećim redosledom: listovi>stabljike>koren. Na mestu Gradski park najveća koncentracija Zn uočena je za uzorke korena, dok je na mestu Gornjane najveća akumulacija uočena u stabljikama. Sadržaj Zn u listovima maslačka bio je u opsegu normalnih koncentracija (tabela 1.). Najveća koncentracija Zn u korenu zabeležena je za uzorke sa mesta Gradski park (urbano-industrijska zona), dok je najviša koncentracija u nadzemnim delovima (listovima i stabljikama) uočena u uzorcima sa mesta Brezonik (suburbana zona). Najniže koncentracije Zn u biljnom materijalu maslačka određene su u uzorcima sa kontrolnog mesta.

Sadržaj Zn u delovima maslačka sa zagađenih lokacija u Boru i okolini bio je niži u poređenju sa odgovarajućim literaturnim podacima (Królak, 2003; Bini i sar., 2012; Wahsha i sar., 2012; Wójcik i sar., 2014; Păun i sar., 2015; Bech i sar., 2016; Wahsha i sar., 2016; Nadgórska-Socha i sar., 2017). Sadržaj Zn u korenu sa zagađenih lokacija u Boru i okolini bio je viši u odnosu

na podatke iz studije Massa i saradnika (2010) i Ligocki i saradnika (2011), odnosno niži prema podacima iz studije Fröhlichova i saradnika (2018). U uzorcima listova sa zagađenih lokacija, sadržaj Zn bio je viši i u odnosu na vrednosti date u studijama Ligocki i saradnika (2011) i Fröhlichova i saradnika (2018). Sadržaj Zn u delovima maslačka sa nezagađene lokacije u Boru i okolini bio je niži u poređenju sa odgovarajućim podacima iz sličnih studija (Królak, 2003; Ligocki i sar., 2011; Bini i sar., 2012; Păun i sar., 2015; Nadgórska-Socha i sar., 2017; Fröhlichova i sar., 2018).



Slika 36. Koncentracija Zn u biljnom materijalu *T. officinale* na ispitivanom području

Kabata-Pendias i Dudtka (1991) su u opsežnoj studiji koja je obuhvatila analizu korena i listova *T. officinale* uzorkovanog sa 132 lokacije u Poljskoj prikazali prosečne sadržaje elemenata u listovima i u korenu. Sadržaj elemenata u uzorcima biljnog materijala maslačka iz Bora i okoline se uglavnom nalazi u navedenim opsezima, sa nekoliko izuzetaka u kojima je određeni veći sadržaj Cu (u korenu i listovima), Pb (u korenu i listovima), Zn (u korenu sa mesta Gradski park i listovima sa mesta Brezonik), odnosno manji sadržaj Zn (u korenu sa mesta Slatina i Gornjane).

Posmatrajući pojedinačne delove maslačka na svim mestima uzorkovanja, koren je bio okarakterisan najvišim sadržajem Al, dok je u listovima zabeležena najveća akumulacija Mn i Pb. Za Cr, Cu, Fe, Ni i Zn ne može se izdvojiti deo maslačka koji je sadržao najveću koncentraciju elementa na svim mestima uzorkovanja. Predominantna akumulacija Mn i Pb u listovima maslačka pokazana je u studijama Ligocki i saradnika (2011) i Bini i saradnika (2012).

Poredeći sadržaje elemenata u delovima bokvice i maslačka na ispitivanom području Bora i okoline, biljni materijal bokvice sadržao je veće koncentracije Al i Cr (u skoro svim uzorcima), kao i Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn (u korenu), dok su skoro svi uzorci nadzemnih delova maslačka sadržali veće koncentracije Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn u odnosu na odgovarajuće uzorke biljnog materijala bokvice.

6.6.2.1. Obogaćenje biljnog materijala *T. officinale* ispitivanim elementima

Faktor obogaćenja biljnog materijala maslačka prikazan je tabelom 25. Obzirom da je koncentracija Co u biljnom materijalu bila ispod donje granice kvantifikacije, Co je isključen iz ove analize.

Obogaćenje biljnog materijala maslačka aluminijumom uočeno je u uzorcima listova sa svih mesta uzorkovanja i uzorcima stabljika sa mesta Gradski park i Oštrej. Obogaćenje listova bilo je naročito izraženo u uzorcima sa mesta Gradski park, Brezonik i Oštrej, što ukazuje na uticaj antropogenih aktivnosti na sadržaj Al. Uzimajući u obzir da su u uzorcima nadzemnih delova

maslačka sa kontrolnog mesta detektovane najniže koncentracije Al (izuzimajući podatke za stabljike sa mesta Slatina), kao i na osnovu vrednosti faktora obogaćenja, može se smatrati da antropogene aktivnosti imaju uticaja na sadržaj Al u listovima i stabljikama. Antropogeni uticaj se ogleda i na sadržaj Al u zemljištu, pri čemu je zagađenje zemljišta bilo u kategoriji jakog, te se može smatrati da na sadržaj Al u nadzemnim delovima jednim delom utiče resuspenzija čestica zemljišta koje su obogaćene prašinom sa flotacijskih jalovišta usled dejstva atmosferske depozicije. Uzimajući u obzir da je najveća koncentracija Al u nadzemnim delovima određena u listovima, kao i na osnovu izračunatih vrednosti faktora obogaćenja, može se smatrati da listovi maslačka pokazuju potencijal za upotrebu u monitoringu zagađenja životne sredine.

Tabela 25. Faktor obogaćenja (EF) biljnog materijala *T. officinale*

Mesto uzorkovanja	Deo biljke	Element							
		Al	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Gradski park	Koren	0,648	0,295	8,107	1,038	1,010	2,780	1,288	4,287
	Listovi	10,529	>7,794	10,943	5,241	1,212	4,370	1,541	2,587
	Stabljike	2,751	/	4,508	2,408	0,894	10,954	1,751	1,680
Brezonik	Koren	0,624	0,455	1,732	0,764	0,650	0,519	1,158	1,931
	Listovi	12,398	>6,007	3,142	3,386	1,341	0,761	1,940	5,730
	Stabljike	1,250	/	1,549	0,918	0,521	0,258	1,511	2,078
Oštrelj	Koren	1,090	0,533	1,435	1,038	1,388	2,318	0,973	1,337
	Listovi	10,671		2,160	1,920	2,394	4,355	0,970	2,136
	Stabljike	2,470	/	1,718	1,372	1,465	2,118	1,157	1,471
Slatina	Koren	0,336	<0,095	0,959	0,486	0,561	0,984	1,019	1,189
	Listovi	5,645	/	2,282	2,077	1,417	3,711	1,364	3,306
	Stabljike	<0,788	/	1,273	0,323	0,690	0,482	0,786	1,291

„/” sadržaj elementa u biljnom materijalu maslačka bio je ispod donje granice kvantifikacije u uzorku sa određenog mesta i uzorku sa kontrolnog mesta;

Vrednosti sa predznakom „>” ukazuju da je sadržaj elementa u biljnom materijalu maslačka bio ispod donje granice kvantifikacije u uzorku sa kontrolnog mesta;

Vrednost sa predznakom „<” ukazuju da je sadržaj elementa u biljnom materijalu maslačka bio ispod donje granice kvantifikacije u uzorku sa određenog mesta;

Naglašene vrednosti EF ukazuju na obogaćenje biljnog materijala.

Faktor obogaćenja biljnog materijala hromom bilo je moguće izračunati za mali broj uzoraka, a rezultati ukazuju na obogaćenje uzoraka listova sa mesta Gradski park i Brezonik, koja su pod uticajem zagađenja iz topionice i odlagališta raskrivke. Pošto je u uzorcima korena sa mesta uzorkovanja Gornjane detektovana najveća koncentracija ovog elementa (kao i odsustvo zagađenja i obogaćenja zemljišta), može se smatrati da je sadržaj Cr u korenu rezultat pre svega prirodnih procesa, dok se uticaj antropogenih aktivnosti na sadržaj ovog elementa u listovima ogleda na mestima u neposrednoj blizini industrijskog kompleksa.

Obogaćenje biljnog materijala bakrom uočeno u uzorcima listova sa svih mesta uzorkovanja, dok je obogaćenje ostalih delova maslačka bilo uočeno samo na mestu Gradski park. Obzirom da je najniži sadržaj Cu određen u uzorcima sa kontrolnog mesta, nesumnjiv je uticaj rudarsko-metalurške proizvodnje na sadržaj ovog elementa u maslačku, što se primarno ogleda kroz visoke vrednosti faktora zagađenja i obogaćenja zemljišta, a zatim i visokim vrednostima EF za uzorke biljnog materijala sa mesta u neposrednoj blizini topionice bakra. Takođe, i druga mesta uzorkovanja u blizini odlagališta raskrivke i flotacijskih jalovišta koja su na pravicima dominantnih vetrova su ugrožena. Poredeći sadržaj Cu u različitim delovima maslačka, uočava se da je u značajnom broju uzoraka najveća koncentracija određena u listovima za koje je pokazano

obogaćenje na svim mestima uzorkovanja, može se smatrati da listovi maslačka pokazuju potencijal za korišćenje u biomonitoringu.

Dobijene vrednosti faktora obogaćenja za Fe ukazuju da je obogaćenja biljnog materijala bilo u nadzemnim delovima sa mesta Gradski park (listovi i stabljike), kao i u uzorcima listova sa mesta Brezonik i Slatina. Sadržaj Fe u uzorku listova maslačka sa kontrolnog mesta koji je bio najniži u odnosu na odgovarajuće uzorke sa ostalih mesta, kao i vrednosti faktora obogaćenja nadzemnih delova ukazuju na uticaj antropogenih aktivnosti na sadržaj Fe u nadzemnim delovima maslačka, što je naročito izraženo u urbano-industrijskoj zoni i na mestima na pravcima dominantnih vetrova. Na osnovu dobijenih rezultata, listovi maslačka pokazuju mogućnost za primenu u monitoringu zagađenja. Sa druge strane, sadržaj Fe u korenu i odsustvo obogaćenja ovog dela maslačka u zagađenim zonama ukazuje da antropogene aktivnosti nemaju značajan uticaj na sadržaj ovog elementa u korenu, pri čemu su vrednosti CF ukazale na srednje do jako zagađenje zemljišta, dok su vrednosti EF ukazale na odsustvo obogaćenja zemljišta.

Na osnovu izračunatih vrednosti faktora obogaćenja za Mn, može se videti da u biljnom materijalu maslačka obogaćenje nije bilo prisutno, osim u uzorku listova sa mesta Oštrej. Ovakvi rezultati zajedno sa određenim koncentracijama Mn u biljnom materijalu maslačka, ukazuju da antropogene aktivnosti ne utiču značajno na sadržaj Mn, iako se uticaj antropogenih aktivnosti na sadržaj ovog elementa ogleda u povećanju koncentracije u zemljištu, što se uočava u vrednostima faktora zagađenja i obogaćenja zemljišta.

Obogaćenje biljnog materijala niklom uočeno je u svim uzorcima sa mesta Gradski park i Oštrej, kao i u uzorcima listova sa mesta Slatina. Uticaj rudarsko-metalurške proizvodnje odražava se na sadržaj ovog elementa na mestima u blizini topionice bakra i flotacijskih jalovišta, iako vrednosti CF i EF ne ukazuju na značajnije zagađenje, odnosno obogaćenje zemljišta. Obzirom da najniže koncentracije Ni nisu određene u uzorcima iz kontrolne zone, na sadržaj Ni u biljnom materijalu antropogene aktivnosti nemaju veliki uticaj (na šta ukazuju i vrednosti CF i EF za zemljište), osim na mestima u blizini topionice bakra i flotacijskih jalovišta.

Biljni materijal maslačka nije bio obogaćen olovom, što nije bilo očekivano uzimajući u obzir vrednosti faktora zagađenja zemljišta koje ukazuju na nesumnjiv uticaj rudarsko-metalurške proizvodnje bakra na sadržaj ovog elementa u zemljištu.

Obogaćenje biljnog materijala cinkom uočeno je bar u jednom uzorku na svim mestima uzorkovanja. Na mestu Gradski park obogaćenje je bilo prisutno u korenu i listovima, na mestu Brezonik u listovima i stabljikama, dok je na mestima Oštrej i Slatina obogaćenje bilo prisutno u listovima. Uzimajući u obzir da je mesto uzorkovanja u kontrolnoj zoni bilo okarakterisano najnižim sadržajem Zn u svim delovima maslačka, kao i na prisutno obogaćenje nadzemnih delova na svim mestima uzorkovanja, može se zaključiti da antropogene aktivnosti imaju uticaja na sadržaj ovog elementa, kao i da se nadzemni delovi maslačka mogu koristiti u biomonitoringu. Dobijene vrednosti faktora obogaćenja korena ukazuju da se uticaj rudarsko-metalurških aktivnosti na sadržaj Zn u ovom delu maslačka uočava jedino na najzagađenijem mestu sa najvišim vrednostima faktora zagađenja i obogaćenja zemljišta.

Biljni materijal maslačka bio je obogaćen svim ispitivanim elementima (bar u jednom uzorku), osim olovom. Na osnovu dobijenih vrednosti faktora obogaćenja, može se uočiti da je biljni materijal najviše bio obogaćen niklom, bakrom, aluminijumom i cinkom, dok je obogaćenje hromom, manganom i gvožđem zabeleženo samo za pojedine biljne delove. Posmatrajući delove maslačka, listovi i stabljike bili su obogaćeni najvećim brojem ispitivanih elemenata.

Najveće obogaćenje biljnog materijala maslačka uočeno je na mestima Gradski park (urbano-industrijska zona) i Oštrej (ruralna zona), što se ogleda i kroz visoke vrednosti CF i EF zemljišta.

Odsustvo obogaćenja korena aluminijumom, hromom, gvožđem, manganom i niklom može ukazati da antropogene aktivnosti nemaju značajan uticaj na sadržaj datih elemenata u ovom delu maslačka na datim mestima uzorkovanja. Odsustvo obogaćenja biljnog materijala olovom nije bilo očekivano obzirom na vrednosti faktora zagađenja zemljišta. Uzimajući u obzir da je na svim

mestima uzorkovanja uočen isti obrazac akumulacije Pb (listovi>stabljike>koren) koji ukazuje na pretežnu akumulaciju Pb u nadzemnim delovima, može se pretpostaviti da je maslačak razvio neki mehanizam za održavanje Pb u određenim granicama (često i toksičnim).

Poredeći obogaćenje biljnog materijala bokvice i maslačka na ispitivanom području Bora i okoline, biljni materijal maslačka bio je obogaćenji niklom i cinkom, nešto veće obogaćenje gvožđem i bakrom uočeno je u delovima bokvice, dok je obogaćenje aluminijumom, hromom i manganom bilo približno podjednako. Uzorkovani biljni materijal bokvice i maslačka nije bio obogaćen olovom, pa se pretpostavlja da su obe biljne vrste razvile neki mehanizam za održavanje koncentracije Pb u određenim granicama.

6.6.2.2. Korelacije između sadržaja elemenata u biljnom materijalu *T. officinale*

Radi utvrđivanja veza između sadržaja istog elemenata u različitim delovima maslačka, kao i različitih elemenata u pojedinačnim delovima maslačka, izračunati su Spirmanovi koeficijenti korelacija (slika 37.). Elementi čije su koncentracije u značajnom broju uzoraka bile ispod donje granice kvantifikacije (Co u svim delovima, Cr u listovima) su izostavljeni iz ove analize. Statistički značajni pozitivni korelacioni koeficijenti određeni za sadržaj istog elemenata u različitim delovima:

- Koren–listovi: Ni i Pb;
- Koren–stabljike: Fe, Ni i Zn;
- Listovi–stabljike: Ni.

Statistički značajne pozitivne korelacije između sadržaja ispitivanih elemenata u delovima maslačka nađene između: Al–Fe, Al–Mn i Fe–Mn (u korenu); Cu–Fe (u listovima); Al–Cu i Fe–Ni (u stabljikama) ukazuju na slične načine usvajanja ili na zajedničko poreklo ovih elemenata. Osim toga, uočene su i značajne negativne korelacije između sadržaja Cr i Cu u korenu.

Dobijene pozitivne korelacije između sadržaja istog elementa u različitim delovima maslačka, kao i različitih elemenata u pojedinačnim delovima u saglasnosti su sa literaturnim podacima (Keane i sar., 2001; Ligocki i sar., 2011).

6.7. Biološki faktori i mogućnost upotrebe *P. lanceolata* i *T. officinale* u fitoremedijaciji

Sadržaj elemenata u biljnom materijalu i rizosferi *P. lanceolata* i *T. officinale* iskorišćen je radi izračunavanja biokoncentracionog (BCF), translokacionog (TF) i bioakumulacionog faktora (BAF). Biološki faktori su izračunati na osnovu izraza (8–10), koji su dati u poglavlju 5.10. Iako vrednosti ovih faktora mogu ukazati da li su elementi prisutni u biljkama usvojeni iz zemljišta ili iz vazduha, potrebno je uzeti u obzir i druge parametre koji utiču na usvajanje elemenata u biljkama poput fizičko-hemijskih osobina zemljišta, kao i translokaciju elemenata kroz biljku. Vrednosti bioloških faktora takođe se koriste za utvrđivanje potencijala upotrebe biljnih vrsta u svrhe fitoremedijacije. Mogućnost primene bokvice i maslačka u fitoekstrakciji, odnosno fitostabilizaciji diskutovana je u odnosu na uslove prikazane u poglavlju 5.11.

6.7.1. Biološki faktori za bokvicu

U tabeli 26. prikazane su dobijene vrednosti biokoncentracionog faktora (BCF) za ispitivane elemente u biljnom materijalu bokvice u zavisnosti od mesta uzorkovanja. Izračunate vrednosti BCF bile su <1, osim za Zn, što ukazuje na slabo usvajanje elemenata iz zemljišta u koren. Vrednost BCF>1 za Zn uočena je na mestima sa najnižim sadržajem Zn u zemljištu: Slatina (113,12 mg kg⁻¹) i Gornjane (79,27 mg kg⁻¹). Iako je koncentracija Zn u zemljištu bila niža u odnosu na ostala mesta, usvajanje Zn u koren bokvice je bilo veće. Glavni faktori koji utiču na mobilnost Zn u zemljištu su pH vrednost, sadržaj OM i gline (Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007), čime se može objasniti usvajanje Zn iz zemljišta u koren na mestima Slatina i Gornjane. Mesto uzorkovanja Slatina je bilo okarakterisano najvišim sadržajem OM i gline, dok je pH vrednost bila najniža, pri čemu su elementi dostupniji biljkama u kiselim uslovima u zemljištu. Sa druge strane, za umereno alkalno zemljište sa mesta uzorkovanja Gornjane zabeležene su najniže vrednosti OM i gline.

Dobijene vrednosti biokoncentracionog faktora uglavnom su u saglasnosti sa literaturnim podacima (Massa i sar., 2010; García-Salgado i sar., 2012; Stefanowicz i sar., 2016).

Tabela 26. Biokoncentracioni faktor (BCF) elemenata za *P. lanceolata* na ispitivanom području

Mesto uzorkovanja	Element								
	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Gradski park	0,014	<0,164	0,053	0,133	0,031	0,019	0,160	0,089	0,517
Brezonik	0,022	<0,214	0,209	0,132	0,031	0,029	0,187	0,180	0,677
Oštrelj	0,013	<0,177	0,049	0,148	0,027	0,057	0,096	0,161	0,413
Slatina	0,008	<0,171	0,022	0,137	0,017	0,070	0,231	0,199	1,300
Gornjane	0,065	<0,468	0,059	0,493	0,075	0,242	0,247	0,427	1,310

Vrednosti sa predznakom „<” ukazuju da je sadržaj elementa u korenu bokvice bio ispod donje granice kvantifikacije; Naglašene vrednosti BCF ukazuju na efikasno usvajanje elementa iz zemljišta u koren.

Spirmanovi koeficijenti korelacija (tabela 27.) ukazuju na značajnu pozitivnu korelaciju između sadržaja Cu u zemljištu i korenu bokvice. Međutim, izračunate vrednosti BCF za Cu ukazuju na slabo usvajanje u koren. Vrednosti BCF za Cu su bile približno iste na mestima Gradski park, Brezonik, Oštrelj i Slatina (0,133–0,148), pri čemu je sadržaj Cu u zemljištu sa mesta Gradski park bio i do 7 puta veći u odnosu na ostala mesta. Najveća vrednost BCF za Cu uočena je na mestu Gornjane (0,493) koje je bilo okarakterisano najnižom koncentracijom Cu (preko 100 puta manjoj u odnosu na Gradski park). Na osnovu ovih rezultata, može se pretpostaviti da je bokvica razvila određeni mehanizam adaptacije na visoke koncentracije u zemljištu sprečavanjem usvajanja Cu iz zemljišta u koren (Yoon i sar., 2006), pri čemu se u obzir moraju uzeti i fizičko-hemijske osobine zemljišta koje značajno utiču na mobilnost i biodostupnost elemenata.

Uzimajući u obzir dobijene vrednosti BCF za ostale elemente, usvajanje Al i Fe iz zemljišta bilo je najintenzivnije na mestu uzorkovanja Gornjane koje je sadržalo najniže koncentracije ovih elemenata u zemljištu, dok je na ostalim mestima intenzitet usvajanja bio približno isti. Usvajanje Mn, Ni i Pb iz zemljišta u koren bokvice takođe je bilo najintenzivnije na mestu Gornjane, dok je usvajanje Cr bilo najizraženije na mestu Brezonik.

Odsustvo značajnih korelacija (tabela 27.) između sadržaja elemenata u korenu i zemljištu, osim za Cu, kao i niske vrednosti BCF ukazuju na slabo usvajanje elemenata iz zemljišta u koren bokvice, što može biti posledica slabije dostupnosti elemenata u zemljištu. Na ispitivanom području preovladavali su alkalni uslovi u zemljištu, što je jedan od glavnih faktora koji smanjuje mobilnost elemenata u zemljištu. Osim toga, sadržaj OM i gline takođe utiču na zadržavanje elemenata u zemljištu putem kompleksacije i adsorpcije. Niske vrednosti BCF mogu ukazati na sprečavanje usvajanja elemenata iz zemljišta u koren usled imobilizacije eksudatima korena kojima se vrši helacija elemenata i sprečava njihovo usvajanje (Mehes-Smith i sar., 2013) u uslovima visokih koncentracija u zemljištu. Ovo je uočeno za Al, Cu, Fe, Mn i Pb za koje su najviše vrednosti BCF uočene na mestu Gornjane koje je bilo okarakterisano najnižim koncentracijama ovih elemenata u zemljištu.

Tabela 27. Spirmanovi koeficijenti korelacija između sadržaja elemenata u biljnom materijalu *P. lanceolata* i u zemljištu ispitivanog područja

Element	Koren– zemljište	Listovi– zemljište	Stabljike– zemljište	Cvast– zemljište
Al	-0,700	0,600	-0,700	0,300
Co	-	-	-	-
Cr	0,700	/	-0,500	/
Cu	1,000***	1,000***	0,900*	1,000***
Fe	-0,100	0,400	0,700	0,500
Mn	-0,200	0,200	0,600	0,200
Ni	-0,500	0,200	0,600	-0,200
Pb	0,300	0,500	0,300	0,600
Zn	0,700	0,500	1,000***	0,600

* $p < 0,05$;

*** $p < 0,001$;

„-“ Sadržaj Co bio je ispod donje granice kvantifikacije u biljnom materijalu bokvice;

„/“ Sadržaj Cr bio je ispod donje granice kvantifikacije u većini uzoraka nadzemnih delova bokvice.

Izračunate vrednosti translokacionog faktora (TF) za bokvicu za svaki pojedinačni nadzemni deo sa ispitivanih mesta prikazane su u tabeli 28. Sadržaj Co u biljnom materijalu bokvice bio je ispod donje granice kvantifikacije te je izostavljen iz ove analize.

Odnos koncentracija elemenata u nadzemnim delovima i u korenu bio je >1 na pojedinim mestima uzorkovanja. Uzimajući u obzir sadržaj elemenata u listovima u odnosu na koren, vrednost $TF > 1$ uočena je za Mn, Pb i Zn. Prema sadržaju elemenata u stabljikama i korenu, vrednost $TF > 1$ zabeležena je samo za Cr. Na osnovu koncentracija elemenata u cvasti i korenu, vrednost $TF > 1$ uočena je za Cr, Ni i Pb. Međutim, izračunate vrednosti $TF > 1$ za navedene elemente (osim Ni) nisu podržane statistički značajnim pozitivnim korelacijama između sadržaja elemenata u odgovarajućim delovima bokvice (slika 28.).

Iako su u uzorcima zemljišta sa ispitivanog područja određene visoke koncentracije elemenata, predominantno alkalni uslovi u zemljištu, kao i fizičko-hemijske osobine poput sadržaja OM i gline doprinose smanjenju dostupnosti elemenata biljkama. Niske dobijene vrednosti BCF, osim za Zn, ukazuju da je usvajanje elemenata iz zemljišta u koren bokvice bilo slabo. Sa druge strane, izračunate vrednosti $TF < 1$ za većinu ispitivanih elemenata, osim Pb, potvrđene su time što je koren bio glavno mesto akumulacije ovih elemenata. Izračunate vrednosti $TF > 1$ za Cr, Mn, Ni i Zn

uočene su u malom broju uzoraka i nisu podržane odgovarajućim statistički značajnim pozitivnim korelacijama, zato se ne može smatrati da je translokacija ovih elemenata u nadzemne delove efikasna. Izračunate vrednosti $TF > 1$ za Pb uočene u većem broju uzoraka, uz odsustvo značajnih korelacija između sadržaja Pb u odgovarajućim delovima bokvice, mogu ukazati na mogućnost delimičnog usvajanja Pb i iz vazduha. Na ispitivanom području Pb je prisutno u suspendovanim česticama (tabela 11.) i u ukupnim taložnim materijama (tabela 15.). Kako [Kabata-Pendias i Mukherjee \(2007\)](#) ističu, translokacija Pb kroz biljku je veoma ograničena, te se u najvećoj količini Pb akumulira u korenu. Sa druge strane, Pb se može usvojiti iz vazduha, pri čemu je njegova koncentracija veća u starijim delovima biljaka ([Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007](#)). Listovi, u odnosu na druge nadzemne delove, rastu tokom cele vegetacione sezone, te su duže izloženi zagađenju vazduha ([Kováčik i sar., 2016](#)), što je u saglasnosti sa sadržajem Pb, kao i dobijenim vrednostima TF u listovima koji su bili veći u odnosu na druge nadzemne delove.

Dobijeni rezultati za translokacioni faktor za bokvicu uglavnom su u saglasnosti sa literaturnim podacima ([García-Salgado i sar., 2012](#); [Nadgórska-Socha i sar., 2015](#); [Gucwa-Przepióra i sar., 2016](#); [Stefanowicz i sar., 2016](#); [Kočevar Glavač i sar., 2017](#); [Drava i sar., 2019](#)).

Dobijene vrednosti BAF za nadzemne delove bokvice prikazane su u tabeli 29. Vrednosti BAF diskutovane su u odnosu na podelu datu u poglavlju 5.10.

Za Al i Fe apsorpcija iz zemljišta u nadzemne delove bila je veoma slaba na svim mestima uzorkovanja. Vrednosti BAF za Co (u svim uzorcima) i Cr (u većini uzoraka) bile su sa predznakom „<” jer su koncentracije ovih metala bile ispod donje granice kvantifikacije u nadzemnim delovima. Za uzorke za koje je bilo moguće izračunati BAF, vrednosti su ukazale na slabo usvajanje Cr u nadzemnim delovima. Usvajanje Cu bilo je na većini mesta slabo, sa izuzecima veoma slabog usvajanja na mestu Gradski park u stabljikama i srednjeg usvajanja na mestu Gornjane u svim nadzemnim delovima. Apsorpcija Mn u nadzemnim delovima bila je na većini mesta slaba, sa izuzecima veoma slabe apsorpcije na mestima Gradski park i Brezonik u stabljikama, i srednje apsorpcije na mestima Slatina i Gornjane u listovima. Intenzitet apsorpcije Ni u nadzemnim delovima bio je na većini mesta slab, sa izuzecima srednjeg usvajanja na mestu Gradski park (svi nadzemni delovi), Slatina (listovi i cvast) i Gornjane (cvast). Intenzitet usvajanja Pb u nadzemnim delovima bio je srednji, sa izuzetkom na mestu Gradski park gde je usvajanje bilo slabo. Usvajanje Zn u nadzemnim delovima bokvice bilo je srednjeg intenziteta, osim na mestu Gradski park gde je uočeno slabo usvajanje Zn u listovima i stabljikama. Na osnovu ovako dobijenih intenziteta apsorpcije elemenata, može se smatrati da na povećani sadržaj elemenata u nadzemnim delovima utiče i njihovo usvajanje iz vazduha.

Dobijeni rezultati za bioakumulacioni faktor za bokvicu uglavnom su u saglasnosti sa literaturnim podacima ([Massa i sar., 2010](#); [Barrutia i sar., 2011](#); [García-Salgado i sar., 2012](#); [Wójcik i sar., 2014](#); [Nadgórska-Socha i sar., 2015](#); [Gucwa-Przepióra i sar., 2016](#); [Stefanowicz i sar., 2016](#); [Salas-Luévano i sar., 2017](#); [Nadgórska-Socha i sar., 2017](#)).

Iako je većina korelacija između sadržaja elemenata u nadzemnim delovima bokvice i u zemljištu bila pozitivna, statistički značajne korelacije nađene su samo između sadržaja Cu u svim nadzemnim delovima i zemljištu, kao i između sadržaja Zn u stabljikama i zemljištu (tabela 27.). Značajne korelacije između sadržaja elemenata u nadzemnim delovima i zemljištu potvrđene su u istraživanjima ([Barrutia i sar., 2011](#); [Wójcik i sar., 2014](#); [Nadgórska-Socha i sar., 2017](#)).

Tabela 28. Translokacioni faktor (TF) elemenata za *P. lanceolata* sa ispitivanog područja

Mesto uzorkovanja	Odnos koncentracija elemenata	Element							
		Al	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Gradski park	Listovi/Koren	0,157	0,220	0,151	0,376	1,135	0,769	0,850	0,192
	Stabljike/Koren	0,023	0,221	0,050	0,075	0,442	0,811	0,633	0,149
	Cvast/Koren	0,105	0,677	0,141	0,239	0,984	0,756	0,637	0,204
Brezonik	Listovi/Koren	0,025	<0,067	0,218	0,082	0,643	0,158	1,588	0,876
	Stabljike/Koren	0,005	0,190	0,126	0,036	0,217	0,262	0,853	0,286
	Cvast/Koren	0,010	<0,068	0,253	0,067	0,436	0,226	1,362	0,474
Oštrej	Listovi/Koren	0,037	<0,176	0,356	0,127	0,554	0,474	1,195	1,092
	Stabljike/Koren	0,009	<0,177	0,247	0,039	0,174	0,731	0,851	0,626
	Cvast/Koren	0,051	<0,176	0,367	0,063	0,356	0,524	1,215	0,930
Slatina	Listovi/Koren	0,266	<0,653	0,307	0,475	1,538	0,592	1,557	0,505
	Stabljike/Koren	0,013	1,103	0,141	0,125	0,238	0,375	0,857	0,194
	Cvast/Koren	0,034	1,488	0,417	0,633	0,701	0,847	1,189	0,393
Gornjane	Listovi/Koren	0,020	<0,063	0,543	0,068	0,417	0,187	1,355	0,287
	Stabljike/Koren	0,019	<0,062	0,402	0,022	0,091	0,212	0,869	0,233
	Cvast/Koren	0,005	<0,063	0,751	0,051	0,269	1,014	0,999	0,494

Vrednosti sa predznakom „<“ ukazuju da je sadržaj elementa u nadzemnim delovima bokvice bio ispod donje granice kvantifikacije; Naglašene vrednosti TF ukazuju na efikasnu translokaciju elementa iz korena u nadzemne delove.

Tabela 29. Bioakumulacioni faktor (BAF) elemenata za *P. lanceolata* sa ispitivanog područja

Mesto uzorkovanja	Odnos koncentracija elemenata	Element								
		Al	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Gradski park	Listovi/Zemljište	0,0022	<0,162	0,012	0,020	0,012	0,021	0,123	0,076	0,099
	Stabljike/Zemljište	0,0003	<0,164	0,012	0,007	0,002	0,008	0,130	0,056	0,077
	Cvast/Zemljište	0,0015	<0,162	0,036	0,019	0,007	0,018	0,121	0,057	0,106
Brezonik	Listovi/Zemljište	0,0005	<0,216	<0,014	0,029	0,003	0,019	0,030	0,286	0,593
	Stabljike/Zemljište	0,0001	<0,215	0,040	0,017	0,001	0,006	0,049	0,153	0,194
	Cvast/Zemljište	0,0002	<0,217	<0,014	0,033	0,002	0,013	0,042	0,245	0,321
Oštrej	Listovi/Zemljište	0,0005	<0,176	<0,009	0,053	0,003	0,031	0,045	0,193	0,452
	Stabljike/Zemljište	0,0001	<0,177	<0,009	0,037	0,001	0,010	0,070	0,137	0,259
	Cvast/Zemljište	0,0007	<0,176	<0,009	0,054	0,002	0,020	0,050	0,196	0,384
Slatina	Listovi/Zemljište	0,0022	<0,172	<0,015	0,042	0,008	0,108	0,137	0,309	0,657
	Stabljike/Zemljište	0,0001	<0,170	0,025	0,019	0,002	0,017	0,087	0,170	0,253
	Cvast/Zemljište	0,0003	<0,171	0,033	0,057	0,011	0,049	0,196	0,236	0,511
Gornjane	Listovi/Zemljište	0,0013	<0,465	<0,004	0,267	0,005	0,101	0,046	0,579	0,376
	Stabljike/Zemljište	0,0012	<0,460	<0,004	0,198	0,002	0,022	0,053	0,371	0,305
	Cvast/Zemljište	0,0003	<0,470	<0,004	0,370	0,004	0,065	0,251	0,427	0,647

Vrednosti sa predznakom „<” ukazuju da je sadržaj elementa u nadzemnom delu bokvice bio ispod donje granice kvantifikacije.

6.7.1.1. Mogućnost primene bokvice u fitoremedijaciji

Na osnovu dobijenih vrednosti BCF (tabela 26.) i TF (tabela 28.), kriterijum ($BCF > 1$ i $TF > 1$) za primenu bokvice u fitoekstrakciji nije ispunjen. Iako je vrednost $BCF > 1$ uočena za Zn na dva mesta uzorkovanja, uslov $TF > 1$ na datim mestima nije bio ispunjen, te bokvica nije pokazala potencijal za upotrebu u fitoekstrakciji.

Potencijalna primena bokvice u fitostabilizaciji može se uočiti za Zn na pojedinim mestima. Kriterijum $TF < 1$ i $BAF < 1$ bio je ispunjen na svim mestima, međutim, uslov $BCF > 1$ bio je ispunjen samo na mestima Slatina i Gornjane, koja su bila okarakterisana najnižim sadržajem Zn u zemljištu, te je primena bokvice u fitostabilizaciji verovatno moguća u uslovima niskih koncentracija Zn u zemljištu.

Na osnovu izračunatih vrednosti $BAF < 1$ (tabela 29.) može se zaključiti da se *P. lanceolata* za ispitivane elemente u uslovima ispitivanog područja može svrstati u kategoriju ekskludera (Baker, 1981), odnosno da razvojem određenih mehanizama sprečava akumulaciju elemenata u nadzemnim delovima uprkos visokim koncentracijama u zemljištu.

6.7.2. Biološki faktori za maslačak

U tabeli 30. date su vrednosti biokoncentracionog faktora (BCF) za ispitivane elemente u biljnom materijalu maslačka u zavisnosti od mesta uzorkovanja.

Izračunate vrednosti BCF koje su bile < 1 za sve ispitivane elemente na svim mestima uzorkovanja ukazuju na slabo usvajanje elemenata iz zemljišta u koren maslačka, čemu verovatno doprinose predominantno alkalni uslovi u zemljištu na ispitivanom području. Usvajanje Al, Cu, Fe, Mn i Pb u koren maslačka bilo je prilično ujednačeno na zagađenim mestima, dok su najviše vrednosti BCF zabeležene za kontrolno mesto. Najviša vrednost BCF za Cr bila je na mestu Brezonik, dok je vrednost BCF za Ni bila najviša na mestu Gradski park. Usvajanje Zn iz zemljišta u koren maslačka bilo je prilično ujednačeno na svim mestima (0,156–0,206), sa maksimalnom vrednošću BCF na mestu Gornjane na kojem je sadržaj Zn u zemljištu bio najniži.

Izračunate vrednosti biokoncentracionog faktora za maslačak uglavnom su u saglasnosti sa literaturnim podacima (Królak, 2003; Massa i sar., 2010; Bini i sar., 2012; Vaculík i sar., 2013).

Tabela 30. Biokoncentracioni faktor (BCF) elemenata za *T. officinale* sa ispitivanog područja

Mesto uzorkovanja	Element								
	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Gradski park	0,002	<0,134	0,011	0,053	0,007	0,013	0,116	0,059	0,156
Brezonik	0,002	<0,239	0,023	0,052	0,005	0,009	0,025	0,133	0,181
Oštrej	0,003	<0,163	0,014	0,062	0,008	0,013	0,057	0,115	0,139
Slatina	0,001	<0,184	<0,004	0,060	0,004	0,010	0,052	0,157	0,198
Gornjane	0,012	<0,928	0,011	0,293	0,019	0,040	0,099	0,356	0,206

Vrednosti sa predznakom „<” ukazuju da je sadržaj elementa u korenu maslačka bio ispod donje granice kvantifikacije.

Iako postoji statistički značajna pozitivna korelacija između sadržaja Cu u korenu i zemljištu (tabela 31.), prema izračunatim vrednostima BCF usvajanje je bilo slabo (0,052–0,062). Najviša vrednost BCF za Cu (preko 4 puta veća u odnosu na ostala mesta) bila je na mestu Gornjane koje je bilo okarakterisano najnižim sadržajem Cu (43,49 mg kg⁻¹), što ukazuje na efikasnije usvajanje pri nižim koncentracijama Cu u zemljištu, pri čemu se moraju uzeti u obzir i druge fizičko-hemijske osobine zemljišta.

Tabela 31. Spirmanovi koeficijenti korelacija između sadržaja elemenata u biljnom materijalu *T. officinale* i u zemljištu ispitivanog područja

Element	Koren–zemljište	Listovi–zemljište	Stabljike–zemljište
Al	0,300	0,400	0,800
Co	-	-	-
Cr	0,800	/	/
Cu	0,900*	0,900*	0,900*
Fe	0,300	0,900*	0,500
Mn	0,700	0,600	0,300
Ni	0,500	0,600	0,500
Pb	0,700	0,600	0,900*
Zn	1,000***	0,500	0,900*

* $p < 0,05$;*** $p < 0,001$;

„-“ Sadržaj Co bio je ispod donje granice kvantifikacije u biljnom materijalu maslačka;

„/“ Sadržaj Cr bio je ispod donje granice kvantifikacije u većini uzoraka nadzemnih delova maslačka.

Takođe, značajna pozitivna korelacija nađena je između sadržaja Zn u korenu i zemljištu (tabela 31.). Najviši sadržaj Zn u korenu i zemljištu bio je na mestu Gradski park, dok je vrednost BCF bila nešto niža na ovom mestu u odnosu na ostala. Najviša vrednost BCF izračunata je za maslačak sa mesta Gornjane, za koje su zabeležene najniže vrednosti Zn kako u zemljištu tako i u korenu maslačka.

Odsustvo statistički značajnih korelacija za ostale ispitivane elemente ukazuje da osim koncentracije elemenata u zemljištu i fizičko-hemijske osobine zemljišta imaju veliki značaj na usvajanje elemenata u koren. Najviše dobijene vrednosti BCF za Cu, Fe, Mn, Pb i Zn bile su na mestima sa najnižim sadržajem ovih elemenata u zemljištu, što može ukazati na razvijene određene mehanizme adaptacije i sprečavanja usvajanja elemenata u datim uslovima sredine.

Izračunate vrednosti translokacionog faktora (TF) za maslačak za svaki pojedinačni nadzemni deo sa ispitivanih mesta uzorkovanja prikazane su u tabeli 32. Sadržaj Co u svim delovima maslačka bio je ispod donje granice kvantifikacije te je izostavljen iz ove analize.

Odnos koncentracija elemenata u nadzemnim delovima i u korenu bio je >1 na pojedinim mestima uzorkovanja. Vrednosti TF koje su ukazivale na efikasnu translokaciju Cr i Fe iz korena u listove primećene su na mestima Gradski park i Brezonik. Takođe, vrednosti TF za Cu koje su ukazivale na efikasnu translokaciju iz korena u listove uočene su na mestima Brezonik, Oštrelj i Slatina. Vrednosti TF koje su ukazivale na efikasnu translokaciju Mn, Ni, Pb i Zn iz korena u listove i stabljike uočene su na skoro svim mestima uzorkovanja. Mn je efikasnije translociran iz korena u listove u odnosu na stabljike, pri čemu je najviša vrednost TF (listovi/koren) izračunata za mesto Slatina (3,810). Vrednost TF (stabljike/koren) za Ni >8 zabeležena je za stabljike sa mesta Gradski park, dok je i na ostalim mestima vrednost TF za stabljike uglavnom bila veća od vrednosti TF za listove (listovi/koren). Vrednosti TF >1 za Pb uočene su na svim mestima, osim na mestu Slatina za stabljike. Najviša vrednost TF od 3,082 zabeležena je za listove sa mesta Brezonik. Vrednost TF za Pb za listove bila je veća od vrednosti TF za stabljike na svim mestima. Izračunate vrednosti TF >1 za Zn uočene su na svim mestima, osim Gradskog parka. Vrednosti TF >4 zabeležene su za mesta Brezonik i Slatina za listove. Vrednosti TF za Zn za listove bile su pretežno veće od vrednosti TF za stabljike. Visoke vrednosti TF ukazuju na to da ova biljna vrsta u uslovima visokih koncentracija elemenata u zemljištu ne ograničava translokaciju elemenata iz korena u nadzemne delove, što je značajno sa aspekta remedijacije (Bech i sar., 2016).

Vrednosti TF >1 uočene u pojedinim uzorcima za Ni, Pb i Zn, uz postojanje statistički značajnih korelacija (slika 37.), mogu da ukažu na efikasnu translokaciju ovih elemenata iz korena u nadzemne delove, iako dobijene vrednosti BCF ukazuju na slabo usvajanje iz zemljišta.

Sa druge strane, izračunate vrednosti $TF > 1$ i niske vrednosti BCF, kao i odsustvo korelacija između sadržaja elemenata u biljnom materijalu i zemljištu, ukazuje da su elementi poput Cr, Cu, Fe i Mn prisutni u nadzemnim delovima maslačka verovatno delimično usvojeni i iz vazduha.

Dobijeni rezultati za translokacioni faktor za maslačak u saglasnosti su sa literaturnim podacima (Bini i sar., 2012; Bech i sar., 2016; Fröhlichová i sar., 2018).

Vrednosti BAF za nadzemne delove maslačka prikazane su u tabeli 33. Vrednosti BAF diskutovane su u odnosu na podelu datu u poglavlju 5.10.

Veoma slaba apsorpcija zabeležena je za Al i Fe na svim mestima uzorkovanja. Vrednosti BAF za Co i većina vrednosti BAF za Cr bile su sa predznakom „<“, jer je sadržaj Co i Cr u nadzemnim delovima maslačka bio ispod donje granice kvantifikacije. Usvajanje Cr bilo je slabo u uzorcima za koje bilo moguće izračunati BAF. Intenzitet usvajanja Cu bio je slab, osim na mestu Gornjane gde je usvajanje bilo srednjeg intenziteta. Zemljište sa ovog mesta uzorkovanja sadržalo je najniže koncentracije Cu u odnosu na ostala mesta uzorkovanja. Može se uočiti da je usvajanje Cu bilo efikasnije u listovima u odnosu na stabljike sa ispitivanog područja. Usvajanje Mn bilo je uglavnom slabo, pri čemu je usvajanje Mn u listovima bilo je efikasnije nego u stabljikama na svim mestima uzorkovanja. Intenzitet usvajanja Ni bio je slab i srednji, u zavisnosti od mesta uzorkovanja. Najefikasnije usvajanje (BAF=0,973) uočeno je u stabljikama sa mesta Gradski park, pri čemu je usvajanje Ni bilo efikasnije u stabljikama u odnosu na listove i na ostalim mestima, osim na mestu Slatina. Usvajanje Pb bilo je srednjeg intenziteta, osim u stabljikama sa mesta Gradski park gde je usvajanje bilo slabog intenziteta. Najefikasnije usvajanje Pb bilo je na mestu Gornjane koje je sadržalo najnižu koncentraciju ovog elementa u zemljištu. Vrednosti BAF za Pb ukazuju da je usvajanje efikasnije u listovima u odnosu na stabljike. Srednji intenzitet apsorpcije uočen je za Zn, sa većom efikasnošću usvajanja u listovima u odnosu na stabljike.

Statistički značajne pozitivne korelacije nađene su između sadržaja Cu u nadzemnim delovima i zemljištu, sadržaja Fe u listovima i zemljištu, kao i sadržaja Pb i Zn u stabljikama i zemljištu (tabela 31.).

Rezultati za bioakumulacioni faktor, kao i dobijene korelacije između sadržaja elemenata u nadzemnim delovima i zemljištu u saglasnosti su sa literaturnim podacima (Królak, 2003; Massa i sar., 2010; Vaculík i sar., 2013; Wójcik i sar., 2014; Bech i sar., 2016; Nadgórska-Socha i sar., 2017; Fröhlichová i sar., 2018).

Tabela 32. Translokacioni faktor (TF) elemenata za *T. officinale* sa ispitivanog područja

Mesto uzorkovanja	Odnos koncentracija elemenata	Element							
		Al	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Gradski park	Listovi/Koren	0,738	2,416	0,924	1,166	1,811	0,992	2,201	0,885
	Stabljike/Koren	0,124	<0,324	0,226	0,248	0,863	8,375	1,551	0,642
Brezonik	Listovi/Koren	0,903	1,208	1,242	1,024	3,112	0,925	3,082	4,356
	Stabljike/Koren	0,059	<0,207	0,363	0,128	0,781	1,057	1,489	1,763
Oštrelj	Listovi/Koren	0,445	<0,178	1,031	0,427	2,604	1,185	1,834	2,345
	Stabljike/Koren	0,066	<0,178	0,486	0,141	1,028	1,942	1,357	1,802
Slatina	Listovi/Koren	0,763	/	1,630	0,987	3,810	2,381	2,463	4,081
	Stabljike/Koren	<0,068	/	0,539	0,071	1,196	1,041	0,880	1,778
Gornjane	Listovi/Koren	0,045	<0,091	0,685	0,231	1,509	0,631	1,839	1,467
	Stabljike/Koren	0,029	<0,092	0,406	0,107	0,974	2,126	1,141	1,638

„/” Sadržaj Cr bio je ispod donje granice kvantifikacije u biljnom materijalu maslačka.

Vrednosti sa predznakom „<” ukazuju da je sadržaj elementa u nadzemnima delovima maslačka bio ispod donje granice kvantifikacije;

Naglašene vrednosti TF ukazuju na efikasnu translokaciju elementa iz korena u nadzemne delove.

Tabela 33. Bioakumulacioni faktor (BAF) elemenata za *T. officinale* na ispitivanom području

Mesto uzorkovanja	Odnos koncentracija elemenata	Element								
		Al	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Gradski park	Listovi/Zemljište	0,0013	<0,152	0,026	0,049	0,008	0,024	0,115	0,129	0,138
	Stabljike/Zemljište	0,0002	<0,150	<0,003	0,012	0,002	0,011	0,973	0,091	0,100
Brezonik	Listovi/Zemljište	0,0019	<0,239	0,028	0,064	0,006	0,027	0,023	0,411	0,789
	Stabljike/Zemljište	0,0001	<0,237	<0,005	0,019	0,001	0,007	0,027	0,199	0,319
Oštrelj	Listovi/Zemljište	0,0013	<0,165	<0,003	0,064	0,004	0,034	0,067	0,211	0,325
	Stabljike/Zemljište	0,0002	<0,165	<0,003	0,030	0,001	0,013	0,111	0,156	0,250
Slatina	Listovi/Zemljište	0,0008	<0,182	<0,004	0,098	0,004	0,039	0,123	0,387	0,809
	Stabljike/Zemljište	<0,0001	<0,182	<0,004	0,032	0,0003	0,012	0,054	0,138	0,352
Gornjane	Listovi/Zemljište	0,0006	<0,909	<0,001	0,200	0,004	0,060	0,063	0,654	0,302
	Stabljike/Zemljište	0,0004	<0,919	<0,001	0,119	0,002	0,039	0,211	0,406	0,337

Vrednosti sa predznakom „<“ ukazuju da je sadržaj elementa u nadzemnom delu maslačka bio ispod donje granice kvantifikacije.

6.7.2.1. Mogućnost primene maslačka u fitoremedijaciji

Na osnovu dobijenih vrednosti BCF (tabela 30.) i TF (tabela 32.), kriterijum $BCF > 1$ i $TF > 1$ nije ispunjen ni za jedan od ispitivanih elemenata, te maslačak nije pokazao potencijal za upotrebu u fitoekstrakciji.

Što se mogućnosti upotrebe maslačka u fitostabilizaciji tiče, za ispitivane elemente ni na jednom mestu na ispitivanom području nije zadovoljen kriterijum $TF < 1$, $BAF < 1$ i $BCF > 1$.

Na osnovu dobijenih vrednosti $BAF < 1$ (tabela 33.) *T. officinale* za ispitivane elemente u uslovima ispitivanog područja može se svrstati u kategoriju ekskludera (Baker, 1981), koji usled postojanja određenih mehanizama sprečavaju akumulaciju elemenata u nadzemnim delovima pri visokim koncentracijama u zemljištu.

7. ZAKLJUČAK

Istraživanja sprovedena u okviru ove doktorske disertacije imala su za cilj utvrđivanje uticaja toksičnih elemenata na aktivnost enzima u rizosferi bokvice (*P. lanceolata*) i maslačka (*T. officinale*), kao i mogućnosti upotrebe ovih biljnih vrsta u biomonitoringu i fitoremedijaciji. Na ispitivanom području Bora i okoline, koje je okarakterisno višegodišnjim zagađenjem poreklom iz rudarsko-metalurške proizvodnje bakra, izabrano je pet mesta uzorkovanja. Mesta uzorkovanja odabrana su na osnovu udaljenosti od glavnih izvora zagađenja i pravaca dominantnih vetrova na ispitivanom području. Analiza uzoraka rizosfernog zemljišta obuhvatila je ispitivanje fizičko-hemijskih osobina (pH vrednosti, sadržaja vlage i organske materije, kao i granulometrijskog sastava zemljišta), sadržaja elemenata (Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn), kao i aktivnosti enzima u zemljištu (β -glukozidaze, ureaze, arilsulfataze, kisele i alkalne fosfataze). Sadržaj metala u uzorcima biljnog materijala bokvice i maslačka je takođe analiziran.

Analiza rizosfernog zemljišta bokvice i maslačka obuhvatila je određivanje sadržaja metala, zatim izračunavanje faktora kontaminacije radi utvrđivanja nivoa zagađenja i faktora obogaćenja zemljišta koji ukazuje na poreklo ispitivanih metala u zemljištu. Sadržaj metala u uzorkovanom zemljištu upoređivan je sa zakonom definisanim graničnim i remedijacionim vrednostima. Sadržaj Cu, Pb, Zn i Co prelazio je definisane granične vrednosti elemenata u zemljištu na većini mesta uzorkovanja, dok je sadržaj Ni prelazio graničnu vrednost samo na mestu Oštrej. Osim toga, vrednosti faktora kontaminacije ukazale su da je zemljište obe biljne vrste bilo najviše kontaminirano Cu, Pb i Zn. Koncentracija Cu u zemljištu prelazila je definisanu remedijacionu vrednost. Sadržaj metala na kontrolnom mestu nije prelazio odgovarajuće definisane granične i remedijacione vrednosti u zemljištu, osim granične vrednosti za Cr, dok su vrednosti faktora kontaminacije ukazale na odsustvo zagađenja zemljišta hromom. Poredeći sadržaj ispitivanih metala u zemljištu odabranih biljnih vrsta, na skoro svim mestima uzorkovanja rizosferno zemljište bokvice sadržalo je veće koncentracije Al, Co, Cu, Fe, Pb i Zn, dok je sadržaj Cr, Mn i Ni bio veći u rizosfernom zemljištu maslačka. Veće vrednosti faktora kontaminacije za Cr, Cu i Zn uočene su za rizosferno zemljište bokvice, dok su izračunate vrednosti faktora kontaminacije za Al, Co, Fe, Mn, Ni i Pb bile više u rizosfernom zemljištu maslačka.

Na osnovu vrednosti faktora kontaminacije za svaki pojedinačni metal, izračunat je indeks zagađenja zemljišta za svako pojedinačno mesto uzorkovanja iz zagađenih zona. Poredeći zagađenje zemljišta prema mestima uzorkovanja, dobijene vrednosti faktora kontaminacije za ispitivane metale (osim Cu, Cr, Mn i Zn u zavisnosti od mesta uzorkovanja), kao i izračunate vrednosti indeksa zagađenja zemljišta bile su više u rizosfernom zemljištu maslačka. Negativan uticaj rudarsko-metalurške proizvodnje, koji se ogleda u ekstremno jakom zagađenju zemljišta sa mesta Gradski park u urbano-industrijskoj zoni (kao i rizosfernog zemljišta maslačka sa mesta Oštrej u ruralnoj zoni), odnosno jakom zagađenju ostalih mesta, utvrđen je na osnovu indeksa zagađenja zemljišta. Na ekstremno jako zagađenje zemljišta u urbano-industrijskoj zoni ukazivale su veoma visoke vrednosti faktora kontaminacije za Cu, Pb i Zn. Lokacija ostalih mesta uzorkovanja na pravcima dominantnih vetrova i u blizini odlagališta raskrivke i flotacijskih jalovišta doprinosi visokim nivoima zagađenja zemljišta.

Izračunate vrednosti faktora obogaćenja zemljišta iz zone korena bokvice ukazale su na pretežno odsutno ili minimalno obogaćenje zemljišta ispitivanim metalima, izuzev za Cu, Pb i Zn, naročito na mestu uzorkovanja Gradski park u urbano-industrijskoj zoni. Slični rezultati dobijeni su i za zemljište iz zone korena maslačka, za koje je pokazano odsustvo, odnosno minimalno obogaćenje za sve ispitivane metale, osim za Cu na mestu Gradski park u urbano-industrijskoj zoni. Rizosferno zemljište bokvice bilo je obogaćenije skoro svim ispitivanim metalima u poređenju sa rizosfernim zemljištem maslačka. Antropogeno poreklo ispitivanih metala u zemljištu pokazano je za Cu na svim mestima uzorkovanja, kao i za Pb i Zn na mestu Gradski park (urbano-industrijska zona). Na antropogeno poreklo Cu, Pb i Zn na ispitivanom području ukazuju i dobijene statistički

značajne pozitivne korelacije između sadržaja ovih metala u zemljištu. Na sadržaj ostalih metala u zemljištu, prema dobijenim vrednostima faktora obogaćenja, predominantno utiču prirodni procesi.

Ispitivanje aktivnosti enzima u rizosferi bokvice i maslačka obuhvatilo je određivanje aktivnosti β -glukozidaze, ureaze, arilsulfataze, kisele i alkalne fosfataze u zemljištu, kao i izračunavanje izmene aktivnosti enzima. Zemljište sa mesta uzorkovanja Oštrej bilo je okarakterisano najvišim vrednostima aktivnosti ureaze (rizosferno zemljište obe biljne vrste), arilsulfataze (rizosferno zemljište maslačka), kao i alkalne fosfataze (rizosferno zemljište obe biljne vrste). U uzorku zemljišta sa mesta Gradski park (urbano-industrijska zona) uočena je najviša aktivnost β -glukozidaze (rizosferno zemljište obe biljne vrste), dok je najviša aktivnost kisele fosfataze uočena u zemljištu iz suburbane zone (rizosferno zemljište maslačka), odnosno sa mesta Slatina u ruralnoj zoni (rizosferno zemljište bokvice). Osim razlike u aktivnostima enzima u rizosfernom zemljištu bokvice i maslačka na različitim mestima uzorkovanja, uočava se i razlika u aktivnostima enzima u zemljištu na istom mestu uzorkovanja među biljkama. Aktivnost svih ispitivanih enzima u zemljištu, osim aktivnosti ureaze, bila je veća u zemljištu iz zone korena bokvice na većini mesta uzorkovanja, što se može pripisati specifičnim uslovima u rizosferi svake biljne vrste.

Izračunavanje izmene aktivnosti enzima pokazalo je da je aktivnost β -glukozidaze u zemljištu bila stimulirana, dok je aktivnost arilsulfataze u zemljištu bila inhibirana (osim na mestu Oštrej u zemljištu iz zone korena maslačka) na zagađenim mestima uzorkovanja, dok za aktivnost ostalih enzima nije uočena ovakva pravilnost. Poredeći aktivnost enzima u zemljištu na pojedinačnim mestima uzorkovanja, uočava se inhibicija, odnosno stimulacija aktivnosti u zemljištu sa istim nivoom zagađenja, što ukazuje na značajan uticaj fizičko-hemijskih osobina zemljišta, kao i biljne vrste na aktivnost enzima u zemljištu. Analiza aktivnosti enzima u zemljištu upotpunjena je određivanjem Spirmanovih koeficijenta korelacija. Korelacije su izračunate između aktivnosti enzima u zemljištu i sadržaja metala, kao i fizičko-hemijskih osobina zemljišta (pH vrednosti, sadržaja vlage i organske materije, kao i granulometrijskog sastava zemljišta) obzirom na njihov značajan uticaj kako na samu aktivnost enzima u zemljištu, tako i na biodostupnost, mobilnost i toksičnost metala u zemljištu. Rezultati su pokazali značajan uticaj kiselosti zemljišta na aktivnost pojedinih enzima u zemljištu, dok ostale fizičko-hemijske osobine nisu uticale značajno na aktivnost enzima u zemljištu. Ispitivani elementi su ispoljili različite efekte na aktivnost enzima u zemljištu, pri čemu su aktivnosti nekih enzima u zemljištu bile inhibirane, dok su aktivnosti drugih bile stimulirane visokim koncentracijama metala u zemljištu. Sa druge strane, pokazano je da sadržaj Al, Co i Cr (u zemljištu iz zone korena obe biljke), kao i Mn i Ni (u zemljištu iz zone korena maslačka) ne utiče značajno na aktivnost ispitivanih enzima u zemljištu. Dobijeni rezultati mogu se pripisati niskoj toksičnosti ili niskoj koncentraciji navedenih metala, različitim izvorima enzima u zemljištu ili smanjivanjem toksičnosti metala usled visoke pH zemljišta i sadržaja organske materije. Odsustvo značajnih korelacija može dodatno ukazati na neosetljivost enzima u zemljištu na prisustvo zagađujućih supstanci usled postojanja specifičnih uslova u zemljištu. Aktivnost arilsulfataze u zemljištu iz zone korena bokvice bila je najosetljivija na sadržaj ispitivanih metala, što je podržano statistički značajnim negativnim korelacijama sa sadržajem Cu, Fe, Pb i Zn u zemljištu, kao i negativnim vrednostima izmene aktivnosti enzima. Dobijeni rezultati ukazuju na mogućnost primene aktivnosti arilsulfataze u zemljištu kao indikatora zagađenja.

Među ispitivanim delovima biljnog materijala bokvice, u najvećem broju uzoraka, koren je bio okarakterisan najvišim sadržajem Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni i Zn, dok je Pb najviše akumulirano u listovima. Posmatrajući pojedinačne delove maslačka, koren je sadržao najviše Al, u listovima je zabeležena najveća akumulacija Mn i Pb, dok se za Cr, Cu, Fe, Ni i Zn ne može izdvojiti deo maslačka sa najvećom koncentracijom metala na svim mestima uzorkovanja. Poredeći koncentracije metala među delovima bokvice i maslačka na ispitivanom području, biljni materijal bokvice sadržao je veće koncentracije Al i Cr (u skoro svim uzorcima), kao i Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn (u korenu), dok su skoro svi uzorci nadzemnih delova maslačka sadržali veće koncentracije Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn. Prisustvo visokih koncentracija metala u listovima ispitivanih biljnih vrsta,

koje su dostilaze toksične koncentracije za Cu (na mestu uzorkovanja Graski park u urbano-industrijskoj zoni) i Pb (na skoro svim mestima), može ukazati na razvoj specifičnih mehanizama kod biljaka koji omogućavaju zaštitu od štetnih efekata ovih metala.

Koncentracije metala u biljnom materijalu, kao i dobijene vrednosti faktora obogaćenja biljnog materijala, ukazuju da na sadržaj Cu (u korenu bokvice), Fe (u nadzemnim delovima bokvice), kao i Al (u nadzemnim delovima maslačka), Cu (u listovima maslačka), Fe (u listovima maslačka) i Zn (u nadzemnim delovima maslačka) imaju uticaj rudarsko-metalurške aktivnosti, te se navedeni delovi bokvice i maslačka mogu koristiti u biomonitoringu. Na sadržaj ostalih metala u biljnom materijalu antropogene aktivnosti ne utiču značajno, ili se njihov uticaj ogleda samo na pojedinim mestima, prvenstveno kroz zagađenje i obogaćenje zemljišta, a zatim i kroz visoke koncentracije, kao i dobijene vrednosti faktora obogaćenja biljnog materijala.

Obogaćenje biljnog materijala ispitivanih vrsta zabeleženo je (minimalno u jednom uzorku) za sve elemente, osim Pb. Odsustvo obogaćenja korena bokvice i maslačka uočeno je za Al, Cr, Fe, Mn i Ni što ukazuje da rudarsko-metalurške aktivnosti nemaju značajan uticaj na sadržaj ovih metala u korenu, ili da je usvajanje ovih metala iz zemljišta u koren ograničeno uslovima ispitivanog područja. Odsustvo obogaćenja biljnog materijala bokvice i maslačka olovom nije bilo očekivano obzirom na vrednosti faktora kontaminacije i obogaćenja zemljišta, koje su pokazale uticaj rudarsko-metalurške proizvodnje bakra na sadržaj Pb u zemljištu, pa se može pretpostaviti da su obe biljne vrste razvile određeni mehanizam za održavanje koncentracije Pb u određenim granicama. Najveće obogaćenje biljnog materijala bokvice uočeno je za Cu i Fe, zatim Al i Ni, dok je obogaćenje hromom, manganom i cinkom uočeno samo za pojedine uzorke. Biljni materijal maslačka najviše je bio obogaćen niklom, bakrom, aluminijumom i cinkom, dok je obogaćenje hromom, manganom i gvožđem zabeleženo samo za pojedine biljne delove. Biljni materijal maslačka bio je obogaćeniji niklom i cinkom, nešto veće obogaćenje gvožđem i bakrom uočeno je u biljnom materijalu bokvice, dok je obogaćenje biljnog materijala aluminijumom, hromom i manganom bilo ujednačeno. Najveće obogaćenje biljnog materijala bokvice bilo je na mestima Gradski park (urbano-industrijska zona) i Slatina (ruralna zona), dok su najviše vrednosti faktora obogaćenja biljnog materijala maslačka uočene na mestima Gradski park (urbano-industrijska zona) i Oštrej (ruralna zona), čemu u prilog govore i dobijene visoke vrednosti faktora kontaminacije i obogaćenja zemljišta.

U doktorskoj disertaciji razmatrana je moguća primena odabranih biljnih vrsta u sanaciji zagađenog zemljišta nekom od metoda fitoremedijacije. Analiza sadržaja metala u biljnom materijalu obuhvatila je i određivanje biokoncentracionog faktora (BCF), translokacionog faktora (TF) i bioakumulacionog faktora (BAF). Izračunate vrednosti bioloških faktora razmatrane su uz odgovarajuće korelacije između sadržaja metala u biljnom materijalu i zemljištu.

Dobijene vrednosti $BCF < 1$ ukazale su da je usvajanje metala iz zemljišta u koren bokvice i maslačka bilo slabo, pri čemu se nešto intenzivnije usvajanje uočava na mestima okarakterisanim najnižim sadržajem metala u zemljištu. Izuzetak su predstavljale izračunate vrednosti $BCF > 1$ za Zn na mestima Slatina i Gornjane za bokvicu. Predominatno alkalni uslovi u zemljištu, kao i visok sadržaj organske materije i gline verovatno su uticali na dobijene vrednosti $BCF < 1$.

Izračunate vrednosti $TF < 1$, osim za Pb, potvrđene su predominantom akumulacijom elemenata u korenu. Izračunate vrednosti $TF > 1$ za Cr, Mn, Ni i Zn uočene u malom broju uzoraka bokvice nisu podržane odgovarajućim statistički značajnim korelacijama, zato se ne može smatrati da je translokacija ovih metala u nadzemne delove efikasna. Dobijene vrednosti $TF > 1$ za Pb uočene u većem broju uzoraka biljnog materijala bokvice, uz odsustvo značajnih korelacija između sadržaja Pb u odgovarajućim delovima, ukazuju na mogućnost delimičnog usvajanja Pb u nadzemnim delovima i iz vazduha. Vrednosti $TF > 1$ za Ni, Pb i Zn u pojedinim uzorcima maslačka, uz postojanje statistički značajnih korelacija, mogu da ukažu na efikasnu translokaciju ovih metala iz korena u nadzemne delove, iako su dobijene niske vrednosti BCF. Izračunate vrednosti $TF > 1$ uz niske vrednosti BCF, kao i odsustvo korelacija između sadržaja metala u biljnom materijalu i

zemljištu, ukazuju da su Cr, Cu, Fe i Mn prisutni u nadzemnim delovima maslačka verovatno delimično usvojeni i iz vazduha.

Intenzitet usvajanja ispitivanih elemenata u nadzemne delove bokvice i maslačka određivan je na osnovu izračunatih vrednosti BAF. Apsorpcija metala iz zemljišta u nadzemne delove bokvice i maslačka u većini uzoraka bila je veoma slaba za Al i Fe, slaba za Cr, Cu, Mn i Ni, dok je srednji intenzitet apsorpcije uočen u najvećem broju uzoraka za Pb i Zn. Izračunate vrednosti BAF koje su bile <1 pokazale su da se bokvica i maslačak za ispitivane elemente mogu svrstati u kategoriju ekskludera koji ograničavaju akumulaciju elemenata u nadzemnim delovima pri visokim koncentracijama elemenata u zemljištu.

Kriterijumi moguće primene bokvice i maslačka u fitoekstrakciji ($BCF > 1$, $TF > 1$) i fitostabilizaciji ($BCF > 1$, $TF < 1$) nisu ostvareni za ispitivane elemente. Iako je moguća primena bokvice za fitostabilizaciju Zn pokazana na par ispitivanih mesta pri niskom sadržaju ovog metala u zemljištu, potrebna su dalja istraživanja kojima bi se potencijal za primenu u fitostabilizaciji potvrdio.

Rezultati istraživanja ukazuju na izražen negativni uticaj rudarsko-metalurške proizvodnje bakra na životnu sredinu, što se prvenstveno ogleda u zagađenju zemljišta putem atmosferske depozicije, pri čemu su ugrožene ne samo zone u neposrednoj blizini kompleksa, već i suburbana i ruralne zone. Dalja istraživanja na ovom ispitivanom području mogla bi da ukažu na smanjenje zagađenja usled modernizacije tehnoloških procesa za preradu rude bakra i proizvodnju sumporne kiseline.

Na osnovu svega navedenog, moguće je zaključiti da zeljaste biljne vrste prisutne u sredinama narušenim rudarsko-metalurškim procesima proizvodnje bakra imaju veliki potencijal za dalja ispitivanja u oblasti zaštite životne sredine. Bokvica i maslačak su se pokazali pogodnim za primenu u biomonitoringu zagađenih područja, pri čemu se aktivnost pojedinih enzima u rizosferi ovih biljaka može primeniti kao indikator zagađenja. Uzimajući u obzir upotrebu odabranih biljnih vrsta u ishrani i u lekovite svrhe, primena bokvice i maslačka u istraživanjima u oblasti zaštite životne sredine može biti veoma značajna.

8. LITERATURA

- Abdu N., Abdullahi A.A., Abdulkadir A., Heavy metals and soil microbes, *Environmental Chemistry Letters* 15 (2017) 65–84.
- Acosta-Martínez V., Tabatabai M.A., Phosphorus cycle enzymes, in: Dick R.P., ed., *Methods of soil enzymology*, Soil science society of America (2011) 161–183.
- Ali H., Khan E., Anwar Sajad M.A., Phytoremediation of heavy metals—Concepts and applications, *Chemosphere* 91 (2013) 869–881.
- Alkorta I., Aizpurua A., Riga P., Albizu I., Amézaga I., Garbisu C., Soil enzyme activities as biological indicators of soil health, *Reviews on Environmental Health* 18(1) (2003) 65–73.
- Alloway B.J., Chapter 7: Heavy metals and metalloids as micronutrients for plants and animals, in: Alloway B.J., ed., *Heavy metals in soils, Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability*, third edition, Springer Dordrecht Heidelberg New York London (2013) 195–210.
- Alvarenga P., Laneiro C., Palma P., de Varennes A., Cunha-Queda C., A study on As, Cu, Pb and Zn (bio)availability in an abandoned mine area (São Domingos, Portugal) using chemical and ecotoxicological tools, *Environmental Science and Pollution Research* 20 (2013) 6539–6550.
- Alvarenga P., Palma P., de Varennes A., Cunha-Queda A.C., A contribution towards the risk assessment of soils from the São Domingos Mine (Portugal): Chemical, microbial and ecotoxicological indicators, *Environmental Pollution* 161 (2012) 50–56.
- Angelovičová L., Fazekašová D., Contamination of the soil and water environment by heavy metals in the former mining area of Rudňany (Slovakia), *Soil and Water Research* 9(1) (2014) 18–24.
- Angelovičová L., Lodenius M., Tulisalo E., Fazekašová D., Effect of heavy metals on soil enzyme activity at different field conditions in middle Spis mining area (Slovakia), *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 93 (2014) 670–675.
- Antunes S.C., Pereira R., Marques S.M., Castro B.B., Gonçalves F., Impaired microbial activity caused by metal pollution: A field study in a deactivated uranium mining area, *Science of the Total Environment* 410–411 (2011) 87–95.
- Ashraf S., Ali Q., Zahir Z.A., Ashraf S., Asghar H.N., Phytoremediation: Environmentally sustainable way for reclamation of heavy metal polluted soils, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 174 (2019) 714–727.
- Badiane N.N.Y., Chotte J.L., Pate E., Masse D., Rouland C., Use of soil enzyme activities to monitor soil quality in natural and improved fallows in semi-arid tropical regions, *Applied Soil Ecology* 18 (2001) 229–238.
- Baker A.J.M., Accumulators and excluders - strategies in the response of plant to heavy metals, *Journal of Plant Nutrition* 3(1–4) (1981) 643–654.
- Barrutia O., Artetxe U., Hernández A., Olano J.M., García-Plazaola J.I., Garbisu C., Becerril J.M., Native plant communities in an abandoned Pb-Zn mining area of northern Spain: Implications for phytoremediation and germplasm preservation, *International Journal of Phytoremediation* 13 (2011) 256–270.
- Bastida F., Moreno J.L., Hernández T., García C., Microbiological activity in a soil 15 years after its revegetation, *Soil Biology & Biochemistry* 38 (2006) 2503–2507.
- Beara I., Fitohemijski skrining i procena antioksidantnog i antiinflamatornog potencijala sekundarnih biomolekula u vrstama roda *Plantago* L., doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine (2010).
- Bech J., Roca N., Tume P., Ramos-Miras J., Gil C., Boluda R., Screening for new accumulator plants in potential hazards elements polluted soil surrounding Peruvian mine tailings, *Catena* 136 (2016) 66–73.

- Bernardino C.A.R., Mahler C.F., Preussler K.H., Novo L.A.B., State of the art of phytoremediation in Brazil—Review and perspectives, *Water, Air, & Soil Pollution* 227 (2016) 272.
- Bhargava A., Carmona F.F., Bhargava M., Srivastava S., Approaches for enhanced phytoextraction of heavy metals, *Journal of Environmental Management* 105 (2012) 103–120.
- Bhuiyan M.A.H., Parvez L., Islam M.A., Dampare S.B., Suzuki S., Heavy metal pollution of coal mine-affected agricultural soils in the northern part of Bangladesh, *Journal of Hazardous Materials* 173 (2010) 384–392.
- Bielińska E.J., Kołodziej B., The effect of common dandelion (*Taraxacum officinale* Web.) rhizosphere on heavy metal content and enzymatic activity of soil, *Acta Horticulturae (ISHS)* 826 (2009) 345–350.
- Bini C., Wahsha M., Fontana S., Maleci L., Effects of heavy metals on morphological characteristics of *Taraxacum officinale* Web growing on mine soils in NE Italy, *Journal of Geochemical Exploration* 123 (2012) 101–108.
- Bojórquez-Quintal E., Escalante-Magaña C., Echevarría-Machado I., Martínez-Estévez M., Aluminum, a friend or foe of higher plants in acid soils, *Frontiers in Plant Science* 8 (2017) 1767.
- Bretzel F., Benvenuti S., Pistelli L., Metal contamination in urban street sediment in Pisa (Italy) can affect the production of antioxidant metabolites in *Taraxacum officinale* Weber, *Environmental Science and Pollution Research* 21 (2014) 2325–2333.
- Breza-Boruta B., Lemanowicz J., Bartkowiak A., Variation in biological and physicochemical parameters of the soil affected by uncontrolled landfill sites, *Environmental Earth Sciences* 75 (2016) 201.
- Cappa J.J., Pilon-Smits E.A.H., Evolutionary aspects of elemental hyperaccumulation, *Planta* 239 (2014) 267–275.
- Castaldi S., Rutigliano F.A., Virzo de Santo A., Suitability of soil microbial parameters as indicators of heavy metal pollution, *Water, Air, & Soil Pollution* 158 (2004) 21–35.
- Chen H., Liu J., Li D., Xiao K., Wang K., Controls on soil arylsulfatase activity at a regional scale, *European Journal of Soil Biology* 90 (2019) 9–14.
- Chen, C.-l., Liao, M., Huang, C.-y., Effect of combined pollution by heavy metals on soil enzymatic activities in areas polluted by tailings from Pb-Zn-Ag mine, *Journal of Environmental Sciences* 17(4) (2005) 637–640.
- Chibuike G.U., Obiora S.C., Heavy metal polluted soils: Effects on plants and bioremediation methods, Hindawi Publishing Corporation, *Applied and Environmental Soil Science* 2014 (2014) 1–12.
- Chodak M., Niklińska M., Development of microbial biomass and enzyme activities in mine soils, *Polish Journal of Environmental Studies* 21(3) (2012) 569–577.
- Clemens S., Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants, *Biochimie* 88 (2006) 1707–1719.
- Criquet S., Ferre E., Farnet A.M., Le petit J., Annual dynamics of phosphatase activities in an evergreen oak litter: influence of biotic and abiotic factors, *Soil Biology & Biochemistry* 36 (2004) 1111–1118.
- D’Ascoli R., Rao M.A., Adamo P., Renella G., Landi L., Rutigliano F.A., Terribile F., Gianfreda L., Impact of river overflowing on trace element contamination of volcanic soils in south Italy: Part II. Soil biological and biochemical properties in relation to trace element speciation, *Environmental Pollution* 144 (2006) 317–326.
- DalCorso G., Manara A., Furini A., An overview of heavy metal challenge in plants: from roots to shoots, *Metallomics* 5 (2013) 1117–1132.
- DalCorso G., Manara A., Piasentin S., Furini A., Nutrient metal elements in plants, *Metallomics* 6 (2014) 1770–1788.

- De Mora A.P., Ortega-Calvo J.J., Cabrera F., Madejón E., Changes in enzyme activities and microbial biomass after „in situ“ remediation of a heavy metal-contaminated soil, *Applied Soil Ecology* 28 (2005) 125–137.
- Dimitrova I., Yurukova L., Bioindication of anthropogenic pollution with *Plantago lanceolata* (*Plantaginaceae*): metal accumulation, morphological and stomatal leaf characteristics, *Phytologia Balcanica* 11(1) (2005) 89–96.
- Drava G., Cornara L., Giordani P., Minganti V., Trace elements in *Plantago lanceolata* L., a plant used for herbal and food preparations: new data and literature review, *Environmental Science and Pollution Research* 26 (2019) 2305–2313.
- Dung T.T.T., Cappuyns V., Swennen R., Phung N.K., From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments and soils, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 12 (2013) 335–353.
- EIA, Environmental Impact Assessment, EIA study - New smelter and sulphuric acid plant, Volume 1 – Main Report, Project# 338158; Faculty of Technology and Metallurgy University of Belgrade, SNC Lavalin (2010).
- Emamverdian A., Ding Y., Maokhberdorani F., Xie Y., Heavy metal stress and some mechanisms of plant defense response, Hindawi Publishing Corporation, *The Scientific World Journal* 2015 (2015) 1–18.
- Epelde L., Ma Bacerril J., Alkorta I., Garbisu C., Heavy metal phytoremediation: Microbial indicators of soil health for the assessment of remediation efficiency, in: Singh A., Kuhad R.C, Ward O.P., eds., *Advances in applied bioremediation*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2009) 299–313.
- ERM, Environmental Resources Management, Analiza stanja životne sredine od šteta nastalih kao posledica prethodnog rada RTB Bor - Finalni izveštaj, Agencija za privatizaciju Republike Srbije (2006).
- Ettler V., Soil contamination near non-ferrous metal smelters: A review, *Applied Geochemistry* 64 (2016) 56–74.
- Fang L., Liu Y., Tian H., Chen H., Wang Y., Huang M., Proper land use for heavy metal-polluted soil based on enzyme activity analysis around a Pb-Zn mine in Feng County, China, *Environmental Science and Pollution Research* 24 (2017) 28152–28164.
- Farraji H., Wastewater treatment by phytoremediation methods, in: Aziz H.A., Mojiri A., eds., *Wastewater engineering: Types, characteristics and treatment technologies*, IJSRPUB (2014) 205–218.
- Fashola M.O., Ngole-Jeme V.M., Babalola O.O., Heavy metal pollution from gold mines: Environmental effects and bacterial strategies for resistance, *International Journal of Environmental Research and Public Health* 13 (2016) 1047.
- Fernández V., Brown P.H., From plant surface to plant metabolism: the uncertain fate of foliar-applied nutrients, *Frontiers in Plant Science* 4 (2013) 289.
- Freitas H., Prasad M.N.V., Pratas J., Analysis of serpentinophytes from north-east of Portugal for trace metal accumulation—relevance to the management of mine environment, *Chemosphere* 54 (2004) 1625–1642.
- Frey B, Stemmer M, Widmer F, Luster J, Sperisen C, Microbial activity and community structure of a soil after heavy metal contamination in a model forest ecosystem, *Soil Biology & Biochemistry* 38 (2006) 1745–1756.
- Friedlová M., The influence of heavy metals on soil biological and chemical properties, *Soil and Water Research* 5(1) (2010) 21–27.
- Fröhlichová A., Száková J., Najmanová J., Tlustoš P., An assessment of the risk of element contamination of urban and industrial areas using *Taraxacum sect. Ruderalia* as a bioindicator, *Environmental Monitoring and Assessment* 190 (2018) 150.
- García-Gil J.C., Kobza J., Soler-Rovira P., Javoreková S., Soil microbial and enzyme activities response to pollution near aluminium smelter, *Clean – Soil Air Water* 41(5) (2013) 485–492.

- García-Salgado S., García-Casillas D., Quijano-Nieto M.A., Bonilla-Simón M.M., Arsenic and heavy metal uptake and accumulation in native plant species from soils polluted by mining activities, *Water, Air, & Soil Pollution* 223 (2012) 559–572.
- Ge C.-R., Zhang Q.-C., Microbial community structure and enzyme activities in a sequence of copper-polluted soils, *Pedosphere* 21(2) (2011) 164–169.
- Gianfreda L., Enzymes of importance to rhizosphere processes, *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 15(2) (2015) 283–306.
- Gianfreda L., Rao M.A., Piotrowska A., Palumbo G., Colombo C., Soil enzyme activities as affected by anthropogenic alterations: intensive agricultural practices and organic pollution, *Science of the Total Environment* 341 (2005) 265–279.
- Gil-Sotres F., Trasar-Cepeda C., Leirós M.C., Seoane S., Different approaches to evaluating soil quality using biochemical properties, *Soil Biology & Biochemistry* 37 (2005) 877–887.
- Gjorgieva D., Kadifkova-Panovska T., Bačeva K., Stafilov T., Assessment of heavy metal pollution in Republic of Macedonia using a plant assay, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 60 (2011) 233–240.
- Gong Y., Zhao D., Wang Q., An overview of field-scale studies on remediation of soil contaminated with heavy metals and metalloids: Technical progress over the last decade, *Water Research* 147 (2018) 440–460.
- Gucwa-Przepióra E., Nadgórska-Socha A., Fojcik B., Chmura D., Enzymatic activities and arbuscular colonization of *Plantago lanceolata* and *Plantago major* in a soil root zone under heavy metal stress, *Environmental Science and Pollution Research* 23 (2016) 4742–4755.
- Hanikenne M., Nouet C., Metal hyperaccumulation and hypertolerance: a model for plant evolutionary genomics, *Current Opinion in Plant Biology* 14 (2011) 252–259.
- Hansda A., Kumar V., Anshumali, Influence of Cu fractions on soil microbial activities and risk assessment along Cu contamination gradient, *Catena* 151 (2017) 26–33.
- Hinojosa M.B., Carreira J.A., García-Ruiz R., Dick R.P., Soil moisture pre-treatment effects on enzyme activities as indicators of heavy metal-contaminated and reclaimed soils, *Soil Biology & Biochemistry* 36 (2004) 1559–1568.
- Hinojosa M.B., Carreira J.A., Rodríguez-Maroto J.M., García-Ruiz R., Effects of pyrite sludge pollution on soil enzyme activities: Ecological dose–response model, *Science of the Total Environment* 396 (2008) 89–99.
- Hossain M.A., Piyatida P., Texeira da Silva J.A., Fujita M., Molecular mechanism of heavy metal toxicity and tolerance in plants: Central role of glutathione in detoxification of reactive oxygen species and methylglyoxal and in heavy metal chelation, Hindawi Publishing Corporation, *Journal of Botany* (2012) Article ID 872875.
- Hossain Z., Komatsu S., Contribution of proteomic studies towards understanding plant heavy metal stress response, *Frontiers in Plant Science* 3 (2013) 310.
- Hu X.-F., Jiang Y., Shu Y., Hu X., Liu L., Luo F., Effects of mining wastewater discharges on heavy metal pollution and soil enzyme activity of the paddy fields, *Journal of Geochemical Exploration* 147 (2014) 139–150.
- IRM 2011–2018, Institut za rudarstvo i metalurgiju u Boru, Godišnji izveštaji o kontroli kvaliteta vazduha u Boru za period 2010–2017. godine, <http://bor.rs/ekologija/>
- Jabeen R., Ahmad A., Iqbal M., Phytoremediation of heavy metals: Physiological and molecular mechanisms, *The Botanical Review* 75 (2009) 339–364.
- Jin Z., Li Z., Li Q., Hu Q., Yang R., Tang H., Li M., Huang B., Zhang J., Li G., Canonical correspondence analysis of soil heavy metal pollution, microflora and enzyme activities in the Pb–Zn mine tailing dam collapse area of Sidi village, SW China, *Environmental Earth Sciences* 73 (2015) 267–274.
- Kabata-Pendias A., Dudka S., Trace metal contents of *Taraxacum officinale* (dandelion) as a convenient environmental indicator, *Environmental Geochemistry and Health* 13(2) (1991) 108–113.

- Kabata-Pendias A., Mukherjee A.B., Trace elements from soil to human, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007).
- Kabata-Pendias A., Soil-plant transfer of trace elements—an environmental issue, *Geoderma* 122 (2004) 143–149.
- Kabata-Pendias A., Trace elements in soils and plants, fourth edition, CRC Press, Boca Raton (2011).
- Kalinovic J.V., Serbula S.M., Radojevic A.A., Milosavljevic J.S., Kalinovic T.S., Steharnik M.M., Assessment of As, Cd, Cu, Fe, Pb, and Zn concentrations in soil and parts of *Rosa* spp. sampled in extremely polluted environment, *Environmental Monitoring and Assessment* 191 (2019) 15.
- Kalinovic T.S., Serbula S.M., Kalinovic J.V., Radojevic A.A., Petrovic J.V., Steharnik M.M., Milosavljevic, J.S., Suitability of linden and elder in the assessment of environmental pollution of Brestovac spa and Bor lake (Serbia), *Environmental Earth Sciences* 76 (2017) 178.
- Kalinovic T.S., Serbula S.M., Radojevic A.A., Kalinovic J.V., Steharnik M.M., Petrovic J.V., Elder, linden and pine biomonitoring ability of pollution emitted from the copper smelter and the tailings ponds, *Geoderma* 262 (2016) 266–275.
- Kandeler E., Urease activity by colorimetric technique, in: Schinner F., Öhlinger R., Kandeler E., Margesin R., eds., *Methods in soil biology*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1996) 171–174.
- Keane B., Collier M.H., Rogstad S.H., Pollution and genetic structure of north american populations of the common dandelion (*Taraxacum Officinale*), *Environmental Monitoring and Assessment* 105 (2005) 341–357.
- Keane B., Collier M.H., Shann J.R., Rogstad S.H., Metal content of dandelion (*Taraxacum officinale*) leaves in relation to soil contamination and airborne particulate matter, *Science of the Total Environment* 281 (2001) 63–78.
- Khalid S., Shahid M., Khan Niazi N., Murtaza B., Bibi I., Dumat C., A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils, *Journal of Geochemical Exploration* 182 (2017) 247–268.
- Khan A., Khan S., Khan M.A., Qamar Z., Waqas M., The uptake and bioaccumulation of heavy metals by food plants, their effects on plants nutrients, and associated health risk: a review, *Environmental Science and Pollution Research* 22 (2015) 13772–13799.
- Khan S., Cao Q., Hesham A.E.-L., Xia Y. He J.-z., Soil enzymatic activities and microbial community structure with different application rates of Cd and Pb, *Journal of Environmental Sciences* 19 (2007) 834–840.
- Khan S., Hesham A.E.-L., Qiao M., Rehman S., He J.-Y., Effects of Cd and Pb on soil microbial community structure and activities, *Environmental Science and Pollution Research* 17 (2010) 288–296.
- Kidd P.S., Proctor J., Why plants grow poorly on very acid soils: are ecologists missing the obvious?, *Journal of Experimental Botany* 52(357) (2001) 791–799.
- Kızılkaya R., Aşkın T., Bayraklı B., Sağlam M., Microbiological characteristics of soils contaminated with heavy metals, *European Journal of Soil Biology* 40 (2004) 95–102.
- Klose S., Bilen S., Tabatabai M.A., Dick W.A., Sulfur Cycle Enzymes, in: Dick R.P., ed., *Methods of Soil Enzymology*, Soil Science Society of America (2011) 125–159.
- Klumpff A., Hintemann T., Lima J.S., Kandeler E., Bioindication of air pollution effects near a copper smelter in Brazil using mango trees and soil microbiological properties, *Environmental Pollution* 126 (2003) 313–321.
- Kočevar Glavač N., Djogo S., Ražić S., Kreft S., Veber M., Accumulation of heavy metals from soil in medicinal plants, *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology* 68(3) (2017) 236–244.

- Kováčik J., Dudáš M., Hedbavny J., Mártonfi P., Dandelion *Taraxacum linearisquameum* does not reflect soil metal content in urban localities, *Environmental Pollution* 218 (2016) 160–167.
- Kowalska J.B., Mazurek R., Gąsior M., Zaleski T., Pollution indices as useful tools for the comprehensive evaluation of the degree of soil contamination—A review, *Environmental Geochemistry and Health* 40 (2018) 2395–2420.
- Koz B., Cevik U., Akbulut S., Heavy metal analysis around Murgul (Artvin) copper mining area of Turkey using moss and soil, *Ecological Indicators* 20 (2012) 17–23.
- Królak E., Accumulation of Zn, Cu, Pb and Cd by dandelion (*Taraxacum officinale* Web.) in environments with various degrees of metallic contamination, *Polish Journal of Environmental Studies* 12(6) (2003) 713–721.
- LEAP, Lokalni Ekološki Akcioni Plan Opštine Bor, Bor (2013).
- Lee S.-H., Kim E.-Y., Hyun S., Kim J.-G., Metal availability in heavy metal-contaminated open burning and open detonation soil: Assessment using soil enzymes, earthworms, and chemical extractions, *Journal of Hazardous Materials* 170(1) (2009) 382–388.
- Leitenmaier B., Küpper H., Compartmentation and complexation of metals in hyperaccumulator plants, *Frontiers in Plant Science* 4 (2013) 374.
- Lemanowicz J., Bartkowiak A., Breza-Boruta B., Changes in phosphorus content, phosphatase activity and some physicochemical and microbiological parameters of soil within the range of impact of illegal dumping sites in Bydgoszcz (Poland), *Environmental Earth Sciences* 75 (2016) 510.
- Li Z.-T., Rouland C., Benedetti M., Li F.-b., Pando A., Lavelle P., Dai J., Microbial biomass, enzyme and mineralization activity in relation to soil organic C, N and P turnover influenced by acid metal stress, *Soil Biology & Biochemistry* 41 (2009) 969–977.
- Ligocki M., Tarasewicz Z., Zygmunt A., Aniśko M., The common dandelion (*Taraxacum officinale*) as an indicator of anthropogenic toxic metal pollution of environment, *Acta Scientiarum Polonorum Zootechnica* 10(4) (2011) 73–82.
- Lilić J., Cupać S., Lalević B., Andrić V., Gajić-Kvašček M., Pedological characteristics of open-pit Cu wastes and post-flotation tailings (Bor, Serbia), *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 14(1) (2014) 161–175.
- Liu L., Li W., Song W., Guo M., Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability, *Science of the Total Environment* 633 (2018) 206–219.
- Luo L., Meng H., Gu J.-D., Microbial extracellular enzymes in biogeochemical cycling of ecosystems, *Journal of Environmental Management* 197 (2017) 539–549.
- Luo Z.-B., He J., Polle A., Rennenberg H., Heavy metal accumulation and signal transduction in herbaceous and woody plants: Paving the way for enhancing phytoremediation efficiency, *Biotechnology Advances* 34(6) (2016) 1131–1148.
- Lyubun Y.V., Pleshakova E.V., Mkandawire M., Turkovskaya O.V., Diverse effects of arsenic on selected enzyme activities in soil–plant–microbe interactions, *Journal of Hazardous Materials* 262 (2013) 685–690.
- Macci C., Doni S., Peruzzi E., Bardella S., Filippis G., Ceccanti B., Masciandaro G., A real-scale soil phytoremediation, *Biodegradation* 24 (2013) 521–538.
- Mahar A., Wang P., Ali A., Awasthi M.K., Lahori A.H., Wang Q., Li R., Zhang Z., Challenges and opportunities in the phytoremediation of heavy metals contaminated soils: A review, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 126 (2016) 111–121.
- Makoi J.H.J.R., Ndakidemi P.A., Selected soil enzymes: Examples of their potential roles in the ecosystem, *African Journal of Biotechnology* 7(3) (2008) 181–191.
- Malizia D., Giuliano A., Ortaggi G., Masotti A., Common plants as alternative analytical tools to monitor heavy metals in soil, *Chemistry Central Journal* 6(Suppl 2) (2012) S6.
- Margesin R., Acid and alkaline phosphomonoesterase activity with the substrate p-nitrophenyl phosphate, in: Schinner F., Öhlinger R., Kandeler E., Margesin R., eds., *Methods in soil biology*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1996) 213–217.

- Markert B.A., Breure A.M., Zechmeister H.G., Definitions, strategies and principles for bioindication/biomonitoring of the environment, in: Markert B.A., Breure A.M., Zechmeister H.G., eds., *Bioindicators and biomonitors: Principles, Concepts and Applications*, Elsevier Science Ltd. (2003) 3–39.
- Martínez-Toledo Á., Montes-Rocha A., González-Mille D.J., Espinosa-Reyes G., Torres-Dosal A., Mejía-Saavedra J.J., Ilizaliturri-Hernández C.A., Evaluation of enzyme activities in long-term polluted soils with mine tailing deposits of San Luis Potosí, México, *Journal of Soils and Sediments* 17 (2017) 364–375.
- Masarovičová E., Králová K., Kummerová M., Principles of classification of medicinal plants as hyperaccumulators or excluders, *Acta Physiologiae Plantarum* 32 (2010) 823–829.
- Maseko S.T., Dakora F.D., Rhizosphere acid and alkaline phosphatase activity as a marker of P nutrition in nodulated *Cyclopia* and *Aspalathus* species in the Cape fynbos of South Africa, *South African Journal of Botany* 89 (2013) 289–295.
- Massa N., Andreucci F., Poli M., Aceto M., Barbato R., Berta G., Screening for heavy metal accumulators amongst autochthonous plants in a polluted site in Italy, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 73(8) (2010) 1988–1997.
- Mazzei L., Cianci M., Benini S., Bertini L., Musiani F., Ciurli S., Kinetic and structural studies reveal a unique binding mode of sulfite to the nickel center in urease, *Journal of Inorganic Biochemistry* 154 (2016) 42–49.
- Mehes-Smith M., Nkongolo K., Cholewa E., Chapter 3: Coping mechanisms of plants to metal contaminated soil, in: Silvern S., Young S., eds., *Environmental change and sustainability*, IntechOpen (2013) 53–90.
- Mendez M.O., Maier R.M., Phytoremediation of mine tailings in temperate and arid environments, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 7 (2008) 47–59.
- Mikanova O., Effects of heavy metals on some soil biological parameters, *Journal of Geochemical Exploration* 88 (2006) 220–223.
- Mingorance M.D., Valdés B., Rossini Oliva S., Strategies of heavy metal uptake by plants growing under industrial emissions, *Environment International* 33 (2007) 514–520.
- Mocek-Płociniak A., Effect of mineral xenobiotics on the enzymatic activity of antropogenically changed soils, *Polish Journal of Environmental Studies* 18(3) (2009) 421–427.
- Molnár V.E., Simon E., Tóthmérész B., Ninsawat S., Szabó S., Air pollution induced vegetation stress – The Air Pollution Tolerance Index as a quick tool for city health evaluation, *Ecological Indicators* 113 (2020) 106234.
- Moreno J.L., Garcia C., Hernández T., Toxic effect of cadmium and nickel on soil enzymes and the influence of adding sewage sludge, *European Journal of Soil Science* 54 (2003) 377–386.
- Munson R.D., Principles of plant analysis, in: Kalra Y.P., ed., *Handbook of reference methods for plant analysis*, CRC Press, Boca Raton, Florida (1998) 1–24.
- Muthusaravanan S., Sivarajasekar N., Vivek J.S., Paramasivan T., Naushad Mu., Prakashmaran J., Gayathri V., Al-Duaij O.K., Phytoremediation of heavy metals: mechanisms, methods and enhancements, *Environmental Chemistry Letters* 16 (2018) 1339–1359.
- Nadgórska-Socha A., Kandziora-Ciupa M., Ciepał R., Element accumulation, distribution, and phytoremediation potential in selected metallophytes growing in a contaminated area, *Environmental Monitoring Assessment* 187 (2015) 441.
- Nadgórska-Socha A., Kandziora-Ciupa M., Trzęsicki M., Barczyk G., Air pollution tolerance index and heavy metal bioaccumulation in selected plant species from urban biotopes, *Chemosphere* 183 (2017) 471–482.
- Nadgórska-Socha A., Ptasieński B., Kita A., Heavy metal bioaccumulation and antioxidative responses in *Cardaminopsis arenosa* and *Plantago lanceolata* leaves from metalliferous and non-metalliferous sites: a field study, *Ecotoxicology* 22 (2013) 1422–1434.

- Nagaraju A., Karimulla S., Accumulation of elements in plants and soils in and around Nellore mica Belt, Andhra Pradesh, India – a biogeochemical study, *Environmental Geology* 41 (2002) 852–860.
- Niemeyer J.C., Lolata G.B., de Carvalho G.M., Da Silva E.M., Sousa J.P., Nogueira M.A., Microbial indicators of soil health as tools for ecological risk assessment of a metal contaminated site in Brazil, *Applied Soil Ecology* 59 (2012) 96–105.
- Nikolić M., Stevović S., Family Asteraceae as a sustainable planning tool in phytoremediation and its relevance in urban areas, *Urban Forestry & Urban Greening* 14 (2015) 782–789.
- Ovečka M., Takáč T., Managing heavy metal toxicity stress in plants: Biological and biotechnological tools, *Biotechnology Advances* 32 (2014) 73–86.
- Pajak M., Błońska E., Frac M., Oszust K., Functional diversity and microbial activity of forest soils that are heavily contaminated by lead and zinc, *Water, Air, & Soil Pollution* 227 (2016) 348.
- Pattnaik B.K., Equeenuddin Sk.Md., Potentially toxic metal contamination and enzyme activities in soil around chromite mines at Sukinda Ultramafic Complex, India, *Journal of Geochemical Exploration* 168 (2016) 127–136.
- Păun A., Neagoe A., Păun M., Baciu I., Iordache V., Response of oxidative stress variables, proteins, and chlorophyll in three plant species caused by moderate soil pollution with toxic elements, *Polish Journal of Environmental Studies* 24(3) (2015) 1219–1234.
- Paz-Ferreiro J., Fu S., Biological indices for soil quality evaluation: Perspectives and limitations, *Land Degradation & Development* 27 (2016) 14–25.
- Pedersen T.L., ggforce: Accelerating 'ggplot2'. R package version 0.3.1. (2020), <https://cran.r-project.org/web/packages/ggforce/index.html>
- Pege V., Feller U., Heavy metal in crop plants: Transport and redistribution processes on the whole plant level, *Agronomy* 5 (2015) 447–463.
- Pereira R., Sousa J.P., Ribeiro R., Gonçalves F., Microbial indicators in mine soils (S. Domingos mine, Portugal), *Soil & Sediment Contamination* 15 (2006) 147–167.
- Petrova S., Velcheva I., Yurukova L., Berova M., *Plantago lanceolata* L. as a biomonitor of trace elements in an urban area, *Bulgarian Journal of Agricultural Science* 20(2) (2014) 325–329.
- Pinto E., Aguiar A.A.R.M., Ferreira I.M.P.L.V.O., Influence of soil chemistry and plant physiology in the phytoremediation of Cu, Mn, and Zn, *Critical Reviews in Plant Science* 33 (2014) 351–373.
- Pinto E., Ferreira I.M.P.L.V.O., Cation transporters/channels in plants: Tools for nutrient biofortification, *Journal of Plant Physiology* 179 (2015) 64–82.
- Pobi K.K., Satpati S., Dutta S., Nayek S., Saha R.N., Gupta S., Sources evaluation and ecological risk assessment of heavy metals accumulated within a natural stream of Durgapur industrial zone, India, by using multivariate analysis and pollution indices, *Applied Water Science* 9 (2019) 58.
- R Core Team, R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, (2018), <https://www.R-project.org/>
- Radojevic A.A., Serbula S.M., Kalinovic T.S., Kalinovic J.V., Steharnik M.M., Petrovic J.V., Milosavljevic J.S., Metal/metalloid content in plant parts and soils of *Corylus* spp. influenced by mining–metallurgical production of copper, *Environmental Science and Pollution Research* 24(11) (2017) 10326–10340.
- Rai P.K., Impacts of particulate matter pollution on plants: Implications for environmental biomonitoring, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 129 (2016) 120–136.
- Rascio N., Navari-Izzo F., Heavy metal hyperaccumulating plants: How and why do they do it? And what makes them so interesting?, *Plant Science* 180 (2011) 169–181.
- Reeves R.D., Baker A.J.M., Jaffré T., Erskine P.D., Echevarria G., van der Ent A., A global database for plants that hyperaccumulate metal and metalloid trace elements, *New Phytologist* 218 (2017) 407–411.

- Renella G., Egamberdiyeva D., Landi L., Mench M., Nannipieri P., Microbial activity and hydrolase activities during decomposition of root exudates released by an artificial root surface in Cd-contaminated soils, *Soil Biology & Biochemistry* 38 (2006) 702–708.
- Rosinger C., Rousk J., Sandén H., Can enzymatic stoichiometry be used to determine growth-limiting nutrients for microorganisms? - A critical assessment in two subtropical soils, *Soil Biology and Biochemistry* 128 (2019) 115–126.
- Rucandio M.I., Petit-Domínguez M.D., Fidalgo-Hijano C., García-Giménez R., Biomonitoring of chemical elements in an urban environment using arboreal and bush plant species, *Environmental Science and Pollution Research* 18 (2011) 51–63.
- Salas-Luévano M.A., Mauricio-Castillo J.A., González-Rivera M.L., Vega-Carrillo H.R., Salas-Muñoz S., Accumulation and phytostabilization of As, Pb and Cd in plants growing inside mine tailings reforested in Zacatecas, Mexico, *Environmental Earth Sciences* 76 (2017) 806.
- Sarwar N., Imran M., Shaheen M.R., Ishaque W., Kamran M.A., Matloob A., Rehim A., Hussain S., Phytoremediation strategies for soils contaminated with heavy metals: Modifications and future perspectives, *Chemosphere* 171 (2017) 710–721.
- Schütz K., Carle R., Schieber A., *Taraxacum*—A review on its phytochemical and pharmacological profile, *Journal of Ethnopharmacology* 107 (2006) 313–323.
- SEPA, Agencija za zaštitu životne sredine, Godišnji izveštaj o stanju kvaliteta vazduha u Republici Srbiji 2017. godine, Beograd (2018), <http://www.amskv.sepa.gov.rs/>
- Šerbula S.M., Antonijević M.M., Milošević N.M., Milić S.M., Ilić A.A., Concentrations of particulate matter and arsenic in Bor (Serbia), *Journal of Hazardous Materials* 181(1–3) (2010) 43–51.
- Serbula S.M., Ilic A.A., Kalinovic J.V., Kalinovic T.S., Petrovic N.B., Assessment of air pollution originating from copper smelter in Bor (Serbia), *Environmental Earth Sciences* 71(4) (2014b) 1651–1661.
- Serbula S.M., Kalinovic T.S., Ilic A.A., Kalinovic J.V., Steharnik M.M., Assessment of airborne heavy metal pollution using *Pinus* spp. and *Tilia* spp., *Aerosol and Air Quality Research* 13(2) (2013a) 563–573.
- Serbula S.M., Kalinovic T.S., Kalinovic J.V., Ilic A.A., Exceedance of air quality standards resulting from pyro-metallurgical production of copper: a case study, Bor (Eastern Serbia), *Environmental Earth Sciences* 68(7) (2013b) 1989–1998.
- Serbula S.M., Miljkovic D.Dj., Kovacevic R.M., Ilic A.A., Assessment of airborne heavy metal pollution using plant parts and topsoil, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 76 (2012) 209–214.
- Serbula S.M., Milosavljevic J.S., Radojevic A.A., Kalinovic J.V., Kalinovic T.S., Extreme air pollution with contaminants originating from the mining–metallurgical processes, *Science of the Total Environment* 586 (2017) 1066–1075.
- Serbula S.M., Radojevic A.A., Kalinovic J.V., Kalinovic T.S., Indication of airborne pollution by birch and spruce in the vicinity of copper smelter, *Environmental Science and Pollution Research* 21 (2014a) 11510–11520.
- Seshadri B., Bolan N.S., Naidu R., Rhizosphere-induces heavy metal(loid) transforamtion in relation to bioavailability and remediation, *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 15(2) (2015) 524–548.
- Shahid M., Dumat C., Khalid S., Schreck E., Xiong T., Niazi N.K., Foliar heavy metal uptake, toxicity and detoxification in plants: A comparison of foliar and root metal uptake, *Journal of Hazardous Materials* 325 (2017) 36–58.
- Shahid M., Dumat N.C., Niazi N.K., Xiong T.T., Farooq A.B.U., Khalid S., Ecotoxicology of heavy metal(loid)-enriched particulate matter: foliar accumulation by plants and health impacts, in: *Reviews of environmental contamination and toxicology*, Springer, New York, NY (2019) 1–49.

- Shao F., Wang L., Sun F., Li G., Yu L., Wang Y., Zeng X., Yan H., Dong L., Bao Z., Study on different particulate matter retention capacities of the leaf surfaces of eight common garden plants in Hangzhou, China, *Science of the Total Environment* 652 (2019) 939–951.
- Sharma S., Singh B., Manchanda V.K., Phytoremediation: role of terrestrial plants and aquatic macrophytes in the remediation of radionuclides and heavy metal contaminated soil and water, *Environmental Science and Pollution Research* 22 (2015) 946–962.
- Singh G., Verma A.K., Kumar V., Catalytic properties, functional attributes and industrial applications of β -glucosidases, *3 Biotech* 6 (2016b) 3.
- Singh S., Parihar P., Singh R., Singh V.P., Prasad S.M., Heavy metal tolerance in plants: Role of transcriptomics, proteomics, metabolomics, and ionomics, *Frontiers in Plant Science* 6 (2016a) 1143.
- Skrynetska I., Ciepał R., Kandziora-Ciupa M., Barczyk G., Nadgórska-Socha A., Ecophysiological responses to environmental pollution of selected plant species in an industrial urban area, *International Journal of Environmental Research* 12 (2018) 255–267.
- Skrynetska I., J Karcz J., Barczyk G., Kandziora-Ciupa M., Ciepał R., Nadgórska-Socha A., Using *Plantago major* and *Plantago lanceolata* in environmental pollution research in an urban area of Southern Poland, *Environmental Science and Pollution Research* 26 (2019) 23359–23371.
- Službeni glasnik Republike Srbije, Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih, štetnih i opasnih materija u zemljištu, br. 30/18 (2018).
- Službeni glasnik Republike Srbije, Uredba o uslovima za monitoring i zahtevima kvaliteta vazduha, br. 63/13 (2013).
- Stefanowicz A.M., Stanek M., Woch M.W., Kapusta P., The accumulation of elements in plants growing spontaneously on small heaps left by the historical Zn-Pb ore mining, *Environmental Science and Pollution Research* 23 (2016) 6524–6534.
- Stege P.W., Messina G.A., Bianchi G., Olsina R.A., Raba J., Determination of arylsulphatase and phosphatase enzyme activities in soil using screen-printed electrodes modified with multi-walled carbon nanotubes, *Soil Biology & Biochemistry* 41 (2009) 2444–2452.
- Strobl W., Traunmüller M., Arylsulfatase activity, in: Schinner F., Öhlinger R., Kandeler E., Margesin R., eds., *Methods in soil biology*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1996b) 230–232.
- Strobl W., Traunmüller M., β -Glucosidase activity, in: Schinner F., Öhlinger R., Kandeler E., Margesin R., Eds., *Methods in soil biology*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1996a) 198–200.
- Sun Z., Chen J., Wang X., Lv C., Heavy metal accumulation in native plants at a metallurgy waste site in rural areas of Northern China, *Ecological Engineering* 86 (2016) 60–68.
- Tack F.M.G., Chapter 2: Trace elements: General soil chemistry, principles and processes, in: Hooda P.S., ed., *Trace elements in soils*, Blackwell Publishing Ltd. (2010) 9–37.
- Taiz L., Zeiger E., *Plant physiology*, 3rd ed. Sinauer Associates, Inc. Sunderland, USA (2002).
- Tinkov A.A., Nemereshina O.N., Suliburska J., Gatiatulina E.R., Regula J., Nikonorov A.A., Skalny A.V., Comparative analysis of the trace element content of the leaves and roots of three *Plantago* species, *Biological Trace Element Research* 173 (2016) 225–230.
- Tomašević M., Aničić M., Jovanović Lj., Perić-Grujić A., Ristić M., Deciduous tree leaves in trace elements biomonitoring: A contribution to methodology, *Ecological Indicators* 11 (2011) 1689–1695.
- Tong J., Miaowen C., Juhui J., Jinxian L., Baofeng C., Endophytic fungi and soil microbial community characteristics over different years of phytoremediation in a copper tailings dam of Shanxi, China, *Science of the Total Environment* 574 (2017) 881–888.
- Trasar-Cepeda C., Leirós M.C., Seoane S., Gil-Sotres F., Limitations of soil enzymes as indicators of soil pollution, *Soil Biology & Biochemistry* 32 (2000) 1867–1875.

- U.S. EPA, Framework for Metals Risk Assessment, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC 20460 (2007).
- USDA, Soil quality information sheet, Soil quality indicators: pH, Washington D.C.: United States Department of Agriculture (USDA), Natural Resources Conservation Service (NRCS) (1998).
- USDA, Soil survey manual, Ditzler C., Scheffe K., Monger H.C., eds., USDA Handbook 18, Government Printing Office, Washington, D.C. (2017).
- Utobo E.B., Tewari L., Soil enzymes as bioindicators of soil ecosystem status, *Applied Ecology and Environmental Research* 13(1) (2015) 147–169.
- Vanni G., Cardelli R., Marchini F., Saviozzi A., Guidi L., Are the physiological and biochemical characteristics in dandelion plants growing in an urban area (Pisa, Italy) indicative of soil pollution?, *Water, Air, & Soil Pollution* 226 (2015) 124.
- Vareda J.P., Valente A.J.M., Durães L., Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review, *Journal of Environmental Management* 246 (2019) 101–118.
- Vatansever R., Ozyigit I.I., Filiz E., Essential and beneficial trace elements in plants, and their transport in roots: a review, *Applied Biochemistry and Biotechnology* 181(1) (2017) 464–482.
- Wahsha M., Nadimi-Goki M., Bini C., Land contamination by toxic elements in abandoned mine areas in Italy, *Journal of Soils and Sediments* 16 (2016) 1300–1305.
- Wahsha M., Bini C., Fontana S., Wahsha A., Zilioli D., Toxicity assessment of contaminated soils from a mining area in Northeast Italy by using lipid peroxidation assay, *Journal of Geochemical Exploration* 113 (2012) 112–117.
- Wahsha M., Nadimi-Goki M., Fornasier F., Al-Jawasreh R., Hussein E.I., Bini C., Microbial enzymes as an early warning management tool for monitoring mining site soils, *Catena* 148 (2017) 40–45.
- Wang A.S., Angle J.S., Chaney R.L., Delorme T.A., McIntosh M., Changes in soil biological activities under reduced soil pH during *Thlaspi caerulescens* phytoextraction, *Soil Biology & Biochemistry* 38 (2006) 1451–1461.
- Wang Y.-p., Shi J.-y., Lin Q., Chen X.-c., Chen Y.-x., Heavy metal availability and impact on activity of soil microorganisms along a Cu/Zn contamination gradient, *Journal of Environmental Sciences* 19 (2007b) 848–853.
- Wang Y.P., Shi J.Y., Wang H., Lin Q., Chen X.C., Chen Y.X., The influence of soil heavy metals pollution on soil microbial biomass, enzyme activity, and community composition near a copper smelter, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 67 (2007a) 75–81.
- Wang Z., Tian H., Lu G., Zhao Y., Yang R., Megharaj M., He W., Catalytic efficiency is a better predictor of arsenic toxicity to soil alkaline phosphatase, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 148 (2018) 721–728.
- Wei T., Simko V., R package "corrplot": Visualization of a Correlation Matrix (Version 0.84), (2017), <https://github.com/taiyun/corrplot>
- Weintraub S.R., Wieder W.R., Cleveland C.C., Townsend A.R., Organic matter inputs shift soil enzyme activity and allocation patterns in a wet tropical forest, *Biogeochemistry* 114 (2013) 313–326.
- Weissmannová H.D., Pavlovský J., Indices of soil contamination by heavy metals – methodology of calculation for pollution assessment (minireview), *Environmental Monitoring and Assessment* 189 (2017) 616.
- Wenzel W.W., Rhizosphere processes and management in plant-assisted bioremediation (phytoremediation) of soils, *Plant and Soil* 321 (2009) 385–408.
- Wickham H., ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis, Springer-Verlag New York (2016), <https://ggplot2.tidyverse.org/>

- Winding A., Hund-Rinke K., Rutgers M., The use of microorganisms in ecological soil classification and assessment concepts, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 62 (2005) 230–248.
- Wójcik M., Sugier P., Siebielec G., Metal accumulation strategies in plants spontaneously inhabiting Zn-Pb waste deposits, *Science of the Total Environment* 487 (2014) 313–322.
www.scopus.com, Baza naučne literature
- Wyszkowska J., Wieczorek K., Kucharski J., Resistance of arylsulfatase to contamination of soil by heavy metals, *Polish Journal of Environmental Studies* 25(1) (2016) 365–375.
- Xian Y., Wang M., Chen W., Quantitative assessment on soil enzyme activities of heavy metal contaminated soils with various soil properties, *Chemosphere* 139 (2015) 604–608.
- Yang J., Yang F., Yang Y., Xing G., Deng C., Shen Y., Luo L., Li B., Yuan H., A proposal of “core enzyme” bioindicator in long-term Pb-Zn ore pollution areas based on topsoil property analysis, *Environmental Pollution* 213 (2016) 760–769.
- Yang L., Zhang Y., Li F., Soil enzyme activities and soil fertility dynamics, in: Srivastava A.K., ed., *Advances in citrus nutrition*, Springer Science+Business Media B.V. (2012) 143–156.
- Yang X., Feng Y., He Z., Stoffella P.J., Molecular mechanisms of heavy metal hyperaccumulation and phytoremediation, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 18 (2005) 339–353.
- Yoon J., Cao X., Zhou Q., Ma L.Q., Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site, *Science of the Total Environment* 368 (2006) 456–464.
- Zhang C., Huang L., Luan T., Jin J., Lan C., Structure and function of microbial communities during the early stages of revegetation of barren soils in the vicinity of a Pb/Zn smelter, *Geoderma* 136(3–4) (2006) 555–565.
- Zhang F.-P., Li C.-F., Tong L.-G., Yue L.-X., Li P., Ciren Y.-J., Cao C.-G., Response of microbial characteristics to heavy metal pollution of mining soils in central Tibet, China, *Applied Soil Ecology* 45(3) (2010) 144–151.
- Zhang X., Li F., Liu T., Xu C., Duan D., Peng C., Zhu S., Shi J., The variations in the soil enzyme activity, protein expression, microbial biomass, and community structure of soil contaminated by heavy metals, *International Scholarly Research Notices* 2013 (2013) Article ID 803150.
- Zseni A., Goldie H., Bárányi-Kevei I., Limestone pavements in Great Britain and the role of soil cover in their evolution, *Acta Carsologica* 32/1(5) (2003) 57–67.
- ZZJZ 2010, Zavod za javno zdravlje „Timok”, Izveštaj o kvalitetu vazduha u Boru za 2009. godinu, Zaječar.

9. PRILOZI

Biografija autora

Jelena Milosavljević rođena je 11.01.1987. u Boru, gde je završila osnovnu školu i gimnaziju. Biološki fakultet Univerziteta u Beogradu, upisala je školske 2005/2006 godine na studijskoj grupi molekularna biologija i fiziologija. Osnovne akademske studije završila je 2011. godine sa prosečnom ocenom 8,45. Doktorske akademske studije upisala je školske 2014/2015 na Tehničkom fakultetu u Boru na studijskom programu Tehnološko inženjerstvo.

Oktoobra 2015. godine zasnovala je radni odnos na Tehničkom fakultetu u Boru u zvanju asistenta. U prethodnim izbornim periodima bila je angažovana na osnovnim akademskim studijama na predmetima: Opšta hemija, Ekologija, Zagađenje i zaštita zemljišta, Organske zagađujuće materije, Zagađenje i zaštita vazduha i Tehnologija vode.

Angažovana je na projektu Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, sa početkom realizacije od 2011. godine, pod nazivom: „Razvoj novih inkapsulacionih i enzimskih tehnologija za proizvodnju biokatalizatora i biološki aktivnih komponenata hrane u cilju povećanja njene konkurentnosti, kvaliteta i bezbednosti” (III46010, podprojekat 7).

Učestvovala je u događajima posvećenim popularizaciji nauke: „Timočki naučni tornado – TNT” i „Borske noći istraživača”. Bila je član organizacionih odbora međunarodne konferencije Ekološka istina i istraživanje životne sredine (International Conference Ecological Truth and Environmental Research) i Međunarodnog oktobarskog savetovanja rudara i metalurga (International October Conference on Mining and Metallurgy).

Autor je ili koautor 5 radova publikovanih u vodećim međunarodnim časopisima iz kategorije M20, jednog rada publikovanog u časopisu nacionalnog značaja iz kategorije M50, 22 saopštenja sa konferencija iz kategorije M30 i 5 poglavlja u stranim knjigama.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Јелена С. Милосављевић

Број индекса 1/14

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Утицај токсичних елемената на активност ензима у ризосфери *Plantago lanceolata* и *Taraxacum officinale* и потенцијална употреба биљака у биомониторингу и фиторемедијацији

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Бору, _____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Јелена С. Милосављевић

Број индекса 1/14

Студијски програм Технолошко инжењерство

Наслов рада Утицај токсичних елемената на активност ензима у ризосфери *Plantago lanceolata* и *Taraxacum officinale* и потенцијална употреба биљака у биомониторингу и фиторемедијацији

Ментор проф. др Снежана Шербула

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Бору, _____

Изјава о коришћењу

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

Утицај токсичних елемената на активност ензима у ризосфери *Plantago lanceolata* и *Taraxacum officinale* и потенцијална употреба биљака у биомониторингу и фиторемедијацији

која је моје ауторско дело.

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

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)

2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)

3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)

5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)

6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.

Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Бору, _____

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.

VI-1/11- 393

16. 12. 2020.

ОЦЕНА ИЗВЕШТАЈА О ПРОВЕРИ ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма iThenticate којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације „**Утицај токсичних елемената на активност ензима у ризосфери *Plantago lanceolata* и *Taraxacum officinale* и потенцијална употреба биљака у биомониторингу и фиторемедијацији**”, аутора Јелене С. Милосављевић, констатујем да утврђено подударње текста износи 10%. Овај степен подударности последица је коришћења општих библиографских података, као и исте методе истраживања у оквиру пројектне радне групе и већ објављених научних резултата у протеклих пар година. Такође се подударности јављају у оквиру цитираних радова исте радне групе, што је у складу са чланом 9. Правилника.

На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујем да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

16. децембар 2020. године

Ментор



Др Снежана М. Шербула, редовни професор

Универзитет у Београду

Технички факултет у Бору

ул. Војске Југославије 12

19210 Бор