

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNIČKI FAKULTET U BORU

**Maja M. Nujkić**

**BIOMONITORING TEŠKIH METALA U  
OBLASTIMA ZAGAĐENIM RUDARSKO-  
METALURŠKIM AKTIVNOSTIMA  
KORIŠĆENJEM VOĆNIH VRSTA:  
DIVLJA KUPINA, VINOVA LOZA,  
VINOGRADARSKA BRESKVA I JABUKA**

doktorska disertacija

Bor, 2016.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
TECHNICAL FACULTY IN BOR

**Maja M. Nujkić**

**BIOMONITORING OF HEAVY METALS  
IN AREAS POLLUTED BY MINING AND  
METALLURGICAL ACTIVITIES USING  
THE FRUIT SPECIES: WILD  
BLACKBERRY, GRAPEVINE,  
VINEYARD PEACH AND APPLE**

Doctoral Dissertation

Bor, 2016.

Komisija za pregled i odbranu:

Mentor: **Dr Mile Dimitrijević**, *vanredni profesor*  
Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

Članovi komisije: **Dr Slađana Alagić**, *docent*  
Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

**Dr Snežana Milić**, *vanredni profesor*  
Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

**Dr Snežana Tošić**, *vanredni profesor*  
Univerzitet u Nišu, Prirodno-matematički fakultet  
u Nišu

Datum odbrane:

## ZAHVALNICA

Ova doktorska disertacija ne bi bila moguća bez bezrezervne pomoći mojih mentora, profesora, kolega, porodice i prijatelja. Najpre, duboko se zahvaljujem mom mentoru prof dr Miletu Dimitrijeviću na izuzetnom razumevanju, nesebičnoj pomoći i podršci tokom doktorskih studija i izradi doktorske disertacije. Bilo je ovo iskustvo puno izazova, uzbuđenja i borbe za mesto u naučnom svetu koje bez prof Mileta ne bi bilo moguće doživeti uspešno. Takođe, srdačno se zahvaljujem članovima komisije na stručnim savetima, diskusijama ali i primedbama: docentu dr Slađani Alagić koja mi je mnogo pomogla i od koje sam mnogo naučila, prof. dr Snežani Tošić na brojnim ICP-OES analizama koje predstavljaju srž moje disertacije i prof. dr Snežani Milić na predivnoj saradnji i podršci tokom izrade disertacije.

Zahvaljujem se Tehničkom fakultetu u Boru, profesorima i kolegama sa katedre sa Tehnološko Inženjerstvo na pruženoj prilici da upišem Doktorske studije, podršci i razumevanju na putu kroz studije i naučno-istraživački rad.

Srdačno se zahvaljujem kolegama iz Instituta za rudarstvo i metalurgiju u Boru, a posebno Jeleni Petrović na pomoći u izvođenju eksperimentalnog dela disertacije. Takođe, najsrdačnije se zahvaljujem laborantkinji i mojoj prijateljici Tijani Jovanović na nesebičnoj pomoći u izradi eksperimentalnog dela disertacije kao i moralnoj podršci tokom studija i rada na Fakultetu.

Svom bratu Darku Ljubiću, koji je na doktorskim studijama Hemijskog Inženjerstva na McMaster Univerzitetu u Kanadi, dugujem veliku zahvalnost na svakoj vrsti pružene pomoći. Naše diskusije, njegovi saveti i pomoć pri prevodu radova, kao i širi pristup referentnim naučnim radovima omogućili su i dodatno osigurali uspešnu izradu ove disertacije.

Mojoj porodici i roditeljima hvala na razumevanju, toleranciji, vedrom duhu i ljubavi i zato njima posvećujem ovu doktorsku disertaciju, kao svoj skromni doprinos svemu onome što su učinili za mene.

Na kraju, želim da se zahvalim svojim prijateljima i svima onima koji su bili uz mene na ovom putu, a koje sam nenamerno izostavila.

Autor



## **Biomonitoring teških metala u oblastima zagađenim rudarsko-metalurškim aktivnostima korišćenjem voćnih vrsta: divlja kupina, vinova loza, vinogradarska breskva i jabuka**

### **IZVOD**

Rudarsko-metalurški postupci proizvodnje obojenih metala, pre svega bakra, prepoznati su kao glavni izvor teških metala u životnoj sredini i to najčešće preko atmosfere, putem suve ili mokre depozicije. Zbog toga je jako važno da se proceni nivo kontaminacije teškim metalima u zoni dejstva zagađivača.

Sadržaj teških metala (bakra, cinka, olova, arsena, kadmijuma, nikla) određivan je u uzorcima površinskog sloja zemljišta i voćnih vrsta (divlja kupina - *Rubus fruticosus L.*, vinova loza - *Vitis vinifera L.* varijetet Tamjanika, vinogradarska breskva - *Prunus persica L. Batech* i jabuka - *Malus spp.*) sa osam lokacija različito udaljenih od Rudarsko-topioničarskog basena Bor (Istočna Srbija).

Sadržaj teških metala u zemljištu i biljnim organima (koren, stablo/grana, list, plod), određeni metodom ICP-OES (optička emisiona spektrometrija sa induktivno spregnutom plazmom), omogućio je da se proceni kvalitet životne sredine u urbano industrijskim i ruralnim oblastima Bora koje su izložene zagađenju iz rudarsko-metalurškog kompleksa. Za statističku evaluaciju dobijenih rezultata korišćene su metode: Pirsonova korelaciona analiza, hijerarhijska klaster analiza, analiza glavnih komponenata i dvofaktorska ANOVA. Pored toga određeni biološki faktori i faktori obogaćenja elementima korišćeni su u proceni nivoa kontaminacije.

Generalno, najveće zagađenje teškim metalima (kako zemljišta, tako i biljaka) detektovano je na lokacijama najbližim topionici, kao i na pravcu dominantnih vetrova. Statističke analize su pokazale da sadržaj teških metala u zemljištu i ispitivanim voćnim vrstama uglavnom potiče iz zagađenog vazduha, izuzev Ni koji je uglavnom geohemijskog porekla. Voćne vrste pokazale su dobru toleranciju na visoke koncentracije teških metala (čak i na fitotoksičnom nivou) u svojim tkivima, naročito u korenu. Pri tome, značajniji, vidljivi simptomi toksičnosti nisu uočeni. Zemljište je najviše zagađeno bakrom, ali su i drugi metali prisutni u visokim koncentracijama. U svim biljnim uzorcima najzastupljeniji metal je bakar, često sa izrazito visokim

koncentracijama. Najveći sadžaj teških metala je u opranom korenju i neoprano lišću, a najmanji u neoprano plodovima. Moguće je da ispitivane voćne vrste poseduju neki sistem za zaštitu plodova od teških metala. Ipak, treba biti oprezan prilikom konzumacije neoprano plodova, jer je u pojedinim plodovima utvrđen povećan sadržaj arsena i nikla.

Kombinovanjem različitih metoda konstatovano je da se lišće četiri voćne vrste pokazalo kao najbolji indikator atmosferskog zagađenja u odnosu na ostale biljne organe. Ovo može biti značajno za biomonitoring u oblastima zagađenim teškim metalima, posebno u onima gde nema zimzelenog drveća. Kako ispitivane voćne vrste pokazuju i dobru toleranciju na teške metale, verovatno koristeći različite mehanizme, samim tim, osim kao biomonitori, one se mogu razmatrati i kao potencijalni fitostabilizatori.

**Naučna oblast:** Tehničko- tehnološka

**Uža naučna oblast:** Tehnološko inženjerstvo

**UDK broj:** 502/504(043.3)

502.175(043.3)

504.5(043.3)

Ključne reči: biomonitoring, teški metali, ICP – OES, divlja kupuna, vinova loza, vinogradarska breskva, jabuka

# **Biomonitoring of heavy metals in areas polluted by mining and metallurgical activities using the fruit species: wild blackberry, grapevine, vineyard peach and apple**

## **Abstract**

Mining and metallurgical processes of non-ferrous metals, especially copper, have been identified as the main source of heavy metals in the environment, mostly through the dry and wet atmospheric deposition. It is, therefore, very important to assess the level of contamination by heavy metals in the areas affected by pollutants.

Content of heavy metals (copper, zinc, lead, arsenic, cadmium, nickel) was determined in samples of the top soil and fruit species (wild blackberry - *Rubus fruticosus L.*, grapevine Tamjanika - *Vitis vinifera L.*, vineyard peach - *Prunus persica L. Batech*, and apple - *Malus spp.*) from eight different locations around Mining and Smelting Basin Bor (Eastern Serbia).

Content of heavy metals in soil and plant parts (root, stem/branch, leaf, fruit) determined by ICP-OES (optical emission spectrometry with inductively coupled plasma), enabled assessment of the quality of the environment in urban industrial and rural areas of the town Bor that are exposed to pollution from the mining and metallurgical complex. For the statistical evaluation of the results, the following methods were used: Pearson correlation Analysis, Hierarchical Cluster Analysis, Principal Component Analysis and Two-Way ANOVA. Additionally, biological and elements enrichment factors were used in assessing the levels of contamination.

Overall, the highest contamination by heavy metals (both soil and plant) was detected at the locations closest to the smelter, as well as in the direction of the dominant winds. Statistical analyses showed that the content of heavy metals in soil and studied fruit species predominately originates from air pollution, with the exception of nickel, which originates mainly from geochemical source. Fruits species showed good tolerance to high concentrations of heavy metals (even at the phytotoxic level) in their tissues, especially in the root. Thereby, significant and visible symptoms of toxicity were not observed. Soil is the most contaminated with copper, but other metals are also present in elevated amounts. In all plant samples, the content of copper was the highest among all

studied heavy metals. The highest content of heavy metals was in washed roots and unwashed leaves, while the lowest one was in the unwashed fruits. It is possible that studied fruit species possess certain mechanism for protection of fruits against the toxic metals. However, a caution is necessary when consuming unwashed fruits because some of them contain higher amount of arsenic and nickel.

Results obtained using different methods of analysis, revealed that the leaves of the four fruit species are the best indicators of atmospheric pollution relative to other plant parts. This can be important for biomonitoring in the areas contaminated by heavy metals, especially in those without evergreen trees. Since studied fruit species also exhibit good tolerance to heavy metals, possibly using different mechanisms, besides biomonitors they can be considered as potential phytostabilizers.

Keywords: biomonitoring, heavy metals, ICP – OES, wild blackberry, grapevine, vineyard peach, apple.

**Scientific discipline:** Technical- technological

**Scientific subdiscipline:** Technological engineering

**UDK broj:** 502/504(043.3)  
502.175(043.3)  
504.5(043.3)

## Sadržaj

1. Uvod	1
1.1. Literatura	6
2. Opšti deo	10
2.1. Teški metali u životnoj sredini	10
2.2. Uticaj Rudarsko topioničarskog basena Bor na životnu sredinu	11
2.3. Teški metali u zemljištu	19
2.4. Teški metali u biljkama	22
2.4.1. Uloga metala u biljkama	24
2.4.2. Faktori koji utiču na usvajanje metala	27
2.4.3. Mehanizmi mobilizacije metala od strane biljaka i usvajanje iz zemljišta	30
2.4.4. Kategorizacija biljaka po postizanju rezistentnosti/tolerantnosti prema metalnom stresu	34
2.4.5. Uticaj bakra, cinka, olova, arsena, kadmijuma, nikla i gvožđa na procese u biljkama	36
2.4.5.1. Bakar	36
2.4.5.2. Cink	39
2.4.5.3. Olovo	41
2.4.5.4. Arsen	43
2.4.5.5. Kadmijum	45
2.4.5.6. Nikl	46
2.4.5.7. Gvožđe	48
2.4.6. Uticaj teških metala na kupinu, vinovu lozu, breskvu i jabuku	50
2.4.6.1. Kupina	50
2.4.6.2. Vinova loza	56
2.4.6.3. Breskva	62
2.4.6.4. Jabuka	67
2.5. Literatura	74
3. Cilj rada	87
4. Eksperimentalni deo	89
4.1. Ispitivano područje i mesta uzorkovanja	89
4.2. Uzorkovanje i priprema biljnog materijala i zemljišta	91
4.3. ICP-OES određivanje sadržaja ispitivanih metala u uzorcima	92
4.4. Obrada eksperimentalnih rezultata	94
4.5. Literatura	97
5. Rezultati i diskusija	98
5.1. Divlja kupina ( <i>Rubus fruticosus L.</i> )	98
5.1.1. Uvod	98
5.1.2. Rezultati i diskusija	99
5.1.2.1. Određivanje sadržaja teških metala u zemljištu	99
5.1.2.1.1. Procena zagađenosti zemljišta na osnovu faktora obogaćenja	102
5.1.2.2. Određivanje sadržaja teških metala u <i>R. fruticosus L.</i>	102
5.1.2.2.1. Faktor obogaćenja <i>R. fruticosus L.</i>	105
5.1.2.2.2. Odnos koncentracija elemenata u nadzemnim organima	106
5.1.2.3. Statistička analiza	107
5.1.2.3.1. Korelaciona analiza za teške metale u zemljištu i zemljišne parametre	107
5.1.2.3.2. Korelaciona analiza između zemljišta i kupine	109

5.1.2.3.3. Analiza glavnih komponenata	112
5.1.3. Zaključak	115
5.1.4. Literatura	117
5.2. Vinova loza ( <i>Vitis vinifera</i> )	120
5.2.1. Uvod	120
5.2.2. Rezultati i diskusija	123
5.2.2.1. Određivanje sadržaja teških metala u zemljištu	123
5.2.2.2. Određivanje sadržaja teških metala u vinovoj lozi	125
5.2.3. Zaključak	147
5.2.4. Literatura	149
5.3. Vinogradarska breskva ( <i>Prunus Persica L. Batech</i> )	152
5.3.1. Uvod	152
5.3.2. Rezultati i diskusija	153
5.3.2.1. Osobine zemljišta i koncentracije teških metala u zemljištu i organima drveta breskve	153
5.3.2.2. Kvantifikacija nivoa zagađenosti zemljišta i organa drveta breskve	159
5.3.2.2.1. Obogaćenje zemljišta teškim metalima	159
5.3.2.2.2. Obogaćenje biljnih organa teškim metalima	159
5.3.2.2.3. Biokoncentracioni faktor	161
5.3.2.2.4. Odnos koncentracija elemenata u nadzemnim organima	161
5.3.2.3. Statistička analiza	162
5.3.3. Zaključak	168
5.3.4. Literatura	170
5.4. Jabuka ( <i>Malus spp.</i> )	173
5.4.1. Uvod	173
5.4.2. Rezultati	174
5.4.3. Diskusija	182
5.4.3.1. Sadržaj teških metala u zemljištu	182
5.4.3.2. Sadržaj teških metala u organima drveta jabuke	183
5.4.3.3. Statistička analiza	186
5.4.4. Zaključak	189
5.4.5. Literatura	191
6. ZAKLJUČAK	193
7. Biografija	195
8. Spisak naučnih radova proisteklih iz doktorske disertacije	196
Prilog 1	198
Prilog 2	199
Prilog 3	200

## 1. UVOD

Stalni rast stanovništva, naučno-tehnički napredak, težnja stanovništva za većim životnim standardom i razvoj potrošačkog društva sa težnjom za gomilanjem materijalnih bogatstava dovodi do sve veće potrošnje i iscrpljivanja prirodnih resursa, a sve ovo dovodi do sve većeg zagađenja životne sredine. Iako se u poslednjoj deceniji promovišu i primenjuju tzv. zelene (bezotpadne) tehnologije, stare i zastarele tehnologije i dalje egzistiraju u mnogim zemljama u razvoju jer njihova zamena traži velike investicije, a mnoge razvijene zemlje izmeštaju svoje zastarele tehnologije u siromašne delove sveta. Izgleda da se zarad profita prenebregava činjenica da je životna sredina naša planeta Zemlja i da su sve aktivnosti i procesi na Zemlji u uzročno-posledičnoj vezi (Kastori, 1997; Marković i dr., 1996).

Životnu sredinu zagađuju brojna organska i neorganska jedinjenja, a među njima važno mesto zauzimaju teški metali (Kastori, 1997). Teški metali se prirodno javljaju u različitim koncentracijama u svim ekosistemima. Prisutni su u stenama, zemljištu, biljkama i životinjama, u elementarnom obliku i u mnogobrojnim hemijskim formama (kao joni rastvoreni u vodi, kao isparenja, kao soli ili minerali u stenama, pesku i tlu). Teški metali takođe mogu biti vezani u organskim ili neorganskim molekulima ili asocirani sa česticama vazduha. Prirodni i antropogeni procesi su izvori emisije teških metala u životnoj sredini (AMAP, 1997). Prirodni izvori teških metala su pedogenetski procesi u zemljištu, vulkanske erupcije, erozija zemljišta i zemljotresi, advektivni prenos peska iz Sahare, šumski požari i biogeni izvori. Na njih se ne može uticati ali naša planeta raspolaže mehanizmima da se izbori sa prirodno zagađujućim suspstancama. Zato, kada se danas govori o zagađenju životne sredine, prvenstveno se misli na antropogeno zagađenje tj. zagađenje izazvano ljudskim aktivnostima (Marković i dr., 1996; Kastori, 1997; Hoodaji i dr., 2012). Brojni antropogeni izvori teških metala predstavljaju veliko opterećenje za životnu sredinu, posebno kada se ima u vidu da pojedini teški metali i pri vrlo niskim koncentracijama mogu da deluju toksično. Sagorevanje fosilnih goriva, transport, poljoprivreda, rudnici i topionice obojenih metala, industrijski i urbani otpad, spadaju u glavne izvore teških metala (EMEP Assessment, Part I, 2004; Atabadi i dr., 2010). Praktično svaka industrija ispušta neki teški metal u životnu sredinu. Veliki izvor kontaminacije vazduha je industrija obojenih

metala koja emituje Cu, Zn, As, Cd, Pb, Ni, Se i dr. Sagorevanje fosilnih goriva i spaljivanje otpada u stacionarnim postrojenjima za sagorevanje, takođe značajno doprinosi emisiji As, Se, Hg, Cd, Cr, Ni, Zn (IPPC, 2001; Nielsen i dr., 2013). Sagorevanje uglja je glavni izvor Hg, As, Cr i Se, dok je sagorevanje nafte najvažniji izvor Ni i V (AMAP, 1997). Upotreba pesticida i fosfatnih đubriva u poljoprivredi dovodi do povećanog sadržaja As i Cd u poljoprivrednom zemljištu itd. (Belluck i dr., 2003; Nziguheba i Smolders, 2008).

Zagađivanje čovekove okoline teškim metalima predstavlja značajan ekološki problem koji ima globalni karakter (Alloway, 1995). Iako u različitoj meri, on je svuda prisutan i specifičan za pojedine delove biosfere. Zbog intenzivne industrijalizacije i urbanizacije, u mnogim zemljama u razvoju zagađenje površinskog sloja zemljišta teškim metalima postalo je posebno ozbiljan problem. Bez obzira na izvore, akumulacija teških metala u zemljištu može da smanji kvalitet zemljišta, smanji prinos i kvalitet poljoprivrednih proizvoda i tako negativno utiče na zdravlje ljudi, životinja i ekosistema. Zbog toga je važno identifikovati izvore teških metala, odrediti njihove koncentracije i utvrditi prostornu varijabilnost u zemljištu (Nagajyoti i dr., 2010; Hu i dr., 2013).

Rudnici i topionice obojenih metala prepoznati su kao glavni izvori ulaska teških metala u životnu sredinu (Chaoyang i dr., 2009; Guan i dr., 2014). Ovde svakako prednjače rudnici i topionice bakra. Rudarstvo ima veliki udeo u ukupnom delovanju na prirodu i ekosistem i često se apostrofira kao jedan od najvećih zagađivača. Štetan uticaj rudarskih aktivnosti ogleda se u degradiranju velikih zemljišnih površina (površinski kopovi), deponovanju velikih zapremina čvrstog otpada i pojavi kiselih rudničkih voda (Dimitrijević i dr., 2002). Deponovanje velikih količina jalovine naročito je karakteristično baš za eksploataciju Cu iz sulfidnih ruda gde jalovina čini 95-99% tretiranog materijala (Dold, 2005). Naime, oko 80% primarne proizvodnje Cu ostvaruje se iz siromašnih sulfidnih ruda Cu porfirskog tipa (0,5-1,0% Cu) pri čemu 80% ovih ruda u svetu čine minerali halkopirit –  $\text{CuFeS}_2$  i bornit –  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  (European Copper Institute). Ruda dobijena površinskim (oko 0,5% Cu) i/ili podzemnim otkopavanjem (oko 1% Cu) obogaćuje se flotacijskom koncentracijom, a dobijeni koncentrat se uobičajeno tretira pitometalurškim metodama budući da su Cu-Fe-S minerali teško rastvorni. Zbog toga je pirometalurški tretman sulfidnih koncentrata Cu i dalje



dominantna tehnologija u proizvodnji Cu u svetu sa učešćem od 65% (Urošević, 2016). Svaki stadijum u pirometalurškoj proizvodnji Cu zahteva sirovine, hemijske reagense, veliku količinu vode i veliki utrošak energije. To se odražava izrazito negativno na životnu sredinu zbog emisije gasova i prašine, ispuštanja otpadnih voda sa dugotrajnim zagađivačima i deponovanja čvrstog otpada (šljake i jalovine) (Reyes-Bozo i dr., 2014). Ipak, emisija finih čestica i isparljivih oksida teških metala iz dimnjaka topionica bakra, sa zastarelom tehnologijom, predstavlja glavni put dospevanja teških metala u atmosferu. Aerosoli teških metala uklanjaju se iz atmosfere putem suve i mokre depozicije, a receptori su površinski sloj zemljišta, vegetacija, površinske vode, odnosno sve površine u kontaktu sa vazduhom.

Povećan sadržaj teških metala u površinskom zemljištu, biljkama i atmosferi, u rudarsko-metalurškim oblastima dokumentovan je u brojnim istraživanjima (Das i Maiti, 2008; Chaoyang i dr., 2009; Serbula i dr., 2010; Serbula i dr., 2012; Antonijević i dr., 2012; Alagić i dr., 2013; Marić i dr., 2013; Serbula i dr., 2013; Serbula i dr., 2014; Alagić i dr., 2015; Tošić i dr., 2015; Dimitrijević i dr., 2016; Nujkić i dr., 2016; Kalinović i dr., 2016). Zagađenost ovih oblasti i zabrinutost za zdravlje stanovništva na tim prostorima zahteva stalni monitoring teških metala u okruženju. Kontinualno uzorkovanje u dužem periodu vremena i instaliranje skupe merne opreme za uzorkovanje i kvantifikaciju teških metala (klasičan monitoring) doveli su do sve većeg korišćenja organizama i biomaterijala za dobijanje informacija o kvalitetu životne sredine (biomonitoring). Jednostavno uzorkovanje, veći broj mesta za uzorkovanje, velika osetljivost prema širem spektru zagađivača, praćenje kumulativnog zagađenja i sve to bez potrebe za skupom opremom čine biomonitoring dobrom alternativnom ili paralelnom/uporednom metodom klasičnom monitoringu (Hoodaji i dr., 2012).

Biomonitoring predstavlja direktno praćenje živih organizama koji imaju sposobnost usvajanja i akumulacije visokih koncentracija zagađivača tokom dužeg vremenskog perioda i koji se zadržavaju u ćelijskom zidu i na membranama, bez ikakvog uticaja na njihove ćelijske mehanizme (Figueira i dr., 2009; Kroukamp i dr., 2016). Kao biomonitori mogu poslužiti ljudi, mikroorganizmi, životinje i biljke. Upotrebom biljaka kao biomonitora mogu se dobiti informacije o metabolizmu, mehanizmu detoksikacije biljaka i poreklu teških metala (Kroukamp i dr., 2016). Prilikom primene biomonitora i razvoja metoda biomonitoringa treba razmotriti sledeće

faktore: toksičnost zagađivača za biomonitor, biohemijsku razgradnju zagađivača, različite mehanizme akumulacije kod različitih vrsta, dostupnost nezagađenih kontrolnih uzoraka, određivanje perioda u godini kada se uzorci sakupljaju, prisutvo većeg broja vrsta u ekosistemu i njihovo prisustvo u različitim ekosistemima (Burken i dr., 2011; Lin, 2015; Kabata-Pendias, 2011). Takođe, analiziranjem većeg broja uzoraka na nekom području mogu se dobiti korisne informacije o raspodeli zagađivača na tom prostoru. Rastvorljivost, veličina i postojanost različitih zagađivača utiču na njihovo usvajanje i translokaciju unutar biljaka (Burken i dr., 2011; Lin, 2015).

Više autora je ukazalo na metode biomonitoringa kojima se određuje sadržaj zagađivača i njihovo poreklo, ali i indentifikuje biljna vrsta koja može poslužiti kao biomonitor. Biomonitori mogu biti razne vrste drveća, lišajevi, mahovine i druge vrste biljaka kojima se može mapirati distribucija zagađivača u vodi, vazduhu i zemljištu (Burken i dr., 2011; Lin, 2015). Pored pasivnog usvajanja teških metala iz vazduha od strane lišajeva, mahovine ili lista i kore drveća, poznat je biomonitoring korenom biljke koji može pružiti korisne informacije o zagađenju lokalnog zemljišta i vode (Lin, 2015). Osim navedenog, maslačak, pečurka, bobičasto voće kao i različiti biljni organi (cvetovi, grančice, koren, godovi kod drveća) su pogodni indikatori zagađenja zemljišta (Kabata-Pendias, 2011).

Inače, biljke se ne koriste samo za procenu zagađenosti zemljišta, već se mogu koristiti i u biomonitoringu atmosfere. Biljke koje su korišćene u ove svrhe su mahovina, iglice bora, kora drveta, lišće, trava, paprat i lišajevi (Marques i dr., 2015; De Nicola i dr., 2013). Ove biljke se ponašaju kao pasivni uzorkivači (sakupljači, efikasni hvatači) aerosedimentata, lebdećih čestica i isparljivih hemijskih jedinjenja koje usvajaju iz vazduha preko atmosferske depozicije (Mills i dr., 2011). Preciznije rečeno, teški metali, radionuklidi i druge vrste zagađivača mogu reagovati sa lebdećim česticama (PM)<sup>1</sup> u atmosferi i novonastala jedinjenja se u tom obliku mogu istaložiti direktno na površinu biljke ili preko stoma na lišću usvojiti pasivnim putem (Bertolotti i Gialanella, 2014; Todorović i dr., 2013).

Više biljke nisu visoko efikasni biomonitori zagađenja životne sredine kao što su to lišajevi i mahovine (Todorović i dr., 2013). Međutim, u urbanim oblastima gde su mahovina i lišaji mnogo manje prisutni, više biljke se mogu koristiti kao biomonitori i

---

<sup>1</sup> PM - Particulate matter – aerosol, aerosedimenti, lebdeće čestice, u zavisnosti od većine čestica: PM<sub>2,5</sub> i PM<sub>10</sub>

indikatori (Tomašević i dr., 2008). Drveće i žbunaste biljne vrste usvajaju teške metale iz vazduha, vode i supstrata u kome rastu, što ih čini odgovarajućim subjektom za proučavanje. Ovakve vrste biljaka se odlikuju razgranatim korenovim sistemom koji duboko prodire u zemlju i velikom krošnjom/žbunom što im pruža sposobnost usvajanja visokog sadržaja teških metala iz zemljišta i vazduha (Burken i dr., 2011; Lin, 2015).

U opštini Bor, gde se više od 100 godina proizvodi Cu, rudarenjem je degradirano poljoprivredno zemljište Bora, Slatine, Oštrelja, Krivelja, Bučja i Donje Bele Reke. Uništeno je 1198 ha plodnog zemljišta. Ispuštanjem otpadnih voda iz flotacije i sa jalovišta potpuno je uništeno 2500 ha zemljišta katastarskih opština Slatine, Rgotine, Vražogrnca i brojnih sela u dolini velikog Timoka. Otpadnim gasovima (SO<sub>2</sub>) i prašinom sa visokim sadržajem As i teških metala iz topionice, u većoj ili manjoj meri, oštećena su zemljišta gotovo svih sela opštine Bor i samo gradsko zemljište. Ukupno je oštećeno 21905 ha. Po svakoj toni prerađenih sirovina emitovano je oko 2,25 kg prašine. Svake godine emitovano je 5,3-19,6 kg As, 4,86-7,99 kg Zn i 6,27-25,11 kg Pb po stanovniku (LEAP, 2003).

I pored ove sumorne slike utvrđeno je da brojne biljne vrste uspešno rastu i razvijaju se i u samoj industrijskoj zoni. Naime obode starog flotacijskog jalovišta, koje se više ne koristi i koje razdvaja industrijsku od urbane gradske zone, kolonizovale su mnoge biljne vrste iako je jalovište u neposrednoj blizini topioničkih dimnjaka – glavnih emitera teških metala. Naročito je bilo interesantno prisustvo voćnih vrsta: divlje kupine, vinove loze, vinogradarske breskve i jabuke, jer su prethodna istraživanja pokazala visoku akumulaciju teških metala u biljnim organima ovih vrsta dok kod oraha, glova i drenjine to nije bio slučaj (Antonijević i dr., 2012). Pošto su ovo višegodišnje biljke, koje su izložene kumulativnom zagađenju teškim metalima iz zemljišta, vode (preko korenovog sistema) i vazduha (preko grana, lista i ploda) u ovoj disertaciji ispitan je njihov potencijal kao biomonitora teških metala, budući da su rasprostranjene na teritoriji opštine Bor i da se mogu naći na različitoj udaljenosti od emitera teških metala.

## 1.1. Literatura:

- Alagić S.Č., Šerbula S.S., Tošić S.B., Pavlović A.N., Petrović J.V., Bioaccumulation of Arsenic and Cadmium in Birch and Lime from the Bor Region. *Arch Environ Contam Toxicol*, 65 (2013) 671-682.
- Alagić S.Č., Tošić S.B., Dimitrijević M.D., Antonijević M.M., Nujkić M.M., Assessment of the quality of polluted areas based on the content of heavy metals in different organs of the grapevine (*Vitis vinifera*) cv. Tamjanika, *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (2015) 7155–7175.
- Alloway BJ (1995) Soil Processes and the behaviour of metals, in Alloway BJ (ed) *Heavy Metals in Soils*, Second Edition, Blackie Academic and Professional, London.
- AMAP, Arctic Pollution Issues: A State of the Arctic Environment Report. Arctic monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway. xii+188 pp. (SOAER97\_07.PDF), 1997.
- Antonijević M., Dimitrijević M., Milić S., Nujkić M., Metal concentrations in the soils and native plants surrounding the old flotation tailings pond of the Copper Mining and Smelting Complex Bor (Serbia), *Journal of Environmental Monitoring*, 14 (2012) 866-877.
- Ataabadi M., Hoodaji M., Najafi P., Heavy Metals Biomonitoring by Plants Grown in an Industrial Area of Isfahan' Mobarakeh Steel Company, *Journal of Environmental Studies*, 35 (2010) 25-27.
- Belluck D.A., Benjamin S.L., Baveye P., Sampson J., Johnson B., Widespread Arsenic Contamination of Soils in Residential Areas and Public Spaces: An Emerging Regulatory or Medical Crisis? Review article, *International Journal of Toxicology*, 22 (2003) 109–128.
- Bertolotti G. and Gialanella S., Review: use of conifer needles as passive samplers of inorganic pollutants in air quality monitoring, *Analytical Methods*, 6 (2014) 6208–6222.
- Burken J.G., Vroblesky D.A., Balouet J.C., Phytoforensics, Dendrochemistry, and Phytoscreening: New Green Tools for Delineating Contaminants from Past and Present, *Environmental Science and Technology*, 45 (2011) 6218–6226.
- Chaoyang W., Cheng W., Linsheng Y., Characterizing spatial distribution and sources of heavy metals in the soils from mining-smelting activities in Shuikoushan, Hunan Province, China, *Journal of Environmental Sciences* 21 (2009) 1230–1236.
- Dold B., Basic concept in environmental geochemistry of sulfide mine-waste, XXIV Curso, Latinoamericano de Metalogenia, UNESCO-SEG, Lima, Peru, 2005.
- Das M., Maiti S.K., Comparison between availability of heavy metals in dry and wetland tailing of an abandoned copper tailing pond, *Environmental Monitoring & Assessment*, 137 (2008) 343–350.

- De Nicola F., Spagnuolo V., Baldantoni D., Sessa L., Alfani A., Bargagli R., Monaci F., Terracciano S., Giordano S., Improved biomonitoring of airborne contaminants by combined use of holm oak leaves and epiphytic moss, *Chemosphere* 92 (2013) 1224–1230.
- Dimitrijević M.D., Antonijević M.M., Dimitrijević V.L.J., Oksidacija pirita - posledice i značaj, *Hemijska industrija*, 56 (2002) 299 – 316.
- Dimitrijević M.D., Nujkić M.M., Alagić S.Č., Milić S., Tošić S.B., Heavy metal contamination of topsoil and parts of peach-tree growing at different distances from a smelting complex, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13 (2016) 615-630.
- European Copper Institute ([www.copperalliance.eu](http://www.copperalliance.eu))
- EMEP Assessment, Part I, European Perspective, Eds: Lovbland G., Tarrason L., Torseth K. and Dutchak S., Norway, Oslo, october 2004 (CHAPTER 7) [http://emep.int/publ/reports/2004/assessment/Part1\\_117-138\\_07-Metals.pdf](http://emep.int/publ/reports/2004/assessment/Part1_117-138_07-Metals.pdf)
- Figueira R, Tavares P, Palma L, Beja P, Sérgio C., Application of indicator kriging to the complementary use of bioindicators at three trophic levels, *Environmental Pollution*, 157 (2009) 2689–2696.
- Guan Y., Shao C., Ju M., Heavy Metal Contamination Assessment and Partition for Industrial and Mining Gathering Areas, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 11 (2014) 7286-7303.
- Hoodaji M., Ataabadi M., Najafi P., Biomonitoring of Airborne Heavy Metal Contamination, *Air Pollution - Monitoring, Modelling, Health and Control*, Ed. Mukesh Khare, 2012.
- Hu Y., Liu X., Bai J., Shih K., Zeng E.Y., Cheng H., Assessing heavy metal pollution in the surface soils of a region that had undergone three decades of intense industrialization and urbanization, *Environmental Science and Pollution Research*, 20 (2013) 6150–6159
- IPPC - Integrated Pollution Prevention and Control, Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries, EUROPEAN COMMISSION, 2001. [http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/nfm\\_bref\\_1201.pdf](http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/nfm_bref_1201.pdf)
- Kalinović T.S., Serbula S.M., Radojević A.A., Kalinović J.V., Steharnik M.M., Petrović J.V., Elder, linden and pine biomonitoring ability of pollution emitted from the copper smelter and the tailings ponds, *Geoderma*, 262 (2016) 266-275.
- Kastori R., Petrović N. i Arsenijević-Maksimović I., (1997). Teški metali i biljke. Poglavlje u "Teški metali u životnoj sredini" Ed. Kastori R, Novi Sad.
- Kroukamp E.M., Wondimu T., Forbes P.B.C., Metal and metalloid speciation in plants: Overview, instrumentation, approaches and commonly assessed elements, *Trends in Analytical Chemistry*, 77 (2016) 87–99.
- Local Environmental Action Plan (LEAP), Bor (2003), Municipality Bor.
- Lin V.S., Research highlights: natural passive samplers – plants as biomonitors, *Environmental Science Processes & Impacts*, 17 (2015) 1137.

- Marković D., Đarmati Š., Gržetić I., Veselinović D., Fizičko hemijski osnovi zaštite životne sredine, knjiga druga: Izvori zagađivanja, posledice i zaštita, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1996.
- Marić M., Antonijević M., Alagić S., The investigation of the possibility for using some wild and cultivated plants as hyperaccumulators of heavy metals from contaminated soil. *Environmental Science and Pollution Research*, 20 (2013) 1181–1188.
- Marques R., Prudêncio M.I., Freitas M.C., Dias M.I., Rocha F., Chemical element accumulation in tree bark grown in volcanic soils of Cape Verde—a first biomonitoring of Fogo Island, *Environmental Science and Pollution Research*, (2015) DOI 10.1007/s11356-015-5498-z
- Mills G. A., Greenwood R., Vrana B., Alland I. J. and Ocelkae T., J. Measurement of environmental pollutants using passive sampling devices – a commentary on the current state of the art, *Journal of Environmental Monitoring*, 13 (2011) 2979–2982.
- Nagajyoti P.C., Lee K.D., Sreekanth T.V.M., Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review, *Environmental Chemistry Letters*, 8 (2010) 199–216.
- Nielsen M., Nielsen O., Hoffmann L., Improved inventory for heavy metal emissions from stationary combustion plants, 1990-2009, Scientific Report from DCE – Danish Centre for Environment and Energy, No. 68, 2013.
- Nujkić M., Dimitrijević M., Alagić S., Tošić S., Petrović J., Impact of metallurgical activities on the content of trace elements in the spatial soil and plant parts of *Rubus fruticosus L.*, *Environmental Science Processes & Impacts*, 18 (2016) 350-360.
- Nziguheba G., Smolders E., Inputs of trace elements in agricultural soils via phosphate fertilizers in European countries, *Science of the Total Environment*, 390 (2008) 53 – 57.
- Reyes-Bozo L., Godoy-Faúndez A., Herrera-Urbina R., Higuera P., Salazar J.L., Valdés-González H., Vyhmeister E., Antizar-Ladislao B., Greening Chilean copper mining operations through industrial ecology strategies, *Journal of Cleaner Production*, 84 (2014) 671-679.
- Serbula S.M., Antonijević M.M., Milosevic N.M., Milic S.M., Ilic A.A., Concentrations of particulate matter and arsenic in Bor (Serbia). *Journal of Hazardous Materials*, 181 (2010) 43–51.
- Serbula S.M., Miljkovic D.J.D., Kovacevic M.R., 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., 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 (2013) 563–573.
- 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 (2014) 11510–11520.

- Tomašević M., Vukmirović Z., Rajšić S., Tasić M., Stevanović B., Contribution to biomonitoring of some trace metals by deciduous tree leaves in urban areas. *Environmental Monitoring & Assessment*, 137 (2008) 393–401.
- Tošić S., Alagić S., Dimitrijević M., Pavlović A., Nujkić M., Plant parts of the apple tree (*Malus spp.*) as possible indicators of heavy metal pollution, *Ambio: a journal of the human environment*, 45 (2016) 501-512.
- Todorović D., Popović D. Ajtić J. Nikolić J., Leaves of higher plants as biomonitors of radionuclides ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{40}\text{K}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  and  $^7\text{Be}$ ) in urban air, *Environmental Science and Pollution Research*, 20 (2013) 525–532.
- Urošević D., Ekstrakcija bakra iz topioničke šljake kombinovanim postupcima, Doktorska disertacija, Tehnički fakultet u Boru, Bor, 2016.



## 2. OPŠTI DEO

### 2.1. Teški metali u životnoj sredini

Razvoj ljudske civilizacije je usko povezan sa eksploatacijom mineralnih sirovina. Otkriće Cu i Fe i razvoj pirometalurgije su doveli do razvoja poljoprivrede; kontinualna eksploatacija uglja, nafte i različitih metala je doprinela razvoju industrije; primena U i Si je unapredila razvoj savremenih tehnologija itd. Uprkos važnosti eksploatacije mineralnih sirovina za ljudski napredak, prerada ruda je dovela do brojnih problema vezanih za životnu sredinu, a naročito do zagađenja prirode teškim metalima ([Chopin i Alloway, 2007](#); [Zhang i dr., 2012](#)).

U prirodi, potencijalno toksični teški metali mogu poticati od stena, ruda, vulkana ili atmosferilija ([Szyczewski i dr., 2009](#)). Poslednjih decenija beleže se značajnija povećanja urbanizacije i antropogenih emisija koje sadrže potencijalno toksične teške metale. Antropogeno poreklo teških metala se najviše vezuje za rudarstvo, ekstrakciju i rafinaciju metala, budući da su ovi procesi uzrok konstantnog zagađivanja vazduha, vode, zemljišta i vegetacije ([Norgate i dr., 2007](#)). Teški metali jednom ispušteni u životnu sredinu, zadržavaju se i akumuliraju u zemljište, sedimente i biotu.

Više biljke, životinje, alge, gljive, bakterije i lišajevi mogu predstavljati bioindikatore zagađenog vazduha, zemljišta i vode. Određeni sadržaj metala u bioindikatorima ne zavisi samo od koncentracija teških metala u životnoj sredini, već i od bioloških faktora vezanih za same organizme. Jedan od većih problema, koji je povezan sa izlaganjem biljaka teškim metalima, je potencijal teških metala da se akumuliraju u biljkama. Povećana akumulacija teških metala može da dovede do uginuća biljaka ([Stanković i dr., 2014](#)). Međutim, neke biljne vrste su sposobne da akumuliraju veoma velike količine metala bez simptoma štetnih posledica (stresa). Ovo može predstavljati rizik za životinje i ljude, ali sa druge strane ove biljne vrste se mogu primeniti u biomonitoringu i fitoremedijaciji.



## 2.2. Rudarsko-topioničarski basen Bor (RTB Bor) kao izvor teških metala

Istočna Srbija je poznata po rudnim naslagama. Rudne naslage su rasporedjene u širem regionu, u okviru Karpatsko-Balkanske orogene zone, odnosno u timočkom eruptivnom masivu Istočne Srbije. Ovaj masiv se širi od Majdanpeka na severu do Knjaževca (selo Bučje) na jugu. U Majdanpeku, Boru i Velikom Krivelju preovlađuje porfirni tip rude Cu. Mineralizacija se sastoji od piritita i minerala Cu - halkopirita, enargita, bornita, halkozina i kovelina ([Analiza stanja životne sredine, 2006](#)). Koncentracije minerala Cu u rudnim telima su niske i retko se nalaze veći depoziti Cu (1-2%). Rude Cu sa površinskih kopova sadrže oko 0,5% Cu, dok rude u podzemnim rudnicima sadrže oko 1% Cu. Čist Cu se dobija procesima flotiranja, topljenja i rafinisanja. Oko 80% svetske proizvodnje Cu se dobija iz Cu-Fe-S mineral ([Dimitrijević i dr., 2009](#)).

Ekstrakcija Cu iz sulfidnih ruda rezultuje velikim količinama otpadnog materijala, jalovine, kiselih rudničkih voda i dimnih gasova, koji često sadrže visoke koncentracije teških metala (na primer Cu, Zn, Pb, As, Cd, Ni, itd.) ([Antonijević i dr., 2008](#); [Xiao i dr., 2011](#); [Candeias i dr., 2014](#); [Balabanova i dr., 2014](#)). Takav slučaj je i sa opštinom Bor gde se više od jednog veka vrši eksploatacija ruda Cu što je dovelo do zagađenja vazduha, vode i zemljišta, pre svega teškim metalima.

Metalurški procesi u okviru Rudarsko topioničarskog basena Bor (RTB Bor) otpočeli su u prvoj deceniji XX veka, da bi se tokom vremena osavremenjivali i dograđivali, tako da je prva prava topionica izgrađena i puštena u rad početkom 1906. godine. Rudarska proizvodnja u Boru otpočela je 1903. godine podzemnom eksploatacijom. Površinski kop otvoren je 1912. godine i eksploatisan je do 1986. godine. U okviru opštine Bor postoje još dva površinska kopa rudnika Cu: Veliki Krivelj (otvoren 1979.) i Cerovo (otvoreno 1990.). Tokom 1970. topionica je delimično modernizovana novom tehnologijom visokih peći, uduvavanjem kiseonika tokom procesa topljenja i novim kontrolnim centrom za emisiju gasova. Od tada se nije mnogo ulagalo u tehnologiju topionice i zaštitu životne sredine ([Dimitrijević i dr., 2009](#)), sve do 2015. godine kada je puštena u rad nova topionica bakra i nova fabrika H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Proizvodnju bakra u RTB Bor od samog njenog početka pratilo je zagađenje životne sredine: zemljišta, vode, vazduha i vegetacije pri čemu je zagađenje vazduha prepoznato kao najopasnije (slika 1).

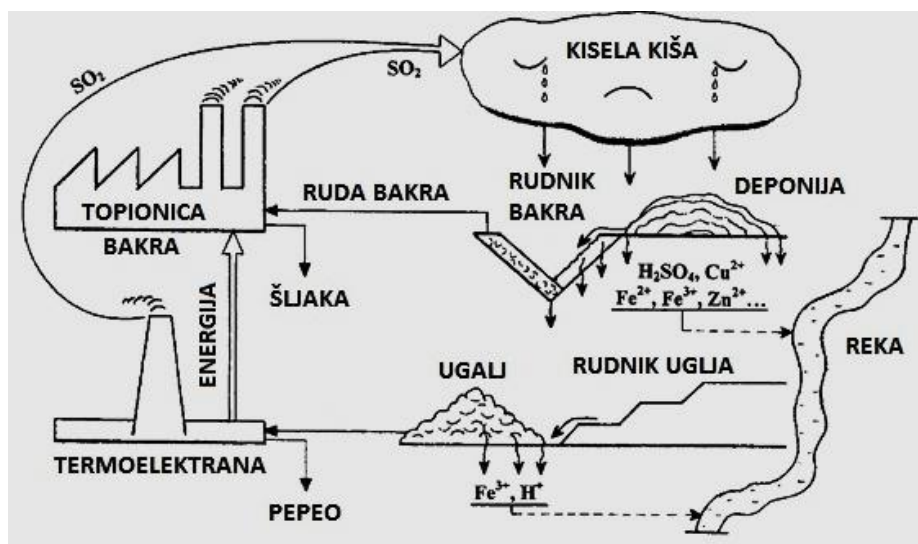


**Slika 1.** Zagađenje vazduha iz RTB Bor

Takvo istorijsko zagađenje životne sredine Bora i njegove šire okoline, pogotovo kad je u pitanju zagađenje vodotokova (Borska reka koja se uliva u reku Timok), je poprimilo i međunarodne okvire. Sa ekološke tačke gledišta, dobijanje i prerada Cu za sobom povlači i mnoge negativne posledice. Na primer, rude Cu sadrže elemente kao što su S i mnogi teški metali, koji mogu biti veoma opasni po životnu sredinu (Nikolić, 2010).

RTB Bor odnosno grad Bor nalazi se u istočnoj Srbiji, udaljen 220 km od Beograda i 30-ak km od granice sa Bugarskom. Rudnik je lociran na severoistočnom obodu grada i to tako da površinski kop i staro borsko flotacijsko jalovište čine granicu urbane i industrijske zone. Zbog izgradnje grada neposredno uz rudnik i postojanja topionice i još dva rudnika u neposrednoj blizini, a u sklopu RTB Bor, sam grad predstavlja crnu ekološku tačku Srbije i Evrope (Antonijević i dr., 2008). Bor je jedna od najzagađenijih gradova Evrope što se odražava i na zdravlje stanovništva. Uticaj teških metala koji se uglavnom vazдушnim putem prenose na životnu sredinu i dospevaju u lanac ishrane nije posebno ispitan, ali je registrovan povećan sadržaj As, Cu i Pb u nekim biljkama, kao

i povećani sadržaj As i Pb kod radnika kompanije RTB Bor i stanovnika Bora (Nikolić i dr., 2011; Marijanović i dr., 2006). Emisije gasova (tzv. smog) sa izuzetno otrovnim jedinjenjima koja su opasna po zdravlje ljudi nije nepoznat građanima Bora, a 90-ih godina prošlog veka zabeležen je i slučaj masovnog trovanja stanovništva, kada je ceo grad bio obavijen SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>-maglom (Dimitrijević i dr., 2009).



**Slika 2.** Uticaj različitih izvora zagađenja na životnu sredinu opštine Bor (Dimitrijević i dr., 2007)

Glavni izvori emisije polutanata u borskom regionu (slika 2) su dimnjaci topioničkog kompleksa Topionice i rafinacije bakra (TIR), koji emituju SO<sub>2</sub> (godišnji prosek koncentracija je u 2004 dostizao 16000 mg m<sup>-3</sup> u odnosu na graničnu vrednost od 2000 mg m<sup>-3</sup>) i taložne čestice (koncentracije su prosečno godišnje dostizale u 2004. god. 1200 mg m<sup>-3</sup> u odnosu na limit od 20 mg m<sup>-3</sup>). Dodatni izvori zagađenja vazduha su SO<sub>2</sub> i taložne materije iz elektrana, čestice prašine od rudarskih aktivnosti (otkopavanje, miniranje, drobljenje, mlevenje) čestice nošene vetrom sa jalovišta i deponija otpada. Glavni izvori otpadnih voda na području Bora su otpadne vode iz jame (plava voda) i drenažna voda koja se sakuplja na dnu otvorenih kopova (Bor, Veliki Krivelj i Cerovo), otpadna voda iz topioničkog kompleksa, tj. otpadna voda iz postrojenja za proizvodnju H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, utrošeni rastvori elektrolita i voda od rashladnog sistema; drenažne vode sa odlagališta kopovskih raskrivki i deponije otpada (Analiza stanja životne sredine, 2006).

Aerozagađenje predstavlja najveći problem u Boru. Gasovi koji nastaju tokom procesa prženja, topljenja i konvertovanja prosečno sadrže oko 325000 t SO<sub>2</sub>, 700 t As,

217 t Pb, 1075 t Zn, 700 t NO<sub>x</sub>, 1,3 t Hg i drugih elemenata (Cd, Co, Be, Cr, Sb, Sn, Cu, Ni, Se, Mn) na godišnjem nivou. Svake godine u periodu od 1991. do 2001. god. emitovano je preko 200000 tona SO<sub>2</sub>, odnosno preko 3,5 tona po stanovniku opštine Bor. Metalurški gasovi (pre svega otpadni gasovi iz procesa prženja) sa svim navedenim zagađivačima ispuštaju se na topioničkim dimanjacima i tako disperguju na bližu i dalju okolinu. Kada je borska topionica radila punim kapacitetom tj. prerađivala 500 000 tona koncentrata godišnje, osim SO<sub>2</sub> u atmosferu se emitovalo oko 383 t As, 185 t Pb i 976 t Zn. Rudarsko-metalurška proizvodnja ozbiljno ugrožava kvalitet vazduha, vode i zemljišta, pa je otuda ugroženo i opšte zdravstveno stanje ljudi koji dolaze u kontakt sa opasnim materijama koje se ispuštaju u toku proizvodnje.

Vazduh u Boru posebno sadrži ili je sadržao:

- SO<sub>2</sub>, koji u velikim koncentracijama može da izazove oboljenja respiratornog sistema, kože i sluzokože;
- As i njegova jedinjenja, koja prouzrokuju opasnost po opšte zdravlje i povećavaju rizik od malignih bolesti;
- teške metale i njihova jedinjenja, koja mogu da imaju veoma štetan uticaj na zdravlje ([Analiza stanja životne sredine, 2006](#); [Najdenov, 2013](#)).

Monitoring sistem za praćenje zagađenosti vazduha u Boru, instaliran je 2003. godine, i omogućava kontinuirano merenje sadržaja SO<sub>2</sub> u gasovima i kumulativno merenje sadržaja teških metala u PM<sub>10</sub> na dva merna mesta u urbanom delu grada Bora. Takođe, funkcioniše i mobilna stanica koja omogućava merenje sadržaja PM<sub>10</sub> i aerosedimenata na drugim lokacijama ([Nikolić i dr., 2009](#)).

Skoro vekovno emitovanje gasova iz topionice oštetilo je poljoprivredno zemljište i vegetaciju u skoro svim selima borske opštine. Konstantno ispuštanje gasova je najznačajniji uzrok degradacije zemljišta. Godine 2002. izvršene su analize zemljišta u okviru projekta "Utvrđivanje kapaciteta za ekološki monitoring u Boru". Tada su u zemljištu određene sledeće koncentracije teških metala: 62-126 ppm Zn, 6-17 ppm Ni, 2-45 ppm As, < 0,15 ppm Hg, 84-408 ppm Cu, 6-15 ppm Cr, 6-58 ppm Pb i < 1,2 ppm Cd. Površina oštećenog i uništenog poljoprivrednog zemljišta u borskoj opštini je procenjena na oko 60,6% od ukupnog poljoprivrednog zemljišta. Glavni uzroci uništavanja zemljišta su rudarstvo i metalurgija, rudnički kopovi, odlagališta kopovske

raskrivke i flotacijske jalovine. Pored navedenog, uzroci degradacije zemljišta su emisija  $\text{SO}_2$  i čestica teških metala iz topionice RTB-a Bor i izlivanja flotacijske jalovine u Borsku reku. Gasovi koji nastaju tokom procesa topljenja rude Cu sadrže  $\text{SO}_2$  i prašinu sa velikim sadržajem teških metala i As koji dovode do zakišeljavanja zemljišta, što ne pogoduje već postojećoj vegetaciji i biljnim kulturama. Rudarenjem, otpadnim gasovima i otpadnim vodama iz pogona RTB uništeno je zemljište sela Slatine, Oštrejla, Krivelja, Rgotine, Bučija i drugih okolnih sela, a što čini ukupno 21905 hektara obradive zemlje ([Analiza stanja životne sredine, 2006](#); [Najdenov, 2013](#)).

Količina otpada koja nastaje, prvenstveno zavisi od obima eksploatacije rudnih ležišta i kapaciteta kojim rade metalurška postrojenja. Pod čvrstim otpadom, koji nastaje usled rudarskih i metalurških aktivnosti na području Bora, podrazumevaju se velike količine raskrivke, flotacijske jalovine i topioničke šljake. Dosadašnjim rudarenjem i metalurškom preradom na teritoriji opštine Bor deponovano je: 450 miliona tona raskrivke, 207 miliona tona flotacijske jalovine i 23 miliona tona topioničke šljake. Ovaj otpad predstavlja 99,95% ukupno deponovanog otpada na teritoriji opštine Bor.

Šljaka, koja se dobija tokom prerade koncentrata u plamenim pećima, sadrži brojne zagađivače, kao što su: As, Pb, Zn, Co, Cr, Cu, Mn itd. Godišnje, priliv šljake na deponiju iznosi 400 000 t. Deponovana šljaka sadrži oko 40000 t As, 160000 t Zn, 160000 t Cu, 30000 t Pb, 5700 t Mn, 6500 t Sb, 4000 t Sn, 1400 t Cr, 700 t Co, 2300 t Ni itd. Šljaka se deponuje skoro čitav vek, a smeštena je na površini od 60 hektara, na delu površinskog kopa u Boru, bliže topionici, čime predstavlja potencijalni izvor zagađenja ([Najdenov, 2013](#)).

Otpadne vode sadrže značajan udeo zagađivača koji nastaju tokom prerade koncentrata Cu, topitelja i energenata, kao nus produkti. Godišnja količina otpadnih voda iznosi  $80000 \text{ m}^3 - 140000 \text{ m}^3$  i ista sadrži oko 500 t  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 100 t Cu, 320 t As, 30 t Pb, 100 t Zn, oko 1 t Hg i značajne količine ostalih elemenata: Cd, Sb, Mo, Ti, Fe, Sn, Bi itd. O kvalitetu otpadnih voda, dovoljno je reći da ne zadovoljavaju norme i da su toliko zagađene da se ne mogu klasifikovati ni u jednu od IV kategorije ([Najdenov, 2013](#)). Takođe, kisele drenažne vode, proceđivanje iz jalovišta ili direktno odlaganje jalovine u vodotokove doprinose zagađenju površinskih i podzemnih voda ([Gardić i dr., 2014](#)). Samo ispuštanjem otpadnih voda iz postrojenja za flotaciju i sa jalovišta

degradirano je zemljište u selima Slatina, Rgotina, Vražogrnac, kao i veći broj sela u dolini reke Veliki Timok ([Analiza stanja životne sredine, 2006; Najdenov, 2013;](#)).

Odlagališta jalovine sa površinskih kopova i flotacijskih jalovišta su najveći izvori mineralne prašine, posebno u sušnim periodima godine. Sa brana flotacijskog jalovišta Veliki Krivelj svake godine se podigne od 1,1 do 45,3 kg prašine u sekundi pri čemu je njen domet do 4,5 km. Treba imati uvidu da raskrivka i flotacijska jalovina sadrže značajne količine Cu tako da postoji ideja za njihovu reciklažu ([Najdenov, 2013](#)). Flotacijska jalovina se od 1985. godine odlaže na flotacijsko jalovište RTH. Ovo jalovište je formirano na već degradiranoj površini koja je nastala eksploatacijom rude u rudnom telu "H" i locirano je istočno od objekata stare borske flotacije. Obzirom da zauzima veliku površinu (86 ha) i da je zapunjenost muljem velika, uticaj jalovišta na zagađenje vazduha i zemljišta je značajan. Zagađenje vazduha i zemljišta nastaje usled podizanja prašine sa brana jalovišta i suvih površina. Voda u jezeru flotacijskog jalovišta može da utiče na povećanu mineralizaciju površinskih i podzemnih voda u neposrednoj blizini jalovišta. Zbog poroznosti peščanih brana moguća je pojava procednih voda koje zagađuju prirodne vodotokove. Pre lokacije RTH, jalovina iz flotacije "Bor" se odlagala na tzv. "Staro borsko jalovište" površine 57 ha, koje sada nije aktivno. Po Glavnom projektu rekultivacije površine Starog flotacijskog jalovišta rekultivisano je 30 ha, a 27 ha je pod "vodenim ogledalom" ([Izveštaj RTB, Ministarstvo RS, 2007](#)).

U poslednje vreme publikovano je dosta radova o zagađenju vazduha, zemljišta, vode i vegetacije u Boru, i na osnovu dugogodišnjeg monitoringa dobijen je veliki broj podataka koji potvrđuju veoma visoke koncentracije teških metala (Cu, Pb, Zn, Cd, As, Ni i Fe) u životnoj sredini.

[Gardić i dr. \(2014\)](#) su ispitali sadržaj teških metala u vodama glavnih rečnih vodotokova na području opštine Bor. Utvrđeno je da drenažne vode aktivnih rudnika, drenažne vode flotacijskih jalovišta koja više nisu u funkciji, stara neaktivna odlagališta kopovske raskrivke i neprečišćene otpadne vode direktno zagađuju Borsku i Kriveljsku reku, koje formiraju Belu reku. Negativan uticaj rudarske aktivnosti na životnu sredinu je evidentan. Utvrđeno je da je prema Pravilniku o opasnim materijama u vodama ([Sl. glasnik SRS, br. 31/82](#)) izmerena koncentracija As od 8,5 ppm 170 puta veća od maksimalno dozvoljene koncentracije As u vodama. Takođe je evidentirano da je



izmerena koncentracija As 850 puta veća od maksimalno dozvoljene koncentracije As u vodama prema direktivama EU ([Direktiva 2006/11/EC](#)).

Istraživanja u radu [Nikolića i dr. \(2011\)](#) fokusirana su na analizu distribucije i prognozu prisustva zagađujućih materija u urbanom zemljištu oko topionice bakra u Boru. Prema ovim autorima, klasična zastarela pirometalurška proizvodnja je podrazumevala topljenje u plamenim pećima i iskorišćenje SO<sub>2</sub> gasa u proizvodnji H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sa relativno malim stepenom iskorišćenja, manjim od 50%, dok se ostalo ispuštalo kroz dimnjake u vazduh. Ispušteni gasovi, sve do kraja 2015., dovodili su do zagađivanja okoline visokim koncentracijama SO<sub>2</sub> i PM<sub>10</sub> kao i aerosedimentima PM > PM<sub>10</sub>. Udaljenost od topionice bakra, do koje se prenose gasovi sa teškim metalima, kao i njihova koncentracija, zavise od brojnih faktora kao što su: smer i brzina vetra, konfiguracija terena, veličine PM, koncentracije PM na izlazu iz dimnjaka i drugo. Zagađenost česticama PM<sub>10</sub> je prisutna i do 15 km od topioničkih dimnjaka, koji emituju toksične materije. Autori su utvrdili mnogo veće koncentracije SO<sub>2</sub> gasa i teških metala u PM<sub>10</sub> od graničnih koncentracija propisanih direktivama EU. Takođe su na osnovu ruže vetrova pokazali da je dominantni pravac vetra zapada-severozapad (Z-SZ, približno 30%) što doprinosi najvećoj zagađenosti zemljišta u delovima grada gde je najgušća naseljenost: gradska bolnica, gradska pijaca, fakultet, osnovna škola, obdaništa, gradski parkovi i dečija igrališta, hotel, lokalna samouprava i Dom kulture. Ovim istraživanjem je takođe dokazano da sadržaj teških metala u površinskom sloju zemljišta (0 - 30 cm) ne potiče od mineralizacije rude ovog regiona, već je posledica dugogodišnjeg taloženja PM iz vazduha nastalih u procesu oksidacionog prženja i topljenja koncentrata Cu, koji sadrži teške metale. Ove činjenice ukazuju na potrebu hitne sanacije već degradiranog zemljišta ([Šerbula i dr., 2010](#); [Nikolić i dr., 2011](#)).

[Kovačević i dr. \(2010\)](#) utvrdili su prisustvo kancerogenog As u česticama u vazduhu Bora, što je povezano sa antropogenim faktorom, prevažodno sa radom topionice bakra. Industrijska aktivnost u Boru udružena sa odgovarajućim meteorološkim uslovima je odgovorna za visoke koncentracije PM<sub>10</sub>. Autori ovog rada su utvrdili da je visok nivo As u PM<sub>10</sub> u jakoj korelaciji sa visokim koncentracijama SO<sub>2</sub> u vazduhu grada Bora.

Merenje koncentracija PM<sub>10</sub> je obavljeno na 8 mernih mesta u samom gradu i bližoj okolini. Ispitivanje je urađeno u cilju potvrđivanja činjenice da su stanovnici Bora

povremeno izloženi ekstremno visokim koncentracijama SO<sub>2</sub> (5000-8000 µg m<sup>-3</sup>) pri čemu treba imati u vidu da ta zagađenja znaju da potraju i do sat vremena i da se ponove više puta u toku meseca, a ponekad i u toku dana. Ruža vetrova ukazuje na preovlađujuće smerove vetra sa Z-SZ ka istoku (I), skoro svake godine. U skladu sa tim, najveća nagomilavanja zagađujućih materija registrovana su u centralnom i istočnom delu grada (Gradski park i Jugopetrol) i dva sela (Slatina i Oštrelj). Najpovoljnija situacija za stanovnike Bora je kada duva jači vetar istok-jugoistok (I-JI), što je obično slučaj pri vedrom i lepom vremenu. Međutim, u periodima tihog vremena, u odsustvu kretanja vazduha, sve zagađujuće materije koje se emituju iz dimnjaka ostaju u naselju (Dimitrijević i dr., 2009).

Većina autora (Dimitrijević i dr., 2009; Šerbula i dr., 2010; Kovačević i dr., 2010; Tasić i dr., 2014) je ukazala da je glavni razlog lošeg kvaliteta vazduha u Boru tehnologija topljenja i prerade Cu stara pola veka. Svi gasoviti produkti iz peći kroz dimnjak I (H 120 m, D 3,0 m)<sup>2</sup> odlaze u atmosferu noseći sa sobom i čestice prašine koje se ne talože u elektrofiltru. Gasovi od prženja i konvertovanja obično sadrže visoke koncentracije čestica, u formi isparljivih metala kao što su As, Pb, Cd, Se i fluoridi. Najveće koncentracije As i Cu su zabeležene u samom centru grada Bora. Navedeni autori su zaključili da je grad Bor jedan od najzagađenijih gradova Evrope u odnosu na As, a imajući u vidu i podatak da je proteklih godina emitovano 5,3-19,6 kg As po stanovniku opštine Bor.

Vegetacija, koja postoji na bližem i širem području oko topionice bakra i rudarskog otpada, pokazuje različitost u biodiverzitetu. Raznolikost vegetacionog pokrivača zavisi od osobina zemljišta, antropogenih faktora, klime i već postojeće vegetacije. Navedeni faktori utiču na rast i razvoj različitih vrsta biljaka koje pored hranljivih materija akumuliraju i teške metale koji dospevaju u zemljište indirektnim putevima iz RTB-a. Visoke koncentracije teških metala (Cu, Pb, As, Ni, Zn, Cd, Fe) u mnogim biljnim vrstama (samoniklim biljkama, biljnim kulturama, drveću) na području Bora i šire okoline su dokaz konstantnog i dugogodišnjeg zagađenja ovog dela Srbije. Do sada je ispitivan sadržaj teških metala u sledećim vrstama biljaka: bagremu, sapunjači, vodopiji, raznim vrstama deteline, crnoj topoli, kupini, brezi, vinovoj lozi, boru, lipi, zovi, smreki itd. (Antonijević i dr., 2012; Marić i dr., 2013; Šerbula i dr., 2012, 2013, 2014;

---

<sup>2</sup> H – visina, D – prečnik dimnjaka



Kalinović i dr., 2016; Randelović i dr., 2014). Iz dobijenih rezultata je zaključeno da većina biljaka pruža veoma važne informacije o stanju životne sredine pored flotacijskih jalovišta, površinskih kopova, kao i u bližoj i daljoj okolini oko topionice bakra u Boru. U većini radova je predstavljena najmanje jedna biljna vrsta koja je pogodna za fitoremedijaciju ili biomonitoring proučavanog regiona.

### 2.3. Teški metali u zemljištu

Teški metali predstavljaju značajne zagađivače životne sredine i njihova toksičnost predstavlja sve veći problem iz ekoloških, evolucionih i nutricionističkih razloga i zbog zaštite životne sredine (Nagajyoti i dr., 2010). Pojam "teški metali" se koristi duži vremenski period i uglavnom se odnosi na grupu metala relativno velike gustine, najčešće iznad  $5 \text{ g cm}^{-3}$  i metaloide velike toksičnosti, kao što je As (Alloway, 2013). Postoji 35 elemenata koji utiču na životnu sredinu, od kojih 23 nazivamo „teški metali“. Oni obuhvataju sledeće elemente: As, Sb, Ba, Cd, Ce, Cu, Cr, Co, Ga, Fe, Au, Pb, Ni, Mn, Mo, Se, Hg, Pt, Ag, Tl, W, U, V, Te i Zn (Alloway, 2013; Ashraf i dr., 2010). Među ovim elementima se nalaze i esencijalni metali (Na, K, Ca, Mg, Fe, Co, Cu i Zn) bitni za ljudsko zdravlje i životnu sredinu. Međutim, ovi metali mogu biti toksični pri većim koncentracijama (Muhammad i dr., 2013). S druge strane, biološki neesencijalni metali (Pb, Cd, Cr, Ni i As) mogu biti toksični za organizme i pri niskim koncentracijama (Ashraf i dr., 2010; Muhammad i dr., 2011). Teški metali se mogu u zemljištu javiti u koloidnom, jonskom i čestičnom - čvrstom obliku. Oni imaju veliki afinitet prema huminskim kiselinama, organskim glinama i organskim materijama (OM)<sup>3</sup> (Ghosh i Singh, 2005).

Teški metali koji potiču iz različitih izvora, mogu dospeti u površinski sloj zemljišta, a njihova dalja sudbina zavisi od hemijskih i fizičkih svojstava zemljišta i posebno od vrste zemljišta. Iako je hemijski sastav i dejstvo zagađivača koji ulaze u zemljište predmet mnogih ispitivanja, postojeća znanja o ponašanju teških metala unutar zemljišta još uvek su nedovoljna (Kabata-Pendias, 2011). U većini slučajeva, obogaćenost zemljišta teškim metalima potiče usled zagađenosti štetnim materijama, ali

---

<sup>3</sup> OM - Organic matter (eng.)

postoji mnogo slučajeva kada se povećane koncentracije teških metala javljaju u zemljištu koje je prirodno obogaćeno metalima (Angelova i dr., 2004). Topionice obojenih metala su jedne od najvažnijih antropogenih izvora teških metala (Li i dr., 2015).

Atmosferska depozicija (atmosferski talog) je čest oblik kontaminacije teškim metalima. Čine je čestice dimenzija od nekoliko nm do nekoliko  $\mu\text{m}$ , koje se obrazuju prilikom kondenzacije vodene pare i dospevaju u atmosferu usled industrijskih zagađenja, erupcija vulkana, pa čak i iz kosmosa (Kolomejceva–Jovanović, 2010). Zemljišta se često zagađuju prenosom čestica teških metala putem atmosfere i do 1000 km od mesta emisije, dok je zagađenje najveće na samom izvoru (par km). Izvori zagađenja koji emituju u atmosferu metal(oid)e u obliku čestica, uključuju: termoelektrane, topionice, livnice i druga pirometalurška postrojenja, izduvne gasove iz motornih vozila i prašinu nastalu od trošenja guma na asfaltu, dim i druge emisije iz industrijskih i kućnih ložišta, požare, koroziju metalnih materijala i dr. Prenos čestica metal(oid)a iz atmosfere na površinu zemljišta ili vodene površine, se može odigrati kao vlažna, suva i prikrivena depozicija, ali kada se vrši monitoring obično se sakuplja kao depoziciona masa. Iako je stepen taloženja čestica iz vazduha zavistan od udaljenosti izvora zagađenja i samim tim relativan, kontaminacija je kontinualna i tada ukupan unos u zemljište iz atmosfere može biti značajan. Aerosoli iz atmosfere se talože na zemljište ravnomerno i time doprinose ukupnom povećanju teških metala u površinskom sloju zemljišta. Ukupne suspendovane čestice (TSP)<sup>4</sup> se hvataju specijalnim sistemima filtera koji odvajaju suspendovane čestice po njihovoj veličini ( $\text{PM}_{2,5}$ ,  $\text{PM}_{10}$ ), a onda se odvojeno vrši njihova hemijska analiza (Alloway, 2013).

Postojanost zagađivača u zemljištu je mnogo veća u odnosu na njihovu postojanost u ostalim delovima biosfere, pa se zagađenje zemljišta teškim metalima može smatrati permanentnim. Razlog za to je što se metali koji su akumulirani u zemljištu sporije usvajaju biljkama ili odnose procesima kao što su spiranje, erozija ili izluživanje. Prema sumiranim podacima Kabate-Pendias (2011) vreme zadržavanja pojedinih teških metala u zemljištu, u oblastima gde vlada umereno kontinentalna klima, je sledeće: Cd 75-380, Hg 500-1000 i Ag, Cu, Ni, Pb, Se i Zn 1000-3000 godina. Teški metali su jedna od

---

<sup>4</sup>TSP - Total suspended particles (eng.)

najpostojanijih vrsta zagađivača životne sredine u zavisnosti od njihove distribucije, toksičnosti i bioakumulacije u lancu ishrane (Zhang i dr., 2012; Li i dr., 2015).

Ponašanje i posebno biodostupnost katjona u zemljištu zavise od njihovog hemijskog oblika i od određenih osobina zemljišta. Određena hemijska vrsta teških metala lokalizovana u zemljištu je povezana sa hemijskim oblikom u kome se ova vrsta nalazi tokom njenog uticaja na zemljište. Takođe, uticaj povećanih koncentracija teških metala na osobine zemljišta zavisi od složenih hemijskih reakcija između katjona i drugih jedinjenja iz svih faza zemljišta – čvrste, tečne i gasovite. Od prisutnih hemijskih vrsta zavise mobilnost i biodostupnost teških metala u zemljištu kao i od vremena koje zagađivači provedu u površinskom sloju (Tack, 2010; Kabata-Pendias, 2011).

Mobilnije frakcije teških metala se obično nalaze u obliku dvovalentnih katjona u različitim fazama zemljišta, što je kontrolisano dinamičkom ravnotežom između čvrste i tečne faze. Međutim, da bi se proučila složenost svih mogućih reakcija u heterogenom zemljišnom sistemu potrebno je više podataka kao i za predviđanja ekoloških posledica prilikom zagađenja zemljišta teškim metalima (Tack, 2010). Sudbina teških metala u zemljištu zavisi od različitih procesa u zemljištu koji se mogu podeliti na: rastvaranje, sorpciju, kompleksiranje, migraciju, precipitaciju, adheziju gasa ili tečnosti na površini čvrstih čestica, difuziju u minerale, vezivanje organskih supstanci, adsorpciju i sorpciju mikrobima i isparavanje. Svi ovi procesi zavise od nekoliko parametara zemljišta, a najbitniji su pH i redoks potencijal. Rastvorljivost teških metala u zemljištu zavisi od pH vrednosti zemljišta na koju utiču količina i vrsta organskih materija. Takođe, drugi faktori zemljišta, kao što su kapacitet jonske izmene, prisustvo karbonata, hidroksida Fe i Mn, glina i fine granulometrijske frakcije, igraju značajniju ulogu u ponašanju teških metala (Sparks, 2003; Tack, 2010; Kabata-Pendias, 2011; Alloway, 2013).

Koncentracije teških metala u biljkama su obično pozitivno korelisane sa koncentracijama ovih elemenata u zemljištu. Na koji način i u kojoj meri teški metali ulaze u biljke iz životne sredine su glavna tema aktuelnih ispitivanja u poslednje vreme. Danas, kada proizvodnja hrane i zaštita životne sredine predstavljaju glavnu brigu čovečanstva, bolje poznavanje hemizma teških metala u sistemu zemljište-biljka je od velikog značaja.

## 2.4. Teški metali u biljkama

Nemaju svi elementi koji ulaze u sastav biljaka isti značaj. Neki od ovih elemenata su esencijalni za rast, razvoj i život organizama. Obično, kvantitativna razlika između esencijalne količine i biološkog viška ovih elemenata je veoma mala. Živa bića, a naročito biljke, imaju sposobnost selekcije elemenata u zavisnosti od geohemijskog okruženja. Biološka selekcija elemenata dozvoljava biljci regulaciju hranjivog sadržaja do određenog nivoa ([Kabata-Pendias i Pendias, 2001](#)).

Biljkama je potreban balans mineralnih nutrijenata za uspešan rast i reprodukciju. Pored vode, O<sub>2</sub> i CO<sub>2</sub>, 14 elemenata su esencijalni za sve biljke. Među njima N, P, K, Ca, S i Mg su za biljke neophodni u većim količinama (>1000 mg kg<sup>-1</sup> sm<sup>5</sup>) i definisani kao makronutrijenti. Takođe, Cl, Fe, B, Ni, Cu, Mn, Zn i Mo su neophodni za biljke u manjim količinama (<100 mg kg<sup>-1</sup> sm) i nazivaju se mikronutrijentima, a čije usvajanje u višku može izazvati toksični efekat. S druge strane, biljke se moraju izboriti sa neesencijalnim elementima kao što su As, Hg, Ag, Sb, Cd, Pb i U, koji mogu biti štetni po njih ([Dal Corso i dr., 2014](#)). Biljke prema potrebi usvajaju i distribuišu esencijale elemente u cilju održavanja normalnog rasta i razvitka, ali izbegavaju akumulaciju neesencijalnih i toksičnih nivoa esencijalnih elemenata ([Williams i Salt, 2009](#)).

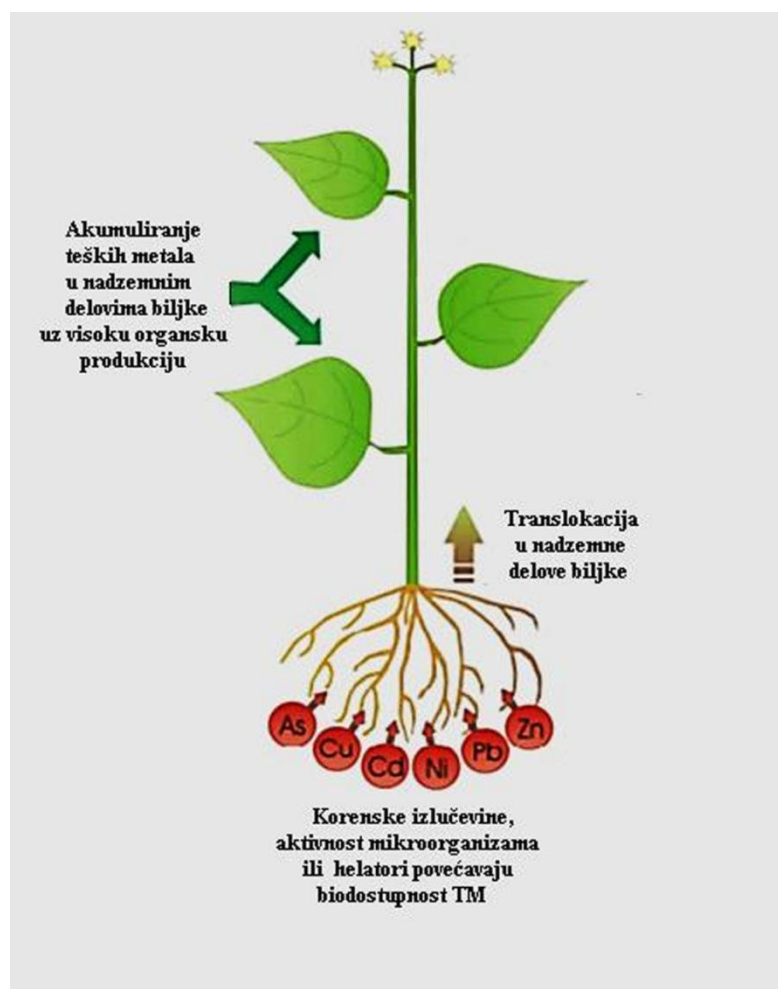
Za biljke, životinje i čoveka, zemljište se ne smatra zagađenim sve dok koncentracije teških metala ne pređu granične vrednosti, čime utiču na biološke procese ([Kabata-Pendias, 2011](#)). Teški metali kao faktori abiotičkog stresa, izazivaju niz štetnih pojava kod biljaka dovodeći do anatomskih, morfoloških, fizioloških i biohemijskih poremećaja narušavanjem niza fundamentalnih metaboličkih procesa (fotosinteze, ćelijskog disanja, mineralne ishrane itd.) ([Kebert, 2014](#)). Najgore je što ovakva vrsta zagađenja prikrivena, dugotrajna i nepovratna ([Sardar i dr, 2013](#)).

Teški metali u biljke dospevaju uglavnom preko zemljišta. Sadržaj teških metala koje biljke mogu da usvoje iz zemljišta manje zavisi od njihovog ukupnog sadržaja u zemljištu, a više od biodostupnosti ovih elemenata samoj biljci. Upravo je ta njihova biodostupnost za usvajanje, kao i akumulacija od strane biljaka, glavni faktor koji određuje da li će određena biljna vrsta biti izvor ulaska teških metala u lanac ishrane.

---

<sup>5</sup> sm – Suva materija (eng. DW –dry weight) def. suva materija se odnosi na masu preostalu nakon uklanjanja sadržaja vlage koja je bila prisutna u ispitivanom uzorku.

Biodostupnost metala za biljke je određena njihovim osobinama kao što su: hemijski oblik metala, rastvorljivost i sposobnost da se kompleksiraju sa organskom materijom. Biljka povećava sposobnost usvajanja metala tako što menja hemiju zemljišta na kome raste, otpuštanjem vodonikovih jona i organskih agenasa. Kada dospeju u biljku, neki od apsorbiranih metala ostaju u korenu, a neki dospevaju do lista, ploda, semena, gde mogu da se akumuliraju (Randelović i dr., 2015). Takođe, depozicijom zagađivača iz vazduha na biljku teški metali se usvajaju preko lista. Usvojena koncentraciju teških metala u biljci preko lista zavisi od količine taložnih materija, vremena izlaganja i uticaja klimatskih faktora. Na taj način, mnoge biljne vrste mogu biti korisne sa aspekta monitoringa atmosferske depozicije (Sardar i dr., 2013).



**Slika 3.** Usvajanje, akumulacija i translokacija teških metala kroz biljku (Borišev, 2010, modifikovano)

Rast i razvoj biljaka na zagađenom zemljištu može biti usporen usled apsorpcije teških metala. Međutim, neke biljne vrste su sposobne da akumuliraju veoma velike

količine metala bez simptoma stresa, što može predstavljati rizik za životinje i ljude. Postoji zabrinutost povodom prenosa teških metala kroz prirodne ekosisteme. Uslovi koji pogoduju usvajanju metala mogu biti iskorišćeni kao indikatori intoksikacije biljaka teškim metalima. Visoke koncentracije metala u zemljištu zavise od karakteristika zemljišta i vremena taloženja teških metala u zemljištu (Guala i dr., 2010).

Biljke pribegavaju nizu odbrambenih strategija kojima kontrolišu usvajanje, akumulaciju i translokaciju teških metala, kako bi izbegle toksično dejstvo metala (slika 3). Mnoge biljne vrste su u ovom nastojanju razvile mehanizme sa kojima opstaju čak i na onim zemljištima u kojima su koncentracije teških metala postale izrazito visoke kao posledica antropogenih aktivnosti (Alagić, 2014).

#### 2.4.1. Uloga metala u biljkama

Metali, kao što su Cu, Zn, Ni, Co, Fe i drugi, su suštinski važni za normalan rast i razvoj biljaka jer čine sastavne delove enzima, tj. oni su kofaktori ovih enzima i učestvuju u važnim procesima kao što su fotosinteza (Mn, Cu), transkripcija DNK (Zn), hidroliza uree do ugljen dioksida i amonijaka (Ni), stvaranje čvorova kod mahunarki (nodulacija) i fiksacija N (Co, Zn, Co). Neki su uključeni u cvetanje, proizvodnju plodova i rast bilja (Cu, Zn) (Palmer i Guerinot, 2009; Vamerali i dr., 2010; Lin i Aarts, 2012). Sa druge strane, neki elementi, koji se i inače u prirodi pojavljuju kao zagađivači životne sredine (Pb, Cd, Hg, Al, As i dr.), predstavljaju inhibitore enzimskih sistema koji katalizuju veoma važne biohemijske reakcije u biljnoj ćeliji (Popović, 2005).

Biljke moraju održavati koncentracije esencijalnih elemenata u okviru optimalnih vrednosti (stanje homeostaze), kako bi se normalno razvijale i rasle. Međutim, kada njihove koncentracije pređu optimalne vrednosti u biljkama, ovi esencijalni elementi, mogu ispoljiti i svoje toksične efekte (fitotoksičnost), koji se obično ogledaju u redukovanoj biomasi, hlorozi lišća, inhibiranju rasta korena, kao i morfološkim promenama (tabela 1). Međutim, treba istaći da je fitotoksičnost pre svega povezana sa neesencijalnim metalima kao što su: As, Cd, Pb i Cr, koji uobičajeno imaju i veoma niske pragove toksičnosti (tabela 1) (Kabata-Pendias i Pendias, 2001; Flora i dr., 2008; Nagajyoti i dr., 2010; Lin i Aarts, 2012; Rascio i Navari-Izzo, 2011; Vamerali i dr., 2010; Alagić, 2014).

Simptomi toksikacije biljaka usled prisustva velikih količina teških metala (slika 4), mogu dovesti do oštećenja na ćelijsko-molekularnom nivou (Hall, 2002). Na ovom nivou, oštećenja nastaju pre svega usled pojave reaktivnih kiseoničnih vrsta (ROS)<sup>6</sup> formiranih u slobodno-radikalnim lančanim reakcijama, što za posledicu ima iscrpljivanje aktivnosti enzima, oštećenje dvostrukog lipidnog sloja membrane i oštećenje DNK. Osim toga, teški metali mogu da zamene esencijalne metale koji normalno egzistiraju u pigmentima, ili enzimima, čime se ometa funkcija ovih struktura. Toksičnost metala može rezultovati i iz njihovog vezivanja na sulfhidrilne grupe proteina što vodi do inhibicije enzimske aktivnosti, ili narušavanja strukture (Stohs i Bagchi, 1994; Hall, 2002; Ghosh i Singh, 2005; Flora i dr., 2008; Peralta-Videa i dr., 2009; Sharma i Dietz, 2009; Zeng i dr., 2011; Rascio i Navari-Izzo, 2011; Groppa i dr., 2012; Alagić, 2014).

U slučaju velike izloženosti, bilo koji od navedenih poremećaja, može dovesti i do uginuća biljaka, pošto životinje i ljudi mogu da se kreću i tako izbegnu kontaminirana područja, a kod biljka to nije slučaj. Biljke su prinuđene da pronađu drugi način kako bi mogle da se izbore sa toksičnim efektima teških metala (Lin i Aarts, 2012). Neke biljke su u tome uspešne tj. razvile su se u takozvane tolerantne vrste, tj. vrste koje mogu opstati i razvijati se i na teško kontaminiranim terenima (Antonijević i dr., 2012; Alagić i dr., 2013; Marić i dr., 2013). Tolerantne vrste biljaka ovo ostvaruju prilagođavanjem mehanizama koji su uključeni u homeostazu. Naime, prilagođavanje određenih biljaka na tako nepovoljne uslove okruženja se razvija pod uticajem malog broja osnovnih gena i sa manjim uticajem modifikovanih gena. Strategija usvojena od strane biljaka regulisana je i na molekularnom nivou i ogleda se u izbegavanju usvajanja preteranih količina metala u samu citoplazmu, gde metali u stvari i ispoljavaju svoju fitotoksičnost. Pri tome, primećeno je da biljke poseduju čitav niz ćelijskih mehanizama koji se potencijalno mogu uključiti u proces ostvarivanja ovog cilja, praktično u proces detoksifikacije teških metala (Hall, 2002; Alagić, 2014).

---

<sup>6</sup> ROS - Reactive Oxygen Species (eng.)

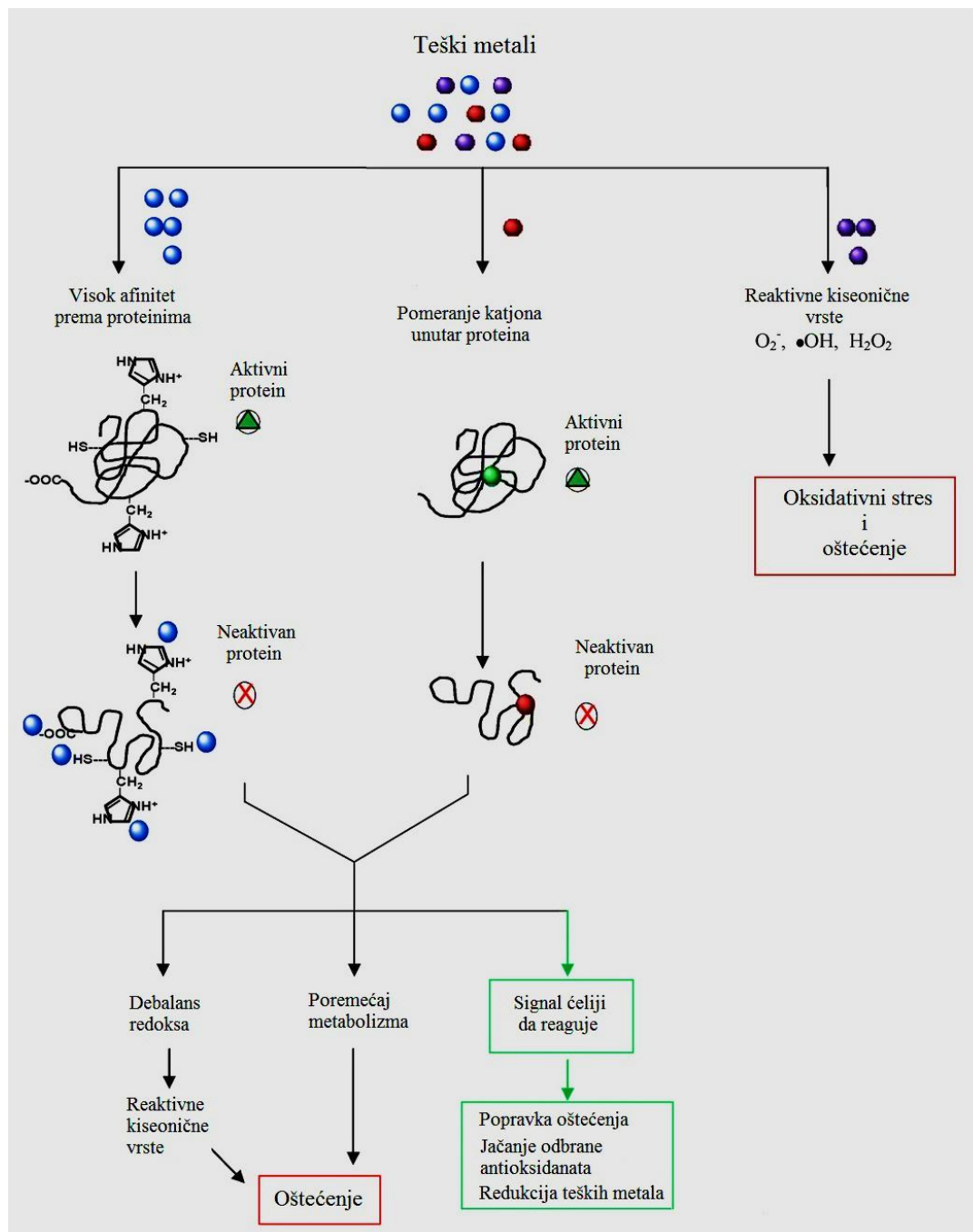


**Tabela 1.** Mogući toksični efekti sa odgovarajućim koncentracijama i uloga metala u biljkama (Alagić, 2014)

Metal	Funkcija u biljkama	Toksični efekti	Normalne koncentracije (mg kg <sup>-1</sup> sm)	Prag toksičnosti u tkivu biljaka (mg kg <sup>-1</sup> sm)
<b>Cu</b>	Redoks aktivan; odlučujući kofaktor komponenata lanca transporta elektrona u mitohondrijama i hloroplastu <sup>c,e</sup> ; konstituent brojnih enzima; važna uloga u kvalitetu reprodukcije i roda biljne kulture <sup>a,e,g</sup> ; asimilacija CO <sub>2</sub> i sinteza ATP <sup>b,e,g</sup> .	Usporen biljni rast i hloroza lišća <sup>b,e,g</sup> .	4-15 <sup>e</sup> 5-20 <sup>j</sup>	15-20 <sup>a</sup> 2-100 <sup>j</sup>
<b>Pb</b>	/	Inhibicija enzimske aktivnosti vezivanjem na sulfhidrilne grupe, vodni disbalans, promene u permeabilnosti membrane i poremećaj mineralne ishrane <sup>b,e,g</sup> .	1-13 <sup>e</sup> 0.2-20 <sup>j</sup>	10-20 <sup>a</sup> 30-300 <sup>j</sup>
<b>Zn</b>	Konstituent enzima i ćelijske membrane; aktivacija enzima; transkripcija DNK; učešće u reprodukciji i određivanju roda i kvaliteta biljnih kultura; otpornost na biotičke i abiotičke stresove; čvorovanje kod mahuna i fiksacija N <sup>a,e</sup> ; redoks neaktivan <sup>c</sup> .	Ograničen rast korena i izdanka, kao i hloroza pre svega mladog lišća. Višak Zn može izazvati deficitarnost u Cu, Mn i P <sup>b,e</sup> .	8-100 <sup>e</sup> 1-400 <sup>j</sup>	150-200 <sup>a</sup> 100-400 <sup>j</sup>
<b>As</b>	/	Direktno - dezintegracija ćelijskih struktura, ili indirektno – zamena esencijalnih metala <sup>h</sup> . Redukcija rasta, obezbojenost korena, uvenuće lišća, pojava ljubičastog obojenja <sup>h,i</sup> . Kompeticija sa P prilikom usvajanja <sup>c</sup> .	0.02-7 <sup>e,j</sup> 0.09-1.5 <sup>h,i</sup>	>~20 <sup>a</sup> 5-10 <sup>h</sup> 5-20 <sup>j</sup>
<b>Fe</b>	Redoks aktivan; odlučujući kofaktor komponenata lanca transporta elektrona u mitohondrijama i hloroplastu, te je važan za fotosintezu, respiraciju i asimilaciju sulfata <sup>c,e,g</sup> .	Produkcija slobodnih radikala koja ireverzibilno oštećuje celularne strukture i membranu; redukcija fotosinteze i prinosa <sup>c</sup> .	140 <sup>e</sup>	/
<b>Cd</b>	/	Direktno - oštećenje ćelijske strukture, ili indirektno – zamena esencijalnih metala <sup>h</sup> . Inhibicija metabolizma Fe, hloroza; inhibicija disanja i transporta elektrona u procesu oksidativne fosforilacije; inhibicija transpiracije kao i stominih pokreta <sup>a,e</sup> .	0.1-2.4 <sup>e,j</sup>	5-10 <sup>a</sup> 10-20 <sup>h,i</sup> 5-30 <sup>j</sup>
<b>Ni</b>	Konstituent enzima; aktivacija ureaze <sup>a,b,d,e,f</sup> .	Hloroza koja podseća na hlorozu izazvanu nedostatkom Fe. Nepovoljno utiče ne samo na translokaciju Fe, već i na samo njegovo usvajanje <sup>a,f</sup> ; poremećaji u balansu nutrijenata, vode i funkciji ćelijske membrane <sup>b,d,e,f</sup> .	1 <sup>e</sup> 0.02-5 <sup>j</sup>	20-30 <sup>a</sup> 10 kod osetljivih vrsta <sup>f</sup> 50 kod umereno tolerantnih vrsta <sup>f</sup> 10-100 <sup>j</sup>

<sup>a</sup>Vamerali i dr., 2010; <sup>b</sup>Yadav, 2010; <sup>c</sup>Palmer i Guerinot, 2009; <sup>d</sup>Yusuf i dr., 2011; <sup>e</sup>Nagajyoti i dr., 2010; <sup>f</sup>Gonnelli i Renella 2012; <sup>g</sup>Maric i dr., 2013; <sup>h</sup>Alagić i dr., 2013; <sup>i</sup>Kabata-Pendias i Pendias, 2001; <sup>j</sup>Alloway, 2013





Slika 4. Toksični efekti teških metala u biljkama (Peralta-Videa i dr., 2009)

#### 2.4.2. Faktori koji utiču na usvajanje metala

Efikasno usvajanje esencijalnih metala iz zemljišta neophodno je za normalan rast i razvoj biljaka, odnosno za održanje normalne homeostaze i svaka biljna vrsta u tom smislu, razvija odgovarajuće sposobnosti (Palmer i Guerinot, 2009; Alagić, 2014).

Smatra se da biljka usvaja i esencijalne i neesencijalne metale iz zemljišta kao odgovor na različite koncentracione gradijente i difuziju elemenata iz zemljišta (Peralta-Videa i dr., 2009). Biljni genotip je najvažniji faktor koji utiče na usvajanje teških metala, a kao sledeći važan faktor, pojavljuje se takozvana "biodostupnost" metala (Kabata-Pendias i Pendias, 2001; Bhargava i dr., 2012;). Naime, primećeno je da usvajanje metala od strane biljaka više zavisi od njihovih biodostupnih frakcija, a manje od ukupne količine metala u zemljištu. U ovom smislu, Vamerali i dr. (2010) ističu da dostupnost metala zavisi od:

1. intenziteta adsorpcije metala na česticama zemljišta,
2. sposobnosti biljaka da desorbuju i prenesu metale do svojih tkiva, ali i
3. interakcije sa mikroorganizmima zemljišta.

Prema ovim autorima, biodostupni metali uključuju frakciju koja je rastvorna u vodi, a koja je u ravnoteži sa procesima katjonske izmene organske materije u delovima zemljišta ili gline. Takođe, ova frakcija metala uljučuje i helate formirane od organskih i neorganskih jedinjenja u zemljištu. Organska materija može da formira komplekse sa metalima, čime se dalje može smanjiti mobilnost metala, ili ponekad čak povećati dostupnost (kada su kompleksi rastvorni u zemljišnom rastvoru). Vamerali i dr. (2010) takođe primećuju da visoki kapacitet izmene katjona i visoka pH vrednost zemljišta redukuju biodostupnost metala, samim tim i mobilnost i izluženje. Suprotno tome, isti autori smatraju da se anjonsko ponašanje As upravo ogleda u mobilnosti u uslovima visokih pH vrednosti i visokog sadržaja organske materije kao i sniženog sadržaja Fe i O u zemljištu. Za redoks potencijal zemljišta ističu da je direktno uključen u dostupnost metala, jer anaerobni uslovi generalno indukuju precipitaciju sulfida (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Sn, Zn) (Alagić, 2014).

Katjoni teških metala vezuju se za zemljišne čestice zahvaljujući upravo kapacitetu izmene katjona samog zemljišta. Kapacitet katjonske izmene je mera kapaciteta zemljišta za izmenu jona. Negativno naelektrisanje u zemljištu potiče od čestica gline i organske materije. Afinitet metalnih katjona prema vezivanju, redukuje njihovo

kretanje. Veći kapacitet izmene katjona (CEC)<sup>7</sup> zemljišta podrazumeva veću sorpciju i imobilizaciju metala (Bhargava i dr., 2012).

U zemljišnom rastvoru, koncentracije metalnih jona se povećavaju sa smanjenjem pH, zbog njihovog izmeštanja sa mesta razmene na čvrstim površinama tj. zbog povećane aktivnosti vodonikovih jona. Na ovaj način, niže vrednosti pH zemljišta povećavaju koncentraciju teških metala u zemljišnom rastvoru i to smanjenjem njihove adsorpcije na česticama zemljišta. Ovo praktično povećava dostupnost kontaminanata za usvajanje od strane biljaka, ali to takođe može rezultovati i tolikim povećanjem koncentracija metala u zemljišnom rastvoru, da se one pokažu toksičnim za biljke. Većina katjona (Cd, Cu, Hg, Pb i Zn) je rastvorljivija i dostupnija iz zemljišnog rastvora pri niskim pH (ispod 5,5). Tako je povećanje dostupnosti metala pri niskim pH vrednostima inkorporiranjem acidifikatora (đubriva, organske i neorganske kiseline i S), dovelo je do unapređenja fitoekstrakcije na kontaminiranim zemljištima (Bhargava i dr., 2012).

Sheoran i dr., (2009) su pokazali da kako su se vrednosti pH zemljišta smanjivale ispod 6,5, tako je odnos sadržaja rastvorljivog Cd i Zn bio u porastu. Slično, kada je pH vrednost zemljišta ispod 4,5 rastvorljivost Cu i Pb raste. Međutim, mobilnost As opada sa smanjenjem pH vrednosti zemljišta. Zabeleženo je da vrednosti pH rizosfere pojedinih biljaka mogu da iznose najviše do 2 jedinice pH (što je obično ispod pH vrednosti okolnog zemljišta), što može dodatno olakšati usvajanje metala.

Organska materija zemljišta takođe ima jak uticaj na biodostupnost metala. Dodatak treseta i đubriva na primer, povećava akumulaciju Cu, Zn i Ni u pšenici. Treset i đubrivo su heterogene supstance koje mogu da promovišu konkurentske procese: mobilizaciju i efekat stabilizacije. Značajna kiselost treseta smanjuje pH zemljišta, koja povećava koncentraciju rastvorljivih metala u zemljištu. Međutim, treset takođe, povećava kapacitet izmene katjona zemljišta, obezbeđuje mesta za sorpciju, redukuje mobilnost metala i podstiče afinitet vezivanja (Bhargava i dr., 2012).

Vamerali i dr. (2010), ukazuju da kod usvajanja metala od strane biljaka treba voditi računa o uzajamnom dejstvu koja mogu postojati između samih metala, ali i sa makronutritijentima iz zemljišta i to, pre svega, u zavisnosti od njihovih relativnih koncentracija. Tako, Cu redukuje usvajanje Cd i Ni, dok je njegovo usvajanje

---

<sup>7</sup> CEC - Cation exchange capacity (eng.)

redukovano u prisustvu Cr, Cd, Co i Ni. Prilikom usvajanja, Ni je u kompeticiji sa Cu, Zn i Co, a u najvećem stepenu sa Fe. I Pb se može smatrati antagonistom Fe. Kompeticija u usvajanju As i fosfata je takođe dobro poznat slučaj.

Oksidaciono stanje teških metala u zemljištu je još jedan faktor koji može odrediti njihovu rastvorljivost i relativnu dostupnost biljkama (Bhargava i dr., 2012).

Konačno, i klimatski uslovi mogu značajno da utiču na usvajanje, ali i eliminaciju metala. Temperatura utiče na transpiraciju, rast i metabolizam biljke, a samim tim i na pomenute procese. Bhargava i dr. (2012) primećuju da brzina uklanjanja metala od strane biljaka linearno raste sa porastom temperature.

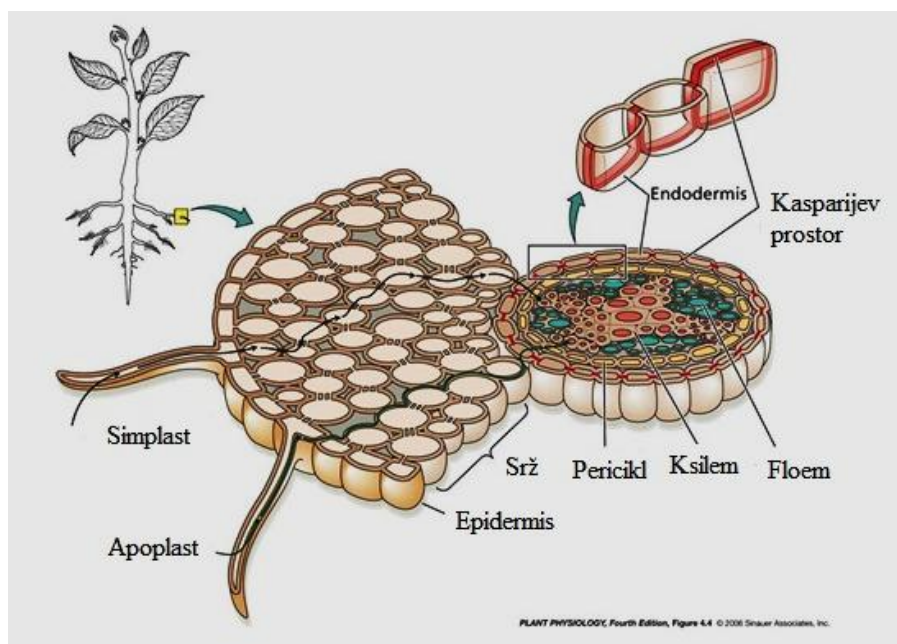
### 2.4.3. Mehanizmi mobilizacije metala od strane biljaka i usvajanje iz zemljišta

Prva živa struktura koja se nalazi na putu usvajanja metala u samu biljku je plazma-membrana korena biljke (Palmer i Guerinot, 2009). Najaktivnije područje ovog procesa nalazi se 20-40 mm iznad korenove kape. Sa ove tačke, bilo koja apsorbovana supstanca može da prolazi u druge organe biljke kroz simplastična tkiva (floem i ćelijska citoplazma) i apoplastična tkiva (ćelijski zidovi i ksilem). Kretanje supstanci kroz simplast odvija se polagano (u  $\text{cm h}^{-1}$ ), unutar ćelijske citoplazme, gde se mogu naći u neposrednoj blizini bitnih reaktanata, kao što su enzimi i druge endogene supstance. Kretanje kroz apoplast je mnogo brže ( $\text{m h}^{-1}$ ) i odvija se u uslovima povećanog pritiska, ili toka transpiracije prema stablu i listu (Alagić, 2014).

Smatra se da biljka usvaja metale pasivnim procesom, prodiranjem vode ili putem apsorpcije u simplast korena zavisno od gradijenta elektrohemijskog potencijala same plazma-membrane, ili aktivnim procesom, uz učešće proteina smeštenih u dvostrukom lipidnom sloju membrane koji omogućavaju transport metala kroz plazmalemu (tzv. proteina-transportera) (Marques i dr., 2009a; Peralta-Videa i dr., 2009).

Joni metala prolaze kroz apoplast korena, kada je njihov dalji transport blokiran nepropusnim štitom smeštenim u endodermalnom sloju tkiva korena (Kasparijev prostor, slika 5). Zbog ovog prostora, joni metala moraju dalje biti transportovani kroz plazma-membranu u simplastični prostor. Transport jona metala u simplast epidermisa podrazumeva angažovanje pomenutih transportnih proteina membrane. Familije

proteina-transportera su brojne i uglavnom specifične za svaki pojedini metal. Tako na primer,  $\text{Fe}^{2+}$  se primarno usvaja transporterom visoke specifičnosti IRT1 koji pripada tzv. ZIP-familiji proteina<sup>8</sup> koji omogućavaju transport dvovalentnih jona i kod korena i kod izdanka. Ekspresija IRT1 je uslovljena nedostatkom Fe u zemljištu i njegova akumulacija prilikom pojave IRT1 se očigledno javlja kao odgovor biljke na izazvan stres. Protein IRT1 može transportovati i druge dvovalentne metalne jone, ali ne i  $\text{Zn}^{2+}$  (Palmer i Guerinot, 2009; Verbruggen i dr., 2009). Koji su transporteri iz ZIP familije zaduženi za usvajanje Zn iz zemljišta nije poznato, ali se pretpostavlja da i Ni koristi isti način ulaska u biljku (Rascio i Navari-Izzo, 2011; Alagić, 2014).



**Slika 5.** Mogući putevi kretanja usvojenih metala kroz simplastično i apoplastično tkivo korena biljke (<http://www.studyblue.com/notes/n/plant-physstudying/deck/6567440>)

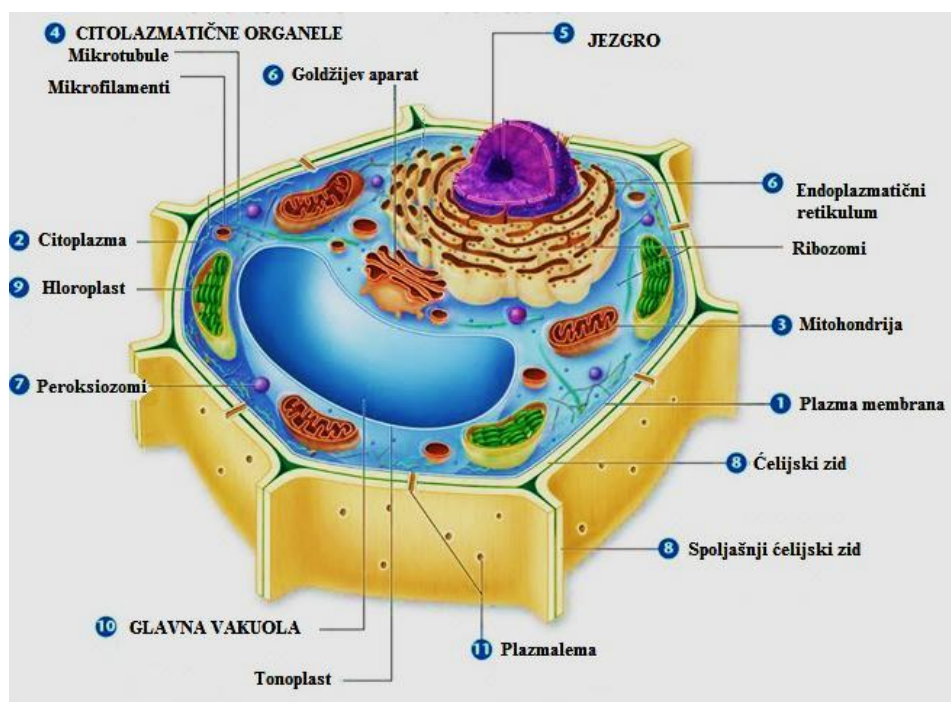
Za razliku od Fe, Zn i Cd koji se usvajaju kao dvovalentni joni, Cu se usvaja kao  $\text{Cu}^+$ , i to pomoću proteina COPT1<sup>9</sup> (transporter Cu iz superfamilije oligopeptidnih transportera). Bakar u zemljištu se pretežno nalazi u obliku  $\text{Cu}^{2+}$ , koji se redukuje pomoću enzima FRO2<sup>10</sup> (koja inače redukuje i  $\text{Fe}^{3+}$  do  $\text{Fe}^{2+}$  jona). Biljka ponekad usvaja bakar u obliku  $\text{Cu}^{2+}$  i to pomoću proteina ZIP familije (Palmer i Guerinot, 2009).

<sup>8</sup> IRT1/ZIP - Iron-regulated transporter Proteins / Zinc-regulated transporter (eng.)

<sup>9</sup> COPT1 - Copper Transporter (eng.)

<sup>10</sup> FRO2 - Feri-helat-reduktaza (eng.)

Kada se joni metala jednom nađu unutar biljke, oni formiraju sulfate, fosfate, karbonate itd. Ova jedinjenja se dalje imobilizuju ne samo u međucelijskim (apoplastičnim) prostorima, već i u unutarćelijskim (simplastičnim) prostorima, kao što su vakuole (Marques i dr., 2009a). Vakuole (slika 6) su ćelijske organele koje se smatraju rezervoarima za čuvanje metala (Palmer i Guerinot; 2009, Alagić, 2014).



**Slika 6.** Građa biljne ćelije sa vakuolom kao dominirajućom organelom

Iako su obično prisutni u zemljištu u dovoljnim količinama, metali su vrlo često slabije dostupni za same biljke, jer, kako je već istaknuto, u zemljištu se uglavnom nalaze u svojim nerastvornim oblicima. Tako na primer, Zn i Cu se obično apsorbiraju u česticama gline,  $\text{CaCO}_3$ , ili u organskoj materiji, dok se Fe najčešće nalazi u obliku hidroksida. Metali se obično nalaze u obliku nedostupnih (nerastvornih) jedinjenja kada se radi o alkalnom zemljištu. Kako bi se izborile sa nedostupnošću metala, tj. kako bi ih učinile dostupnijim za usvajanje (biodostupnost), biljke su razvile različite mehanizme. Tako se na primer, biljke iz familije trava (*Poaceae*), tj. monokotiledone biljke, služe strategijom baziranom na helatizaciji metala, dok su dikotiledone biljke razvile strategiju baziranu na promeni oksidacionog stanja metala (praktično na redukciji). Takođe, biljke se sa ovim problemom mogu izboriti i zakišeljavanjem zemljišta (Palmer i Guerinot, 2009).



## Zakišeljavanje zemljišta

Biljke mogu iskoristiti adenzin-trifosfataze (ATPase)<sup>11</sup> da isporuče protone u rizosferno zemljište kako bi smanjile pH i tako prevazišle nerastvorljivost metala u alkalnom zemljištu. Sa smanjenjem pH zemljišta, povećava se koncentracija protona koja pomaže generisanju slobodnih jona metala (Marques i dr., 2009a). Tako na primer, Palmer i Guerinot (2009) navode da se Fe<sup>3+</sup> oslobađa iz nerastvornih oksida uz formiranje molekula vode:



Acidifikacija zemljišta može se takođe postići izmenom katjona i oslobađanjem dvovalentnih metala (Zn, Cu) iz nerastvornih helata u zemljišnim česticama (Palmer i Guerinot, 2009).

## Strategija bazirana na promeni oksidacionog stanja metala

Metali su mnogo dostupniji za biljke, kada se oslobode iz nerastvornih zemljišnih helata. Međutim, proteini-transporteri koji igraju glavnu ulogu u ovim procesima, vrlo često imaju afinitet prema određenom oksidacionom stanju metala, a najčešće ih usvajaju kao dvovalentne jone. I dok se Zn transportuje u svom oksidacionom stanju +2, Fe i Cu moraju biti redukovani od strane odgovarajućih transportera IRT1 i COPT1, kako bi mogli da budu transportovani u unutrašnjost ćelija korena (Palmer i Guerinot, 2009).

## Strategija bazirana na helatizaciji

Za razliku od strategije bazirane na promeni oksidacionog stanja, biljke iz familije trava primarno koriste taktiku helatizacije. Ova strategija podrazumeva izlučivanje specifičnih helatora u prostor rizosfere. Helatori koji vezuju Fe<sup>3+</sup> jone radi transporta u biljku, poznati su kao fitosiderofore. Fitosiderofore nastaju iz metionina, tako da

---

<sup>11</sup> ATPase - Adenosine triphosphatase (eng.)

pripadaju porodici mugineinskih kiselina, MAs<sup>12</sup>. Ekspresija gena uključenih u biosintezu MAs-a upravljana je nedostatkom Fe i rezultuje ubrzanim izlučivanjem istih. Kod nekih tipova duvana, utvrđeno je da porodica MAs takođe igra ulogu i u mobilizaciji Zn. Transport helata Fe-MA vrši se pomoću membranskog transportera YSL<sup>13</sup>, koji je prvo bio uočen kod kukuruza koji je rastao u uslovima nedostatka Fe (Palmer i Guerinot, 2009). Familija YSL proteina transportuje kroz membranu korena i helate Cd (Gallego i dr., 2012). Članovi YSL familije proteina uključeni su u distribuciju metala i unutar biljnih tkiva (Verbruggen i dr., 2009).

#### **2.4.4. Kategorizacija biljaka po postizanju rezistentnosti/tolerantnosti prema metalnom stresu**

Ćelijski mehanizmi tolerancije na metale pojednostavljeno se mogu klasifikovati u dve osnovne kategorije. Jedna od strategija je održavanje koncentracija toksičnih metala u citoplazmi niskim i to: prevenirajući transport metala kroz plazma-membranu, povećanim vezivanjem metalnih jona na ćelijski zid, redukovanjem usvajanja kroz modifikovane jonske kanale, ili ispumpavanjem metala van ćelije aktiviranjem efluks pumpi (poput bakterija kod kojih je ovaj mehanizam dominantan). Druga strategija je detoksifikacija metalnih jona koji su se već našli u citoplazmi kroz proces inaktivacije, preko helatizacije, ili konverzije toksičnog jona u manje toksičnu formu i skladištenja (kompartmentalizacije) u vakuole. Ovo je ujedno i najvažniji citoplazmatični mehanizam za homeostazu metala u biljkama koji, zahvaljujući svom relativno nespecifičnom načinu delovanja, obezbeđuje toleranciju prema neesencijalnim teškim metalima (Tong i dr., 2004).

U odnosu na molekularne mehanizme koje koriste u postizanju svoje rezistentnosti/tolerantnosti prema metalnom stresu, biljke mogu biti grupisane u tri kategorije (Baker, 1981; Peralta-Videa i dr., 2009; Bhargava i dr. 2012):

- 1) Ekskluderi su vrste biljaka u kojima se koncentracija metala u nadzemnim organima održava na niskom nivou kada su koncentracije metala u zemljištu

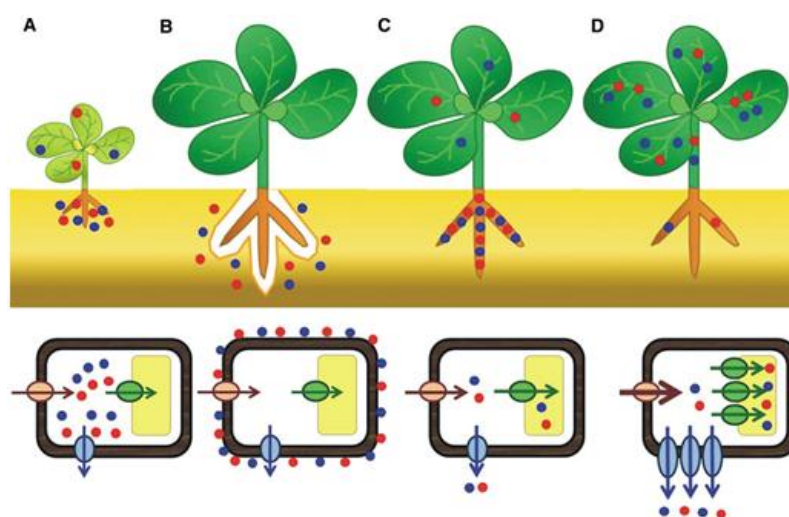
<sup>12</sup> MAs - Mugineic acid family (eng.)

<sup>13</sup> YSL - Yellow-stripe 1-like (eng.)



povećane. Ekskluderi praktično sprečavaju transport toksičnih metala iz korena u nadzemni deo biljke, adsorpcijom na površini korena, adsorpcijom ili akumulacijom u korenu ili precipitacijom u rizosferi. Ekskluderi mogu biti iskorišćeni za stabilizaciju zemljišta i sprečavanje daljeg širenja zagađivača (teških metala).

- 2) Akumulatori su vrste biljaka u kojima se metali nesmetano usvajaju i koncentrišu u nadzemnim organima biljaka, bilo da se radi o zemljištu sa niskim ili visokim sadržajem teških metala. Akumulatori ne sprečavaju ulazak metala u koren i dozvoljavaju bioakumulaciju većih koncentracija teških metala u nadzemnim organima.
- 3) Indikatori su vrste biljaka kod kojih unutrašnje koncentracije (u biljci) odražavaju, tj. reflektuju eksterne koncentracije (iz okruženja).



**Slika 7.** Molekularni mehanizam kod biljaka pod uticajem teških metala. Zn-plave sfere  
i  
Cd- crvene sfere (Lin i Aarts, 2012)

Lin i Aarts (2012) su istakli podjelu biljaka u odnosu na molekularne mehanizme koje koriste u postizanju svoje rezistentnosti/tolerantnosti prema metalnom stresu. Biljke se generalno mogu podeliti na četiri grupe: A - vrste osjetljive na metale, koje ne mogu sprečiti ulazak metala u koren, niti mogu sprečiti transport metala do izdanka, B - vrste otporne na metale – ekskluderi, koji su sposobni da drže metale van domašaja korena, ili obezbede brz efluks u slučaju ulaska u ćelije korena, C - nehiperakumulatorske vrste tolerantne na metale u kojima metali ulaze u ćelije korena

gde se vrši njihovo odlaganje (sekvestracija) u vakuole, čime se sprečava translokacija kroz stablo i D – vrste, visokotolerantne i hiperakumulatori metala u kojima se metali aktivno usvajaju kroz koren i u velikim količinama ubacuju u ksilem. U izdanku, metali se bezbedno sekvestriraju u vakuole (slika 7).

Klasifikacija biljaka prema vrednostima njihovih translokacionih faktora (TF)<sup>14</sup> je sledeća (Baker, 1981; Kabata-Pendias i Pendias, 2001): akumulatori ( $TF > 1,5$ ), indikatori ( $0,5 < TF < 1,5$ ) i ekskluderi ( $TF < 0,1$ ). Translokacioni faktor je dat kao odnos koncentracija teških metala u nadzemnom delu biljke i korenu. Međutim, prema ovim autorima TF bi trebalo primeniti samo kod žitarica, povrća i trava. Zato dobijene vrednosti TF kod višegodišnjih drvenastih biljaka treba prihvatiti čisto informativno zbog njihove velike biomase. Takođe, autori Unterbrunner i dr. (2007) ukazuju na to da veliku biomasu višegodišnjeg drveća treba posmatrati kao odvodni kanal za teške metale. Dakle, ove vrste biljaka imaju potencijala da budu fitostabilizatori teških metala (Ličina i dr., 2013).

## **2.4.5. Uticaj bakra, cinka, olova, arsena, kadmijuma, nikla i gvožđa na procese u biljkama**

### **2.4.5.1. Bakar**

Bakar se ubraja u grupu esencijalnih mikroelemenata čija je uloga u prometu materija u biljkama pretežno katalitička (Kastori, 1990). Biljka usvaja Cu određenom brzinom, koja zavisi od hemijskog oblika u kome je Cu prisutan u zemljištu. Naime, hemijski oblici antropogenog porekla Cu (najčešće u obliku oksida) su dostupniji za biljke u odnosu na hemijske oblike Cu pedogenog porekla (Kabata-Pendias, 2011). Cu predstavlja sastavni deo mnogih enzima i igra glavnu ulogu u fiziološkim procesima, kao što su: fotosinteza i disanje; metabolizam ugljenih hidrata i nitrata; reprodukcija i otpornost na bolesti (Weng i dr., 2005; Kastori, 1990). Povećane koncentracije Cu mogu biti toksične za biljke a putem lanca ishrane i za ljude (Weng i dr., 2005).

---

<sup>14</sup>TF - Translocation factor (eng.) -

Bakar se čvršće vezuje za organsku materiju zemljišta od drugih esencijalnih elemenata. Organski kompleksi Cu imaju važnu ulogu u regulaciji njihove pokretljivosti u zemljištu i dostupnosti za biljke. Cu vezan za organsku materiju zemljišta je teško dostupan za biljke. Zato je na zemljištu koje se odlikuje velikim sadržajem organske materije učestala pojava nedostatka Cu kod biljaka koje rastu na ovakvom zemljištu. Inače, biljke usvajaju niske koncentracije ovog elementa pretežno u obliku jona  $\text{Cu}^{2+}$  i u vidu helata (Kastori, 1990).

Poznato je da deficit Cu štetno utiče na fiziološke procese a samim tim na rast biljke. Biljke koje su posebno osjetljive na nedostatak ovog metala su pšenica, detelina i zelena salata. S druge strane, za neke vrste biljaka je Cu veoma toksičan. Glavni vidljivi simptomi koji se javljaju prilikom trovanja Cu su hloroza i deformacija korena (Ratsch, 1974). Sonmez i dr. (2007) su pokazali da Cu dodat u višku (do 2000 mg  $\text{kg}^{-1}$  u zemljište) smanjuju biomasu paradajza i vodi ka narušavanju ravnoteže mineralnih nutrijenata (K, Ca, Mg, Fe i Zn). Takođe postoje i različite vrste biljaka (pucavica, lepenjača, karanfil) i genotipova koje razvijaju toleranciju na povećane koncentracije Cu i mogu da akumuliraju ekstremno visoke količine ovog metala (Kabata-Pendias, 2011, Kastori, 1990).

Efekti visokog sadržaja Cu u zemljištu na usvajanje nekih drugih mikronutrijenata u biljkama su dobro poznati. Visoki nivo Cu može da uzrokuje deficit Fe, što se ogleda kao tipična hloroza (Jakovljević i Pantović, 1991). Dakle, mnoge kompleksne interakcije Cu sa drugim elementima su primećene unutar biljnog tkiva kao i u spoljašnjoj sredini oko korena. Pri usvajanju postoji konkurencija između Cu i drugih katjona:  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  (Madejon i dr., 2004). Najčešće su interakcije Cu i Zn. Ovi metali se usvajaju istim mehanizmom, pa je jasno da veće koncentracije Cu mogu da inhibiraju usvajanje Zn. Uzajamno dejstvo Cu i Cd je primećeno u oba smisla: antagonističkom i sinergističkom (Vamerali i dr. 2010). Slično je primećeno i prilikom uzajamnog dejstva Cu i Mn. Sinergizam između Cu i Ni je primećen pri visokim koncentracijama i pod određenim uslovima. Zahvaljujući antagonizmu između Cu i Al, smanjeno usvajanje Cu može se javiti pri većim koncentracijama Al, posebno u kiselim zemljištima (Chaundhry i dr., 1997; Kabata-Pendias i Pendias 2001).

**Tabela 2.** Referentne vrednosti za razmatrane metale ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) u zemljištu i biljkama

Kategorija	Teški metali						
	Cu	Zn	Pb	As	Cd	Ni	Fe
MDK <sup>b</sup>	100	300	100	25	3	50	-
Normalne koncentracije u površinskom zemljištu <sup>a</sup>	14	62	25	4,7	1,1	18	7000-55000 <sup>d</sup>
MDK u poljoprivrednom zemljištu <sup>a</sup>	60-150	100-300	20-300	15-20	1-5	20-60	-
Opseg normalnih koncentracija u biljkama <sup>a</sup>	5-30	27-150	5-10	1-1,7	0,05-0,2	0,1-5	30-920 <sup>d</sup>
Toksične koncentracija u biljkama <sup>a</sup>	20-100	100-400	30-300	5-20	5-30	10-100	600 <sup>c</sup>
Tolerantne koncentracija u biljkama <sup>a</sup>	5-20	50-100	0,5-10	0,2	0,05-0,5	1-10	200 <sup>c</sup>

MDK – Maksimalno dozvoljena koncentracija, Kabata-Pendias, 2011<sup>a</sup>; Službeni glasnik Republike Srbije br. 23/94<sup>b</sup>; Kastori, 1997<sup>c</sup>;

Antonijević i dr., 2012<sup>d</sup>

Tipične koncentracije Cu u biljkama koje rastu u nezagađenim zemljištima kreću se između 4 i 15 mg kg<sup>-1</sup> i retko prevazilaze 20 mg kg<sup>-1</sup> sm (Alloway, 2013). Ako je sadržaj Cu u suvoj materiji lista manji od 4 mg kg<sup>-1</sup>, smatra se da biljke nisu u dovoljnoj meri obezbeđene, a sadržaj preko 20-100 mg kg<sup>-1</sup> ukazuje na povećanje koncentracija ovog elementa (tabela 2). Inače, sadržaj ovog elementa u biljkama kreće se u veoma širokim granicama, u zavisnosti od vrste i genotipa (Kastori, 1997; Ludajić, 2014).

Po Alloway-u (2013), prvi simptomi toksikacije biljke Cu, se mogu primetiti pri koncentracijama između 5 i 40 mg kg<sup>-1</sup> sm koje su date za izdanke i listove. Ovakav opseg sadržaja Cu kod zdravih biljaka i biljaka oštećenih suvišnim Cu, ukazuje na dobru odbranu od prenosa većih koncentracija između korena i nadzemnog dela. Koncentracije u korenu su više uslovljene koncentracijama u zemljištu nego koncentracijama u nadzemnom delu, pa tako, po Alloway-u (2013), kritične (fitotoksične) koncentracije za koren iznose više nego za nadzemni deo: 100-400 mg kg<sup>-1</sup> Cu sm.

#### 2.4.5.2. Cink

Cink spada u važne esencijalne elemente za čoveka, životinje i više biljke. Ulazi u sastav većeg broja enzima: dehidrogenaza, proteinaza, peptitaza i fosfohidrolaza. Brzina apsorpcije Zn zavisi od vrste biljaka i sredine u kojima rastu. Sastav hranljivih materija u zemljištu je od velike važnosti, a posebno je važno prisustvo Ca. Osnovna funkcija Zn u biljkama je povezana sa metabolizmom ugljenih hidrata, proteina i fosfata. Smatra se da Zn stimuliše otpornost biljaka na sušu i visoke temperature, kao i na bakterijske i gljivične bolesti. Nedostatak Zn u biljkama može da dovede do dobro poznatih poremećaja navedenih u tabeli 1 (Nagajyoti i dr., 2010; Vamerali i dr., 2010; Yadav, 2010; Alagić 2014). Međutim, toksičnost i tolerancija na Zn u biljkama je počela tek od skora da se ispituje zbog konstantne upotrebe đubriva i unosa Zn iz industrijskih izvora što se odražava na povećanje sadržaja Zn u zemljištu (Kachenko i Singh 2006).

Hemijski oblik u kome se Zn apsorbuje korenom nije precizno definisan. Postoji opšta saglasnost o usvajanju hidratisanih formi cinka i jona Zn<sup>2+</sup>. Neki drugi kompleksni joni i helati Zn talože mogu biti apsorbovani. Pri tome, uočavaju se odnosi kompeticije

sa drugim elementima oko korena biljke i u samoj biljci. Uzajamno dejstvo između Zn i Cd tokom procesa usvajanja i transporta ukazuju na sinergističke i antagonističke efekte. Izgleda da prisustvo Cd u biljci usporava usvajanje Zn. Međutim, veliki broj autora je utvrdio da Cu jako inhibira usvajanje Zn. Pretpostavlja se da oba jona kroz membrane prenosi isti prenosilac, odnosno da se pri tome vezuju na isto mesto. Verovatno se time može objasniti njihov antagonizam. Fe, Mn i As takođe deluju antagonistički pri usvajanju Zn. Takođe, neki autori smatraju da je Zn veoma mobilan u biljci, dok drugi smatraju da Zn ima intermedijarnu mobilnost (Bowen,1969; Kastori, 1990; Chaundhry i dr., 1997; Vamerali i dr., 2010).

Najvažniji faktori koji doprinose deficitu Zn su: nizak sadržaj Zn u zemljištu; alkalno zemljište sa pH iznad 7; zemljište sa niskim sadržajem organske materije; mikrobijalna inaktivacija Zn u zemljištu; limitirano usvanje Zn od strane korenja usled zahlađenja; različiti odgovori biljnih vrsta i antagonistički efekti. Alloway (2013) navodi da su normalne koncentracije Zn u biljkama oko 60 mg kg<sup>-1</sup> sm, dok Kabata-Pendias (2011), osim opširnijih podataka za normalne koncentracije (tabela 2), daje i vrednosti za nedostatak Zn: 10-20 mg kg<sup>-1</sup> sm.

U slučajevima kada su biljke izložene povećanim koncentracijama Zn, može se desiti da ovaj esencijalni metal izazove simptome toksičnosti. Povećane koncentracije Zn usporavaju rast korena i izazivaju prestanak rasta mladica, a mogu i da utiču na nedostatak Fe i Mg (Yadav, 2010). Kabata-Pendias i Pendias (2001) navode da osetljive vrste biljaka zaostaju u rastu kada njihova tkiva sadrže od 150 do 200 mg kg<sup>-1</sup> Zn, dok gornja kritična granica kod različitih vrsta biljaka varira u opsegu od 100 do 500 mg kg<sup>-1</sup>. Po Kastoriju (1990), pri koncentracijama od 100 Zn mg kg<sup>-1</sup> primećeni su vidljivi simptomi povećane koncentracije Zn. Distribucija Zn u organima biljaka je obično sledeća: koren > list > grana > stablo. Periferni koren zadržava mnogo veće koncentracije Zn u poređenju sa drugim organima biljke (Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007).

Pojedine vrste biljaka i genotipova su poznate po visokoj toleranciji na Zn i posedovanju selektivnosti prilikom apsorpcije Zn iz zemljišta. Biljke obično pokazuju raspodelu Zn u zavisnosti od zemljišta na kome rastu i zbog toga mogu da budu dobri indikatori prilikom biogehemijskih istraživanja ili mogu da doprinesu otkrivanju ležišta ruda Zn. Neki genotipovi koji su rasli na obogaćenom zemljištu, ili u sredinama

sa velikom atmosferskom depozicijom, akumulirali su ekstremno visoke količine ovog metala bez vidljivijih simptoma toksičnosti. Uopšteno se može reći da mnoge vrste biljaka ispoljavaju veliku otpornost na povećane količine Zn. Uobičajeni simptomi toksičnosti Zn su hloroza mladih listova i usporen rast biljke (Reichman, 2002; Kastori, 1990; Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007). Papoyan i dr. (2007) su pokazali da visoke koncentracije Zn u višegodišnjoj biljci, *Thlaspi caerulescens*, povećavaju nivo Cd u biljci i toleranciju biljke na Cd.

### 2.4.5.3. Olovo

Nije poznato da Pb igra bilo kakvu esencijalnu ulogu u metabolizmu, iako se Pb u prirodi može naći u svim biljkama. Pb je poznatije kao glavni polutant u životnoj sredini i element toksičan za biljke. Toksičan efekat Pb se odražava na procese kao što su fotosinteza, mitozu i apsorpcija vode (Mohtadi i dr., 2012).

Uzajamno dejstvo Pb i drugih teških metala je primećeno samo za Zn i Cd. Sinergistički efekat Pb i Cd u korenu biljke može da bude sekundarni efekat poremećaja transmembranskog transporta jona. Antagonistički efekat između Zn i Pb nepovoljno utiče na translokaciju oba elementa od korena ka nadzemnim organima biljke (Kabata-Pendias, 2011).

Pb usvojeno u malim koncentracijama, ne većim od  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  sm, može povoljno da utiče na tok određenih fizioloških procesa u biljkama kao i na kvalitet njihovog razvoja. Određen unos P smanjuje toksično delovanje Pb na biljke, što je posledica formiranja nerastvornog olovo-fosfata u biljnim tkivima i zemljištu. (Stefanović, 2012).

U biljakama Pb često poseduje ograničeno kretanje između biljnih tkiva, posebno tokom translokacije ovog elementa u nadzemne organe biljaka (Lamb, 2010). Veruje se da Pb formira nerastvorne soli unutar ćelija biljaka (Kopittke i dr., 2008), koje mogu biti delimično odgovorne za ograničeno kretanje Pb iz korena u nadzemni deo. Dakle, translokacija Pb u nadzemne organe je veoma otežana, tako da je većina Pb u zemljištu nedostupna za nadzemne organe (samo 3% Pb iz korena se translocira u nadzemni deo, (Vamerali i dr., 2010)). Pod određenim uslovima Pb može postati pokretljivo unutar biljke, a sama translokacija zavisi od fiziologije biljke. Ipak, glavni deo usvojenog Pb



ostaje skoncentrisan u tkivu korena, čineći tako koren prvom barijerom za dalju translokaciju Pb u nadzemne organe biljke, gde bi njegova fitotoksičnost mogla da dovede do uvenuća biljke. Imajući ovo u vidu, različite vrste biljaka mogu biti iskorišćene za stabilizaciju Pb u korenu tokom određenog vremenskog perioda ([Kabata-Pendias i Pendias 2001](#)).

Takođe, zabeleženo je da određene ne-hiperakumulatorske vrste biljaka imaju sposobnost tolerancije na Pb usled smanjene translokacije ovog elementa u nadzemni deo biljke. Generalno gledano, Pb nije fitotoksično kao drugi teški metali. Ova činjenica je potkrepljena ispitivanjem zemljišta koja su pokazala ograničen uticaj Pb na rast biljaka ([McBride, 1994](#)). Neke biljne vrste su pokazale zaostajanje u rastu pri koncentraciji ovog elementa od  $10 \text{ mg kg}^{-1}$ . Kukuruz gajen u supstratu sa povišenom koncentracijom ovog teškog metala pokazuje zaostajanje u rastu i akumulaciju ovog elementa u listu ([Ratsch, 1974](#)).

Biljke nemaju kanale za usvajanje Pb i još uvek je nepoznato kako tačno ulazi u koren. Neki autori su utvrdili da ovaj element može da bude vezan za karboksilne grupe uronskih kiselina na površini korena ([Peralta-Videa i dr. 2009](#); [Alagić, 2014](#)). U uslovima optimalnog rasta biljke, osnovni proces koji je odgovoran za akumulaciju Pb u tkivu korena je depozicija Pb, preciznije Pb-pirofosfata duž zidova korenskih ćelija. Na ćelijskim zidovima van plazmaleme identifikovane su naslage u obliku precipitata i kristala Pb. Ove naslage nađene su i u stablu i listu što ukazuje na to da se ovi hemijski oblici Pb transportuju i u svim biljnim tkivima. Određeni faktori zemljišta (niska pH vrednost, mali sadržaj fosfora u zemljišta, organski ligandi) utiču na usvajanje Pb od strane korena i njegovu translokaciju u nadzemne organe biljke ([Malone i dr., 1974](#)).

U principu, većina objavljenih fitotoksičnih graničnih vrednosti za metale odnosi se na poljoprivredne kulture, iako samonikle biljke obuhvataju najrazličitije vrste biljaka na svetu ([Li, 2006](#)). Fitotoksični simptomi, osetljivost i ponašanje autohtonih biljnih vrsta koje rastu na kontaminiranim zemljištima su slabije istraživani ([Li, 2006](#); [Yoon i dr., 2006](#)). Međutim, neke autohtone biljne vrste rastu na zabačenim mestima kao što su pustinje ili planine, ili na geološki izolovanim prostorima. Na primer, šest australijskih autohtonih biljnih vrsta rastu i opstaju na rudarskim površinama koje sadrže visoke koncentracije Cd, Pb, Cu i Zn. Njihovim ispitivanjem je utvrđeno da su neke od biljaka



akumulirale visoke koncentracije ovih teških metala (Archer i Caldwell, 2004), što može poslužiti za preciznije utvrđivanje graničnih vrednosti.

U većini slučajeva, glavni izvor Pb predstavlja vazduh i zbog toga se Pb lako usvaja preko nadzemnih organa biljke (Kachenko i Singh, 2006). Postoje neslaganja u literaturi u kojoj meri se Pb iz vazduha fiksira na površinu lista i koliko se Pb zapravo usvaja u ćelije lista. Mnogobrojne studije su pokazale da se Pb koje se taloži na površini lista apsorbuje upravo u ćelijama lista. Pretpostavlja se da postoji značajna translokacija Pb u tkivo lista, pošto veći deo Pb može da se ukloni sa površine lista pod pritiskom. U nekim slučajevima, do 95% ukupnog sadržaja Pb u biljkama može poticati od taloženja na listovima (Šerbula i dr., 2013).

Zagađenje zemljišta Pb je uglavnom antropogenog porekla, a glavni izvor su rudnici, topionice, otpadni muljevi, izduvni gasovi iz saobraćaja i pesticidi (na primer. olovo-arsenat koji se primenjuje u voćnjacima za suzbijanje insekata, Stefanović, 2012). Velike varijacije u sadržaju Pb u biljkama su uzrokovane pojedinim spoljašnjim faktorima, kao što je postojanje geohemijskih anomalija, zagađenje, sezonske promene, ali i mogućnost samog genotipa da akumulira Pb. Koncentracije Pb u biljkama koje rastu na nezagađenim i u sredinama koje su prirodno obogaćene teškim metalima u principu zadržavaju konstantne vrednosti koje se kreću u opsegu od 0,1 do 10 mg kg<sup>-1</sup>, u proseku 2 mg kg<sup>-1</sup> (Antonijević i dr., 2012).

#### 2.4.5.4. Arsen

Biljka pasivno usvaja As tokom usvajanja i transporta vode, ali se malo zna o njegovoj biohemijskoj ulozi. Ne postoje dokazi da je As esencijalan za biljke mada neke manje koncentracije mogu biti važne za razvoj korena. Zabeleženo je da koncentracije As u biljkama gajenim na nezagađenim zemljištima variraju od 0,009 do 1,5 mg kg<sup>-1</sup> sm (Alagić, 2014; Alagić i dr. 2015a,b). Ako je povećan sadržaj As u zemljištu, najveće koncentracije As se mogu zabeležiti i u listu i u korenu, dok sa smanjenim sadržajem As u zemljištu, veće su koncentracije As u listu nego u korenu (Kabata-Pendias, 2011). Biljke mogu usvojiti As iz zemljišta u obliku arsenata, ili arsenaste kiseline. As (V) se od strane biljaka lako mobiliše i usvaja kroz transportne kanale fosfata (Alagić i dr.,

2013). Zbog njihove hemijske sličnosti, As (V) se nadmeće sa fosfatima u procesu usvajanja i interferiše sa metaboličkim procesima, kao što je sinteza ATP-a (adenozin trifosfat) i oksidativna fosforilacija (Peralta-Videa i dr., 2009). Zbog sličnosti sa silicijumovom kiselinom pokazano je da arsenasta kiselina može dospeti u biljke preko integralnih membranskih proteina koji formiraju hidrofilne kanale, akvaporina. Arsenat se u korenu redukuje do arsenita koji biljka izbacuje u spoljašnju sredinu u obliku tiolnih peptida, ili se prebacuje u nadzemni deo. Smatra se da se izbacivanje As (III) odvija preko anjonskih kanala, ili preko akvaporina (Alloway, 2013).

Postoji nekoliko vrsta biljaka koje su otporne na visok sadržaj As u zemljištu (pahuljasta medunika (*Holcus lanatus*), vrišt (*Calluna vulgaris*), pucavica (*Silene vulgaris*), familija kupusa (*Brassicaceae isatis cappadocica*) i livadsko cveće (*Hesperis persica*), Rascio i Navari-Izzo, 2011). Toksičnost As se ispoljava kod biljaka koje rastu na: rudničkom otpadu, zemljištima koja su bila tretirana pesticidima i fosfornim đubrivima i zemljištima na kojima je primenjen otpadni mulj. Najčešći simptomi toksikacije biljke As su uvijeni listovi i ljubičasta obojenost, obezbojenost korena i plazmoliza u ćelijama (Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007; Ludajić, 2014). Na zagađenim lokacijama pojedine biljne vrste mogu da akumuliraju As u nadzemnim organima i do nekoliko hiljada mg kg<sup>-1</sup> sm, i više od 10000 mg kg<sup>-1</sup> sm u tkivu korena. Hiperakumulacija As je pronađena kod 12 vrsta koje pripadaju familiji *Pteridaceae*, a sadržaj As može biti >20000 mg kg<sup>-1</sup> sm (Alloway, 2013). U poređenju sa neakumulatorskim vrstama paprati, veća translokacija As u izdanak hiperakumulatora kineska paprat (*Pteris vittate*), ispoljava se u transportu u vidu arsenita koji čini preko 90% As iz soka ksilema (Peralta-Videa i dr., 2009).

Pojačano usvajanje As u obliku arsenata i arsenita je toksično za biljke, jer As reaguje sa mnogim enzimima i prekida protok fosfata u biljnom sistemu. Pojava stresa kod biljaka zbog povećanih koncentracija As dovodi do inhibicije rasta korena i do uvenuća biljke (Meharg i Macnair, 1991). Antonijević i dr. (2012) kao fitotoksične koncentracije As za većinu biljaka navode koncentracije između 3-15 mg kg<sup>-1</sup>. Ma i dr. (2001) su pokazali da kineska paprat vrlo lako usvaja As iz zemljišta i pokazuje potencijal za fitoremedijaciju zemljišta koje je zagađeno As.

#### 2.4.5.5. Kadmijum

Kadmijum se lako apsorbuje iz zemljišta i prenosi kroz nadzemni deo biljke, iako nema dokazanu fiziološku ulogu u biljkama. Najčešće se apsorbuje u listu i korenu, a veoma lako se akumulira i u svim organizmima koji žive u zemljištu. Cd se obično usvaja preko korena u obliku dvovalentnih jona preko transportera jona Zn (ZIP) (Alagić 2014). Po Nagajyoti i dr. (2010), normalne koncentracije Cd u biljnim tkivima iznose od 0,1 do 2,4 mg kg<sup>-1</sup> sm.

S obzirom na to da biljke mogu usvajati Cd i preko lista, zabeležene su značajne koncentracije Cd u nadzemnim organima. Čak i kod biljaka uzgajanih u ruralnim područjima, prisustvo Cd u njima i nakon pranja može da ukaže na zagađenje Cd preko atmosferske depozicije (Sharma i dr., 2008).

Značajan izvor Cd u ruralnim oblastima predstavlja primena fosfatnih đubriva. Fosfati koji ulaze u zemljište ograničavaju mobilnost Cd. Iz tog razloga dolazi do akumulacije Cd u zemljištu, a i do zagađenja životne sredine. Zato je razvijeno nekoliko metoda za kontrolu useva. Ove metode se zasnivaju na povećanju pH vrednosti i CEC-a zemljišta. Metoda koja se zasniva na ubacivanju kreča u zemljište smanjuje apsorpciju Cd povećanjem pH zemljišta. Međutim, ova metoda nije uvek efikasna za sva zemljišta i biljke. Pokazalo se da su najbolji i najpouzdaniji rezultati stabilizacije Cd, dobijeni raspodelom naslaga nezagađenog zemljišta iznad zagađenog do dubine od 30 cm (Eckel i dr., 2005; Bogdanović i dr., 1997; Alloway 2013).

Tokom usvajanja hranljivih materija, uzajamno dejstvo Cd sa drugim metalima je često ispitivano, ali su dobijeni kontradiktorni rezultati. Generalni zaključak je da, u većini slučajeva svi dvovalentni katjoni, usled pojave kompeticije, smanjuju unos Cd. Tako na primer, Zn može da uspori apsorpciju Cd u koren, ali i u lisni sistem. Uzajamno dejstvo između Cd i Cu je takođe složen proces kada Cu inhibira proces apsorpcije Cd (Kabata-Pendias, 2011).

Raspodela Cd unutar biljnih organa je vrlo promenljiva i pokazuje brz transport od korena do vrhova nadzemnih organa biljke, posebno do lista (Kastori i dr., 1997). U Japanu je u blizini rafinerije Zn pronađena izuzetno visoka koncentracija Cd u listu biljaka. Povrće sa velikom lisnom površinom kao što je zelje, kupus, plavi patlidžan,

praziluk i rotkvice sadrže od 3,2 do 56 mg kg<sup>-1</sup> Cd. Zelje sa 56 mg kg<sup>-1</sup> je imalo oštećenja tkiva (Ratsch, 1974)

Koncentracije Cd u usevima su u porastu, u skladu sa povećanjem ukupnih koncentracija Cd u zemljištu i sa smanjenjem pH, a u nekim slučajevima i sa smanjenjem sadržaja organskih materija. Takođe, salinitet zemljišta značajno povećava sadržaj Cd u usevima. Hloridna jedinjenja kompleksiraju Cd (CdCl<sup>+</sup>, CdCl<sub>3</sub><sup>-</sup> i CdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>) i time povećavaju njegovu mobilnost i biodostupnost (Lamb, 2010). Može se zaključiti da je biodostupnost Cd kontrolisana maksimalnim prenosom koji zavisi od koncentracija Cd u zemljišnom rastvoru, od vezanosti Cd na čvrstoj fazi (dinamički puferski kapacitet) i rasporeda pora ispunjenih vodom. Dalje, apsorpcija jona Cd zavisi i od međujonskih interakcija. Preciznije, brzina apsorpcije jona se smanjuje ili povećava onako kako se smanjuje ili raste koncentracija kompetitivnog jona (Alloway, 2013).

Osnovni uzrok toksičnosti jona Cd je njegov veoma visok afinitet prema tiolnim grupama brojnih enzima i proteina. Veće koncentracije jona Cd u biljkama potpuno inhibiraju metabolizam jona Fe (hloroza), inhibiraju sintezu hlorofila, inhibiraju transpiraciju, oštećuju ćelijske komponente i time dovede do slabijeg rasta i manjeg porasta biomase biljke (Milošević i dr., 2014; Vamerali i dr., 2010). Cd se smatra toksičnim za biljke pa zato Vamerali i dr. (2010) daju fitotoksične koncentracije za Cd: 5-10 mg kg<sup>-1</sup> sm za osetljive vrste. Sa starenjem biljaka, njihova osetljivost na prisustvo Cd se povećava i više utiče na funkcionisanje fotosintetskog aparata nego na rast. Najčešći simptomi stresa na povećan sadržaj Cd u biljkama su smanjen rast i oštećenja korena, hloroza lišća i crveno-braon obojenje lisnih krajeva i nerava (Kabata-Pendias i Pendias, 2001).

#### 2.4.5.6. Nikl

Poznato je da je Ni esencijalni element za bakterije, gljive i alge. Ipak, može se reći da Ni ima esencijalnu ulogu i u metabolizmu biljaka kada se u njima nalazi u opsegu od 0,05 do 10 mg kg<sup>-1</sup>. Pojava nedostatka Ni u biljkama je retka, dok je mnogo češća pojava njegovog povećanja koncentracija (Nieminen i dr., 2007).

U ekskudatima ksilema Ni je često vezan za organske komplekse. Procesi

transporta i skladištenja Ni u biljkama su metabolički kontrolisani. S obzirom na to da je Ni veoma mobilan, akumulacija se odigrava u listu i u zrnu (Rascio i Navari-Izzo, 2011). Transporteri iz ZIP familije zaduženi za usvajanje Ni iz zemljišta još uvek nisu poznati, ali se smatra da se Ni može akumulirati i u ćelijskom zidu i u vakuolama (Alagić, 2014). Takođe je poznato da biljke usvajaju Ni ne samo kroz koren, već i kroz listove (preko stominog aparata) (Yusuf i dr., 2011).

Fitotoksične koncentracije Ni u biljnim tkivima su niže od  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ . Osetljivost na prisustvo većih koncentracija Ni različita je kod različitih vrsta biljaka i zavisi od faze rasta, uslova uzgajanja, koncentracija Ni i vremena izlaganja. Preciznije gledano, kritični nivoi toksičnosti su  $>10 \text{ mg kg}^{-1}$  sm kod osetljivih vrsta i  $>50 \text{ mg kg}^{-1}$  sm kod umereno tolerantnih vrsta. Među toksičnim efektima koje su posledica visoke koncentracije Ni u biljkama, su: usporeno klijanje, smanjenje prinosa, nastanak hloroze i uvenuća lista, poremećaj fotosinteze, inhibicija asimilacije  $\text{CO}_2$  i umanjeње stomatalne provodljivosti (Alloway 2013; Kozlov, 2005). Po Kabata Pendias (2011), toksične koncentracije za većinu biljaka kreću se u opsegu  $40\text{-}246 \text{ mg kg}^{-1}$ . Ona navodi da  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  u ljulju izaziva blagu hlorozu, dok je toksična koncentracija Ni za ječam oko  $26 \text{ mg kg}^{-1}$ . Takođe je navedeno da je rast i opstanak hibridnih topola ozbiljno ugrožen pri koncentracijama Ni većim od  $1 \text{ mg L}^{-1}$  i da je opseg toksičnih vrednosti Ni za većinu biljaka od  $10$  do  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ , dok kod osetljivijih vrsta ovaj opseg iznosi od  $10$  do  $30 \text{ mg kg}^{-1}$ . Količine bliske navedenom sadržaju Ni ( $9,936 \text{ mg kg}^{-1}$ ), zabeležene u korenu breze koja raste na području Zlota, nisu izazvale vidljive fitotoksične simptome (Alagić i dr., 2013).

Kao i kod ostalih elemenata teško je predvideti fitotoksične koncentracije Ni u zemljištu za biljke. Samo mali deo od ukupne koncentracije metala u zemljištu je biodostupan pa su fitodostupne vrednosti Ni zavisne od parametara zemljišta kao što su pH, OM i elektroprovodljivost (Antoniadis i dr., 2008).

U oblasti rizosfere, na rastvorljivost Ni biljka može da utiče ispuštanjem organskih liganada male molekulske mase putem korenskog sistema. Biljke preuzimaju Ni iz zemljišta u obliku  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  i sve dok se ne usvoje toksične koncentracije u biljci, apsorpcija je u direktnoj vezi sa koncentracijom Ni u zemljištu. Neka ispitivanja pokazuju da prisustvo određenih jedinjenja u supstratu može da ubrza ili uspore usvajanje Ni u zavisnosti od njihove koncentracije i morfologije same biljke. Prisustvo

organskih kiselina, ili neorganskih liganda u zemljišnom rastvoru dovodi do obrazovanja kompleksa Ni koji mogu ubrzati, ili smanjiti usvajanje Ni korenom (Nieminen i dr., 2007).

Najčešći simptom fitotoksičnosti Ni je hloroza koja je ustvari hloroza indukovana nedostatkom Fe. Naime, nađene su niske koncentracije Fe u listu pri toksičnim koncentracijama Ni u biljci, pa se pretpostavlja da višak Ni izaziva nedostatak Fe tako što inhibira translokaciju Fe iz korena u nadzemne organe. Ako je biljka akumulirala veće koncentracije Ni, značajno se usporavaju apsorpcija nutrijenata, razvoj korena i metabolizam. Joni Ni mogu da reaguju sa ligandima na mestu receptora i da na taj način spreče rast korena. Takođe, veće koncentracije ovog metala u biljnim tkivima usporavaju procese fotosinteze i transpiracije. (Gerendas i Sattelmacher, 1999).

U prirodi, toksičnost Ni javlja se u biljkama koje rastu na serpentinskim i drugim zemljištima obogaćenih Ni. Neke autothone biljke su akumulirale preko 6000 mg kg<sup>-1</sup> Ni u listu na takvom terenu. Pronađene su i koncentracije od 18000 mg kg<sup>-1</sup> Ni u afričkom livadskom cveću (*Berkheya coddii*), endemskoj vrsti koja raste na ultramorfnim zemljištima koja sadrže i do 1300 mg kg<sup>-1</sup> Ni. Neke biljne vrste poznate su po svojoj toleranciji i hiperakumulaciji Ni i ove vrste obično potiču iz familija: boražinovki (*Boraginaceae*), kupusnjača, (*Cruciferae*), mirtovki (*Myrtaceae*), mahunarki (*Leguminosae*) i skrivenosemenica (*Caryophyllaceae*) (Nieminen i dr., 2007; Kabata Pendias, 2011, Alagić, 2014).

#### 2.4.5.7. Gvožđe

Na osnovu rezultata brojnih istraživanja koja su u novije vreme izvedena, utvrđeno je da je Fe esencijalni element kako za više tako i za niže biljke i da učestvuje u brojnim fiziološkim i biohemijskim procesima. Biljke usvajaju Fe u obliku jona Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> i u vidu Fe-helata (Kastori, 1990). Takođe je zapaženo da veći broj jona: Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup> ispoljava kompetitivno dejstvo pri usvajanju Fe (Lingle i dr., 1963). Ovi joni mogu da zamene Fe u helatnom kompleksu uz stvaranje sopstvenih helata, što se nepovoljno odražava na usvajanje i translokaciju Fe. Usvajanje Fe smanjuju visoke vrednosti pH i velika koncentracija fosfata i Ca<sup>2+</sup> u hranljivoj sredini (Kastori, 1990).

Prema [Brownu \(1978\)](#)  $\text{Fe}^{2+}$  joni usvojeni preko korena u ksilemu se oksiduju u  $\text{Fe}^{3+}$  i stvaraju komplekse sa limunskom kiselinom, a zatim u obliku Fe-citrata transportuju u izdanak.

Sadržaj Fe u suvoj materiji biljaka kreće se u širokim granicama, od 50 do 1000 ppm ([Kastori, 1990](#)). Prema [Nagajyoti i dr. \(2010\)](#), normalna koncentracija Fe kod većine biljaka iznosi  $140 \text{ mg kg}^{-1}$ . Kada se radi o zemljištu sa visokim sadržajem Fe u obliku lako rastvornih jedinjenja, biljke mogu da usvoje znatno veće koncentracije ovog metala. Takav je, na primer, slučaj sa biljkama koje rastu na sulfatnim zemljištima pri niskoj pH vrednosti, a koje u svojim tkivima mogu da sadrže oko  $3000 \text{ mg kg}^{-1}$  Fe ([Antonijević i dr., 2012](#)). S druge strane, mlade biljke i mladi biljni organi i tkiva su bogatija Fe od starijih. Distribucija Fe u biljkama je specifična. U nadzemnim organima najviše ga ima u listu, zatim u stablu i najzad u zrnu ([Rutland i Bukovac, 1971](#)).

Koncentracija ispod koje biljke počinju da pokazuju simptome nedostatka Fe iznosi  $50 \text{ mg kg}^{-1}$ . Treba istaći da nije uvek lako razlikovati simptome deficijencije Fe od simptoma deficijencije nekih drugih elemenata, kao što su S, Mn, ili Zn ([Alagić i dr., 2015a,b](#); [Marić i dr., 2013](#)). Kao i kod ostalih esencijalnih elemenata, nedostatak Fe utiče na nekoliko fizioloških procesa i samim tim usporava rast biljaka i smanjuje prinos. Najčešći simptom nedostatka Fe je hloroza mladih listova ([Alagić i dr. 2015a,b](#)). Česta upotreba preparata za zaštitu bilja od bolesti (na bazi Cu) može da izazove deficit Fe, posebno kod vinove loze ([Kastori, 1990](#)).

Zakišeljavanje zemljišta dovodi do mobilizacije Fe u zemljištu i samim time, do njegove veće dostupnosti biljkama, ali može da dovede i do povećanja Fe što se različito ispoljava kod biljaka. Dalje, oksido-redukциони procesi u zemljištu mogu da utiču na njegovu dostupnost ([Fageria i dr., 1990](#)). Takođe, metabolička aktivnost biljke odgovorna je za usvajanje Fe, pri čemu je utvrđeno da je ovo usvajanje pre svega kontrolisano lučenjem različitog sadržaja mugineinske kiseline ([Palmer i Guerinot, 2009](#)). U slučaju povećanja Fe inhibiran je porast svih vegetativnih organa. Na stabljici pirinča se mogu uočiti znaci akutnog povećanja Fe kada je njegov sadržaj u listovima izuzetno visok i kreće se od  $300$  do  $1000 \text{ mg kg}^{-1}$  Fe sm. Pri ekstremno visokim koncentracijama Fe prvo se javlja defolijacija, a zatim i uginuće ([Sahrawat, 2005](#)).

Poznato je da biljke mogu da tolerišu povećane količine Fe u svojim tkivima ako imaju visok sadržaj Ca i  $\text{SiO}_2$ . Sadržaj Fe u krmnom bilju koje je bilo eksperimentalno



uzgajano pored starog flotacijskog jalovišta, bliže RTB Bor, kretao se u opsegu od 3589,6 mg kg<sup>-1</sup> u običnom ljuju (*Lolium perenne*) do 9975,6 mg kg<sup>-1</sup> u crvenoj detelini (*Trifolium pratense*) (Marić i dr., 2013).

Toksičnost biljaka Fe nije tako česta pojava kao što je to njegov nedostatak. U odnosu na nedostatak Fe, simptomi toksičnosti se prvo pojavljuju na starom listu. Takođe, simptomi povećanog sadržaja Fe nisu tako specifični i obično su drugačiji kod različitih biljnih vrsta, kao i njihovih faza rasta. Simptomi poput oštećenog lista, ili nekrotične mrlje na listovima ukazuju na akumulaciju Fe iznad 1000 mg kg<sup>-1</sup> (3-6 puta veći sadržaj Fe od koncentracija u zdravim listovima), pa se ova koncentracija može smatrati kritičnom granicom toksičnosti za većinu biljaka (Kabata Pendias, 2011).

## 2.4.6. Uticaj teških metala na kupinu, vinovu lozu, breskvu i jabuku

### 2.4.6.1. Kupina

Podrod *Eubatus* obuhvata oko 400 vrsta i više hiljada raznih formi koje su rasprostranjene gotovo na svim kontinentima. Neke vrste podroda *Eubatus Focke* su: *Rubus caesius L.* (Evropska plava kupina), *Rubus fruticosus* (Evropska crna (obična) kupina), *Rubus ulmifolius Schott* (Mediterranska maljava kupina) i *Rubus amabilis* (Himalajska kupina) (Blagojević, 2012).

U Evropi i Zapadnoj Aziji nalaze se brojne prirodne populacije kupina (*Rubus fruticosus L.*), dok je na Balkanu rasprostranjena u Srbiji, Bugarskoj i Rumuniji. Srbija poseduje oko 69% od ukupnog zasada kupina u Evropi i to posle USA, Meksika i Kine, i nalazi se na četvrtom mestu u svetu po proizvodnji kupina (Ivanovic i dr., 2014). *Rubus fruticosus L.* se lako i brzo razmnožava i otkrivena je u Americi, Australiji i Africi (Clark i dr., 2013). Kupina je bujna žbunasta polu-zimzelena biljka iz čijeg višegodišnjeg korenovog sistema rastu bodljikavi jednogodišnji i dvogodišnji izdanci (Harmer i dr., 2010). Divlje vrste kupina (samonikle) međusobno se razlikuju po biološkim karakteristikama, a mnoge nisu još dovoljno izučene. Uspevaju u hladnim i toplim područjima, a neke vrste čak i u tropskim. U našoj zemlji divlja kupina se može naći na zapuštenim površinama, zagađenom zemljištu i krajevima šuma koje je zahvatio



požar. Korenov sistem kupine prodire u zemlju mnogo dublje (jedan i više metara) zbog čega se odlikuje i većom otpornošću na sušu (Blagojević, 2012). Dobro je poznato da kupina igra glavnu ulogu u prirodnom rastu i razvoju šumskog ekosistema (na primer breza i vrba) (Harmer i dr., 2010). Divlja kupina poseduje relativno visoku otpornost na zagađenja i u više radova je prikazan uspešan rast i razvoj ovih biljnih vrsta na zagađenom zemljištu (Baroni i dr., 2004; Yoon i dr., 2006; Weeks i dr., 2006; Marques i dr., 2009b; Massa i dr., 2010; Moreira i dr., 2011). Takođe, u mnogim radovima kupina je predstavljena kao bioindikator: izduvnih gasova iz motornih vozila (Weeks i dr., 2006), povećanih koncentracija Pb u zemljištu (Murphy i dr., 2000), zagađenosti urbanih površina (Yoon i dr., 2006), zagađenja napuštenih rudničkih oblasti i flotacijskih jalovišta (Baroni i dr., 2004; Reglero i dr., 2008; Antonijević i dr., 2012) i uopšte industrijskog zagađenja (Marques i dr., 2009b; Massa i dr., 2010; tabela 3). Takođe, za *Rubus fruticosus L.* je utvrđeno da uspešno raste, razvija se i donosi plodove u neposrednoj blizini starog flotacijskog jalovišta (Antonijević i dr., 2012) kao i na drugim jako zagađenim lokacijama u Boru i okolini.

U daljem tekstu kratko su predstavljena ispitivanja vrste *Rubus ulmifolius Schott*, koja je rasprostranjena na mnogim područjima i dosta ispitivana.

Istraživanja u svetu pokazuju da, bez obzira na postojeće zagađenje, različite sorte kupina, kao pomenuta *Rubus ulmifolius Schott*, zauzimaju veći deo kontaminiranog područja u periodu od više godina (Marques i dr., 2009b; Freitas i dr., 2004). Marques i dr. (2009b) su vršili uzorkovanje zemljišta i kupine u zagađenom području Esteiro de Estarreja u Portugaliji. Ovi autori su odredili visok sadržaj As, Pb i Ni (3700, 1400 i 96 mg kg<sup>-1</sup>), u odnosu na normalne vrednosti (tabela 3) u površinskom sloju zemljišta (0-20 cm). Pored ovog odredili su i sadržaj dostupnih koncentracija ovih metala (sa EDTA) u zemljištu, kako bi utvrdili uticaj parametara zemljišta na akumulaciju teških metala od strane kupine. Međutim, korelacije između dostupnih koncentracija ovih metala u zemljištu i koncentracija u različitim organima kupine nisu pružile očekivane rezultate. U stvari, kada su uradili korelaciju između koncentracija ukupnih i dostupnih metala u zemljištu i koncentracija u kupini, utvrdili su značajnije korelacije samo između koncentracija u korenu i ukupnih koncentracija As i Pb u zemljištu. Takođe, na osnovu smanjenih vrednosti translokacionog faktora za As i Pb utvrdili su manju translokaciju ovih elemenata u nadzemni deo. Ovakav način akumulacije ukazuje na strategiju

ekskluzije ove vrste kupine. Teški metali se u korenu *Rubus ulmifolius Schott* intenzivnije akumuliraju nego u nadzemnim organima. Moć korena da akumulira As, Pb i Ni mogla bi da bude jedan vid zaštite nadzemnog dela kupine od povećanih koncentracija iz spoljne sredine. Za ovu vrstu kupine autori nisu utvrdili da se radi o hiperakumulatoru As, Pb i Ni. Međutim, na osnovu visokih vrednosti biokoncentracionog faktora<sup>15</sup> (BCF > 1, koncentracija u korenu/zemljištu) ukazali su na moguću primenu u fitostabilizaciji zagađenog zemljišta.

---

<sup>15</sup> BCF - Bioconcentration factor (eng.)

**Tabela 3.** Literaturni podaci o sadržaju teških metala (mg kg<sup>-1</sup> sm) u različitim organima kupine

Voćna vrsta	Cu	Zn	Pb	As	Cd	Ni	Fe	Organi kupine	Izvor teških metala	Reference
Kupina ( <i>Rubus</i> <i>sp.</i> )	9,2	82,5	4,59	2,47	0,85	10,1	2199	koren	Rudnik kvarca, Slovačka	Kubova i dr., 2008 <i>Rubus fruticosus</i>
	8,1	77,5	<2,5	3,74	0,4	7,05	977	list		Kubova i dr., 2008 <i>Rubus fruticosus</i>
	11,4-13,8	37,2-63,7	0,5-1,0	0,3-1,5	0-0,1	5,5-6,4	363,8-422,8	nadzemni deo	Hemijska industrija, Italija	Massa i dr., 2010 <i>Rubus ulmifolius</i>
	24,3-28,3	38,3-54,3	3,9	0,5-2,2	0,2	22,5-25,6	1826-2537	koren		Massa i dr., 2010 <i>Rubus ulmifolius</i>
	5,93	21,4	0,38	0,14	-	2,35	152,4	plod	Atmosferska depozicija, Tibet, Kina	Caidan i dr., 2013 <i>Rubus amabilis</i>
	8,02	21,7	0,40	0,05	-	0,6	140,8	stablo		Caidan i dr., 2013 <i>Rubus amabilis</i>
	7,18	30,13	3,2	0,03	-	2,12	494,2	list		Caidan i dr., 2013 <i>Rubus amabilis</i>
	10,08	26,52	0,71	0,4	-	3,05	691	koren		Caidan i dr., 2013 <i>Rubus amabilis</i>
	0,94	2,5	0,013	0,0035	0,004	0,087	-	plod	Saobraćaj, Velika Britanija	Weeks i dr., 2006 blackberry
	-	-	248-1178	277-1721	-	48-151	-	koren	Industrija, Portugal	Marques i dr., 2009b <i>Rubus ulmifolius</i>
	-	-	35-133	30-110	-	-	-	stablo		Marques i dr., 2009b <i>Rubus ulmifolius</i>
	-	-	25-149	60-265	-	-	-	list		Marques i dr., 2009b <i>Rubus ulmifolius</i>
	47	340	825	-	-	-	-	koren	Industrijska aktivnost, urbana oblast Florida	Yoon i dr., 2006 <i>Rubus fruticosus</i>
	265	400	22	-	-	-	-	nadzemni deo		Yoon i dr., 2006 <i>Rubus fruticosus</i>
14,6	25,4	10	0,054	0,006	-	-	list	Stari rudarsko metalurški kompleks, Španija	Reglero i dr., 2008 <i>Rubus ulmifolius</i>	

Jedno od prirodnih staništa *Rubus ulmifolius* je i Almaden distrikt u Španiji. [Molina i dr. \(2006\)](#) su na ispitivanom zemljištu utvrdili veću akumulaciju Hg u korenu (72,9 mg kg<sup>-1</sup>) nego u listu (51,2 mg kg<sup>-1</sup>) ispitivane vrste.

[Baroni i dr. \(2004\)](#) su ispitali veliki broj različitih vrsta biljaka kako bi utvrdili uticaj As na vegetaciju koja raste na praistorijskom rudniku u Italiji. Od ispitanih biljaka, *Rubus ulmifolius Schott* se pokazala kao biljka koja je akumulirala vrlo male koncentracije As (0,86 mg kg<sup>-1</sup>) u nadzemnom delu.

Divlja kupina je vrsta biljke koja se prirodno širi i raste na zagađenim područjima i vrlo lako se adaptira u preovlađujućim klimatskim uslovima ([Wang i dr., 2008](#), [Weeks i dr., 2006](#), [Reglero i dr., 2008](#); [Antonijević i dr., 2012](#)). To su utvrdili i [Massa i dr. \(2010\)](#) ispitivanjem zemljišta i autohtonih biljnih vrsta među kojima se nalazila i *Rubus ulmifolius*. Glavni izvor zagađenja zemljišta u dužem vremenskom period bila je hemijska industrija Italije. Oni su zaključili da se akumulacija teških metala odigrava mnogo češće u korenu nego u nadzemnom delu kupine. Ova činjenica je otkrivena i kod drugih vrsta kupine ([Freitas i dr., 2004](#); [Tamas i Kovacs, 2005](#); [Caidan i dr., 2013](#)).

Relativno niske koncentracije Pb su utvrđene u *Rubus sp.* koja raste na zagađenom zemljištu, na primer 0,897 mg kg<sup>-1</sup> u plodu koje je ispitivao [Saha i dr. \(2013\)](#) i 10 mg kg<sup>-1</sup> u listu koje su odredili [Reglero i dr. \(2008\)](#). Takođe, kupina se pokazala kao biljna vrsta koja akumulira vrlo niske koncentracije As u nadzemnim organima ([Baroni i dr., 2004](#); [Massa i dr., 2010](#)). Značajnije korelacije između Pb i As u *Rubus ulmifolius* mogu ukazati na atmosfersku depoziciju, pošto su usvajanje i translokacija ovih elemenata kontrolisane drugačijim mehanizmima unutar kupine ([Reglero i dr., 2008](#)).

Ipak, veoma mali broj radova prikazuje i ispituje akumulaciju metala od strane *Rubus fruticosus L.* sorte.

*Rubus fruticosus L.* se reprodukuje i razvija i na urbanom zemljištu Floride ([Yoon i dr., 2006](#)). Za ovu vrstu kupine su utvrdili da akumulira određene elemente u korenu, listu ili stablu i to u zavisnosti od uslova životne sredine u kojoj raste i njene sposobnosti da razvije mehanizam za tolerisanje teških metala. Na osnovu korelacija, urađenih između elemenata u zemljištu, su zaključili da zemljišta koja sadrže visoke koncentracije Pb sadrže i visoke koncentracije Zn i Cu, što ukazuje na isti izvor zagađenja (tabela 3). Takođe, smanjene translokacije Pb iz korena u stablo su primećene na osnovu značajnijih koncentracija Pb (825 mg kg<sup>-1</sup>) u korenu *Rubus fruticosus L.* u

odnosu na sadržaj u nadzemnom delu ( $22 \text{ mg kg}^{-1}$ ). S druge strane, mikronutrijenti Cu i Zn su raspodeljeni u svim organima kupine, s tim što je koncentracija Cu na jednom uzorkovanom mestu bila povećana u nadzemnom delu u odnosu na koren. Na osnovu dobijenih vrednosti pokazana je dobra akumulacija Cu u korenu preko koeficijenta BCF koji iznosi 1,6 i pojačana translokacija Cu u nadzemni deo *Rubus fruticosus* preko Tf koji iznosi 5,6, čime je ukazano na mogućnost primene ove vrste kupine u fitoremedijaciji.

Studija, koju su uradili [Kubova i dr. \(2008\)](#), je pokazala da Cu, Pb, Cd, Zn i Ni ne ulaze samo preko korena u *Rubus fruticosus*, već i preko nadzemnih organa putem atmosferske depozicije. Apsorpcija navedenih elemenata preko lista se odvija u dve faze: kutikularne penetracije i transporta jona kroz plazma membranu. Ovi autori su pored drugih vrsta biljaka proučavali i biodostupnost i bioakumulaciju teških metala u kupini koja je rasprostranjena na sulfatnom zemljištu. Sadržaj elemenata u frakcijama zemljišta i organima kupine je određen različitim metodama atomske apsorpcione spektrofotometrije (F AAS, GF AAS i HG AAS)<sup>16</sup>. Primećeno je da povećane koncentracije Cu, Pb, Cd, Zn i Ni utiču na rast korena i pigmentaciju. Rezultati su pokazali da Mn, Cd i Zn mogu biti biodostupniji za kupinu u odnosu na As, Pb i Fe (tabela 3). Na osnovu ekstrakcionih prinosa (sekvencionalna ekstrakciona metoda - Community Bureau of Reference - BCR) i BCF-a ukazano je na značajniju mobilnost Cd i Cu u ispitivanom zemljištu u odnosu na druge ispitivane metale. Najveća akumulacija metala zabeležena je u korenu i listu kupine, a zatim u stablu.

U većini slučajeva atmosfera je glavni izvor Pb u kupini. [Wieczorek i dr. \(2010\)](#) su ispitivali dugogodišnje zagađivanje pesticidima na poljoprivrednim površinama u Poljskoj. Naime, oni su utvrdili da gajena kupina sadrži veće koncentracije teških metala u odnosu na kupinu koja je ubrana u prirodi.

Divlja kupina može poslužiti kao indikator urbanog zagađenja (od saobraćaja). [Weeks i dr. \(2006\)](#) su uzorkovali kupinu na urbanim i ruralnim mestima i mestima pokraj saobraćajnica u Velikoj Britaniji. Neki uzorci kupine su sadržali relativno visoke koncentracije Pt, Sn, Cr, As i Ti. Osim toga, uočene su devet puta veće prosečne koncentracije Pb ( $<1 \text{ mg kg}^{-1}$ ) u uzorcima sakupljenim pored puta i urbanim mestima, u poređenju sa prosečnim koncentracijama Pb na ruralnim mestima. Na osnovu ovih

<sup>16</sup> F AAS - Flame atomic absorption spectrometry; GF AAS - Graphite furnace atomic absorption spectrometry; HG AAS - Hydride generation atomic absorption spectrometry

činjenica autori su zaključili da je doprinos saobraćaja u povećanju koncentracije Pb u kupini značajan.

Rezultati [Murphy i dr. \(2011\)](#) su ukazali na mogućnost primene lista *Rubus fruticosus* u biomonitoringu putem ispitivanja mobilnosti i biodostupnosti Pb, Cu i Zn. Na osnovu visokih korelacionih koeficijenata autori su zaključili da se sa povećanjem koncentracija Pb, Zn i Cu u zemljištu, povećavaju njihove koncentracije u listu. Slabe korelacije između stabla i zemljišta objasnili su mehanizmom kompartmentalizacije Pb, Zn i Cu u stablu kao odbrambeni mehanizam kupine od visokih koncentracija ovih metala.

#### 2.4.6.2. Vinova loza

Vinova loza (*Vitis vinifera L.*) je najrasprostranjenija voćka na svetu. Manji deo grožđa se troši u svežem stanju, a veći deo služi kao sirovina za proizvodnju vina, grožđanog soka, suvog grožđa, grožđanog meda i drugih prehrambenih proizvoda ([Zhu i dr, 2012](#), [Mitić i dr., 2012](#)). Pretpostavlja se da se na celoj teritoriji Republike Srbije pod vinovom lozom nalazi oko 25000 ha. Najstarije autentične sorte grožđa su: Prokupac i Tamjanika ([Ivanišević i dr., 2012](#)).

Ipak, veoma mali broj radova ispituje usvajanje i akumulaciju metala od strane vinove loze pod uticajem antropogenih faktora. [Juang i dr. \(2012\)](#) su primenili hidroponički sistem<sup>17</sup> kako bi utvrdili i predvideli uticaj povećanja koncentracije Cu u zemljištu na kome se gaji vinova loza. Poznato je da povećane koncentracije Cu utiču ne samo na akumulaciju i translokaciju Cu u biljnim organima vinove loze, već i na inhibiciju rasta korena. Primećen je smanjen porast korena kada je koncentracija Cu u eksperimentalnom rastvoru bila iznad najveće koncentracije CuSO<sub>4</sub> (50 μmol dm<sup>-3</sup>) primenjene u datom eksperimentu. Vrednosti BCF-a izračunate na osnovu dobijenih rezultata su iznad 1000. Visoke vrednosti BCF su objasnili adsorpcijom Cu kroz apoplast korena, a ne pravim usvajanjem. Dodatno, translokacioni faktori su manji od jedinice, što su objasnili apsorpcijom Cu uglavnom u korenu vinove loze. Određivanje distribucije metala u biljci preko faktora je važno sa aspekta ponašanja biljke pod

<sup>17</sup> Sistem gajenje biljaka u saksijama bez zemljišta.

stresom usled visokih koncentracija metala. Ponašanje viših biljaka u ovakvim uslovima može biti izraženo preko dva mehanizma: ekskluzije i sekvestracije. Za razliku od nadzemnog dela vinove loze (stablo – 5-540 mg kg<sup>-1</sup> Cu; list – 7-46 mg kg<sup>-1</sup> Cu), koren je akumulirao najveće koncentracije Cu (25-12000 mg kg<sup>-1</sup>), u zavisnosti od koncentracija rastvora kojima je vinova loza bila izložena. Ovakvi rezultati su ukazali na to da vinova loza upotrebljava ekskluzivnu strategiju kako bi izbegla koncentrisanje Cu u nadzemnim organima prilikom izlaganja vinove loze visokim koncentracijama Cu.

Određeni katjoni, kao što su Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> i H<sup>+</sup>, mogu da umanje uticaj teških metala na biljne vrste u zoni rizosfere. Iz toga razloga [Juang i dr. \(2014\)](#) su ispitali uticaj Mg na fitotoksičnost Cu u vinovoj lozi, u određenim hidroponičkim sistemima. Hidroponički sistem, kao i u prethodnom radu, se sastoji od izdanaka vinove loze uronjenih u rastvore različitih koncentracija CuSO<sub>4</sub> (1 – 50 μmol dm<sup>-3</sup>) sa dodatkom rastvora različitih koncentracija Mg<sup>2+</sup> (0,2 - 4 mmol dm<sup>-3</sup>). Eksperimenti izvedeni u hidroponičkom sistemu ukazuju na osetljivost korena vinove loze na povećane koncentracije Cu. Pored kontrolnih eksperimenata, urađeni su i eksperimenti sa dodatkom rastvora različitih koncentracija Mg<sup>2+</sup> u eksperimentalnom rastvoru. Utvrđeno je da najveće koncentracije Mg<sup>2+</sup> utiču na smanjenje koncentracije Cu u korenu vinove loze, čime se smanjuje toksični efekat Cu na vinovu lozu. Povećana koncentracija Cu u stablu i listu, kao rezultat povećanja koncentracija Cu i Mg u eksperimentalnom rastvoru, je objašnjena kompeticijom između ova dva elementa na mestima jonske izmene u apoplastu korena vinove loze, kada Cu kroz Kasparijev prostor odlazi u ksilem. Međutim, akumulacija Cu u organima vinove loze opada u sledećem nizu: koren > stablo > list, zbog prisustva Mg. Ovo je potvrđeno mikroskopskim promenama na tkivu korena usled povećanih koncentracija Cu ukazujući na povećanje broja vakuola u ćelijama gde se skladišti Cu.

**Tabela 4.** Literaturni podaci o sadržaju teških metala ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) u različitim organima vinove loze

Voćna vrsta	Cu	Zn	Pb	As	Cd	Ni	Fe	Organi vinove loze	Izvor teških metala	Reference
Vinova Loza ( <i>Vitis vinifera</i> )	9,91	28	0,99	-	-	-	-	list	Voda za navodnjavanje, saobraćaj, pesticidi, Ukrajina	Vystavna i dr., 2014
	1,61	0,8	0,23	-	-	-	-	plod		Vystavna i dr., 2014
	5,67	9,3	0,23	-	0,01	0,37	36,6	šardone(finiji koren)		Vystavna i dr., 2015
	16,0	15,3	0,78	-	0,01	0,45	128	muskat(finiji koren)		
	4,65	9,12	0,23	-	0,01	0,08	33,7	šardone (krupniji koren)		Vystavna i dr., 2015
	3,12	8,69	0,34	-	0,01	0,23	45,8	muskat (krupniji koren)		
	4,87	16,7	0,08	-	0	0,2	15,9	šardone (list)	Antropogeni uticaj, Ukrajina	Vystavna i dr., 2015
	4,56	25,4	0,05	-	0,01	0,2	15,5	muskat (list)		
	1,9	4,15	0,23	-	0,03	0,08	2,91	šardone (stablo)		Vystavna i dr., 2015
	1,79	3,36	0,06	-	0,03	0,14	2,28	muskat (stablo)		
	0,25	0,69	0,07	-	0,02	0,07	2,74	šardone (plod)		Vystavna i dr., 2015
	0,19	0,57	0,26	-	0,01	0,04	2,47	muskat (plod)		
	-	-	2,15	-	-	3,52	-	koren		Todić i dr., 2006
	-	-	2,40	-	-	3,40	-	stablo	Termoelektrana, Srbija	Todić i dr., 2006
	-	-	1,81	-	-	2,16	-	plod		Todić i dr., 2006
	-	-	2,65	-	-	11,82	-	list		Todić i dr., 2006
	6,7	29,3	0,8					list	Urbani otpad, saobraćaj i veštačko đubrivo, Francuska	Chopin i dr., 2008
	4,5	10,0	0,4					plod		Chopin i dr., 2008
	54	120	4,0					koren		Chopin i dr., 2008
	16,8	7,3	nd			3,7	118,3	plod Kaberne		Zhu i dr., 2012
	19,8	10,4	0,7			4,7	121	plod Merlot	Industrijski otpad i otpadne vode, Kina	Zhu i dr., 2012
	7,87	13,4	0,9			7,2	142	plod Muskat		Zhu i dr., 2012
	13,2	5,9	1,6			4,9	172	plod Red globe		Zhu i dr., 2012
	4,8		0,35		0,04			plod	Pesticidi i veštačka đubriva, Kina	Fang i Zhu, 2014
	6,7		1,95		0,21			stablo		Fang i Zhu, 2014
	89-164	0,5-94				2,7-40	nd	list	Pesticidi, Italija	Cugnetto i dr., 2014
10-113	3,4-20				0,2-0,9	10-36	plod		Cugnetto i dr., 2014	
103,9	2331,9	611,4		45			ksilem	Rudarsko topioničarski kompleks, Italija	Leita i dr., 1997	
12,85	25,2			0,12		192	plod	Pesticidi i veštačka đubriva, Saudijska Arabija	Alshammery i Al-Horayess, 2013	
5,7	47,5					134	plod	Atmosferska depozicija, Turska	Soylak i dr., 2013	
nd	41,4	99,79		12,24	37	114	plod	Životna sredina (razni izvori: voda vazduh zemlja), Indija	Mahdavian i dr., 2008	

nd – nije određeno



Vystavna i dr. (2014) su imali za cilj određivanje teških metala (Cr, Cu, Ni, Pb i Zn) u zemljištu Krimskog vinograda u Ukrajini, kao i organima vinove loze i vinu. Na ispitivanom zemljištu su upotrebljavani pesticidi šest godina. Koeficijent mobilnosti (MR)<sup>18</sup>, definisan kao odnos koncentracija teških metala u zemljištu i listu, je 32 puta veći u odnosu na vrednosti MR za zemljište i plodove, što je pokazano i za bioakumulacioni faktor. Na osnovu izračunatih faktora autori su zaključili da hemijski sastav zemljišta ima veliki uticaj na akumulaciju teških metala u listu vinove loze. Pb se u zemljištu može naći u obliku različitih hemijskih jedinjenja od čega zavisi njegova mobilnost i biodostupnost. Isti autori su utvrdili da je najmanja akumulacija Pb u listu i plodu vinove loze, što je objašnjeno činjenicom da se radi o neesencijalnom elementu i specifičnoj strategiji vinove loze da zadovolji potrebe biljke za hranljivim materijama, i ujedno izbegne toksikaciju. Što se tiče esencijalnih elemenata, povećane koncentracije Cu i Zn u listu su objašnjene ulogom ovih elemenata u fotosintezi (tabela 4).

U drugom radu, Vystavna i dr. (2015) su ispitivali kretanje teških metala (Fe, Mn, Cd, Cu, Ni, Pb i Zn) od zemljišta do korena i njihovu translokaciju u sortama vinove loze Muskata i Šardonea, pri istim eksperimentalnim uslovima. Pored navedenog, ispitivali su i distribuciju teških metala u krupnijim i finijim korenovim žilicama. Vrednosti faktora obogaćenja<sup>19</sup> (odnos koncentracija teških metala u razmatranom i referentnom (kontrolnom) zemljištu,  $EF > 1$ ) za Cu, Zn i Fe, u zemljištu, su povezali sa primenom pesticida, dok je obogaćenje zemljišta Pb ( $EF = 5,4$ ), što je ujedno i najveća vrednost, povezano sa rekom iz koje se zemljište navodnjava. Osim toga, najveće koncentracije Ni, Fe, Pb i Cu su zabeležene u finijem korenju i Zn u listu. Jaka međusobna korelacija esencijalnih teških metala se pokazala između različitih organa vinove loze, što je objašnjeno postojanjem uobičajenih mehanizama usvajanja hranjivih materija kod biljaka. Neesencijalni elementi Pb, Cr i Cd, pasivnim usvajanjem ulaze u biljku i njihov ulazak je kontrolisan odbrambenim mehanizmom vinove loze. Sorta Muskat se pokazala kao intenzivniji akumulator Mn, Fe, Zn, Cu i Pb iz zemljišta u odnosu na Šardone, iako su obe sorte odlični akumulatori ovih elemenata (tabela 4).

Kako bi utvrdili izvor zagađenja i povećanja broja ljudi obolelih od raka, Todić i dr. (2006) su izvršili ispitivanja na području oko termoelektrane „Nikola Tesla“ u Obrenovcu. Ovi autori su utvrdili visoku depoziciju teških metala i toksičnih materija iz

<sup>18</sup> MR – Mobility ratio (eng.)

<sup>19</sup> EF – Enrichment factor (eng.)

vazduha na zemljištu i nadzemnim organima vinove loze (koren, stablo, list i plod, tabela 4). Prema ovim autorima polutanti iz termoelektrane su uzrokovali veće koncentracije Hg, Ni i Pb u zemljištu. Takođe, najveće koncentracije Pb i Ni određene su u nadzemnih organima vinove loze (Todić i dr., 2006).

U radu Chopina i dr. (2008) su određivane ukupne i dostupne koncentracije teških metala (Cu, Pb i Zn) u zemljištu i njihova akumulacija u različitim organima vinove loze. Izvor teških metala na području vinograda Šampanj, u Francuskoj, su urbani otpad, đubrivo i saobraćaj. Rezultati su pokazali da se u vinovoj lozi najviše akumulira Zn a najmanje Pb (tabela 4), što je objašnjeno različitim ponašanjem vinove loze prema esencijalnim i neesencijalnim elementima. Vinova loza je određenom strategijom sprečila toksičan efekat Pb. Sa druge strane, ispitivanja su pokazala da je Pb vezano za redukovanu frakciju (metali okludovani na oksidima Fe/Mn) stabilno, čime su dodatno objasnili umanjenu akumulaciju Pb u vinovoj lozi. Iako su vrednosti TF i BCF ispod 1, oni su utvrdili povišene koncentracije Zn i Cu u nadzemnim organima vinove loze. Preciznije, koren vinove loze može zakiseliti i oksidovati rizosferu unapređujući time mobilnost i usvajanje rastvorljivih kiselih i oksidovanih frakcija teških metala u zemljištu. Dakle, njihovi rezultati su pokazali da kisele i oksidne frakcije zadržavaju značajnije količine Zn i Cu, a što može objasniti njihovu mobilnost. Osim navedenog, napravili su razliku između krupnijih i finijih žilica korena. Krupnije žilice korena predstavljaju organ koji privremeno skladišti hranjive materije. Aktivnije sitnije korenje poseduju veću aktivnu površinu i samim tim bolju asimilaciju, apsorpciju, respiraciju i aktivne enzime. Ovakve razlike u metabolizmu korena dovode do veće akumulacije teških metala u sitnijem korenju. Na osnovu klasifikacije biljaka prema vrednostima TF (Baker, 1981, Kabata-Pendias i Pendias 2001), vinova loza spada u ekskludere, jer translocira veoma male koncentracije teških metala u plod, pa čak i list. Takođe, pojedini autori ukazuju na to da je najbolji pokazatelj biodostupnosti teških metala upravo njihova koncentracija u korenu (Kabata-Pendias i Pendias 2001; Feng i dr., 2005).

Zhu i dr. (2012) su imali za cilj određivanje teških metala u osam različitih sorti vinove loze proizvedenih u Kini, kao i njihov sadržaj u vinima proizvedenim od ispitivanih sorti. Utvrđeno je da su veće koncentracije Fe u samom plodu nego u vinu jedne te iste sorte vinove loze. Međutim, vrednosti Cu su veće u vinu u odnosu na plod

vinove loze (tabela 4). Ovakve varijacije i velike razlike u sadržaju teških metala su primećene u različitim ispitivanim sortama vinove loze. Promenljiv sadržaj teških metala u vinovoj lozi i uopšte samo prisustvo teških metala u hrani, su posledica ljudskih aktivnosti kao što su poljoprivreda, industrija i saobraćaj.

Kretanje teških metala od zemljišta do biljke ima uticaja na kvalitet hrane i ljudskog zdravlja. Iz tog razloga su [Fang i Zhu \(2014\)](#) ispitali izvore i puteve teških metala od zemljišta do voća (grožđe, pomorandže, šljive i kruške) i odredili vezu između zagađenosti zemljišta i primene pesticida u kineskoj provinciji Pujiang. Prema ovim autorima ispitivani uzorci voćaka su sadržali Cu, Pb i Cd, (tabela 4), ali su ove vrednosti bile ispod MDK prema kineskim standardima. Oni su utvrdili da postoji velika razlika u vrednostima teških metala u različitim voćkama i da je to povezano sa primenom pesticida.

Vinova loza reaguje na stres usled povećanih koncentracija teških metala, tako što stvara različite fitohelatine koji teške metale vezuju za sebe ([Spisso i dr., 2014](#)).

[Leita i dr. \(1997\)](#) su ispitali sadržaj Pb, Zn, Cd i Cu u soku ksilema vinove loze. Komparativna analiza vegetacije i zemljišta je urađena na zagađenom području Sardinije u Italiji. Uzorkovanje je urađeno u krugu rudarsko-topioničarskog basena u pravcu dominantnih vetrova, sa akcentom na određivanje načina na koji biljka usvaja teške metale: da li preko korena ili nadzemnog dela odnosno iz zemljišta ili atmosferskom depozicijom. Autori su utvrdili da je vinova loza sposobna da transportuje visoke koncentracije teških metala kroz ksilem (tabela 4), bilo da se radi o esencijalnim ili neesencijalnim elementima.

[Provenzano i dr. \(2010\)](#) su ispitali ukupan sadržaj Cu u grožđu i četiri vrste vina i uporedili sa ukupnim i dostupnim koncentracijama Cu u zemljištu, a sve u cilju određivanja uticaja fungicida na vinovu lozu. Sadržaj Cu u kontrolnom uzorku grožđa je ostao konstantan, dok se u grožđu, koje je tretirano fungicidima, povećala koncentracija Cu. Na osnovu dobijenih rezultata zaključili su da je vinova loza tolerantna na visoke vrednosti Cu, jer je koren dubok i poseduje veći broj ćelijskih mehanizama koji mogu učestvovati u detoksikaciji i toleranciji do odbrane od stresa pod uticajem teških metala.

### 2.4.6.3. Breskva

Breskva (latinski: *Prunus persica* ili *Malum persicum*) je biljka iz porodice ruža (*Rosaceae*) iz potporodice - *Prunoideae*, reda šljiva (*Prunus*) koja rađa istoimene plodove (Ognjanov i dr., 2008; Zhao i dr., 2015). Breskva, jedna od najpopularnijih voćnih vrsta u svetu, je znatno zastupljena u Evropi, Severnoj i Južnoj Americi, Australiji, Africi i Aziji, a gaji se u područjima sa umereno kontinentalnom klimom. Breskva vodi poreklo iz Kine, iako njeno naučno ime, *Prunus persica*, može da navede na zaključak da potiče iz Persije (Iran). Ona jeste u Evropu stigla iz Persije, ali se za nju znalo, i gajena je u Kini mnogo pre nego što je uopšte došla u Evropu. U pogledu proizvodnje breskve u Srbiji, po broju stabala, breskva je na petom mestu, sa 4,27% ukupne površine pod ovom voćnom vrstom, iza šljive, jabuke, kruške i višnje (Bulatović- Danilović, 2007, Zhao i dr., 2015).

Postoji preko 2000 vrsta breskvi nastalih ukrštanjem. Breskva je obično okruglastog oblika, obrasla dlačicama, crvenkastožute boje. Sve vrste sadrže dosta vode (80 do 90%) i mnogo korisnih supstanci, a niskokalorične su. Sve sorte breskvi se dele na one žutog i belog mesa a prema odvajanju mesa od koštica na kalanke kod kojih se meso lako odvaja od koštice i durancije gde se meso ne odvaja od koštice (Vrbanac i dr., 2007).

Breskva je listopadno drvo, koje naraste od 5-10 m. Listovi su joj šiljati, dugi od 7-15 cm i 2-3 cm široki (Ognjanov i dr., 2008). Stabla breskve ne podnose velike hladnoće, pa se ne mogu uspešno uzgajati tamo gde se temperature spuštaju na -23°C. Sa druge strane, ne rastu ni tamo gde su zime suviše blage, jer većina sorti zahteva zimsku pauzu, da bi nakon toga u proleće ponovo potekli sokovi. Breskvama odgovaraju različiti tipovi zemljišta, ali najbolje rastu na dobro isušanim peščanim ili šljunčanim ilovinama. Na većini tipova zemljišta breskve dobro reaguju na dodatno đubrenje azotnim đubrivima, koja im pospešuju rast. Koren breskve je mesnat, žut sa cimetastom ili ljubičastom nijansom, razgranat i žiličast. Raste pretežno u površinskim slojevima zemlje na dubini 20 – 60 cm, što zavisi od sastava zemljišta. Ima jaku apsorpcionu moć. Breskve su osetljive na prisustvo soli u zemljištu. (Ognjanov i dr., 2008).

Glavni izvor podloge za breskvu su sejanci breskve. Koristi se seme divljih vrsta breskve, seme poznatih sorti koje se mogu naći na tržištu, ili seme izvedeno kroz razne oplemenjivačke programe (Bulatović- Danilović, 2007). Breskve na krečnom zemljištu pate od hloroze u reonima sa visokom temperaturom i za vreme duže suše. Breskve bolje podnose krečna zemljišta, kada rastu kalemljene na podlozi od gorkog badema. Breskve imaju veliku potrebu za N, P, K, Mg i drugim elementima (Ognjanov i dr., 2008).

Najčešće korišćena divlja sorta breskve u Srbiji je „Vinogradarska breskva“ (*Prunus persica L. Batech*), sorta sa belim mesom. Njene dobre osobine su kompatibilnost sa velikim brojem sorti i tolerantnost prema vlažnim i težim zemljištima. Međutim, daje slabije rezultate na alkalnim zemljištima na kojima je glavni problem pojava hloroze indukovane visokim sadržajem Fe (Bulatović- Danilović, 2007).

Istraživanje koje su uradili Alshammary i Al-Horayess 2013 je pokazalo da plodovi svežih breskvi, koji se uzgajaju na poljoprivrednom zemljištu kompanija iz Saudijske Arabije, mogu narušiti zdravlje ljudi, jer su koncentracije Cu, Fe, Cd bile iznad dozvoljenih vrednosti prema Organizaciji za poljoprivredu i hranu (FAO)<sup>20</sup> i Svetskoj zdravstvenoj organizaciji (WHO)<sup>21</sup>. Autori su zaključili da je povećanje sadržaja pomenutih elemenata zabeleženo usled prekomerne upotrebe različitih vrsta đubriva (veštačka, stajska i fosfatna) i pesticida, koji se dodaju u zemljište, sve u cilju proizvodnje kvalitetnijeg voća prema zahtevima tržišta.

Utvrđivanje sadržaja teških metala u listu nije dovoljno u slučaju procene opasnosti od njihovog ulaska u lanac ishrane i štetnosti po zdravlje ljudi i životinja. Zato prema Basar i Aydinalp (2005) usvajanje i akumulaciju teških metala treba proceniti analizom lista i ploda bilo koje vrste voća. Do ovog zaključka su došli procenjivanjem zagađenosti zemljišta teškim metalima u voćnjaku na kome se gaje breskve koje su od velikog ekonomskog značaja za Tursku. Voćnjak je navodnjavan iz reke Nilufer koja je zagađivana godinama zbog ubrzane industrijalizacije i urbanizacije Bursa regije. Ovakvo zagađenje je doprinelo povećanim koncentracijama teških metala u površinskom zemljištu (0-30 cm) u odnosu na dublje slojeve zemljišta (30-60 cm). Najinteresantnija zapažanja na ovom zemljištu su: smanjenje ekstrahovanih koncentracija Ni usled visokih pH vrednosti i sadržaja CaCO<sub>3</sub>; značajnije visoke korelacije između ukupnog

<sup>20</sup> FAO - Food and Agriculture Organization (eng.)

<sup>21</sup> WHO - World Health Organization (eng.)

sadržaja Fe, Zn i Cu i ekstrahovanih frakcija; elektrolitička provodljivost u površinskom sloju zemljišta, na kome raste breskva, od 755 do 926  $\mu\text{S cm}^{-1}$ . Što se tiče same breskve, u listu su zabeležili toksične koncentracije Cu. Pored toga, visoka akumulacija Ni i Pb u plodu breskve je štetna po ljudsko zdravlje, jer su se najveće koncentracije ovih elemenata akumulirale baš u jestivom delu breskve (tabela 5).

Povećana dostupnost nutrijenata u zemljištu preko organske materije primenom organskog đubreta (komposta) je glavni razlog njegovog pozitivnog uticaja na rast drveća breskvi. Pored toga i drugi faktori utiču na rast biljaka: poroznost zemljišta i aktivnost mikroorganizama. [Baldi i dr. \(2014\)](#) su ispitali efikasnost kontinualne primene komposta na proizvodnju nektarina (*Prunus persica* Batsch., breskva kalemljena na vinogradsku breskvu) kao i uticaj komposta na akumulaciju nutrijenata od strane bresaka koje rastu na farmama pored Ravene u Italiji. Ovi autori su utvrdili nisku koncentraciju N, K i Zn u listu i plodu u jesen u odnosu na povećane koncentracije određene u leto, i veće koncentracije P, Ca, Mg, Fe i Mn na jesen. Samo su koncentracije Cu ostale konstantne za posmatrani vremenski period. Bez obzira na to što su zabeležene visoke koncentracije makro i mikro elemenata u zemljištu i kompostu, autori su zaključili da se radi o visoko kvalitetnom i efikasnom kompostu koji može da se koristi na duže staze, i to bez rizika po ljudsko zdravlje.

Koren breskve akumulira visoke koncentracije mikroelemenata u odnosu na koru breskve, ali su najveće koncentracije Cu i Zn zabeležene u cvetu breskve. Autori [El-Jendoubi i dr. \(2013\)](#) su pokazali na koji način (orezivanje, zrenje ploda, sakupljanje ploda i opadanje lista) i u kojoj meri drvo breskve gubi makro (N, P, K, Ca i Mg) i mikro elemente (Fe, Mn, Cu i Zn). Ovim autorima je bilo komplikovano da objasne gubitak Cu, zbog prisustva pesticida i đubriva koji su jedan od glavnih izvora Cu. Međutim, rezultati su pokazali da je zimsko orezivanje breskve način na koji dolazi do gubitka ovog elementa. Takođe autori su pokazali na lokalizaciju Cu u specifičnim organima lista, ukazujući time na velike količine Cu koje su akumulirane (stornirane) u breskvi (tabela 5). Ovakva razmatranja mogu doprineti razumevanju homeostatskih mehanizama u biljci.

**Tabela 5.** Literaturni podaci o sadržaju teških metala ( $\text{mg kg}^{-1}$  sm) u različitim organima breskve

Voćna vrsta	Cu	Zn	Pb	As	Cd	Ni	Fe	Organi breskve	Izvor teških metala	Reference
<b>Breskva</b> ( <i>Prunus persica</i> )	17,4-22,54	11,08-14,62	-	-	0,025-0,18	-	146-209	plod	Pesticidi i veštačka đubriva, Saudijska Arabija	Alshammmary i Al-Horayess, 2013
	11	9	0,6	-	-	2,0	44	plod	Industrija i urbanizacija, Turska	Basar i Aydinalp, 2005
	18	19	0,4	-	-	2,1	96	list		Basar i Aydinalp, 2005
	806	62,6	-	-	-	-	206	cvet	Pesticidi, Španija	El-Jendoubi i dr., 2013
	9,5	8,1	-	-	-	-	79	plod		El-Jendoubi i dr., 2013
	29,9	24	-	-	-	-	299	list		El-Jendoubi i dr., 2013
	13,5	20,1	-	-	-	-	393,9	koren		El-Jendoubi i dr., 2013
	3,41	16,5	7,01	-	0,15	-	-	plod	Rudnik Mn i jalovište, Kina	Li i Yang, 2008
	7,3	27,8	47	-	2,6	-	-	list		Li i Yang, 2008
	5,1	26,7	41,5	-	2,5	-	-	koren		Li i Yang, 2008
19,4	85,5	5,42	-	nd	0,65	79,5	cvet	Atmosferska depozicija, Srbija	Milošević i dr., 2014	



Glavni trend u rekultivaciji rudničkog zemljišta u Kini je osposobljavanje neplodnog zemljišta primenom određenih vrsta agrokultura. Autori [Li i Yang \(2008\)](#) su ispitali površinsko zemljište (0-20 cm) i dominantne vrste biljaka koji prekrivaju pređašnje jalovište i područje koje se nalazi pored rudnika Mn, Guangxi. Istraživanjem rudarskog područja, pronađeno je više od 50 jestivih biljnih kultura i to kestena, kikirikija, paradajza, pomorandži, breskvi itd. Zabrinutost kineskih naučnika je porasla jer na ovom terenu ne postoje nikakve zaštitne mere pre sadnje breskvi i drugog voća i ne postoje razvijeni sistemi monitoringa teških metala koji na ovaj način mogu da uđu u lanac ishrane. I pored toga što su zabeležili nisku biodostupnost Pb, Zn, Cu i Cd, koncentracije Cd i Pb u plodu breskve prelazile su dozvoljene vrednosti (tabela 5) prema kineskim standardima. Visoka translokacija ispitivanih elemenata u nadzemne organe breskve je potvrđena translokacionim faktorom čije su vrednosti iznad 1. Osim utvrđivanja toksičnosti bresaka koje rastu na visoko zagađenom području, indeks zagađenja ( $P_1$ )<sup>22</sup> i geoakumulacioni indeks ( $I_{geo}$ )<sup>23</sup> su potvrdili veoma visoko zagađenje zemljišta teškim metalima.

[Milošević i dr. \(2014\)](#) su sprovedli istraživanje kojim su ispitali da utvde zdravstvenu ispravnost i kvalitet voća. Odredili su koncentracije Fe, Mn, Zn, Ni, Cd, Pb, Cu i Cr u cvetu jabuke, kajsije i nektarine koje se kultivišu na području Čačka, u Srbiji. Ispitivanje cvetova (floral analysis) može biti dobro za predviđanje nedostatka ili povećanja sadržaja elemenata u tragovima koji su važni za rast i razvoj voćnih vrsta, i za ranu detekciju toksičnih nivoa elemenata (tabela 1 i 2). Hloroza lista je veoma uobičajena pojava kod jabuke i breskve. Optimalne vrednosti Fe u listu breskve se kreću između 60 – 400 mg kg<sup>-1</sup>. Koncentracije Fe u cvetu breskve su bile ispod optimalnih vrednosti. Referentne vrednosti za Cu u listu breskve iznose 5-16 mg kg<sup>-1</sup>, dok optimalne vrednosti za Zn u listu iznose 17 – 30 mg kg<sup>-1</sup>. Koncentracije Cu i Zn u breskvi su bile blago povišene. Normalne vrednosti Pb u biljci variraju od 1 do 13 mg kg<sup>-1</sup>. Koncentracije Pb bile su u okviru normalnih vrednosti za ispitivanu nektarinu (tabela 5).

---

<sup>22</sup>  $P_1$  - Pollution index (eng.) – odnos između koncentracija elemenata u zemljištu ( $C_n$ ) i koncentracija u nezagađenom zemljištu ( $B_n$ ),  $P_1 = \frac{C_n}{B_n}$

<sup>23</sup>  $I_{geo}$  - Index of geoaccumulation (eng.),  $I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1.5B_n}$



Song i dr. (2015) su ispitali fiziološko ponašanje breskvinog izdanka koji je izložen previsokim koncentracijama Zn i sagledali doprinos K kod breskve u veštački kontrolisanim uslovima. Ovi autori su došli do zaključka da je breskva višegodišnja drvenasta biljka koja sadrži više lignina u odnosu na jednogodišnje biljne vrste, što delimično objašnjava poboljšanu toleranciju na teške metale, odnosno dobru toleranciju na povećane koncentracije Zn. Upravo toksikacija biljke Zn značajnije redukuje hlorofil u listu, a to su eksperimentalno dokazali inhibicijom rasta celokupne breskve. Takođe su primetili povećane koncentracije Zn u nadzemnom delu breskve u odnosu na koren, dok je koncentracija K veća u korenu. Ovakve rezultate su pojasnili činjenicom da povećane koncentracije K štite izdanak od daljih oštećenja i povećavaju biomasu i dužinu korena breskve (tabela 5).

Aeracija rizosfere menja sastav nutrijenata u rizosferi mladog breskvinog drveta. Preciznije, aeracija rizosfere može ubrzati dekompoziciju organskih materija u zemljištu. Kod breskvinog drveta brzina disanja korena je velika, a to zahteva visoke količine kiseonika. Međutim, nizak sadržaj kiseonika i visok sadržaj CO<sub>2</sub> u rizosferi, ograničava respiraciju korena i energiju metabolizma, što negativno utiče na rast biljaka (Xiao i dr., 2015).

Francini i Sebastian (2010) su ispitali fiziološko ponašanje breskvi koje su kalemljene na dve obične podloge (badem i šljiva) i koje su bile izložene rastvorima različitih koncentracija Cu. Na osnovu rezultata zaključili su da se mobilnost Cu ograničava preko mehanizma koji štiti ksilem od opterećenja usled povećanih koncentracija metala. Kao posledica toga, javlja se povećana akumulacija Cu u korenu u odnosu na nadzemni deo. Takođe, rezultati su ukazali na antagonizam između Cu i Fe tokom usvajanja ovih elemenata. Do ovog zaključka su došli pošto se dogodilo smanjenje Fe u stablu usled povećanja koncentracija Cu.

#### 2.4.6.4. Jabuka

Jabuka (*Malus domestica* Borkh.) je listopadno drvo koje vodi poreklo iz umereno kontinentalne zone severne hemisfere Evrope, Azije i Severne Amerike. To je

najrasprostranjenija voćka, a prema vremenu sazrevanja ploda razlikujemo rane (letnje), srednje rane (jesenske) i kasne (zimске) jabuke (Lukić, 2012).

Organska proizvodnja kontinentalnog voća u svetu odvija se na preko 250000 ha zemlje. Najveći proizvođači organskog voća su: Italija, Turska, SAD, Francuska, Španija, Poljska i Nemačka. Preko 50% organski proizvedene jabuke potiče iz Italije (Milenković, 2011). Najveći proizvođač jabuka u svetu je Kina sa 48,4 % ukupne svetske proizvodnje (FAOSTAT, 2012, Wang i dr., 2015b).

Osim neospornog značaja u svetu, jabuka, pored šljive, predstavlja jednu od najznačajnijih voćnih vrsta koja se uzgaja na području Srbije. U Srbiji prevladavaju stabla stonih sorti jabuka, među kojima se svojom brojnošću ističu sledeće sorte: džonagold, zlatni delišes, melroze i ajdared. Zbog svojih odličnih nutritivnih svojstava, jabuka se osim u ishrani, u svežem stanju, koristi i u prehrambenoj industriji, za proizvodnju velikog broja prehrambenih proizvoda (sokova, marmelada, džemova, rakije i drugo) (Jeločnik i dr., 2011).

Jabuka je u pogledu karakteristika zemljišta kosmopolita i može uspevati na različitim tipovima zemljišta. Zasadu jabuke donose najviše plodova i najbolje se razvijaju na plodnim, dubokim i lakim zemljištima koja su dobro drenirana i u čiji korenov sistem voda lako prodire. Dakle, jabuka treba da ima dobar vodni, vazdušni i toplotni režim (Obradović i dr., 2013).

**Tabela 6.** Opseg esencijalnih elementa kod lista jabuke (Obradović i dr., 2013)

Element	Deficit	Normalan sadržaj	Visok sadržaj
<b>Makroelementi (%)</b>			
N	<1,60	1,8-2,8	>2,8
P	<0,11	0,15-0,30	>0,3
K	<0,70	1,20-2,0	>2,0
C	<0,31	1,3-3	>3,0
Mg	<0,03	0,2-0,4	>0,4
<b>Mikroelementi (mg kg<sup>-1</sup>)</b>			
Mn	<5	22-140	>140
Fe	<25	40-100	>100
Cu	<4	6-25	>25
B	<11	35-80	>80
Zn	<6	20-200	>200

Intenzivna proizvodnja jabuke podrazumeva upotrebu pesticida i drugih hemikalija. Od gajenih kontinentalnih voćaka, za zaštitu jabuka po pravilu upotrebljava se najviše pesticida po jedinici površine, sa najvećim brojem zaštitnih tretmana. Prekomerna upotreba pesticida i drugih hemikalija tokom vegetacije voćaka mogu usloviti pojavu ostataka istih iznad maksimalno dozvoljenih vrednosti (MRL)<sup>24</sup> koji mogu negativno uticati na ljudsko zdravlje (Obradović i dr., 2013). Iz tih razloga treba uporediti rezultate sadržaja esencijalnih elemenata u uzorcima ispitivanog lista jabuke sa referentnim vrednostima esencijalnih elemenata u listu jabuke koje su utvrđene na osnovu višegodišnjih ispitivanja. U tabeli 6 su prikazane referentne vrednosti za gajenje voća prema propisima države Pensilvanija, SAD (Halbrendt, 2012).

Veći broj autora bavio se utvrđivanjem akumulacije i translokacije teških metala u jabukama i zemljištu na kom ove voćke uspevaju pri čemu je utvrđeno da je poreklo teških metala različito (Dehelean i dr., 2013; Wang i dr, 2015b; Verma i Rana, 2015).

Wang i dr. (2015a) su utvrdili povećane koncentracije Cu i Zn u kori ploda u odnosu na koncentracije ovih elemenata u mesu ploda jabuke. Oni su ovu činjenicu objasnili različitim mehanizmima akumulacije kojima se jabuka brani od uticaja pesticida i atmosferske depozicije. Ispitivanje je izvršeno na području poluostrva Liaodong u Kini, jednog od glavnih regiona u kojima se proizvode jabuke. U cilju sagledavanja mogućih uticaja na zdravlje ljudi određene su koncentracije teških metala (Cu, Zn, Cr i Cd) u zemljištu i plodovima jabuke. Iako su preko različitih koeficijenata (indeks zagađenja, dnevni unos i indeks zdravstvene ispravnosti) utvrdili da su ovi plodovi bezbedni za ishranu, određene koncentracije Cd, Zn i Cr su iznad dozvoljenih vrednosti propisanih kineskim regulativama (tabela 7). Na kraju, autori su došli do zaključka da je postepeno povećanje teških metala u zemljištu, na kome se sadi dugogodišnje drveće kao što je jabuka, očekivano zbog velike primene pesticida i fungicida, pa je iz tog razloga potreban godišnji monitoring posmatranog područja. Salihu i dr. (2014) ispitali su kvalitet voća i povrća sa pijaca Nigerije, među kojima se nalazio i plod jabuke. Ovi autori su uporedili koncentracije teških metala (Fe, Pb, Cr, Mn, Cu i Zn) sa dozvoljenim dnevnim unosom (DI<sup>25</sup>) i utvrdili povećane koncentracije Pb i Cu u plodu jabuke, kao u ostalom voću.

<sup>24</sup> MRL - Maximum Residues Limit (eng.)

<sup>25</sup> DI - Daily intake (eng.)

Tabela 7. Literaturni podaci o sadržaju teških metala (mg kg<sup>-1</sup> sm) u različitim organima jabuke

Voćna vrsta	Cu	Zn	Pb	As	Cd	Ni	Fe	Organi jabuke	Izvor teških metala	Reference
Jabuka ( <i>Malus domestica</i> )	3,7	4,1	-	-	0,002	-	-	plod - meso	Pesticidi i atmosferska depozicija, Kina	Wang i dr., 2015a Wang i dr., 2015a
	2,3	1,4	-	-	0,008	-	-	plod - kora		
	6,64	5,48	7,2	-	-	-	252,2	plod	Pesticidi i atmosferska depozicija, Nigerija	Salihu i dr., 2014
	1,8	7,5	0,7	0,6	0,01	0,3	100 (%)	plod	Rudnik, Turska	Arik i Yaldiz, 2010 Arik i Yaldiz, 2010
	10,6	36	7,4	6,9	0,34	2,3	400 (%)	grana		
	59,1	86,8					206,3	celo drvo	Kontrola nutrijenata, USA	Cheng i Raba, 2009
	6,37	7,58	0,4	0,13	0,03	2,84	-	list	Zagađeno zemljište, Rumunija	Dehelean i dr., 2013
	11,2	32,6	1,5	-	7,4	24,7	533	koren	Rudnik uglja i termoelektrana, Srbija	Ličina i dr., 2013
	2,4	13,7	0,7	-	0,1	2,3	32,3	grana		Ličina i dr., 2013
	7,7	18,8	2,4	-	4,2	6,0	150,5	list		Ličina i dr., 2013
	3,2	3,6	0,01	-	0,1	0,4	9,9	plod		Ličina i dr., 2013
	3,0	35,8	23,5	-	8,4	47,4	121	plod	Životna sredina (razni izvori: voda vazduh zemlja), Indija	Mahdavian i dr., 2008
	2,5	0,7	0,1	-	-	0,1	5,0	plod - meso	Zagađena površina, Turska	Ozcan i dr., 2012 Aj dara
	4,9	3,3	0,2	-	-	0,2	16,3	plod - kora		Ozcan i dr., 2012 Aj dara
	2,6	1,2	0,2	-	-	0,3	3,2	plod - meso		Ozcan i dr., 2012 Fudži
	2,5	1,5	0,2	-	-	0,7	12,5	plod - kora		Ozcan i dr., 2012 Fudži
	3,7	0,5	0,2	-	-	0,3	2,2	plod - meso		Ozcan i dr., 2012 Golden
4,2	1,8	0,4	-	-	0,6	13,3	plod - kora	Ozcan i dr., 2012 Golden		
3,4	4,2	0,14	0,23	0,23	0,2	28,3	plod	Veštačka đubriva i ultrabazične stene, Grčka		Skordas i dr., 2013 Skordas i dr., 2013
3,7-12,1	33,6	0,24-0,69	0,1-1,5	0,01-12,4	2,3-16	110-690	list			

Inhibicija mineralizacije organske materije u zemljištu je povezana sa koncentracijama dostupnih teških metala (Cu, Pb i As) i pH vrednošću zemljišta, i to mnogo više nego sa ukupnim koncentracijama teških metala u zemljištu na kome uspevaju jabuke (Aoyama, 1998). Ovaj autor je ispitivao uticaj dugogodišnje primene pesticida na površinsko zemljište (0-10 cm) najvećeg i najstarijeg voćnjaka jabuka u Japanu. Primenom pesticida značajno povećan sadržaj Cu (70-1010 mg kg<sup>-1</sup>), Pb (66-926 mg kg<sup>-1</sup>) i As (25-153 mg kg<sup>-1</sup>) u zemljištu ima inhibitorsko dejstvo na dekompoziciju organske materije, što dovodi do akumulacije organske materije u zemljištu koje je već zagađeno teškim metalima. Ovakvo stanje zemljišta može se odraziti na voćnjak jabuka i predstavljati problem dug vremenski period.

Ispitivanje izvedeno na uzorcima zemljišta, različitim organima drveća jabuke (list, plod, grana), kao i na drugim vrstama biljaka izvršeno je na području zapadne Turske, na čijem zemljištu je prisutan veliki uticaj rudarskih aktivnosti (Arik i Yaldiz, 2010). Utvrđeno je da grančice hrasta sadrže niske koncentracije teških metala u odnosu na listove i plodove, što je suprotno kod ispitivanih organa jabuke gde su koncentracije teških metala veće u grančicama nego u plodovima. Analize su pokazale da je sadržaj Pb i As u jabuci kritičan i ne može se ignorisati (tabela 7). Takođe, na osnovu dendrograma i faktorske analize zaključeno je da grupa od devet elemenata (Pb, Tl, Cd, Zn, Ag, As, Ba, Hg, Sb) doprinosi velikom zagađenju ispitivanog područja.

Bronkowska i dr. (2008) su ispitivali uticaja smanjenja emisije prašine iz rudnika i topionice Cu Glogova i Legnice u Poljskoj, na zemljište i hranu. Preciznije, ispitivan je sadržaj As, kao jako toksičnog elementa, u različitim ratarskim i povrtarskim kulturama koje su u zoni mogućih emisija prašine iz rudnika i topionice. Pokazalo se da su ukupne koncentracije As (0,014-0,020 mg kg<sup>-1</sup>) u jabuci ispod dozvoljenih koncentracija prema Poljskoj regulativi.

Plod, stablo i list jabuke poseduju različite mehanizme akumulacije sledećih nutrijenata: N, P, K, Ca, Mg, S, Zn, Cu, Mn i Fe. Najbrža akumulacija svih nutrijenata u stablu i listu se događa tokom rasta krošnje drveta jabuke. Ovi organi drveta su i najdinamičniji, pa praćenje akumulacije makro i mikro elemenata tokom rasta jabuke može pomoći u utvrđivanju potreba drveta za nutrijentima, kao i njihovih toksičnih nivoa. Različiti načini razmene nutrijenata između stabla, lista i ploda i njihovo kretanje

u okviru svakog organa, ukazuju na to da je akumulacija nutrijenata vođena potrebom drveta za nutrijentima (Cheng i Raba, 2009).

Gao i dr. (2011) su ispitivali uticaj Cd na organe jabuke u kontrolisanim uslovima (hidroponički sistem). Ovim ispitivanjima su pokazali povećanu akumulaciju Cd u korenu ( $2780 \text{ mg kg}^{-1}$ ), starom ( $339 \text{ mg kg}^{-1}$ ) i mladom listu ( $192 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Utvrđeno je smanjenje koncentracije Fe u listu za 50%, a u korenu povećanje za 190%, u odnosu na kontrolni uzorak, što je dovelo do pojave hloroze lista. Takođe su utvrdili povećanje kiselosti rizosfere tokom tretmana jabuke određenim koncentracijama Cd, tokom koga se javio nedostatak Fe.

Višegodišnje biljke su otpornije na povećane koncentracije Ni u odnosu na povrće, u uslovima visoke zagađenosti zemljišta. Otpornost na Ni je objašnjena različitim mehanizmima prenosa metala unutar višegodišnjih biljaka i velikom razlikom u biomasi između drveća i povrća. Kako bi preciznije objasnili ponašanje različitih voćnih vrsta, među kojima se nalazi i jabuka, na povećane koncentracije Ni i drugih teških metala, Ličina i dr. (2013) su odredili njihov sadržaj na rekultivisanom području Kolubare u Srbiji, pored kojih se nalaze rudnik uglja i termoelektrana. Autori su ukazali na uticaj povećanih koncentracija Ni na pojavu abnormalnih matičnih ćelija kod polena u jabuci, krušci i šljivi, što vodi ka inhibiciji rasta voćki, a samim tim i na njihov prinos. Sve ovo ukazuje na simptome toksikacije Ni. Takođe, su utvrdili da je korenski sistem kod voćki (jabuka, kruška, šljiva) najefikasniji organ prilikom skladištenja Ni, u odnosu na ostale analizirane teške metale (tabela 7).

Stanovnici Indije konzumiraju sveže voće, za koje se pokazalo da ima visoku izloženost teškim metalima. Zasadi analiziranih svežih voćki (pomorandže, mango, banane, limun, kruške, jabuke i grožđe) često rastu u zagađenim i degradiranim uslovima životne sredine Indije. Iz tog razloga, analizirano voće, koje se našlo na Bangalore pijacama, pokazalo je veoma visoke koncentracije teških metala prema indijskoj regulativi, posebno koncentracije Cd, Ni i Pb, koje su bile iznad MDK po svim svetskim standardima (Mahdavian i dr., 2008).

Ozcan i dr. (2012) su odredili sadržaj teških metala u spoljašnjem i unutrašnjem tkivu plodova citrusa i različitih vrsta jabuka. Rezultati su pokazali različitu distribuciju teških metala u analiziranom tkivu. Postoje različiti mehanizmi kod usvajanja teških metala kroz koren i kod prenosa teških metala do jestivih organa. Kako biljka vrši

usvajanje i translokaciju zavisi od fizičko-hemijskih svojstava teških metala, industrijske regije, vrste voća, vrste zemljišta i uslova životne sredine (Angelova i Ivanov, 2009). Ozcan i dr. (2012) su zaključili da su koncentracije teških metala u svim vrstama jabuke veće u kori ploda nego samom mesu ploda i da su koncentracije približne kod svih vrsta jabuka (tabela 7).

Skordas i dr. (2013) su određivali koncentracije teških metala u zemljištu centralne Grčke i plodovima jabuke, i indentifikovali izvore zagađenja. Autori su ukazali na veliku primenu veštačkih đubriva. Među 25 ispitanih elemenata, zabeležene su veoma visoke koncentracije teških metala u zemljištu: Fe 46.486; Ni 165,3; As 17,1; Mn 1386 i Pb 15,2 ( $\text{mg kg}^{-1}$ ). Visoke koncentracije Fe, Mg, Cr, Ni i Co, u poređenju sa drugim literaturnim podacima, su objasnili prisustvom ultrabazičnih stena na tom području. S druge strane, visoke koncentracije P, As, Cd, Cu su objasnili intenzivnom upotrebom đubriva, pesticida, fungicida i insekticida. Između ostalog utvrdili su povećane vrednosti teških metala u jabuci u odnosu na druge regione (tabela 7).

## 2.5. Literatura:

- Alagić SČ, Šerbula SS, Tošić SB, Pavlović AN, Petrović JV, Bioaccumulation of Arsenic and Cadmium in Birch and Lime from the Bor Region. *Arch Environ Contam Toxicol*, 65 (2013) 671-682.
- Alagić S.Č., Nujkić M.M., Dimitrijević M.D., Strategije biljaka u borbi protiv fitotoksičnih koncentracija metala kao ključni preduslov uspešne fitoremedijacije: Ekskluderi i hiperakumulatori, deo II Zaštita materijala 55 (2014) broj 4.
- Alagić SČ, Strategije biljaka u borbi protiv fitotoksičnih koncentracija metala kao ključni preduslov uspešne fitoremedijacije: Ćelijski mehanizmi, deo I/Plants strategies against metal phytotoxicity as a key prerequisite for an effective phytoremediation: Cellular mechanisms, part I. *Zaštita materijala/Materials protection*, 55 (2014) 313-322.
- Alagić SČ, Dimitrijević MD, Tošić SB, Milić SM, Nujkić MM, Sadržaj gvožđa u plodovima jabuka i kupina koje prirodno rastu u neposrednoj blizini topionice bakra u Boru. *Ecologica*, u štampi (2015a).
- Alagić SČ, Tošić SB, Dimitrijević MD, Nujkić MM, Iron Content in the Fruits of the Grapevines and Peach Trees Growing Near Mining and Smelting Complex Bor, East Serbia. *Facta Universitatis, Series: Physics, Chemistry and Technology*, u štampi (2015b).
- Analiza stanja životne sredine od šteta nastalih kao posledica prethodnog rada RTB Bor, Finalni izveštaj, Avgust 2006.
- Antoniјеvić, M.M., Dimitrijević, M.D., Stevanović, Z.O., Šerbula, S.M., Bogdanovic, G.D., Investigation of the possibility of copper recovery from the flotation tailings by acid leaching. *Journal of Hazardous Materials*, 158 (2008) 23–34.
- Antoniјеvić M., Dimitrijević M., Milić S., Nujkić M., Metal concentrations in the soils and native plants surrounding the old flotation tailings pond of the Copper Mining and Smelting Complex Bor (Serbia), *Journal of Environmental Monitoring*, 14 (2012) 866-877.
- Angelova V. R. Ivanova, V. Delibaltova, K. Ivanov, Bio-accumulation and distribution of heavy metals in fibre crops (flax, cotton and hemp) *Industrial Crops and Products* 19 (2004) 197–205
- Angelova, V., & Ivanov, K., Bio-accumulation and distribution of heavy metals in black mustard (*Brassica nigra Koch*). *Environ Monitoring Assess*, 153 (2009) 449–459.
- Antoniadis, V., Robinson, J. S., Alloway, B. J. Effects of short-term pH fluctuations on cadmium, nickel, lead, and zinc availability to ryegrass in a sewage sludge-amended field, *Chemosphere* 71 (2008) 759-764.
- Alshammary S. and Al-Horayess, Appraisal of Mineral and Heavy Metal Contents in Peach and Grape Grown at Some Major Agricultural Companies in Saudi Arabia, *Oriental journal of chemistry*, 29 (2013) 1515-1522.



- Alloway, B., 2013. Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability, Third edition, Environmental Pollution vol 22, Springer Science+Business Media.
- Aoyama M. Effects of heavy metal accumulation in apple orchard soils on the mineralization of humified plant residues, Soil Science and Plant Nutrition, 44 (1998) 209-215.
- Ashraf M., Ozturk M. Ahmad M.S.A., Plant Adaptation and Phytoremediation, Springer Dordrecht Heidelberg London New York, 2010.
- Archer M. J. G. and Caldwell R. A., Response of six Australian plant species to heavy metals contamination at an abandoned mine site, Water, Air, and Soil Pollution 157 (2004) 257–267.
- Arik F., Yaldız T., Heavy Metal Determination and Pollution of the Soil and Plants of Southeast Tavşanlı (Kutahya, Turkey) Clean – Soil, Air, Water 38 (2010) 1017–1030
- Baker, A.J.M., Accumulators and excluders—strategies in the response of plants to heavy metals. J. Plant Nutr., 3 (1981) 643–654.
- Balabanova, B., Stafilov, T., Šajn, R., Bačeva, K., Comparison of response of moss, lichens and attic dust to geology and atmospheric pollution from copper mine. Int. J. Environ. Sci. Technol. 11 (2013) 517–528.
- Baldi E., Marcolini G., Quartieri M., Sorrenti G., Toselli M., Effect of organic fertilization on nutrient concentration and accumulation in nectarine (*Prunus persica var. nucipersica*) trees: The effect of rate of application, Scientia Horticulturae, 179 (2014) 174–179.
- Baroni, F., Boscagli, Di Lella, L., Protano, G., Riccobono, F., Arsenic in soil and vegetation of contaminated areas in southern Tuscany (Italy). J. Geochemical Explor. 81 (2004) 1–14.
- Basar H., Aydınoğlu C., Heavy Metal Contamination in Peach Trees Irrigated with Water from a Heavily Polluted Creek, Journal of Plant Nutrition, 28 (2005) 2049–2063.
- Bhargava F, Carmona F, Bhargava M, Srivastava S, Approaches for enhanced phytoextraction of heavy metals, Review. Journal of Environmental Management, 105 (2012) 103-120.
- Borišev M., Potencijal klonova vrba (*Salix spp.*) u fitoekstrakciji teških metala – Doktorska disertacija -Novi Sad, 2010.
- Bogdanović D., Ubavić M., Hadžić V. 1997. Teški metali u zemljištu. Poglavlje u "Teški metali u životnoj sredini" Ed. Kastori R, Novi Sad.
- Bowen J.E., Absorption of Copper, Zinc, and Manganese by Sugarcane Leaf Tissue, Plant Physiol. 44 (1969) 255-261.
- Blagojević, R., Božić V., Technology of production of blackberries. (Serbian text) Niš [http://www.fb.org.rs/upload/content/Tehnologija\\_proizvodnje\\_kupine.pdf](http://www.fb.org.rs/upload/content/Tehnologija_proizvodnje_kupine.pdf), Serbia, 2012.
- Bronkowska M., Figurska-Ciura D., Orzeł D., Styczynska M., Wyka J., Lozna K., Zechałko-Czajkowska A., Biernat J., Evaluation of plant products from the

- Legnicko–Głogowski region for their contamination with arsenic, *Food Chemistry*, 109 (2008) 4–7.
- Browen J.C., Mechanism of iron uptake by plants. *Plant, Cell and environment*, 1 (1978) 249-257.
- Bulatović-Danilović M., Priručnik za proizvodnju breskve za svežu upotrebu, Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodoprivrede Republike Srbije, Beograd, 2007.
- Caidan R., Cairang, L., Bin, L., & Yourui, S., Amino acid, fatty acid, and mineral compositions of fruit, stem, leaf and root of *Rubus amabilis* from the Qinghai-Tibetan Plateau, *Journal of Food Composition and Analysis* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfca.2013.09.009>
- Candeias, C., Melo, R., Ávila, P.F., Ferreira da Silva, E., Salgueiro, A.R., Teixeira, J.P., Heavy metal pollution in mine–soil–plant system in S. Francisco de Assis – Panasqueira mine (Portugal). *Appl. Geochemistry* 44 (2014) 12–26.
- Cheng Lailiang and Raba Richard, Accumulation of Macro- and Micronutrients and Nitrogen Demand-supply Relationship of ‘Gala’/‘Malling 26’ Apple Trees Grown in Sand Culture *J. Amer. soc. hort. sci.* 134 (2009) 3–13.
- Chaudhry F. M., Sharif M., Latif A., Qureshi R.H., Zinc-copper antagonism in the nutrition of rice (*Oryza satwa L.*), *Plant and Soil*, 38 (1973) 573-580.
- Chopin E.I.B., Marin B., Mkoungafoko R., Rigaux A., Hopgood M.J., Delannoy E., Cance B., Laurain M., Factors affecting distribution and mobility of trace elements (Cu, Pb, Zn) in a perennial grapevine (*Vitis vinifera L.*) in the Champagne region of France, *Environmental Pollution* 156 (2008) 1092–1098.
- Chopin, E. I. B., & Alloway, B. J. Distribution and mobility of trace elements in soils and vegetation around the mining and smelting areas of Tharsis, Ríotinto and Huelva, Iberian Pyrite Belt, SW Spain. *Water, Air and Soil Pollution*, 182 (2007) 245–261.
- Clark, L. V., Evans, K.J., Jasieniuk, M., Origins and distribution of invasive *Rubus fruticosus L. agg. (Rosaceae)* clones in the Western United States. *Biol. Invasions* 15 (2012) 1331–1342.
- Cugnetto A., Santagostini L., Rolle L., Guidoni S., Gerbi V., Novello V., Tracing the “terroirs” via the elemental composition of leaves, grapes and derived wines in cv Nebbiolo (*Vitis vinifera L.*) *Scientia Horticulturae*, 172, (2014) 101–108.
- Dimitrijević M., Kostov A., Tasić V., Milošević N., Influence of pyrometallurgical copper production on the environment, *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2009) 892–899.
- Dal Corso G., Manara A., Piasentin S. Furini A., Nutrient metal elements in plants, *Metallomics*, 6, (2014) 1770.
- Dehelean A., Magdas D.A. & Cristea G., Investigation of Trace Metals Content and Carbon Isotopic Composition on the Soil Leaf-Fruit Chain from Some Transylvanian Areas, *Analytical Letters*, 46 (2013) 498-507.
- Dimitrijević M., Kostov A., Milošević N., Influence of the pyrite oxidation on

- environment, 10<sup>th</sup> National Conference of Metallurgy with International Participation, 28<sup>th</sup>- 31<sup>st</sup> May 2007, Varna, Bulgaria, p. B5.
- Directive 2006/11/EC of the European Parliament and of the Council of 15 February 2006 on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the Community.
- Eckel, H., Roth, U., Dohler, H., Nicholson, F. A., & Unwin, R., 2005. Assessment and reduction of heavy metal input into agro-ecosystems (AROMIS). Darmstadt: KTBL.
- El-Jendoubi H., Abadía J., Abadía A., Assessment of nutrient removal in bearing peach trees (*Prunus persica* L. Batsch) based on whole tree analysis, *Plant Soil*, 369 (2013) 421–437.
- Fageria NK, Baligar VC, Wright RJ, Iron nutrition of plants: An overview on the chemistry and physiology of its deficiency and toxicity. *Pesq agropec bras*, Brasilia, 25 (1990) 553-570.
- Fang B., Zhu X., High content of five heavy metals in four fruits: Evidence from a case study of Pujiang County, Zhejiang Province, China, *Food Control*, 39 (2014) 62–67.
- FAOSTAT (2012), <http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>. Accessed 9 Apr 2014.
- Feng, M.-H., Shan, X.-Q., Zhang, S., Wen, B., A comparison of the rhizosphere based method with DTPA, EDTA, CaCl<sub>2</sub>, and NaNO<sub>3</sub> extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley, *Environmental Pollution* 137 (2005) 231–240.
- Flora SJS, Mittal M, Mehta A, Heavy metal induced oxidative stress & its possible reversal by chelation therapy. *Indian J Med Res*, 128 (2008) 501–523.
- Francini A., Luca S., Copper effects on *Prunus persica* in two different grafting combinations (*P.persica* x *P. amygdalus* and *P.cerasifera*) *Journal of Plant Nutrition*, 33 (2010) 1338–1352.
- 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) 1625–42.
- Gallego SM, Pena LB, Barcia RA, Azpilicueta CE, Iannone MF, Rosales EP, Zawoznik MS, Groppa MD, Benavides MP, Unravelling cadmium toxicity and tolerance in plants: Insight into regulatory mechanisms. *Environmental and Experimental Botany*, 83 (2012) 33-46.
- Gao C., Wang Y., Xiao D-S., Qiu C.-P., Han D-G., Zhang X-Z., Wu T., Han Z.-H., Comparison of cadmium-induced iron-deficiency responses and genuine iron-deficiency responses in *Malus xiaojinensis*, *Plant Science*, 181 (2011) 269–274.
- Gardić V. R., Petrović J. V., Đurđevac-Ignjatovic L.V., Kolaković S.R., Vujović S.R., Procena uticaja rudničkih drenažnih i komunalnih otpadnih voda na kvalitet površinskih voda u Boru i okolini, *Hem. Ind.* 69 (2015) 165–174.

- Gerendas, J., Sattelmacher, B., Influence of Ni Supply on Growth and Nitrogen Metabolism of *Brassica napus L.* Grown with  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  or Urea as N Source. *Ann. Bot.* 83 (1999) 65-71.
- Ghosh M., Singh S.P., A review on phytoremediation of heavy metals and utilization of its byproducts, *Applied ecology and environmental research*, 3 (2005) 1-18.
- Gonnelli C, Renella G, Chromium and Nickel. In Alloway BJ (ed) *Heavy Metals in Soils. Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. Environmental Pollution* (22). Third Edition, Springer Dordrecht Heidelberg New York London, (2012) pp 313-334
- Groppa M, Ianuzzo M, Rosales E, Vazquez S, Benavides M, Cadmium modulates NADPH oxidase activity and expression in sunflower leaves. *Biol Plant* 56 (2012) 167–171.
- Guala S.D., Vega F.A., Covelo E.F., Heavy metal concentrations in plants and different harvestable parts: A soil-plant equilibrium model, *Environmental Pollution*, 158 (2010) 2659-2663.
- Hall, JL, Cellular mechanisms for heavy metal detoxification and tolerance. *J. Exp. Bot* 53 (2002) 1-11.
- Harmer R., Kiewitt A., Morgan G., Robin G., Does the development of bramble (*Rubus fruticosus L. agg.*) facilitate the growth and establishment of tree seedlings in woodlands by reducing deer browsing damage?, *Forestry*, 83, (2010) doi:10.1093/forestry/cpp032
- Halbrendt, J.M. *Tree Fruit Production Guide*, Pennsylvania, 2012.
- Ivanovic J., Tadic V., Dimitrijevic S., Stamenic M., Petrovic S., Zizovic I., Antioxidant properties of the anthocyanin-containing ultrasonic extract from blackberry cultivar “Čačanska Bestrna” *Industrial Crops and Products*, 53 (2014) 274–281.
- Ivanišević D., Jakšić D., I Korać N., *Popis poljoprivrede 2012. Poljoprivreda u Republici Srbiji Vinogradski atlas*, Beograd, 2015.
- Izveštaj iz Rudarsko – topioničarskog basena Bor, *Ministarstvo nauke i zaštite životne sredine*, 2007.
- Jakovljević M. i Pantović M., *Hemija zemljišta i vode*, Naučna knjiga, Beograd, 1991.
- Jeločnik M., Ivanović L., Subić J., Analiza pokrića varijabilnih troškova u proizvodnji jabuke, *Škola biznisa*, Broj 2/2011, UDC 634.11:657.471.1(497.11)
- Juang K.-W., Lee Y.-I, Lai H.-Y., Wang C.-H., Chen B.-C., Copper accumulation, translocation, and toxic effects in grapevine cuttings, *Environ Sci Pollut Res*, 19 (2012) 1315–1322
- Juang K.-W., Lee Y.-I, Lai H.-Y., Chen B.-C., Influence of magnesium on copper phytotoxicity to and accumulation and translocation in grapevines, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 104 (2014) 36–42.
- Kabata-Pendias A, Pendias H, (2001) *Trace elements in soils and plants*. CRC Press LLC, Boca Raton.

- Kabata-Pendias, A., Mukherjee, A.B., (2007). Trace Elements from Soil to Human, Springer-Verlag, Berlin.
- Kabata-Pendias, A., (2011). Trace Elements in Soils and Plants, 4<sup>th</sup> ed. CRC Press, Boca Raton.
- Kachenko A, Singh B. Heavy metals contamination in vegetables grown in urban and metal smelter contaminated sites in Australia. Water, Air, and Soil Pollution 169, 101–123 (2006)
- Kalinović T. S., Serbula S. M., Radojević A. A., Kalinović J. V., Steharnik M. M., Petrović J. V., Elder, linden and pine biomonitoring ability of pollution emitted from the copper smelter and the tailings ponds, Geoderma, 262 (2016) 266-275.
- Kastori R., Petrović N. i Arsenijević-Maksimović I., (1997). Teški metali i biljke. Poglavlje u "Teški metali u životnoj sredini" Ed. Kastori R, Novi Sad.
- Kastori R., Neophodni mikroelementi, Naučna knjiga, Beograd, 1990.
- Kebert M., Biohemijska i fiziološka karakterizacija klonova topole (*Populus spp.*) u procesu fitoekstrakcije bakra, nikla i kadmijuma - doktorska disertacija –NS, 2014.
- Khan S., Naz A., Asim M., Ahmad S. A., Yousaf S., Muhammad S., “Toxicity and bioaccumulation of heavy metals in spinach seedlings grown on freshly contaminated soil,” Pakistan Journal of Botany, 45 (2013) 501–508.
- Kolomejceva-Jovanović L., Hemija i zaštita životne sredine, Monografija, 2010, Beograd.
- Kopittke PM, Asher CJ, Blamey FPC, Auchterlonie GJ, Guo YN, Menzies NW Localisation and chemical speciation in roots of Signal grass (*Brachiaria decumbens*) and Rhodes grass (*Chloris gayana*). Environ Sci Technol, 42 (2008) 4595-4599.
- Kovačević R., Jovašević-Stojanović M., Tasić V., Milošević N., Petrović N., Stanković S., Matic-Besarabić S., Preliminary analysis of levels of arsenic and other metallic elements in PM<sub>10</sub> sampled near copper smelter Bor (Serbia), Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly 16 (2010) 269–279.
- Kozlov M.V., Pollution resistance of mountain birch, *Betula pubescens* subsp. *czerepanovii*, near the copper–nickel smelter: natural selection or phenotypic acclimation?, Chemosphere, 59 (2005) 189–197.
- Kubova J., Matus P., Bujdos M., Hagarova I., Medved J., Utilization of optimized BCR three-step sequential and dilute HCl single extraction procedures for soil–plant metal transfer predictions in contaminated lands, Talanta, 75 (2008) 1110–1122.
- Lamb D.T., Heavy metal phytotoxicity and bioavailability in contaminated soils, Doktorska disertacija, Univerzitet Južne Australije, 2010.
- Leita L., Mondini C., de Nobili M, Simoni A. Sequi I P., Heavy metal content in xylem sap (*Vitis vinifera*) from mining and smelting areas, Environmental Monitoring and Assessment 50 (1998) 189–200.

- Li MS, Ecological restoration of mineland with particular reference the metalliferous minewasteland in China: a review of research and practice, *Sci Tot Environ*, 357 (2006) 38-53.
- Li M.S., Yang S.X., Heavy Metal Contamination in Soils and Phytoaccumulation in a Manganese Mine Wasteland, South China, *Air, Soil and Water Research*, 1 (2008) 31–41.
- Li P., Lin C., Cheng H., Duan X., Lei K., Contamination and health risks of soil heavy metals around a lead/zinc smelter in southwestern China, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 113 (2015) 391–399.
- Lin YF., Aarts M.GM., The molecular mechanism of zinc and cadmium stress response in plants *Cell. Mol. Life Sci.*, 69 (2012) 3187–3206.
- Lingle J.C., Tiffin L.O., Brown J.C., Iron uptake and transport of soybeans as influenced by other cations. *Plant Physiol.* 38 (1963) 71-76.
- Ličina V., Fotirić Akšić M., Čolić S., Zec G., A bioassessment of soil nickel genotoxic effect in orchard planted on rehabilitated coal mine overburden, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 98 (2013) 374–382.
- Ludajić G., Uticaj blizine frekventnih saobraćajnica na sadržaj toksičnih elemenata u zemljištu i pšenici, Doktorska disertacija, Novi Sad, 2014. godine.
- Lukić M., Uticaj oprašivača na biološke osobine i kvalitet ploda jabuke (*Malus domestica* Borkh.), doktorska disertacija, Beograd, 2012.
- Ma, LQ., Komar, KM., Tu, C., Zhang, WH., Cai, Y., Kennelley, ED., A fern that hyperaccumulates arsenic. *Nature* (2001) 409-579.
- Madejon P., Maranon T., Murillo J. M., Robinson B., White poplar (*Populus alba*) as a biomonitor of trace elements in contaminated riparian forests, *Environmental Pollution*, 132 (2004) 145 – 155.
- Mahdavian S.E., Somashekar R.K., Heavy metals and safety of fresh fruits in Bangalore city, India – a case study Kathmandu university, *Journal of science, engineering and technology*, 1 (2008) 17-27.
- Malone, G., Koeppe, D. E., Miller, R. J., Localization of lead accumulated by corn plants, *Plant Physiol.*, 53 (1974) 388.
- Maric M, Antonijevic M, Alagic S The investigation of the possibility for using some wild and cultivated plants as hyperaccumulators of heavy metals from contaminated soil. *Environ Sci Pollut Res*, 20 (2013) 1181–1188.
- Marjanović T., Trumić M., Marković Lj., Local Environmental Action Plan (LEAP) Municipality Bor, 2003, 40–48.
- Marques APGC, Rangel, AOSS, Castro, PML, Remediation of heavy metal contaminated soils: phytoremediation as a potentially promising clean-up technology. *Crit. Rev. Environ. Sci. Tech.* 39 (2009a) 622-654.
- Marques, A.P.G.C., Moreira, H., Rangel, A.O.S.S., Castro, P.M.L., Arsenic, lead and nickel accumulation in *Rubus ulmifolius* growing in contaminated soil in Portugal. *J. Hazard. Mater.* 165 (2009b) 174–9.



- 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. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 73 (2010) 1988–97.
- McBride M., Sauve S., Hendershot W., Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils, *European Journal of Soil Science*, 48 (1997) 337-346.
- Meharg A.A., Macnair M.R. The mechanisms of arsenate tolerance in *Deschampsia cespitosa* (L.) Beauv and *Agrostis capillaries* L. *New Phytol.* 119 (1991) 91–297.
- Milenković S., Kalentić M., Stefanović E., Milenković A., Vodič za organsku proizvodnju jabuke - Beograd: Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit GIZ, 2011 (Zemun, Zemunplast).
- Milošević T., Đurić M., Milošević N., Accumulation of Heavy Metals in Flowers of Fruit Species, *Water Air Soil Pollut*, 225 (2014) 2019.
- Mitić S. S., Obradović M.V., Mitić M.N., Kostić D.A., Pavlović A.N. Tošić S.B., Stojković M.D., Elemental Composition of Various Sour Cherry and Table Grape Cultivars Using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry Method (ICP-OES) *Food Anal. Methods* 5 (2012) 279–286.
- Mohtadi, A., Ghaderian, S.M., Schat, H., Lead, zinc and cadmium accumulation from two metalliferous soils with contrasting calcium contents in heavy metal-hyperaccumulating and non-hyperaccumulating metallophytes: a comparative study. *Plant Soil*, 361 (2012) 109–118.
- Molina J. A., R. Oyarzun, Higuera J.M.E.P., Mercury accumulation in soils and plants in the Almadén mining district, Spain: one of the most contaminated sites on Earth, *Environ Geochem Health*, 28 (2006) 487–498.
- Moreira, H., Marques, A.P.G.C., Rangel, A.O.S.S., Castro, P.M.L., Heavy Metal Accumulation in Plant Species Indigenous to a Contaminated Portuguese Site: Prospects for Phytoremediation. *Water, Air, Soil Pollut.* 221 (2011) 377–389.
- Muhammad S., Tahir Shah M., Khan S., Heavy metal concentrations in soil and wild plants growing around Pb–Zn sulfide terrain in the Kohistan region, northern Pakistan, *Microchemical Journal*, 99 (2011) 67–75.
- Muhammad S., Mohammad T.S., Sardar K., Umar S., Nida G., Muhammad U. K., Riffat N. M., Muhammad F., Alia N., Wild Plant Assessment for Heavy Metal Phytoremediation Potential along the mafic and ultramafic Terrain in Northern Pakistan, *BioMed Research International*, 2013, 9, Article ID 194765.
- Murphy, A.P., Coudert, M., Barker, J., Plants as biomarkers for monitoring heavy metal contaminants on landfill sites using sequential extraction and inductively coupled plasma atomic emission spectrophotometry (ICP-AES). *J. Environ. Monit.* 2 (2000) 621–627.
- Nagajyoti PC, Lee KD, Sreekanth TVM, Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environ Chem Lett*, 8 (2010) 199–216.
- Najdenov, M.I., Managing copper smelting and refinement processes for improving energy efficiency and economic feasibility. Ph.D. Thesis (Serbian text), University of Belgrade, 2013.

- Nieminen, T. M., Ukonmaanaho, L., Rausch, N., Shotyk, W. Biogeochemistry of nickel and its release into the environment, *Met. Ions Life Sci.*, 2 (2007) 1-30.
- Nikolić, Đ., Milošević, N., Mihajlović, I., Živković, Ž., Tasić, V., Kovačević, R., Petrović, N. Multi criteria analysis of air pollution with SO<sub>2</sub> and PM<sub>10</sub> in urban area around the copper smelter in Bor, Serbia. *Water Air and Soil Pollution*, (2009) doi:10.1007/s11270-009-0113-x.
- Nikolić Đ., Multikriterijumska analiza distribucije zagađujućih materija u urbanoj okolini topionice bakra, Doktorska disertacija Bor, 2010.
- Nikolić Đ., Milošević N., Mihajlović I., Živković Ž., Kovačević R. i Petrović N., Multi-criteria analysis of soil pollution with heavy metals in vicinity of copper smelting plant in Bor (Serbia), *Journal of the Serbian Chemical Society*, 76 (2011) 625–641.
- Norgate T, Jahanshahi S, Rankin JW, Assessing the environmental impact of metal production processes. *J Clean Prod*, 15 (2007) 838–848.
- Palmer CM, Guerinot ML, Facing the challenges of Cu, Fe and Zn homeostasis in plants. *Nature chemical biology*, 5 (2009) 333-340.
- Papoyan A., Pinos N., Kochian L.V. Plant Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> status effects on root and shoot heavy metal accumulation in *Thlaspi caerulescens*. *New Phytol.* 175 (2007) 51–58.
- Peralta-Videa JR, Lopez ML, Narayan M, Saupe G, Gardea-Torresdey J, The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: Implications for the food chain. *Int J Biochem Cell*, B41, (2009) 1665–1677.
- Popović M, Biohemija biljaka, Poljoprivredni fakultet u Novom Sadu, 2005.
- Provenzano M.R., Bilali H. E., Simeone V., Baser N., Mondelli D., Cesari G., Copper contents in grapes and wines from a Mediterranean organic vineyard, *Food Chemistry*, 122 (2010) 1338–1343.
- Pravilnik o opasnim materijama u vodama („Sl. Glasnik SRS“, br. 31/82).
- Obradovic A., Radivojevic D., Vajgand D., Rekanovic E., Priručnik za integralnu proizvodnju i zaštitu jabuka, 2013.
- Ognjanov V., Vinogradarska breskva, Poljoprivredni fakultet, Novi Sad [http://www.poljoberza.net/AutorskiTekstoviJedan.aspx?ime=V001\\_3.htm&autor=18](http://www.poljoberza.net/AutorskiTekstoviJedan.aspx?ime=V001_3.htm&autor=18)
- Özcan M.M., Gezgin M. H. S., Mineral and heavy metal contents of the outer and inner tissues of commonly used fruits, *Environ Monit Assess*, 184 (2012) 313–320 DOI 10.1007/s10661-011-1969-y.
- Randelović D., Cvetković V., Mihailović N., Jovanović S., Relation Between Edaphic Factors and Vegetation Development on Copper Mine Wastes: A Case Study From Bor (Serbia, SE Europe) *Environmental Management* 53 (2014) 800–812 DOI 10.1007/s00267-014-0240-z
- Randelović S., Bioakumulacija metala u odabranim vrstama voća i lekovitih biljaka, Doktorska disertacija, Niš, 2015.



- Rascio N, Navari-Izzo F, Heavy metal hyperaccumulating plants: How and why do they do it? And what makes them so interesting? *Plant Sci*, 180 (2011) 169-181.
- Ratsch C. Heavy metal accumulation in soil and vegetation from smelter emissions, EPA-660/3-74-012, 1974.
- Reichman S. M. The Responses of Plants to Metal Toxicity: A review focusing on Copper, Manganese and Zinc Australian minerals and energy environment foundation, ISBN 1-876205-13-X, 2002
- Reglero, M.M., Monsalve-González, L., Taggart, M., Mateo, R., Transfer of metals to plants and red deer in an old lead mining area in Spain. *Sci. Total Environ.* 406, (2008) 287–97.
- Rutland P.B, Bukovac M.J, The effect of calcium bicarbonate on iron absorption and distribution by *Chrysanthemum morifolium*. *Plant and soil*, 35 (1971) 255.
- Saha N. Zaman M. R., Evaluation of possible health risks of heavy metals by consumption of foodstuffs available in the central market of Rajshahi City, Bangladesh *Environ Monit Assess*, 185 (2013) 3867–3878.
- Salih S.O., Jacob J.O., Kolo M.T., Osundiran B.J., Emanuel J., Heavy metals in some fruits and cereals in Minna Markets, Nigeria, *Pakistan Journal of nutrition*, 13 (2014) 722-727.
- Sahrawat K. L., Iron Toxicity in Wetland Rice and the Role of Other Nutrients, *Journal of Plant Nutrition*, 27 (2005) 1471-1504.
- Sardar K., Shafaqat A., Hameed S., Afzal S., Samar F., Muhammad B., Shakoob Saima A., Bharwana H., Muhammad T., Greener, Heavy Metals Contamination and what are the Impacts on Living Organisms, *Journal of Environmental Management and Public Safety*, 2 (2013) 172-179.
- Sarma H, Metal hyperaccumulation in plants: A review focusing on phytoremediation technology. *Journal of environmental science and technology* 4 (2011) 118-138.
- Serbula S.M., Antonijevic M.M., Milosevic N.M., Milic S.M., Ilic A.A., Concentrations of particulate matter and arsenic in Bor (Serbia). *Journal of Hazardous Materials*, 181 (2010) 43–51.
- Serbula S.M., Miljkovic D.J.D., Kovacevic M.R., 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., 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 (2013) 563–573.
- 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 (2014) 11510–11520.
- Sharma, R.K., Agrawal, M., Marshall, F.M., Heavy metal (Cu, Zn, Cd and Pb) contamination of vegetables in urban India: a case study in Varanasi. *Environmental Pollution*, 154 (2008) 254–63.

- Sharma SS, Dietz KJ, The relationship between metal toxicity and cellular redox imbalance. *Trends Plant Sci*, 14 (2009) 43–50.
- Sheoran V, Sheoran AS, Poonia P, Phytomining: A review, *Minerals Engineering*, 22 (2009) 1007–1019.
- Skordas K., Papastergios G., Filippidis A., Major and trace element contents in apples from a cultivated area of central Greece, *Environ Monit Assess*, 185 (2013) 8465–8471 DOI 10.1007/s10661-013-3188-1
- Službeni glasnik Republike Srbije br. 23/94, 11/92 and 32/2002, Pravilniku o dozvoljenim količinama opasnih i štetnih materija u zemljištu i vodi za navodnjavanje i metodama njihovog ispitivanja.
- Sonmez S. Effects of copper applications to soil on growth and mineral contents of tomato plants. *Asian J. Chem.* 19 (2007) 2151–2160.
- Song Z.Z., Duan C.L., Guo S.L., Yang Y., Feng Y.F., Ma R.J., Yu M.L., Potassium contributes to zinc stress tolerance in peach (*Prunus persica*) seedlings by enhancing photosynthesis and the antioxidant defense system, *Genet. Mol. Res.*, 14 (2015) 8338-8351.
- Spisso A.A., Cerutti S., Silva F., Pacheco P.H., Martinez L.D., Characterization of Hg-phytochelatin complexes in vines (*Vitis vinifera cv Malbec*) as defense mechanism against metal stress, *Biometals*, 27 (2014) 591–599.
- Sparks D. L., *Environmental Soil Chemistry*, Elsevier Science (USA), 2003.
- Stefanović V., *Uticaj genotipa i lokaliteta na dinamiku akumulacije teških metala u vegetativnim organima pšenice - Doktorska disertacija - Beograd, 2012.*
- Stohs SJ, Bagchi D Oxidative mechanisms in the toxicity of metal-ions. *Free Rad Biol Med*, 18 (1994) 321–336.
- Stanković S. Predrag Kalaba Ana R. Stankovic, Biota as toxic metal indicators, *Environ Chem Lett* 12 (2014) 63–84.
- Szyczewski P, Siepak J, Niedzielski P, Sobczynski T., Research on heavy metals in Poland. *Pol J Environ Stud*, 5 (2009) 755–768.
- Tack F.M.G., *Trace Elements: General Soil Chemistry, Principles and Processes*: editor: Hooda P.S, *Trace Elements in Soils*, A John Wiley and Sons, Ltd., Publication, 2010.
- Tamas J., Kovacs E., *Vegetation Pattern and Heavy Metal Accumulation at a Mine Tailing at Gyöngyösoroszi, Hungary*, *Z. Naturforsch.*60c, (2005) 362-367.
- Tasić V., Maluckov B., Kovačević R., Apostolovski - Trujić T., Šteharnik M., Stanković S., Analysis of SO<sub>2</sub> concentrations in the urban areas near copper mining and smelting complex Bor, Serbia, *Chemical Engineering Transactions*, 42 (2014) 103-108 doi:10.3303/CET1442018
- Todic S., Z. Beslic, N. Lakic, D. Tesic, Lead, Mercury, and Nickel in Grapevine, *Vitis vinifera L.*, in *Polluted and Nonpolluted Regions Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 77 (2006) 665–670.

- Tong YP, Kneer R, Zhu YG, Vacuolar compartmentalization: a second-generation approach to engineering plants for phytoremediation. *Trends in Plant Science*, 9 (2004) 7-9.
- Unterbrunner R., Puschenreiter M., Sommer P., Wieshammer G., Tlustoš P., Zupan M., Wenzel W.W., Heavy metal accumulation in trees growing on contaminated sites in Central Europe *Environmental Pollution*, 148 (2007) 107-114.
- Vamerali T, Bandiera M, Mosca G, Field crops for phytoremediation of metal-contaminated land. A review. *Environ Chem Lett*, 8 (2010) 1-17.
- Verbruggen N, Hermans C, Schat H, Molecular mechanisms of metal hyperaccumulation in plants. *New Phytol* 181 (2009) 759–776.
- Verma Y. Rana S.V.S., Assessment of cadmium, chromium, and copper levels in market fruit samples in Meerut, North India, *Toxicological & Environmental Chemistry*, 96 (2014) 1516-1522, DOI: 10.1080/02772248.2015.1029735
- Vrbanac K., Jakopac L., Ilijaš I., Malovec K., Priručnik tradicionalnih i autohtonih vrsta i sorata voćaka visokostablašica, Zagreb, 2007.
- Vystavna Y., Rätsep R., Klymenko N., Drozd O., Pidlisnyuk V., Klymenko M., Comparison of soil-to-root transfer and translocation coefficients of trace elements in vines of Chardonnay and Muscat white grown in the same vineyard, *Scientia Horticulturae*, 192 (2015) 89–96.
- Vystavna, Y., Rushenko, L., Diadin, D., Klymenko, O., Klymenko, N., Trace metals in wine and vineyard environment in southern Ukraine. *Food Chem.*, 146 (2014) 339–344.
- Wang X., Liu Y., Zeng G., Chai L., Xiao X., Song X., Min Z., Pedological characteristics of Mn mine tailings and metal accumulation by native plants, *Chemosphere*, 72 (2008) 1260–1266.
- Wang Q., Liu J., Cheng S., Heavy metals in apple orchard soils and fruits and their health risks in Liaodong Peninsula, Northeast China, *Environ Monit Assess* 187 (2015a) 4178.
- Wang Q.-Y., Liu J.-S. Wang Y. Yu H.-W., Accumulations of copper in apple orchard soils: distribution and availability in soil aggregate fractions, *J Soils Sediments* 15 (2015b) 1075–1082.
- Weeks, C., Croasdale, M., Osborne, M., Hewitt, L., Miller, P.F., Robb, P., Baxter, M.J., Warriss, P.D., Knowles, T.G., Multi-element survey of wild edible fungi and blackberries in the UK. *Food Addit. Contam.* 23 (2006) 140–7.
- Weng G., Wu L., Wang Z., Luo Y., Christie P., Copper uptake by four *Elsholtzia* ecotypes supplied with varying levels of copper in solution culture, *Environment International*, 31 (2005) 880 – 884.
- Wieczorek Jolanta, Monika Pietrzak , Adam Osowski & Zbigniew Wieczorek (2010) Determination of Lead, Cadmium, and Persistent Organic Pollutants in Wild and Orchard Farm-Grown Fruit in Northeastern Poland, *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A: Current Issues*, 73:17-18, 1236-1243,

- Williams L., Salt D, The plant ionome coming into focus, *Current Opinion in Plant Biology*, 12 (2009) 247–249.
- Xiao, H.-Y., Jiang, S.-Y., Wu, D.-S., Zhou, W.-B., Risk Element (As, Cd, Cu, Pb, and Zn) Contamination of Soils and Edible Vegetables in the Vicinity of Guixi Smelter, South China. *Soil Sediment Contam. An Int. J.* 20 (2011) 592–604. doi:10.1080/15320383.2011.587047
- Xiao Y., Peng F., Dang Z., Jiang X., Zhang J., Zhang Y. Shu H. Influence of rhizosphere ventilation on soil nutrient status, root architecture and the growth of young peach trees, *Soil Science and Plant Nutrition*, (2015) DOI:10.1080/00380768.2015.1045404
- Yadav SK, Heavy metals toxicity in plants: An overview on the role of glutathione and phytochelatins in heavy metal stress tolerance of plants. *S Afr J Bot*, 76 (2010) 167–179
- Yoon, J., Cao, X., Zhou, Q., Ma, L.Q., Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. *Sci. Total Environ.* 368 (2006) 456–64.
- Yusuf M, Fariduddin Q, Hayat S, Ahmad A, Nickel: An Overview of Uptake, Essentiality and Toxicity in Plants. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 86 (2011) 1-17.
- Zeng XW, Qiu RL, Ying RR, Tang YT, Tang L, Fang XH, The differentially-expressed proteome in Zn/Cd hyperaccumulator *Arabidopsis paniculata* Franch. in response to Zn and Cd. *Chemosphere*, 82 (2011) 321–328.
- Zhao X., Zhang W., Yin X., Su M., Sun C., Li X., Chen K., Phenolic Composition and Antioxidant Properties of Different Peach [*Prunus persica* (L.) Batsch] Cultivars in China *Int. J. Mol. Sci.* 16 (2015) 5762-5778.
- Zhang X., Yang L. Li Y. Li H. Wang W. Ye B., Impacts of lead/zinc mining and smelting on the environment and human health in China, *Environ Monit Assess*, 184 (2012) 2261–2273, DOI 10.1007/s10661-011-2115-6
- Zhu F.-M., Bin Du Feng-Ying Li Jian-Cai Zhang Jun Li, Measurement and analysis of mineral and heavy metal components in grape cultivars by inductively coupled plasma-optical emission spectrometer (ICP-OES) *J. Verbr. Lebensm.* 7 (2012) 137–140.

### 3. CILJ RADA

U svetu se danas, zahvaljujući ubrzanoj urbanizaciji i industrijalizaciji, intenzivnijoj proizvodnji i porastu stanovništva, u životnu sredinu raznim putevima ispušta velika količina zagađujućih materija među kojima veliki udeo imaju i teški metali. Svi teški metali (esencijalni i neesencijalni) pri većim koncentracijama ispoljavaju toksične efekte pa spadaju u grupu veoma opasnih zagađivača. Kada jednom dospeju u zemljište, ostaju tu dugo vremena Glavni izvor makro i mikroelemenata za biljke je hranjiva sredina tj. zemljište. Usvajanjem teških metala iz zagađenog zemljišta od strane biljaka koje tu rastu, teški metali ulaze u lanac ishrane što predstavlja veliku opasnost po zdravlje ljudi i životinja. S obzirom da teški metali predstavljaju potencijalni rizik u proizvodnji kvalitetne hrane, u svetu i kod nas, određivanja njihovog sadržaja, distribucije i mobilnosti kako u ruralnim tako i u urbanim sredinama ima veliki značaj.

Rudnici i topionice odnosno rudarsko-metalurška proizvodnja baznih metala prepoznata je kao glavni izvor ulaska teških metala u životnu sredinu i to prvenstveno putem atmosfere. U zavisnosti od veličine čestica, aerosoli teških metala se kretanjem vazdušnih masa mogu preneti kako na bliže tako i na udaljene oblasti pre nego što se iz atmosfere uklone procesima suve ili mokre depozicije. Zbog toga je veoma važno da se utvrdi kakva je prostorna raspodela teških metala na području oko izvora zagađenja.

Nadzemni organi vegetacije su prvi nivo taloženja atmosferskih zagađivača, a zemljište krajnji i najznačajniji receptor i zato mogu poslužiti kao indikatori zagađenosti određenog područja. Brojna istraživanja su potvrdila da na zemljištima koja su više ili manje kontaminirana teškim metalima neke biljke uspešno rastu i razvijaju se. Najčešće je reč o samoniklim sortama koje su se adaptirale na ekološki stres i u kojima je značajno povećana koncentracija teških metala koje usvajaju iz okruženja (zemljišta, vode i vazduha). Ove biljke su predmet intenzivnih istraživanja sa aspekta fitoremedijacije i biomonitoringa.

U skladu sa tim primarni cilj ove doktorske disertacije bio je da se odredi sadržaj teških metala (Cu, Zn, Pb, As, Cd i Ni) u zemljištu i biljnim organima (korenu, stablu/grani, listu i plodu) četiri voćne vrste: divlje kupine, vinove loze, vinogradarske breskve i jabuke, koje prirodno rastu u zoni dejstva rudnika i topionice bakra u Boru.

Na osnovu sadržaja teških metala u zemljištu i voćnim vrstama u industrijskom, urbanim i ruralnim delovima opštine Bor i kontrolnom nezagađenom mestu određeno je poreklo ispitivanih metala (antropogeno ili litogeno). Ovo je urađeno izračunavanjem različitih faktora (faktor obogaćenja, biokoncentracioni faktor, translokacioni faktor) i korišćenjem različitih metoda statističke analize.

Na osnovu dobijenih rezultata utvrđena je mogućnost korišćenja ispitivanih voćnih vrsta u biomonitoringu teških metala i ukazano je na to koja je voćna vrsta najpodložnija kontaminaciji teškim metalima.

## 4. EKSPERIMENTALNI DEO

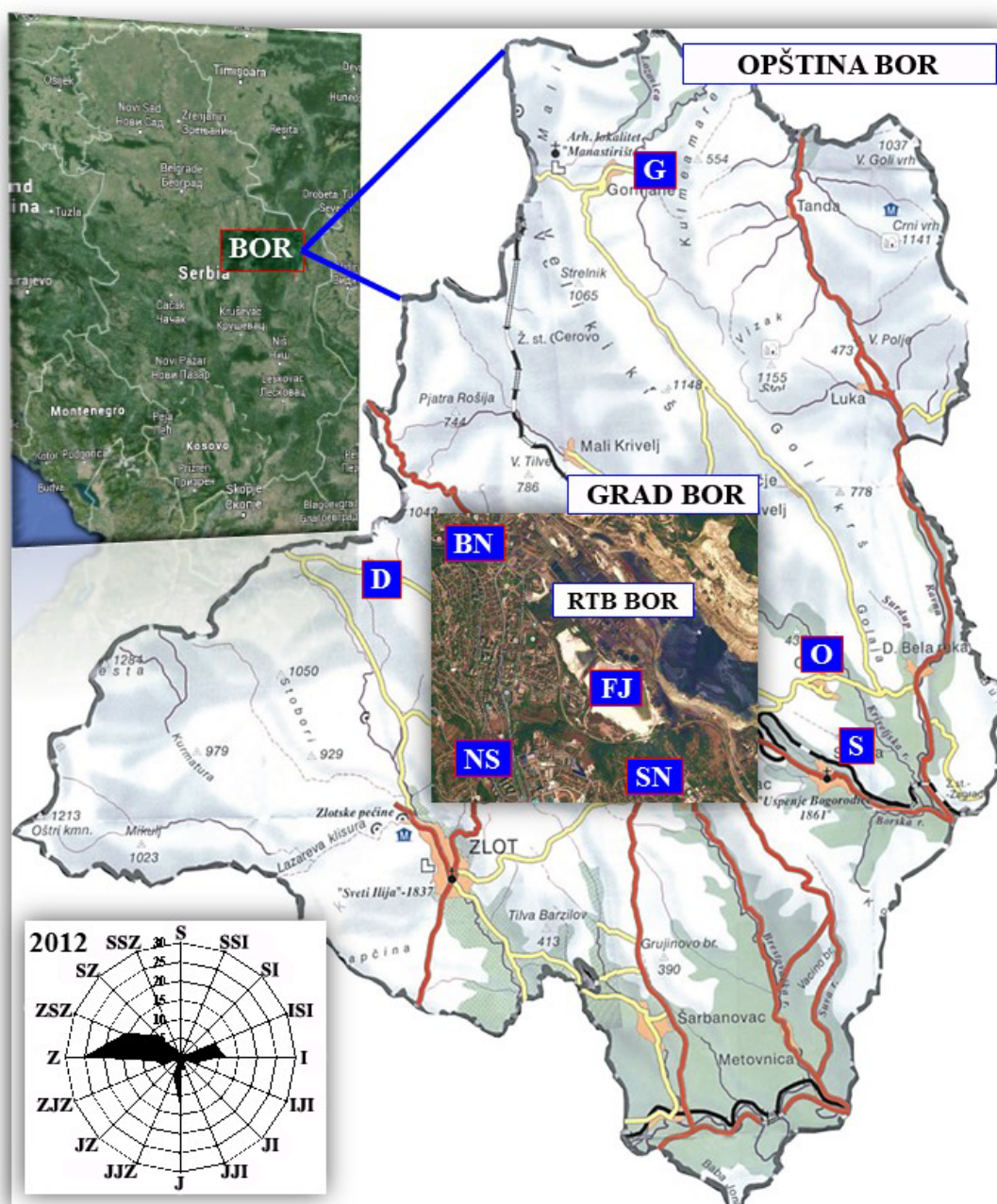
### 4.1. Ispitivano područje i mesta uzorkovanja

Opština Bor se nalazi na krajnjem istoku Srbije, u blizini granica sa Bugarskom i Rumunijom i na oko 230 km jugoistočno od Beograda. Opština Bor se prostire na 856 km<sup>2</sup> što je čini jednom od prostranijih opština u Srbiji. Centar opštine Bor i administrativno sedište Borskog okruga je grad Bor. U samom gradu i 12 seoskih naselja (Brestovac, Zlot, Slatina, Krivelj, Donja Bela Reka, Metovnica, Šarbanovac, Oštrej, Gornjane, Bučje, Luka i Tanda) živi ukupno 48615 stanovnika. Gustina naseljenosti je 56,8 stanovnika po km<sup>2</sup>. Veći deo stanovništva živi u gradu: prema popisu iz 2011. godine 34160 stanovnika. RTB Bor, kao dominantna industrija u opštini Bor, nalazi se na obodu severoistočnog delu grada.

Geografske koordinate grada su 44° 25' severne geografske širine i 22° 06' istočne geografske dužine, što uslovljava kontinentalnu (istočnoevropsku) klimu. Iako je okružen visokim planinama (Stol 1156 m, Veliki Krš 1148 m i Crni Vrh 1043 m), sam grad ima relativno malu nadmorsku visinu od 378 m.

Srednje godišnje vrednosti meteoroloških parametara za 2012. godinu (godina kada su prikupljeni uzorci) su: temperatura vazduha 11,34 °C, atmosferski pritisak 971,6 mbar, relativna vlažnost 65,75 %, padavine 673,5 mm m<sup>-2</sup>, brzina vetra 0,62 m s<sup>-1</sup> i period tišine 57,6 %. Velike promene temperature i brze promene vremena su karakteristike ovog kraja. Dominantni pravci vetrova u ovoj oblasti su zapadni (Z), zapadno-severozapadni (ZSZ) i severozapadni (SZ). Manje frekventni vetrovi zabeleženi su u pravcima istok (I), istok -severoistok (ISI) i istok - jugoistok (IJI), a najređi vetrovi su u pravcima jug (J) i jug-jugozapad (JJZ), što se vidi preko ruže vetrova na slici 8. Pravac vetra utiče na raspodelu zagađujućih materija iz industrijskih postrojenja na grad Bor i okolinu.





**Slika 8.** Mapa grada Bora sa obeleženim mestima uzorkovanja oko RTB Bor i ruža vetrova u godini uzorkovanja (FJ - flotacijsko jalovište, BN - bolničko naselje, NS - naselje Sunce i SN - Slatinsko naselje, D - Dubašnica, O – Oštrelj, S - Slatina i G – Gornjane).

U ovom ispitivanju, uzorci određenih biljnih vrsta i zemljišta na kome rastu, prikupljeni su na osam različitih lokacija koje su na različitoj udaljenosti od topioničkih dimnjaka (jedan 120 m i drugi 150 m visine), kao što je dato u tabeli 8 i na slici 8. Izbor mesta na kojima su uzorkovani zemljište i biomaterijal je određen na osnovu zastupljenost ispitivanih biljnih vrsta, položaja industrijskih postrojenja, tipa naselja i



meteoroloških i topografskih parametara. Izabrana mesta uzorkovanja obuhvataju urbano-industrijske (UI) i ruralne (R) oblasti. UI oblasti uključuju četiri mesta uzorkovanja: staro flotacijsko jalovište (FJ), bolničko naselje (BN, u blizini gradske bolnice) i dva predgrađa, naselje Sunce (NS) i Slatinsko naselje (SN). Dodatna četiri mesta uzorkovanja spadaju u R oblasti i uključuju četiri seoska naselja (Oštrej (O), Slatina (S), Dubašnica (D) i Gornjane (G)). Gornjane je kontrolno mesto koje predstavlja seosko nezagađeno područje, udaljeno 19 km od Bora. Ovo područje je, planinom Veliki Krš, prirodno zaštićeno od uticaja zagađenja iz RTB Bora.

**Tabela 8.** Mesta uzorkovanja u odnosu na udaljenost od glavnog izvora zagađenja i dominantne pravce vetrova

Mesto uzorkovanja	Oblast	Udaljenost (km)	Pravac vetra
Flotacijsko jalovište (FJ)	UI	0,7	ZSZ, SZ
Bolničko naselje (BN)	UI	2,2	I, IJI
Naselje Sunce (NS)	UI	2,5	I, ISI
Slatinsko naselje (SN)	UI	2,3	ZSZ, SZ
Oštrej (O)	R	4	Z, ZSZ
Slatina (S)	R	7	SZ, ZSZ
Dubašnica (D)	R	17	I, IJI
Gornjane (G)	K	19	J

#### 4.2. Uzorkovanje i priprema biljnog materijala i zemljišta

Uzorkovanje organa voćnih vrsta i površinskog sloja zemljišta je izvedeno na svim lokacijama krajem septembra i početkom oktobra 2012. godine, kada se očekivala maksimalna koncentracija teških metala u organima biljaka. Svaki deo uzorkovanih voćnih vrsta (koren, stablo/grana, list i plod) i uzorci zemljišta (0-30 cm, u zoni korena) su sastavljeni od 3-5 poduzorka od kojih je oformljen prosečan uzorak, kako bi rezultati analize bili reprezentativni za ispitivano mesto.

Uzorci korena su temeljno isprani vodom sa česme i dejonizovanom vodom, dok su nadzemni organi voćnih vrsta ostali neoprani sa ciljem da se, ako je moguće, proceni uticaj atmosfere depozicije na sadržaj teških metala u nadzemnim organima biljaka. Svi uzorci su sušeni na sobnoj temperaturi do konstantne mase, u dobro provetrenim

prostorijama, tokom perioda od nekoliko nedelja (za lišće) do nekoliko meseci (za plodove). Osušeni biljni materijal je samleven blenderom u fini prah. Osušeni uzorci zemljišta su usitnjeni i prosejani kroz sito od 2 mm, sa sejnom površinom od najlona. Reprezentativni uzorak od oko 300 g (-2 mm), dobijen skraćivanjem uzorka četvrtanjem, naknadno je usitnjen u vibracionom mlinu sa prstenovima u fini prah (-100 Mesh, Tyler (-0,150 mm)). Pripremljeni uzorci čuvani su do analize u papirnim kesama u prostoriji za uzorke. Priprema uzoraka sprovedena je na Tehničkom fakultetu u Boru.

### 4.3. ICP-OES određivanje sadržaja ispitivanih metala u uzorcima

Mikrotalasno rastvaranje uzoraka je izvedeno u mikrotalasnoj peći ETHOS 1 (opremljenoj rotorom SK 12, Milestone, Bergamo, Italija) u zatvorenim politetrafluoretilenskim (PTFE) kivetama, po metodi preporučenoj od strane Američke Agencije za zaštitu životne sredine (USEPA metod 3052; [USEPA, 1996](#); [Toselli i dr., 2009](#)). Svi uzorci (po  $1 \pm 0,01$  g, Adam Equipment, PGW2502i, Velika Britanija) su tretirani smešom azotne kiseline (65 % HNO<sub>3</sub>, Merck, Darmstadt) i vodonik-peroksida (10 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Merck, Darmstadt) i mikrotalasnoj peći pod kontrolisanim uslovima (temperatura 180°C, vreme postizanja zadate temperature 15 min, vreme održavanja zadate temperature 15 min). Nakon hlađenja, rastvori su filtrirani, razblaživani do 50 mL dejonizovanom vodom i držani u polietilenskim bočicama na 4 °C do analiziranja uzoraka na teške metale. Kako bi se izbegla kontaminacija teškim metalima, bočice su tretirane 5% azotnom kiselinom i isprane dejonizovanom vodom  $0,05 \mu\text{S cm}^{-1}$  (MicroMed high purity water system, TKA Wasser aufbere itungs systeme GmbH). Mikrotalasna digestija uzoraka izvedena je u akreditovanoj laboratoriji za hemijska ispitivanja, Instituta za rudarstvo i metalurgiju u Boru.

Sadržaj teških metala u svim uzorcima određivan je na Optičkom emisionom spektrometru sa induktivno spregnutom plazmom (ICP – OES, Termo Scientific, Kembridž, Velika Britanija) serije iCAP 6000 sa optičkim sistemom (Ešeletnom

rešetkom<sup>26</sup>) i CID<sup>27</sup> detektorom sa obezbeđenim hlađenjem kamere na  $-45^{\circ}\text{C}$ . Radni parametri za ICP – OES dati su u tabeli 9.

**Tabela 9.** Operativni uslovi rada kod ICP spektrometra

Parametari	Vrednosti
Brzina pumpe za ispiranje	100 rpm
Brzina pumpe za analizu	50 rpm
Snaga radiofrekventnog generatora	1150 W
Protok gasa za raspršivanje	0,7 L min <sup>-1</sup>
Protok gasa za hlađenje	12 L min <sup>-1</sup>
Protok pomoćnog gasa	0,5 L min <sup>-1</sup>
Pravac posmatranja plazme	Aksijalno

Validacija metoda određivanja ispitivanih elemenata ICP-OES tehnikom uključuje izbor optimalne odnosno radne emisije linije ( $\lambda$ ) sa pripadajućom granicom detekcije (LOD), granicom kvantifikacije (LOQ) i korelacionim koeficijentom ( $r$ ) (tabela 10). Linearnost kalibracionih pravih je prikazana korelacionim koeficijentima kalibracione prave. Granice detekcije (LOD) i kvantifikacije (LOQ) su izraženi na sledeći način:  $\text{LOD} = 3 \times \text{SD}/m$  i  $\text{LOQ} = 10 \times \text{SD}/m$ , gde SD predstavlja standardnu devijaciju slepe probe, a  $m$  je nagib kalibracione prave. Matriks multistandarda koncentracije  $20,00 \pm 0,10 \mu\text{g ml}^{-1}$  za Al, Sb, As, Ba, Be, B, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Hg, Mo, Ni, Se, Na, Sr, Tl, Sn, V, Zn;  $100,0 \pm 0,5 \mu\text{g ml}^{-1}$  za P, K i Si i  $5,000 \pm 0,025 \mu\text{g ml}^{-1}$  za Ag (Multistandard-Ultra Scientific Analytical Solutions, USA). Sadržaj elemenata je verifikovan u skladu sa ULTRA's ISO 9001 registrovanim sistemom poređenjem sa standardima za kalibraciju nezavisno pripremljenim korišćenjem NIST SRM-ova ("Certified Reference Material from the National Institute of Standards and Technology") a primenom ICP-MS-a. Matriks multistandarda je 2%  $\text{HNO}_3$  sa tragovima vinske kiseline u dejonizovanoj vodi ( $\mu=0,055 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) niske vrednosti TOC-a (ukupni organski ugljenik)  $<50$  ppb.

Koncentracije ispitivanih elemenata u biljnom materijalu i zemljištu određene su na Departmanu za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Nišu, a svi rezultati prikazani su u odnosu na suhu materiju ( $\text{mg kg}^{-1}$  sm).

<sup>26</sup> Echelle (eng.)

<sup>27</sup> CID - Charge-injection device (eng.)

**Tabela 10.** Parametri kalibracionih pravih:  $\lambda$ , LOD, LOQ i r za određivane elemente.

Element	$\lambda$ (nm)	LOD ( $\mu\text{g ml}^{-1}$ )	LOQ ( $\mu\text{g ml}^{-1}$ )	r
<b>Cu</b>	324,754	0,0242	0,0807	0,999996
<b>Zn</b>	213,856	0,0058	0,0193	0,999779
<b>Pb</b>	220,353	0,1048	0,3495	0,999955
<b>As</b>	228,812	0,0773	0,2579	0,999924
<b>Cd</b>	214,438	0,0054	0,0181	0,999787
<b>Ni</b>	221,647	0,0249	0,0830	0,999443

pH vrednost i električna provodljivost (EC)<sup>28</sup> uzoraka zemljišta (odnos zemljište:destilovana voda = 1:2,5) su određivani pH metrom (3510 Jenway, Velika Britanija) i konduktometrom (4510 Jenway, Velika Britanija). Sadržaj organske materije u zemljištu (OM) je određen metodom žarenja (LOI)<sup>29</sup> na 550°C (Jolivet i dr., 1998). Ova merenja obavljena su na Tehničkom fakultetu u Boru, Univerziteta u Beogradu.

#### 4.4. Obrada eksperimentalnih rezultata

Faktor obogaćenja zemljišta elementima,  $EF_{\text{zemljište}}$ <sup>30</sup> predstavlja akumulaciju potencijalno zagađujućeg elementa u zemljištu usled antropogenih aktivnosti, što takođe utiče na veće usvajanje ovih elemenata od strane biljaka. Faktor obogaćenja (jedm. 2) predstavlja odnos između relativne zastupljenosti nekog elementa u zagađenom zemljištu i relativne zastupljenosti tog elementa u zemljištu na kontrolnom mestu (Mingorance i dr., 2007; Wu i dr., 2014):

$$EF_{\text{zemljište}} = \frac{C_n / X_n}{C_r / X_r} \quad (2)$$

gde su  $C_n$  i  $X_n$ , koncentracija ispitivanog elementa i koncentracija referentnog elementa (Fe) u zagađenom zemljištu, dok su  $C_r$  i  $X_r$ , koncentracija ispitivanog elementa i koncentracija referentnog elementa u kontrolnom zemljištu. Za ova ispitivanja, iskorišćeno je Fe kao referentni element (Dimitrijević i dr., 2016). Kako bi se uporedio i utvrdio nivo zagađenja zemljišta, vrednosti EF su grupisane u pet stepena zagađenosti

<sup>28</sup> EC - Electrical conductivity (eng.)

<sup>29</sup> LOI – Loss-on-ignition (eng.)

<sup>30</sup>  $EF_{\text{zemljište}}$  - Enrichment factor for elements in soil (eng.)

prema kriterijumu [Sutherland-a \(2000\)](#): nezagađeno ( $EF < 2$ ), umereno zagađeno ( $EF = 2 - 5$ ), značajnije zagađeno ( $EF = 5 - 20$ ), visoko zagađeno ( $EF = 20 - 40$ ) i ekstremno zagađeno ( $EF > 40$ ) zemljište.

Faktor obogaćenja biljaka (biljnih organa) elementima,  $EF_{biljka}$ ,<sup>31</sup> je izračunat u cilju procene stepena antropogenog uticaja po jednačini (3) ([Alagić i dr., 2015](#); [Mingorance i dr., 2007](#); [Kisku i dr., 2000](#)):

$$EF_{biljka} = C_p / X_p \quad (3)$$

gde su  $C_p$  i  $X_p$ , koncentracija ispitivanog elementa u uzorku biljnog materijala sa zagađenog mesta i koncentracija ispitivanog elementa u uzorku biljnog materijala sa kontrolnog mesta,. Smatra se da vrednosti  $EF_{biljka} > 2$  ukazuju na obogaćenje biljnih uzoraka elementima ([Mingorance i dr., 2007](#)).

Odnos koncentracija elemenata u nadzemnim biljnim organima ( $R$ )<sup>32</sup> se izračunava kao odnos koncentracija elemenata u biljnim organima kupine, korišćenjem jednačina (4) - (6), gde vrednosti  $R > 1$  ukazuju na zagađenje nastalo iz atmosfere ([Oliva and Mingorance, 2006](#)):

$$R_{list/plod} = C_{list} / C_{plod} \quad (4)$$

$$R_{list/stablo} = C_{list} / C_{stablo} \quad (5)$$

$$R_{plod/stablo} = C_{plod} / C_{stablo} \quad (6)$$

Ova tri R-a daju informacije o različitom nivou akumulacije elemenata u organima biljke i ukazuje na sam odnos elemenata između određenih organa. Za biljne organe breskve R-a je izračunat preko sledećih jednačina (7) - (9), ([Oliva and Mingorance, 2006](#)):

$$R_{list/grana} = C_{list} / C_{grana} \quad (7)$$

$$R_{plod/list} = C_{plod} / C_{list} \quad (8)$$

$$R_{plod/grana} = C_{plod} / C_{grana} \quad (9)$$

U cilju procene interakcija između biljaka i teških metala, primenjena su tri biološka faktora ([Alagić i dr., 2013](#); [Juang i dr., 2012](#); [Mingorance i dr., 2007](#); [Zhang i dr., 2010](#)).

<sup>31</sup>  $EF_{biljka}$  - Enrichment factor for elements in plant (eng.)

<sup>32</sup> R - Ratios of metal concentrations between plant parts (eng.)

Biokoncentracijski faktor (BCF), izračunava se kao odnos koncentracija metala u korenu ( $C_{koren}$ ) i zemljištu ( $C_{zemljište}$ ):

$$BCF = C_{koren} / C_{zemljište} \quad (10)$$

Vrednosti  $BCF > 1$  ukazuju na dobru akumulaciju određenih elemenata u korenu. BCF je izračunat za oprane uzorke korena na svim mestima.

Koeficijent mobilnosti (MR) je izračunat samo za nezagađene uzorke sa kontrolnog mesta (G) kao odnos koncentracija teških metala u nadzemnim organima biljke (stablo/grana, list i plod) i zemljišta:

$$MR = C_{nadzemni\ deo\ biljke} / C_{zemljište} \quad (11)$$

Translokacioni faktor (TF) je takođe izračunat za nezagađene uzorke sa mesta G kao odnos koncentracija teških metala u nadzemnom delu biljke (stablo/grana, list i plod) i korenu:

$$TF = C_{nadzemni\ deo\ biljke} / C_{koren} \quad (12)$$

MR i TF nisu izračunati za uzorke biljaka sa zagađenih mesta jer su nadzemni organi neoprani, pa samim tim sadržaj metala u ovim organima biljaka ne ukazuje na stvarnu bioakumulaciju.

Rezultati ukupnih koncentracija teških metala su predstavljeni srednjim vrednostima tri ponavljanja i standardnih devijacija. Srednja vrednost teških metala za sve uzorke je izračunata na osnovu tri merenja. Svi eksperimentalni rezultati su obrađeni statističkim programom SPSS 17,0 za Windows (SPSS Inc., SAD) pri nivou značajnosti ( $p < 0,05$ ,  $p < 0,01$ , dvostrano<sup>33</sup>) i pouzdanosti od 95 %. Pirsonova korelaciona analiza, hijerarhijska klaster analiza (HCA) i dvofaktorska ANOVA<sup>34</sup> analiza praćena Takijevim testom<sup>35</sup> su sprovedeni u cilju procene odnosa između koncentracija teških metala u biljnim uzorcima, zemljištu i parametrima zemljišta (pH, EC i OM), a kako bi se ukazalo na vezu između promenljivih. Analiza glavnih komponenta (PCA - Principal component analysis) je primenjena u cilju identifikacije porekla teških metala u zemljištu i biljnim organima i njihove međuzavisnosti.

---

<sup>33</sup> 2-tailed (eng.)

<sup>34</sup> ANOVA – Analysis of variance (eng.)

<sup>35</sup> Post hoc Tukey's test

#### 4.5. Literatura:

- Alagić, S.Č., Šerbula, S.S., Tošić, S.B., Pavlović, A.N., Petrović, J. V., Bioaccumulation of arsenic and cadmium in birch and lime from the Bor region., *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 65 (2013) 671–82.
- Alagić S.Č., Tošić S.B., Dimitrijević M.D., Antonijević M.M., Nujkić M.M., Assessment of the quality of polluted areas based on the content of heavy metals in different organs of the grapevine (*Vitis vinifera*) cv. Tamjanika, *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (2015) 7155–7175.
- Dimitrijević M.D., Nujkić M.M., Alagić S.Č., Milić S., Tošić S.B., Heavy metal contamination of topsoil and parts of peach-tree growing at different distances from a smelting complex, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13 (2016) 615-630.
- Juang K-W, Lee Y-I, Lai H-Y, Wang C-H, Chen B-C, Copper accumulation, translocation, and toxic effects in grapevine cuttings. *Environmental Science and Pollution Research*, 19 (2012) 1315–1322
- Jolivet, C., Arrouays, D., Bernoux, M., Comparison between analytical methods for organic carbon and organic matter determination in sandy Spodosols of France. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 29 (1998) 2227–2233.
- Kisku GC, Barman SC, Bhargava SK Contamination of soil and plants with potentially toxic elements irrigated with mixed industrial effluent and its impact on the environment. *Water Air Soil Pollution*, 120 (2000) 121–37.
- Mingorance MD, Valdés B, Oliva SR, Strategies of heavy metal uptake by plants growing under industrial emissions. *Environment International*, 33 (2007) 514–20.
- Oliva SR, Mingorance MD, Assessment of airborne heavy metal pollution by aboveground plant parts. *Chemosphere*, 65 (2006) 177–82.
- Sutherland RA, Bed sediment-associated trace metals in an urban stream , Oahu, Hawaii. *Environmental Geology*, 39 (2000) 611–27.
- Toselli M, Baldi E, Marcolini G, Malaguti D, Quartieri M, Sorrenti G, Marangoni B Response of potted grapevines to increasing soil copper concentration. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 15 (2009) 85–92
- USEPA U.S. Environmental Protection Agency, Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices, Method 3052, Office of Solid Waste and Emergency Response, U.S. Government Printing Office, Washington, DC, 1996. [http://www.epa.gov/osw/hazard/1273\\_testmethods/sw846/pdfs/3052.pdf](http://www.epa.gov/osw/hazard/1273_testmethods/sw846/pdfs/3052.pdf).
- Wu J., Teng Y., Lu S., Wang Y. i Jiao X., Evaluation of Soil Contamination Indices in a Mining Area of Jiangxi, China, *PLoS One*, 9 (2014) e112917.
- Zhang X, Zhang S, Xu X, Li T, Gong G, Jia Y, Tolerance and accumulation characteristics of cadmium in *Amaranthus hybridus* L. *Journal of Hazardous Materials*, 180 (2010) 303–308.



## 5. REZULTATI I DISKUSIJA

### 5.1. Divlja kupina (*Rubus fruticosus L.*)

#### 5.1.1. Uvod

Posledice zagađenja zemljišta teškim metalima usled eksploatacije ruda Cu i njene dalje topioničke prerade predstavljaju glavni problem u mnogim zemljama u svetu (Lei i Duan, 2008; Nannoni i dr., 2011; Bech i dr., 2012; Ghaderian i Ghotbi Ravandi, 2012; Gomez-Ros i dr., 2013), a i u Srbiji koja u ovom pogledu nije izuzetak (Antonijević i dr., 2012; Serbula i dr., 2013; Alagić i dr., 2015).

Teški metali kada su prisutni u velikim koncentracijama (čak i mikroelementi Cu i Zn) se smatraju ekološki opasnim jer su toksični, perzistentni i bioakumulativni. Međutim i pored toga, brojne biljne vrste prisutne u Boru i okolini pokazuju adaptaciju na postojeće zagađenje jer se uspešno reprodukuju i razvijaju na zagađenom zemljištu. Čak su i obodni delovi starog borskog flotacijskog jalovišta, koje se nalazi u neposrednoj blizini topioničkih dimnjaka i smatra se izuzetno zagađenim, obrasli brojnim samoniklim biljnim vrstama (trave, žbunje, drveće) (Antonijević i dr., 2012). Jedna od ovih biljnih vrsta je divlja kupina (*R. fruticosus L.*) koja se adaptirala na ekološki stres. Divlja kupina je dosta rasprostranjena na teritoriji opštine Bor zbog čega je bila pogodna za biomonitoring zagađenja urbanih i ruralnih delova opštine, a imajući u vidu pravce dominantnih vetrova.

Brojne prirodne populacije *R. fruticosus L.* mogu se naći širom sveta zbog svoje lake i brze reprodukcije (Clark i dr., 2012). U Srbiji, *R. fruticosus L.* se može naći na napuštenim površinama, degradiranom zemljištu i na mestima šumskog požara. Korenov sistem kupine prodire duboko u zemlju (1 i više metara) pa se s toga odlikuje i većom otpornošću na sušu (Blagojević i Božić, 2012). Ova činjenica čini *R. fruticosus L.* dobrim kandidatom za fitoremedijaciju. *R. fruticosus L.* poseduje relativno visoku otpornost na zagađenja i u više radova je prikazan uspešan rast i razvoj ovih biljnih vrsta na zagađenom zemljištu (Baroni i dr., 2004; Yoon i dr., 2006; Weeks i dr., 2006; Reglero i dr., 2008; Marques i dr., 2009; Massa i dr., 2010; Moreira i dr., 2011; Alagić i dr., 2013). Međutim, samo nekoliko studija se bavilo akumulacijom teških metala u *R. fruticosus L.*

*R. fruticosus L.*, široko rasprostranjena biljna vrsta, nije pokazivala simptome fitotoksičnosti pri rastu na zagađenom zemljištu blizu topioničkih dimnjaka. Iz tog razloga, *R. fruticosus L.* je ispitivana kao potencijalni biomonitor za teške metale. Sadržaj teških metala u uzorcima kupine i zemljišta je određivan na različitim udaljenostima od topionice kao glavnog izvora zagađenja.

## 5.1.2. Rezultati i diskusija

### 5.1.2.1. Određivanje sadržaja teških metala u zemljištu

Rezultate određivanja sadržaja ukupne koncentracije teških metala (Cu, Zn, Pb, As, Cd i Ni) u zemljištu, pH vrednosti, električne provodljivosti (EC) i sadržaja organske materije (OM), sa sedam lokacija koje su izložene zagađenju i sa kontrolnog, nezagađenog mesta, prikazuje tabela 11. Prema klasifikaciji pH vrednosti zemljišta, preporučenoj od strane američkog Ministarstva za poljoprivredu, (Burt, 2014) ispitivani uzorci zemljišta se klasifikuju od ekstremno kiselih ( $\text{pH} < 4,5$ ) do blago alkalnih ( $\text{pH} = 7,4 - 7,8$ ), dok se zemljište uzorkovano na kontrolnom mestu G može smatrati neutralnim ( $\text{pH} = 6,7$ ). Kiselo zemljište je posledica visokog sadržaja peskovitog zemljišta sa niskim kapacitetom izmene katjona kao i sadržaja pirita, iz koga se izlužuju katjoni pod uticajem velikih količina padavina na rudarskim i jalovišnim površinama (Candeias i dr., 2014). Sadržaj organske materije u zemljištu se kreće od 7,2% do 23,4%. Vrednosti električne provodljivosti su relativno niske ( $73,9-436 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) i slične vrednostima zagađenog zemljišta ( $200-700 \mu\text{S cm}^{-1}$ , Brunetti i dr., 2009) i vrednostima izmerenim na zemljištu rudnika Cu i Pb, Karolina u Peruu ( $200 \mu\text{S cm}^{-1}$ , Bech i dr., 2012).

**Tabela 11.** Koncentracije teških metala ( $\text{mg kg}^{-1}$  sm) u uzorcima zemljišta i pH, EC, i OM zemljišta

Mesto uzorkovanja (*)	Cu	Zn	Pb	As	Cd	Ni	Fe	pH	EC ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	OM (%)
<b>FJ (0,7)</b>	2112 ± 80	235 ± 7	169 ± 7	95 ± 3	4,3 ± 0,2	15,1 ± 1,8	19020±40	4,73	266	7,2
<b>BN (2,2)</b>	<b>2210</b> ± 92	191 ± 8	<b>260</b> ± 12	<b>148</b> ± 7	<b>6,5</b> ± 0,3	38 ± 2	20725±675	4,37	79,3	17,4
<b>NS (2,5)</b>	950 ± 20	<b>307</b> ± 12	98 ± 5	9,4 ± 0,4	3,5 ± 0,2	34 ± 2	15965±560	6,95	214	17,6
<b>SN (2,3)</b>	1060 ± 11	203 ± 13	87 ± 7	28 ± 2	3,5 ± 0,3	20 ± 2	16605±485	6,73	166,3	11,2
<b>O (4)</b>	939 ± 5	130,3 ± 0,6	78 ± 0,4	18,40 ± 0,06	2,80 ± 0,02	23,6 ± 0,2	15185±65	7,54	148,9	11,4
<b>S (6,5)</b>	1969 ± 18	199 ± 2	125 ± 1	15,4 ± 0,2	3,17 ± 0,03	14,2 ± 0,2	14615±170	7,57	436	23,4
<b>D (17)</b>	144,8 ± 0,5	130,2 ± 0,1	78,6 ± 0,1	34,5 ± 0	4,52 ± 0,02	<b>53,40</b> ± 0,05	19435±250	5,11	76,9	15,4
<b>G (19)</b>	9,7 ± 0,2	45,3 ± 0,6	17,8 ± 0,4	1,77 ± 0,04	1,23 ± 0,02	15,0 ± 0,2	11015±100	6,69	73,9	5,2
<b>MDK<sup>a</sup></b>	100	300	100	25	3	50				
<b>Normalne koncentracije u površinskom zemljištu<sup>b</sup></b>	14	62	25	4,7	1,1	18				
<b>MDK u poljoprivrednom zemljištu<sup>b</sup></b>	60-150	100-300	20-300	15-20	1-5	20-60				

Rezultati su dati kao srednje vrednosti ± standardne devijacije za tri merenja istog uzorka. Najveće vrednosti teških metala su boldirane. \*Udaljenost od topionice bakra (km) <sup>a</sup> [Službeni glasnik Republike Srbije](#) i <sup>b</sup> [Kabata-Pendias, 2011](#); Koncentracije za Fe prikazane su samo zbog izračunavanja  $EF_{zemljište}$  i nisu komentarisane u radu.

Poređenjem sadržaja teških metala na ispitivanim lokacijama sa kontrolnim zemljištem (G, tabela 11) utvrđene su visoke koncentracije Cu, Zn, Pb, As i Cd u svim uzorcima zemljišta, i to najveće koncentracije Cu. Visoke koncentracije teških metala mogu biti posledica razgradnje matične rude i kontaminacije izazvane rudarsko - metalurškim aktivnostima, koje traju više od 100 godina na ovom području. Najveće ukupne koncentracije Cu, Pb, As i Cd (2210, 260, 148, 6,5 mg kg<sup>-1</sup>) su zabeležene na mestu BN koje je posle FJ najbliže Borskoj topionici. Najveće koncentracije Cu su određene na mestima FJ i BN što se poklapa sa hipotezom [Kabate - Pendias 2011](#) da se u uslovima ekstremno kiselog zemljišta povećavaju koncentracije Cu u zemljišnom rastvoru (tabela 11).

Na osnovu podataka iz tabele 11 može se videti da je koncentracija Cu određena na mestu S (6,5 km od topionice bakra) približno jednaka koncentracijama koje su određene na mestima najbližim topionici, tj. FJ i BN. Zagađenost zemljišta kod Slatine se može objasniti emisijom polutanata iz industrijske regije putem vetra (dominantni pravci vetra Z i ZSZ, slika 8, ruža vetrova). Ukupna koncentracija Zn (307 mg kg<sup>-1</sup>) je zabeležena na mestu NS, dok je ukupna koncentracija Ni (53,4 mg kg<sup>-1</sup>) zabeležena na mestu D. Najveće vrednosti ostala tri elementa (Pb, As i Cd) su zabeležene na mestu BN. Nivo koncentracije Cd je ujednačen skoro na svim zagađenim mestima, sa posebnim naglaskom na približno jednake koncentracije Cd na mestima FJ (0,7 km) i D (17 km), što ukazuje na delimično poreklo Cd iz topioničkog kompleksa.

Imajući u vidu da je razmatrano područje nastanjeno i da je u ruralnim oblastima, pa čak i u nekim urbanim delovima, razvijena poljoprivreda, neophodno je uporediti utvrđene koncentracije teških metala u zemljištu sa dozvoljenim vrednostima prema [Kabata – Pendias \(2011\)](#) i srpskom zakonodavstvu ([Sl. glas. br. 23/94, 11/92 i 32/2002](#); tabela 11). Ukupne koncentracije određenih elemenata prekoračuju MDK na sledećim mestima uzorkovanja: Cu na mestima FJ, BN, NS, SN, O, S i D; Zn na mestu NS; Pb na mestima FJ, BN i S; As na mestima FJ, BN, SN i D; Cd na mestima FJ, BN, NS, SN, S i D i Ni na mestu D. Na osnovu ovoga, može se konstatovati da su proučavana mesta jako zagađena i zahtevaju hitnu remedijaciju.

### 5.1.2.1.1. Procena zagađenosti zemljišta na osnovu faktora obogaćenja

Vrednosti faktora obogaćenja ( $EF_{\text{zemljište}}$ ) izračunate za šest elemenata iz ispitivanog zemljišta su date u tabeli 12. Svi uzorci zemljišta su obogaćeni Cu a šest mesta pokazuju ekstremnu zagađenost ( $EF_{\text{zemljište}} = 67,6-152,9$ ). Faktor obogaćenja zemljišta Zn ukazuje na umereno zagađenost na svim mestima, dok je za Pb utvrđeno umereno do značajnije zagađenje. Vrednosti  $EF_{\text{zemljište}}$  za As kreću se od 6,6 – 44,4, i ovakvo zemljište je klasifikovano kao značajnije do visoko zagađeno. Najniže vrednosti  $EF_{\text{zemljište}}$  su utvrđene za Ni i Cd što ukazuju na prirodnu (geološku) obogaćenost zemljišta ovim elementima ( $EF_{\text{zemljište}} = 0,5-2$ ). Mala odstupanja od ovih vrednosti uočena su kod Cd na mestima BN i D što ukazuje na umerenu zagađenost zemljišta. Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da je zemljište najviše zagađeno Cu i As u urbanoj oblasti, tj. mestima FJ, BN i SN, što je posledica emisije dimnih gasova i prašine iz topioničkih agregata.

**Tabela 12.** Faktori obogaćenja teškim metalima za ispitivane uzorke zemljišta

Mesto uzorkovanja	Teški metali					
	Cu	Zn	Pb	As	Cd	Ni
FJ	126,1	3,0	5,5	31,1	2,0	0,6
BN	121,1	2,2	7,7	44,4	2,8	1,4
NS	67,6	4,7	3,8	3,7	1,9	1,6
SN	72,5	3,0	3,2	10,5	1,9	0,9
O	70,2	2,1	3,2	7,5	1,6	1,2
S	152,9	3,3	5,3	6,6	1,9	0,7
D	8,5	1,6	2,5	11,1	2,1	2,0

### 5.1.2.2. Određivanje sadržaja teških metala u *R. fruticosus L.*

Koncentracije teških metala u biljnim organima *R. fruticosus L.* (koren, stablo, list, plod) po mestima uzorkovanja su predstavljene tabelom 13. Osim Ni, koncentracije teških metala u svim organima *R. fruticosus L.* na svim mestima uzorkovanja su bile znatno više u odnosu na koncentracije teških metala na nezagađenom (kontrolnom) mestu G. Usvajanje i translokacija elemenata iz korena u nadzemni deo biljke uglavnom zavise od koncentracije elemenata u zemljištu, pH zemljišta, sadržaja OM i biljne vrste (ekotipa i starosti; [González i González-Chávez, 2006](#)).

Tabela 13. Koncentracije teških metala u uzorcima organa kupine ( $\text{mg kg}^{-1}$  sm)

Mesto uzorkovanja	Deo biljke	Cu	Zn	Pb	As	Cd	Ni
FJ	Koren	961 ± 12	253 ± 2	68 ± 0,9	32 ± 0,4	3,58 ± 0,05	13,8 ± 0,3
	Stablo	986 ± 13	86,2 ± 0,8	24,6 ± 0,5	7,3 ± 0,1	1,52 ± 0,02	2,22 ± 0,03
	List	521 ± 8	196 ± 2	60,3 ± 0,8	35,3 ± 0,4	2,34 ± 0,02	8,24 ± 0,09
	Plod	100 ± 2	63,5 ± 0,9	7,76 ± 0,07	4,32 ± 0,06	0,86 ± 0,02	1,97 ± 0,04
BN	Koren	259 ± 5	89 ± 2	34,4 ± 0,7	12,5 ± 0,3	1,46 ± 0,03	3,6 ± 0,2
	Stablo	143 ± 2	41,8 ± 0,4	13,8 ± 0,3	7,16 ± 0,09	0,84 ± 0,01	1,7 ± 0,02
	List	391 ± 3	122,7 ± 0,7	56,3 ± 0,4	21,7 ± 0,04	2,04 ± 0,02	4,85 ± 0,09
	Plod	119,8 ± 0,3	27,5 ± 0,4	59,3 ± 0,2	4,7 ± 0,2	0,94 ± 0,01	1,4 ± 0,09
NS	Koren	100 ± 2	41 ± 0,3	8,7 ± 0,08	2,88 ± 0,003	0,5 ± 0,005	2,74 ± 0,05
	Stablo	44,4 ± 0,6	23,2 ± 0,1	4,9 ± 0,1	1,66 ± 0,06	0,295 ± 0,005	2,18 ± 0,07
	List	88,9 ± 0,7	42,74 ± 0,08	14,54 ± 0,06	4,82 ± 0,02	0,56 ± 0,01	2,36 ± 0,02
SN	Plod	74,8 ± 0,8	34,2 ± 0,5	8,72 ± 0,05	3,32 ± 0,07	0,44 ± 0,02	1,72 ± 0,06
	Koren	169 ± 0,8	165 ± 0,56	12,9 ± 0,3	3,54 ± 0,05	0,63 ± 0,005	4,92 ± 0,02
	Stablo	328 ± 2	56,2 ± 0,2	17,5 ± 0,1	6,35 ± 0,06	0,705 ± 0,005	3,46 ± 0,02
	List	243 ± 2	57 ± 0,1	19 ± 0,4	7,73 ± 0,03	0,66 ± 0,005	4,78 ± 0,04
O	Plod	53,8 ± 0,2	46,6 ± 0,4	3,02 ± 0,07	1,84 ± 0,03	0,22 ± 0,005	1,44 ± 0,05
	Koren	70 ± 0,3	29,1 ± 0,2	19,21 ± 0,07	2,39 ± 0,02	0,625 ± 0,005	4,22 ± 0,04
	Stablo	94 ± 0,6	51,3 ± 0,2	5,8 ± 0,05	2,95 ± 0,08	1,603 ± 0,005	16,96 ± 0,04
	List	60,5 ± 0,2	33,7 ± 0,3	7,6 ± 0,04	2,54 ± 0,05	0,44 ± 0,005	3,35 ± 0,05
S	Plod	71,2 ± 0,5	26,4 ± 0,2	10,02 ± 0,06	3,19 ± 0,02	0,392 ± 0,003	2,3 ± 0,03
	Koren	692 ± 3	168,6 ± 0,5	46,6 ± 0,3	8,59 ± 0,05	1,56 ± 0,01	13,8 ± 0,1
	Stablo	419 ± 1,1	72,4 ± 0,33	30,2 ± 0,22	4,65 ± 0,08	0,862 ± 0,005	8,01 ± 0,05
	List	507 ± 5	145,3 ± 0,9	47,4 ± 0,6	8,82 ± 0,04	1,4 ± 0,01	8,5 ± 0,08
D	Plod	79,2 ± 0,3	35,32 ± 0,09	10,1 ± 0,2	2,34 ± 0,02	0,455 ± 0	3,46 ± 0,06
	Koren	85,5 ± 0,8	99 ± 2	41,2 ± 0,5	16,72 ± 0,1	3,6 ± 0,03	27,5 ± 0,3
	Stablo	20,4 ± 0,1	26,2 ± 0,08	2,76 ± 0,07	3,36 ± 0,04	1,26 ± 0,01	3,37 ± 0,08
	List	64 ± 1	39 ± 0,2	9,8 ± 0,4	3,27 ± 0,09	0,725 ± 0,005	7 ± 0,02
G	Plod	38,4 ± 0,4	24,7 ± 0,2	4,74 ± 0,06	2,8 ± 0,06	0,57 ± 0,005	2,65 ± 0,03
	Koren	17,1 ± 0,2	27,4 ± 0,2	7,88 ± 0,06	1,4 ± 0,2	0,505 ± 0,005	6,52 ± 0,03
	Stablo	19,3 ± 0,2	17,5 ± 0,2	0,91 ± 0,07	1,82 ± 0,06	0,21 ± 0,005	3,76 ± 0,06
	List	18,8 ± 0,3	21,2 ± 0,08	1,32 ± 0,05	1,32 ± 0,09	0,165 ± 0	4,89 ± 0,06
Normalne vrednosti u biljci		4-15 <sup>a</sup>	> 20 <sup>c</sup>	0,5-10 <sup>b</sup>	2 <sup>c</sup>	0,05-0,4 <sup>c</sup>	0,05-10 <sup>a</sup>
	Fitotoksične koncentracije u biljci	20-100 <sup>b</sup>	300-400 <sup>c</sup>	100-500 <sup>c</sup>	40 <sup>a</sup>	32 <sup>a</sup>	<100 <sup>a</sup>

Rezultati su dati kao srednje vrednosti ± standardne devijacije za tri merenja istog uzorka

a – Alloway, 2013 b – Yoon i dr., 2006 c - Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007

Nije iznenadila činjenica da je *R. fruticosus L.* najviše akumulirala Cu jer je to najzastupljeniji element prisutan u zemljištu opštine Bor zbog pirometalurških procesa i geološkog porekla. Najveće koncentracije Cu su određene u stablu - 986  $\text{mg kg}^{-1}$ , korenu - 961  $\text{mg kg}^{-1}$  i listu - 521  $\text{mg kg}^{-1}$  na mestu koje je najbliže topionici. Takođe, visoke koncentracije Cu su određene u kupini uzorkovanoj van grada, u ruralnoj oblasti S (692  $\text{mg kg}^{-1}$  u korenu, 507  $\text{mg kg}^{-1}$  u listu i 419  $\text{mg kg}^{-1}$  u stablu), koja se nalazi na udaru jednog od najdominantnijih zapadnih vetrova (slika 8, ruža vetrova). Bez obzira na to što su koncentracije Cu u zemljištu približno jednake na mestima FJ i S, pokazalo se da su koncentracije Cu u *R. fruticosus L.* na mestu FJ mnogo veće u odnosu na mesto S. Ova činjenica može biti objašnjena jako kiselim zemljištem na mestu FJ, za razliku

od slabo alkalnog zemljišta na mestu S (vrednosti pH zemljišta tabela 11). Naime, Cu se jako adsorbuje na česticama zemljišta pri visokim pH vrednostima i time je manje biodostupan za biljke dok je na kiselim zemljištima njegova biodostupnost mnogo izraženija (Lei i Duan, 2008; Ghaderian i Ghotbi Ravandi, 2012; Candeias i dr., 2014).

Visoke koncentracije Cu na mestu BN su zabeležene u listu ( $391 \text{ mg kg}^{-1}$ ) i korenu ( $259 \text{ mg kg}^{-1}$ ), dok su na mestu SN koncentracije Cu iznosile  $328 \text{ mg kg}^{-1}$  u stablu i  $243 \text{ mg kg}^{-1}$  u listu. Najveće koncentracije Zn u korenu su zabeležene na mestu FJ, međutim ovaj esencijalni element nema veći uticaj na *R. fruticosus L.* kao faktor zagađenja. Najveće koncentracije Pb u korenu *R. fruticosus L.* su zabeležene na mestu FJ ( $68 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Najveće vrednosti Pb u plodu ( $59,3 \text{ mg kg}^{-1}$ ) su zabeležene na mestu BN. Visoke koncentracije toksičnog elementa As su određene u korenu ( $32 \text{ mg kg}^{-1}$ ) i listu ( $35,3 \text{ mg kg}^{-1}$ ) na mestu FJ, dok su povećane koncentracije istog elementa primećene na mestima BN i D. Povećane koncentracije Cd su primećene u korenu na mestu D ( $3,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ) i FJ ( $3,58 \text{ mg kg}^{-1}$ ), dok su koncentracije Ni bile najveće na mestima D ( $27,5 \text{ mg kg}^{-1}$ , koren), O ( $16,96 \text{ mg kg}^{-1}$ , stablo), FJ ( $13,8 \text{ mg kg}^{-1}$ , koren) i S ( $13,8 \text{ mg kg}^{-1}$ , koren). Iz tog razloga, mesto D koje se nalazi na 17 km od Bora se pokazalo kao vrlo zagađeno područje, iako se smatra ekološkom oazom opštine Bor.

U svim organima *R. fruticosus L.* (sva mesta uzorkovanja) koncentracije Cu prelaze fitotoksičnu vrednost ( $20\text{-}100 \text{ mg kg}^{-1}$ ), dok za As prelaze fitotoksične vrednosti ( $5\text{-}20 \text{ mg kg}^{-1}$ ) u korenu i stablu prema Kabata-Pendias (2011). Koncentracije Pb, Cd i Ni u skoro svim organima *R. fruticosus L.* su iznad normalnih vrednosti što odražava razvijenu strategiju ove biljke prema usvajanju povećanih koncentracija toksičnih elemenata. Koncentracije Zn u svim organima *R. fruticosus L.* su u okviru normalnih vrednosti, osim u korenu i listu na mestu FJ, i u korenu na mestima SN i S. Iz prikazanih rezultata i vizuelnog pregleda biljaka pri uzorkovanju može se zaključiti da *R. fruticosus L.* raste na zagađenom zemljištu, bez vidljivih simptoma trovanja i da je sposobna da izdrži visoke koncentracije teških metala kao tolerantna biljka za ispitivane teške metale (Yoon i dr., 2006; Kabata-Pendias, 2011).



### 5.1.2.2.1. Faktor obogaćenja *R. fruticosus L.*

Potvrda da je Ni geološkog porekla je dobijena na osnovu vrednosti faktora obogaćenja kupine ( $EF_{\text{biljka}}$ ) Ni, izračunatih za svaki deo kupine (tabela 14). Samo su dve vrednosti, koje su nešto veće od 2, dobijene za koren na mestu D ( $EF_{\text{biljka}} = 4,22$ ) i za stablo na mestu O ( $EF_{\text{biljka}} = 4,51$ ). Sve ostale vrednosti su veoma niske. Ovo može ukazati na to da divlja kupina usvaja Ni kroz korenje uglavnom od minerala koji su prisutni u zemljištu u skladu sa svojim individualnim potrebama (Alagić i dr., 2015).

**Tabela 14.** Faktor obogaćenja elementima u organima kupine ( $EF_{\text{biljka}}$ )

Mesto uzorkovanja	$EF_{\text{biljka}}$	Cu	Zn	Pb	As	Cd	Ni
FJ	k/k	56,2	9,2	8,6	22,9	7,1	2,1
	s/s	51,1	4,9	27,0	4,0	7,2	0,6
	l/l	27,7	9,3	45,7	26,7	14,2	1,7
	p/p	5,8	3,4	3,2	3,3	4,1	0,3
BN	k/k	15,2	3,3	4,4	8,9	2,9	1,8
	s/s	7,4	2,4	15,2	3,9	4,0	0,5
	l/l	20,8	5,8	42,6	16,4	12,4	1,0
	p/p	6,9	1,5	24,7	3,6	4,5	0,2
NS	k/k	5,8	1,5	1,1	2,1	1,0	0,4
	s/s	2,3	1,3	5,4	1,9	1,4	0,6
	l/l	4,7	2,0	11,0	3,6	3,4	0,5
	p/p	4,3	1,8	3,6	2,5	2,1	0,3
SN	k/k	9,9	6,0	1,6	2,5	1,3	0,7
	s/s	17,0	3,2	19,2	3,5	3,4	0,9
	l/l	12,9	2,7	14,4	5,8	4,0	1,0
	p/p	3,1	2,5	1,3	1,4	1,1	0,2
O	k/k	4,1	1,1	2,4	1,7	1,2	0,6
	s/s	4,8	2,9	6,4	1,6	7,6	4,5
	l/l	3,2	1,6	5,7	1,9	2,7	0,7
	p/p	4,1	1,4	4,2	2,4	1,9	0,3
S	k/k	40,5	6,2	5,9	6,2	3,1	2,1
	s/s	21,7	4,1	33,2	2,5	4,1	2,1
	l/l	26,9	6,8	35,9	6,7	8,5	1,7
	p/p	4,57	1,8	4,2	1,8	2,2	0,5
D	k/k	5,0	3,6	5,2	11,9	7,1	4,2
	s/s	1,1	1,5	3,0	1,8	6,0	0,9
	l/l	3,4	1,8	7,4	2,5	4,4	1,4
	p/p	2,2	1,3	1,9	2,1	2,7	0,4

k – koren, s-stablo, l – list, p - plod

Obogaćivanje biljnih organa Zn, Pb, As i Cd je postignuto gotovo u svim organima kupine na većini lokacija. Štaviše, najzagađenija mesta su FJ, BN, SN i S. Najveće vrednosti  $EF_{\text{biljka}}$  za Pb su izračunate za list, 45,68 (FJ), stablo, 33,18 (S) i plod, 24,70 (BN), dok je za As faktor obogaćenja najveći za koren, 22,86 (FJ). Na kraju,  $EF_{\text{biljka}}$  izračunat za Cu pokazao je najveće vrednosti za sve organe divlje kupine i na svim

ispitivanim mestima. Najveće vrednosti  $EF_{\text{biljka}}$  uočene su za koren 56,2 (FJ), za stablo 51,1 (FJ), za list 27,7 (FJ) i za plod 6,9 (BN). Na osnovu kriterijuma da  $EF_{\text{biljka}} > 2$  ukazuje na antropogeno zagađenje, može se zaključiti da svi elementi, osim Ni, potiču iz antropogenih izvora.

#### 5.1.2.2.2. Odnos koncentracija elemenata u nadzemnim organima

Divlja kupina je višegodišnja žbunasta i trnovita biljka koja raste na različitim terenima, uključujući i zagađene. Zato je bilo interesantno ispitati mogućnost divlje kupine u biomonitoringu atmosferskog zagađenja budući da raste u mnogim oblastima gde nema zimzelenog drveća koje je poznato kao jako dobar indikator zagađenja (Oliva i Mingorance, 2006; Kalinović i dr., 2016). Kako je navedeno u eksperimentalnom delu ove disertacije, nadzemni organi kupine nisu prani da bi se procenila sposobnost biljnih organa (stablo, list, plod) da reflektuju direktan uticaj atmosferskog zagađenja (Oliva i Mingorance, 2006). Tabela 15 prikazuje srednje vrednosti za tri R-a ( $R_{1/p}$ ;  $R_{1/s}$ ;  $R_{p/s}$ ) za šest teških metala sa svih mesta uzorkovanja.  $R_{1/p}$  je na svim ispitivanim mestima, izuzev kontrolnog, veći od 1 i ima najveće vrednosti na mestima FJ, BN, SN i S kao što je i očekivano. Mesta FJ i BN su najbliža topioničkim dimnjacima i izložena su atmosferskom zagađenju tokom cele godine (najviše u periodima tišine ~ 60 %) dok su mesta SN i S na pravcu dominantnih vetrova (Z, ZSZ). Pored toga vrednosti  $R_{1/s}$  su  $> 1$  na većini mesta, a nešto niže vrednosti utvrđene su za  $R_{p/s}$ . U principu, akumulacija teških metala u nadzemnim organima kupine pokazuje sledeći redosled: stablo  $<$  plod  $<$  list. Vrednosti za tri R-a ukazuju na to da se nadzemni deo kupine može koristiti za biomonitoring aerozagađenja. Ipak, list kupine se pokazao kao najbolji indikator atmosferskog zagađenja. Razlog za ovo je što kupina ima listove peraste nervature sa dosta neravnina koji su nazubljeni po obodu a na naličju su obrasli dlačicama. To znači da listovi imaju veliku aktivnu površinu koja omogućava dobru apsorpciju i adsorpciju teških metala. Treba istaći da se plod kupine direktno konzumira kao hrana, dok se listovi koriste za čaj. Zbog toga je veoma važno obratiti pažnju na konzumiranje ovakvog voća čak i u oblastima koje su relativno daleko od izvora zagađenja.

**Tabela 15.** Srednje vrednosti R-a za teške metale na mestima uzorkovanja

(R)	Mesto uzorkovanja							
	FJ	BN	NS	SN	O	S	D	G
$R_{l/p}$	5,19	3,15	1,37	3,76	1,04	4,08	1,73	0,88
$R_{l/s}$	2,56	3,01	2,11	1,06	0,66	1,56	1,96	1,07
$R_{p/s}$	0,53	1,40	1,53	0,363	0,74	0,41	1,10	1,36

l – list, g – grana, p - plod

### 5.1.2.3. Statistička analiza

#### 5.1.2.3.1. Korelaciona analiza za teške metale u zemljištu i zemljišne parametre

Korelacije su urađene između koncentracija teških metala u zemljištu i pH, EC, OM i udaljenosti (Di) od topionice bakra. Jaki i srednji korelacioni koeficijenti su očigledni za sve elemente, osim za Ni, ( $p < 0,05$ ,  $p < 0,01$ , tabela 16); na primer, između Cu i Pb (0,86), As i Pb (0,92), Cd i Pb (0,88) i Cd i As (0,86). Značajnije korelacije između Cu, Zn, Pb, As i Cd u visoko zagađenom zemljištu ukazuju na isto poreklo ovih pet elemenata (antropogeni izvor zagađenja), dok zanemarljivo male korelacije Ni ukazuju na to da je njegov izvor prvenstveno geološkog porekla ([Šerbula i dr, 2013](#); [Alagić i dr., 2015](#); [Kalinović i dr., 2016](#)).

Cu, Zn i Ni su u značajnijoj korelaciji sa EC što može ukazati na prisustvo jonskih oblika ovih metala u zemljištu i samim tim na njihovu biodostupnost za usvajanje od strane kupine. S druge strane, koncentracije Pb, As, Cd i Ni su obrnuto proporcionalne vrednostima pH zemljišta. Nepovoljna pH vrednost dovodi do smanjenog usvajanja kroz koren i posledično nižih koncentracija teških metala akumuliranih u *R. fruticosus* L. Slično ponašanje za Ni, Pb i As uočili su i drugi autori ([Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007](#) i [Martinez-Sanchez i dr. 2011](#)).

Tabela 16. Matrica Pirsonovih korelacionih koeficijenata u zemljištu za koncentracije teških metala, pH, EC, OM i Di

	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Pb</b>	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Ni</b>	<b>pH</b>	<b>OM</b>	<b>EC</b>	<b>Di</b>
<b>Cu</b>	1,00									
<b>Zn</b>	0,565**	1,00								
<b>Pb</b>	0,859**	0,466*	1,00							
<b>As</b>	0,679**	0,215	0,921**	1,00						
<b>Cd</b>	0,590**	0,438*	0,885**	0,859**	1,00					
<b>Ni</b>	-0,280	0,061	0,165	0,217	0,567**	1,00				
<b>pH</b>	-0,284	-0,063	-0,636**	-0,839**	-0,754**	-0,454*	1,00			
<b>OM</b>	0,377	0,447*	0,369	0,040	0,399	0,325	0,160	1,00		
<b>EC</b>	0,554**	0,491*	0,122	-0,183	-0,121	-0,526**	0,400	0,485*	1,00	
<b><sup>a</sup>Di</b>	-0,768**	-0,771**	-0,615**	-0,435*	-0,450*	0,218	0,049	-0,203	-0,379	1,00

\*\*Korelacije sa nivoom značajnosti < 0,01. \* Korelacije sa nivoom značajnosti < 0,05.

<sup>a</sup>Di – udaljenost od topionice

Negativne korelacije između koncentracija Cu, Zn, Pb, As i Cd i udaljenosti identifikuju topionicu bakra kao glavni izvor zagađenja. I drugi autori su ukazali na vezu između zagađenosti teškim metalima i udaljenosti od topionica bakra ([Dimitrijević i dr., 2016](#); [Kabata-Pendias, 2011](#); [Stafilov i dr., 2010](#)).

#### 5.1.2.3.2. Korelaciona analiza između zemljišta i kupine

Matrica Pirsonovih korelacionih koeficijenata za koncentracije teških metala u različitim organima kupine su dati u tabeli 17, dok su u tabeli 18 date korelacione zavisnosti između teških metala u organima kupine i zemljištu, pH, EC, OM i Di.

Pošto značajne korelacije između teških metala i pH nisu dobijene, zaključeno je da pH zemljišta nije uticala na usvajanje Cu, Zn i Ni od strane *R. fruticosus L.* Nasuprot tome, koncentracije Pb, As i Cd u svim organima *R. fruticosus L.* i vrednosti pH zemljišta su pokazale značajne negativne korelacije ( $p < 0,05$ ,  $p < 0,01$ ), što najverovatnije odražava konkurenciju između elemenata zbog različitih mehanizama apsorpcije teških metala u biljkama ([Xiong i dr., 2013](#)). Sadržaj svih analiziranih elemenata u stablu, listu i plodu (sa korenom nema povezanosti), osim Ni, pokazuju negativne značajne korelacije u odnosu na udaljenost od topionice. Sadržaj teških metala i provodljivost zemljišta su u pozitivnoj korelaciji za Cu, Zn i Pb u korenu, stablu i listu ( $p < 0,01$ ). Tako EC utiče na efikasnost usvajanja ovih elemenata preko korena, što se poklapa sa visokim koncentracijama koje su određene u korenu *R. fruticosus L.* Takođe, određene su neznatne korelacije između koncentracija teških metala u *R. fruticosus L.* i sadržaja OM u zemljištu.

Tabela 17. Matrica Pirsonovih korelacionih koeficijenata između sadržaja teških metala u različitim organima kupine

	CuK	ZnK	PbK	AsK	CdK	NiK	CuS	ZnS	PbS	AsS	CdS	NiS	CuL	ZnL	PbL	AsL	CdL	NiL	CuP	ZnP	PbP	AsP	CdP	NiP	
<b>CuK</b>	1																								
<b>ZnK</b>	0,872**	1																							
<b>PbK</b>	0,858**	0,779**	1																						
<b>AsK</b>	0,751**	0,746**	0,916**	1																					
<b>CdK</b>	0,551**	0,612**	0,865**	0,907**	1																				
<b>NiK</b>	0,242	0,352	0,597**	0,552**	0,839**	1																			
<b>CuS</b>	0,931**	0,915**	0,760**	0,756**	0,516**	0,150	1																		
<b>ZnS</b>	0,875**	0,846**	0,713**	0,561**	0,370	0,082	0,891**	1																	
<b>PbS</b>	0,870**	0,843**	0,651**	0,443*	0,271	0,067	0,788**	0,898**	1																
<b>AsS</b>	0,628**	0,775**	0,615**	0,616**	0,419*	0,026	0,689**	0,711**	0,707**	1															
<b>CdS</b>	0,399	0,392	0,647**	0,582**	0,609**	0,411*	0,444*	0,586**	0,258	0,392	1														
<b>NiS</b>	-0,146	-0,305	-0,134	-0,360	-0,281	-0,140	-0,164	0,182	-0,052	-0,290	0,483*	1													
<b>CuL</b>	0,903**	0,829**	0,757**	0,610**	0,395	0,074	0,802**	0,839**	0,943**	0,806**	0,274	-0,217	1												
<b>ZnL</b>	0,955**	0,828**	0,855**	0,762**	0,531**	0,149	0,866**	0,826**	0,860**	0,763**	0,372	-0,237	0,964**	1											
<b>PbL</b>	0,837**	0,720**	0,765**	0,676**	0,436*	0,034	0,725**	0,721**	0,808**	0,818**	0,289	-0,296	0,955**	0,960**	1										
<b>AsL</b>	0,798**	0,738**	0,753**	0,836**	0,547**	0,034	0,832**	0,675**	0,606**	0,812**	0,390	-0,382	0,794**	0,889**	0,878**	1									
<b>CdL</b>	0,816**	0,720**	0,829**	0,801**	0,577**	0,135	0,736**	0,683**	0,704**	0,830**	0,403	-0,329	0,892**	0,943**	0,974**	0,936**	1								
<b>NiL</b>	0,761**	0,769**	0,850**	0,697**	0,755**	0,708**	0,646**	0,613**	0,669**	0,482*	0,384	-0,172	0,675**	0,695**	0,568**	0,473*	0,577**	1							
<b>CuP</b>	0,558**	0,389	0,506*	0,451*	0,180	-0,258	0,468*	0,554**	0,558**	0,660**	0,347	-0,065	0,719**	0,732**	0,844**	0,739**	0,830**	0,111	1						
<b>ZnP</b>	0,770**	0,873**	0,559**	0,637**	0,388	0,033	0,916**	0,791**	0,690**	0,655**	0,341	-0,260	0,668**	0,706**	0,591**	0,743**	0,603**	0,405*	0,443*	1					
<b>PbP</b>	0,025	-0,088	0,138	0,118	-0,021	-0,301	-0,102	-0,012	0,105	0,473*	0,009	-0,190	0,347	0,315	0,553**	0,400	0,551**	-0,108	0,712**	-0,173	1				
<b>AsP</b>	0,395	0,234	0,530**	0,602**	0,400	-0,054	0,345	0,313	0,208	0,506*	0,471*	-0,136	0,452*	0,568**	0,667**	0,723**	0,756**	0,035	0,877**	0,327	0,673**	1			
<b>CdP</b>	0,526**	0,394	0,720**	0,765**	0,614**	0,191	0,427*	0,350	0,323	0,623**	0,443*	-0,314	0,595**	0,705**	0,791**	0,806**	0,883**	0,345	0,807**	0,316	0,696**	0,922**	1		
<b>NiP</b>	-0,191	-0,335	-0,241	-0,290	-0,180	0,088	-0,253	-0,368	-0,297	-0,525**	-0,417*	0,051	-0,332	-0,304	-0,405*	-0,396	-0,434*	0,126	-0,677**	-0,485*	-0,349	-0,649**	-0,478*	1	

\*\* Korelacije sa nivoom značajnosti < 0,01. \* Korelacije sa nivoom značajnosti < 0,05.

XR, XS, XL, XF, XZ predstavljaju sadržaj X = Cu, Zn, Pb, As, Cd i Ni u korenu (K), stablu (S), listu (L), plodu (P) i zemljištu (Z).

**Tabela 18.** Matrica Pirsonovih korelacionih koeficijenata između sadržaja teških metala u organima kupine i zemljištu, pH, EC, OM i Di

	<b>CuK</b>	<b>ZnK</b>	<b>PbK</b>	<b>AsK</b>	<b>CdK</b>	<b>NiK</b>	<b>CuS</b>	<b>ZnS</b>	<b>PbS</b>	<b>AsS</b>	<b>CdS</b>	<b>NiS</b>
<b>CuZ</b>	0,754**	0,610**	0,599**	0,469*	0,190	-0,207	0,655**	0,756**	0,818**	0,766**	0,293	-0,082
<b>ZnZ</b>	0,395	0,380	0,194	0,234	0,028	-0,203	0,376	0,339	0,426*	0,284	-0,029	-0,307
<b>PbZ</b>	0,482*	0,397	0,534**	0,512*	0,298	-0,117	0,381	0,420*	0,496*	0,758**	0,256	-0,292
<b>AsZ</b>	0,382	0,365	0,526**	0,609**	0,413*	-0,039	0,366	0,312	0,304	0,783**	0,311	-0,373
<b>CdZ</b>	0,240	0,307	0,474*	0,523**	0,455*	0,144	0,173	0,194	0,247	0,658**	0,319	-0,373
<b>NiZ</b>	-0,456*	-0,323	-0,028	0,086	0,319	0,415*	-0,520**	-0,537**	-0,509*	-0,143	0,095	-0,237
<b>pH</b>	-0,258	-0,347	-0,539**	-0,745**	-0,680**	-0,335	-0,285	-0,056	-0,030	-0,584**	-0,256	0,619**
<b>OM</b>	0,101	0,007	0,136	-0,125	-0,023	0,126	-0,188	0,061	0,337	0,016	-0,075	0,038
<b>Di</b>	-0,425*	-0,398	-0,192	-0,192	0,120	0,505*	-0,494*	-0,599**	-0,533**	-0,566**	-0,261	-0,053
<b>EC</b>	0,724**	0,557**	0,439*	0,174	0,077	0,071	0,568**	0,690**	0,808**	0,172	0,099	0,156
	<b>CuL</b>	<b>ZnL</b>	<b>PbL</b>	<b>AsL</b>	<b>CdL</b>	<b>NiL</b>	<b>CuP</b>	<b>ZnP</b>	<b>PbP</b>	<b>AsP</b>	<b>CdP</b>	<b>NiP</b>
<b>CuZ</b>	0,912**	0,879**	0,941**	0,776**	0,877**	0,356	0,924**	0,575**	0,570**	0,669**	0,681**	-0,529**
<b>ZnZ</b>	0,436*	0,426*	0,461*	0,405*	0,415*	-0,085	0,619**	0,603**	0,131	0,497*	0,341	-0,734**
<b>PbZ</b>	0,715**	0,713**	0,869**	0,755**	0,877**	0,214	0,926**	0,329	0,849**	0,844**	0,886**	-0,597**
<b>AsZ</b>	0,574**	0,620**	0,763**	0,797**	0,837**	0,218	0,772**	0,290	0,824**	0,816**	0,901**	-0,468*
<b>CdZ</b>	0,464*	0,470*	0,642**	0,578**	0,710**	0,153	0,743**	0,216	0,759**	0,805**	0,849**	-0,724**
<b>NiZ</b>	-0,373	-0,333	-0,198	-0,198	-0,079	-0,190	-0,003	-0,394	0,296	0,307	0,310	-0,357
<b>pH</b>	-0,315	-0,429*	-0,509*	-0,681**	-0,660**	-0,315	-0,401	-0,235	-0,531**	-0,642**	-0,809**	0,284
<b>OM</b>	0,306	0,180	0,296	-0,135	0,182	0,117	0,383	-0,170	0,340	0,184	0,196	-0,362
<b>Di</b>	-0,544**	-0,510*	-0,572**	-0,556**	-0,525**	0,158	-0,808**	-0,649**	-0,343	-0,606**	-0,393	0,796**
<b>EC</b>	0,659**	0,601**	0,484*	0,233	0,345	0,493*	0,321	0,495*	-0,232	-0,007	0,014	-0,111

\*\* Korelacije sa nivoom značajnosti < 0,01. \*Korelacije sa nivoom značajnosti < 0,05.

XR, XS, XL, XF, XZ predstavljaju sadržaj X = Cu, Zn, Pb, As, Cd i Ni u korenu (K), stablu (S), listu (L), plodu (P) i zemljištu (Z).



Jake korelacije između koncentracija Cu, Pb, As, Cd i Ni u korenu i zemljištu odražavaju efikasno usvajanje ovih elemenata, dok one u stablu i zemljištu predstavljaju njihovu efikasnu translokaciju ili atmosfersku depoziciju. Negativne korelacije Ni u zemljištu, Cu u korenu, i Cu, Zn i Pb u stablu (tabela 18) ukazuju na različite mehanizme usvajanja u poređenju sa ostalim elementima. Sadržaj Ni u svim organima *R. fruticosus L.*, nema značajnije korelacije sa ostalim elementima u zemljištu. Nasuprot tome, sadržaj Ni u plodu *R. fruticosus L.* su jako i negativno korelisane sa svim ostalim elementima u zemljištu. Stoga, može se zaključiti da sadržaj Ni u *R. fruticosus L.* delimično potiče od atmosferske depozicije ali pretežno iz mineralizacija matičnih stena na razmatranom području (Ghaderian i Ghotbi Ravandi, 2012; Aloway, 2013). Atmosferska depozicija može povećati sadržaj teških metala u biljkama tj. biljnim organima. Ovo važi i za plod ali nešto niži sadržaj uslovljen je kraćim vremenom izlaganja zagađenju (Bermudez i dr., 2012; Sharma i dr., 2008; Pandey i Pandey, 2009).

U principu, koncentracije teških metala (osim Ni) u listu i plodu imaju značajnije korelacije ( $p < 0,01$ ) sa sadržajem teških metala u zemljištu, u poređenju sa korelacijama za teške metale u korenu i stablu sa teškim metalima u zemljištu (tabela 18). Pozitivne značajne korelacije teških metala u različitim organima *R. fruticosus L.*, isključujući Ni (u svim organima *R. fruticosus L.*) i Pb (u plodu) (tabela 17), se poklapaju sa utvrđenim korelacijama između teških metala u zemljištu i različitim organima *R. fruticosus L.*

Pored toga, *R. fruticosus L.* ima veliku biomasu i brz rast, i predstavlja autohtonu biljnu vrstu koja je očigledno dobro prilagođena na ekološki stres. Prema tome, ova biljka može biti pogodna za remedijaciju svih oblasti u kojima je povećan nivo ispitivanih teških metala.

#### 5.1.2.3.3. Analiza glavnih komponenta

Analiza glavnih komponenta (Principal component analysis, PCA) je primenjena na koncentracije teških metala u kupini i zemljištu za dobijene karakteristične ajgen vrednosti (eng. eigenvalue) veće od jedinice (Kajzerov kriterijum). Koncentracije teških metala ili varijable se transformišu u glavne komponente pomoću eigen analize.

Rotacija dobijenih glavnih komponenta urađena je preko Varimaks metode, u cilju lakše interpretacije rezultata, odnosno faktora opterećenja. Faktori opterećenja dobijeni za ispitivane teške metale u *R. fruticosus L.* i zemljištu su prikazani u tabeli 19. Faktori opterećenja koji prelaze 0,70 (obično se smatraju najboljim, Garcia i dr., 2004) su boldirani u tabeli 19. Rezultati ukazuju na pet komponenta (PCA 1 - PCA 5) čije su karakteristične vrednosti > 1. Ove vrednosti objašnjavaju 94,5 % ukupne varijanse u skupu podataka, sa pojedinačnim doprinosom od 55,2%, 16,4 %, 11,3%, 6,0% i 5,6%.

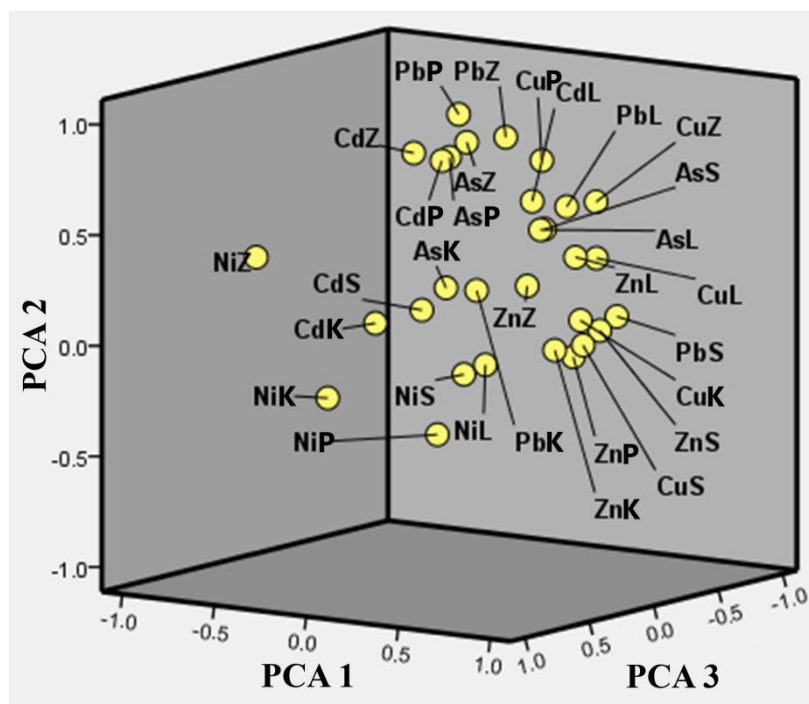
**Tabela 19.** Faktori opterećenja sadržaja teških metala u zemljištu i organima kupine (statistički značajne vrednosti su boldirane)

	PCA 1	PCA 2	PCA 3	PCA 4	PCA 5	Ukupno
Cu <sub>zemljište</sub>	0,698	0,653	-0,142	0,175		0,972
Zn <sub>zemljište</sub>	0,316	0,232	-0,153	<b>0,814</b>	-0,206	0,925
Pb <sub>zemljište</sub>	0,316	<b>0,928</b>		0,161		0,880
As <sub>zemljište</sub>	0,212	<b>0,917</b>	0,168			0,996
Cd <sub>zemljište</sub>		<b>0,863</b>	0,281	0,335		0,974
Ni <sub>zemljište</sub>	<b>-0,730</b>	0,343	0,456	0,274	-0,106	0,881
Cu <sub>koren</sub>	<b>0,911</b>	0,199	0,285			0,953
Zn <sub>koren</sub>	<b>0,852</b>		0,399	0,222	-0,115	0,923
Pb <sub>koren</sub>	0,618	0,361	0,671		0,126	0,881
As <sub>koren</sub>	0,492	0,368	<b>0,728</b>	0,143		0,973
Cd <sub>koren</sub>	0,256	0,215	<b>0,939</b>			0,934
Ni <sub>koren</sub>		-0,148	<b>0,944</b>	-0,105		0,957
Cu <sub>stablo</sub>	<b>0,911</b>		0,263	0,193		0,978
Zn <sub>stablo</sub>	<b>0,901</b>	0,129	0,119	0,165	0,344	0,932
Pb <sub>stablo</sub>	<b>0,918</b>	0,178				0,955
As <sub>stablo</sub>	0,625	0,564	0,153	0,143		0,981
Cd <sub>stablo</sub>	0,226	0,213	0,536	0,174	<b>0,747</b>	0,946
Ni <sub>stablo</sub>		-0,215	-0,213	-0,132	<b>0,935</b>	0,945
Cu <sub>list</sub>	<b>0,862</b>	0,447				0,995
Zn <sub>list</sub>	<b>0,841</b>	0,469	0,223			0,944
Pb <sub>list</sub>	<b>0,718</b>	0,669	0,115			0,754
As <sub>list</sub>	0,666	0,579	0,245	0,168	-0,115	0,989
Cd <sub>list</sub>	0,640	<b>0,709</b>	0,271			0,899
Ni <sub>list</sub>	0,649		0,648	-0,304		0,956
Cu <sub>plod</sub>	0,414	<b>0,813</b>	-0,125	0,320	0,152	0,987
Zn <sub>plod</sub>	<b>0,788</b>		0,163	<b>0,533</b>		0,988
Pb <sub>plod</sub>		<b>0,958</b>	-0,205	-0,120		0,986
As <sub>plod</sub>	0,119	<b>0,839</b>	0,169	0,360	0,151	0,938
Cd <sub>plod</sub>	0,224	<b>0,866</b>	0,379	0,120		0,937
Ni <sub>plod</sub>		-0,464		<b>-0,823</b>	-0,182	0,991
<b>Karak. ajgen vrednosti</b>	<b>16,563</b>	<b>4,927</b>	<b>3,396</b>	<b>1,794</b>	<b>1,668</b>	
<b>Varijansa, %</b>	<b>55,211</b>	<b>16,423</b>	<b>11,321</b>	<b>5,981</b>	<b>5,561</b>	
<b>Kumulativna varijansa, %</b>	<b>55,211</b>	<b>71,634</b>	<b>82,955</b>	<b>88,936</b>	<b>94,497</b>	

Prva komponenta (PCA 1) je karakteristična po jasnim visokim opterećenjima za Cu i Zn u svim organima *R. fruticosus L.* i zemljištu, Pb u stablu i listu, i Ni u zemljištu. Ovakvi rezultati ukazuju na postojanje jakih veza između koncentracija teških metala u *R. fruticosus L.* i zemljištu, čime su potvrđene korelacije date u tabelama 17 i 18. Vrednosti PCA 1 su jasnije ako se zna da emitovani gasovi iz metalurških procesa sadrže prosečno oko 700 t As, 217 t Pb, 1075 t Zn i znatne količine drugih teških metala, na godišnjem nivou (Najdenov, 2013). Pored toga, sa brana flotacijskog jalovišta svake godine se podigne od 1,1 do 45,3 kg s<sup>-1</sup> mineralne prašine što predstavlja dodatni izvor zagađenja (Najdenov, 2013). Čestice prašine bogate teškim metalima i nošene dominantnim vetrom se talože na zemljište, i na taj način zagađuju zemljište i vegetaciju. Ovi elementi dominiraju u komponenti PCA 1, što ukazuje na to da ove promenljive potiču iz istog izvora. Poređenjem koncentracija u zemljištu i organima kupine sa faktorima opterećenja može se zaključiti da teški metali potiču iz antropogenih izvora. Iz ovog razmatranja treba izuzeti Ni, čiji faktor opterećenja u zemljištu iznosi -0,730, što podržava pretpostavku o drugom izvoru ovog metala (geološkom poreklu).

Druga i treća komponenta (PCA 2 i PCA 3) sa 16,4% i 11,32% varijansi, su karakteristične po značajnim pozitivnim vrednostima za Pb, As, Cd u zemljištu, Cd u listu, Cu, Pb, As, Cd u plodu (PCA 2) i As, Cd i Ni u korenu (PCA 3). Dakle, ove dve komponente reflektuju emisije iz rudnika i topionice bakra preko atmosfere deponicije teških metala na zemljište i nadzemne organe *R. fruticosus L.* Ovakvo grupisanje elemenata ukazuje na to da svi organi *R. fruticosus L.* pa čak i zemljište služe kao akumulatori ispitivanih elemenata iz zagađene atmosfere.

Analiza glavnih komponenta se smatra korisnom ako je kumulativni procenat varijansi približan 80% (Li i dr., 2008). Prve tri komponente objašnjavaju 83 % kumulativne varijanse što se može videti iz odnosa između sadržaja teških metala u zemljištu i organa *R. fruticosus L.* koji je prikazan trodimenzionalnim (3D) grafikom (slika 9). Jasno je da su vrednosti za Ni u kupini i zemljištu grupisane u levom uglu kocke, što potvrđuje konstataciju da ovaj metal nije antropogenog porekla.



**Slika 9.** PCA predstavljena trodimenzionalnim grafikom koji sadrži faktore opterećenja tri glavne komponente, PCA 1, PCA 2 i PCA 3 (K – koren, S – stablo, L – list, P – plod, Z – zemljište)

### 5.1.3. Zaključak

U ovom radu, utvrđene su ukupne koncentracije šest teških metala (Cu, Zn, Pb, As, Cd i Ni) u *R. fruticosus L.* (divlja kupina) i zemljištu na kome raste, oko basena Bor. Pošto su zemljišta generalno veoma zagađena teškim metalima, pre svega Cu i As, divlja kupina (svi njeni organi) je pod konstantnim stresom zbog visokih koncentracija teških metala na svim proučavanim mestima. Međutim, *R. fruticosus L.* predstavlja biljku koja je tolerantna na ispitivane teške metale zbog svoje sposobnosti da podnese koncentracije teških metala koje premašuju fitotoksične i normalne vrednosti. Stoga, se *R. fruticosus L.* može klasifikovati kao metalofita. Ovo je takođe potvrđeno i činjenicom da *R. fruticosus L.* uspešno raste i reprodukuje se u zonama zagađenim teškim metalima bez vidljivih simptoma toksikacije.

Vrednosti  $EF_{\text{zemljište}}$  su pokazale najveća obogaćivanja zemljišta Cu i As. Značajne negativne korelacije između koncentracija Cu, Zn, Pb, As i Cd i udaljenosti od topionice bakra, kao glavnog izvor zagađenja, potvrdile su da zagađenje teškim metalima opada

sa porastom udaljenosti od topionice. Faktori obogaćenja elementima u organima *R. fruticosus L.* pokazuju značajne vrednosti na svim mestima uzorkovanja i za sve ispitivane teške metale, osim za Ni. Generalno, najveće obogaćivanje je izračunato za koren i list, a od teških metala za Cu. Tri R-a, Pirsonove korelacije i PCA potvrđuju vezu između zagađenja vazduha teškim metalima iz topionice bakra sa koncentracijama teških metala u biljnim organima kupine, izuzev Ni čije je poreklo litogeno. List divlje kupine se pokazao kao najbolji indikator atmosferskog zagađenja zbog svoje specifične građe. Iz tog razloga i zbog svoje rasprostranjenosti, kupina se može koristiti kao efikasan biomonitor zagađenja. Na kraju treba istaći da se korišćenje listova i plodova kupine ne preporučuje u zoni dejstva topionica bakra jer sadržaj Cu i As prekoračuje fitotoksične vrednosti, dok su posmatrane koncentracije drugih teških metala niže ali najčešće iznad normalnih vrednosti.

#### 5.1.4. Literatura:

- Alagić, S.Č., Šerbula, S.S., Tošić, S.B., Pavlović, A.N., Petrović, J. V., Bioaccumulation of arsenic and cadmium in birch and lime from the Bor region., *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 65 (2013) 671–82.
- Alagić S.Č., Tošić S.B., Dimitrijević M.D., Antonijević M.M., Nujkić M.M., Assessment of the quality of polluted areas based on the content of heavy metals in different organs of the grapevine (*Vitis vinifera*) cv. Tamjanika, *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (2015) 7155–7175.
- Alloway, B., 2013. Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability, Third edition, *Environmental Pollution vol 22*, Springer Science+Business Media.
- Antonijević M., Dimitrijević M., Milić S., Nujkić M., Metal concentrations in the soils and native plants surrounding the old flotation tailings pond of the Copper Mining and Smelting Complex Bor (Serbia), *Journal of Environmental Monitoring*, 14 (2012) 866-877.
- Baroni, F., Boscagli, Di Lella, L., Protano, G., Riccobono, F., Arsenic in soil and vegetation of contaminated areas in southern Tuscany (Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, 81 (2004) 1–14.
- Bech J., Roca N., Barceló J., Duran P., Tume P., Poschenrieder C., Shoot accumulation of several trace elements in native plant species from contaminated soils in the Peruvian Andes, *Journal of Geochemical Exploration*, 113 (2012) 94–99.
- Bermudez, G.M., Jasan, R., Plá, R., Pignata, M.L., Heavy metals and trace elements in atmospheric fall-out: their relationship with topsoil and wheat element composition. *Journal of Hazardous Materials*, 213-214 (2012) 447–56.
- Blagojević, R., Božić V., 2012. Technology of production of blackberries. (Serbian text) Niš [http://www.fb.org.rs/upload/content/Tehnologija\\_proizvodnje\\_kupine.pdf](http://www.fb.org.rs/upload/content/Tehnologija_proizvodnje_kupine.pdf)
- Brunetti, G., Soler-Rovira, P., Farrag, K., Senesi, N., Tolerance and accumulation of heavy metals by wild plant species grown in contaminated soils in Apulia region, Southern Italy. *Plant Soil*, 318 (2008) 285–298.
- Burt R., Soil survey field and laboratory methods manual. Soil Survey Investigations Report No. 51, Version 2.0. and Soil Survey Staff (ed.). U.S. Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service, 2014. [www.nrcs.usda.gov](http://www.nrcs.usda.gov)
- Candeias, C., Melo, R., Ávila, P.F., Ferreira da Silva, E., Salgueiro, A.R., Teixeira, J.P., Heavy metal pollution in mine–soil–plant system in S. Francisco de Assis – Panasqueira mine (Portugal). *Applied Geochemistry* 44 (2014) 12–26.
- Clark, L. V., Evans, K.J., Jasieniuk, M., Origins and distribution of invasive *Rubus fruticosus* L. agg. (*Rosaceae*) clones in the Western United States. *Biological Invasions*, 15 (2012) 1331–1342.
- Dimitrijević M.D., Nujkić M.M., Alagić S.Č., Milić S., Tošić S.B., Heavy metal contamination of topsoil and parts of peach-tree growing at different distances from a smelting complex, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13 (2016) 615-630.

- Garcia J.H., Li W.W., Arimoto R., Okrasinski R., Greenlee J., Walton J. and Schloesslin C., Characterization and implication of potential fugitive dust sources in the Paso del Norte region. *Science of The Total Environment*, 325 (2004) 95–112.
- Ghaderian, S.M., Ghotbi Ravandi, A., Accumulation of copper and other heavy metals by plants growing on Sarcheshmeh copper mining area, Iran. *Journal of Geochemical Exploration*, 123 (2012) 25–32.
- Gomez-Ros, J.M., Garcia, G., Peñas, J.M., Assessment of restoration success of former metal mining areas after 30 years in a highly polluted Mediterranean mining area: Cartagena-La Unión. *Ecological Engineering*, 57 (2013) 393–402.
- González, R.C., González-Chávez, M.C., Metal accumulation in wild plants surrounding mining wastes. *Environmental Pollution*, 144 (2006) 84–92.
- Kabata-Pendias, A., 2011. *Trace Elements in Soils and Plants*, 4<sup>th</sup> ed. CRC Press, Boca Raton.
- Kabata-Pendias, A., Mukherjee, A.B., 2007. *Trace Elements from Soil to Human*, Springer-Verlag, Berlin.
- Kalinović T.S., Serbula S.M., Radojević A.A., Kalinović J.V., Steharnik M.M., Petrović J.V., Elder, linden and pine biomonitoring ability of pollution emitted from the copper smelter and the tailings ponds, *Geoderma*, 262 (2016) 266-275.
- Li W.-Q., Xiao-Jing L., Khan M. A., Gul B., Relationship between soil characteristics and halophytic vegetation in coastal region of North China, *Pakistan Journal of Botany*, 40 (2008) 1081-1090.
- Lei, D., Duan, C., Restoration potential of pioneer plants growing on lead-zinc mine tailings in Lanping, southwest China. *Journal of Environmental Sciences*, 20 (2008) 1202–1209.
- Marques, A.P.G.C., Moreira, H., Rangel, A.O.S.S., Castro, P.M.L., Arsenic, lead and nickel accumulation in *Rubus ulmifolius* growing in contaminated soil in Portugal. *Journal of Hazardous Materials*, 165 (2009) 174–9.
- Martínez-Sánchez, M.J., Martínez-López, S., García-Lorenzo, M.L., Martínez-Martínez, L.B., Pérez-Sirvent, C., Evaluation of arsenic in soils and plant uptake using various chemical extraction methods in soils affected by old mining activities. *Geoderma*, 160 (2011) 535–541.
- 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 (2010) 1988–97.
- Moreira, H., Marques, A.P.G.C., Rangel, A.O.S.S., Castro, P.M.L., Heavy Metal Accumulation in Plant Species Indigenous to a Contaminated Portuguese Site: Prospects for Phytoremediation. *Water, Air, Soil Pollution*, 221 (2011) 377–389.
- Najdenov, M.I., 2013. *Managing copper smelting and refining processes for improving energy efficiency and economic feasibility*. Ph.D. Thesis (Serbian text), University of Belgrade.



- Nannoni, F., Protano, G., Riccobono, F., Fractionation and geochemical mobility of heavy elements in soils of a mining area in northern Kosovo. *Geoderma*, 161 (2011) 63–73.
- Oliva SR, Mingorance MD, Assessment of airborne heavy metal pollution by aboveground plant parts. *Chemosphere* 65 (2006) 177–82.
- Pandey, J., Pandey, U., Accumulation of heavy metals in dietary vegetables and cultivated soil horizon in organic farming system in relation to atmospheric deposition in a seasonally dry tropical region of India. *Environmental Monitoring & Assessment*, 148 (2009) 61–74.
- Reglero, M.M., Monsalve-González, L., Taggart, M., Mateo, R., Transfer of metals to plants and red deer in an old lead mining area in Spain. *Science of The Total Environment*, 406 (2008) 287–97.
- 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 (2013) 563–573.
- Sharma, R.K., Agrawal, M., Marshall, F.M., Heavy metal (Cu, Zn, Cd and Pb) contamination of vegetables in urban India: a case study in Varanasi. *Environmental Pollution*, 154 (2008) 254–63.
- Službeni glasnik Republike Srbije br. 23/94, 11/92 and 32/2002, Pravilniku o dozvoljenim količinama opasnih i štetnih materija u zemljištu i vodi za navodnjavanje i metodama njihovog ispitivanja. [http://www.podaci.com/\\_zakon/propis/Pravilnik\\_o\\_dozvoljenim/Pdkosmz03v9423.html](http://www.podaci.com/_zakon/propis/Pravilnik_o_dozvoljenim/Pdkosmz03v9423.html)
- Stafilov, T., Sajn, R., Pancevski, Z., Boev, B., Frontasyeva, M. V, Strelkova, L.P., Heavy metal contamination of topsoils around a lead and zinc smelter in the Republic of Macedonia. *Journal of Hazardous Materials*, 175 (2010) 896–914.
- Weeks, C., Croasdale, M., Osborne, M., Hewitt, L., Miller, P.F., Robb, P., Baxter, M.J., Warriss, P.D., Knowles, T.G., Multi-element survey of wild edible fungi and blackberries in the UK. *Food Additives & Contaminants*, 23 (2006) 140–7.
- Xiong, C., Zhang, Y., Xu, X., Lu, Y., Ouyang, B., Ye, Z., Li, H., Lotus roots accumulate heavy metals independently from soil in main production regions of China. *Scientia Horticulturae (Amsterdam)*. 164 (2013) 295–302.
- Yoon, J., Cao, X., Zhou, Q., Ma, L.Q., Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. *Sci. Total Environ.* 368 (2006) 456–64.

## 5.2. Vinova loza (*Vitis vinifera*)

### 5.2.1. Uvod

Neke vrste biljaka mogu akumulirati teške metale u ćelijskim zidovima i / ili vakuolama samog korena, čime se smanjuje njihova fitotoksičnost (Hall 2002; Kopittke i dr., 2014). Očigledno je da na ovaj način, biljke mogu pomoći u prevenciji širenja ovih opasnih zagađivača u zemljištu (Kirkham 2006). Istovremeno, neke druge biljke su prepoznate kao prirodni akumulatori koji mogu da ekstrahuju teške metale sa kontaminiranih mesta preko korena, a zatim da ih transportuju preko ksilema i konačno ih akumuliraju u nadzemne organe (Hall 2002; Lytle i Lytle 2001; Vamerali i dr., 2010; Rascio i Navari-Izzo 2011). Ove izvanredne sposobnosti čine više biljke odličnim kandidatima za čišćenje (remedijaciju) zagađenog zemljišta, što je i dovelo do razvoja fitoremedijacija. Dve tehnike koje se najčešće koriste u poboljšanju kvaliteta oštećenog zemljišta poznate su kao fitostabilizacija i fitoekstrakcija (Kirkham 2006; Antonijevic i dr., 2012; Alagić i dr., 2013; Maric i dr., 2013).

S druge strane, korišćenje organa biljaka kao indikatora zagađenosti okoline je poznato već više od 100 godina (Lytle i Lytle 2001). Primećeno je da sadržaj teških metala u organima biljaka, naročito korenu i listu, predstavlja vrlo specifičan dokaz o prostornoj i vremenskoj istoriji zagađenja područja (Dmuchowski i Bytnerowicz 2009; Simon i dr., 2011). Naime, biljke mogu asimilirati metale i preko lišća, što se obično dešava preko stoma (Simon i dr., 2014). Ovakav način asimilacije može značajno da doprinese ukupnom sadržaju teških metala u nadzemnim organima biljaka. Do ovoga dolazi, kada je biljka izložena teškom zagađenju poreklom iz atmosfere, tako da bioakumulacija preko lišća može pomoći tokom ispitivanja nivoa ovog tipa zagađenja (Alagić i dr., 2013; Hofman i dr., 2013). U tu svrhu, u nekim istraživanjima je korišćeno oprano lišće, dok je u drugim istraživanjima korišćeno neoprano lišće budući da neoprani materijal može pružiti pravu sliku o aktuelnom zagađenju koje dolazi iz atmosfere. Drugi način je adekvatniji, jer lišće može da sakupi istaloženu prašinu preko svojih trihoma ili drugih organa lista, kao što je lisna nervatura, i to na način na koji se odražava prava slika atmosferske depozicije (Simon i dr., 2011; Simon i dr., 2014; Weber i dr., 2014). Pranjem listova može se značajnije smanjiti koncentracija teških metala (Juang i dr., 2012), tako da ovaj način obično nalazi primenu prilikom

određivanja nivoa realne akumulacije unutar listnog tkiva. Međutim, treba uvek imati na umu da folijarni sadržaj teških metala nastaju iz dva različita izvora: iz opisane atmosferske depozicije u obliku čestica na površini lista i delom iz zemljišta, selektivnim usvajanjem. Pored toga, pojedini autori su ukazali na to da pranje lišća ne može dati konačnu procenu zagađenja u biljkama koje potiče iz vazduha, jer biljke koje rastu u zagađenim sredinama mogu da izlučuju toksične metale kroz lišće (Leita i dr., 1998). Osim toga, neki autori napominju da se često pogrešno smatra da je list biljaka, koje mogu da koncentrišu teške metale iz zemljišta u nadzemne organe, pogodan za praćenje zagađenog zemljišta jer se koncentracije teških metala u korenu ne reflektuju jednostavno u listu, dok su pojedini autori zaključili da ni koren nije odgovarajući za monitoring zagađenosti zemljišta (Mertens i dr., 2005). Naime, usvajanje i kapacitet akumulacije teških metala se razlikuje kod biljaka i zavisi od biljne vrste ili čak njenog genotipa. Pored toga, mnogi drugi faktori kao što su zemljište i klimatski uslovi mogu uticati na dostupnost teških metala za koren biljke, a samim tim i na usvajanje metala u tkivo korena (Chojnacka i dr., 2005; Mertens i dr., 2005; Peralta-Videa i dr., 2009; Simon i dr., 2013). Ovi složeni procesi, koji se odigravaju između biljaka i njihovog okruženja, posebno onih biljaka koje rastu u veoma zagađenim sredinama, čine njihovu primenu komplikovanom i problematičnom u monitoringu. Ipak, velika većina autora se slaže da su analize lista ili korena potrebne prilikom procene kvaliteta životne sredine ekosistema, ili tokom proučavanja uticaja teških metala na hemijski sastav biljaka. Ova dva pristupa treba posmatrati kao komplementarnu informaciju i takođe, ove informacije treba uzeti u obzir prilikom procene kvaliteta lanca ishrane u nekom ekosistemu (Chojnacka i dr., 2005; Mertens i dr., 2005). Konačno, različite više biljke su prirodno prisutne na zagađenim područjima, tako da je vrlo lako i jeftino uzorkovanje njihovih organa, posebno lista, tokom određenog godišnjeg doba. Pored toga, treba istaći da se danas biomonitring ne zasniva samo na analizi teških metala u biljkama, već i na oceni anatomije, morfologije i fiziologije različitih organa biljke. Naime, svaka promena kod biljaka obično predstavlja adekvatan odgovor biljaka na promene u njihovom okruženju tako da se svaka merljiva promena može iskoristiti u biomonitringu (Hofman i dr., 2013).

Drvenaste biljke se stalno primenjuju prilikom monitoringa zagađenja vazduha i zemljišta (Mingorance i dr., 2007; Unterbrunner i dr., 2007; Dmuchowski i Bytnerowicz

2009; Alagić i dr., 2013; Hofman i dr., 2013;), dok se puzavica kao što je vrsta iz familije *Vitaceae* primenjuje samo povremeno (Leita i dr., 1998; Bakirdere i Yaman 2008). U ovom radu, neki organi vinove loze (*Vitis vinifera*) sorte Tamjanika su iskorišćeni sa ciljem dobijanja podataka o koncentracijama teških metala kao što su Cu, Zn, Pb, As, Cd i Ni, jer većina ovih elemenata predstavlja sastavni deo čestica koje potiču iz topionice bakra i koje zagađuju zemljište opštine Bor.

I pored toga, vinova loza, *Vitis vinifera* sorte Tamjanika, se može pronaći na svim tipovima zemljišta koja postoje na Borskom području. Ona se uglavnom može naći u malim vinogradima ruralne oblasti ovog regiona, kao posebne sorta grožđa. Ova sorta rađa veoma ukusne i aromatične bobice, koje se koriste u proizvodnji vina, konzumaciji svežih ili suvih plodova grožđa. Bobice nisu sklone truljenju, pa stanovnici opštine Bor tradicionalno suše plodove na vazduhu kako bi ih sačuvali za zimske dane. Uglavnom, vinova loza sorte Tamjanika pokazuje značajnu otpornost na bolesti izazvane prisustvom mikrobioloških agenasa. Treba istaći da poljoprivrednici iz Bora ovom prilikom ne primenjuju pesticide, već se bave organskom proizvodnjom hrane. Takođe se izbegava i upotreba najpoznatijeg fungicida kao što je Bordovska čorba. Ova vrste fungicida je potpuno izbačena iz upotrebe kada je u pitanju uzgajanje vinove loze cv Tamjanika u baštama. Naime, ova sorta je često prisutna u većini vrtova koji se mogu naći na teritoriji grada Bora kao dekorativna puzavica koja pruža hladovinu tokom vrelih letnjih dana, a kasnije i ukusne plodove. I pored toga, ona nema posebne potrebe u pogledu kvaliteta zemljišta na kom raste. Može se naći čak i na obodu starog, napuštenog flotacijskog jalovišta, u neposrednoj blizini topionice bakra.

Određivanje koncentracija Cu, Zn, Pb, As, Cd i Ni u organima vinove loze sa područja opštine Bor, koji su bili izloženi teškim metalima dugi niz godina, pružaju važne informacije o sadržaju i odnosu tih toksičnih elemenata u tkivima loze, posebno tkivu korena. Dobijeni podaci pokazuju sposobnost sorte Tamjanika da asimiluje ispitivane teške metale iz veoma zagađenog zemljišta, što zauzvrat daje informacije o mogućoj upotrebi ove sorte za fitoremedijaciju zemljišta. Pored toga, dobijeni podaci ukazuju na moguće rizike prilikom konzumiranja ove vrste voća. Međutim, glavni cilj ovog istraživanja je da se ispita da li ovi podaci mogu pomoći u proceni kvaliteta životne sredine ekosistema na zagađenom području kao što su Bor i okolina, i na taj način ukazati na sortu Tamjanike kao biljku koja se može iskoristiti u biomonitoringu.

## 5.2.2. Rezultati i diskusija

### 5.2.2.1. Određivanje sadržaja teških metala u zemljištu

Sadržaj teških metala u ispitivanim uzorcima zemljišta je različit. Primetno je da većina ispitivanih teških metala znatno prelazi MDK date Pravilnikom o dozvoljenim količinama opasnih i štetnih materija u zemljištu ([Službeni Glasnik, RS br. 23/94](#)), i Direktivom EU 86/278/EEC ([European Communities Council 1986](#)) (tabela 20). Ovo je najviše izraženo za Cu, As i Cd. Koncentracije Cu u R i UI oblastima su izuzetno visoke ( $179 \text{ mg kg}^{-1}$  (D) -  $3250 \text{ mg kg}^{-1}$  (BN)), i dosta veće od MDK vrednosti. Određene koncentracije As su znatno povišene na svim mestima u UI oblasti ( $29,6 \text{ mg kg}^{-1}$  (S) -  $160,0 \text{ mg kg}^{-1}$  (BN)), u poređenju sa MDK od  $25 \text{ mg kg}^{-1}$ . Koncentracije Cd su takođe povišene u istoj UI oblasti ( $4,21 \text{ mg kg}^{-1}$  (S) -  $7,460 \text{ mg kg}^{-1}$  (BN)), dok su u R oblasti koncentracije Cd bile blizu MDK granica,  $1-3 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Koncentracije Zn u zemljištu su veće u odnosu na MDK na mestima BN ( $315,0 \text{ mg kg}^{-1}$ ), NS ( $342,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ), i FJ ( $404 \text{ mg kg}^{-1}$ ) u UI oblasti. U istoj zoni koncentracije Pb prelaze MDK od  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ , ali su u okviru propisanih vrednosti ( $50-300 \text{ mg kg}^{-1}$ ) prema Direktivi EU (86/278/EEC) na svim mestima uzorkovanja, i kreću se od  $114 \text{ mg kg}^{-1}$  (SN) do  $310 \text{ mg kg}^{-1}$  (BN). Sadržaj ova dva teška metala u zemljištu na mestima uzorkovanim u R oblasti su ispod granica MDK, dok je sadržaj Pb na mestima O i S vrlo blizu najniže vrednosti definisane od strane Saveta Evropskih zajednica, 1986 (86/278/EEC).

Ni je jedini metal čije su koncentracije u zemljištu ispod MDK od  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  ([Službeni Glasnik, RS br. 23/94](#)), osim u slučaju mesta S (R zoni) gde je određena koncentracija od  $51,2 \text{ mg kg}^{-1}$ . Takođe, koncentracije Ni na mestima NS (UI oblast) i D (R oblast) su u okviru MDK,  $30-75 \text{ mg kg}^{-1}$  ([European Communities Council 1986](#)). Ni je jedini metal čije su koncentracije u okviru normalnih vrednosti za površinsko zemljište, prema [Alloway \(2013\)](#) i [Kabata-Pendias i Pendias \(2001\)](#). Koncentracije elemenata u zemljištu su generalno niže u odnosu na fitotoksične vrednosti, prema [Alloway \(2013\)](#) i [Kabata-Pendias i Pendias \(2001\)](#), osim u slučaju Cu (sva mesta u UI i R oblasti) i Zn (mesta u UI oblasti) (tabela 20).

Tabela 20. Koncentracije teških metala ( $\text{mg kg}^{-1}$  sm) u uzorcima zemljišta i pH, EC, i OM zemljišta

Mesto uzorkovanja (*)	Cu	Zn	Pb	As	Cd	Ni	pH	EC ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	OM (%)
<b>FJ (0,7)</b>	1914±17	<b>404</b> ±4	132±3	39,8±0,8	5,38±0,05	18,2±0,4	8,02	166,0	7,6
<b>BN (2,2)</b>	<b>3250</b> ±17	315±0,6	<b>310</b> ±4	<b>160,0</b> ±0,8	<b>7,460</b> ±0,005	30,09±0,05	7,35	170,6	10,4
<b>NS (2,5)</b>	1670±21	342,5±0,7	250±1	36,0±0,3	4,98±0,01	36,3±0,2	7,23	152,2	12,2
<b>SN (2,3)</b>	1054±10	231±2	114±1	29,6±0,3	4,21±0,03	27,8±0,2	6,76	115,6	9,8
<b>O (4)</b>	315±3	107,2±0,7	56,8±0,2	10,7±0,1	3,96±0,04	21,0±0,1	7,45	146,9	9,2
<b>S (6,5)</b>	293±2	98,4±0,7	58,0±0,2	14,7±0,2	3,14±0,03	<b>51,2</b> ±0,3	7,46	151,7	10,4
<b>D (17)</b>	179±2	74,0±0,2	42,8±0,1	15,71±0,08	2,94±0,01	42,4±0,2	6,79	90,3	10,4
<b>G (19)</b>	13,3±0,2	44,7±0,4	22,7±0,1	3,13±0,07	1,24±0,02	16,67±0,09	7,25	100,8	5,8
<b>MDK<sup>a</sup></b>	100	300	100	25	3	50			
<b>MDK<sup>b</sup></b>	50-140	150-300	50-300	-	1-3	30-75			
<b>Normalne koncentracije u zemljištu</b>	2-50 <sup>c</sup>	10-100 <sup>c</sup>	22-44 <sup>d</sup>	0,1-55 <sup>c</sup>	0,1-1 <sup>c</sup>	20-50 <sup>c</sup>			
<b>Fitotoksičan nivo u zemljištu<sup>c</sup></b>	13-24 <sup>d</sup>	45-100 <sup>d</sup>		0-9,3 <sup>d</sup>	0,37-0,78 <sup>d</sup>	12,0-34 <sup>d</sup>			
	36-698 <sup>e</sup>	100-1000		40 <sup>f</sup>		100			
				200 <sup>g</sup>					

Rezultati su dati kao srednje vrednosti  $\pm$  standardne devijacije za tri merenja istog uzorka. \*Udaljenost od topionice bakra (km) <sup>a</sup>Služ. Gl., RS br. 23/94; <sup>b</sup>European Communities Council 1986; <sup>c</sup>Alloway (2013); <sup>d</sup>Kabata-Pendias and Pendias (2001); <sup>e</sup>Dikotiledone biljne vrste; <sup>f</sup>Peskovito zemljište i ilovača; <sup>g</sup>Glina.

Pirsonove korelacione analize su primenjene kako bi se utvrdio odnos između sadržaja teških metala u površinskom zemljištu sa izabranih mesta i udaljenosti od topionice bakra, glavnog izvora zagađenja. Značajne negativne korelacije su određene za većinu teških metala: -0,683 (Cu), -0,789 (Zn), -0,643 (Pb), -0,458 (As) i -0,809 (Cd), dok je za Ni data niska pozitivna korelacija 0,079. Ove vrednosti podržavaju pretpostavku da visok sadržaj teških metala u zemljištu može biti posledica zagađenja koje potiče iz atmosfere, odnosno topionice bakra.

Neki parametri zemljišta su pH zemljišta, OM i EC čije su vrednosti predstavljene u ovom istraživanju (tabela 20). Vrednosti pH uzoraka zemljišta sa svih mesta uzorkovanja nalaze se u uskom opsegu pH skale od 6,76 (SN u UI oblasti) do 8,02 (FJ u UI oblasti), što može ukazati na sposobnost sorte Tamjanika da prilagodi sredinu u kojoj raste od slabo kisele do srednje alkalne. Sadržaj OM u zemljištu se kreće od 5,8% (kontrolno mesto, G) do 12,2 % (NS u UI oblasti), dok su vrednosti EC u zemljištu od 90,3  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (D u R oblasti) do 170,6  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (BN u UI oblasti). Pošto je primenjena Pirsonova korelaciona analiza imala za cilj utvrđivanje odnosa između navedenih parametara zemljišta i koncentracija teških metala u korenu, rezultati su pokazali veoma niske, gotovo beznačajne korelacije između pH zemljišta i OM, dok su vrednosti korelacionih koeficijenata za EC iznosile: 0,529 (Cu), 0,403 (Zn), 0,451 (Pb), 0,473 (As), 0,579 (Cd), i -0,263 (Ni). Ovo je pokazalo da pH i OM nemaju značajnijih uticaja na usvajanje teških metala od strane korena vinove loze. Međutim, EC je značajno uticala na usvajanje teških metala, u slučaju Cu i Cd, a manje u slučaju Zn, Pb, As i Ni. Naime, sa povećanjem vrednosti EC u zemljištu, rastu i koncentracije teških metala u korenu, osim u slučaju Ni.

#### **5.2.2.2. Određivanje sadržaja teških metala u vinovoj lozi**

Rezultati ICP-OES analize su pokazali da je najzastupljeniji element u svim ispitivanim organima vinove loze Cu (tabela 21). Koncentracije Cu se kreću od 8,04 mg  $\text{kg}^{-1}$  u bobicama ploda na mestu NS (UI oblast) do 1197 mg  $\text{kg}^{-1}$  u korenu na mestu BN (UI oblast). Ukoliko se radi o povišenim koncentracijama ovog elementa, mogu se dogoditi značajne promene kod biohemijskih procesa koji mogu dovesti do manjeg



prinosna biljaka (Palmer i Guerinot 2009; Vamerali i dr., 2010; Yadav 2010; Juang i dr., 2012;). Poljoprivredne kulture su posebno osetljive u tom pogledu, uključujući vinovu lozu. Kao prvi simptom prekomerne akumulacije Cu, javlja se hloroza kao i inhibicija rasta korena praćena smanjenim rastom izdanaka (Toselli i dr., 2009; Juang i dr., 2012; Kopittke i dr., 2014).

Veoma je zanimljiva činjenica da su koncentracije Cu u organima vinove loze sa svih ispitivanih mesta u UI i R oblasti, izuzetno visoke, osim u plodu. Naime, svi uzorci sakupljenih plodova grožđa, koji su analizirani kao neoprani, sadrže normalne koncentracije Cu (tabela 21, Kabata-Pendias i Pendias, 2001). Samo za uzorke ploda na mestima FJ i BN (UI oblast), koncentracije Cu su blago povišene (tabela 21, Vamerali i dr., 2010; Alloway, 2013). Koncentracije Cu u tkivima korena (oprani), stabla i lista (neoprani) iz UI i R oblasti su približne ili veće od fitotoksičnih koncentracija za ova tkiva (Kabata-Pendias i Pendias, 2001; Alloway, 2013; tabela 21). Ovo posebno važi za korenje, u kojima se nivoi Cu kreću od relativno niskih  $49,30 \text{ mg kg}^{-1}$  (NS) do visokih  $1197 \text{ mg kg}^{-1}$  (BN). Naime, treba imati u vidu da je korenje vinove loze analizirano kao oprani deo, dok su nadzemni organi ostali neoprani, tako da, koncentracije teških metala koje su određene u korenu mogu se smatrati pravom bioakumulacijom, dok određene koncentracije teških metala u nadzemnim organima ne predstavlja stvarnu bioakumulaciju. Visok sadržaj Cu i drugih ispitivanih elemenata koji su detektovani u nadzemnim organima mogu biti posledica atmosferske depozicije na površini organa vinove loze. Ova depozicija značajno doprinosi određenim koncentracijama teških metala, što je zajednička karakteristika za visoko zagađena područja. Očigledno je da je najveći sadržaj Cu uvek prisutan u opranim uzorcima korena, a to važi za sva mesta, bez izuzetka (tabela 21). Ovo je u skladu sa pretpostavkama Juang i dr. (2012), koji su pokazali da koren akumulira više Cu od nadzemnih organa u njihovom hidroponičnom eksperimentu, gde su korenovi vinove loze bili izloženi rastvorima Cu različitih koncentracija. Određeni nivoi Cu u uzorcima vinove loze prikupljenim sa odabranih mesta na Borskom području se kreću u nizu: koren > list > stablo > plod. Sadržaj Cu u većini uzoraka ploda – grožđa (neoprani, sušeni) je ispod maksimalno dozvoljene količine metala u namirnicama (MRL), tj. Cu u svežem grožđu:  $20 \text{ mg kg}^{-1}$ , prema Ministarstvu zdravlja Italije (Provenzano i dr., 2010). Jedini izuzetak je pronađen u uzorcima grožđa na mestima FJ i BN (UI oblast):  $33,05$  i  $23,0 \text{ mg kg}^{-1}$ , što je od velikog

značaja za sve stanovnike Bora koji konzumiraju voće u svežem ili suvom obliku. Prema zakonu Srbije ne postoji utvrđena maksimalno dozvoljena količina Cu u svežem ili suvom voću.

U odnosu na sadržaj ispitivanih teških metala u tkivima vinove loze, sledeći metal je Zn (tabela 21). Određene koncentracije Zn se kreću od 3,69 mg kg<sup>-1</sup> u plodu na mestu NS (UI oblasti) do 165,8 mg kg<sup>-1</sup> u korenu na mestu FJ (UI oblasti). Sve određene koncentracije Zn su u okviru normalnih koncentracija u organima vinove loze (tabela 21), osim u slučaju korena na mestu uzorkovanja: SN (88,0 mg kg<sup>-1</sup>), BN (126,0 mg kg<sup>-1</sup>) i pomenutom FJ (165,8 mg kg<sup>-1</sup>), kao i u listovima sa mesta BN (142,0 mg kg<sup>-1</sup>). Prema [Alloway \(2013\)](#), poslednje tri koncentracije se mogu smatrati fitotoksičnim vrednostima (tabela 21). Za razliku od Cu, Zn se ne distribuira podjednako u svim biljnim organima, sem činjenice da je plod jedini organ u kome su određene najniže koncentracije Zn na svim mestima uzorkovanja.

Naredni element prema zastupljenosti u organima vinove loze je Pb. Određene koncentracije Pb u organima vinove loze kreću se od 0,38 mg kg<sup>-1</sup> u plodovima na mestu SN (UI oblast) do 98,90 mg kg<sup>-1</sup> u listovima na mestu BN (UI oblast) (tabela 21). Povećan sadržaj Pb se uglavnom može naći u organima vinove loze u UI oblasti, ali neke povećane koncentracije su određene i u R oblasti. Ovo se može objasniti uticajem zagađenja koja potiču iz rudarsko metalurških aktivnosti ali i iz saobraćaja. Ove koncentracije su približne ili mnogo veće od fitotoksičnih vrednosti (tabela 21), ali treba napomenuti da je ovo posebno tačno za koren koji pokazuje stvarnu bioakumulaciju. Slično Zn, Pb se ne distribuira podjednako u svim biljnim organima, sem kod uzoraka ploda gde je sadržaj Pb najniži. Sve određene koncentracije Pb u suvim i neopranim uzorcima plodova sa različitih mesta: 0,38 mg kg<sup>-1</sup> (SN) do 3,18 mg kg<sup>-1</sup> (FJ) su veći od definisanog maksimalnog nivoa (ML)<sup>36</sup> Pb u namirnicama kao što su sveže bobice i sitni plodovi u Evropi. Naime, Komisija Evropske zajednice je postavila ovaj maksimum na 0,20 mg kg<sup>-1</sup> vm<sup>37</sup> ([Evropska komisija 2006 broj 1881/2006](#)). Maksimalne količine Pb u svežem plodu prema Pravilniku o dozvoljenim količinama metala, nemetala i drugih specifičnih konatminanata u namirnicama iznosi 1 mg kg<sup>-1</sup> vm; za suvo voće ML iznosi 3 mg kg<sup>-1</sup> sm ([Službeni Glasnik, RS br. 5/92, 11/92, 32/02, 25/10 i 28/11](#)).

<sup>36</sup> ML - Maximum level of heavy metals in foodstuffs

<sup>37</sup> vm – Sirova masa (eng. WW – wet weight)

Tabela 21. Koncentracije teških metala u uzorcima organa vinove loze (mg kg<sup>-1</sup> sm)

Mesto uzorkovanja	Deo biljke	Cu	Zn	Pb	As	Cd	Ni
FJ	Koren	621±4	165,8±0,9	47,4±0,4	5,52±0,02	1,695±0,005	5,90±0,05
	Stablo	170,9±0,8	29,2±0,1	24,5±0,2	4,25±0,06	0,50±0,01	1,03±0,01
	List	297±4	95,8±0,4	41,1±0,2	15,4±0,2	1,34±0,02	4,90±0,05
	Plod	33,05±0,09	10,02±0,04	3,18±0,06	2,33±0,04	0,240±0,005	0,56±0,01
BN	Koren	1197,0±7,5	126,0±0,3	87,0±2,5	33,10±0,21	3,27±0,06	9,80±0,05
	Stablo	175±2	61,9±0,3	32,12±0,03	9,9±0,1	2,025±0	2,46±0,06
	List	500,0±5,4	142,0±0,5	98,90±0,23	37,60±0,02	3,50±0,05	4,58±0,08
	Plod	23,0±0,2	7,71±0,03	2,91±0,08	1,99±0,08	0,195±0	0,415±0,005
NS	Koren	49,30±0,04	32,06±0,03	9,80±0,03	2,00±0,07	0,37±0	3,55±0,05
	Stablo	41,8±0,3	22,00±0,04	5,50±0,05	4,30±0,07	0,24±0,01	2,27±0,02
	List	49,4±0,6	31,1±0,2	9,10±0,04	3,50±0,07	0,395±0,005	2,72±0,09
	Plod	8,04±0,06	3,69±0,02	0,51±0,07	1,38±0,005	0,115±0,005	0,43±0,02
SN	Koren	331±5	88,00±0,04	20,3±0,1	6,77±0,09	0,825±0	3,06±0,09
	Stablo	160,0±0,9	73,4±0,2	12,8±0,2	4,94±0,04	0,72±0,01	3,04±0,06
	List	202±2	49,1±0,2	15,94±0,09	6,81±0,04	0,650±0,005	3,28±0,03
	Plod	12,1±0,2	6,30±0,02	0,38±0,09	1,36±0,04	0,12±0	0,43±0,02
O	Koren	86,2±0,8	59,4±0,3	12,44±0,06	3,1±0,2	0,62±0,01	7,32±0,03
	Stablo	28,5±0,2	35,2±0,2	6,12±0,06	1,87±0,06	0,285±0,005	3,16±0,07
	List	66,2±0,7	34,2±0,2	11,18±0,02	4,00±0,05	0,44±0	3,67±0,07
	Plod	11,5±0,1	5,80±0,08	1,50±0,05	1,50±0,08	0,130±0,005	0,620±0,005
S	Koren	57,2±0,4	21,4±0,2	6,88±0,07	2,84±0,03	0,435±0,005	4,06±0,08
	Stablo	21,3±0,2	28,7±0,2	3,06±0,04	2,10±0,03	0,355±0,005	1,73±0,06
	List	103,9±0,5	47,0±0,2	17,0±0,2	6,09±0,02	0,85±0,01	3,4±0,1
	Plod	10,16±0,09	5,64±0,03	1,48±0,06	1,57±0,06	0,140±0,005	0,61±0,02
D	Koren	159±3	71,0±0,1	28,0±0,1	2,12±0,04	0,355±0,005	12,2±0,1
	Stablo	28,7±0,5	21,7±0,4	3,90±0,07	2,06±0,07	0,310±0,005	2,74±0,05
	List	81±1	29,7±0,2	6,6±0,3	2,76±0,02	0,340±0,005	5,36±0,08
	Plod	8,72±0,08	4,34±0,02	0,7±0,1	1,24±0,08	0,160±0,005	0,44±0,02
G	Koren	19,4±0,4	27,5±0,2	9,5±0,2	2,16±0,04	0,565±0,005	6,70±0,02
	Stablo	10,8±0,1	18,90±0,07	1,5±0,1	1,5±0,05	0,165±0,005	1,93±0,05
	List	13,23±0,06	17,02±0,02	2,22±0,07	1,74±0,08	0,185±0	2,29±0,03
	Plod	10,30±0,06	4,86±0,02	1,80±0,05	1,11±0,02	0,100±0,005	0,440±0,002
Normalne vrednosti u biljci		4-15 <sup>a,b</sup>	60 <sup>b</sup>	0,1-10 <sup>c</sup>			0,05-10 <sup>b</sup>
		1-X0 <sup>c</sup>	8-100 <sup>d</sup>	1-13 <sup>d</sup>	0,009-1,5 <sup>b,c</sup>	0,1-2,4 <sup>d</sup>	1 <sup>d</sup>
	Fitotoksične koncentracije u biljci	15-20 <sup>a,c,e</sup>	100-500 <sup>b</sup>	10-20 <sup>a</sup>	>~20 <sup>a</sup>	5-10 <sup>a,c,e</sup>	20-30 <sup>a</sup>
	5-40 za list i 100-400 za koren <sup>b</sup>	150-200 <sup>a,c,e</sup>		1-20 <sup>c</sup>		>10 <sup>b,e</sup>	10-100 <sup>c</sup>

Rezultati su dati kao srednje vrednosti ± standardne devijacije za tri merenja istog uzorka; <sup>a</sup>Vamerali i dr. (2010); <sup>b</sup>Alloway (2013); <sup>c</sup>Kabata-Pendias i Pendias (2001); <sup>d</sup>Nagajyoti i dr. (2010) <sup>e</sup>Osetljive biljne vrste;

As je sledeći ispitivani element koji se smatra toksičnim i neesencijalnim. Prema [Alloway \(2013\)](#) i [Kabata - Pendias i Pendias \(2001\)](#), koncentracije ovog elementa se smatraju normalnim ako se nalaze u granicama 0,009-1,5 mg kg<sup>-1</sup> u tkivu biljke (tabela 21). U većini slučajeva, koncentracije As u ispitivanim organima vinove loze su veće od normalnih vrednosti i kreću se od 1,11 mg kg<sup>-1</sup> u plodu sa kontrolnog mesta G do 37,60 mg kg<sup>-1</sup> u listu sa mesta BN u UI oblasti (tabela 21). Prema [Kabata - Pendias i Pendias \(2001\)](#), sve ove koncentracije se mogu smatrati fitotoksičnim vrednostima, što zahteva opreznost i pored činjenice da koncentracije u neopranih nadzemnim organima ne predstavljaju stvarnu bioakumulaciju. Koncentracije As u organima vinove loze od UI do R oblasti opadaju u sledećem nizu: list> koren>stablo>plod, dok je za kontrolno mesto G drugačiji redosled: koren>list>stablo>plod. Sve određene koncentracije As u uzorcima ploda sa različitih mesta od 1,11 mg kg<sup>-1</sup> (G) do 2,33 mg kg<sup>-1</sup> (FJ), su veće u odnosu na ML za As u suvom i svežem voću, 1 mg kg<sup>-1</sup> sm i 0,1 mg kg<sup>-1</sup> vm, prema [Službenom Glasniku, RS br. 5/92, 11/92, 32/02, 25/10 i 28/11](#).

Prema [Nagajyoti i dr. \(2010\)](#), normalan nivo Cd u biljkama se nalazi u intervalu 0,1 - 2,4 mg kg<sup>-1</sup>. Sve izmerene koncentracije u organima vinove loze, određene tokom ovog istraživanja, su niže od navedenih vrednosti, osim u slučaju korena (3,27 mg kg<sup>-1</sup>) i lista (3,50 mg kg<sup>-1</sup>) na mestu uzorkovanja BN (UI oblast), i kreću se u opsegu od 0,115 mg kg<sup>-1</sup> u plodu na mestu NS (UI zoni) do pomenutih 3,50 mg kg<sup>-1</sup> u listu na mestu BN (tabela 21). Sve ove koncentracije su niže od fitotoksičnih vrednosti (tabela 21). Slično Zn i Pb, Cd se ne distribuira podjednako u svim biljnim organima, osim kod ploda gde su zabeležene najniže koncentracije. Međutim, sve koncentracije u plodu, od 0,100 mg kg<sup>-1</sup> (G) do 0,240 mg kg<sup>-1</sup> (O), su veće nego ML vrednosti date za Cd u svežem plodu, prema evropskim i srpskim propisima, 0,050 mg kg<sup>-1</sup> vm ([European Commission 2006; Službeni Glasnik, RS br. 5/92, 11/92, 32/02, 25/10 i 28/11](#)). Sa druge strane, ove koncentracije su niže od ML suvog ploda: 0,3 mg kg<sup>-1</sup> sm ([Službeni Glasnik, RS br. 5/92, 11/92, 32/02, 25/10 i 28/11](#)).

Prema [Alloway \(2013\)](#), kritična granica toksičnosti za Ni je obično > 10 mg kg<sup>-1</sup> u osetljivim biljnim vrstama i > 50 mg kg<sup>-1</sup> u otpornijim biljnim vrstama, dok su [Kabata - Pendias i Pendias \(2001\)](#) definisali opseg od 10-100 mg kg<sup>-1</sup>. Sve određene koncentracije Ni u ovom radu su niže od fitotoksičnih vrednosti i u opsegu normalnih koncentracija (0,05-10 mg kg<sup>-1</sup>) koje su date za biljke (tabela 21). Najveća koncentracija

Ni je određena u korenu na mestu BN u UI oblasti ( $9,80 \text{ mg kg}^{-1}$ ), dok se najniža koncentracija određena u plodovima na istom mestu ( $0,415 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Ove vrednosti mogu biti pokazatelj da atmosfersko zagađenje nije izvor Ni. Slično Cu, koncentracije Ni u organima vinove loze na svim ispitivanim mestima opadaju u sledećem nizu: koren > list > stablo > plod.

Sledeći pokazatelj da Ni ne potiče iz atmosferskog zagađenju su izračunate vrednosti  $EF_{\text{biljka}}$  za ovaj teški metal (tabela 22). Naime, samo nekoliko vrednosti su znatno veće od 2 i one su dobijene samo za listove na mestima u UI oblasti: 2,14 (FJ) i 2,00 (BN) i na mestu D u R oblasti, 2,34, dok su sve ostale vrednosti prilično niske. Takođe je zanimljiva činjenica da je za mesto D dobijena najveća  $EF_{\text{biljka}}$  vrednost (osim u slučaju  $EF_{\text{biljka}}$  ploda). Sve ovo ukazuje na to da vinova loza asimiluje ovaj esencijalni metal uglavnom iz dostupnog sadržaja u zemljištu i to preko korena, prema svojim individualnim potrebama. Ovo je takođe potvrđeno činjenicom da u plodu nisu zabeležene najniže vrednosti  $EF_{\text{biljka}}$  za Ni, kao što je to slučaj sa svim ostalim elementima (tabela 22).

Situacija sa izračunatim  $EF_{\text{biljka}}$  vrednostima za druga dva elementa, As i Cd, je drugačija. Naime, vrednosti  $EF_{\text{biljka}}$  koje su izračunate za ova dva neesencijalna elementa ukazuju na to da postoji ozbiljno obogaćenje u slučaju organa biljaka u UI oblasti (tabela 22). Može se reći da je najzagađenije mesto BN u UI oblasti, jer su zabeležene najveće  $EF_{\text{biljka}}$  vrednosti za oba elementa u ovom slučaju. Najveće  $EF_{\text{biljka}}$  vrednosti za Cd su određene za list (18,92) i stablo (12,27) na ovom mestu, dok su za As najveće  $EF_{\text{biljka}}$  vrednosti za list (21,59) i koren (15,32). Značajna obogaćenja su takođe prisutna na mestu FJ sa najvećim vrednostima  $EF_{\text{biljka}}$  u listu: za Cd 7,24 i za As 8,85. Najniže  $EF_{\text{biljka}}$  vrednosti za oba elementa izračunate su na mestu NS u UI oblasti, i to par značajnih vrednosti: 2,14 za Cd u listu i 2,87 za As u stablu. Neke slične vrednosti su dobijene za mesta u R oblasti. Najveće  $EF_{\text{biljka}}$  vrednosti su dobijene za list na mestu S: 4,59 za Cd i 3,50 za As. Najniže  $EF_{\text{biljka}}$  vrednosti za oba elementa su dobijene na mestu D.

Tabela 22. Faktor obogaćenja elementima u organima vinove loze ( $EF_{\text{biljka}}$ )

Mesto uzorkovanja	$EF_{\text{biljka}}$	Cu	Zn	Pb	As	Cd	Ni
FJ	<i>k/k</i>	32,01	6,03	4,99	2,56	3,00	0,88
	<i>s/s</i>	15,82	1,54	16,33	2,83	3,00	0,53
	<i>l/l</i>	22,45	5,63	18,51	8,85	7,24	2,14
	<i>p/p</i>	3,21	2,06	1,77	2,10	2,40	1,40
BN	<i>k/k</i>	61,70	4,58	9,16	15,32	5,79	1,46
	<i>s/s</i>	16,20	3,28	21,41	6,60	12,27	1,27
	<i>l/l</i>	37,83	8,37	44,55	21,59	18,92	2,00
	<i>p/p</i>	2,23	1,59	1,62	1,79	1,95	1,04
NS	<i>k/k</i>	4,31	1,60	1,03	0,93	0,83	0,53
	<i>s/s</i>	3,87	1,16	3,67	2,87	1,42	1,18
	<i>l/l</i>	3,73	1,83	4,10	2,01	2,14	1,19
	<i>p/p</i>	0,78	0,76	0,28	1,24	1,15	1,08
SN	<i>k/k</i>	17,06	3,20	2,14	3,13	1,46	0,46
	<i>s/s</i>	14,81	3,88	8,53	3,29	4,36	1,58
	<i>l/l</i>	15,27	2,88	7,18	3,91	3,51	1,43
	<i>p/p</i>	1,17	1,30	0,21	1,22	1,20	1,08
O	<i>k/k</i>	4,44	2,16	1,31	1,44	1,10	1,09
	<i>s/s</i>	2,64	1,86	4,08	1,25	1,73	1,64
	<i>l/l</i>	5,00	2,01	5,04	2,30	2,38	1,60
	<i>p/p</i>	1,12	1,19	0,85	1,36	1,30	1,55
S	<i>k/k</i>	2,95	0,78	0,72	1,31	0,77	0,61
	<i>s/s</i>	1,97	1,52	2,04	1,40	2,15	0,90
	<i>l/l</i>	7,85	2,76	7,66	3,50	4,59	1,48
	<i>p/p</i>	0,99	1,16	0,82	1,41	1,40	1,55
D	<i>k/k</i>	8,20	2,58	2,95	0,98	0,63	1,82
	<i>s/s</i>	2,66	1,15	2,60	1,37	1,88	1,42
	<i>l/l</i>	6,12	1,75	2,97	1,59	1,84	2,34
	<i>p/p</i>	0,85	0,89	0,40	1,12	1,60	1,10

Obogaćenje organa vinove loze neesencijalnim Pb je takođe značajano. Slično As i Cd, najzagađenija mesta su BN i FJ u UI oblasti (tabela 22). Najveće vrednosti  $EF_{\text{biljka}}$  u ovom slučaju su dobijene za list 44,55 (BN) i 18,51 (FJ), zatim za stablo 21,41 (BN) i 16,33 (FJ), a potom i za koren 9,16 (BN) i 4,99 (FJ). Vrlo visoke vrednosti su dobijene za stablo 8,53 (SN) i list 7,18 (SN) i 7,66 (S) u R oblasti.

Obogaćenje organa biljaka Zn je intenzivnije samo u slučaju mesta BN, FJ i SN u UI oblasti (tabela 22). Najveće vrednosti  $EF_{\text{biljka}}$  u slučaju ovog esencijalnog metala su za list i koren na mestima BN i FJ: 8,37 i 4,58, i 5,63 i 6,03.

Konačno, vrednosti  $EF_{\text{biljka}}$  za Cu su najveće u odnosu na sve ostale elemente (tabela 22), što ukazuje na to da je uticaj antropogenog faktora najveći u slučaju ovog elementa. Vrednosti  $EF_{\text{biljka}}$  su veoma visoke za Cu u slučaju mesta BN, FJ i SN u UI oblasti, i opadaju po sledećem redosledu: koren > list > stablo > plod. Najveće  $EF_{\text{biljka}}$  vrednosti su 61,70 (BN), 32,01 (FJ) i 17,06 (SN) za koren; 37,83 (BN), 22,45 (FJ) i 15,27 (FJ) za list; i 16,20 (BN), 15,82 (FJ), i 14,81 (SN) za stablo. Veoma visoke vrednosti  $EF_{\text{biljka}}$  su takođe određene za sva mesta u R oblasti, u mnogim slučajevima veće od mesta NS u UI oblasti.

Postoji zanimljiva činjenica u vezi sa neopranim plodom koju treba ovde napomenuti. Naime, očigledno je da  $EF_{\text{biljka}}$  ploda ne ukazuje na obogaćenje, osim u slučaju mesta FJ, čije  $EF_{\text{biljka}}$  vrednosti iznose 3,21 Cu, 2,06 za Zn, 2,10 za As i 2,40 za Cd i mesta BN, čije  $EF_{\text{biljka}}$  vrednosti za Cu iznose 2,23. Ovo može da ukaže na to da su glatke bobice ploda Tamjanike manje podložne zadržavanju istaloženih čestica koje sadrže visoke koncentracije teških metala. Ovo ukazuje na to da se detektovane koncentracije teških metala u plodu mogu pripisati stvarnoj bioakumulaciji, uglavnom kroz koren ali delimično i preko lista. Pored toga, primetno je da bioakumulacija teških metala u neoprano plodu ne dostiže fitotoksični nivo. Samo nekoliko povećanih koncentracija Cu u plodu na mestima FJ i BN i nešto malo povećane koncentracije As u plodu su određene na svim mestima. Ovo dovodi do zaključka da ova sorta vinove loze ima određene mehanizme kojima štiti svoje plodove od visokih koncentracija teških metala koji dolaze iz kontaminiranog zemljišta. Ova činjenica je važna ne samo za biljke, već i za čoveka. Nizak sadržaj Cu, Pb i Cd je pronađen u opranom plodu vinove loze koja raste pored saobraćajnica u Elazigu u Turskoj (Bakirdere i Yaman 2008). Čini



se da ako nije izložen velikom zagađenju iz vazduha ili zemljišta plod vinove loze akumulira samo male količine teških metala.

Može se reći da vrednosti  $EF_{\text{biljka}}$  za sve elemente, osim za Ni, ukazuju na to da su najviše kontaminirana područja upravo ona u UI oblasti, posebno mesto BN, koje se nalazi u blizini gradske bolnice. Drugim rečima, antropogeni uticaj je najveći na mestima koja su pozicionirana blizu topionice bakra i posebno na dominantnim pravcima vetrova. Međutim, postoje i neki izuzeci kao što je mesto NS u pomenutoj UI oblasti. Naime, uočeno je da u mnogim slučajevima (tabela 22), organi vinove loze sa ovog mesta ukazuju na manji nivo zagađenja. Ovo je posebno uočljivo u slučaju korena, gde su vrednosti  $EF_{\text{biljka}}$  mnogo bliže vrednostima  $EF_{\text{biljka}}$  dobijenim za R oblast, u odnosu na ostale vrednosti iz UI oblasti. Ovaj rezultat je potpuno neočekivan jer je zemljište uzorkovano na NS mestu jedno od najzagađenijih (tabela 20). Ova neuobičajenost ukazuje na uticaj različitih faktora koji mogu biti umešani u mehanizme usvajanja metala iz zemljišta, što dodatno ukazuje na to da vrednost  $EF_{\text{biljka}}$  nisu sigurni pokazatelji zagađenosti nekog zemljišta. Takođe, treba napomenuti da prilikom procene atmosferskog zagađenja, vrednosti  $EF_{\text{biljka}}$  u listu pružaju najviše informacija.

Kako bi se dobio bolji uvid u problem mesta NS, izračunati su i BCF faktori. Na osnovu izračunatih vrednosti (tabela 23), očigledno je da su vrednosti BCF neobično niske u slučaju NS, tj. najniže za sve teške metale. To znači da biljke uzorkovane na ovom mestu imaju veoma malo usvajanje teških metala, skoro beznačajno. Međutim, Pirsonovi koeficijenti korelacije pokazuju da ovi parametri, osim EC, nemaju nikakav uticaj na usvajanje teških metala vinovom lozom. Primetno je da je vrednost EC na mestu NS na istom nivou sa mestima O, S, FJ. Međutim, vrednosti BCF-a na mestu NS su 4 do 10 puta niže od vrednosti BCF zabeleženih na drugim mestima. Može se reći da biljke koje rastu na ovom mestu imaju razvijene određene odbrambene mehanizme kojima lakše sprečavaju teške metale da uđu u koren nego kod biljaka sa drugih mesta. Generalno, mnogi autori navode da vinova loza može razviti širok spektar ćelijskih mehanizama koji su uključeni u detoksikaciju i toleranciju biljaka prema teškim metalima (Hall, 2002; Toselli i dr., 2009; Provenzano i dr., 2010), ali biljke sa mesta NS su možda imale pomoć specifičnih mikroorganizama u zemljištu, jer biljke sa drugih visoko zagađenih mesta u UI oblasti nisu pokazale nizak nivo asimilacije metala iz

zemljišta. Jedno od budućih istraživanja može biti posvećeno izolaciji i identifikaciji mikroba na mestu NS.

**Tabela 23.** Biokoncentracioni faktor (BCF)

Mesto uzorkovanja	Cu	Zn	Pb	As	Cd	Ni
<b>FJ</b>	0,32	0,41	0,36	0,14	0,32	0,32
<b>BN</b>	0,37	0,40	0,28	0,21	0,44	0,33
<b>NS</b>	0,03	0,09	0,04	0,06	0,07	0,10
<b>SN</b>	0,31	0,38	0,18	0,23	0,20	0,11
<b>O</b>	0,27	0,55	0,22	0,29	0,16	0,35
<b>S</b>	0,20	0,22	0,12	0,19	0,14	0,08
<b>D</b>	0,89	0,96	0,65	0,13	0,12	0,29
<b>G</b>	1,46	0,62	0,42	0,69	0,46	0,40

Najveće vrednosti BCF-a za Cu, As, Cd i Ni su izračunate za kontrolno mesto (G), dok su najveće BCF vrednosti za Zn i Pb izračunate za mesto D (R oblast) (tabela 23). Visoke vrednosti BCF-a za Cu na kontrolnom mestu (1,46) i (0,89) pokazuju da vinova loza ima odličan potencijal za asimilaciju Cu iz zemljišta, što je u skladu sa rezultatima [Juang-a i dr. \(2012\)](#), koji su dobili visoke vrednosti BCF za Cu u svom hidroponičnom eksperimentu. Međutim, u uslovima velikog zagađenja (mesta S, O, NS, SN, BN i FJ) vrednosti BCF-a očigledno nisu mogle da dostignu visoke vrednosti (tabela 23). Niske vrednosti BCF sa ovih mesta su klasifikovale vinovu lozu, sorte Tamjanika, u loše akumulatore biljke, odnosno, vinova loza sa ovih mesta se ponaša kao ekskluder teških metala. Moguće je da biljke u datom trenutku aktiviraju odbrambene mehanizme sa ciljem zaštite tkiva od previsokih koncentracija Cu, a i od drugih teških metala. Taktika izbegavanja mesta sa visokom sadržajem teških metala po dubini zemljišta se ne može isključiti, jer koren vinove loze može da dostigne dubinu veću od 1 m, ali takođe može da raste horizontalno, tj. površinski rasprostranjen. Kada su izračunati i drugi biološki faktori (TF i MR za nezagađeno mesto (G) (tabela 24)), pokazalo se da vinova loza ima dobar potencijal za translokaciju Cu u nadzemne organe, posebno u lišće i plodove. Neke slične vrednosti TF za Cu su dobijene na osnovu hidroponičkih eksperimenata ([Juang i dr., 2012](#)). Translokacije lako pokretnih elemenata, kao što su Zn i As, su na nižem nivou, dok su translokacije drugih elemenata skoro beznačajne (tabela 24).

**Table 24.** Koeficijent mobilnosti (MR) i translokacioni faktor (TF) za mesto G

Biološki faktor	Cu	Zn	Pb	As	Cd	Ni
<b>MR</b>						
$C_{\text{stablo}}/C_{\text{zemljište}}$	0,81	0,42	0,07	0,48	0,13	0,12
$C_{\text{list}}/C_{\text{zemljište}}$	0,99	0,38	0,10	0,56	0,15	0,14
$C_{\text{plod}}/C_{\text{zemljište}}$	0,77	0,11	0,08	0,35	0,08	0,02
<b>TF</b>						
$C_{\text{plod}}/C_{\text{koren}}$	0,56	0,69	0,16	0,67	0,29	0,29
$C_{\text{list}}/C_{\text{koren}}$	0,68	0,62	0,23	0,81	0,33	0,34
$C_{\text{plod}}/C_{\text{koren}}$	0,77	0,18	0,19	0,51	0,18	0,06

Ovi rezultati su poklapaju, u izvesnoj meri, sa rezultatima [Leita i dr. \(1998\)](#) koji su utvrdili visoke koncentracije određenih teških metala u ksilemu soka vinove loze koja raste na području rudarsko topioničarskog basena. Autori su ukazali da je ova biljna vrsta u stanju da transportuje preko ksilema ne samo visoke koncentracije Zn i Cd (elemenata koji pokazuju visoku mobilnost unutar biljke) nego i povišene koncentracije Cu i Pb, koji su umereno mobilni u biljnim tkivima. Pored toga, ovi autori ukazuju na to da neke sorte vinove loze mogu da se ponašaju kao akumulatori teških metala, bez simptoma toksikacije. Ovo se ne podudara sa rezultatima dobijenim na osnovu hidroponičkih eksperimenata ([Juang i dr., 2012](#)), u kojima je zaključeno da vinova loza izbegava prekomernu apsorpciju Cu i usvaja strategiju ekskluzije, ali je u skladu sa tvrdnjama [Provenzano i dr. \(2010\)](#), da vinova loza može tolerisati visoke doze teških metala u tkivu. Slično, [Toselli i dr. \(2009\)](#) navode da vinova loza koja raste na ilovači može da toleriše visoke koncentracije Cu (10 puta veće od normalnih koncentracija) bez smanjenog rasta izdanka. U peskovitom zemljištu, prag toksičnosti za Cu se može postaviti na  $200 \text{ mg kg}^{-1}$ , iznad koje vrednosti se javljaju smanjenje rasta izdanaka i hloroza lista nakon dve godine izlaganja Cu. Na vinovoj lozi sorte Tamjanika, koja je analizirana u ovom radu, nije praćen uticaj zagađenje sa vremenom, ali tokom sakupljanja biljnog materijala, primećeno je samo nekoliko primera hloroze i nekroze kod nadzemnih organa: nekoliko suvih stabljiki i par hlorotičnih listova je primećeno na biljkama, na mestima FJ i BN. Zanimljivo je da su rezultati [Toselli i dr. \(2009\)](#) takođe ukazali na to da je biodostupnost Cu teško odrediti putem hemijske ekstrakcije i lakše je izvršiti procenu preko koncentracije Cu u korenu. Ovi autori smatraju da je koncentracija Cu u korenu osetljiviji pokazatelj u odnosu na biodostupni Cu u zemljištu, a i u odnosu na koncentracije Cu u stablu i listu, koje nisu pouzdane za predviđanje

potencijalne toksičnosti koju izaziva višak Cu. Slično tome, [Provenzano i dr. \(2010\)](#) navode da nadzemni organi loze nisu dobar pokazatelj usvajanja Cu iz zemljišta, jer ne pružaju uvid u stvarne količine Cu koje su translocirane iz zemljišta u biljku. [Provenzano i dr. \(2010\)](#) podržavaju one autore koji su ukazali na to da nisu utvrđene korelacije između ukupnih i ekstraktabilnih koncentracija Cu i sadržaja Cu u biljnim organima. [Juang i dr. \(2012\)](#) su objasnili da u praksi koncentracije Cu u listu potiču uglavnom iz atmosfere koja često sadrži čestice aerosola (aerosedimente) sa Cu.

U cilju što bolje analize rezultata dobijenih iz vinove loze, ispitivani su odnosi između različitih izmerenih parametara. Kao i sa zemljištem, urađene su Pirsonove korelacione analize (tabela 25), kako bi se ispitale veze između sadržaja teških metala u organima biljaka na svim uzorkovanim mestima i udaljenosti od glavnog izvora zagađenja. Pored toga, ispitane su korelacije između tih sadržaja i sadržaja istih teških metala u zemljištu, kao i odnosi između sadržaja teških metala u svim organima (tabela 25). Međutim, ove poslednje korelacije treba uzeti sa rezervom jer detektovane koncentracije u neopranom stablu i listu, a delom i u plodu, ne pokazuju stvarnu bioakumulaciju u ovim tkivima. Na osnovu rezultata Pirsonove korelacione analize pokazalo se da postoje značajne negativne korelacije između sadržaja teških metala u svim organima vinove loze i udaljenosti od topionice bakra, izuzimajući slučajeve gde su zabeležene slabe negativne korelacije (sadržaj As u korenu, sadržaja Pb u korenu i plodu, i sadržaj Ni u nadzemnim organima) kao i jedna pozitivna korelacija (sadržaj Ni u korenu) sa udaljenošću. Na osnovu ovih rezultata došlo se do zaključka da je sadržaj većine teških metala u biljnim organima uzrokovan zagađenjem koje potiče od metalurških aktivnosti, izuzimajući gore navedene slučajeve. Ovo je posebno očigledno u slučaju Cu i Zn, jer njihov sadržaj u svim organima vinove loze opada sa udaljavanjem od glavnog izvora zagađenja. Isti odnos se javlja i u slučaju Cd, ali vrednosti Pirsonovih koeficijenata pokazuju manju značajnost. S druge strane, očigledno je da sadržaj Ni u organima vinove loze nije u vezi sa udaljenošću od glavnog izvora zagađenja. Ovi rezultati pokazuju takođe da topionica bakra nije bezuslovno dominantan izvor zagađenja u slučaju As i Pb. Drugi izvori As mogu biti saobraćaj ili primena agrohemikalija u ruralnoj oblasti. Ovaj metaloid se može asimilovati vrlo lako iz zemljišta ako je prirodno obogaćeno ovim elementom. Naime, ovaj metaloid je često prisutan u rudi Cu kao prateći element u obliku minerala arsenopirita (FeAsS) ([Alagić i](#)

dr., 2013). U slučaju Pb, saobraćaj koji je u stalnom porastu može biti značajan izvor zagađenja. Korelacioni koeficijenti između sadržaja teških metala u organima vinove loze pokazuju značajne pozitivne korelacije sa sadržajem teških metala u zemljištu, osim u retkim slučajevima, kao što su: niže pozitivne korelacije za Zn u stablu, Pb u plodu i Ni u korenu, listu i plodu, dok Ni u stablu pokazuje značajnije negativne korelacije sa njegovim sadržajem u zemljištu. Takođe, sadržaj teških metala u nadzemnim organima, osim sadržaja Ni u plodu i stablu, su u pozitivnoj korelaciji sa njegovim sadržajem u korenu (tabela 25). Međutim, treba naglasiti da je razmatranje ovih korelacija potpuno ispravno samo u slučaju korena i ploda jer samo ovi organi odražavaju stvarnu bioakumulaciju. Zbog toga bi trebalo napomenuti da Pirsonove korelacione analize pokazuju da postoji značajna pozitivna korelacija između sadržaja teških metala u plodu i parametara kao što su pH zemljišta: 0,711 za Cu, 0,668 za Zn, 0,793 za Pb, 0,760 za As, 0,585 za Cd i 0,633 za Ni i EC: 0,592 za Cu, 0,567 za Zn, 0,583 za Pb, 0,790 za As, 0,508 za Cd i 0,390 za Ni. Međutim, postoji negativna korelacija između sadržaja teških metala i OM: -0,315 za Cu, -0,350 za Zn, -0,467 za Pb, -0,041 za As, -0,067 za Cd i -0,137 za Ni.

**Tabela 25.** Pirsonova korelaciona analiza između sadržaja ispitivanih teških metala u organima vinove loze i udaljenosti, između sadržaja teških metala u organima vinove loze i sadržaja teških metala u zemljištu i između sadržaja teških metala u pojedinim organima vinove loze

Teški metali	Udaljenost	Teški metali				
		zemljište	koren	stablo	list	plod
<b>Cu</b>						
koren	-0,480*	0,880**	1			
stablo	-0,660**	0,789**	0,838**	1		
list	-0,561**	0,873**	0,987**	0,876**	1	
plod	-0,498*	0,655**	0,745**	0,774**	0,756**	1
<b>Zn</b>						
koren	-0,496*	0,674**	1			
stablo	-0,543**	0,307	0,425*	1		
list	-0,579**	0,648**	0,781**	0,533**	1	
plod	-0,539**	0,578**	0,883**	0,371	0,767**	1
<b>Pb</b>						
koren	-0,356	0,659**	1			
stablo	-0,618**	0,694**	0,929**	1		
list	-0,493*	0,737**	0,948**	0,921**	1	
plod	-0,235	0,253	0,678**	0,705**	0,697**	1
<b>As</b>						
koren	-0,375	0,977**	1			
stablo	-0,583**	0,962**	0,923**	1		
list	-0,478*	0,965**	0,962**	0,916**	1	
plod	-0,669**	0,546**	0,486*	0,543**	0,697**	1
<b>Cd</b>						
koren	-0,457*	0,801**	1			
stablo	-0,421*	0,782**	0,928**	1		
list	-0,469*	0,820**	0,968**	0,958**	1	
plod	-0,388	0,596**	0,649**	0,443*	0,609**	1
<b>Ni</b>						
koren	0,453*	0,018	1			
stablo	-0,390	-0,455*	-0,046	1		
list	-0,109	0,153	0,678**	0,477*	1	
plod	-0,177	0,054	-0,129	0,281	0,094	1

\*\* Korelacije sa nivoom značajnosti < 0,01. \*Korelacije sa nivoom značajnosti < 0,05.

Kada je analiza Pirsonovih korelacija urađena sa ciljem razmatranja istovremenog prisustva pojavljivanja pojedinih teških metala u ispitivanoj matrici, rezultati su pokazali da je sadržaj svakog pojedinačnog teškog metala u dobroj pozitivnoj korelaciji sa sadržajem drugih teških metala, osim sa sadržajem Ni (tabela 26).

Na primer, veliki sadržaj Cu u zemljištu ili organima vinove loze je uvek praćen velikim sadržajem Zn, Pb, As i Cd, osim Ni. Ni se opet pojavljuje kao izuzetak, jer u organima vinove loze, njegov sadržaj je u pozitivnoj ali ne toliko značajnoj korelaciji sa drugim ispitivanim teškim metalima (osim u slučaju lišća gde postoji dobra pozitivna korelacija). Štaviše, sadržaj Ni u zemljištu pokazuje nisku negativnu korelaciju sa drugim teškim metalima. Niske korelacije između teških metala mogu biti pokazatelj da oni potiču iz različitih izvora. Ovo može da ukaže na to da Ni u zemljištu i organima vinove loze (osim lišća) nije istog porekla kao ostali teški metali. Što se tiče sadržaja Ni u zemljištu on je uglavnom geološkog porekla tako da je zemljište glavni izvor Ni u organima vinove loze, osim u listu. Naime, listovi *Vitis vinifera* sorte Tamjanika sa Borskog područja su "zabeležili" čak i niske koncentracije Ni, zajedno sa ostalim teškim metalima koji potiču iz atmosfere, tj. od metalurških aktivnosti. Konačno, rezultati Pirsonovih korelacionih analiza su dokazali poznatu činjenicu da nadzemni organi, posebno list i stablo, odražavaju stanje koje je posledica zagađenja koje dolaze iz različitih izvora, to jest, iz atmosfere, ali i iz zemljišta. Međutim, od svih nadzemnih organa, lišće je najosetljivije prema promenama koje se dešavaju u atmosferi.

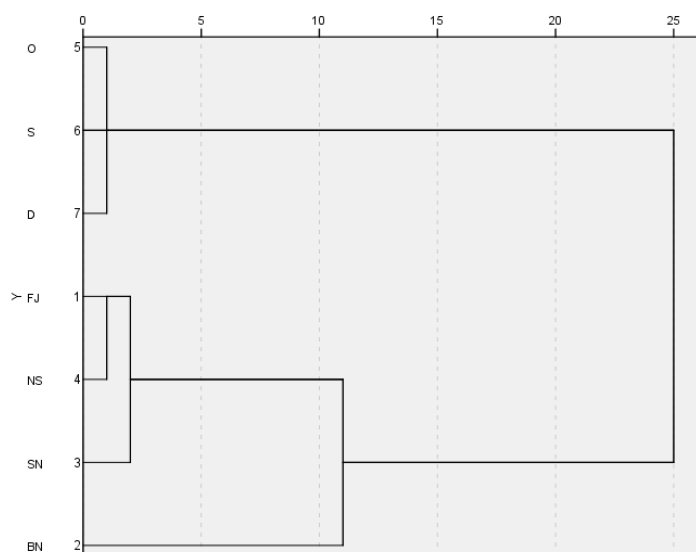


Table 26. Pirsonovi korelacioni koeficijenti za ispitivane teške metale u uzorcima zemljišta i organima vinove loze

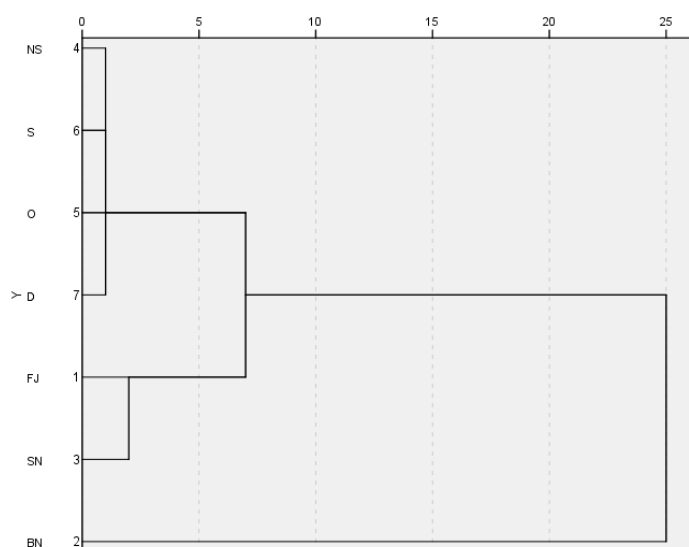
Teški metali	Cu	Zn	Pb	As	Cd	Ni
<b>Zemljište</b>						
Cu	1					
Zn	0,851**	1				
Pb	0,933**	0,784**	1			
As	0,904**	0,547**	0,845**	1		
Cd	0,943**	0,817**	0,886**	0,852**	1	
Ni	-0,130	-0,199	0,033	-0,015	-0,031	1
<b>Koren</b>						
Cu	1					
Zn	0,797**	1				
Pb	0,980**	0,785**	1			
As	0,922**	0,513*	0,903**	1		
Cd	0,982**	0,730**	0,958**	0,940**	1	
Ni	0,325	0,249	0,489*	0,343	0,305	1
<b>Stablo</b>						
Cu	1					
Zn	0,738**	1				
Pb	0,909**	0,580**	1			
As	0,791**	0,685**	0,874**	1		
Cd	0,705**	0,702**	0,841**	0,940**	1	
Ni	0,546**	-0,055	0,505*	0,078	-0,032	1
<b>List</b>						
Cu	1					
Zn	0,983**	1				
Pb	0,960**	0,975**	1			
As	0,962**	0,972**	0,999**	1		
Cd	0,948**	0,963**	0,996**	0,996**	1	
Ni	0,523**	0,520**	0,447*	0,436*	0,425*	1
<b>Plod</b>						
Cu	1					
Zn	0,960**	1				
Pb	0,856**	0,808**	1			
As	0,931**	0,904**	0,798**	1		
Cd	0,892**	0,837**	0,741**	0,895**	1	
Ni	0,145	0,249	0,286	0,309	0,196	1

\*\* Korelacije sa nivoom značajnosti < 0,01. \*Korelacije sa nivoom značajnosti < 0,05.

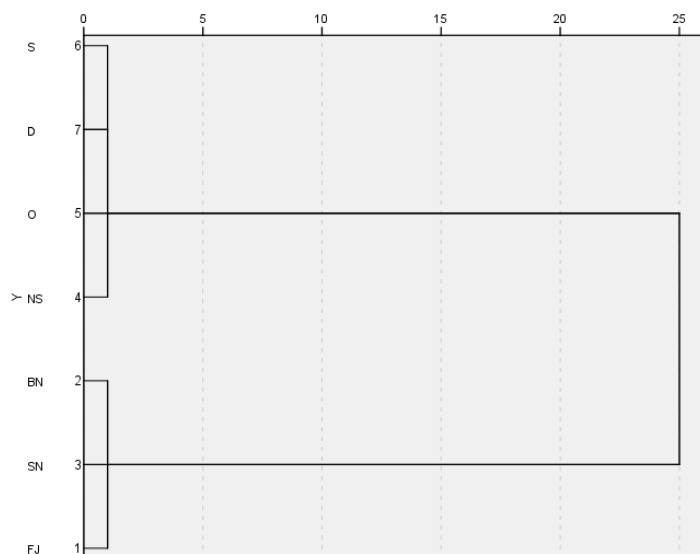
Za bolju ilustraciju prethodnih zaključaka, sprovedena je hijerarhijska klaster analiza. Pet različitih hijerarhijskih dendrograma je dobijeno u cilju identifikovanja postojećih sličnosti između zagađenih mesta (UI i R oblasti) primenom Ward-ove metode korišćenjem kvadrata Euklidskog rastojanja kao merilom sličnosti (slike 10-14), dok su tri različita hijerarhijska dendrograma dobijena u cilju identifikovanja homogenih grupa elemenata i to primenom metode prosečne povezanosti između grupa i Pirsonovih korelacija, kao merilom sličnosti (slike 15-17).



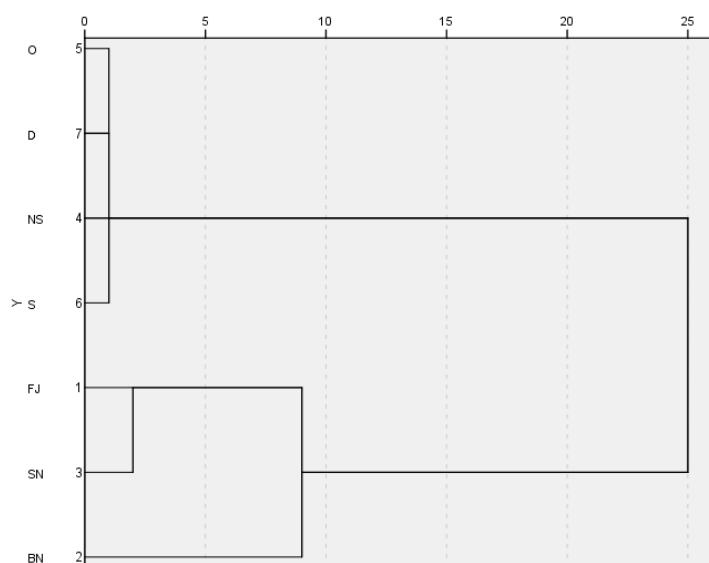
**Slika 10.** Hijerarhijski dendrogram zagađenih mesta zasnovan na sadržaju teških metala u zemljištu



**Slika 11.** Hijerarhijski dendrogram zagađenih mesta zasnovan na sadržaju teških metala u korenu vinove loze



**Slika 12.** Hijerarhijski dendrogram zagađenih mesta zasnovan na sadržaju teških metala u stablu vinove loze

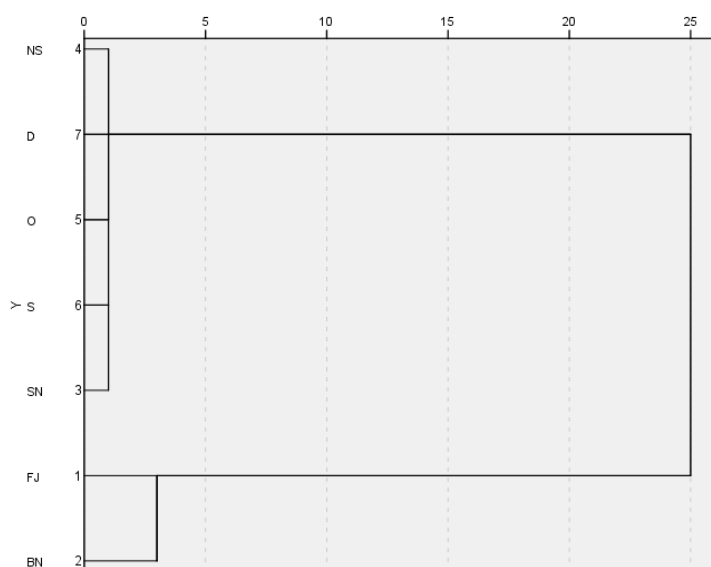


**Slika 13.** Hijerarhijski dendrogram zagađenih mesta zasnovan na sadržaju teških metala u listu vinove loze

Hijerarhijski dendrogram za zagađena mesta zasnovan na sadržaju teških metala u zemljištu (slika 10) pokazuje da su zagađena mesta grupisana u dva glavna klastera. Prvi klaster je formiran od mesta koja se nalaze u UI zoni (FJ, BN, SN i NS), dok je drugi formiran od mesta iz R zone (S, O i D). Što se tiče mere intervala, značajna je razlika između ova dva glavna klastera, što ukazuje na to da je nivo zagađenosti zemljišta značajno veći u UI zoni. Oba klastera se dalje dele na nekoliko novih

potklastera. Međutim, različitost između mesta u UI zoni je značajnija nego između ruralnih mesta. Položaj izolovanog potklastera koji pripada mestu BN, ukazuje na to da je ovo mesto veoma zagađeno.

Dendrogram zasnovan na sadržaju teških metala u korenu vinove loze (slika 11) potvrđuje ovu činjenicu na mnogo jasniji način. Naime, na osnovu analize koncentracija teških metala u korenu izolovan je glavni klaster za ovu lokaciju (BN). Međutim, u ovom dendrogramu, visoko zagađena mesta u UI oblasti, kao što su FJ, SN, a posebno NS su spojena sa mestima iz R oblasti (smatraju se manje zagađenim). Na ovaj način, oni čine drugi glavni klaster koji se sastoji od nekoliko novih potklastera. Ovo je odlična ilustracija da koncentracije teških metala u korenu vinove loze, iako zavise od koncentracija u zemljišta, ne pokazuju pravu sliku postojećeg zagađenja u zemljištu. Dakle, ne mogu se koristiti kao sigurno sredstvo u monitoringu zagađenja zemljišta. Očigledno, grupisanje zagađenih mesta u ovom dendrogramu je drugačije u odnosu na dendrogram zasnovan na sadržaju teških metala u zemljištu. Brojni faktori mogu uticati na usvajanje teških metala biljkom, ali u ovom radu, najvažniji faktori su: sorta biljne vrste (vinova loza sorte Tamjanika) i EC zemljišta. Na kraju, uloga mikroba u zemljištu se ne može ignorisati, jer se čini da je to značajan kontrolni faktor na mestu NS.



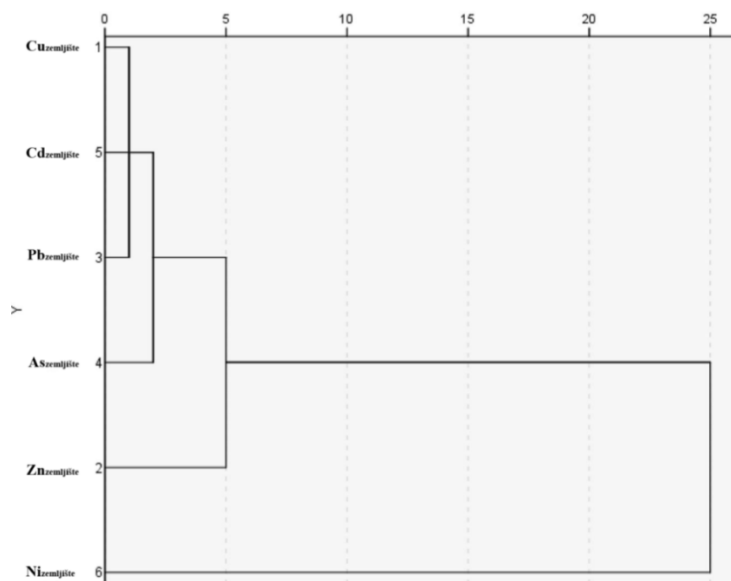
**Slika 14.** Hijerarhijski dendrogram zagađenih mesta zasnovan na sadržaju teških metala u plodu vinove loze

Drugačije matrice i grupisanja klastera, prisutnih u hijerarhijskim dendrogramima, dobijeni su na osnovu analize stabla i lista (slika 12 i 13), ali je jedna sličnost primetna.

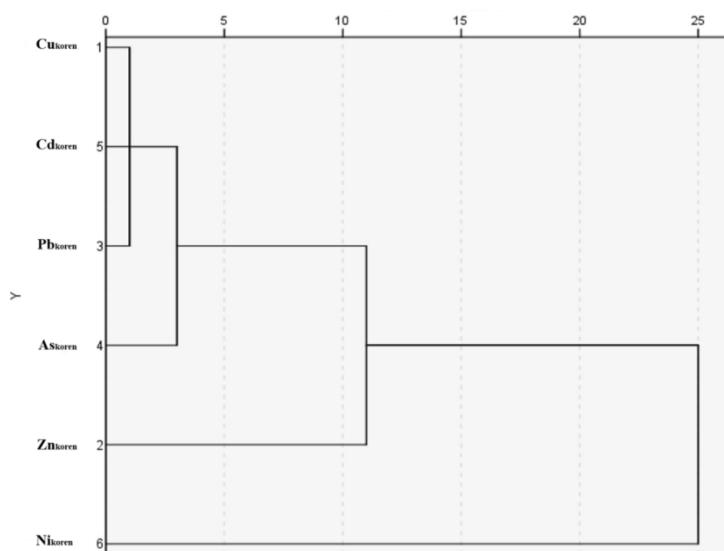
Naime, u ovim dendrogramima ispitivana mesta se dele u dva glavna klastera: prvi se sastoji od mesta FJ, BN i SN iz UI zone, dok su mesto NS iz ove zone i sva mesta iz R zone grupisani u drugom glavnom klasteru. Prema dendrogramu zasnovanom na sadržaju teških metala u listovima (slika 13), najzagađenije mesto je mesto BN. Takođe, značajnije različitosti unutar prvog klastera su prisutne u ovom dendrogramu. Ovo može da ukaže na osetljivost lista da registruje sezonske promene. Hijerarhijski dendrogram za zagađena mesta zasnovan na sadržaju teških metala u plodu (slika 14) je predstavljen sa jednostavnim ciljem potvrđivanja gotovo potpune nemogućnosti ovog organa vinove loze da odražava pravo stanje zagađenosti životne sredine. U ovom slučaju, samo dva mesta iz UI zone (FJ i BN) su uključena u prvom glavnom klasteru, dok ostala mesta formiraju drugi glavni klaster. Ovo je očekivano, jer je jasno, iz prethodne diskusije, da glatke bobice ploda vinove loze sorte Tamjanika ne mogu sakupljati prašinu iz atmosfere i da je ova sorta u stanju da zaštiti svoje plodove od visokih koncentracija teških metala koji potiču iz zemljišta.

Konačno, treba istaći da teški metali mogu ostati u zemljištu više godina. Stoga, podaci dobijeni analizom zemljišta predstavljaju vremenski integrisane informacije, a ne evidenciju o trenutnom stanju zagađenosti. Zagađenost životne sredine tokom određenog godišnjeg doba se najbolje odražava na listovima vinove loze, kako je ranije i zaključeno. Ove činjenice su ilustrovane u hijerarhijskom dendrogramu koji je dobijen na osnovu elemenata u zemljištu (slika 15) i nadzemnim organima vinove loze (slika 17). Osim toga, analiza ovih dendrograma je pomogla u određivanju porekla teških metala u zemljištu i organima vinove loze.

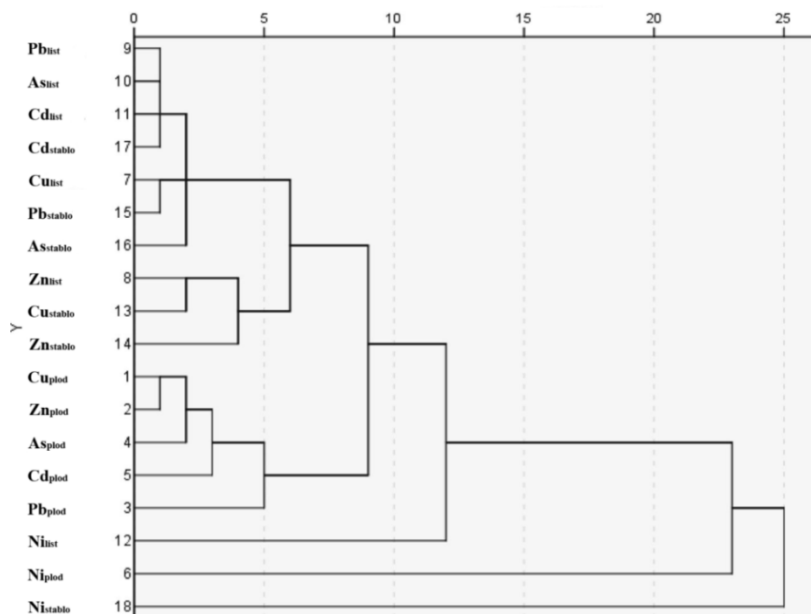
Dendrogram na kome su grupisani elementi u zemljištu (slika 15) očigledno pokazuje, da su sadržaj Ni u zemljištu i sadržaji drugih teških metala podeljeni u dve različite grupe (dve glavna klastera). Dendrogram pokazuje da su ovi sadržaji različitog porekla. Što se tiče mere intervala, značajna je razlika između ova dva glavna klastera, što dodatno potvrđuje prethodni zaključak da je izvor sadržaja Ni u zemljištu jednostavno geološka podloga, dok je sadržaj drugih teških metala u zemljištu posledica prvenstveno atmosferskog zagađenja. Najveći uticaj ovog zagađenja se odražava na sadržaj Cu, Cd i Pb, a najmanji na sadržaj Zn.



Slika 15. Hijerarhijski dendrogram zasnovan na sadržaju teških metala u zemljištu



Slika 16. Hijerarhijski dendrogram zasnovan na sadržaju teških metala u korenu



**Slika 17.** Hijerarhijski dendrogram zasnovan na sadržaju teških metala u nadzemnim organima

Isti zaključci se mogu doneti na osnovu analize dendrograma zasnovanog na elementima u korenu vinove loze (slika 16). Dendrogram zasnovan na elementima u nadzemnim organima vinove loze (slika 17) pokazuju grupisanje elemenata u dva glavna klastera: prvi je izolovao Ni u stablu a drugi ostale elemente u stablu, listu i plodu, kao i brojne različite potklasterne, koji pokazuju finu strukturu mešovitog uticaja dva moguća izvora ispitivanih elemenata u ovim organima: zemljište ili atmosfera. Međutim, mala razlika (mala razlika u merilu sličnosti) koja postoji u slučaju ova dva glavna klastera ukazuje na to da različitost između njih nije toliko značajna. Grupisanje elemenata, potvrđuje da su Ni u zemljištu glavni izvor sadržaja Ni u nadzemnim organima, naročito u stablu, i pokazuju da je uticaj atmosferskog zagađenja najveći za Pb list, As list, Cd list i Cd stablo, koje se nalazi najdalje od izolovanog prvog klastera (Ni stablo). Slična grupa ovom potklasteru je grupa koja uključuje Cu list, Pb stablo i As stablo. Slična grupa prethodnim potklasterima je grupa koju čine Zn list, Cu stablo i Zn stablo, dok elementi u plodu (osim Ni) formiraju grupu koja je pod manjim uticajem atmosferskog zagađenja. Najmanji uticaj atmosferske depozicije postoji u slučaju potklastera: Ni list i Ni plod. Ovakav raspored klastera takođe pokazuje da je lišće vinove loze sorte Tamjanika najpogodnije za biomonitoring zagađenih područja.

Kombinovanjem metoda koje su u ovom radu korišćene za analizu podataka, kao što su određeni biološki i faktori obogaćenja, Pirsonove korelacione analize i hijerarhijske klaster analize, dobijene su veoma dragocene informacije koje su omogućile da se vinova loza prouči i sagleda sa više strana, tako da se ovaj pristup može preporučiti i za druga ispitivanja ovog tipa.

### 5.2.3. Zaključak

Uprkos činjenici da mnogi faktori utiču na različite aspekte kvalitativnih i kvantitativnih odnosa između biljaka i njihovog okruženja, može se zaključiti da svi organi *Vitis vinifera* sorte Tamjanika, osim ploda, pružaju brojne pouzdane informacije koje mogu poslužiti kao veoma korisna sredstva za relevantni biomonitoring. Ipak, kada je atmosfersko zagađenje oblast koja se ispituje, najinformativniji i najsigurniji podaci su zabeleženi u neopranim listovima, kao što se može videti na osnovu  $EF_{\text{biljka}}$  i statističke analize (Pirsonova korelacija i Hijerarhijska klaster analiza). Korišćenje korena u monitoringu zagađenja zemljišta je moguće, ali u ovom slučaju, mnogo parametara treba uzeti u obzir. Dobijeni podaci potvrđuju da je kvalitet životne sredine Bora i okoline na veoma niskom nivou, kao i da su najviše zagađena mesta iz UI oblasti. Osim toga, ovi podaci pružaju dokaze da je sadržaj većine teških metala u organima vinove loze poreklom iz zagađenog vazduha nastalog radom topionice bakra, a geološka podloga uglavnom doprinosi sadržaju Ni. Isto tako, ovi rezultati ukazuju na to da topionica bakra ne mora biti jedini izvor As i Pb.

Najzastupljeniji element u svim biljnim i zemljišnim uzorcima je Cu. Izuzetno visoke koncentracije su određene u svim uzorcima iz UI i R oblasti, osim u uzorcima ploda. Čini se da ispitivana sorta vinove loze poseduje specifičan način za dobru zaštitu ploda od visokih koncentracija teških metala, što je važno ne samo za biljke, već i za zdravlje stanovništva. Istovremeno, očigledno je da ova sorta može tolerisati značajne količine teških metala (do fitotoksičnog nivoa Cu, Pb i As) u ostalim svojim tkivima, naročito tkivu korena, bez obzira na činjenicu da je ispitivana sorta imala smanjeno usvajanje iz zagađenog zemljišta, što se može videti na osnovu niskih vrednosti BCF-a za sve zagađene lokacije. To znači da sorta Tamjanika, u pogledu odbrambene



strategije, može da razvije širok opseg ćelijskih mehanizama koji su veoma efikasni u detoksikaciji teških metala i toleranciju prema teškim metalima, uključujući i različite taktike ograničenog usvajanja teških metala iz zemljišta kao i zadržavanja asimilovanog metala u tkivu korena. Osim sporadičnih primera, nije bilo vidljivijih simptoma fitotoksičnosti, uprkos činjenici da mnogi čokoti vinove loze rastu na zemljištima koja su visoko zagađena Cu (na fitotoksičnom nivou u UI i R oblasti), Zn (na fitotoksičnom nivou u UI zoni), Pb, As i Cd. Sadnja ove autentične sorte vinove loze može se preporučiti za sve vrste zemljišta koja su visoko zagađena teškim metalima, jer ima odgovarajuće karakteristike za fitostabilizaciju. Ova vrsta puzavice može biti korisna kao zaštitna barijera od značajnog atmosferskog zagađenja. Istovremeno, plodovi se mogu konzumirati, što je velika prednost ove vrste biljke.

#### 5.2.4. Literatura:

- Alagić SČ, Šerbula SS, Tošić SB, Pavlović AN, Petrović JV, Bioaccumulation of Arsenic and Cadmium in Birch and Lime from the Bor Region. *Arch Environ Contam Toxicol*, 65 (2013) 671-682.
- Alloway, B., 2013. Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability, Third edition, Environmental Pollution vol 22, Springer Science+Business Media.
- Bakirdere S, Yaman M, Determination of lead, cadmium and copper in roadside soil and plants in Elazig, Turkey., *Environ Monit Assess*, 136 (2008) 401–410.
- Chojnacka K, Chojnacki A, Gorecka H, Gorecki H, Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants., *Sci Total Environ*, 337 (2005) 175–182.
- Dmuchowski W, Bytnerowicz A, Long-term (1992–2004) record of lead, cadmium, and zinc air contamination in Warsaw, Poland: Determination by chemical analysis of moss bags and leaves of Crimean lime., *Environ Pollut*, 157 (2009) 3413–3421.
- European Communities Council (1986). Directive (86/278/EEC) on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture, *Off. J. Eur. Comm.* L181/6 (1986). <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:31986L0278&from=EN>. Accessed 3 Nov 2014
- European Commission (2006). Commission Regulation (EC) No 1881/2006, setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs, *Off. J. Eur. Comm.* L364/5 (2006). <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32006R1881> Accessed 3 Nov 2014
- Hall JL, Cellular mechanisms for heavy metal detoxification and tolerance. *J Exp Bot*, 53 (2002) 1–11
- Hofman J, Stokkaer I, Snauwaert L, Samson R, Spatial distribution assessment of particulate matter in an urban street canyon using biomagnetic leaf monitoring of tree crown deposited particles. *Environ Poll*, 183 (2013) 123–132.
- Juang K.-W., Lee Y.-I, Lai H.-Y., Wang C.-H., Chen B.-C., Copper accumulation, translocation, and toxic effects in grapevine cuttings, *Environ Sci Pollut Res*, 19 (2012) 1315–1322
- Kabata-Pendias A, Pendias H, (2001) Trace elements in soils and plants. CRC Press LLC, Boca Raton.
- Kirkham MB, Cadmium in plants on polluted soils: Effects of soil factors, hyperaccumulation, and amendments. *Geoderma* 137 (2006) 19–32.
- Kopittke PM, Menzies NW, Wang P, McKenna BA, Wehr JB, Lombi E, Kinraide TB, Blamey FPC, The rhizotoxicity of metal cations is related to their strength of binding to hard ligands. *Environ Toxicol Chem*, 33 (2014) 268–277.

- Leita L., Mondini C., de Nobili M, Simoni A. Sequi I P., Heavy metal content in xylem sap (*Vitis vinifera*) from mining and smelting areas, *Environmental Monitoring and Assessment* 50 (1998) 189–200.
- Lytle JS, Lytle TF, Use of plants for toxicity assessment of estuarine ecosystems. *Environ Toxicol Chem*, 20 (2001) 68–83.
- Maric M, Antonijevic M, Alagic S The investigation of the possibility for using some wild and cultivated plants as hyperaccumulators of heavy metals from contaminated soil. *Environ Sci Pollut Res*, 20 (2013) 1181–1188.
- Mertens, J., Luysaert, S., Verheyen, K., Use and abuse of trace metal concentrations in plant tissue for biomonitoring and phytoextraction. *Environmental Pollution*, 138 (2005) 1–4.
- Mingorance MD, Valdés B, Oliva SR, Strategies of heavy metal uptake by plants growing under industrial emissions. *Environment International*, 33 (2007) 514–520.
- Nagajyoti PC, Lee KD, Sreekanth TVM, Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environ Chem Lett*, 8 (2010) 199–216.
- Palmer CM, Guerinot ML, Facing the challenges of Cu, Fe and Zn homeostasis in plants. *Nature chemical biology*, 5 (2009) 333-340.
- Peralta-Videa JR, Lopez ML, Narayan M, Saupe G, Gardea-Torresdey J, The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: Implications for the food chain. *Int J Biochem Cell*, B41, (2009) 1665–1677.
- Provenzano M.R., Bilali H. E., Simeone V., Baser N., Mondelli D., Cesari G., Copper contents in grapes and wines from a Mediterranean organic vineyard, *Food Chemistry*, 122 (2010) 1338–1343.
- Rascio N, Navari-Izzo F, Heavy metal hyperaccumulating plants: How and why do they do it? And what makes them so interesting? *Plant Sci*, 180 (2011) 169-181.
- Serbula SM, Alagić SČ, Ilić AA, Kalinović TS, Strojčić JV (2012) Particulate matter originated from mining-metallurgical processes. In: Knudsen H, Rasmussen N (eds) *Particulate matter: sources, emission rates and health effects*. Nova, New York, pp 91–116.
- Simon E, Braun M, Vidic A, Bogyó D, Fábíán I, Tóthmérész B, Air pollution assessment based on elemental concentration of leaves tissue and foliage dust along an urbanization gradient in Vienna. *Environ Pollut*, 159 (2011) 1229–1233.
- Simon E, Vidic A, Braun M, Fábíán I, Tóthmérész B, Trace element concentrations in soils along urbanization gradients in the city of Wien, Austria. *Environ Sci Pollut Res*, 20 (2013) 917–924.
- Simon E, Baranyai E, Braun M, Cserháti C, Fábíán I, Tóthmérész B, Elemental concentrations in deposited dust on leaves along an urbanization gradient. *Sci Total Environ*, 490 (2014) 514–520.
- Službeni glasnik Republike Srbije br. No. 23/94
- Službeni glasnik Republike Srbije br. 5/92, 11/92, 32/2002, 25/2010, i 28/2011.

- Službeni glasnik Republike Srbije br. 5/92, 11/92, 32/2002, 25/2010, and 28/2011, Regulations about maximum levels of pesticides, metals, metalloids and other toxic substances, chemotherapeutics, anabolics and other substances that can be found in food (1992, 2002, 2010, 2011) (in Serbian)
- Toselli M, Baldi E, Marcolini G, Malaguti D, Quartieri M, Sorrenti G, Marangoni B., Response of potted grapevines to increasing soil copper concentration. *Aust J Grape Wine R*, 15 (2009) 85–92.
- Unterbrunner R., Puschenreiter M., Sommer P., Wieshammer G., Tlustoš P., Zupan M., Wenzel W.W., Heavy metal accumulation in trees growing on contaminated sites in Central Europe *Environmental Pollution*, 148 (2007) 107-114.
- Vamerali T, Bandiera M, Mosca G, Field crops for phytoremediation of metal-contaminated land. A review. *Environ Chem Lett*, 8 (2010) 1-17.
- Weber F, Kowarik I, Säumel I, Herbaceous plants as filters: Immobilization of particulates along urban street corridors. *Environ Pollut*, 186 (2014) 234–240.
- Yadav SK, Heavy metals toxicity in plants: An overview on the role of glutathione and phytochelatins in heavy metal stress tolerance of plants. *S Afr J Bot*, 76 (2010) 167–179

### 5.3. Vinogradarska breskva (*Prunus Persica L. Batech*)

#### 5.3.1. Uvod

Brojna istraživanja su potvrdila da i na zemljištima koja su više ili manje kontaminirana teškim metalima neke biljke uspešno rastu i razvijaju se. Koncentracije teških metala u ovim biljkama su često značajno povećane zbog njihove sposobnosti usvajanja teških metala iz zemljišta, vode ili vazduha (Alvarez i dr., 2003; Gonzales i Gonzales, 2006; Li i Yang, 2008; Arnetoli i dr., 2008; Tian i dr., 2009; Agyarko i dr., 2010; Mudgal i dr., 2010; Antonijević i dr., 2012). Najčešće je reč o samoniklim sortama koje su razvile strategije tolerisanja teških metala. Iz tog razloga, ove biljke su predmet intenzivnih istraživanja sa aspekta fitoremedijacije i biomonitoringa, a ovo se posebno odnosi na oblasti sa rudnicima metala i topionicama (Gonzalez i Gonzalez-Chavez, 2006; Mingorance i dr., 2007; Antonijević i dr., 2008; Rashed 2010; Ashraf i dr., 2011; Balabanova i dr., 2014; Mehes-Smith i dr., 2013; Saba i dr., 2015).

I pored sumorne slike sam grad Bor koji je najviše izložen zagađenju obiluje zelenilom. Ovo govori da su se brojne biljne vrste adaptirale na postojeće zagađenje. Posebno je interesantno da je zemljište koje okružuje staro flotacijsko jalovište (poljoprivredno zemljište u prošlosti), koje je u krugu RTB-a i u neposrednoj blizini emitera teških metala i SO<sub>2</sub>, kolonizovano samoniklim biljnim vrstama. Među njima, može se naći nekoliko starih domaćih voćnih vrsta kao što su breskva, jabuka, kupina i vinova loza. Na žalost, ove biljke daju plodove koji su kontaminirani teškim metalima.

Biljke obično akumuliraju veće količine metala u svojim listovima nego u plodovima ili semenju. S druge strane, neka istraživanja su pokazali da teški metali znatno kontaminiraju plodove (Radwan i Salama, 2006; Matei i dr., 2013). Stoga su u ovom radu određene koncentracije teških metala (Cu, Zn, Pb, As, Cd i Ni) u drveću breskve (koren, grana, list, plod) i površinskom sloju zemljišta na kome rastu kao i fizičke i hemijske osobine zemljišta. Dobijene vrednosti su međusobno korelisane i upoređene sa vrednostima na kontrolnom mestu (nezagađeno područje). Ispitivanja su vršena tokom jeseni 2012 na divljoj sorti breskve *Prunus Persica L. Batech* koja daje plodove sa belim mesom. Udaljenost mesta uzorkovanja od topionice bakra, koja se smatra glavnim izvorom zagađenja u Borskom okrugu, uzeta je u obzir prilikom analize sadržaja teških metala i statističke analize. Pored toga razmatran je i potencijal drveća

breskve za fitoremedijaciju i biomonitoring područja zagađenog teškim metalima iz topionice bakra. Bezbednost plodova breskve za ishranu je procenjena poređenjem dobijenih rezultata sa dozvoljenim vrednostima teških metala prema srpskim i evropskim propisima.

### 5.3.2. Rezultati i diskusija

#### 5.3.2.1. Osobine zemljišta i koncentracije teških metala u zemljištu i organima drveta breskve

Površinski slojevi zemljišta sa osam mesta uzorkovanja pokazuju značajnije razlike u pogledu pH, EC i OM (tabela 27). Zemljište pored napuštenog flotacijskog jalovišta, FJ je ekstremno kiselo (pH = 4,39), verovatno usled višedecenijske oksidacije pirita u zemljištu, u uslovima prirodnog okruženja. Ovo zemljište u odnosu na ostala ima najveću elektroprovodljivost od 1371  $\mu\text{S cm}^{-1}$  i nizak sadržaj organske materije od 6,2%. Još jedno zemljište (BN) je jako kiselo sa pH 5,22 dok su ostala zemljišta slabo kisela (D and G) do neutralna (NS, SN, O i S). Uopšte, električna provodljivost uzoraka na ispitivanim mestima je niža jer se vrednosti EC kreću od 89,9 do 176,4  $\mu\text{S cm}^{-1}$ . Provodljivost u prirodnom - nezagađenom zemljištu se kreće od 200 do 800  $\mu\text{S cm}^{-1}$  i bitna je za normalan rast biljaka (Sadhu i dr., 2012). Iako se sadržaj OM kreće u širokom opsegu (5,2-21,2%) uzorkovana zemljišta imaju pretežno niži sadržaj OM, posebno ruralne oblasti. Zemljište sa 21,2% OM je uzorkovano u gradskom naselju (NS) koje čini obodni deo grada a podignuto je na nekadašnjem poljoprivrednom zemljištu.

Sadržaj teških metala u uzorcima zemljišta varira u širokim granicama (tabela 27).

Tabela 27. Koncentracije teških metala ( $\text{mg kg}^{-1}$  sm) u uzorcima zemljišta i pH, EC, i OM zemljišta

Mesto uzorkovanja (*)	Cu	Zn	Pb	As	Cd	Ni	Fe	pH	EC ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	OM (%)
<b>FJ (0,7)</b>	1369±19	322±2	108,1±0,9	36,7±0,4	4,38±0,03	14,8±0,2	16375±45	4,39	1371	6,2
<b>BN (2,2)</b>	<b>1586±15</b>	177±2	128±2	<b>67,6±0,7</b>	<b>5,85±0,04</b>	21,3±0,2	19245±130	5,22	105,1	9,2
<b>NS (2,5)</b>	1465±24	327±2	<b>238,4±0,5</b>	43±0,4	4,00±0,02	34,17±0,04	15710±115	6,86	117,4	21,2
<b>SN (2,3)</b>	1141±10	<b>465±2</b>	129,2±0,8	13,2±0,2	4,03±0,02	26,4±0,2	14365±160	7,15	163,1	10,0
<b>O (4)</b>	991±2	144,8±0,3	109±2	23,5±0,2	3,61±0,02	24,7±0,2	16241±275	6,98	168,7	13,2
<b>S (6,5)</b>	206±2	93,8±0,3	41,86±0,07	10,2±0,2	3,1±0,02	<b>45,5±0,3</b>	18090±170	6,79	176,4	8,6
<b>D (17)</b>	141,5±0,8	127±0,7	66,6±0,3	32±0,2	4,45±0,02	32±0,2	19100±120	6,24	96,4	14
<b>G (19)</b>	9,2±0,01	43,4±0,2	21,99±0,07	2,62±0,09	1,255±0,01	16,78±0,08	10010±165	6,50	89,9	5,2
<b>MDK<sup>a</sup></b>	36	140	85	29	0,8	35				
<b>Normalne koncentracije u površinskom zemljištu</b>	20-30 <sup>b</sup>	10-300 <sup>b</sup>	15-28 <sup>b</sup>	0,5-80 <sup>b</sup>	0,06-1,1 <sup>b</sup>	19-22 <sup>b</sup>				
<b>MDK u poljoprivrednom zemljištu<sup>d</sup></b>	2-50 <sup>c</sup>	10-100 <sup>c</sup>	17 <sup>c</sup>	0,1-55 <sup>c</sup>	0,1-1,0 <sup>c</sup>	0,03-51 <sup>c</sup>				
	60-150	100-300	20-300	15-20	1-5	20-60				

Rezultati su dati kao srednje vrednosti  $\pm$  standardne devijacije za tri merenja istog uzorka. \*Udaljenost od topionice bakra (km) a - Službeni glasnik Republike Srbije, br. 88/2010 b - Kabata-Pendias and Mukherjee 2007; c - Alloway 2013; d - Kabata-Pendias 2011.

Utvrđeno je da koncentracije ispitivanih metala opadaju po sledećem redosledu: Cu>Zn>Pb>As≥Ni>Cd (Fe nije razmatrano i korišćeno je samo za izračunavanje  $EF_{zemljište}$ ). Evidentno je da je zemljište najviše zagađeno Cu. Izuzimajući kontrolno mesto (G), koncentracije se kreću od 141,5 do 1586 mg kg<sup>-1</sup> pri čemu je ova maksimalna vrednost preko 40 puta veća od maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) u Srbiji odnosno 30 do 50 puta od normalnih vrednosti u zemljištu (tabela 27; [Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007](#); [Alloway, 2013](#)). Samo na mestima G i D koncentracija Cu je niža od MDK za poljoprivredno zemljište (150 mg kg<sup>-1</sup>). Treba istaći da je u sve četiri UI oblasti sadržaj Cu u zemljištu veći od 1000 mg kg<sup>-1</sup> što je pre svega direktna posledica jalovišta koja se nalaze na ovom području ([Antonijević i dr., 2012](#)).

Sadržaj Zn u zemljištu je povećan u odnosu na MDK na sva četiri UI mesta, a najveća vrednost od 465 mg kg<sup>-1</sup> određena je na mestu SN verovatno zbog rada obližnje livnice bakra i bakarnih legura. Znatno veća koncentracija Pb (238,4 mg kg<sup>-1</sup>) u poređenju sa MDK, određena su na mestu NS. Razlog za ovo je verovatno što je mesto uzorkovanja u blizini puta pa je zemljište zagađeno zbog korišćenja Pb benzina. Poređenja radi, prosečna koncentracija Pb (202 mg kg<sup>-1</sup>) je određena na urbanom zemljištu Palermo, u Italiji.

Najveća koncentracija As od 67,6 mg kg<sup>-1</sup> registrovana je na mestu BN, a povećane koncentracije As (više od MDK u Srbiji) su određene na mestima FJ, BN, NS i D. Uglavnom, sve koncentracije As su u okviru normalnih vrednosti u zemljištu ([Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007](#)).

Koncentracije Cd, izuzimajući kontrolno mesto, su povećane na svim mernim mestima 4-5 puta u odnosu na MDK u Srbiji i normalne vrednosti u zemljištu ([Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007](#); [Alloway, 2013](#)). Najveća vrednost od 5,85 mg kg<sup>-1</sup> za Cd je takođe registrovana na mestu BN. Paradoks je, da je, najveće zagađenje zemljišta Cu, As i Cd registrovano na mestu BN gde je locirana gradska bolnica koja je često izložena visokim koncentracijama SO<sub>2</sub> i suspendovanim česticama u periodima bez vetra (~60%) i kada duvaju I i IJ vetrovi (~10%) ([Dimitrijević i dr., 2009](#)), praktično, tokom cele godine, bez obzira na pravac vetra (posledica neposredne blizine glavnog izvora zagađenja).



Od ispitivanih elemenata jedino je koncentracija Ni u zemljištu sa svih ispitivanih lokacija, izuzev mesta S, bila niža od MDK ( $35 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Analizirajući podatke iz tabele 27 može se uopšteno reći da su UI mesta, koja su i bliže izvoru kontaminacije, zagađenija Cu, Zn i Pb od ruralnih oblasti, dok ovaj trend ne važi za As, Cd i Ni. Ovo je u skladu sa zaključkom da su Cu, Zn i Pb koncentrisani u grubim suspendovanim česticama, koje se deponuju bliže izvoru zagađenja, dok su As, Cd i Ni koncentrisani u finim suspendovanim česticama, koje pod uticajem vetra mogu da se prostiru na širem području. Na primer, veće koncentracije Cu i Zn u  $\text{PM}_{10}$  nego u  $\text{PM}_{2,5}$ , su potvrđene na ulicama Roterdama u Holandiji (Keuken i dr., 2013). Osim toga, više od 30 godina kontrole kvaliteta vazduha u Boru ukazuje na konstantno povećanje koncentracija As, Cu, Cd i Zn i povremeno povećanje koncentracija Pb i Ni, u suspendovanim česticama i taložnim materijama (Dimitrijević i dr., 2009; Šerbula i dr., 2010; Kovačević i dr., 2010).

U tabeli 28 prikazan je sadržaj teških metala u organima breskve uzorkovanim na osam ispitivanih mesta. Međutim, tokom razmatranja dobijenih rezultata, podrazumevano je da su svi nadzemni organi analizirani kao neoprani, tako da detektovane koncentracije u ovom slučaju ne predstavljaju stvarnu akumulaciju. Analizirajući tabelu 28 generalno se može reći da se akumulacija teških metala u organima breskve pokorava sledećem redosledu: list>koren>grana>plod. Sve dobijene vrednosti su upoređene sa normalnim i kritičnim vrednostima za biljke i potpuno razvijeno lišće (tabela 29).

List akumulira teške metale kako iz zemljišta tako i putem atmosfere depozicije tako da je ono jedno od najboljih indikatora zagađenja. Ekstremno usvajanje Cu u svim organima breskve (koren – 608, grana – 344, list – 306, plod –  $117 \text{ mg kg}^{-1}$ ) je registrovano samo na mestu FJ gde je zemljište jako kiselo, sa niskim sadržajem OM i visokim vrednostima EC. U ranijim istraživanjima takođe su utvrđene visoke koncentracije Cu u grani, listu i plodu drveća breskve koja raste na brani flotacijskog jalovišta (Antonijević i dr., 2012). Na nekoliko mesta koncentracija Cu u listu (BN – 276, SN – 212,5 and S –  $175 \text{ mg kg}^{-1}$ ) je iznad gornje granice toksičnih koncentracija u "zrelom" listu ( $20 - 100 \text{ mg kg}^{-1}$ , tabela 29). Jedino na kontrolnom mestu (G) koncentracija Cu od  $13,37 \text{ mg kg}^{-1}$  je u opsegu normalnih vrednosti ( $5 - 20 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Iako je Cu bitan mikroelement za rast biljaka on može biti i fitotoksičan pri visokim

koncentracijama. Prekomeran sadržaj Cu može da dovede do inhibicije rasta biljaka, smanjenja biomase i korena (Francini i Sebastiani, 2010, Weng i dr., 2005; Xu i dr., 2006). Uprkos zabeleženim visokim koncentracijama Cu, navedeni simptomi nisu uočeni u ispitivanim uzorcima breskve.

Tabela 28. Koncentracije teških metala u uzorcima organa breskvi ( $\text{mg kg}^{-1}$  sm)

Mesto uzorkovanja	Deo biljke	Cu	Zn	Pb	As	Cd	Ni
FJ	Koren	608±3	65±2	12,1±0,3	4,14±0,06	0,63±0,01	2,72±0,03
	Grana	344±3	91,1±0,3	34,4±0,2	7,7±0,2	1,2±0,005	2,96±0,07
	List	306±2	115,4±0,3	36,1±0,2	18,8±0,2	1,28±0,01	5,44±0,03
	Plod	117±2	62,6±0,4	6,62±0,06	2,9±0,08	0,355±0,005	3,02±0,03
BN	Koren	140±3	30,7±0,2	8,02±0,09	6,42±0,05	0,9±0,02	5,82±0,07
	Grana	133±3	38,9±0,9	16±0,4	7,2±0,2	0,86±0,005	3±0,2
	List	276±3	88,7±0,5	43,9±0,2	21,3±0,2	1,78±0,01	6,52±0,09
	Plod	70±1	25±0,2	8,64±0,06	4,79±0,08	0,525±0,005	1,45±0,02
NS	Koren	166±2	66,5±0,4	20,9±0,3	3,39±0,07	0,75±0,005	3,8±0,07
	Grana	65,8±0,1	35,8±0,2	10,14±0,04	2,86±0,09	0,355±0,005	2,06±0,03
	List	58,8±0,6	37,7±0,4	13,6±0,2	5,08±0,03	0,53±0,01	2,25±0,03
	Plod	13,8±0,2	8,15±0,04	1,78±0,05	1,61±0,03	0,19±0,005	1,07±0,04
SN	Koren	193±2	70,6±0,2	6,4±0,2	2,4±0,06	0,345±0,005	2,7±0,04
	Grana	78,6±0,5	23,3±0,2	7,92±0,09	3,3±0,05	0,475±0,005	1,45±0,07
	List	212,5±0,7	35,9±0,2	14,4±0,2	6,4±0,05	0,56±0,01	2,29±0,04
	Plod	51,4±0,6	13,4±0,04	3,55±0,09	1,97±0,03	0,24±0,01	1,44±0,04
O	Koren	98,2±0,5	25,12±0,07	6,14±0,09	3,16±0,02	0,415±0,00	10,9±0,05
	Grana	33,5±0,2	32,4±0,2	5,28±0,08	2,2±0,1	0,31±0,005	1,9±0,05
	List	61,8±0,4	32±3	8,58±0,07	4,09±0,09	0,425±0,005	3,315±0,00
	Plod	55,8±0,1	27,5±0,08	7±0,2	1,8±0,07	0,17±0,005	2,775±0,04
S	Koren	65,5±0,5	14,6±0,3	6,3±0,2	2,54±0,05	0,37±0,005	3,015±0,005
	Grana	89,2±0,7	47,18±0,07	12,7±0,2	4,26±0,04	0,705±0,005	2,3±0,08
	List	175±2	73,8±0,3	32,9±0,3	12,8±0,1	1,255±0,005	3,78±0,03
	Plod	29,3±0,4	17,16±0,09	3,14±0,08	2,2±0,09	0,245±0,005	2,84±0,02
D	Koren	168±2	88±0,8	43,9±0,6	7,4±0,1	1,74±0,02	5,12±0,05
	Grana	65,2±0,9	62±0,4	24,1±0,06	3,15±0,01	2,3±0,04	1,1±0,03
	List	68±2	36,2±0,2	13,7±0,2	4,94±0,07	0,57±0,005	3,5±0,2
	Plod	55,9±0,4	32,2±0,3	1,7±0,2	1,5±0,06	0,215±0,00	2,26±0,03
G	Koren	8,84±0,06	14,98±0,08	6,26±0,08	1,74±0,08	0,52±0,005	4,74±0,06
	Grana	13,8±0,2	44±0,3	1,11±0,09	2,2±0,05	0,57±0,005	2,66±0,03
	List	13,37±0,07	17,9±0,06	1,9±0,2	2,4±0,1	0,3±0,000	2,48±0,08
	Plod	8,5±0,06	10,1±1,3	0,96±0,03	1,6±0,05	0,19±0,000	1,56±0,02

Rezultati su dati kao srednje vrednosti ± standardne devijacije za tri merenja istog uzorka

Tabela 29. Normalne i toksične koncentracije teških metala ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) u biljkama i razvijenom listu

Teški metali	Cu	Zn	Pb	As	Cd	Ni
Opseg normalnih koncentracija u biljkama <sup>a</sup>	5-20	1-400	0,2-20	0,02-7	0,1-2,4	0,02-5
Nedostatak ili normalni opseg koncentracija u razvijenom listu <sup>b</sup>	5-30	27-150	5-10	1-1,7	0,05-0,2	0,1-5
Toksične koncentracije u razvijenom listu <sup>a,b</sup>	20-100	100-400	30-300	5-20	5-30	10-100

<sup>a</sup> Agvarko i dr, 2010, <sup>b</sup> Kabata-Pendias, 2011.

Sadržaj Zn u listu je u granicama normalnih vrednosti ( $27 - 150 \text{ mg kg}^{-1}$ ), na svim lokacijama. Sadržaj Pb u listu iznosi: FJ – 36,1, BN – 43,9, NS – 13,6, SN – 14,4, O – 8,58, S – 32,9, D – 13,7, G – 1,9  $\text{mg kg}^{-1}$ . Ove vrednosti su veće od normalnih vrednosti u listu ( $5 - 10 \text{ mg kg}^{-1}$ ), izuzimajući mesta O i G. Na mestima FJ i BN sadržaj Pb ulazi u opseg toksičnih vrednosti za list ( $30 - 300 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Toksične koncentracije As u listu ( $5 - 20 \text{ mg kg}^{-1}$ ) zabeležene su na FJ – 18,8, BN – 21,3 i S – 12,8  $\text{mg kg}^{-1}$ , a na svim ostalim mestima premašen je normalni opseg u listu. Najveće koncentracije Cd u listu utvrđene su na FJ – 1,28, BN – 1,78 i S – 1,255  $\text{mg kg}^{-1}$ . Na ostalim mestima koncentracija Cd je manja od  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  ali je iznad normalnog opsega u listu ( $0,05 - 0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Normalni opseg Ni u listu ( $0,1 - 5 \text{ mg kg}^{-1}$ ) premašen je samo na mestima FJ – 5,44 i BN – 6,52  $\text{mg kg}^{-1}$ . U poređenju sa koncentracijama utvrđenim na mestu FJ, slične koncentracije Pb i Cd su pronađene u drvetu breskve na rekultivisanoj brani jalovišta rudnika mangana Wasteland u Kini (Li i Yang, 2008).

Što se tiče plodova breskve oni ni na jednom mestu nisu bezbedni za upotrebu. Iako se ovde radi o neopranim plodovima treba reći da se u ruralnim oblastima voće često jede direktno ubrano sa grane. Preporučena maksimalna ograničenja za teške metale u plodu su  $5 \text{ mg kg}^{-1}$  za Cu i Zn,  $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$  za Pb i  $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$  za Cd (EC No 1881/2006; Matei i dr., 2013). Službeni glasnik Republike Srbije br. 11/92 i 32/2002 preporučuje sledeće vrednosti MDK za plodove: Pb-3 (1), As-1 (0,1) i Cd-0,3 (0,05)  $\text{mg kg}^{-1}$  sm (vm). Prema ovome, i na kontrolnom, nezagađenom području, povećan je sadržaj As u plodu ( $1,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ) u odnosu na preporučene vrednosti. Na drugim lokacijama, koncentracije ispitivanih teških metala u neopranim plodovima su značajno veće od MDK u Srbiji. Važno je napomenuti da ova vrsta breskve nije izložena bilo kakvim pesticidima. U voćnjaku, u Bursa regiji (Turska), koji je navodnjavan rečnom vodom zagađenom teškim metalima, akumulirane koncentracije Ni i Pb prelaze toksične nivoe u različitim organima ploda (kožica i meso) (Başar i Aydinalp, 2005). Pri tome koncentracije teških metala u zemljištu voćnjaka bile su neuporedivo niže od onih iz ovog istraživanja. Prema izveštaju Radne grupe za životnu sredinu (Environmental Working group, USA) breskva spada u najtoksičnije voće (Crinnion, 2010).

### 5.3.2.2. Kvantifikacija nivoa zagađenosti zemljišta i organa drvet breskve

#### 5.3.2.2.1. Obogaćenje zemljišta teškim metalima

Za ispitivane lokacije, vrednosti faktora obogaćenja zemljišta metalima ( $EF_{zemljište}$ ) prikazane su u tabeli 30. Vrednosti  $EF_{zemljište}$  od 0,5 do 2 mogu biti razmatrane kao prirodna varijabilnost, dok vrednosti veće od 2 ukazuju na značajno obogaćenje koje je uglavnom antropogenog porekla (Hernandez i dr., 2003). Prema ovome svi uzorci zemljišta nisu obogaćeni Ni, a u nekim slučajevima ni Zn, Pb i Cd (boldirane vrednosti u tabeli 30). Svi uzorci zemljišta obogaćeni su Cu i na šest lokacija je zabeleženo ekstremno visoko obogaćenje (86,42-101,46).  $EF_{zemljište}$  za Zn (1,53-7,47), Pb (1,05-7,47), As (2,15-13,42) i Cd (1,77-2,42) se kreću od umerenog do značajnijeg obogaćenja. Ovo ukazuje da je zemljište obogaćeno teškim metalima pod antropogenim uticajem, prvenstveno dejstvom topioničkih gasova kao dominantnog izvora zagađenja u opštini Bor.

**Tabela 30.** Faktori obogaćenja teškim metalima za ispitivane uzorke zemljišta

Mesto uzorkovanja	Teški metali					
	Cu	Zn	Pb	As	Cd	Ni
FJ	90,96	4,53	3,00	8,56	2,13	<b>0,54</b>
BN	89,66	2,12	3,03	13,42	2,42	<b>0,66</b>
NS	101,46	4,80	6,91	10,46	2,03	<b>1,30</b>
SN	86,42	7,47	4,09	3,51	2,24	<b>1,10</b>
O	66,39	2,05	3,05	5,53	<b>1,77</b>	<b>0,91</b>
S	12,39	<b>1,19</b>	<b>1,05</b>	2,15	<b>1,37</b>	<b>1,50</b>
D	8,06	<b>1,53</b>	<b>1,59</b>	6,40	<b>1,86</b>	<b>1,00</b>

#### 5.3.2.2.2. Obogaćenje biljnih organa teškim metalima

Visoke vrednosti  $EF_{biljka}$  (tabela 31) ukazuju na povećanu akumulaciju teških metala u biljnim organima breskve sa kontaminiranih mesta. Najveće obogaćenje metalima je u korenu i listu. Samo na dve lokacije (FJ, D) obogaćenje Pb je veće u grani, dok je na mestu FJ plod obogaćen Ni.

**Tabela 31.** Faktori obogaćenja elementima u organima drveta breskve ( $EF_{\text{biljka}}$ ) i biokonzentracioni faktor (BCF)

Mesto uzorkovanja	$EF_{\text{biljka}}$	Cu	Zn	Pb	As	Cd	Ni
<b>FJ</b>	k/k	68,80	4,32	1,93	2,38	1,21	0,57
	g/g	24,81	2,07	30,97	3,49	2,11	1,11
	l/l	22,91	6,45	18,98	8,02	4,25	2,19
	p/p	13,71	6,20	6,93	1,82	1,87	7,06
<b>BCF</b>		0,444	0,202	0,111	0,113	0,144	0,184
<b>BN</b>	k/k	15,83	2,05	1,28	3,69	1,74	1,23
	g/g	9,58	0,88	14,43	3,29	1,51	1,12
	l/l	20,68	4,96	23,09	9,05	5,95	2,63
	p/p	8,20	2,47	9,05	3,00	2,76	0,93
<b>BCF</b>		0,088	0,173	0,063	0,095	0,154	0,273
<b>NS</b>	k/k	18,73	4,44	3,33	1,95	1,44	0,80
	g/g	4,75	0,81	9,14	1,31	0,62	0,78
	l/l	4,39	2,11	7,18	2,16	1,77	0,91
	p/p	1,62	0,81	1,86	1,01	1,00	0,69
<b>BCF</b>		0,113	0,203	0,088	0,079	0,187	0,111
<b>SN</b>	k/k	21,84	4,71	1,03	1,38	0,66	0,57
	g/g	5,67	0,53	7,14	1,50	0,83	0,55
	l/l	15,89	2,01	7,57	2,72	1,85	0,92
	p/p	6,05	1,33	3,72	1,24	1,24	0,92
<b>BCF</b>		0,169	0,152	0,049	0,182	0,086	0,102
<b>O</b>	k/k	11,10	1,68	0,98	1,82	0,80	2,30
	g/g	2,42	0,73	4,76	1,02	0,54	0,71
	l/l	4,62	1,77	4,52	1,74	1,42	1,34
	p/p	6,55	2,72	7,29	1,13	0,89	1,78
<b>BCF</b>		0,099	0,173	0,056	0,135	0,115	0,441
<b>S</b>	k/k	7,41	0,97	1,00	1,46	0,71	0,64
	g/g	6,43	1,07	11,41	1,94	1,24	0,86
	l/l	13,08	4,12	17,33	5,43	4,18	1,52
	p/p	3,45	1,70	3,29	1,38	1,29	1,82
<b>BCF</b>		0,318	0,156	0,150	0,250	0,119	0,066
<b>D</b>	k/k	18,96	5,87	7,00	4,27	3,34	1,08
	g/g	4,71	1,41	21,71	1,44	4,03	0,41
	l/l	5,07	2,02	7,20	2,10	1,90	1,40
	p/p	6,57	3,19	1,81	0,94	1,13	1,45
<b>BCF</b>		1,187	0,693	0,659	0,231	0,391	0,160
<b>G BCF</b>		0,961	0,345	0,285	0,664	0,414	0,282

k – koren, g – grana, l – list, p – plod

Generalno, vrednosti  $EF_{\text{biljka}}$  za sve biljne organe opadaju po sledećem redosledu:  $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{As} > \text{Cd} > \text{Ni}$ . Maksimalne vrednosti  $EF_{\text{biljka}}$  određene pojedinačno za svaki teški metal bile su sledeće:  $\text{Cu}_{\text{k/k}} = 68,80$  (FJ),  $\text{Zn}_{\text{l/l}} = 6,45$  (FJ),  $\text{Pb}_{\text{g/g}} = 30,97$  (FJ),  $\text{As}_{\text{l/l}} = 9,05$  (BN),  $\text{Cd}_{\text{l/l}} = 5,95$  (BN) i  $\text{Ni}_{\text{p/p}} = 7,06$  (FJ).

### 5.3.2.2.3. Biokoncentracioni faktor

Izračunate vrednosti BCF (tabela 31) za ispitivane lokacije su manje od 1, izuzev mesta D gde je zabeležena povećana akumulacija Cu u korenu (BCF = 1,187). Iako je na pojedinim lokacijama usvajanje teških metala u korenu breskve relativno visoko, BCF vrednosti ukazuju na tendenciju ograničenja prenosa teških metala iz zemljišta u koren.

Poznato je da razgranat koren breskve može rasti u površinskom sloju zemljišta na dubini od 20-60 cm i pri tom akumulirati značajne koncentracije teških metala u svom tkivu. Dakle, ispitivana drveća breskvi mogu se primeni u fitoremedijaciji plitkih površinskih zemljišta koja su zagađena teškim metalima. Vrlo je verovatno da će drveća breskve rasti i razvijati se čak i na jalovištima prekrivenim veoma tankim slojem humusa. Međutim, treba imati u vidu da plodovi drveća bresaka, zasađenih za potrebe fitoremedijacije, neće biti bezbedni za ishranu. Naime, na osnovu dobijenih rezultata očigledno je da plodovi breskve zadržavaju taložne čestice iz vazduha sa visokim sadržajem teških metala.

### 5.3.2.2.4. Odnos koncentracija elemenata u nadzemnim organima

Kako je već rečeno, nadzemni organi breskve nisu prani u cilju procene direktnog uticaja atmosferskog zagađenja (Oliva i Mingorance, 2006). Tabela 32 prikazuje srednje vrednosti za tri R-a šest ispitivanih teških metala ( $R_{l/g}$ ,  $R_{p/l}$ ,  $R_{p/g}$ ), za sva mesta uzorkovanja.  $R_{l/g}$  je na svim ispitivanim mestima, izuzev kontrolnog, veći od 1,  $R_{p/l}$  je manji od 1, dok je  $R_{p/g}$  samo na mestu O veći od 1 (1,11).

**Tabela 32.** Srednje vrednosti R-a za teške metale na mestima uzorkovanja

(R)	Mesto uzorkovanja							
	FJ	BN	NS	SN	O	S	D	G
$R_{l/g}$	1,43	2,38	1,27	1,79	1,57	2,09	1,20	0,94
$R_{p/l}$	0,35	0,29	0,29	0,37	0,71	0,27	0,53	0,67
$R_{p/g}$	0,48	0,58	0,37	0,61	1,11	0,51	0,68	0,56

l – list, g – grana, p – plod

Najveće vrednosti  $R_{1/g}$ , određene su na mestima BN = 2,38 i S = 2,09, a najniža vrednost je određena na kontrolnom mestu G = 0,94. Zanimljivo je da su mesta BN i S na pravcu dominantnih vetrova koji prenose zagađivače emitovane iz topioničkih dimnjaka u atmosferu. Osim toga, zbog blizine dimnjaka mesto BN je pod konstantnim uticajem teškog zagađenja. Dobijene vrednosti pokazuju da nivo zagađenosti lista breskve odgovara nivou atmosferskog zagađenja. Iz tog razloga lišće listopadnog drveća bresaka, može biti dobar indikator atmosferskog zagađenja u oblastima gde nema zimzelenog drveće koje je poznato kao odličan indikator zagađenja ([Oliva i Mingorance, 2006](#)).

### 5.3.2.3. Statistička analiza

Odnosi između koncentracija teških metala u zemljištu, fizičkih i hemijskih parametara zemljišta i udaljenosti od izvora zagađenja, su analizirani Pirsonovim korelacijama, prikazanim u tabeli 33.

Veći broj metalnih parova kao što su Cu-Zn, Cu-Pb, Cu-As, Cu-Cd, Zn-Pb, Zn-Cd, Pb-As, Pb-Cd, As-Cd pokazuje značajnije pozitivne korelacije u zemljištu ( $r=0,684$ ), ( $r=0,813$ ), ( $r=0,716$ ), ( $r=0,692$ ), ( $r=0,677$ ), ( $r=0,411$ ), ( $r=0,573$ ), ( $r=0,504$ ), ( $r=0,862$ ). Vrlo jake i pozitivne korelacije su određene između Cd i As. U slučaju svih teških metala (osim Ni), ustanovljena je značajna negativna korelacija u odnosu na udaljenost. Ovo ukazuje da koncentracije ispitivanih metala opadaju sa udaljenošću od izvora zagađenja. Međutim, veoma slaba korelacija (0,018) ustanovljena je između sadržaja Ni i udaljenosti od topionice. To znači da Ni ne potiče od istog antropogenog izvora zagađenja i upućuje na moguće geohemijsko poreklo Ni ([Alagić i dr., 2015](#)). Pored toga, značajnije korelacije su zabeležene između sadržaja As, Cd i Ni i pH zemljišta, dok su sadržaji Pb i Ni u značajnoj korelaciji sa OM.

U tabeli 34 date su korelacije između teških metala u pojedinim biljnim organima breskve. Mnogi metalni parovi su pokazali pozitivne i veoma jake korelacije kao što je zapaženo i kod zemljišta. Najveći broj ovih korelacija utvrđen je između pojedinačnih metala u listu: PbL-ZnL ( $r=0,927$ ), AsL-ZnL ( $r=0,950$ ), AsL-PbL ( $r=0,976$ ), CdL-PbL ( $r=0,987$ ), CdL-AsL ( $r=0,972$ ) i NiL-AsL ( $r=0,921$ ). Pored toga, svi metali u listu

pokazali su odlične korelacije sa As u grani, a takođe značajne korelacije utvrđene su između As i Cd u plodu i Zn, Pb, As i Cd u listu. Najmanje značajnih korelacija bilo je između NiR, NiB, PbF i NiF i teških metala u biljnim organima breskve.

**Tabela 33.** Matrica Pirsonovih korelacionih koeficijenata u zemljištu za koncentracije teških metala, pH, EC, OM i Di

	Cu	Zn	Pb	As	Cd	Ni	pH	OM	EC	Di
Cu	1									
Zn	0,684**	1								
Pb	0,813**	0,677**	1							
As	0,716**	0,184	0,573**	1						
Cd	0,692**	0,411*	0,504*	0,862**	1					
Ni	-0,296	-0,120	0,054	-0,172	-0,008	1				
pH	-0,351	-0,025	0,050	-0,564**	-0,453*	0,556**	1			
OM	0,292	0,255	0,752**	0,328	0,281	0,462*	0,429*	1		
EC	0,429*	0,470*	0,215	0,077	0,166	-0,229	-0,533**	-0,167	1	
<sup>a</sup> Di	-0,883**	-0,681**	-0,668**	-0,469*	-0,593**	0,018	0,215	-0,189	-0,589**	1

\*\* Korelacije sa nivoom značajnosti < 0,01. \* Korelacije sa nivoom značajnosti < 0,05. <sup>a</sup>Di – udaljenost od topionice

Tabela 35 sadrži veći broj značajnih korelacija. Značajne negativne korelacije utvrđene su između pH i sadržaja teških metala u biljnim organima breskve, izuzimajući Zn, Pb, Cd i Ni u korenu i Ni u plodu. Značajne pozitivne korelacije utvrđene su za Cu, As i Cd u zemljištu u odnosu na sadržaj teških metala listu i plodu, izuzimajući Zn i Ni u plodu. Pored navedenih, veći broj pozitivnih korelacija utvrđen je između EC i teških metala u biljnim organima kao i veći broj negativnih korelacija u odnosu na udaljenost od izvora zagađenja.



**Tabela 34.** Matrica Pirsonovih korelacionih koeficijenata između sadržaja teških metala u različitim organima breskve

	CuK	ZnK	PbK	AsK	CdK	NiK	CuG	ZnG	PbG	AsG	CdG	NiG	CuL	ZnL	PbL	AsL	CdL	NiL	CuP	ZnP	PbP	AsP	CdP	NiP
<b>CuK</b>	1																							
<b>ZnK</b>	0,511*	1																						
<b>PbK</b>	0,102	0,723**	1																					
<b>AsK</b>	0,206	0,475*	0,704**	1																				
<b>CdK</b>	0,061	0,579**	0,924**	0,885**	1																			
<b>NiK</b>	-0,356	-0,338	-0,069	0,129	0,026	1																		
<b>CuG</b>	0,942**	0,277	-0,051	0,217	-0,006	-0,402	1																	
<b>ZnG</b>	0,757**	0,275	0,334	0,340	0,343	-0,308	0,785**	1																
<b>PbG</b>	0,835**	0,540**	0,450*	0,609**	0,482*	-0,345	0,848**	0,865**	1															
<b>AsG</b>	0,679**	0,063	-0,140	0,409*	0,068	-0,320	0,861**	0,572**	0,732**	1														
<b>CdG</b>	0,292	0,553**	0,819**	0,785**	0,876**	-0,161	0,259	0,622**	0,699**	0,238	1													
<b>NiG</b>	0,264	-0,551**	-0,571**	-0,149	-0,361	-0,110	0,498*	0,321	0,144	0,641**	-0,302	1												
<b>CuL</b>	0,652**	0,114	-0,298	0,219	-0,152	-0,397	0,798**	0,356	0,604**	0,905**	0,082	0,445*	1											
<b>ZnL</b>	0,708**	0,008	-0,169	0,296	-0,032	-0,331	0,893**	0,636**	0,758**	0,958**	0,196	0,617**	0,879**	1										
<b>PbL</b>	0,447*	-0,070	-0,169	0,394	0,026	-0,299	0,684**	0,382	0,607**	0,920**	0,167	0,546**	0,869**	0,927**	1									
<b>AsL</b>	0,529**	-0,090	-0,237	0,368	-0,012	-0,265	0,758**	0,439*	0,619**	0,973**	0,140	0,655**	0,900**	0,950**	0,976**	1								
<b>CdL</b>	0,340	-0,176	-0,211	0,403	0,030	-0,232	0,605**	0,322	0,523**	0,902**	0,143	0,602**	0,826**	0,885**	0,987**	0,972**	1							
<b>NiL</b>	0,438*	-0,131	-0,099	0,567**	0,195	0,041	0,653**	0,476*	0,615**	0,905**	0,299	0,615**	0,742**	0,847**	0,873**	0,921**	0,902**	1						
<b>CuP</b>	0,840**	0,333	0,034	0,443*	0,144	-0,014	0,849**	0,639**	0,803**	0,769**	0,388	0,243	0,761**	0,753**	0,593**	0,674**	0,532**	0,714**	1					
<b>ZnP</b>	0,856**	0,293	0,166	0,406*	0,224	-0,014	0,855**	0,854**	0,865**	0,674**	0,500*	0,271	0,561**	0,713**	0,472*	0,555**	0,407*	0,633**	0,922**	1				
<b>PbP</b>	0,371	-0,203	-0,399	0,287	-0,170	0,400	0,492*	0,104	0,301	0,672**	-0,127	0,464*	0,669**	0,634**	0,643**	0,712**	0,660**	0,789**	0,712**	0,522**	1			
<b>AsP</b>	0,246	-0,213	-0,314	0,413*	0,009	-0,016	0,477*	0,117	0,328	0,839**	0,006	0,647**	0,761**	0,720**	0,843**	0,893**	0,897**	0,897**	0,515*	0,311	0,785**	1		
<b>CdP</b>	0,343	-0,076	-0,182	0,500*	0,133	-0,146	0,560**	0,247	0,462*	0,894**	0,162	0,614**	0,797**	0,765**	0,865**	0,916**	0,907**	0,914**	0,571**	0,389	0,708**	0,978**	1	
<b>NiP</b>	0,384	-0,155	-0,030	0,032	-0,076	0,189	0,436*	0,594**	0,470*	0,244	0,282	0,070	0,223	0,437*	0,257	0,245	0,204	0,317	0,524**	0,685**	0,308	-0,049	-0,047	1

\*\* Korelacije sa nivoom značajnosti < 0,01. \* Korelacije sa nivoom značajnosti < 0,05.

XR, XS, XL, XF, XZ predstavljaju sadržaj X = Cu, Zn, Pb, As, Cd i Ni u korenu (K), grani (G), listu (L), plodu (P) i zemljištu (Z).

**Tabela 35.** Matrica Pirsonovih korelacionih koeficijenata između sadržaja teških metala u organima breskve i zemljištu, pH, EC, OM i Di

	<b>CuK</b>	<b>ZnK</b>	<b>PbK</b>	<b>AsK</b>	<b>CdK</b>	<b>NiK</b>	<b>CuG</b>	<b>ZnG</b>	<b>PbG</b>	<b>AsG</b>	<b>CdG</b>	<b>NiG</b>
<b>CuZ</b>	0,487*	0,245	-0,237	0,143	-0,176	0,023	0,465*	-0,075	0,230	0,518**	-0,335	0,308
<b>ZnZ</b>	0,537**	0,622**	-0,069	-0,111	-0,212	-0,413*	0,379	-0,092	0,206	0,204	-0,205	-0,181
<b>PbZ</b>	0,238	0,440*	0,088	0,084	-0,011	-0,031	0,110	-0,254	0,035	0,074	-0,322	-0,060
<b>AsZ</b>	0,313	0,262	0,233	0,717**	0,438*	0,115	0,377	0,142	0,453*	0,623**	0,204	0,301
<b>CdZ</b>	0,411*	0,459*	0,267	0,741**	0,411*	0,026	0,435*	0,111	0,563**	0,631**	0,318	-0,007
<b>NiZ</b>	-0,414*	-0,008	0,230	-0,026	0,058	-0,162	-0,373	-0,277	-0,139	-0,313	0,020	-0,452*
<b>pH</b>	-0,737**	-0,129	-0,056	-0,478*	-0,262	0,206	-0,857**	-0,786**	-0,793**	-0,891**	-0,420*	-0,645**
<b>OM</b>	-0,166	0,444*	0,492*	0,212	0,313	0,196	-0,344	-0,339	-0,118	-0,396	-0,053	-0,507*
<b>Di</b>	-0,484*	-0,098	0,416*	0,073	0,432*	0,050	-0,504*	0,077	-0,221	-0,507*	0,439*	-0,261
<b>EC</b>	0,890**	0,221	-0,182	-0,160	-0,304	-0,303	0,863**	0,646**	0,628**	0,542**	-0,036	0,347
	<b>CuL</b>	<b>ZnL</b>	<b>PbL</b>	<b>AsL</b>	<b>CdL</b>	<b>NiL</b>	<b>CuP</b>	<b>ZnP</b>	<b>PbP</b>	<b>AsP</b>	<b>CdP</b>	<b>NiP</b>
<b>CuZ</b>	0,561**	0,451*	0,445*	0,498*	0,405*	0,394	0,461*	0,233	0,649**	0,558**	0,516**	-0,250
<b>ZnZ</b>	0,457*	0,170	0,106	0,122	0,000	-0,122	0,327	0,107	0,126	0,044	0,077	-0,284
<b>PbZ</b>	0,102	0,044	0,069	0,051	0,008	-0,077	0,025	-0,116	0,157	0,101	0,074	-0,478*
<b>AsZ</b>	0,439*	0,505*	0,603**	0,617**	0,615**	0,687**	0,435*	0,301	0,591**	0,721**	0,733**	-0,223
<b>CdZ</b>	0,629**	0,546**	0,661**	0,632**	0,628**	0,645**	0,615**	0,392	0,637**	0,658**	0,685**	-0,043
<b>NiZ</b>	-0,213	-0,148	0,043	-0,172	0,002	-0,304	-0,463*	-0,430*	-0,380	-0,308	-0,325	0,076
<b>pH</b>	-0,668**	-0,827**	-0,683**	-0,792**	-0,677**	-0,841**	-0,777**	-0,808**	-0,536**	-0,665**	-0,751**	-0,290
<b>OM</b>	-0,421*	-0,365	-0,278	-0,384	-0,327	-0,386	-0,326	-0,330	-0,228	-0,333	-0,355	-0,357
<b>Di</b>	-0,661**	-0,552**	-0,543**	-0,541**	-0,472*	-0,349	-0,471*	-0,250	-0,660**	-0,471*	-0,406*	-0,050
<b>EC</b>	0,562**	0,676**	0,393	0,448*	0,277	0,288	0,671**	0,731**	0,341	0,105	0,142	0,538**

\*\* Korelacije sa nivoom značajnosti < 0,01. \* Korelacije sa nivoom značajnosti < 0,05.

XR, XS, XL, XF, XZ predstavljaju sadržaj X = Cu, Zn, Pb, As, Cd i Ni u korenu (K), grani (G), listu (L), plodu (P) i zemljištu (Z).

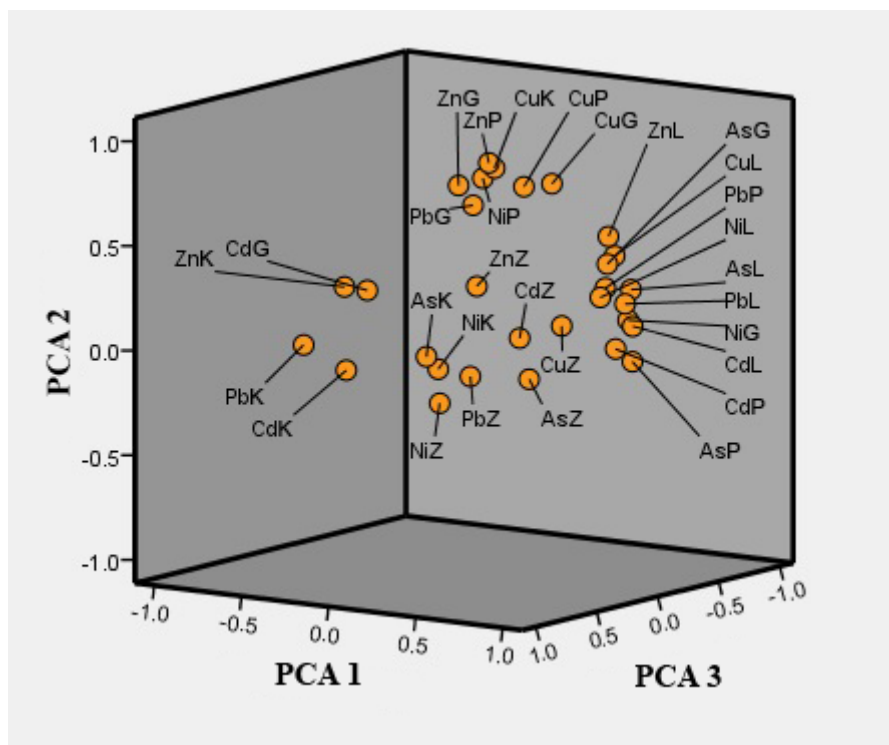
Analiza glavnih komponenta (PCA) je izvedena primenom Varimaks rotacije i Kajzerovog kriterijuma (karakteristične ajgen vrednosti  $>1$ ), podrazumevajući faktore opterećenja  $\geq 0,40$ . Faktori opterećenja koji prelaze 0,70 (obično se smatraju najboljim, Garcia i dr., 2004) su boldirani u tabeli 36.

**Table 36.** Faktori opterećenja sadržaja teških metala u zemljištu i organima breskve (statistički značajne vrednosti su boldirane)

	PCA 1	PCA 2	PCA 3	PCA 4	PCA 5	PCA 6	Ukupno
Cu <sub>zemljište</sub>	0,457			<b>0,823</b>			0,980
Zn <sub>zemljište</sub>				<b>0,898</b>			0,954
Pb <sub>zemljište</sub>				<b>0,904</b>			0,850
As <sub>zemljište</sub>	0,680		0,437	0,447			0,939
Cd <sub>zemljište</sub>	0,626		0,439	0,554			0,992
Ni <sub>zemljište</sub>						<b>-0,900</b>	0,944
Cu <sub>koren</sub>		<b>0,856</b>					0,994
Zn <sub>koren</sub>			0,630	0,598			0,984
Pb <sub>koren</sub>			<b>0,938</b>				0,983
As <sub>koren</sub>	0,401		<b>0,881</b>				0,997
Cd <sub>koren</sub>			<b>0,997</b>				0,999
Ni <sub>koren</sub>					<b>0,960</b>		0,991
Cu <sub>grana</sub>	0,494	<b>0,797</b>					0,991
Zn <sub>grana</sub>		<b>0,805</b>					0,942
Pb <sub>grana</sub>		<b>0,755</b>	0,480				0,991
As <sub>grana</sub>	<b>0,858</b>	0,460					0,999
Cd <sub>grana</sub>			<b>0,868</b>				0,975
Ni <sub>grana</sub>	0,650		-0,451			0,492	0,902
Cu <sub>list</sub>	<b>0,764</b>	0,462					0,921
Zn <sub>list</sub>	<b>0,795</b>	0,571					0,983
Pb <sub>list</sub>	<b>0,935</b>						0,999
As <sub>list</sub>	<b>0,938</b>						1,000
Cd <sub>list</sub>	<b>0,975</b>						1,000
Ni <sub>list</sub>	<b>0,895</b>						0,999
Cu <sub>plod</sub>	0,443	<b>0,800</b>					0,960
Zn <sub>plod</sub>		<b>0,908</b>					0,996
Pb <sub>plod</sub>	0,683				0,592		0,990
As <sub>plod</sub>	<b>0,957</b>						0,981
Cd <sub>plod</sub>	<b>0,949</b>						0,973
Ni <sub>plod</sub>		<b>0,765</b>		-0,440			0,990
<b>Karak. ajgen vrednosti</b>	<b>13,73</b>	<b>5,26</b>	<b>3,78</b>	<b>3,14</b>	<b>1,98</b>	<b>1,31</b>	
<b>Varijansa, %</b>	<b>45,76</b>	<b>17,53</b>	<b>12,59</b>	<b>10,46</b>	<b>6,60</b>	<b>4,38</b>	
<b>Kumulativna varijansa, %</b>	<b>45,76</b>	<b>63,29</b>	<b>75,88</b>	<b>86,34</b>	<b>92,94</b>	<b>97,32</b>	

Na osnovu PCA rezultata proizilazi da prve četiri od šest glavnih komponenti objašnjavaju 86,3% od kumulativne varijanse (tabela 36). Komponente PCA 1 - PCA 4 uključuju sadržaj teških metala u zemljištu, korenu i nadzemnim organima breskve. PCA 1 obuhvata 45,8% kumulativne varijanse i sa visokim vrednostima faktora opterećenja u listovima ukazuje na veliki uticaj atmosfereke depozicije na ovom organu

breskve. PCA 2, PCA 3 i PCA 4 objašnjavaju 17,5, 12,6 i 10,5 % varijansi sa visokim faktorima opterećenja u grani, korenu i zemljištu. Može se reći da prve četiri komponente (PCA 1 - PCA 4) objašnjavaju da zagađenje teškim metalima potiče od lokalnih antropoloških aktivnosti (topljenje Cu). U PCA 5 i PCA 6 značajni faktori opterećenja vezani su samo za Ni. Tako faktor opterećenja (-0,900) za Ni u zemljištu ukazuje na to da se glavni izvor ovog metala razlikuje od izvora ostalih metala tj. da je geohemijskog porekla. Struktura odnosa između sadržaja teških metala u zemljištu i organima drveta breskve je prikazana u trodimenzionalnom prostoru (3D) na slici 18. Analiza glavnih komponenata pokazuje jaku korelaciju između sadržaja teških metala, naročito u nadzemnim organima breskve, što se može videti sa slike 18 gde je najveće grupisanje varijabli koje se odnose na nadzemne organe.



**Slika 18.** PCA predstavljena trodimenzionalnim grafikom koji sadrži faktore opterećenja tri glavne komponente, PCA 1, PCA 2 i PCA 3 (K – koren, G – grana, L – list, P – plod, Z – zemljište)

### 5.3.3. Zaključak

Rezultati ovog istraživanja su pokazali da topionička prerada Cu dovodi do zagađivanja zemljišta Cu, Zn, Pb i As, u bližoj i daljoj okolini. UI oblast je zagađenija Cu, Zn i Pb od ruralne, ali ovo nije uočeno za As i Cd. Zemljište u UI oblasti je izuzetno zagađeno Cu. Zagađenje zemljišta teškim metalima pokorava se sledećem redosledu: Cu>As>Zn>Pb>Cd. Izračunate vrednosti EF zemljište takođe su pokazale da je zemljište obogaćeno navedenim metalima (izuzev Ni) pri čemu je najveće obogaćenje bilo na Cu. Za sve ispitivane metale (osim Ni) utvrđene su značajne negativne korelacije u odnosu na udaljenost od izvora zagađenja, što znači da zagađenje iz metalurškog kompleksa RTB Bor opada udaljavanjem od topionice. Koncentracije teških metala u biljnim organima breskve su iznad normalnih odnosno toksičnih vrednosti, a najveće usvajanje utvrđeno je za Cu. Faktor obogaćenja,  $EF_{biljka}$ , je pokazao da je najveće obogaćenje metalima bilo u korenu i listu breskve bliže topionici. S druge strane, niske vrednosti BCF ukazale su na tendenciju breskve da ograniči prenos teških metala iz zemljišta u koren. Podaci dobijeni na osnovu statističke analize (Pirsonove korelacije i PCA) su potvrdili da sadržaj teških metala u nadzemnim organima breskve potiče uglavnom iz atmosfere, odnosno, topionice bakra. Sadržaj Ni u zemljištu je geohemijskog porekla.

Tri izračunata odnosa koncentracija ( $R_{l/g}$ ,  $R_{p/l}$  i  $R_{p/g}$ ) su pokazala da je list najbolji indikator zagađenja atmosferskom depozicijom. Ovo je potvrđeno i visokim pozitivnim vrednostima korelacionih koeficijenata između pojedinačnih metala u listu. Na svim ispitivanim lokacijama koncentracije teških metala u plodovima breskve bile su iznad dozvoljenih vrednosti tako da plodovi nisu bezbedni za ishranu. Čak i na kontrolnom mestu G, koje je 19 km udaljeno od topionice bakra, zabeležen je povećan sadržaj As u plodu.

Na kraju može se zaključiti da se *Prunus Persica L Batech* može klasifikovati kao metalofita jer raste na zemljištu u kome su zabeležene visoke koncentracije teških metala toksične za većinu biljaka. Takođe je pokazano da su drveća vinogradarskih breskvi tolerantna na ekstremno visoke koncentracije Cu kada su i koncentracije drugih teških metala visoke. Stoga se ispitivana vinogradarska breskva može smatrati potencijalnom biljkom za potrebe fitoremedijacije, naročito za fitostabilizaciju zemljišta koje je kontaminirano različitim teškim metalima. Osim toga, analizom lista breskve

utvrđeno je da listovi ove biljke mogu biti iskorišćeni kao odličan biomonitor atmosferskog zagađenja u industrijskim zonama.

### 5.3.4. Literatura:

- Agyarko K, Darteh E, Berlinger B., Metal levels in some refuse dump soils and plants in Ghana. *Plant Soil Environ*, 56 (2010) 244–251.
- Alagić S.Č., Tošić S.B., Dimitrijević M.D., Antonijević M.M., Nujkić M.M., Assessment of the quality of polluted areas based on the content of heavy metals in different organs of the grapevine (*Vitis vinifera*) cv. Tamjanika, *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (2015) 7155–7175.
- Alagić, S.Č., Šerbula, S.S., Tošić, S.B., Pavlović, A.N., Petrović, J. V., Bioaccumulation of arsenic and cadmium in birch and lime from the Bor region., *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 65 (2013) 671–82.
- Alloway, B., 2013. Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability, Third edition, *Environmental Pollution vol 22*, Springer Science+Business Media.
- Alvarez E, Fernandez Marcos ML, Vaamonde C, Fernandez-Sanjurjo MJ, Heavy metals in the dump of an abandoned mine in Galicia (NW Spain) and in the spontaneously occurring vegetation. *Sci Total Environ*, 313 (2003) 185–197.
- Antonijević M., Dimitrijević M., Milić S., Nujkić M., Metal concentrations in the soils and native plants surrounding the old flotation tailings pond of the Copper Mining and Smelting Complex Bor (Serbia), *Journal of Environmental Monitoring*, 14 (2012) 866-877.
- Antonijević, M.M., Dimitrijević, M.D., Stevanović, Z.O., Šerbula, S.M., Bogdanovic, G.D., Investigation of the possibility of copper recovery from the flotation tailings by acid leaching. *Journal of Hazardous Materials*, 158 (2008) 23–34.
- Arnetoli M, Vooijs R, Gonnelli C, Gabbrielli R, Verkleij JAC, Schat H, High-level Zn and Cd tolerance in *Silene paradoxa* L. from a moderately Cd- and Zn-contaminated copper mine tailing. *EnvironPollut*, 156 (2008) 380-386.
- Ashraf MA, Maah MJ, Yusoff I, Heavy metals accumulation in plants growing in ex tin mining catchment. *Int J Environ Sci Tech*, 8 (2011) 401-416.
- Balabanova, B., Stafilov, T., Šajn, R., Bačeva, K., Comparison of response of moss, lichens and attic dust to geology and atmospheric pollution from copper mine. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 11 (2014) 517–528.
- Basar H., Aydınalp C., Heavy Metal Contamination in Peach Trees Irrigated with Water from a Heavily Polluted Creek, *Journal of Plant Nutrition*, 28 (2005) 2049–2063.
- Commission Regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December (2006) Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs.
- Crinnion JW, Organic Foods Contain Higher Levels of Certain Nutrients, Lower Levels of Pesticides, and may Provide Health Benefits for the Consumer. *Altern Med Rev*, 15 (2010) 4-12.
- Dimitrijević M., Kostov A., Tasić V., Milosević N., Influence of pyrometallurgical copper production on the environment, *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2009) 892–899.

- Francini A., Luca S., Copper effects on *Prunus persica* in two different grafting combinations (*P.persica* x *P. amygdalus* and *P.cerasifera*) *Journal of Plant Nutrition*, 33 (2010) 1338–1352.
- Garcia J.H., Li W.W., Arimoto R., Okrasinski R., Greenlee J., Walton J. and Schloesslin C., Characterization and implication of potential fugitive dust sources in the Paso del Norte region. *Science of The Total Environment*, 325 (2004) 95–112.
- González, R.C., González-Chávez, M.C.,. Metal accumulation in wild plants surrounding mining wastes. *Environmental Pollution*, 144 (2006) 84–92.
- Hernandez L, Probst A, Probst JL, Ulrich E, Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination. *Sci Total Environ*, 312 (2003) 195–219.
- Kabata-Pendias A, Mukherjee A. B (2007) *Trace Elements from Soil to Human*. Springer-Verlag, Berlin.
- Kabata-Pendias A (2011) *Trace Elements in Soils and Plants*, 4<sup>th</sup> ed. CRC Press, Boca Raton.
- Keuken MP, Moerman M, Voogt M, Blom M, Weijers EP, Rockmann T, Dusek U., Source contributions to PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> at an urban background and a street location. *Atmos Environ*, 71 (2013) 26–35.
- Kovačević R., Jovašević-Stojanović M., Tasić V., Milošević N., Petrović N., Stanković S., Matic-Besarabić S., Preliminary analysis of levels of arsenic and other metallic elements in PM<sub>10</sub> sampled near copper smelter Bor (Serbia), *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly* 16 (2010) 269–279.
- Li M.S., Yang S.X., Heavy Metal Contamination in Soils and Phytoaccumulation in a Manganese Mine Wasteland, South China, *Air, Soil and Water Research*, 1 (2008) 31–41.
- Li MS, Ecological restoration of mineland with particular reference the metalliferous minewasteland in China: a review of research and practice, *Sci Tot Environ*, 357 (2006) 38-53.
- Matei N, Popescu A, Munteanu M, Lucian Radu G, The assessment of Cd, Zn, Pb, Cu and vitamin C in peaches. *UPB Sci Bull Series B*, 75 (2013) 73-80.
- Mehes-Smith M, Nkongolo KK, Narendrula R, Cholewa E, Mobility of heavy metals in plants and soil: a case study from a mining region in Canada. *Am J Environ Sci*, 9 (2013) 483-493.
- Mingorance MD, Valdés B, Oliva SR, Strategies of heavy metal uptake by plants growing under industrial emissions. *Environment International*, 33 (2007) 514–20.
- Mudgal V, Madaan N, Mudgal A, Heavy metals in plants: phytoremediation: Plants used to remediate heavy metal pollution. *Agr Biol J N Am*, 1 (2010) 40-46.
- Oliva SR, Espinosa JF, Monitoring of heavy metals in topsoils, atmospheric particles and plant leaves to identify possible contamination sources. *Microchem J*, 86 (2007) 131–9.



- Oliva SR, Mingorance MD, Assessment of airborne heavy metal pollution by aboveground plant parts. *Chemosphere*, 65 (2006) 177–82.
- Radwan MA, Salama AK., Market basket survey for some heavy metals in Egyptian fruits and vegetables *Food Chem Toxicol*, 44 (2006) 1273–1278.
- Rashed MN, Monitoring of contaminated toxic and heavy metals, from mine tailings through age accumulation, in soil and some wild plants at Southeast Egypt. *J Hazard Mater*, 178 (2010) 739–46.
- Saba G, Parizanganeh AH, Zamani A, Saba J, Phytoremediation of heavy metals contaminated environments: screening for native accumulator plants in Zanjan-Iran. *Int J Environ Res*, 9 (2015) 309–316.
- Sadhu K, Adhikari K, Gangopadhyay A, Effect of mine spoil on native soil of Lower Gondwana coal fields: Raniganj coal mines areas, India. *Inter J Environ Sci*, 2 (2012) 1675-1687.
- Salvagio Manta D, Angelone M, Bellanca A, Neri R Sprovieri M., Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. *Sci Total Environ*, 300 (2002) 229–243.
- Službeni glasnik Republike Srbije br. 88/2010: The Decree on the soil quality monitoring programme using indicators for assessing the risks from the soil degradation as well as the methodology for working out the remediation programme.
- Tian D, Zhu F, Yan W, Fang X, Xiang W, Deng X, Wang G, Peng C, Heavy metal accumulation by panicledgoldenrain tree (*Koeleruteriapaniculata*) and common elaeocarpus (*Elaeocarpusdecipens*) in abandoned mine soils in southern China. *J Environ Sci-China*, 21 (2009) 340–345.
- Weng G, L. Wu, Z. Wang, Y. Luo, Christie P, Copper uptake by four *Elsholtziaecotypessupplied* with varying levels of copper in solution culture. *Environ Int*, 31 (2005) 880–884.
- Xu J, L. Yang, Z. Wang, G. Dong, J. Huang, Wang Y, Toxicity of copper on rice growth andaccumulation of copper in rice grain in copper contaminated soil. *Chemosphere*, 62 (2006) 602–607.

## 5.4. Jabuka (*Malus spp.*)

### 5.4.1. Uvod

Gallego i dr. (2012) su pokazali da je zid ćelije korena identifikovan kao jedan od ključnih mesta asimilacije i akumulacije metala. Zadržavanje metala u tkivu korena predstavlja jedan od važnijih mehanizama tolerancije teških metala u biljkama koje mogu opstati i razvijati se na jako zagađenim poljima. S druge strane, neke biljke pored dobre asimilacije, pokazuju dobru translokaciju iz korena u nadzemni deo biljke, što znači da su sposobne da akumuliraju ekstremne koncentracije metala u svoje nadzemne organe (100-1000 puta veće od normalnih koncentracija u biljkama). Ove biljke su poznate pod nazivom hiperakumulatori (Lin i Aarts, 2012; Alagić i dr., 2013; Maric i dr., 2013). Obe opisane taktike su razvijene kod različitih biljaka u njihovom pokušaju da tolerišu višak metala i često se koriste za potrebe fitoremedijacije.

Unterbrunner i dr. (2007) su ispitivanjem akumulacije Zn i Cd u tkivima zrelih stabala različitih vrsta vrbe, breze i topole, sakupljenih na zagađenim područjima Centralne Evrope, pronašli značajne količine Cd i Zn u listovima stabala i stabljika: 116 mg kg<sup>-1</sup> i 4680 mg kg<sup>-1</sup>. Istraživanja o brezi i lipi sa kontaminiranog područja Borskog regiona su pokazala da su ove biljke u aktivnoj interakciji sa okolinom i odražavaju nivo lokalnog zagađenja (Alagić i dr., 2013). Sadržaj teških metala u listu breze oko topionice Ni/Cu u severozapadnoj Rusiji je pokazao da je breza otporna na zagađenje i da se može iskoristiti kao odličan indikator prilikom istraživanja životne sredine (Kozlov i dr., 1995). Prema našim saznanjima, ne postoje literaturni podaci o ponašanju drveta jabuke u uslovima masovnog industrijskog zagađenju teškim metalima, osim nekoliko radova o sadržaju teških metala u plodovima jabuke (Bednarek i dr., 2007; Park i Cho, 2011; Aoyama i Tanaka, 2013). Međutim, s obzirom na to da se drveća jabuka mogu naći na mnogim lokacijama u regionu Bora, koji je poznato kao jedan od najzagađenijih u Srbiji, namera je bila da se iskoristi ova izuzetna mogućnost i da se ispita da li podaci o sadržaju nekih teških metala u različitim organima drveta jabuke mogu da pomognu u proceni kvaliteta zagađenih oblasti. Osim toga, dobijeni rezultati daju važne informacije o potencijalu drveta jabuke da akumulira i toleriše ispitivane teške metale u svom tkivu (posebno tkivu korena), u uslovima velike zagađenosti.

### 5.4.2. Rezultati

Rezultati analize zemljišta metodom ICP-OES prikazani su u tabeli 37. zajedno sa maksimalno dozvoljenim koncentracijama (MDK) za teške metale utvrđenim Pravilnikom o dozvoljenim količinama opasnih i štetnih materija u zemljištu ([Službeni Glasnik, RS br. 23/94](#)). Normalne koncentracije ispitivanih teških metala, kao i njihov fitotoksični nivo u različitim površinskim zemljištima, zabeležene od strane različitih autora su takođe uključene u tabelu 37. Statistički značajne razlike među dobijenim rezultatima označeni su na osnovu Takijevog testa. Osim toga, tabela 37 sadrži rezultate određenih parametara zemljišta (pH zemljišta, OM i EC) koji mogu da utiču na rastvorljivost i dostupnost metala za koren biljke.

Tabela 37. Koncentracije teških metala ( $\text{mg kg}^{-1}$  sm) u uzorcima zemljišta i pH, EC, i OM zemljišta

Mesto uzorkovanja (*)	Cu	Zn	Pb	As	Cd	Ni	pH	EC ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	OM (%)
<b>FJ (0,7)</b>	1929 $\pm$ 9 <sup>g</sup>	234,1 $\pm$ 0,7 <sup>e</sup>	125,6 $\pm$ 0,2 <sup>e</sup>	45,42 $\pm$ 0,09 <sup>f</sup>	5,22 $\pm$ 0,01 <sup>d</sup>	13,08 $\pm$ 0,03 <sup>a</sup>	7,37	321,0	7,6
<b>BN (2,2)</b>	2162 $\pm$ 16 <sup>h</sup>	285 $\pm$ 2 <sup>g</sup>	159 $\pm$ 1 <sup>f</sup>	67,8 $\pm$ 0,5 <sup>h</sup>	7,46 $\pm$ 0,04 <sup>f</sup>	31,7 $\pm$ 0,1 <sup>f</sup>	7,00	139,2	8,6
<b>NS (2,5)</b>	1604 $\pm$ 10 <sup>f</sup>	235,30 $\pm$ 0,05 <sup>e</sup>	162,6 $\pm$ 0,5 <sup>g</sup>	48,4 $\pm$ 0,7 <sup>g</sup>	6,925 $\pm$ 0,005 <sup>e</sup>	45,8 $\pm$ 0,2 <sup>g</sup>	5,22	78,3	18,0
<b>SN (2,3)</b>	1046 $\pm$ 22 <sup>e</sup>	240 $\pm$ 2 <sup>f</sup>	85 $\pm$ 1 <sup>d</sup>	29,86 $\pm$ 0,04 <sup>e</sup>	3,74 $\pm$ 0,02 <sup>c</sup>	23,8 $\pm$ 0,2 <sup>d</sup>	7,13	199,5	10,4
<b>O (4)</b>	814 $\pm$ 5 <sup>d</sup>	132 $\pm$ 2 <sup>c</sup>	67,9 $\pm$ 0,4 <sup>c</sup>	23,5 $\pm$ 0,3 <sup>d</sup>	3,11 $\pm$ 0,02 <sup>b</sup>	22,6 $\pm$ 0,2 <sup>c</sup>	6,81	148,9	11,8
<b>S (6,5)</b>	401 $\pm$ 2 <sup>c</sup>	98 $\pm$ 2 <sup>b</sup>	49,5 $\pm$ 0,9 <sup>b</sup>	19,5 $\pm$ 0,2 <sup>c</sup>	3,16 $\pm$ 0,04 <sup>b</sup>	31,8 $\pm$ 0,4 <sup>f</sup>	6,69	200,0	13,8
<b>D (17)</b>	267 $\pm$ 2 <sup>b</sup>	140,2 $\pm$ 0,3 <sup>d</sup>	49,3 $\pm$ 0,2 <sup>b</sup>	11,3 $\pm$ 0,2 <sup>b</sup>	3,11 $\pm$ 0,01 <sup>b</sup>	27,71 $\pm$ 0,08 <sup>e</sup>	6,99	153,6	11,6
<b>G (19)</b>	21,7 $\pm$ 0,3 <sup>a</sup>	52,2 $\pm$ 0,8 <sup>a</sup>	21,5 $\pm$ 0,4 <sup>a</sup>	2,88 $\pm$ 0,05 <sup>a</sup>	1,16 $\pm$ 0,02 <sup>a</sup>	15,66 $\pm$ 0,06 <sup>b</sup>	6,76	83,2	10,0
<b>MDK<sup>a</sup></b>	100	300	100	25	3	50			
<b>Normalne koncentracije u zemljištu</b>	2-50 <sup>E</sup>	10-100 <sup>E</sup>	22-44 <sup>F</sup>	0,1-55 <sup>E</sup>	0,1-1 <sup>E</sup>	20-50 <sup>E</sup>			
<b>Fitotoksičan nivo u zemljištu<sup>c</sup></b>	13-24 <sup>F</sup>	45-100 <sup>F</sup>		0-9,3 <sup>F</sup>	0,37-0,78 <sup>F</sup>	12,0-34 <sup>F</sup>			
	36-698 <sup>A</sup>	100-1000		40 <sup>B</sup>		100			
				200 <sup>C</sup>					

Rezultati su dati kao srednje vrednosti  $\pm$  standardne devijacije za tri merenja istog uzorka; srednje vrednosti u istoj koloni sa različitim slovima ukazuju na statistički značajne razlike ( $p < 0,05$ )- *a* je uvek manje od *b* i *b* je uvek manje od *c*, itd.; \*Udaljenost od topionice bakra (km) A – Dikotiledone biljne vrste; B – Peskovito zemljište i ilovača; C - Glina; D - Služ. Gl., RS br. 23/94; E - Alloway (2013); F - Kabata-Pendias and Pendias (2001)

Sadržaj ispitivanih metala u organima drveća jabuke (koren, grana, list i plod) je predstavljen u tabeli 38, istovremeno sa normalnim i fitotoksičnim koncentracijama teških metala u različitim biljnim tkivima datim od strane različitih autora. Međutim, s obzirom na činjenicu da su nadzemni organi analizirani kao neoprani, sadržaj metala u njima ne predstavlja stvarnu bioakumulaciju pa neka razmatranja u ovom radu treba prihvatiti sa rezervom. Naime, detektovane koncentracije metala, na površinama izloženim atmosferskoj depoziciji, veće su u zagađenim oblastima. Rezultati Takijevog testa, koji je urađen posle dvofaktorske analize varijansi (Two-Way ANOVA), su takođe prikazani u tabeli 38.

Dvofaktorska ANOVA, primenjena na nadzemne organe jabuke, je pokazala da dva faktora: “mesto uzorkovanja” (FJ, BN, SN, NS, S, O, D i G) i “deo jabuke” (grana, list i plod) imaju različit uticaj na koncentracije metala. U slučaju koncentracija Cu i Pb, “mesto uzorkovanja” ima najveći uticaj, dok u slučaju Zn, As i Ni, “deo jabuke” ima najveći uticaj. U slučaju Cd, ni jedna koncentracija nema dominantan uticaj. Primetno je da, vrlo često, list koji predstavlja “deo jabuke”, ima pozitivan uticaj na koncentracije svih elemenata, osim Pb.

U cilju utvrđivanja mogućih korelacija, primenjena je Pirsonova korelaciona analiza između: sadržaja svakog ispitivanog metala u svim analiziranim uzorcima i udaljenosti od topionice bakra kao glavnog izvora zagađenja; između sadržaja svakog metala u organima drveta jabuke i sadržaja tih metala u uzorcima zemljišta; između sadržaja metala u pojedinim organima i između sadržaja metala u korenu i parametrima zemljišta (tabela 39). Takođe, Pirsonove korelacije između različitih metala u zemljištu i u organima drveta jabuke su date u tabeli 40.

Tabela 38. Koncentracije teških metala u uzorcima organa jabuke (mg kg<sup>-1</sup> sm)

Mesto uzorkovanja	Deo biljke	Cu	Zn	Pb	As	Cd	Ni
FJ	Koren	459±7 <sup>f</sup>	65,4±0,6 <sup>c</sup>	25,5±0,4 <sup>g</sup>	8,48±0,05 <sup>c</sup>	1,400±0,005 <sup>g</sup>	7,2±0,7 <sup>d</sup>
	Grana	291±2 <sup>g</sup>	71±2 <sup>e</sup>	53,9±0,4 <sup>g</sup>	5,90±0,06 <sup>f</sup>	1,06±0,01 <sup>g</sup>	1,58±0,07 <sup>b</sup>
	List	419±3 <sup>h</sup>	125,3±0,4 <sup>h</sup>	47,1±0,3 <sup>h</sup>	18,7±0,2 <sup>h</sup>	1,91±0,01 <sup>g</sup>	9,38±0,06 <sup>f</sup>
	Plod	19,0±0,2 <sup>e</sup>	12±0,02 <sup>f</sup>	1,5±0,2 <sup>d</sup>	2,40±0,07 <sup>h</sup>	0,225±0,000 <sup>e</sup>	2,84±0,02 <sup>e</sup>
BN	Koren	380±3 <sup>e</sup>	52,6±0,5 <sup>d</sup>	33,3±0,6 <sup>h</sup>	11,70±0,05 <sup>g</sup>	1,44±0,01 <sup>h</sup>	5,2±0,2 <sup>b</sup>
	Grana	226±4 <sup>f</sup>	70,8±0,3 <sup>e</sup>	68,6±0,6 <sup>h</sup>	6,48±0,06 <sup>g</sup>	1,120±0,005 <sup>h</sup>	2,35±0,06 <sup>d</sup>
	List	267,2±0,4 <sup>g</sup>	96,4±0,4 <sup>g</sup>	38,6±0,4 <sup>g</sup>	17,8±0,2 <sup>g</sup>	1,990±0,005 <sup>h</sup>	4,22±0,09 <sup>c</sup>
	Plod	34,0±0,2 <sup>g</sup>	9,68±0,04 <sup>e</sup>	2,44±0,06 <sup>e</sup>	1,90±0,04 <sup>fg</sup>	0,195±0,005 <sup>d</sup>	3,69±0,06 <sup>f</sup>
NS	Koren	47,1±0,2 <sup>b</sup>	20,24±0,02 <sup>a</sup>	4,80±0,02 <sup>a</sup>	2,06±0,04 <sup>a</sup>	0,333±0,005 <sup>a</sup>	2,02±0,07 <sup>a</sup>
	Grana	65,7±0,5 <sup>c</sup>	29,8±0,2 <sup>b</sup>	7,0±0,2 <sup>c</sup>	2,04±0,08 <sup>b</sup>	0,3700±0,0000 <sup>c</sup>	1,36±0,07 <sup>a</sup>
	List	66,2±0,8 <sup>c</sup>	38,6±0,2 <sup>c</sup>	12,3±0,2 <sup>c</sup>	4,86±0,08 <sup>c</sup>	0,66±0,01 <sup>c</sup>	2,98±0,03 <sup>a</sup>
	Plod	7,02±0,04 <sup>b</sup>	3,050±0,005 <sup>b</sup>	0,955±0,002 <sup>ab</sup>	1,46±0,09 <sup>a</sup>	0,135±0,005 <sup>a</sup>	0,76±0,02 <sup>b</sup>
SN	Koren	374±3 <sup>c</sup>	101,2±0,3 <sup>f</sup>	22,3±0,2 <sup>f</sup>	9,80±0,09 <sup>f</sup>	0,965±0,005 <sup>e</sup>	6,6±0,2 <sup>cd</sup>
	Grana	118,2±0,5 <sup>c</sup>	49,6±0,1 <sup>d</sup>	9,7±0,2 <sup>d</sup>	3,13±0,05 <sup>d</sup>	0,450±0,005 <sup>d</sup>	1,88±0,04 <sup>c</sup>
	List	203±2 <sup>f</sup>	52,4±0,2 <sup>e</sup>	15,5±0,2 <sup>d</sup>	8,62±0,03 <sup>c</sup>	0,825±0,005 <sup>d</sup>	4,13±0,05 <sup>c</sup>
	Plod	24,1±0,1 <sup>f</sup>	6,230±0,005 <sup>d</sup>	1,38±0,05 <sup>cd</sup>	1,64±0,03 <sup>bc</sup>	0,160±0,005 <sup>b</sup>	1,55±0,01 <sup>d</sup>
O	Koren	117,7±0,8 <sup>d</sup>	52±2 <sup>d</sup>	11,27±0,05 <sup>b</sup>	2,90±0,04 <sup>c</sup>	0,710±0,005 <sup>b</sup>	5,29±0,02 <sup>b</sup>
	Grana	69,2±0,6 <sup>c</sup>	30,28±0,08 <sup>b</sup>	4,8±0,2 <sup>b</sup>	2,18±0,03 <sup>b</sup>	0,340±0,005 <sup>b</sup>	1,18±0,03 <sup>a</sup>
	List	62,40±0,05 <sup>b</sup>	25,6±0,2 <sup>b</sup>	9,4±0,1 <sup>b</sup>	4,28±0,04 <sup>b</sup>	0,52±0,02 <sup>b</sup>	3,54±0,09 <sup>b</sup>
	Plod	9,06±0,06 <sup>c</sup>	4,62±0,04 <sup>c</sup>	1,11±0,08 <sup>bc</sup>	1,73±0,04 <sup>bcd</sup>	0,170±0,005 <sup>bc</sup>	0,67±0,05 <sup>ab</sup>
S	Koren	96,1±0,1 <sup>c</sup>	36,50±0,06 <sup>c</sup>	13,7±0,2 <sup>d</sup>	4,77±0,07 <sup>d</sup>	0,8250±0,0000 <sup>d</sup>	8,30±0,08 <sup>e</sup>
	Grana	86,7±0,7 <sup>d</sup>	31,9±0,3 <sup>c</sup>	12,3±0,2 <sup>e</sup>	3,74±0,09 <sup>e</sup>	0,70±0,01 <sup>c</sup>	2,0±0,2 <sup>c</sup>
	List	192,4±0,4 <sup>e</sup>	78,2±0,6 <sup>f</sup>	32,8±0,3 <sup>f</sup>	14,9±0,2 <sup>f</sup>	1,66±0,01 <sup>f</sup>	4,54±0,05 <sup>d</sup>
	Plod	6,7±0,2 <sup>b</sup>	3,36±0,01 <sup>b</sup>	0,84±0,07 <sup>a</sup>	1,56±0,06 <sup>bc</sup>	0,165±0,005 <sup>bc</sup>	0,64±0,03 <sup>a</sup>
D	Koren	90,8±0,6 <sup>c</sup>	146,4±0,3 <sup>g</sup>	12,1±0,1 <sup>c</sup>	8,48±0,04 <sup>c</sup>	1,34±0,01 <sup>f</sup>	14,60±0,02 <sup>f</sup>
	Grana	47,8±0,3 <sup>b</sup>	120,3±0,4 <sup>f</sup>	17,3±0,02 <sup>f</sup>	2,81±0,08 <sup>c</sup>	0,725±0,005 <sup>f</sup>	1,96±0,04 <sup>c</sup>
	List	119,7±0,6 <sup>d</sup>	55,2±0,4 <sup>d</sup>	23,5±0,5 <sup>e</sup>	8,0±0,2 <sup>d</sup>	1,200±0,000 <sup>e</sup>	5,07±0,02 <sup>e</sup>
	Plod	11,86±0,05 <sup>d</sup>	4,7±0,2 <sup>c</sup>	1,22±0,06 <sup>c</sup>	1,76±0,02 <sup>beg</sup>	0,165±0,005 <sup>bc</sup>	1,02±0,04 <sup>c</sup>
G	Koren	18,5±0,4 <sup>a</sup>	33,3±0,4 <sup>b</sup>	15,2±0,07 <sup>e</sup>	2,62±0,06 <sup>b</sup>	0,7400±0,0000 <sup>c</sup>	5,96±0,04 <sup>bc</sup>
	Grana	11,2±0,4 <sup>a</sup>	16±0,01 <sup>a</sup>	2,4±0,2 <sup>a</sup>	1,42±0,05 <sup>a</sup>	0,225±0,005 <sup>a</sup>	1,92±0,07 <sup>c</sup>
	List	14,31±0,07 <sup>a</sup>	13,2±0,3 <sup>a</sup>	1,9±0,2 <sup>a</sup>	2,06±0,03 <sup>a</sup>	0,230±0,005 <sup>a</sup>	3,56±0,02 <sup>b</sup>
	Plod	5,12±0,01 <sup>a</sup>	2,0±0,4 <sup>a</sup>	0,89±0,05 <sup>a</sup>	1,89±0,07 <sup>def</sup>	0,1750±0,000 <sup>c</sup>	0,75±0,05 <sup>b</sup>
Normalne vrednosti u biljci		4-15 <sup>B,C</sup>	60 <sup>C</sup>	0,1-10 <sup>D</sup>	0,009-1,5 <sup>C,D</sup>	0,1-2,4 <sup>E</sup>	0,05-10 <sup>C</sup>
		1-X0 <sup>D</sup>	8-100 <sup>E</sup>	1-13 <sup>E</sup>			1 <sup>E</sup>
Fitotoksične koncentracije u biljci		15-20 <sup>A,B,D</sup>					20-30 <sup>B</sup>
		5-40 za list i 100-400 za koren <sup>C</sup>	100-500 <sup>C</sup>	10-20 <sup>B</sup>	>~20 <sup>B</sup>	5-10 <sup>A,B,D</sup>	>10 <sup>A,C</sup>
					1-20 <sup>D</sup>		10-100 <sup>D</sup>

Rezultati su dati kao srednje vrednosti ± standardne devijacije za tri merenja istog uzorka; srednje vrednosti za isti deo biljke sa različitim slovima ukazuju na statistički značajne razlike (p<0,05) - a je uvek manje od b i b je uvek manje od c, itd.; A – Osetljive biljne vrste; B - *Vamerali* i dr. (2010); C - *Alloway* (2013); D - *Kabata-Pendias* i *Pendias* (2001); E - *Nagajyoti* i dr. (2010)

**Tabela 39.** Pirsonova korelaciona analiza između sadržaja ispitivanih teških metala u organima jabuke i udaljenosti, između sadržaja teških metala u organima jabuke i sadržaja teških metala u zemljištu i između sadržaja teških metala u individualnim organima jabuke

Teški metali	Uzorak	pH	OM	EC	daljina	zemljište	koren	grana	list
Cu	Zemljište				-0,822**	1			
	Koren	0,499*	-0,608**	0,688**	-0,643**	0,715**	1		
	Grana				-0,673**	0,822**	0,907**	1	
	List				-0,571**	0,649**	0,886**	0,947**	1
	Plod				-0,499*	0,691**	0,854**	0,726**	0,646
Zn	Zemljište				-0,768**	1			
	Koren	-0,651**	0,523**	-0,138	0,268	0,089	1		
	Grana				0,128	0,318	0,836**	1	
	List				-0,511*	0,558**	0,117	0,467*	1
	Plod				-0,571**	0,689**	0,203	0,465*	0,858**
Pb	Zemljište				-0,759**	1			
	Koren	0,376	0,601**	0,358	-0,338	0,321	1		
	Grana				-0,423*	0,605**	0,837**	1	
	List				-0,447*	0,432*	0,629**	0,839**	1
	Plod				-0,410*	0,588**	0,859**	0,876**	0,568**
As	Zemljište				-0,792**	1			
	Koren	-0,028	-0,156	0,240	-0,264	0,459*	1		
	Grana				-0,535**	0,721**	0,767**	1	
	List				-0,501*	0,596**	0,691**	0,956**	1
	Plod				-0,078	0,188	0,388	0,581**	0,498*
Cd	Zemljište				-0,713**	1			
	Koren	-0,191	-0,085	0,224	-0,016	0,158	1		
	Grana				-0,364	0,555**	0,836**	1	
	List				-0,412*	0,523**	0,729**	0,965**	1
	Plod				-0,168	0,072	0,739**	0,673**	0,569**
Ni	Zemljište				-0,234	1			
	Koren	-0,814**	0,697**	-0,195	0,552**	-0,276	1		
	Grana				0,232	0,084	0,301	1	
	List				-0,231	-0,553**	0,321	0,136	1
	Plod				-0,470**	-0,173	-0,085	0,400	0,505*

\*\* Korelacije sa nivoom značajnosti < 0,01. \* Korelacije sa nivoom značajnosti < 0,05.

**Tabela 40.** Pirsonovi korelacioni koeficijenti za ispitivane metale u zemljištu i organima jabuke

Teški metali	Cu	Zn	Pb	As	Cd	Ni
<b>zemljište</b>						
Cu	1	0,915**	0,949**	0,973**	0,917**	0,215
Zn		1	0,901**	0,905**	0,885**	0,306
Pb			1	0,959**	0,980**	0,485*
As				1	0,963**	0,377
Cd					1	0,566**
Ni						1
<b>koren</b>						
Cu	1	0,233	0,855**	0,804**	0,681**	-0,048
Zn		1	0,139	0,586**	0,589**	0,821**
Pb			1	0,831**	0,778**	0,008
As				1	0,869**	0,370
Cd					1	0,575**
Ni						1
<b>grana</b>						
Cu	1	0,316	0,892**	0,929**	0,847**	0,200
Zn		1	0,471*	0,427*	0,620**	0,333
Pb			1	0,956**	0,932**	0,393
As				1	0,957**	0,404
Cd					1	0,454*
Ni						1
<b>list</b>						
Cu	1	0,964**	0,918**	0,921**	0,857**	0,839**
Zn		1	0,987**	0,973**	0,952**	0,793**
Pb			1	0,977**	0,981**	0,755**
As				1	0,979**	0,671**
Cd					1	0,625**
Ni						1
<b>plod</b>						
Cu	1	0,759**	0,940**	0,348	0,456*	0,896**
Zn		1	0,752**	0,758**	0,805**	0,892**
Pb			1	0,408*	0,521**	0,929**
As				1	0,939**	0,630**
Cd					1	0,705**
Ni						1

\*\* Korelacije sa nivoom značajnosti < 0,01. \* Korelacije sa nivoom značajnosti < 0,05.

Nekoliko bioloških faktora je iskorišćeno za procenu međusobne interakcije biljka-rizični metal: BCF, MR i TF (Mingorance i dr., 2007; Alagić i dr., 2013). BCF je izračunat za uzorke sa svih osam lokacija (tabela 41), dok su faktori MR i TF izračunati samo za nezagađene uzorke sa kontrolnog mesta (G) (tabela 40).

Faktor obogaćenja ( $EF_{biljka}$ ), izražen kao odnos između koncentracije metala u organima biljaka sa zagađenog i kontrolnog mesta, upotrebljen je za procenu stepena antropogenog uticaja (tabela 41). Kako vrednosti  $EF_{biljka}$  rastu, doprinos antropogenog uticaja takođe se povećava. Vrednosti  $EF_{biljka}$  se obično procenjuju preko normalnih vrednosti koje se mogu naći na nezagađenim lokacijama. Kako je već pomenuto, vrednosti  $EF_{biljka} > 2$ , ukazuju na obogaćenje uzoraka (Mingorance i dr., 2007).



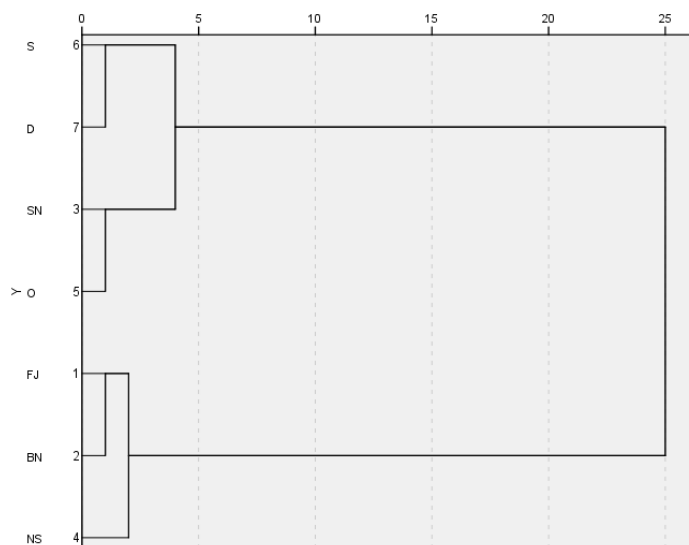
**Table 41.** Faktor obogaćenja elementima u organima drveta jabuke ( $EF_{\text{biljka}}$ ) i biokonzentracioni faktor (BCF)

Mesto uzorkovanja	Deo biljke	Cu		Zn		Pb		As		Cd		Ni	
		BCF	EF	BCF	EF	BCF	EF	BCF	EF	BCF	EF	BCF	EF
FJ	k/k	0,24	24,81	0,28	1,96	0,20	1,68	0,19	3,24	0,27	1,89	0,55	1,21
	g/g		25,98		4,30		22,46		4,15		4,71		0,82
	l/l		29,28		9,49		24,79		9,08		8,30		2,63
	p/p		3,77		6,00		1,67		1,27		1,29		3,79
BN	k/k	0,18	20,54	0,18	1,58	0,21	2,19	0,17	4,47	0,19	1,95	0,16	0,87
	g/g		20,18		4,29		28,58		4,56		4,98		1,22
	l/l		18,67		7,30		20,32		8,64		8,65		1,19
	p/p		6,64		4,84		2,71		1,01		1,11		4,92
NS	k/k	0,03	2,54	0,09	0,61	0,03	0,32	0,04	0,79	0,05	0,45	0,04	0,34
	g/g		5,87		1,81		2,92		1,44		1,64		0,71
	l/l		4,63		2,92		6,47		2,36		2,87		0,84
	p/p		1,37		1,52		1,11		0,77		0,77		1,01
SN	k/k	0,36	20,22	0,42	3,04	0,26	1,47	0,33	3,74	0,26	1,30	0,28	1,11
	g/g		10,55		3,01		4,04		2,20		2,00		0,98
	l/l		14,19		3,97		8,16		4,18		3,59		1,16
	p/p		4,71		3,12		1,53		0,87		0,91		2,07
O	k/k	0,14	6,36	0,39	1,56	0,17	0,74	0,12	1,11	0,23	0,96	0,23	0,89
	g/g		6,18		1,84		2,00		1,54		1,51		0,61
	l/l		4,36		1,94		4,95		2,08		2,26		0,99
	p/p		1,77		2,31		1,23		0,92		0,97		0,89
S	k/k	0,24	5,19	0,37	1,10	0,28	0,90	0,24	1,82	0,26	1,11	0,26	1,39
	g/g		7,74		1,93		5,12		2,63		3,11		1,04
	l/l		13,45		5,92		17,26		7,23		7,22		1,28
	p/p		1,31		1,68		0,89		0,82		0,94		0,85
D	k/k	0,34	4,91	1,04	4,4	0,25	0,80	0,75	3,24	0,43	1,81	0,53	2,45
	g/g		4,27		7,29		7,21		1,98		3,22		1,02
	l/l		8,36		4,18		12,37		3,88		5,22		1,42
	p/p		2,32		2,35		1,36		0,93		0,94		1,36
G		0,85		0,64		0,71		0,91		0,64		0,38	

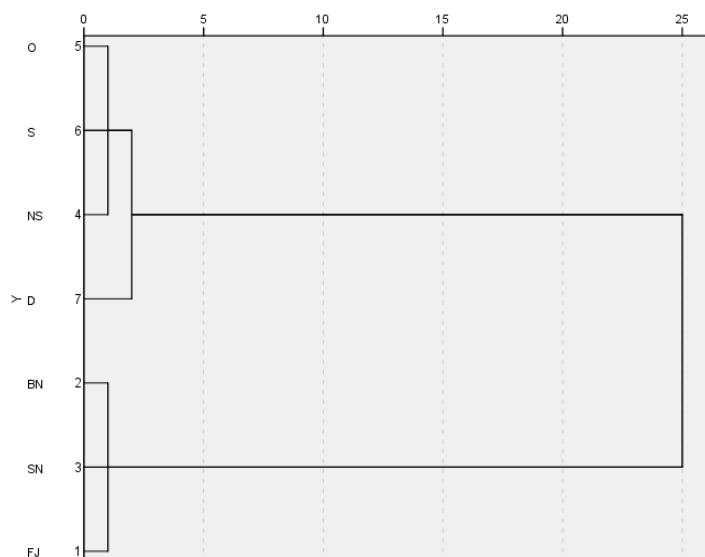
**Tabela 42.** Koeficijent mobilnosti (MR) i translokacioni faktor (TF) za mesto G

Biološki faktor	Cu	Zn	Pb	As	Cd	Ni
<b>MR</b>						
$C_{\text{grana}}/C_{\text{zemljište}}$	0,52	0,32	0,11	0,49	0,19	0,12
$C_{\text{list}}/C_{\text{zemljište}}$	0,66	0,25	0,09	0,72	0,20	0,23
$C_{\text{plod}}/C_{\text{zemljište}}$	0,24	0,04	0,04	0,66	0,15	0,05
<b>TF</b>						
$C_{\text{plod}}/C_{\text{koren}}$	0,61	0,50	0,16	0,54	0,30	0,32
$C_{\text{list}}/C_{\text{koren}}$	0,77	0,40	0,13	0,79	0,31	0,60
$C_{\text{plod}}/C_{\text{koren}}$	0,28	0,06	0,06	0,72	0,24	0,13

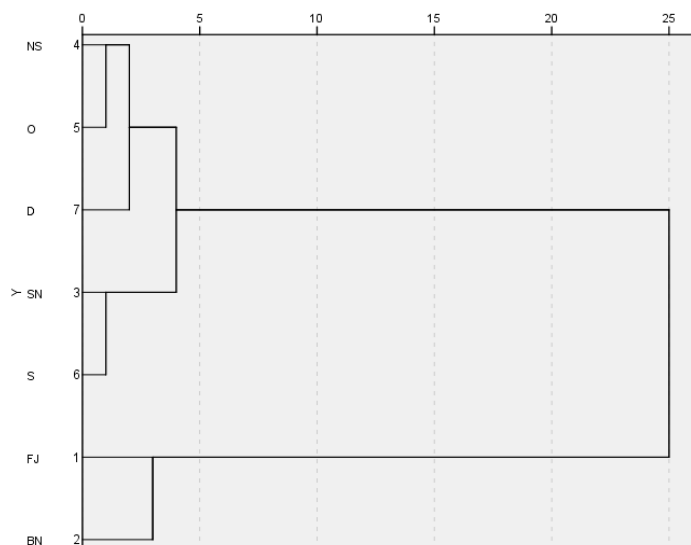
Konačno, u cilju celokupnog naglašavanje mogućnosti primene drveta jabuke u biomonitoringu, urađena je hijerarhijska klaster analiza. Tri različita hijerarhijska dendrograma su dobijena za identifikaciju postojećih sličnosti između zagađenih mesta (UI i R oblast), primenom Ward-ove metode korišćenjem kvadrata Euklidskog rastojanja kao merilo sličnosti (slike 19-21).



**Slika 19.** Hijerarhijski dendrogram zagađenih mesta zasnovan na sadržaju metala u zemljištu



**Slika 20.** Hijerarhijski dendrogram zagađenih mesta zasnovan na sadržaju metala u korenu jabuke



**Slika 21.** Hijerarhijski dendrogram zagađenih mesta zasnovan na sadržaju metala u nadzemnim organima jabuke

### 5.4.3. Diskusija

#### 5.4.3.1. Sadržaj teških metala u zemljištu

U uzorcima zemljišta (tabela 37) sa svih ispitivanih mesta u UI oblasti određene su visoke koncentracije teških metala. Zabeležene vrednosti su iznad MDK za date elemente ([Službeni Glasnik, RS br. 23/94](#)), osim u slučaju Zn i Ni čije su koncentracije ispod MDK na svim uzorkovanim mestima. Samo na kontrolnom mestu G su koncentracije svih elemenata ispod MDK i ove vrednosti su na nivou normalnih koncentracija u površinskom zemljištu. Koncentracija Cu u zemljištu dostiže najveću vrednost od  $2162 \text{ mg kg}^{-1}$  i na ispitivanim lokacijama koncentracija ovog metala najviše varira. Koncentracije Cu u zemljištu urbanih područja su nekoliko puta veće od gornje koncentracione granice fitotoksičnosti Cu u zemljištu. U slučaju Zn, sve određene koncentracije su ispod MDK, samo za mesta G i S je zabeležen sadržaj ovog metala ispod fitotoksičnog nivoa. Naravno, ne treba zanemariti činjenicu da je sadržaj Zn u zemljištima, koja se nalaze u blizini glavnih izvora zagađenja, neznatno ispod MDK. Iako povišen u odnosu na MDK, sadržaj As u urbanim sredinama je ispod fitotoksičnog nivoa. Ni je jedini metal čije su koncentracije na nivou normalnih vrednosti u površinskom zemljištu na svim ispitivanim mestima, i ispod fitotoksičnog nivoa. Sve

izmerene koncentracije Cd su iznad MDK (osim na kontrolnom mestu G) i iznad normalnih vrednosti u površinskom zemljištu. Pb je prisutno u koncentracijama iznad MDK na mestima u blizini izvora zagađenja. Mesto BN koje je udaljenije od izvora zagađenja u odnosu na mesto FJ je mesto sa najvećim koncentracijama Cu, Cd, As, Zn, dok mesto NS beleži najveće vrednosti Pb i Ni. Ovakvo stanje može biti posledica uticaja nekoliko faktora, kao što su pravac vetra, dodatni uticaj saobraćaja, geološko poreklo određenih elemenata (Alloway, 2013).

Rezultat Takijevog testa pokazuje statistički značajnu razliku između sadržaja metala na svim ispitanim mestima za Cu i As, i u većini slučajeva za Zn, Pb i Ni. U slučaju Cd sadržaji se statistički najmanje razlikuju između mesta uzorkovanja; čak se i tri ruralne oblasti (O, S i D) ne razlikuju značajno po svom sadržaju. Rezultati Pirsonove korelacione analize između sadržaja metala u površinskom zemljištu i udaljenosti od glavnog izvora zagađenja (tabela 39) pokazuju veoma značajne negativne vrednosti za sve metale, osim u slučaju Ni. Opadanje koncentracija metala sa udaljenjem od izvora zagađenja, ukazuje na to da je prisustvo metala u zemljištu (osim Ni) najverovatnije atmosferskog tj. antropogenog porekla (Kozlov i dr., 1995; Alagić i dr., 2013).

Pored toga, postoji izuzetno visoka pozitivna korelacija između sadržaja elemenata u zemljištima (tabela 40), osim u slučaju Ni. Sadržaj ovog metala je u slaboj korelaciji sa drugim metalima što takođe ukazuje na drugačije (tj. geološko) poreklo Ni u zemljištu (Al-Khashman i Shawabkeh, 2006).

#### **5.4.3.2. Sadržaj teških metala u organima drveta jabuke**

U slučaju biljnih uzoraka, najzastupljeniji metal, na većini mesta je Cu (tabela 38). Sadržaj Cu raste sledećim redosledom: plod < grana < list < koren, sa izuzetkom mesta NS, S i D, gde je najveći sadržaj Cu zabeležen u neopranoj listu. Sadržaji Cu u korenu na mestima FJ, BN, SN i O, i u grani na mestima FJ, BN i SN su iznad fitotoksičnih koncentracija, kao i sadržaj u listu sa svih ispitivanih mesta. Zn je sledeći element po zastupljenosti u organima drveta jabuke i njegove koncentracije su u opsegu normalnih vrednosti za biljna tkiva, osim nekih neznatno povećanih sadržaja u nekoliko biljnih

organa, na mestima FJ i D, koji se mogu smatrati fitotoksičnim. Sadržaji Pb na urbanim lokacijama najbližim izvoru zagađenja su iznad fitotoksičnih vrednosti za sve biljne organe, osim ploda. U ruralnoj oblasti ove vrednosti su povećane samo u listu na mestima S i D i u korenu u kontrolnoj oblasti G. Ovo je moguće jer su prisutni i drugi izvori Pb, kao što je saobraćaj (Duong i Lee, 2011; Simon i dr., 2014). Drugim rečima, rudarski i metalurški procesi nisu jedini izvor Pb na ispitivanom području. To potvrđuje i činjenica da se Pb ne distribuiše podjednako u svim organima drveta jabuke na ispitivanim mestima. Sadržaj Pb u plodu je ispod maksimalno dozvoljene količine u suvom voću ( $3 \text{ mg kg}^{-1}$ ) date u srpskom pravilniku (Službeni Glasnik, RS br. 5/92, 11/92, 32/02, 25/10 i 28/11). Sadržaj As u biljnim organima sa urbanih lokacija FJ, BN i SN je i do deset puta veći od normalnih vrednosti u biljnim tkivima. Sve određene koncentracije se mogu smatrati fitotoksičnim prema Kabata - Pendias i Pendias (2001). Zabrinjava podatak da je sadržaj As u neopranim i sušenim plodovima iznad maksimalno dozvoljene koncentracije definisane srpskim pravilnikom ( $1 \text{ mg kg}^{-1} \text{ sm}$ ) (Službeni Glasnik, RS br. 5/92, 11/92, 32/02, 25/10 i 28/11). Na većini lokacija, sadržaj As u biljnim organima pokorava se sledećem redosledu: plod < grana < koren < list. Najveće količine Cd nađene su u listu, na mestima FJ i BN, a najmanje u plodu. Koncentracije u plodu su ispod maksimalno dozvoljene vrednosti ( $0,3 \text{ mg kg}^{-1} \text{ sm}$ ) (Službeni Glasnik, RS br. 5/92, 11/92, 32/02, 25/10 i 28/11). Inače, sve određene koncentracije Cd su u opsegu normalnih za biljna tkiva i ispod fitotoksičnih koncentracija. Slična situacija je primećena i u slučaju Ni. Samo je maksimalno izmerena koncentracija Ni u korenu, u ruralnoj oblasti D, iznad normalnih i fitotoksičnih vrednosti za biljna tkiva (Alloway, 2013).

Rezultati Takijevog testa su pokazali statistički značajne razlike između sadržaja metala u listu na svim lokacijama, osim u slučaju Ni. Sadržaji Pb i Cd u korenu i grani se statistički značajno razlikuju na svim mestima uzorkovanja. Evidentno je da je plod deo biljke koji pokazuje najmanji broj statistički značajnih razlika između koncentracija svih metala. Isto tako, Ni je metal sa najmanjom razlikom između koncentracija u svim analiziranim organima drveta jabuke. Rezultati dobijeni ICP-OES analizom i dvofaktorskom ANOVA analizom praćenom Takijevim testom su pokazali da list jabuke ima odličnu sposobnost da prikažu distribuciju metala u životnoj sredini, kao i da mogu biti veoma korisni za identifikaciju razlika u sadržaju metala. Neke studije

potvrđuju ovakav stav (Simon i dr., 2011; Simon i dr., 2014). Očigledno, u tom smislu najmanji kapacitet za biomonitoring poseduje plod jabuke. S druge strane, dobijeni rezultati ukazuju na to da drvo jabuke ima prilično uspešne mehanizme u zaštiti svojih plodova od previsokih koncentracija teških metala samo je sadržaj As bio na povišenom nivou.

Rezultati Pirsonove koleracione analize između sadržaja metala u biljnim organima i udaljenosti od topionice bakra (tabela 39) su pokazali da postoji značajna negativna korelacija za Cu u svim slučajevima; za Zn u listu i plodu; za As i Pb u listu i grani, dok Cd i Ni generalno pokazuju slabe korelacije u svim uzorcima. Ovakve korelacije ukazuju na to da zagađenje teškim metalima zabeleženo u biljnim organima ne potiče uvek iz atmosfere (Alagić i dr., 2013). Korelacije između sadržaja ispitivanih elemenata u zemljišta i biljnim organima (tabela 39) imaju pozitivne vrednosti za Cu, Zn, Pb, As i Cd i to vrlo često na značajnom nivou, osim u slučajevima: Pb u korenu, As u plodu, Zn u korenu i grani i Cd u korenu i plodu (Alagić i dr., 2013). Opet, Ni ne prati pravilnost kao ostali elementi. Visoka pozitivna korelacija između sadržaja Cu u zemljištu i korenu je od posebnog značaja, jer pokazuje da usvajanje ovog esencijalnog metala korenom zavisi od količine u zemljištu. Ovo zapažanje je opravdano jer se određene koncentracije u korenu mogu smatrati stvarnom bioakumulacijom, budući da su uzorci korenja analizirani kao oprani. S druge strane, pri razmatranju korelacija vezanih za nadzemne organe ne treba zanemariti činjenicu da se radi o neopranih biljnim organima i da sadržaj metala u njima ne odražavaju stvarnu bioakumulaciju. Korelacije između sadržaja metala u različitim biljnim organima (tabela 39) pokazuju visoke vrednosti za Cu, Pb, As i Cd u skoro svim ispitivanim organima; nešto niže vrednosti za Zn i generalno slabe korelacije u slučaju Ni. Pirsonova korelaciona analiza između sadržaja metala u korenu i parametara zemljišta (tabela 39) pokazuje da pH zemljišta, OM i EC različito utiču na asimilaciju metala korenom. Na primer, usvajanje Cu značajno opada sa porastom OM i raste sa povećanjem vrednosti pH i EC. Sa povećanjem pH zemljišta, sadržaj Zn opada u korenu, ali sa povećanjem sadržaja OM u zemljištu sadržaj Zn raste. S obzirom na visoke pozitivne korelacije između OM i sadržaja Pb u korenu može se reći da OM ima dominantan uticaj, dok je uticaj EC i pH vrednosti neznatan. Sadržaj Ni u korenu je u visokoj negativnoj korelaciji sa pH vrednošću zemljišta i u dobroj pozitivnoj korelaciji sa OM zemljišta. Za razliku od prethodno navedenih elemenata,

sadržaji As i Cd u korenu pokazuju slabe korelacije sa svim izmerenim parametrima zemljišta. Između ispitivanih elemenata u biljnim organima dobijene su visoke pozitivne korelacije u svim slučajevima osim za Ni u grani, a u nekim slučajevima za Zn i Cd u korenu (tabela 40). Takođe, dobijeni rezultati su pokazali niske korelacije između parova kao što su Cu - Zn i Zn - Pb u korenu i Cu - Zn u grani. Ovo može da ukaže na to da je bilo nekih kompeticija između pomenutih elemenata u korenu drveta jabuke (Kabata-Pendias i Pendias, 2001; Bhargava i dr., 2012).

#### 5.4.3.3. Statistička analiza

Najveće vrednosti za MR i TF (tabela 42) su određene za Cu u slučaju grane i lista (MR 0,52 i 0,66; TF 0,61 i 0,77) i za As u slučaju grane, lista i ploda (MR 0,49, 0,72 i 0,66, TF 0,54, 0,79 i 0,72), ali ni jedna vrednost ne prelazi niti je blizu jedinice, što može da ukaže na to da jabuka i nije uspešna u translokaciji teških metala iz zemljišta ili korena do nadzemnih organa.

Usvajanje metala, kao i njihova akumulacija u korenu se razlikuju u zavisnosti od mesta uzorkovanja (tabela 41). BCF vrednosti za Cu i As na nezagađenom mestu G, ukazuju na to da koren ima prilično dobar potencijal za usvajanje ova dva elementa iz zemljišta. Međutim, ove vrednosti su mnogo niže za visoko kontaminirana mesta što znači da ova biljna vrsta može da aktivira neke odbrambene strategije u "neprijateljskom okruženju", ponašajući se kao ekskluder (Bhargava i dr., 2012; Lin i Aarts, 2012). BCF vrednosti za sve elemente su najniže na urbanom mestu NS iako je na ovoj lokaciji zabeležen visok nivo zagađenja. Takođe, na ovom mestu zemljište je najkiselije, najveći je sadržaj organske materije i najmanja vrednost provodljivosti, tako da je bilo očekivano da neki od ovih faktora potpomognu usvajanje teških metala korenom (Bhargava i dr., 2012). Međutim, izuzetno niske vrednosti BCF na ovom mestu ukazuju na izuzetno nisku asimilaciju što dodatno omogućava spekulacije da neki specifični mikroorganizmi u zemljištu pomažu biljci u ograničenom unosu metala (Vamerali i dr., 2010). Potvrda ove spekulacije može se naći u izračunatim faktorima obogaćenja elementima za ovo mesto (tabela 41). Naime, očigledno je da su vrednosti

$EF_{biljka}$  za mesto NS mnogo niže nego  $EF_{biljka}$  vrednosti za mesta: FJ, BN i SN iz iste UI oblasti, koju karakteriše enormno zagađenje.

Vrednosti  $EF_{biljka}$  za Cu su najveće među svim elementima i mnogo veće od 2 (osim nekih plodova), što ukazuje na visok nivo zagađenja u ispitivanim biljnim organima sa različitim lokacija u Borskoj opštini. Najveće vrednosti  $EF_{biljka}$  za Zn su određene uglavnom za list. Jedna od najudaljenijih lokacija, lokacija D, ima neočekivano velike vrednosti  $EF_{biljka}$  za Zn što može biti posledica uticaja vetrova, koji šire dimne (otpadne) gasove iz industrijskih postrojenja RTB Bor. Najveće obogaćenje Pb je u grani i listu sa UI lokacija FJ i BN. Neke velike vrednosti za Pb u listu su izračunate za mesta S i D, i ovo sporedno zagađenje se može pripisati saobraćaju.  $EF_{biljka}$  vrednosti za As su često visoke, i prate sledeći redosled za sva ispitivana mesta: plod < koren < grana < list. Vrednosti faktora obogaćenja As za list su veće od 2 na svim lokacijama. Na osnovu izračunatih  $EF_{biljka}$  vrednosti za Cd, može se zaključiti da se najveća depozicija Cd odigrala na listu naročito na urbanim mestima FJ i BN. Ne treba zanemariti činjenicu da su značajne vrednosti  $EF_{biljka}$  za list izračunate i u slučaju ruralnih mesta. Ni pokazuje specifično ponašanje i samo u nekoliko slučajeva vrednosti  $EF_{biljka}$  su veće od 2. Generalno, vrednosti ovih koeficijenata ukazuju na to da Ni ne doprinosi zagađenosti ispitivanih oblasti. Neki slični rezultati dobijeni su određivanjem sadržaja Ni u korenu i listu lipe i breze sa istog ispitivanog područja (Alagić i dr. 2014).

U zavisnosti od izabranog materijala, hijerarhijski dendrogrami dobijeni hijerarhijskom klaster analizom pokazuju različito grupisanje lokacija (slike 19-21). Hijerarhijski dendrogrami zagađenih mesta zasnovani na sadržaju metala u uzorcima zemljišta (slika 19) pokazuju grupisanje lokacija u dva glavna klastera. Prvi klaster je formiran od lokacija (potlastera) koje se nalaze u UI oblasti (FJ, BN i NS), dok je drugi formiran od lokacija (potlastera) iz R oblasti (S, O i D) i lokacije SN iz UI oblasti. Postojanje visokih zgrada koje okružuju i štite mesto uzorkovanja SN, mogu biti razlog smanjenog sadržaja metala u poređenju sa drugim mestima u UI oblasti zbog čega dendrogram klasifikuje ovo mesto u istu grupu u kojoj su grupisana tri ruralna mesta. Razlika između ova dva glavna klastera, u smislu izmerenog intervala, je značajna, što ukazuje na to da je nivo zagađenosti zemljišta znatno veći na mestima FJ, BN i NS.

Dendrogram zasnovan na sadržaju metala u korenu drveta jabuke (slika 20) predstavlja odličnu ilustraciju da sadržaj metala u korenu, iako zavistan od



koncentracija metala u zemljištu, ne može da prikaže pravo stanje zagađenosti zemljišta, i iz tog razloga se ne može iskoristiti kao sigurno sredstvo u monitoringu zagađenosti zemljišta. Očigledno je da se grupisanje zagađenih mesta u ovom dendrograma razlikuje od dendrograma zasnovanog na sadržaju metala u zemljištu: prvi glavni klaster se sastoji od mesta FJ, SN i BN, dok drugi glavni klaster obuhvata sva ruralna mesta i mesto NS iz UI oblasti. Ovo može biti posledica brojnih faktora (pH, OM, EC) koji negativno utiču na apsorpciju metala korenom, što se moglo videti i na osnovu rezultata Pirsonovih korelacija. Takođe, uticaj nepoznatih mikroorganizma u zemljištu na mestu NS se ne mogu isključiti (Alagić i dr., 2015).

Drugačije matrice i grupisanje klastera su dobijeni u hijerarhijskim dendrogramima zasnovanim na ispitivanju nadzemnih organa drveta jabuke (slika 21). Naime, grana, list i plod su podelili ispitivana mesta u dva glavna klastera: prvi se sastoji od mesta FJ i BN iz UI oblasti, dok mesta NS i SN iz iste oblasti i sva mesta iz R oblasti čine drugi glavni klaster sa sledećim potklasterima: S-SN i D/O-NS. Dobijena grupisanja mogu da ukažu na pogodnost nadzemnih organa da budu odraz sezonskih promena. Naime, poznato je da na veoma zagađenim područjima, i jednostavna atmosferska depozicija može predstavljati značajan izvor metala u nadzemnim organima biljaka, koji se zbog toga često koriste za različita ispitivanja u biomonitoringu (kao oprani ili neoprani). Vrlo je verovatno da su dominantni pravci vetrova tokom 2012. godine značajno uticali na grupisanje zagađenih lokacija (Unterbrunner i dr., 2007; Alagić i dr., 2013).

Očigledno je da su razlike između dobijenih dendrograma posledica uticaja brojnih faktora koji se mogu negativno odraziti na sadržaj metala u biljnim organima i zemljištu. Podaci dobijeni na osnovu analize zemljišta predstavljaju vremenski integrisane informacije, a ne evidenciju o trenutnom stanju zagađenosti jer metali mogu da ostanu u zemljištu dugo godina. Trenutno stanje zagađenja životne sredine se najbolje odražava preko nadzemnih organa drveta jabuke, pogotovo preko lista što se može videti na osnovu rezultata  $EF_{\text{biljka}}$ , Pirsonove korelacione analize, dvofaktorske ANOVA analize i Takijevog testa. Generalno, može se zaključiti da su, kombinovanjem rezultata dobijenih na osnovu svih metoda primenjenih u ovom radu (ICP-OES, statistička analiza, izračunati biološki i faktori obogaćenja), jasno prikazane sve mogućnosti drveta jabuke koje bi bile korisne za primenu u biomonitoringu ili fitoremedijaciji.

#### 5.4.4. Zaključak

Rezultati dobijeni na osnovu hemijskih i statističkih analiza, kao i izračunate vrednosti  $EF_{biljka}$ , potvrđuju da svi organi drveta jabuke mogu biti od koristi za relevantni biomonitoring. Međutim, najsigurniji podaci se čuvaju u listovima koji u značajnoj meri odražavaju nivo, kao i karakter atmosferskog zagađenja. List jabuke je uspešno pokazao da je sadržaj metala (Zn, Pb, As, Cd i Cu) u ovom organu jabuke uzrokovan velikim zagađenjem vazduha koje potiče iz topionice bakra, dok je sadržaj Ni pretežno geološkog porekla. Ipak, treba napomenuti da su listovi usvojili čak i tu neznatnu količinu Ni koja potiče iz atmosfere. Takođe, rezultati dobijeni Pirsonovom korelacionom analizom nadzemnih organa ukazuju na to da obogaćenje Pb, Cd i As može poticati i iz nekih drugih izvora, a ne samo iz topionice bakra. Saobraćaj, sagorevanje fosilnih goriva, i u manjem obimu, i neke poljoprivredne aktivnosti, koje su više ili manje prisutne na ispitivanom području, a koja nisu tako očigledna na osnovu analize zemljišta, mogu biti izvor Pb, Cd i As. Podaci dobijeni analizom korena su bili pod uticajem mnogih faktora, kao što su: uzorkovanje u određenim uslovima životne sredine, različiti uticaji pH zemljišta, OM i EC na usvajanje metala, kao i moguće interakcije sa specifičnim mikroorganizmima u zemljištu na mestu NS, te je njihovo tumačenje previše komplikovano i ne može se preporučiti kao jednostavan i siguran način za potrebe monitoringa. I pored toga, rezultati dobijeni na osnovu analize biljnih organa drveta jabuke potvrđuju da je kvalitet životne sredine Bora i okoline na veoma niskom nivou. Konzumiranje voća proizvedenog u uslovima teškog zagađenja može se smatrati rizičnim zbog sadržaja As koji je bio iznad maksimalno dozvoljene količine prema srpskim regulativama za suvo voće.

Najzastupljeniji element u svim uzorcima zemljišta i biljnim organima je Cu, osim u nekoliko slučajeva, gde je sadržaj Zn najveći. Najmanji sadržaj metala je određen u uzorcima ploda, što znači da glatka površina ploda nije toliko osetljiva na atmosfersku depoziciju. Ovo takođe ukazuje na to da ispitivane biljne vrste poseduju neke efikasne načine da zaštite svoje plodove od visokih koncentracija teških metala koji dolaze takođe i iz zemljišta, preko korena. Istovremeno, evidentno je da ova biljna vrsta može da toleriše velike koncentracije teških metala u svom tkivu (ponekad na fitotoksičnom nivou), naročito korenu, uprkos činjenici da su biljke imale niska usvajanja iz

zagađenog zemljišta, što se može videti na osnovu niskih vrednosti BCF-a za sva zagađena mesta. Ovo ukazuje na to da ispitivana biljna vrsta poseduje neke veoma efikasne mehanizme za detoksikaciju i toleranciju teških metala, uključujući i različite taktike ograničenog usvajanja metala iz zemljišta, kao i zadržavanja nekih asimilovanih metala u korenu jabuke. Prema tome, jabuka se može preporučiti za potrebe fitostabilizacije. Zaista, sva stabla jabuka, koja rastu na veoma zagađenom zemljištu (na fitotoksičnom nivou za Cu), su imala samo beznačajne vidljive simptome toksičnosti metalima. Nekoliko mrtvih grana i manji broj hlorotičnih listova, pronađenih tokom uzorkovanja, ovu biljnu vrstu dodatno preporučuje za biomonitoring i bioremedijaciju.

### 5.4.5. Literatura:

- Alagić, S.Č., Šerbula, S.S., Tošić, S.B., Pavlović, A.N., Petrović, J. V., Bioaccumulation of arsenic and cadmium in birch and lime from the Bor region., *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 65 (2013) 671–82.
- Alagić, S. Č., Tošić S. B., Pavlović A. N., Nickel content in deciduous trees near copper mining and smelting complex Bor (East Serbia). *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 9 (2014) 191-199.
- Alagić S.Č., Tošić S.B., Dimitrijević M.D., Antonijević M.M., Nujkić M.M., Assessment of the quality of polluted areas based on the content of heavy metals in different organs of the grapevine (*Vitis vinifera*) cv. Tamjanika, *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (2015) 7155–7175.
- Al-Khashman, O. A., Shawabkeh R. A., Metals distribution in soils around the cement factory in southern Jordan. *Environmental Pollution*, 140 (2006) 387-394.
- Alloway, B., 2013. Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability, Third edition, *Environmental Pollution vol 22*, Springer Science+Business Media.
- Aoyama, M., Tanaka R., Effects of Heavy Metal Pollution of Apple Orchard Surface Soils Associated with Past Use of Metal-Based Pesticides on Soil Microbial Biomass and Microbial Communities. *Journal of Environmental Protection*, 4 (2013) 27-36.
- Bednarek, W., Tkaczyk P., Dresler S, Contents of heavy metals as a criterion for apple quality assessment and soil properties. *Polish Journal of Soil Science XL(1)* (2007) 47-56.
- Bhargava F, Carmona F, Bhargava M, Srivastava S, Approaches for enhanced phytoextraction of heavy metals, Review. *Journal of Environmental Management*, 105 (2012) 103-120.
- Duong, T. I. T., Lee B. K., Determining contamination level of heavy metals in road dust from busy traffic areas with different characteristics. *Journal of Environmental Management*, 92 (2011) 554-562.
- Gallego SM, Pena LB, Barcia RA, Azpilicueta CE, Iannone MF, Rosales EP, Zawoznik MS, Groppa MD, Benavides MP, Unravelling cadmium toxicity and tolerance in plants: Insight into regulatory mechanisms. *Environmental and Experimental Botany*, 83 (2012) 33-46.
- Kabata-Pendias A, Pendias H, (2001) Trace elements in soils and plants. CRC Press LLC, Boca Raton.
- Kozlov, M. V., Haukioja E., Bakhtiarov A. V., Stroganov D. N.. Heavy metals in birch leaves around a nickel-copper smelter at Monchegorsk, Northwestern Russia. *Environmental Pollution* 90 (1995) 291-299.
- Lin YF., Aarts M.GM., The molecular mechanism of zinc and cadmium stress response in plants *Cell. Mol. Life Sci.*, 69 (2012) 3187–3206.

- Maric M, Antonijevic M, Alagic S The investigation of the possibility for using some wild and cultivated plants as hyperaccumulators of heavy metals from contaminated soil. *Environ Sci Pollut Res*, 20 (2013) 1181–1188.
- Miller, J. N., Miller J. C. (2005) *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. London: Pearson Education Limited.
- Mingorance MD, Valdés B, Oliva SR, Strategies of heavy metal uptake by plants growing under industrial emissions. *Environment International*, 33 (2007) 514–520.
- Nagajyoti PC, Lee KD, Sreekanth TVM, Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environ Chem Lett*, 8 (2010) 199–216.
- Park, B. J., Cho J. Y., Assessment of Copper and Zinc in Soils and Fruit with the Age of an Apple Orchard. *Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry*, 54 (2011) 910-914.
- Simon, E., Braun M., Vidic A., Bogyo D., Fabian I., Tothmeresz B., Air pollution assessment based on elemental concentration of leaves tissue and foliage dust along an urbanization gradient in Vienna. *Environmental Pollution*, 159 (2011) 1229-1233.
- Simon, E., Baranyai E., Braun M., Cserhati C., Fabian I., Tothmeresz B., Elemental concentrations in deposited dust on leaves along an urbanization gradient. *Science of the Total Environment*, 490 (2014) 514-520.
- Službeni glasnik Republike Srbije br. 23/94, 11/92 and 32/2002, Pravilniku o dozvoljenim količinama opasnih i štetnih materija u zemljištu i vodi za navodnjavanje i metodama njihovog ispitivanja.
- Službeni glasnik Republike Srbije br. 5/92, 11/92, 32/2002, 25/2010, and 28/2011, Regulations about maximum levels of pesticides, metals, metalloids and other toxic substances, chemotherapeutics, anabolics and other substances that can be found in food (1992, 2002, 2010, 2011).
- Unterbrunner R., Puschenreiter M., Sommer P., Wieshammer G., Tlustoš P., Zupan M., Wenzel W.W., Heavy metal accumulation in trees growing on contaminated sites in Central Europe *Environmental Pollution*, 148 (2007) 107-114.
- Vamerali T, Bandiera M, Mosca G, Field crops for phytoremediation of metal-contaminated land. A review. *Environ Chem Lett*, 8 (2010) 1-17.

## 6. ZAKLJUČAK

U okviru ove doktorske disertacije ispitivana je mogućnost korišćenja voćnih vrsta kao biomonitora teških metala u oblastima zagađenim rudarsko-metalurškim aktivnostima.

Sadržaj teških metala (Cu, Zn, Pb, As, Cd i Ni) određivan je u uzorcima površinskog sloja zemljišta i voćnih vrsta (divlja kupina - *Rubus fruticosus L.*, vinova loza - *Vitis vinifera L.* varijetet Tamjanika, vinogradarska breskva - *Prunus persica L.* Batech i jabuka - *Malus spp.*). Uzorci su prikupljeni sa osam lokacija različito udaljenih od RTB Bor, u urbano-industrijskoj i ruralnoj oblasti opštine Bor.

Analiza sadržaja metala u zemljištu i biljnim organima (koren, stablo/grana, list, plod) potvrdila je činjenicu da je opština Bor jedna od najzagađenijih u ovom delu Evrope, a posebno sam grad budući da je najviše zagađena urbano-industrijska oblast odnosno lokacije: flotacijsko jalovište (FJ), “Bolničko” naselje (BN), “Slatinsko” naselje (SN) i naselje “Sunce” (NS). Na ovim lokacijama sadržaj metala, kako u zemljištu tako i u biljkama, u velikom broju slučajeva bio je iznad normalnih i dozvoljenih nivoa, pa čak i fitotoksičnih nivoa.

Zemljište je najviše zagađeno Cu, ali su i drugi ispitivani metali prisutni u visokim koncentracijama. U svim biljnim uzorcima najzastupljeniji metal je Cu, često sa izrazito visokim koncentracijama. Pored Cu često su bile zabeležene i visoke koncentracije Pb, As i Cd. Najveći sadržaj teških metala je u opranom korenju i neoprano lišću, a najmanji u neoprano plodovima ispitivanih voćnih vrsta, izuzev plodova kupine. Bobičasti plodovi kupina i plodovi breskvi sa dlačicama su više kontaminirani od glatkih plodova jabuke, a posebno grožđa, što ukazuje da treba biti oprezan pri njihovoj konzumaciji jer se u ruralnim oblastima voće koje nije tretirano pesticidima često ne pere.

Generalno, najveće zagađenje teškim metalima (kako zemljišta, tako i biljaka) detektovano je na lokacijama najbližim topionici, kao i na pravcu dominantnih vetrova. Izračunavanjem brojnih bioloških faktora i faktora obogaćenja i korišćenjem statističkih metoda analize (Pirsonova korelaciona analiza, hijerarhijska klaster analiza, analiza glavnih komponenata i dvofaktorska ANOVA), potvrđeno je antropogeno zagađenje ispitivanim metalima koji se prvenstveno iz topionice bakra emituju u atmosferu, a

odatle putem suve i mokre depozicije dospevaju u zemljište i biljke. Od ispitivanih metala samo je za Ni utvrđeno da je njegovo poreklo geohemijsko, kao i da je doprinos atmosferske depozicije neznatan.

Korišćenje korenja navedenih voćnih vrsta u biomonitoringu zagađenja zemljišta teškim metalima je moguće u izvesnoj meri, ali budući da koncentracije metala u korenju zavise od mnogobrojnih faktora (uslovi pri uzorkovanju, pH zemljišta, sadržaj organske materije, elektroprovodljivost) to je mogućnost izvođenja pogrešnih zaključaka velika.

Statistička analiza i faktori obogaćenja ukazali su da se neoprani list sve četiri voćne vrste pokazalo kao najbolji indikator atmosferskog zagađenja u odnosu na sve ostale biljne organe odnosno da najbolje reflektuje postojeće zagađenje, što je značajno za biomonitoring teških metala u oblastima bez zimzelenog drveća.

Sve četiri voćne vrste uspešno rastu i razvijaju se i na jako kontaminiranom zemljištu bez značajnijih vidljivih simptoma toksikacije metalima što ukazuje na dobru toleranciju u odnosu na teške metale i ujedno ih preporučuje za biomonitoring i fitoremedijaciju.

## 7. Biografija

Maja Nujkić (devojačko Ljubić) je rođena 01.05.1978. godine u Boru gde je završila osnovnu i srednju školu. Studije hemijske tehnologije na Tehničkom fakultetu u Boru je upisala 2002. godine, a završila 2008. godine na smeru Inženjerstvo za zaštitu životne sredine sa prosečnom ocenom 8,42 i ocenom 10 na diplomskom radu. Iste godine upisala je i diplomatske akademske studije na studijskom programu Tehnološko inženjerstvo na matičnom fakultetu. Diplomatske akademske studije je završila 19.07.2010. godine sa ocenom 10 na diplomskom i prosečnom ocenom 9,33 u toku studija, čime je stekla akademski naziv diplomirani inženjer tehnološkog inženjerstva–master.

Kandidatkinja Maja Nujkić je upisala doktorske akademske studije 2010. godine na studijskom programu Tehnološko inženjerstvo, gde je položila sve ispite sa prosečnom ocenom 9,66. Tokom master i doktorskih studija učestvovala je na više domaćih i međunarodnih konferencija, koje se bave aktuelnim problemima iz oblasti biomonitoringa i zaštite životne sredine. Autor je ili koautor više radova saopštenih na nacionalnim i međunarodnim konferencijama i autor ili koautor nekoliko radova štampanih u časopisima sa SCI liste.

Od oktobra 2008. godine Maja Nujkić radi na Tehničkom fakultetu u Boru kao saradnik u nastavi, a od 2010. godine u zvanju asistenta na studijskom programu Tehnološko inženjerstvo. U okviru nastavne aktivnosti trenutno je angažovana na osnovnim akademskim studijama na sledećim predmetima: Fizička hemija, Osnovi instrumentalnih metoda i Zaštita životne sredine. Na osnovu anonimno sprovedene ankete u cilju ocenjivanja rada nastavnika i saradnika dobila je prosečnu ocenu 4,63.



## 8. Spisak naučnih radova proisteklih iz doktorske disertacije

✓ **Publikovani radovi u vrhunskom međunarodnom časopisu kategorije (M21):**

Alagić S. Č., Tošić S. B., Dimitrijević M. D., Antonijević M. M., **Nujkić M. M.**: *Assessment of the quality of polluted areas based on the content of heavy metals in different organs of the grapevine (Vitis vinifera) cv. Tamjanika*, Environmental Science and Pollution Research, 22 (2015) 7155–7175. (IF (2014)=2,828 (Environmental Sciences 54/223)) ISSN 0944-1344

<http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11356-014-3933-1#/page-1>

Tošić S., Alagić S., Dimitrijević M., Pavlović A., **Nujkić M.**: *Plant parts of the apple tree (Malus spp.) as possible indicators of heavy metal pollution*, Ambio: a journal of the human environment, (2015), DOI 10.1007/s13280-015-0742-9. (IF (2014) = 2,641 (Engineering, Environmental (13/47), Environmental Sciences 64/223))

<http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs13280-015-0742-9#/page->

✓ **Publikovani radovi u istaknutom međunarodnom časopisu kategorije (M22):**

Dimitrijević M. D., **Nujkić M. M.**, Alagić S. Č., Milić S., Tošić S. B.: *Heavy metal contamination of topsoil and parts of peach-tree growing at different distances from a smelting complex*, International Journal of Environmental Science and Technology, 13 (2016) 615-630. (IF (2014)=2,190 (Environmental Sciences 86/223))

<http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs13762-015-0905-z>

**Nujkić M.**, Dimitrijević M., Alagić S., Tošić S., Petrović J.: *Impact of metallurgical activities on the content of trace elements in the spatial soil and plant parts of Rubus fruticosus L.*, Environmental Science: Processes & Impacts, 2016, **18**, 350-360, 768 – 768, (IF (2014)=2,171 (Environmental Sciences 87/223))

✓ **Publikovani radovi u časopisu međunarodnog značaja verifikovanog posebnom odlukom (M24):**

Alagić S. Č., **Nujkić M. M.**, Dimitrijević M. D., *Strategije biljaka u borbi protiv fitotoksičnih koncentracija metala kao ključni preduslov uspešne fitoremedijacije: Ekskluderi i hiperakumulatori, deo II*, Zaštita materijala, 4 (2014) 435-440. (IF (2014) = 0.815 (ISSN 0351-9465))

[http://idk.org.rs/wp-content/uploads/2015/04/z-m\\_broj\\_4\\_13.pdf](http://idk.org.rs/wp-content/uploads/2015/04/z-m_broj_4_13.pdf)

Alagić S. Č., Dimitrijević M. D., Tošić S. B., Milić S., **Nujkić M. M.**: *Sadržaj gvožđa u plodovima jabuka i kupina koje prirodno rastu u neposrednoj blizini topionice bakra u Boru*, Ecologica, 22 (2015) 503-507. (ISSN 0354-3285).

<http://www.ecologica.org.rs/wp-content/uploads/2015/10/ECOLOGICA-79-SADRZAJ.pdf>

✓ **Publikovani radovi u zbornicima međunarodnih naučnih skupova u okviru kategorije (M30):**

Dimitrijević M., Alagić S., Tošić S., **Nujkić M.**, *Heavy metal distribution in the topsoil from different locations near copper smelter in Bor (East Serbia)*, 46<sup>th</sup> International October Conference on Mining and Metallurgy, Eds. N. Štrbac, D. Živković and S. Nestorović, Bor Lake, Serbia, October 01-04, 2014, p. 273-276. (ISBN: 978-86-6305-012-9)

Dimitrijević M., Alagić S., **Nujkić M.**, Milić S., *Impact of metallurgical activities on the content of heavy metals in spatial soil and plant parts of peach growing near Bor lake*, 46<sup>th</sup> International October Conference on Mining and Metallurgy, Eds. N. Štrbac, D. Živković and S. Nestorović, Bor Lake, Serbia, October 01-04, 2014, p. 277-280. (ISBN: 978-86-6305-012-9)

Alagić S. Č., Dimitrijević M. D., Tošić S. B., Milić S., **Nujkić M. M.**: *Iron content in fruits of the apple and blackberry which naturally grow in the close proximity of the copper smelter in Bor*. International Scientific Conference on the environment and adaptation of industry to climate change, Belgrade, Book of Abstracts, 22-24.4.2015., p.185, ISBN: 978-86-8689061-07-9

<http://www.ecologica.org.rs/wp-content/uploads/2015/04/PROGRAM-RADA-2015.pdf>

✓ **Publikovani radovi u časopisima nacionalnog značaja (M50):**

Alagić S. Č., Tošić S. B., Dimitrijević M. D., **Nujkić M. M.**,: *Iron Content in the Fruits of the Grapevines and Peach Trees Growing Near the Mining and Smelting Complex Bor, East Serbia*, Facta Universitatis, Series: Physics, Chemistry and Technology, 13 (2015) 99-107. ISSN: 0354-4656

<http://casopisi.junis.ni.ac.rs/index.php/FUPhysChemTech/article/view/733>



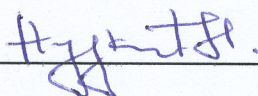
Прилог 1.

**Изјава о ауторству**Потписана Маја Нужићброј индекса 1/10**Изјављујем**

да је докторска дисертација под насловом

**Биомониторинг тешких метала у областима загађеним рударско-металуршким активностима коришћењем воћних врста: дивља купина, винова лоза, виноградарска бресква и јабука**

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

**Потпис докторанда**У Београду, 30.08.2016.

---



## Прилог 2.

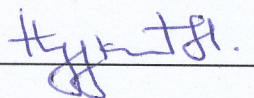
**Изјава о истоветности штампане и електронске  
верзије докторског рада**Име и презиме аутора Маја НужићБрој индекса 01/10Студијски програм Технолошко инжењерствоНаслов рада Биомониторинг тешких метала у областима загађеним  
рударско-металуршким активностима коришћењем воћних врста:  
дивља купина, винова лоза, виноградарска бресква и јабукаМентор проф др Миле ДимитријевићПотписана Маја Нужић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања 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 докторанда

У Београду, 30.08.2019.



## Прилог 3.

**Изјава о коришћењу**

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

**Биомониторинг тешких метала у областима загађеним рударско-металуршким активностима коришћењем воћних врста: дивља купина, винова лоза, виноградарска бресква и јабука**

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство

**2. Ауторство - некомерцијално**

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

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

Потпис докторанда

У Београду, 30.08.2016.

Нужић



1. Ауторство - Дозвољавање 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. Дозвољавање 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 прераде. Дозвољавање 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. Дозвољавање 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 прераде. Дозвољавање 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. Дозвољавање 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.