

UNIVERZITET U BEOGRADU

BIOLOŠKI FAKULTET

Nenad M. Zarić

**Medonosna pčela (*Apis mellifera*) kao
bioindikator zagađenja toksičnim
metalima na teritoriji Srbije**

doktorska disertacija

Beograd, 2017

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF BIOLOGY

Nenad M. Zarić

**Honeybees (*Apis mellifera*) as
bioindicators of toxic metal pollution in
Serbia**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2017

MENTORI:

Dr Ljubiša Stanisavljević, vanredni profesor,
Univerzitet u Beogradu – Biološki fakultet

Dr Ivan Gržetić, redovni profesor,
Univerzitet u Beogradu – Hemijski fakultet

ČLANOVI KOMISIJE ZA PREGLED OCENU I ODBRANU:

Dr Ljubiša Stanisavljević, vanredni profesor,
Univerzitet u Beogradu – Biološki fakultet

Dr Ivan Gržetić, redovni profesor,
Univerzitet u Beogradu – Hemijski fakultet

Dr Jasmina Krpo-Ćetković, vanredni profesor,
Univerzitet u Beogradu – Biološki fakultet

Dr Branimir Jovančičević, redovni profesor,
Univerzitet u Beogradu – Hemijski fakultet

Datum odbrane: _____

Zahvalnica

Ova disertacija je plod saradnje Biološkog i Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu. Hemijske analize su urađene u laboratorijama Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

Veliku zahvalnost dugujem svojim mentorima profesoru dr Ljubiši Stanisavljeviću, vanrednom profesoru Biološkog fakulteta Univerziteta u Beogradu i profesoru dr Ivanu Gržetiću, redovnom profesoru Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu koji su mi pomogli na početku naučne karijere i doprineli da zavolim ovaj poziv.

Posebnu zahvalnost dugujem i ostalim članovima komisije, profesoru dr Branimiru Jovančićeviću, redovnom profesoru Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, koji mi je pružio šansu da radom na projektu čiji je on rukovodilac ovu tezu dovedem do kraja, i profesorki dr Jasmini Krpo-Ćetković koja je savetima i sugestijama značajno doprinela kvalitetu ove disertacije.

Do ove teze ne bi bilo moguće doći da nije bilo ljudi koji su mi pomogli pri prikupljanju uzoraka. Zahvaljujem se porodicama Stokić i Peljto koje su mi obezbedile uzorke iz Kostolačkog regiona. Takođe se zahvaljujem i profesorima sa Poljoprivrednog i Veterinarskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, prevashodno profesoru dr Nebojši Nediću i profesorki dr Jevrosimi Stevanović, jer su mi omogućili uzimanje uzoraka iz pčelinjaka sa ova dva Fakulteta.

Zahvalnost dugujem i kolegi dr Konstantinu Ilijeviću sa kojim sam naučio osnove rada u laboratoriji i bez čije pomoći ne bi bilo moguće uraditi eksperimentalni deo ove disertacije.

Medonosna pčela (*Apis mellifera*) kao bioindikator zagađenja toksičnim metalima na teritoriji Srbije

Rezime

Povećanje broja stanovnika na Zemlji neminovno dovodi i do povećanja antropogenog zagađenja. Metali se smatraju jednim od najopasnijih zagađivača današnjice, posebno zbog toga što mnogi od njih ne podležu biodegradaciji. Uzimajući ovo u obzir, neophodno je pronaći metode za njihovo praćenje u životnoj sredini koje su jeftinije, pokrivaju veća područja i daju brže rezultate. Jedna od alternativa klasičnim tehnikama merenja jeste upotreba bioindikatorskih organizama.

U ovom radu korišćena je medonosna pčela (*Apis mellifera* L.) kao bioindikator zagađenja toksičnim metalima na teritoriji Srbije. U telima medonosnih pčela sakupljenih iz pčelinjaka u Beogradu, Kostolcu i Mesiću tokom dva meseca (jul i septembar) 2014. godine analizirani su Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Na, Ni, Pb, Sr i Zn. U telima pčela uzorkovanih u Pančevu i Vršcu tokom septembra 2013. godine, jula i septembra 2014. i jula i septembra 2015. godine analizirani su Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Sr i Zn. Pčele su uzorkovane u ovom periodu jer je njihova aktivnost usko vezana za vremenske prilike, a ova dva meseca predstavljaju vrhunac te aktivnosti. Isti metali su analizirani i u uzorcima zemljišta uzetih u blizini pčelinjaka u Pančevu i Vršcu. Za određivanje koncentracije ovih metala korišćena je optička emisiona spektrometrija sa induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES).

Dvosmerna ANOVA je pokazala da postoje statistički značajne razlike između koncentracija pojedinih metala u Beogradu, Kostolcu i Mesiću. Značajne razlike između bar dve lokacije ustanovljene su za Al, Ba, Cr, Cu, Fe, Li i Ni. Korišćenjem analize glavnih komponenti (PCA), klusterske analize (CA) i ANOVA-e, ustanovljeno je da povećane koncentracije Al, Fe i Cr u okolini Kostolca potiču iz termoelektrana „Kostolac A i B“ i

pripadajućeg pepelišta. Visoke koncentracije Cu na teritoriji Beograda pripisane su saobraćaju i upotrebi kočnica koje sadrže Cu. Visoke koncentracije Ni u Mesiću potiču od upotrebe organskog i veštačkog đubriva, dok više koncentracije Ba i Cu na istoj lokaciji potiču od sredstava za prskanje voća i vinograda koji se nalazi u neposrednoj blizini Mesića.

Poređenjem koncentracija metala između Vršca i Pančeva, došlo se do zaključka da su koncentracije Al, Ba i Sr statistički značajno više u Vršcu. Pomoću PCA, CA i korelacija između metala u zemljištu i onih između metala u pčelama, došlo se do zaključka da Co, Cd, Na, Fe, Mn i Zn detektovani na teritoriji Vršca i Pančeva potiču iz antropogenih izvora, prevashodno od „Hesteel Serbia Iron & Steel“ (nekadašnje „Železare Smederevo“), termoelektrane „Kostolac A i B“, saobraćaja, kao i intenzivne poljoprivrede. Ca, Al, Mg i Cr sa istih lokacija imaju prirodno poreklo, dok neki elementi (Cu, Ba, Sr, Ni) potiču kako iz antropogenih tako i iz prirodnih izvora.

Tokom 2014. godine analizirani su metali u pčelama sa svih pet lokacija: Beograd, Pančevo, Kostolac, Vršac i Mesić. Upotrebom ANOVA-e, PCA i CA ustanovljeno je da su koncentracije Ba i Cd više u Mesiću u poređenju sa drugim lokacijama, što se može generalno pripisati intenzivnoj poljoprivredi u tom kraju. Više koncentracije Fe i Cr u Kostolcu potiču od termoelektrane „Kostolac A i B“, dok su značajno više koncentracije Cu u Beogradu posledica intenzivnog saobraćaja.

Sezonske varijacije u koncentracijama metala uočene su za Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Mg i Sr. U većini slučajeva primećeno je da su koncentracije ovih metala više u julu nego u septembru, što je posledica životnog ciklusa pčela. Izuzetak je primećen u Pančevu tokom 2014. godine, kada su koncentracije Cd, Co, Cu, Fe i Sr bile više u septembru u odnosu na jul.

U Pančevu se može videti trend u redukciji koncentracije metala tokom godina. Al, Ba, Cr, Ni, Sr i Zn su pokazali značajne razlike između godina uzorkovanja, sa najvišim koncentracijama tokom 2013. godine, a najnižim tokom 2015. godine, što pokazuje da se stanje životne sredine, barem kada je reč o zagađenju metalima, poboljšava. U Vršcu ovo

nije slučaj. Al, Cu, Ni i Sr su imali značajno niže koncentracije tokom 2014. godine u poređenju sa 2013. i 2015. godinom, što može biti posledica obilnih kiša i poplava tokom 2014. godine.

Ključne reči: monitoring, medonosna pčela, biomonitoring, bioindikatori, toksični metali, zagađenje

Naučna oblast: Ekologija

Uža naučna oblast: Zaštita životne sredine

UDK: 638.12:[504.5:546.3](043.3)

Honeybees (*Apis mellifera*) as bioindicators of toxic metal pollution in Serbia

Abstract

The increase of the human population on Earth has led to the increase of anthropogenic pollution. Toxic metals are considered one of the most dangerous pollutants because many of them are not biodegradable. With this in mind, it is important to find monitoring methods that cost less, cover bigger areas and give faster results. An alternative to classical monitoring techniques is the use of bioindicators.

For the purposes of this study, honeybees (*Apis mellifera* L.) were used as bioindicators of toxic metal pollution in Serbia. One set of samples were adult honeybees collected during two sampling periods (July and September) in 2014 from apiaries located in Belgrade, Kostolac, and Mesić. Analyzed metals in these samples were Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, and Zn. Another set of samples were honeybees from apiaries located in Pančevo and Vršac that were sampled during September 2013, July and September 2014, and July and September 2015. The bees were sampled during these two months because they represent the peak of bee activity. Metals analyzed in these samples were Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Sr, and Zn. The same metals were analyzed in soil samples taken from Pančevo and Vršac in the vicinity of apiaries. For the quantification of analyzed metals, inductively coupled plasma – optical emission spectrometry (ICP-OES) was used.

The two-way ANOVA showed that there are statistically significant differences between some of the analyzed metals in Belgrade, Kostolac, and Mesić. Significant differences between at least two of the locations were found for Al, Ba, Cr, Cu, Fe, Li, and Ni. Using principal component analysis (PCA), cluster analysis, and ANOVA, it was determined that higher concentrations of Al, Fe, and Cr in Kostolac originate from thermal

power plants “Kostolac A and B” and the accompanying ash disposal site. High concentrations of Cu in Belgrade are attributed to traffic and use of brakes that contain Cu. High Ni concentrations in Mesić are a consequence of farmers’ use of manure and artificial fertilizers, while higher concentrations of Ba and Cu at the same locations originate from spraying of orchards and vineyards in the vicinity of Mesić.

Comparing metal concentrations between Vršac and Pančevo, it can be found that concentrations of Al, Ba, and Sr are significantly higher in Vršac. With the use of PCA, CA, and correlation tests between metals found in soil and those found in honeybees, it can be concluded that Ca, Cd, Na, Fe, Mn, and Zn have anthropogenic origin, and that their greatest sources are the “Hesteel Serbia Iron & Steel“ (former „Železara Smederevo“), thermal power plants “Kostolac A and B“, traffic, as well as intensive agriculture. Ca, Al, Mg, and Cr found in bees collected from the same locations are attributed to natural sources, while some of the elements (Cu, Ba, Sr, and Ni) have both anthropogenic and natural sources.

During the 2014, samples were taken from all five locations: Belgrade, Pančevo, Kostolac, Vršac, and Mesić. ANOVA, PCA, and CA showed that concentrations of Ba and Cd are higher in Mesić compared to the other locations, which can be attributed to intensive agricultural activity in that region. Higher concentrations of Fe and Cr in Kostolac are the result of coal burning in thermal power plants “Kostolac A and B”, while significantly higher concentrations of Cu in Belgrade come from intense traffic.

Seasonal variations in metal concentrations were observed for Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, and Sr. In most cases, concentrations of these metals were higher in July compared to September, which is a consequence of the lifecycle of honeybees. Discrepancies were found for Pančevo during 2014, when concentrations of Cd, Co, Cu, Fe, and Sr were higher in September then in July.

Comparing metal concentrations between the years, it was found that the trend in Pančevo is the reduction in their concentrations. For Al, Ba, Cr, Ni, Sr, and Zn, significant differences were observed between the years, where the highest concentrations were during

2013, and lowest in 2015, which shows that the condition of the environment, when it comes to metal pollution, is improving. However, this is not the case in Vršac. Al, Cu, Ni, and Sr had significantly higher concentrations in 2014 compared to 2013 and 2015, where heavy rainfall during the peak of the bee activity in 2014 could be the reason for this.

Key words: monitoring, honeybee, biomonitoring, bioindicator, toxic metals, pollution

Scientific field: Ecology

Specific scientific field: Environmental protection

UDK: 638.12:[504.5:546.3](043.3)

Sadržaj

1.	Uvod	1
1.1	Zagađivači životne sredine	1
1.1.1	Prirodni izvori zagađenja	1
1.1.2	Antropogeni izvori zagađenja.....	2
1.1.3	Vrste zagađujućih supstanci.....	3
1.1.4	Metali kao zagađujuće supstance	3
1.2	Izvori zagađenja metalima	4
1.3	Uticaj metala na živi svet.....	5
1.3.1	Aluminijum (Al).....	6
1.3.2	Barijum (Ba).....	8
1.3.3	Kalcijum (Ca).....	8
1.3.4	Kadmijum (Cd).....	9
1.3.5	Kobalt (Co).....	10
1.3.6	Hrom (Cr).....	11
1.3.7	Bakar (Cu)	12
1.3.8	Gvožđe (Fe)	12
1.3.9	Litijum (Li).....	13
1.3.10	Mangan (Mn).....	14
1.3.11	Magnezijum (Mg)	14
1.3.12	Natrijum (Na).....	15
1.3.13	Nikl (Ni).....	16
1.3.14	Olovo (Pb).....	16
1.3.15	Stroncijum (Sr).....	17
1.3.16	Cink (Zn).....	18
1.4	Praćenje zagađenja	18
1.5	Bioindikatori	19
1.5.1	Vrste organizama koji se koriste kao bioindikatori	21
1.6	Medonosne pčele kao bioindikatori.....	27

1.6.1	Pčela kao bioindikator organskih zagađujućih supstanci	28
1.6.2	Pčela kao bioindikator neorganskih zagađujućih supstanci – toksičnih metala	29
1.7	Ekologija pčela.....	37
2.	Ciljevi istraživanja	45
3.	Materijal i metode.....	46
3.1	Područje istraživanja	46
3.2	Uzorkovanje	54
3.3	Priprema i analiza uzoraka	56
3.4	Analiza podataka	57
3.4.1	Standardna deskriptivna statistika.....	57
3.4.2	Korelacija.....	58
3.4.3	ANOVA i post-hoc testovi.....	58
3.4.4	Faktor obogaćenja.....	58
3.4.5	Faktor biokoncentracije	59
3.4.6	Multivarijantne statističke metode.....	59
4.	Rezultati.....	61
4.1	Koncentracije metala u pčelama iz Kostolca, Beograda i Mesića	61
4.1.1	Prostorne i sezonske varijacije u koncentracijama metala iz Kostolca, Beograda i Mesića	62
4.1.2	Analiza glavnih komponenti (PCA) i klasteraska analiza (CA)	67
4.2	Koncentracije metala u Pančevu i Vršcu tokom tri godine (2013, 2014, 2015).....	69
4.2.1	Vremenske i prostorne varijacije u koncentracijama metala u pčelama iz Pančeva i Vršca	71
4.2.2	Korelacije u koncentracijama metala u uzorcima zemljišta i uzorcima pčela	75
4.2.3	Analiza glavnih komponenti (PCA) i klasteraska analiza (CA)	75
4.2.4	Faktor obogaćenja (EF) i faktor biokoncentracije (BCF).....	79
4.3	Koncentracije metala tokom 2014. godine na pet lokacija.....	80
4.3.1	Prostorne i sezonske varijacije u koncentracijama metala tokom 2014. godine.....	81
4.3.2	Analiza glavnih komponenata (PCA) i klasteraska analiza (CA) elemenata analiziranih u pčelama uzorkovanih tokom 2014. godine	82

4.4	Raspon koncentracija metala	84
5.	Diskusija.....	89
5.1	Kostolac, Beograd i Mesić	89
5.1.1	Poreklo toksičnih metala pronađenih u uzorcima pčela iz Kostolca, Beograda i Mesića	89
5.1.2	Sezonske varijacije koncentracija metala.....	92
5.1.3	Razlike u koncentracijama metala u okviru pojedinačnih područja uzorkovanja.....	92
5.2	Pančevo i Vršac.....	94
5.2.1	Vremenske varijacije u koncentracijama metala iz pčela	94
5.2.2	Prostorne varijacije koncentracija metala.....	95
5.2.3	Izvori zagađenja analiziranih elemenata u pčelama uzorkovanim u Pančevu i Vršcu	96
5.2.4	Obogaćenje zemljišta i biokoncentracija kod pčela	98
5.3	Koncentracije metala tokom 2014. godine	98
5.3.1	Varijacije u koncentracijama metala tokom 2014. godine.....	99
5.3.2	Poreklo metala detektovanih u pčelama uzorkovanih tokom 2014. godine	99
5.4	Poređenje koncentracija metala u pčelama iz ovog istraživanja sa drugim istraživanjima u literaturi.....	100
6.	Zaključak.....	104
7.	Reference:	106

1. Uvod

1.1 Zagađivači životne sredine

Zagađenje životne sredine je jedna od najznačajnijih tema današnjice. Supstance koje zagađuju životnu sredinu mogu poticati iz prirodnih ili veštačkih izvora i mogu biti primarni ili sekundarni zagađivači. Primarni zagađivači se emituju direktno iz izvora zagađenja, dok sekundarni zagađivači nastaju interakcijom primarnih zagađivača u samoj životnoj sredini.

1.1.1 Prirodni izvori zagađenja

Prirodni izvori zagađenja životne sredine mogu biti različiti. Iako potiču iz različitih izvora, ti zagađivači uglavnom primarno zagađuju vazduh, dok se njihovom depozicijom ili spiranjem to zagađenje prenosi na zemljište i vodu. Pored zagađenja vazduha, moguće je i zagađenje zemljišta ili vode direktno, patogenima koji se mogu skupiti oko uginulih organizama.

Glavni izvori prirodnih aerosola koji sadrže čestičnu materiju koja može dovesti do zagađenja vazduha jesu:

- **Pustinjska prašina nošena vetrom** jedan je od glavnih prirodnih zagađivača vazduha. Ova prašina potiče iz aridnih i semiaridnih regiona na zemlji (Querol et al., 2009).
- **Raspršivanje morske vode** predstavlja fino raspršivanje suspendovanih čestica (PM – particulate matter) sa površine mora. Ovo raspršivanje se dešava prilikom pucanja mehurića vode, nastalih prilikom prelamanja talasa. Veličina ovih čestica

se kreće od submikrometarskih do nekoliko mikro metara (O'Dowd i de Leeuw, 2007).

- **Vulkanski pepeo** nastaje prilikom erupcije vulkana ili seizmičkom aktivnošću. Glavne komponente koje se emituju u životnu sredinu jesu vodena para, pepeo, SO₂, NO_x i CO₂ i hlorovodonična kiselina (HCL) (von Glasow et al., 2009). Emisija vulkanskog pepela može da ima globalni uticaj usled činjenice da pepeo dolazi do stratosfere.
- **Ugljenički aerosoli** poreklom od šumskih požara nastaju prilikom sagorevanja šuma i druge vegetacije isključivo prirodnim procesima. Ovo se dešava uglavnom u toplijim krajevima u kojima su leta suva i izuzetno topla. Raspirivanje i širenje požara je potpomognuto vetrovima (Barbosa et al., 2009).
- **Biogeni aerosoli** nastaju primarnom i sekundarnom emisijom od strane vegetacije (Kourtchev et al., 2008). Uticaj biogenih aerosola na globalnom nivou je poznat, pošto je utvrđeno da biogena isparljiva organska jedinjenja (VOC – volatile organic compound) desetostruko nadmašuju antropogene izvore isparljivih organskih jedinjenja (Tsigaridis and Kanakidou, 2003, Viana et al. 2014).

1.1.2 Antropogeni izvori zagađenja

Ljudski uticaj na zagađenje životne sredine nije skorašnja pojava. Ljudi doprinose zagađenju svog okruženja još od kako su naučili da kontrolišu vatru i tope metal. Najranije antropogeno zagađenje je bilo lokalizovano, iako je topljenje metala pre 2000 godina imalo uticaja na veća podneblja (Hong et al. 1996). Industrijska revolucija u XVIII veku dovodi do koncentrisanja ljudi u gradovima. Kao rezultat povećanja ljudskih populacija dolazi do povećanja zagađenja vazduha kroz sagorevanje fosilnih goriva, kao i zagađenja reka putem organskog zagađenja u vidu otpadnih kanalizacionih voda.

Uz razvijanje načina za smanjenje poznatih zagađivača dolazi do razvoja novih organskih supstanci koje se koriste za proizvodnju pesticida, plastike i sredstava za suzbijanje požara. U isto vreme dolazi i do povećanja upotrebe fosilnih goriva za transport i proizvodnju energije. Sve ovo utiče na količinu zagađenja koje biva oslobođeno u životnu sredinu (Rhind, 2009).

1.1.3 Vrste zagađujućih supstanci

Različite supstance, neorganske i organske prirode, zagađuju različite delove životne sredine. Broj poznatih zagađujućih supstanci se drastično povećao razvojem moderne hemije. Ustanovljeno je da se svakog dana sintetiše skoro 1200 novih supstanci (Markert et al. 2000). Vodu, zemljište i vazduh mogu da zagađuju organske supstance koje se mogu razgraditi, kao što su: ekskrementi i ekskreti, masti, ulja, međuproizvodi i gotovi proizvodi, bionerazgradivi organski zagađivači (*persistent organic pollutants*, POP) u koje spadaju pesticidi, polikilični aromatični ugljovodonici (PAH) i dr., kao i neorganski zagađivači, poput toksičnih metala, soli, cijanida, radioaktivnih elemenata, đubriva. Ovi zagađivači mogu da potiču iz domaćinstava, tekstilne, metalne, prehrambene i hemijske industrije, energetske postrojenja, poljoprivrede, rudarstva, industrije papira, ali i drugih industrija (Markert et al. 2000).

1.1.4 Metali kao zagađujuće supstance

Ne smatraju se svi metali zagađujućim supstancama. U poslednje vreme koristi se termin „toksični metali“ koji se odnosi na metale koji se smatraju zagađujućim supstancama. Iako često korišćen u literaturi, termin „teški metali“ je besmislen i IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ne preporučuje njegovo korišćenje (Duffus, 2002). Inače, to su oni metali koji imaju negativne posledice po životnu sredinu. Za razliku od organskih zagađujućih supstanci, toksični metali ne podležu biodegradaciji

(Mohammed et al. 2011). Oni mogu beskonačno ostati u životnoj sredini, zagađujući vazduh, vodu i zemljište.

1.2 Izvori zagađenja metalima

Toksični metali mogu da imaju dva osnovna izvora zagađenja, od kojih je jedan antropogeni, a drugi prirodni.

Prirodni izvori zagađenja potiču od zemljišta. Normalnu zastupljenost nekog elementa u zemljištu geohemičari nazivaju prirodnom ili pozadinskom (natural background) koncentracijom. Za svaki element ova vrednost varira u zavisnosti od prirode materijala u kojem se nalazi (Thornton 1981). Zemljina kora se sastoji od 95% magmatskih stena i 5% sedimentnih stena, od čega sedimentne stene čine 80% škriljci, 15% peščari i 5% krečnjak (Thornton 1981). Sedimenti su češće na površini pošto imaju tendenciju da se nalaze iznad magmatskih stena od kojih su potekli. Toksični metali dospevaju u zemljište iz matičnih stena od kojih potiču (He et al. 2005). U većini zemljišta metali su prisutni u obliku kvarca, karbonata, oksida, sulfida, soli i alumosilikata u koje spadaju feldspati, čijim raspadanjem nastaju gline i zeoliti (Kabata-Pendias 2001; He et al. 2005), a preko zemljišta dalje mogu dospeti do vazduha i vode. Prirodni fenomeni poput erozije stena i vulkanskih erupcija takođe doprinose zagađenju životne sredine toksičnim metalima (Nriagu 1989; Fergusson 1990; Bradl 2002).

Poslednjih decenija dolazi do povećanog antropogenog uticaja na koncentracije toksičnih metala u životnoj sredini. Neki od antropogenih izvora zagađenja jesu rudarsko topioničarske operacije, industrijska proizvodnja, kao i poljoprivreda. U industrijske izvore zagađenja spada obrada nafte u rafinerijama, sagorevanje uglja u termoelektranama, sagorevanje nafte, sagorevanje plastike, tekstila, elektronike, postrojenja za preradu papira, kao i upotreba hemikalija za zaštitu drveta u industriji nameštaja (Pacyna 1996; Strater et al. 2010; Arruti et al. 2011). Veštačka i prirodna đubriva koja se koriste u poljoprivredi mogu da sadrže toksične metale koji njihovom upotrebom dospevaju u životnu sredinu

(Valsecchi 1995; McBride i Cherney 2004). Pored toga i sredstva koja se koriste za zaštitno prskanje voća mogu sadržati u sebi toksične metale (Xie i Lu 2000). Ispuštanje ili upotreba, u svrhe navodnjavanja, otpadnih voda iz domaćinstva i industrije koje nisu prošle kroz filtere koji zadržavaju toksične metale takođe doprinose zagađenju životne sredine (He et al. 2005).

Suspendovane čestice (*particulate matter*, PM) su jedan od glavnih antropogenih zagađivača. One se mogu podeliti u tri frakcije, koje su i u vezi sa njihovim uticajem na zdravlje. Prvu frakciju čine čestice manje od 0,1 μm (PM_{0,1}), druga frakcija ima prečnik manji od 2,5 μm (PM_{2.5}), dok treća frakcija ima prečnik od 2,5 μm do 10 μm (PM₁₀) (Hinds 1999). Samara i Voutsas (2005) su ustanovili da su neki toksični metali, kao što su Pb, Cd, Ni i Cu, više povezani sa PM_{2.5}, nego sa PM₁₀. Suspendovane čestice mogu poticati iz više različitih izvora, kako prirodnih tako i antropogenih. Najveći izvori PM u vazduhu prirodnog porekla jesu erupcije vulkana, eolska erozija zemljišta i prirodni požari (Artinano 2001, Röösli et al. 2001). Antropogeni izvori mogu biti raznoliki. PM se oslobađaju prilikom sagorevanja fosilnih goriva, bilo u motornim vozilima ili industriji. Motorna vozila takođe podižu PM koje se nalaze na kolovozima, a koje nastaju habanjem različitih delova motornih vozila i asfalta. Oslobađaju se i prilikom sagorevanja drveta, uglja, biomase, pri intenzivnoj poljoprivredi, kada dolazi do stvaranja i podizanja PM u vazduh, pri izvođenju građevinskih radova ili rušenja, kada dolazi do oslobađanja suspendovanih čestica (Röösli et al. 2001, Marcazzan et al. 2001; Querol et al. 2001; He et al. 2001; Manoli et al. 2002; Gao et al. 2002; Fang et al. 2003; Sun et al. 2004).

1.3 Uticaj metala na živi svet

Elementi koji se nalaze u prirodi mogu imati različit uticaj na živi svet. Neki od elemenata su neophodni za razvoj i opstanak živog sveta i nazivaju se esencijalnim elementima, dok neki elementi imaju negativan efekat na organizme. Isti je slučaj i sa metalima prisutnim u životnoj sredini. Neki od metala se smatraju esencijalnim za opstanak živog sveta, dok su neki metali čak i u tragovima veoma toksični.

Metali kao što su kalcijum (Ca), kobalt (Co), bakar (Cu), hrom (Cr), gvožđe (Fe), magnezijum (Mg), mangan (Mn), molibden (Mo), nikl (Ni), selen (Se) i cink (Zn) spadaju u esencijalne metale koji učestvuju u biohemijskim i fiziološkim procesima u biljkama i životinjama. Oni su važne komponente nekoliko ključnih enzima i igraju važnu ulogu u raznim oksido-redukcionim (*redox*) reakcijama (WHO 1996). Veće koncentracije nekih od esencijalnih elemenata mogu dovesti do oštećenja tkiva i ćelija, što dovodi do raznih neželjenih efekata. Za neke, u koje se ubrajaju hrom (Cr) i bakar (Cu), postoji veoma uzak raspon koncentracija između korisnih i toksičnih efekata (Chang et al. 1996; Tchounwou et al. 2008). Drugi elementi kao što su aluminijum (Al), barijum (Ba), kadmijum (Cd), olovo (Pb), stroncijum (Sr), nemaju ustanovljenu biološku funkciju i smatraju se neesencijalnim (Chang et al. 1996; WHO 1996).

Metali u tragovima koji su veoma toksični, a pojedini i kancerogeni, jesu Pb, Cd, Cr⁺⁶. Ovi elementi su veoma toksični/kancerogeni čak i u veoma niskim koncentracijama. Elementi koji nisu toksični kada se nalaze u tragovima, ali mogu imati negativne posledice na biljke i životinje u većim koncentracijama među neesencijalnim elementima jesu Al i Ba.

Uzimajući u obzir da metali nisu biorazgradivi (Walker et al. 2006; Marchese et al. 2008), njihov potencijalni uticaj na zdravlje od velike je važnosti (Li et al. 2016). Suspendovane čestice koje se nalaze u vazduhu, a čiji sastavni deo jesu i toksični metali, mogu se dovesti u vezu sa povećanom učestalošću kardioloških i respiratornih oboljenja (Pope et al. 1995; Seaton et al. 1995; Kunzli et al. 2000). PM2.5 može da zađe dublje u respiratorni sistem i da izazove akutne respiratorne probleme (Samara i Voutsas 2005).

1.3.1 Aluminijum (Al)

Toksičnost aluminijuma za biljke u velikoj meri zavisi od pH zemljišta. Zemljišta sa nižim pH sadrže više rastvorenih aluminijumovih jona (Al³⁺). Iz ovih razloga određeni usevi se ne mogu uzgajati na kiselim zemljištima, dok kod biljaka koje rastu u takvim

uslovima dolazi do niza poremećaja (Kabata-Pendias 2001). Toksični efekti aluminijuma se prvo primećuju kod korena, gde se uočava smanjenje njegove dužine i debljine, uz odumiranje vrhova. Dužim izlaganjem, efekti se mogu uočiti i na izdancima gde dolazi do smanjenog rasta, promene boje i sušenja izdanaka (Rosseland et al. 1990). Međutim, postoje neke biljke koje su akumulatori aluminijuma i koje u pepelu mogu da sadrže čak 37% aluminijuma (Foy et al. 1967). Pored toksičnih efekata, uočeno je da su koncentracije P, Ca, Mg, K i N u korenu i izdanku niže kod onih biljaka koje rastu na zemljištu bogatom Al. Primećeno je opšte slabije usvajanje katjona od strane biljaka koje rastu na zemljištu bogatom Al. Toksičnost Al je takođe povezana i sa višim koncentracijama Fe i Mn u biljkama (Kabata-Pendias 2001). Aluminijum je toksičan i za mnoge gljive. Samim tim ima negativan efekat na formiranje simbioze između gljiva i korena, tzv. mikorize, koja ima važnu ulogu za usvajanje vode i nutrijenata. Kod vodenih biljaka nisu uočeni toksični efekti povećane koncentracije aluminijuma. U vodenim ekosistemima aluminijum je toksičan za životinje koje dišu preko škrge, poput riba i vodenih beskičmenjaka, izazivajući gubitak jona iz plazme i hemolimfe, što dovodi do narušavanja osmoregulacije. Kod riba neorganski (nestabilni) monomerni oblici aluminijuma dovode do smanjenja aktivnosti enzima u škrgama koji su važni za aktivno usvajanje jona (Rosseland et al. 1990). U slatkovodnim ekosistemima dolazi do nestanka beskičmenjaka kao posledice niske pH i povećane koncentracije Al (Herrmann 1987). Pored toga bioakumulacija Al kod beskičmenjaka koji služe kao plen pticama je mogući uzrok smanjenog procenta uspešno izleženih jaja (Nyholm 1981). Toksičnost aluminijuma kod biljaka i životinja je u velikoj meri povezana sa njegovim antagonističkim delovanjem u odnosu na Ca, Mg, P, Zn i Cu. Takođe može da utiče na paratiroidne žlezde, da lako gradi jedinjenja sa proteinima i da se akumulira u bubrezima, kostima i nervnom tkivu (Clarkson 1965; Clarkson i Sanderson 1971; Trapp 1983). Inhalacija prašine u kojoj se nalazi aluminijum može kod ljudi i životinja da uzrokuje probleme sa plućima (Burge et al. 2000). Nervni sistem životinja i ljudi osetljiv je na trovanje aluminijumom za koji se sumnja da može dovesti i do pojave Alchajmerove bolesti, iako dosadašnja istraživanja nisu potvrdila ove sumnje (Iregren et al. 2001).

1.3.2 *Barijum (Ba)*

Ba može uticati na biljke tako što smanjuje prinose (Brooks 1972). Ustanovljeno je da su koncentracije Ba u mrtvim kokosovim palmama znatno više nego u živim (Biddappa i Cecil 1984). Kod soje je ustanovljeno da Ba negativno utiče na apsorpciju K, što je prouzrokovalo nedostatak K koji utiče na otvaranje stoma. Zatvaranjem stoma smanjena je fotosintetička aktivnost, a samim tim i produktivnost biljke. Toksičnost Ba se može značajno smanjiti dodavanjem Ca, Mg i S soli u zemljište, pošto može doći do antagonističkih interakcija između njih, kako u biljci tako i u zemljištu (Kabata-Pendias 2001). Toksično dejstvo barijuma zavisi od toga koliko su njegova jedinjenja rastvorljiva u vodi, odnosno crevnom traktu. Pacovi koji su bili izloženi Ba tokom kratkog vremena pokazivali su simptome nadutosti i iritacije creva, promene u težini organa, smanjenje telesne težine i povećan mortalitet. Pacovi i miševi koji su bili izloženi Ba duži vremenski period imali su oštećenja bubrega, smanjenu telesnu težinu i povećanu smrtnost (ATSDR 2007). Kod ljudi i životinja izloženost velikim koncentracijama barijuma može da dovede do povećanja krvnog pritiska (Perry et al. 1985, 1989; Jacobs et al. 2002). Ba takođe može da utiče na nizak sadržaj kalijuma u krvi, srčanu aritmiju, respiratornu insuficijenciju, kao i gastrointestinalne poremećaje koji obuhvataju bolove, povraćanje i dijareju (Jha et al. 1993; Jacobs et al. 2002; Silva 2003). Ba može da dovede do jakih grčenja glatkih mišića unutrašnjih organa, prevashodno jako grčenje creva, krvavu dijareju i povraćanje. Teža trovanja barijumom mogu da prouzrokuju oštećenje bubrega, respiratornu insuficijenciju i smrt koja nastupa usled grčenja bronhijalnih mišića i paralize respiratornog centra (Bogda 1973; Phenal et al. 1984; Johnson i VanTassell 1991).

1.3.3 *Kalcijum (Ca)*

Ca je esencijalni element kako za biljke, tako i za životinje i čoveka. Kod biljaka je neophodan za izgradnju ćelijskog zida, dok se kod životinja i ljudi nalazi u kostima, zubima i neophodan je za obavljanje različitih metaboličkih procesa. Veća doza Ca može da uspori rast biljaka i da smanji njihov prinos (White i Broadley 2003). Kod ljudi do viška Ca teško

može doći prirodnim putem, odnosno samo ishranom. Do povećanog unosa Ca dolazi korišćenjem dodataka ishrani na njegovoj bazi. Veoma često imamo pojavu deficita i viška kalcijuma u organizmu u isto vreme. Do ovoga dolazi zbog nagomilavanja biološki nedostupnog oblika Ca (u obliku oksida), što znači da ga u organizmu ima, ali da ne može biti iskorišćen. Višak kalcijuma u organizmu naziva se hiperkalcemija (Ross et al. 2011). Simptomi mogu biti anoreksija, gubitak težine, poliuria, srčane aritmije, nesvestice i kalcifikacija mekih tkiva (Bartels 1982; Jones 2008). Prilikom većih koncentracija Ca može doći do nemogućnosti bubrega da reapsorbuju Ca, što može dovesti do insuficijencije bubrega. Hiperkalcemija može dovesti do kalcifikacije vaskularnog sistema i mekih tkiva, kao i do pojave kamena u bubregu (Ross et al. 2011).

1.3.4 Kadmijum (Cd)

Mogućnost apsorpcije Cd drastično se razlikuje kod različitih vrsta biljaka. Najmanja je kod pirinča, dok kod je kod repe i spanaća ona i do 100x veća. Cd se kroz organe biljke lako transportuje u vidu metalo-organskih kompleksa (Kabata-Pendias 2001). Kod biljaka Cd može da poremeti unos minerala (kao što su Ca, Mg, P i K), menjajući dostupnost tih minerala u zemljištu ili smanjenjem brojnosti mikroba u zemljištu (Moreni et al. 1999). Cd može da utiče i na propustljivost plazmine membrane, što dovodi do poremećaja u vodenom balansu biljke (Costa i Morel 1994). Najuočljiviji negativni efekti Cd na biljke mogu da budu hloroza, uvrnuti i zakržljali listovi. Efekti Cd na biljke mogu da uključuju oksidativni stres, genotoksičnost, inhibiciju fotosinteze, kao i inhibiciju metabolizma korena (Andresen i Kupper 2013). Kod nekih biljaka Cd može dovesti do inhibicije rasta (Page et al. 1972). Cd ulazi u organizam ljudi i životinja putem hrane i pića ili putem inhalacije isparenja bogatih Cd (Tchounwou et al. 2012). Kod ljudi i životinja udisanje Cd može da dovede do ozbiljnih oštećenja pluća, čak i smrti (Seidal et al. 1993; NTP 1995). Najčešći simptomi su suvo grlo, nedostatak vazduha, glavobolja kao i srčana insuficijencija (Draszawka-Bołzan 2014). Akutno unošenje Cd putem hrane ili pića dovodi do brzih reakcija kao što su osećaj bola i pečenja u stomaku, povraćanje, povećano lučenje

pljuvačke, dijareje, grčenje mišića, vrtoglavica i gubitak svesti. Ovi simptomi se javljaju u roku do 15 do 30 minuta. Pored već nabrojanih posledica, akutno unošenje Cd može da dovede do erozije gastrointestinalnog trakta i oštećenja bubrega, jetre, pluća i kostiju (Baselt i Cravey 1995; Andersen et al. 1988; Baselt 2000; Suwazono et al. 2006; Brzóška et al. 2010). Hronično unošenje Cd ima efekat na smanjenje nivoa norepinefrina, serotonina i acetilholina (Singhal et al. 1976). Pored toksičnih efekata koje imaju, kadmijum i njegova jedinjenja svrstana su i u listu kancerogenih supstanci. Najčešće mesto kancerogenog efekta Cd jesu pluća (IARC 1993). Povezanost Cd je ustanovljena i sa razvojem karcinoma prostate, bubrega, jetre, hematopoetskog sistema i želuca (Waalkes i Berthan 1995; Waalkes et al. 1996).

1.3.5 Kobalt (Co)

Biljke Co usvajaju iz zemljišta, ali i preko kutikule (Kabata-Pendias 2001). Neke biljke imaju mogućnost akumuliranja većih koncentracija Co u svom lišću (Connor i Shacklette 1975). Međutim kod mnogih drugih biljaka čak i male doze izazivaju toksične efekte. Transportnim sistemom biljaka Co lako stiže do lišća gde se akumulira. Stoga su prvi znaci toksičnog delovanja Co beli i neživi vrhovi lišća. Drugi simptomi toksičnosti Co kod biljaka jesu slabiji rast, nekroza, hloroza, ili čak smrt biljke (Vergnano i Hunter 1953; Vanselow 1966). Iako je poznato da je Co esencijalan za pojedine funkcije bakterija, on takođe inhibira usvajanje Mg od strane nekih mikroorganizama (Weinberg 1976). Co je esencijalni element za životinje i ljude jer je deo vitamina B12. Co uglavnom ne izaziva ozbiljnija oštećenja kod životinja i ljudi. Prilikom udisanja Co, uglavnom dolazi do slabijih respiratornih reakcija (Kusaka et al. 1986; Kyono et al. 1992). Konzumiranje veće količine Co može dovesti do poremećaja u kardio-vaskularnom sistemu, kao i oštećenja jetre (Morin et al. 1971; Alexander 1972; Speijers et al. 1982). Može dovesti do alergijskih reakcija, a akutno trovanje može da izazove paralizu nervnog sistema. Kod hroničnog trovanja dolazi do zaostajanja u rastu i težini i povećanje nedostataka vezanih za tiroidnu žlezdu (Brümmer et al. 1986; Draszawka-Bołzan 2014).

1.3.6 Hrom (Cr)

U prirodi se Cr u jedinjenjima javlja u dva stabilna oblika, trovalentni hrom, Cr(III) i šestovalentni hrom, Cr(VI). Elementarni Cr(0) se ne javlja prirodno u životnoj sredini. Toksičnost Cr zavisi od njegovog oksidativnog stanja i kreće se od veoma niske toksičnosti za metalni oblik Cr do visoke toksičnosti heksavalentnog Cr. Cr(III) se slabo apsorbuje bilo kojim putem i stoga je on manje toksičan. Najveći deo toksičnosti Cr se prepisuje njegovoj Cr(VI) formi (Tchounwou et al. 2012). Visoke koncentracije hroma mogu biti toksične po biljke. Kod biljaka se Cr najviše akumulira u korenu, zatim u lišću i izdancima, a najmanje u plodu (Kabata-Pendias 2001). Može da utiče na rast i razvoj biljke, uključujući rast korenja, stabljike i lišća. Cr takođe ima negativne efekte na fiziološke procese biljke poput fotosinteze, vodenog bilansa i mineralne ishrane (Shanker et al. 2005). Cr utiče na smanjenje koncentracija gotovo svih glavnih nutrijenata, K, P, Fe i Mg u vrhovima biljaka. Simptomi toksičnosti Cr jesu uvenuti vrhovi biljaka i ozlede na korenu, ali i kao hlороza mladih listova (Kabata-Pendias 2001). Za sisare Cr(III) je esencijalni element neophodan za normalan metabolizam glukoze, masti i proteina (Goyer 2001). Kod ljudi i životinja koji su konzumirali vodu u kojoj se nalazio Cr(VI) uočena je veća učestalost stomačnih tumora. Kod pacova je uočeno da Cr(VI) izaziva progresivnu proteinuriju, kao i oštećenja bubrega i jetre (Gumbleton i Nicholls 1988; Bagchi et al. 1995). Unošenje velikih doza Cr(VI) dovodi do teških respiratornih, kardio-vaskularnih, gastrointestinalnih, hematoloških, hepatoloških, bubrežnih i neuroloških problema koji vode smrti (ATSDR 2008). U plućima dolazi do hiperemije, erozije i zapaljenja sluzokože respiratornog sistema, ili čak perforacija septuma nosa (Lee et al. 2002). Iako postoje brojni dokazi kancerogenog efekta Cr na terestrične sisare i ljude, tačni efekti njegovog delovanja nisu poznati (Chen et al. 2009). Može izazvati karcinom malih ćelija u plućnom tkivu (Park i Stayner 2006). Genotoksični efekti se ogledaju u abnormalnostima na hromozomima i pucanju DNK lanca (Wise et al. 2002; Xie et al. 2005).

1.3.7 Bakar (Cu)

Bakar je esencijalni element za žive organizme (Hansch i Mendel 2009). Kod biljaka životinja i ljudi igra važnu ulogu u mnogim enzimima. Kod ljudi i životinja uočeni su mnogi simptomi koji mogu ukazivati na nedostatak Cu. Neki od simptoma jesu hipohromna anemija, neutropenija, hipopigmentacija kože i kose, abnormalnosti na kostima, krhkost skeleta i osteopenoza i abnormalnosti vaskularnog sistema (Turnlund 1988). Međutim, prekomerna apsorpcija Cu može biti toksična. Kod biljaka utiču na rast, elongaciju korena i mitozu (Ebbs and Kochian 1997; Fargasova 2001). Cu dovodi i do hloroze, ali utiče i na propustljivost korena uzrokujući ispuštanje jona. Takođe dovodi do inhibicije transporta fotosintetičkog elektrona, što zajedno sa oštećenjima koje izaziva na DNK dovodi do remećenja procesa fotosinteze (Kabata-Pendias 2001). Akutno trovanje Cu kod ljudi može da prouzrokuje abdominalne bolove, grčeve, mučninu, dijareju i povraćanje (Fraga 2005). Pored toga trovanje Cu može da izazove ozbiljnu intravaskularnu hemolizu i žuticu, nekrozu jetre, proteinuriju, hipotenziju, tahikardiju, akutno otkazivanje bubrega, kolaps vaskularnog sistema i u nekim slučajevima smrt (Williams 1982). Hronično trovanje Cu je veoma retko kod ljudi i uglavnom je povezano sa oštećenjima jetre. Klinički simptomi hroničnog trovanja Cu manje su očigledni i ispoljavaju se samo kada se kapacitet za hepatičnu sekvestraciju Cu prevaziđu. Simptomi se ogledaju u hepatitisu, cirozi jetre i žutici (Tanner 1986).

1.3.8 Gvožđe (Fe)

Fe je esencijalni nutrijent neophodan za proizvodnju hlorofila kod biljaka (Hansch i Mendel 2009), dok se kod životinja može naći u hemoglobinu, mioglobinu, citohromima, enzimima koji sadrže gvožđe, kao i u proteinima za skladištenje gvožđa feritinu i hemosiderinu. Kod biljaka se deficit Fe ogleda u hlorozi mladih listova, dok kod ljudi deficit Fe dovodi do anemije (Lucena 2000). Iako je gvožđe esencijalni element za žive organizme ono može biti toksično pri većim koncentracijama. Toksičnost se uglavnom javlja kod biljaka koje rastu na kiselom ili poplavljenom zemljištu. Kod biljaka, toksičnost

gvožđa uglavnom je posledica slobodnih radikala koji nepovratno narušavaju ćelijsku strukturu, i oštećuju membrane, DNK i proteine (de Dorlodot et al. 2005). Toksičnost Fe može da bude uzrok smanjene fotosinteze i prinosa i povećanja oksidativnog stresa (Sinha et al. 1997). Glavni simptom toksičnog delovanja Fe jesu nekrotične fleke po listovima koji su akumulirali veće koncentracije ovog metala (Kabata-Pendias 2001). Kod ljudi i životinja nisu česte pojave trovanja gvožđem. Akutno trovanje Fe može da dovede do poremećaja stomaka, konstipacije, mučnine, abdominalnih bolova, povraćanja i padanja u nesvest (Aggett 2012). Ukoliko pak dođe do trovanja može prouzrokovati bolesti jetre i srca, neurodegenerativne poremećaje, hormonske abnormalnosti i abnormalnosti imunog sistema (Wilkinson 1996; Walker i Walker 2000; Berg et al. 2001). Hronično trovanje Fe može dovesti do njegovog akumuliranja u unutrašnjim organima, što može proizvesti fatalna oštećenja mozga i bubrega (Chang i Rangan 2011).

1.3.9 Litijum (Li)

Poznato je da su biljke citrusi prilično osetljive čak i na vrlo male koncentracije Li (Bradford 1966). Toksičnost litijuma zavisi od vrste biljke. Za neke biljke, kao što su avokado, celer, kukuruz, maslina ili pšenica Li je toksičan (McMurtrey i Robinson 1938); dok su neke druge, kao što je pamuk veoma otporne na visoke koncentracije Li (Mertz 1974). Simptomi toksičnosti Li mogu da budu oštećeni vrhovi korena, ali i nekrotične i hlorotične fleke po listovima (Kabata-Pendias 2001). Kod životinja i ljudi nisu poznati značajniji negativni efekti konzumiranja Li. Kod pacova, svinja i kokošaka, veće doze Li dovode do smanjene konzumacije hrane (WHO 1996). Poznato je da se Li koristi u lečenju bipolarnog poremećaja i manične depresije u dozama na granici toksičnosti. Veće doze mogu dovesti do stomačnih problema kao i do problema sa nervnim sistemom i bubrezima (Thundiyil i Olson 2007). Takođe može da utiče na tiroidnu žlezdu i da dovede do prekomernog gojenja (Schou 1973). Epidemiološka istraživanja su pokazala negativnu korelaciju između litijuma u pijaćoj vodi i mortaliteta, naročito od srčanih oboljenja, i broja prijema u psihijatrijske bolnice (Vors 1971, Dawson et al. 1972).

1.3.10 Mangan (Mn)

Mn je esencijalni element za rast biljaka i spada u mikronutrijente. Kod biljaka se može javiti deficit Mn i on se ispoljava na listovima koji su niže raspoređeni na biljci. U većim koncentracijama je toksičan za biljke u kiselim zemljištima u kojima je pH manji od 5. Toksičnost Mn je jedan od glavnih razloga smanjenog prinosa kod biljaka koje rastu na kiselim zemljištima. Oštećenja se javljaju u starijim listovima (Vlamis i Williams 1967; Horst 1988). Glavni simptomi Mn toksičnosti su hloroza i braon fleke po listovima, kao i neujednačena distribucija hlorofila u starijim listovima. Višak Mn može uticati na noduse azotofiksirajućih bakterija na korenu biljaka i samim tim i na fiksaciju azota (Kabata-Pendias 2001). Deficit Mn je ustanovljen kod mnogih životinjskih vrsta, ali ne i kod čoveka. Znakovi deficita Mn jesu smanjen rast, abnormalnosti skeleta, poremećena reproduktivna funkcija, i poremećaji u metabolizmu lipida i ugljenih hidrata. Mn se smatra jednim od najmanje toksičnih mikroelemenata prilikom oralne ingestije (WHO 1996). Najčešći izvor trovanja Mn je udisanje isparenja bogatih Mn (Mena 1981). Inhalacija Mn kod životinja i ljudi dovodi do iritacije pluća koja može preći u pneumoniju (Shiotsuka 1984; Boojar i Goodarzi 2002). Kod ljudi i životinja najčešći problemi koji se javljaju prilikom trovanja Mn jesu problemi nervnog sistema koji uključuju promene u ponašanju kao i usporene i nespretno pokrete (Avila et al. 2008; Moreno et al. 2009; Brna et al. 2011; Wasserman et al. 2011). Kod životinja se javlja još i smanjen rast, smanjen apetit, smanjen metabolizam Fe i promena u moždanim funkcijama (Hurley et al. 1987). Kod pojedinih muškaraca može doći do oštećenja spermatozoida (Wu et al. 1996).

1.3.11 Magnezijum (Mg)

Mg je esencijalni element za živa bića. On kod biljaka ne izaziva direktne negativne efekte. Negativni efekti magnezijuma kod biljaka ogledaju se kroz povećanje toksičnosti drugih elemenata (npr. Cd), u prisustvu Mg (Nikolić et al. 2014). Isto tako, Mg može i da smanji toksične efekte drugih elemenata (Bose et al. 2011). I kod životinja Mg ne izaziva veće neželjene efekte, već nasuprot tome može doprineti da se smanji toksičnost drugih

elemenata. Kod ljudi je Mg neophodan za pravilno formiranje kostiju, kontrakcije mišića, rad srca, imunog sistema i mnogih enzima (Lutz et al. 2015). Veoma retko dolazi do trovanja Mg zbog toga što bubrezi eliminišu višak putem mokraće (Musso 2009). Međutim, uzimanje veće količine Mg može da dovede do dijareje i grčeva u abdomenu (IOM 1997). Prilikom unošenja ekstremno visokih doza Mg mogu se ispoljiti ozbiljniji toksični efekti poput: hipotenzije, mučnine, povraćanja, rumenila lica, zadržavanja urina, ileusa (zamršenja creva), depresije i letargije, i to sve pre nego što dođe do slabosti mišića, poteškoća u disanju, ekstremne hipertenzije, nepravilnosti u srčanom ritmu i srčanog udara (Musso 2009).

1.3.12 Natrijum (Na)

Za biljke je unošenje Na jona poželjno jer se tim putem stvara osmotski potencijal, unosi voda i održava turgor. Međutim, u većim dozama Na^+ mogu biti toksični i uticati na rast i razvoj biljaka. Na^+ se akumulira u lišću i dovodi do nekroze starijih listova, koja počinje na spoljnim ivicama i širi se ka sredini lista. Smanjen rast i prinos posledica su skraćivanja životnog ciklusa pojedinačnih listova, samim tim smanjujući produktivnost i prinos useva (Munns 2002). Takođe Na^+ može da pogorša apsorpciju drugih esencijalnih elemenata kao što su Mg, Mn, Zn i Fe (Luan et al. 2009). Kod ljudi povišen unos Na može da dovede do hiperkalemije, čiji simptomi mogu da budu slabost mišića, privremena paraliza, ili čak srčana aritmija (Mandal 1997). Takođe hroničan unos Na može da dovede do zadržavanja vode u organizmu i samim tim do povećanja krvnog pritiska, što sa sobom nosi rizik od kardio-vaskularnih oboljenja. Prevelika količina Na u krvotoku dovodi do transporta vode iz ćelija u krvotok kako bi se regulisao osmotski pritisak. Ovo je posebno opasno za ćelije mozga, koje se, smanjujući se, pomeraju, što može dovesti do pucanja kapilara i nagomilavanja tečnosti, a kasnije i do kome (Moder i Hurley 1990).

1.3.13 Nikl (Ni)

Ni je deo metalo-enzima ureaze koja se može naći u biljkama, životinjama i ljudima; stoga se smatra esencijalnim elementom (Hansch i Mendel 2009). Deficit Ni može da dovede do smanjenog rasta i hematopoeze. Pri većim koncentracijama može biti toksičan za biljke izazivajući hloroze i nekroze, poremećaje u funkcionisanju ćelijske membrane i poremećaje u vodenom bilansu (Gonnelli et al. 2001; Rahman et al. 2005). Ni može da dovede i do ometanja normalne apsorpcije nutrijenata, do smetnji u razvoju korena i metabolizmu biljke (Kabata-Pendias 2001). Većina toksičnosti Ni kod ljudi i životinja manifestuje se dermatitisom, kontaktnim ili atopijskim. Takođe Ni kod ljudi i životinja može ometati normalne fiziološke uloge Mg, Zn, Ca i Mn (Alcon et al. 1991). Može da zameni Zn na mestima vezivanja određenih enzima i na taj način može imati inhibitorski ili aktivacioni efekat na te enzime. (Carson et al. 1986). Ni takođe može da uzrokuje povećanje imunoglobulina i koncentracije proteina u serumu (Bencko et al. 1986). Epidemiološka istraživanja su pokazala da izloženost nikl sulfatu i kombinaciji Ni sulfida i Ni oksida dovodi do povećanog rizika za pojavu nazalnog raka, raka grla, prostate i pluća. Kancerogena jedinjenja Ni (kristalni Ni sulfid, Ni hlorid, metalni Ni, Ni monoksid i Ni hidroksid) dovode do oštećenja na hromozomima. Najčešća oštećenja jesu pucanje DNK lanca, kao i ukrštanja DNK i proteina i međusobna ukrštanja DNK lanaca (Boffetta 1993).

1.3.14 Olovo (Pb)

Višak Pb kod biljaka može da dovede do ispoljavanja većeg broja simptoma toksičnosti. Pb primarno ima efekat na koren biljke, gde dolazi do usporenog rasta korena, narušavanja homeostaze minerala, kao i genotoksičnosti (Eun et al., 2000; Rucińska et al., 2004; Brunet et al. 2008). Pb može izazvati i druge simptome, kao što su usporen rast izdanaka, hloroza, fitotoksičnost, otežana transpiracija i poremećaje u produkciji hlorofila (Kabata-Pendias 2001; Sharma i Dubey 2005; Pourrut et al. 2011). Kod životinja dugotrajna izloženost Pb može dovesti do povećanja krvnog pritiska (Khalil-Manesh et al. 1993). Kod ljudi, najistaknutija posledica trovanja Pb jeste povišen krvni pritisak (Glenn et

al. 2003). Pored toga može se javiti i anemija (Schwartz et al. 1990). Oštećenje bubrega prouzrokovano Pb može imati dva različita tipa posledica. Jedan je reverzibilna tubularna disfunkcija bubrega, koja se najčešće javlja kod dece koja su bila akutno izložena Pb, i druga, nepovratna hronična intersticijalna nefropatija koja se javlja nakon hronične izloženosti Pb, najčešće usled rada u industriji (Goyer i Rhyne 1973; Weaver et al. 2005). Kod dece može dovesti do olovne encefalopatije, kao i do smanjenja IQ (Chen et al. 2005). Pb može dovesti i do periferne neuropatologije ali i do hronične nefropatije. Pb dovodi i do smanjenja plodnosti kod muškaraca i učestalijih spontanih pobačaja kod žena (Telisman et al. 2000; Hertz-Picciotto 2000). Pored toga Pb može uticati na metabolizam vitamina D (Kemp et al. 2007)

1.3.15 Stroncijum (Sr)

Različite vrste biljaka mogu da tolerišu različite koncentracije Sr. Iako nije poznato da stabilni Sr prisutan u biosferi može negativno da utiče na biljke uočeno je da biljke relativno lako usvajaju radionuklid ^{90}Sr (Kabata-Pendias 2001). Visoke koncentracije Sr kod biljaka mogu da dovedu do poremećaja u produkciji hlorofila, kao i da utiču na propustljivost plazma membrane (Wang et al. 2012). Kod životinja može da se ispolji toksičnost Sr pri njegovim visokim koncentracijama. Ova toksičnost se ogleda u slabosti i nekoordinisanim pokretima kod svinja, kao i smanjenju veličine jaja kod kokošaka (Bartley i Reber 1961; Doberenz et al. 1969). Može doći i do abnormalnosti u razvoju skeleta. Rizik od toksičnog delovanja Sr povećava se kod loše ishrane, pošto Sr može da zauzme mesto Ca prilikom formiranja kostiju (ATSDR 2004). Kod ljudi nije ustanovljena toksičnost stabilnog oblika Sr (Nielsen 2004). Radioaktivni Sr, naročito ^{90}Sr , može da dovede do nekrotičnih lezija, raka kostiju i susednog tkiva. Visoke akutne doze mogu da dovedu do uništavanja koštane srži: Izloženost nižim dozama radioaktivnog Sr može da dovede do hronične supresije imunog sistema (ATSDR 2004).

1.3.16 Cink (Zn)

Zn igra značajnu ulogu kod biljaka, prevashodno kao deo različitih enzima. Veruje se da Zn stimuliše rezistentnost biljaka na suvo i toplo vreme, kao i na bakterijske i gljivične bolesti. Kod biljaka Zn može da dovede do zaostajanja u razvoju izdanaka, uvijanje mladih listova, odumiranje vrhova listova i hloroze (Rout i Das 2009). Zn može biti i fitotoksičan naročito na kiselom zemljištu (Kabata-Pendias 2001). Kod životinja velike koncentracije Zn mogu da dovedu do smanjenja rasta (Underwood 1971). Zn se i kod ljudi nalazi kao sastavni deo mnogih enzima. Deficit Zn može da dovede do smanjenog rasta, odlaganja sazrevanja skeleta i seksualnog sazrevanja, dermatitisa, alopecije, smanjenog apetita i promena u ponašanju (Hambidge 1987). Zn kod čoveka u visokim dozama prilikom akutnog trovanja može da izazove mučninu, povraćanje, nesvesticu, anemiju i neutropeniju. Dugoročna izloženost većim koncentracijama Zn dovodi do ometanja metabolizma drugih esencijalnih metala (Fosmire 1990).

1.4 Praćenje zagađenja

Zagađenje u životnoj sredini može se pratiti na više različitih načina: kontinualno, diskontinualno, *in situ*, *ex situ*, aktivnim i pasivnim uzorkovanjem. Najrasprostranjeniji način jeste zahvatanje/uzimanje uzorka. Ova tehnika podrazumeva zahvatanje/uzimanje uzorka sa jedne lokacije u posudu koja ne sadrži supstancu od interesa, bilo da se radi o uzorku vode iz reke ili uzorku zemljišta (Nollet 2000). Nakon toga, ovi uzorci se nose u laboratoriju, gde se vrši njihova priprema i analiza odgovarajućom metodom. Ova tehnika ima nekoliko mana. Zahvaćeni uzorak pokazuje samo stanje sa jednog vrlo uskog područja sa kojeg je uzorak pribavljen i samo za trenutak u vremenu u kojem je uzorak uzet. Ovi nedostaci mogu se prevazići uzimanjem većeg broja uzoraka sa različitih lokacija i njihovim spajanjem u jedan kompozitni uzorak (NSW EPA 1995). Takođe se može uzimati više uzoraka tokom nekog vremenskog perioda i tako prevazići nedostatak posedovanja podataka o samo jednom vremenskom trenutku. Ovim pristupom mora se sakupiti velika količina i broj uzoraka koji se moraju pripremiti i analizirati. Dodatni nedostatak jeste to što

se svaki od ovih uzoraka mora odneti do laboratorije gde je potrebno izvršiti njegovu pripremu i tek nakon toga analizu, što iziskuje dodatno vreme.

Kontinuirano praćenje zagađenja takođe je jedna od metoda. Ova metoda ima prednosti u odnosu na prethodnu pošto kontinuirano pruža podatke o stanju zagađenja. Ali, i ova metoda ima svoje nedostatke. Za svaku lokaciju koja se želi pratiti neophodno je obezbediti skupu opremu kojom bi se u realnom vremenu radile hemijske analize. Pored toga izbor same lokacije odakle bi se vršilo kontinuirano uzorkovanje takođe predstavlja ograničavajući faktor, pošto se uzorkovanje vrši u samo jednoj tački, bilo da se radi o koritu reke, jezeru ili krovu zgrade.

Pasivno uzimanje uzoraka još je u povoju. Pasivni uzorkivač se postavlja i ostavlja u medijumu koji želimo da uzorkujemo. On na sebi sakuplja supstance ili elemente koji su interesantni (Vrana et al. 2005). Nakon nekog perioda nosi se u laboratoriju, gde se standardnim hemijskim metodama određuje koncentracija traženog elementa. Prednost ovakve metode je u tome što se vrlo jednostavno pokriva duži vremenski period uzorkovanja, ali i dalje ostaje nedostatak uzorkovanja samo jedne lokacije.

1.5 Bioindikatori

Zbog povećanja brojnosti populacije ljudi dolazi i do povećane količine antropogenog zagađenja, a samim tim i do povećane potrebe za praćenjem takvog zagađenja. Te metode treba da budu efikasnije, da pokrivaju veće površine, brže pružaju rezultate i da budu jeftinije. To je dovelo do porasta interesovanja za upotrebu različitih vrsta organizama koji se mogu koristiti kao bioindikatori zagađenja životne sredine.

Bioindikator možemo definisati kao organizam, deo organizma ili zajednicu organizama koji sadrže informacije o kvalitetu životne sredine u kome se nalaze, a na osnovu čijeg je prisustva ili odsustva moguće detektovati promene i stanje kvaliteta životne sredine, kao i proceniti antropogeno dejstvo (Markert, 1994). Biomonitor je sa druge strane,

organizam, deo organizma ili zajednica organizama, koji sadrži informacije o kvantitativnim aspektima kvaliteta životne sredine (Markert et al. 1999). Biomonitor je uvek i bioindikator, ali bioindikator ne mora uvek biti i biomonitor. U ovom radu se za sve biomonitore i bioindikatore koristi samo termin bioindikator.

Bioindikatore delimo na dve vrste u odnosu na to kako funkcionišu: akumulacioni i uticajni (efektni) bioindikatori. Akumulacioni indikatori/monitori (bioakumulatori) su oni koji akumuliraju jednu i/ili više supstanci iz životne sredine na površini ili u unutrašnjosti svog tela. Oni moraju imati visok prag otpornosti na stres koji uzrokuju supstance od interesa, kako bi mogli u sebi da sakupe njihove merljive količine. Druga vrsta jesu uticajni ili efektni indikatori/monitori. Kod njih dolazi do pojave nekog efekta kao odgovor na datu supstancu ili element. Praktično na njih neki element vrši uticaj pod kojim dolazi do određene morfološke, histološke ili ćelijske promene, menjanja nekog metaboličko-biohemijskog procesa, ili dolazi do promena u ponašanju ili strukturi populacije. Kod njih se relativno brzo može videti i/ili izmeriti odgovor na fizički ili hemijski stres. Uopšteno, za ova dva tipa bioindikatora može se upotrebiti termin reakcioni indikator u koji spadaju i akumulacioni i efektni indikatori (Markert et al. 2003).

Kada se izučavaju bioindikatori, korisno je razlikovati načine na koje oni dolaze u kontakt i zadržavaju elemente ili supstance. Različiti mehanizmi mogu da doprinesu povećanju koncentracije tražene supstance. Ovi mehanizmi su različiti kod različitih bioindikatora i zavise od njihove interakcije sa životnom sredinom. Neki od mehanizama zadržavanja i koncentracije elemenata i supstanci jesu procesi biomagnifikacije i bioakumulacije. Biomagnifikacija je termin koji označava povećanje koncentracije supstanci u lancu ishrane, pri čemu se koncentracija povećava sa povećanjem trofičkog nivoa (Markert et al. 2003). Ovaj vid akumulacije supstanci je, prema tome, ograničen samo na heterotrofne organizme i glavni je način kontaminacije za mnoge akvatične kao i terestrične životinje, osim za metale koji su lako isparljivi (Hg, As) i koji se resorbuju preko respiratornih organa. Biokoncentracija označava direktno unošenje supstanci iz medijuma koji okružuje bioindikatora (Markert et al. 2003). Osim biljaka kojima je ovo jedini način unošenja supstanci, biokoncentracija igra važnu ulogu i kod akvatičnih

životinja. Pored unošenja supstanci u organizam, bilo ishranom ili disanjem, one se mogu i deponovati na površini tela bioindikatora.

Razlikujemo dva tipa biomonitoringa i dva tipa bioindikatora: aktivne i pasivne. Pasivni biomonitoring podrazumeva upotrebu pasivnih bioindikatora, odnosno organizama, njihovih delova ili zajednice organizama koji su prirodno prisutni na određenom području koje istražujemo. Oni su deo ekosistema koji nas interesuje. Aktivni biomonitoring koristi aktivne bioindikatore, odnosno organizme koji nisu deo prirodnog ekosistema, već su oni uneti u taj ekosistem isključivo radi njihove upotrebe kao bioindikatora (Wittig 1993).

Iako je broj potencijalnih bioindikatora veliki, teško je naći organizme koji ispunjavaju kriterijume za aktivne ili pasivne bioindikatore. Na primer, kada posmatramo akumulacione bioindikatore, koncentracije nekih supstanci koje se mogu naći u njihovim telima ne moraju da odslikavaju koncentraciju tih istih supstanci u životnoj sredini. Mnoge biljke i životinje imaju visok nivo akumulacije za određene supstance kada su njihove koncentracije u životnoj sredini niske, ali se faktor akumulacije drastično smanjuje sa višim koncentracijama u životnoj sredini. Sa druge strane, mnogi organizmi imaju malu apsorpciju toksičnih supstanci u širem opsegu koncentracija u životnoj sredini (Markert et al. 1997).

1.5.1 Vrste organizama koji se koriste kao bioindikatori

Mnoge različite grupe i vrste organizama mogu se koristiti kao bioindikatori. Već početkom 20. veka Kolkwitz i Marsson (1902, 1908, 1909) su povezali odnos između organizama i kvaliteta vode. Nakon tog otkrića dolazi do upotrebe različitih organizama kao bioindikatora. Među korišćenim grupama bioindikatora nalaze se bakterije, alge, briofite, više biljke, oligohete, insekti i drugi beskičmenjaci, ribe, ptice i sisari.

Bakterije su korisni bioindikatori zbog njihovog velikog broja u različitim životnim sredinama. One igraju značajnu ulogu u lancima ishrane i ciklusima elemenata (Domsch

1977; Bloem et al. 1997). Zbog toga su bakterije nezamenljive za život viših organizama. Mala veličina i veliki odnos površine u odnosu na zapreminu čine da bakterije imaju veliki afinitet prema supstancama koje su prisutne u veoma niskim koncentracijama. Bakterije su zbog svog bliskog odnosa sa okolinom veoma osetljive i brzo reaguju na zagađenje u životnoj sredini (BrookesBrooks 1995; Giller et al. 1998). Mikrobijalna aktivnost odražava sve hemijske, fizičke i biološke faktore koji regulišu razlaganje i transformacijubiološku aktivnost koja se dešava prilikom transformacije nutrijenata (Elliot 1997; Stenberg 1999). Neke bakterije, kada su izložene različitim zagađujućim supstancama, stvaraju proteine koji su poznati kao stres proteini. Ovi proteini se mogu koristiti kao sistem ranog upozorenja u različitim monitoring programima (Jordan et al. 1995; Parmar et al. 2016). Bakterije se već duže vremena koriste kao bioindikatori za različite zagađujuće supstance u vodenoj sredini (Butterworth et al. 2001; Uttah et al. 2010). Često se koristi ukupan broj koliformnih bakterija za procenu zagađenja pijaće ili vode za kupanje (Amandiaz et al. 2015; Reed 2016). Upotreba bakterija kao indikatora zagađenja zemljišta manje je uobičajena (Bloem et al. 2005; Margesin 2014). Bakterije mogu da pruže i informacije o promenama u životnoj sredini (Hans et al. 2003; Jha i Barat 2003; Ramchandra et al. 2006; Pradhan et al. 2008; Zannatul i Muktadir 2009; Nkwoji et al. 2010; Hosmani 2014).

Alge se koriste kao bioindikatori zagađenja slatkih voda još od sredine 19. veka (Cohn 1853). Alge su najkorisnije kao indikatori za praćenje eutrofikacije (Rusanov i Khromov 2016; Zhang et al. 2016). Njihova dokumentovana otpornost se koristi i prilikom praćenja organskog zagađenja (Palmer 1969). Akumuliranje polutanata od strane ukorenjenih marinskih makro-algi je značajno za biomonitoring, pošto pokazuju stanje u životnoj sredini tokom dužih vremenskih perioda (Lilian 2009; Gopinath et al. 2011). Morska trava može da akumulira teške metale, ugljovodonike, pesticide, PCB-ove, kao i brojne druge supstance iz vode (Hashimoto i Morita 1995; Pavoni et al. 2003; Shams El-Din et al. 2014; Cheney 2014; Pinto et al. 2014; Ar Gall et al. 2016).

Briofite (mahovine) se mogu koristiti kao akumulacioni bioindikatori toksičnih metala (Maxhuni et al. 2016). Kod nekih vrsta mahovina (npr. *Hylocomium splendens* i *Sphagnum* spp.) moguće je prepoznati i odvojiti godišnji prirast. Ovo olakšava određivanje

starosti i vremena izloženosti dela koji koristimo za monitoring (Markert et al. 2003). Ovo je jedna od najvažnijih karakteristika za korišćenje mahovina kao bioindikatora zagađenja metalima. Korišćenje mahovina za monitoring toksičnih metala je jeftina i jednostavna metoda. Mahovine se koriste za procenu kako trenutnog stanja zagađenja metalima na malim i velikim područjima, tako i za procenu stepena zagađenja u prošlosti (Lang i Murphy 2012; Begu et al. 2014; Cowden et al. 2015; Pescott et al. 2015).

Pored mahovina, lišajevi su druga grupa najčešće korišćenih organizama za praćenje zagađenja toksičnim metalima (Bosch-Roig 2013). Razlog ovome je to što u odnosu na više biljke oni nemaju korenov sistem. Iako se efekti supstrata mogu uočiti, odsustvo korena dovodi do zaključka da lišajevi većinu mineralnih potreba zadovoljavaju iz vazduha (Prussia i Killingbeck 1991; Sloof i Wolterbeek 1993; Estrabou et al. 2011; Hanedar 2015; Agnan et al. 2017).

U biomonitoringu se često koriste i standardizovane biljke. One predstavljaju biljke koje su namenski uzgajane u identičnim uslovima tako da budu i iste starosti (De Temmerman et al. 2004). Izlaganje okruženju koje ima potencijalno negativan uticaj na njih jeste standardna procedura pri biomonitoringu (Markert et al. 2003). Biljke usvajaju toksične metale, ne samo one koje su im neophodni za opstanak, kao što su Co, Cu, Fe, Ni i Zn, već i one koji ne spadaju u esencijalne za njihov rast, poput Al, Cd, Pb (Gjorgieva et al. 2011). Polutanti vezani za čestice u vazduhu, poput metala ili manje isparljivih organskih jedinjenja, mogu da se apsorbuju na površinu biljke. Mogu da se ugrade ili čak unesu i u kutikulu biljke. Nekoliko istraživanja je pokazalo da površinski voštani sloj lišća (kutikula lista) i iglica akumulira zagađujuće supstance vezane za suspendovane čestice (Djingova i Kuleff 1994; Kalugina et al. 2017). Skidanje kutikule značajno menja sastav različitih elemenata detektovanih u lišću. Ovo pokazuje da se elementi vezani za čestice uspešno akumuliraju na površini biljke (Wytenbach et al. 1985, 1989; Mossnang 1990; Baumler et al. 1995; Lick i Dorfer 1998). Pored lišća, i kora biljaka se uspešno koristi kao bioindikator (Sawidis et al. 2011; Ejidike i Onianwa 2015). Polutanti koji su vezani za PM mogu imati uticaja na hemijski sastav biljaka. Ovo se često koristi kao indikator zagađenja životne sredine (Rai 2011; Thawale et al. 2011; Rai 2013; Rai et al. 2013; Rai 2016).

Oligohete (maločekinjasti crvi) se smatraju veoma pogodnim bioindikatorima (Stenersen et al. 1992; Reinecke i Reinecke 1998; Cortet et al. 1999; Paoletti 1999; Prygiel et al. 2000; Didden and Rombke 2001). Gliste, posebno iz fam. Lumbricidae se zbog svoje veličine i lakog rukovanja najviše koriste kao bioindikatori (Latif et al. 2011). Njihovo prisustvo je ograničeno na terestrične ekosisteme, što ograničava upotrebu. Pored predstavnika porodice Lumbriculidae, u upotrebi su i Tubificidae, kao i Enchytraeidae (Didden i Rombke 2001; Yang et al. 2012; Pelosi i Römcke 2016). Bioakumulacija kod oligoheta zavisi od više faktora: jedinjenja koje posmatramo, karakteristike zemljišta, vremena i klime, vrste koju posmatramo, starosti i stanja u kojem se posmatrana jedinka nalazi, načina usvajanja jedinjenja itd. (Markert et al. 2003).

Insekti predstavljaju više od polovine svih poznatih vrsta i mnogi od njih, kako akvatični, tako i terestrični, predstavljaju dobre bioindikatore. Među akvatičnim insektima koji mogu poslužiti kao bioindikatori kvaliteta vode nalaze se vrste iz familija Hydrophilidae (Coleoptera), Notonectidae, Veliidae (Heteroptera), kao i redova Plecoptera i Ephemeroptera (Tylianakis et al. 2004). Akvatični insekti se slabije koriste za određivanje zagađenja toksičnim metalima, iako su se vrste roda *Halobates* pokazale kao pogodni bioindikatori zagađenja Cd i Hg (Nummelin et al. 2007). Među terestričnim insektima, tvrdokrilci (Coleoptera) su značajna grupa koja se koristi kao indikator stanja životne sredine šuma i poljoprivrednih kultura (Davis 2000). Moljci i leptiri (Lepidoptera) su veoma osetljivi na promene u životnoj sredini. Pojedine grupe se koriste kao bioindikatori zagađenja teškim metalima i CO₂ u blizini industrijskih i urbanih regiona. Posledice prisustva Co, Fe, Ni, Cd, sumporne kiseline i drugih supstanci prisutnih u veštačkim đubrivima izučavane su na lutkama različitih vrsta Geometridae i Noctuidae, kao i tokom različitih faza životnog ciklusa i u odnosu na stopu smrtnosti kod leptira (familija Nymphalidae) (Fajer et al. 1989; Heliövaara i Väisänen 1990). Mravi su takođe korišćeni kao indikatori stanja životne sredine, npr. kao indikatori uspešnosti restauracije rudnika (Andersen 1997). Takođe se koriste i kao bioindikatori zagađenja SO₂ i insekticidima (Andersen 2002; Periera et al. 2010). Oprašivači su još jedna od grupa čiji se predstavnici često koriste kao bioindikatori. Smatraju se pouzdanim bioindikatorima pošto su osetljivi

na hemijsko zagađenje, ali i zbog toga što se na njih hvataju kako suspendovane čestice, tako i one prisutne na cveću. Ove supstance se kasnije mogu detektovati analitičkim metodama. Medonosna pčela je jedan od najčešće izučavanih bioindikatora iz grupe oprašivača (Ghini et al. 2004).

Veliki broj drugih beskičmenjaka su poznati kao efikasni akumulatori različitih elemenata (Dallinger 1994). Najbolje za biomonitoring bi bilo kada bi koncentracije metala u telu životinje kvantitativno odražavale koncentracije metala u životnoj sredini. U stvarnosti se ovo ne dešava. Mnogi faktori, kao što su ishrana, fiziološki i reproduktivni status, pol i starost životinje, utiču na kvantitativni odnos. Za potrebe monitoringa veoma često se koriste različite vrste puževa, kako terestričnih, tako i vodenih. Neke od terestričnih vrsta koje su u upotrebi jesu: *Helix aspersa*, *H. pomatia*, *H. pelasga*, *Eobania vermiculata*, *Xeropicta derbentina*, *Oychilus* spp, *Xerocrassa seetzenii*, *X. simulate*, *Pila* spp, *Achatina marginatus* (Bertani et al. 1994; Gomot de Vaufleury i Pihan 2000; Achuba 2008; Massadeh et al. 2016). Vrste vodenih puževa koje se koriste kao bioindikatora jesu: *Biomphalaria alexandrina*, *Bulinus truncatus*, *Bellamya unicolor*, *Cleopatra bulimoides*, *Helisoma duryi*, *Physa acuta*, *Theodoxus niloticus* (Mahmoud i Abu Taleb 2013; Mostafa et al. 2014). Pored puževa, koriste se i različite vrste školjki koje nastanjuju sediment. One se koriste u slanim i slatkim vodama. Do sada je korišćeno više vrsta ovakvih školjki: *Donax trunculus*, *Crassostrea cucullata*, *Anadara granosa*, *Mytella strigata*, *Dreissena polymorpha* (Elder i Collins 1991; Sarkar et al. 1994; Szefer et al. 1998; Fishelson et al. 1999; Gregory et al. 1999; Avelar et al. 2000; Zuloaga et al. 2009; Waykar i Deshmukh 2012; Velez et al. 2016).

Ribe zadovoljavaju kriterijume za upotrebu kao bioindikatora (Karr i Chu 1999; Chovanec et al. 2000). Veći deo polutanata koji dospeva u ribe prolazi kroz škrge, dok manji deo dospeva ishranom. U prvom stadijumu dolazi do povećanja koncentracije polutanata upravo u škragama. Nakon toga se zagađujuće supstance krvotokom transportuju dalje. Nakon određenog perioda polako dolazi do povećanja njihove koncentracije u jetri i bubrezima (Kock et al. 1996; Jebali et al. 2008). Pojedini metali sami po sebi ne bi mogli da prodru kroz škrge. Oni u vodi formiraju lipofilne komplekse sa nekim organskim

supstancama koje potiču iz poljoprivrede, šumarstva ili industrije. Ovi novoformirani kompleksi lako prodiru kroz škrge. To dovodi do akumulacije metala veće od očekivane, uzimajući u obzir koncentracije u vodi. Ovo takođe dovodi do izmenjene distribucije lipofilnih metala u telu ribe, gde se najviše povećanje koncentracija može uočiti u mozgu i očima (Tjalve i Gottofry 1991). Danas je u upotrebi veliki broj različitih vrsta riba koje se koriste kao bioindikatori (Fındık i Çiçek 2011; Kenney et al. 2014; Jesus et al. 2014; Vaseem i Banerjee 2016; Buck et al. 2016; Morina et al. 2016; La Colla et al. 2017).

Ptice su dobri bioindikatori onih supstanci koje se akumuliraju u masnim tkivima i koji imaju tendenciju biomagnifikacije u lancu ishrane (Furness 1993). Koncentracije zagađujućih supstanci u pticama odražavaju koncentracije u hrani koju jedu (Nisbet i Reynolds 1984; Dirksen et al. 1995). Istraživanja su pokazala da koncentracije polutanata u bubrezima, perju, jetri i jajima zavise od doze kojima su ptice bile izložene (Lewis i Furness 1991). Kod ptica se polutanti mogu detektovati i u uzorcima krvi (Kahle i Becker 1999). Pored toga često korišćena metoda jeste uzorkovanje jaja ili perja ptica. Veći broj istraživanja je pokazao da su jaja dobri indikatori lokalnog zagađenja, čak i kod migratornih vrsta (Wayland et al. 2006; Ou et al. 2015; Khademi et al. 2015). Razlog za ovo je taj što jaja odslikavaju zagađenje koje je ženka sakupila par dana pre poleganja jaja (Morrissey et al. 2010). Perje je takođe dobar indikator zagađenja. Koncentracije metala u perju odslikavaju koncentracije metala kojima je ptica bila izložena u vreme rasta perja. Urađena su mnoga istraživanja u kojima se perje koristi kao indikator zagađenja (Goede i De Bruin 1986; Gomes et al. 2009; Bond i Lavers 2011; Markowski et al. 2013).

Među sisarima, nedomestikovane životinje su najbolji bioindikatori (Markert et al. 2003). Razlog ovome je to što one zavise isključivo od kvaliteta hrane, vode i vazduha iz životne sredine u kojoj se nalaze. Analiziranjem koncentracija zagađujućih supstanci u tkivima životinja može se doći do podataka o zagađenju ekosistema iz kojeg ove životinje potiču (Alleva et al. 2006; Lanocha et al. 2013; Zukal et al. 2015; Jaouen et al. 2016; Boyles i Nielsen 2017).

1.6 Medonosne pčele kao bioindikatori

Medonosna pčela (*Apis mellifera*, u daljem tekstu: pčela, pčele) je predložena kao koristan bioindikator još 1970-ih godina (Crane 1984). Treba naglasiti da se pčele mogu koristiti i kao biomonitori i kao bioindikatori. U svojstvu bioindikatora njihovo prisustvo, odnosno odsustvo sa određenog područja može ukazivati na prisustvo neke vrste zagađujuće supstance. Takođe veći broj mrtvih pčela ukazuje na to da je prisutan neki zagađivač koji dovodi do njihove smrti. Analizom pčela kao indikatora dolazimo do kvantitativnih podataka o zagađenju u životnoj sredini i tada se pčele smatraju biomonitorima. Već je naglašeno da se termini biomonitor i bioindikator koriste kao sinonimi i da često kada se kaže bioindikator zapravo misli na biomonitora i obrnuto. Neki od razloga zbog kojih su pčele dobri biomonitori navedeni su u prethodnim poglavljima. Jedan od najbitnijih je taj što one pokrivaju veliku teritoriju tokom svojih sakupljačkih aktivnosti na velikom broju raznovrsnih cvetnica. One mogu pokriti i do 7 km² (Perugini et al. 2011). Medonosne pčele su dobri biomonitori i zbog toga što koncentracije zagađujućih supstanci unjima odražavaju stanje u celom ekosistemu. Uzimanjem hrane sa biljaka pčele skupljaju i kontaminirajuće materije koje se nalaze na tim biljkama, a samim tim i one koje se nalaze u zemljištu iz kojeg se biljke hrane, kao i one koje su na biljku dospale iz vazduha. Isti je slučaj i sa vodom koju piju, ali i sa vodom koju odnose u gnezdo (košnicu) kako bi se tokom leta održavala stalna temperatura u društvu. Konzumiranje hrane i vode nije jedini način na koji su pčele izložene zagađujućim supstancama. One letenjem kroz vazduh u potrazi za hranom, tokom samog leta, na dlačicama na svom telu zahvataju različite zagađujuće supstance.

Medonosne pčele se koriste kao indikatori kako neorganskih tako i organskih zagađujućih supstanci.

1.6.1 Pčela kao bioindikator organskih zagađujućih supstanci

Pčele se mogu koristiti za biomonitoring više različitih organskih zagađujućih supstanci. Anderson i Wojtas (1986) su prvi detektovali PCB (polihlorovane bifenile - *polychlorinated biphenyls*, PCB) u medonosnoj pčeli. Oni su takođe detektovali i 8 različitih vrsta pesticida. Iako su ovo detektovali u mrtvim pčelama, naveli su da se isto može pronaći i u živim organizmima. Za razliku od ovog istraživanja koje je sprovedeno na relativno maloj teritoriji Konektikata, Morse et al. (1987) su uzeli uzorke iz nekoliko različitih država SAD kako bi procenili rasprostranjenost kontaminacije PCB-jevima. Ustanovili su da se u pčelama mogu naći relativno visoke koncentracije PCB-jeva, ne samo u blizini mesta njihovog odlaganja, već i u onim pčelama u čijoj okolini nije bilo vidnih izvora ovih zagađujućih supstanci.

Pčele su korišćene i za biomonitoring drugih zagađujućih supstanci, kao što su pesticidi. Među prvima su istraživanja tokom 1980-tih godina vršena od strane Celli et al. (1988a, 1988b). Nakon ovih prvih istraživanja u kojima je ustanovljeno da pčele mogu biti dobri bioindikator za detekciju pesticida u životnoj sredini, u Italiji su od strane istog autora vršena i višegodišnja istraživanja (Celli et al. 1991). Ustanovljeno je da su u pčelama prisutni oni pesticidi koji su u tom trenutku bili najprodavaniji, što još jednom potvrđuje medonosnu pčelu kao odličnog bioindikatora (Porrini et al. 1998). Nakon uspeha ovih istraživača, slična istraživanja su sprovedena i u drugim zemljama (Martel et al. 2011; Kiljanek et al. 2017). Sa napredovanjem nauke i razvojem savremenije tehnike dolazi i do razvoja različitih metoda za ekstrakciju i analizu pesticida u pčelama. Ove metode imaju za cilj pojednostavljivanje procesa analize, kao i smanjenje detekcionih limita (Fernández et al. 2001; Morzycka 2002; Kasiotis et al. 2014). Ove metode su omogućile detekciju više različitih pesticida istovremeno, što smanjuje troškove i skraćuje vreme potrebno za analizu (Mullin et al. 2010; Kiljanek et al. 2016).

Još jedna grupa organskih zagađujućih supstanci za čiji se monitoring koriste medonosne pčele jesu polickilični aromatični ugljovodonici (PAH - *polycyclic aromatic hydrocarbons*). U istraživanjima u Italiji, PAH-ovi su detektovani u svim uzorcima pčela,

nevezano za lokaciju uzorkovanja (Amorena et al. 2009). Lambert et al. (2012) su, nasuprot tome, pokazali da koncentracije PAH-ova zavise od mesta uzorkovanja i reljefa terena.

1.6.2 Pčela kao bioindikator neorganskih zagađujućih supstanci – toksičnih metala

Medonosna pčela je u šnjimdosadašnjim istraživanjima najviše korišćena za praćenje neorganskih zagađujućih supstanci. Ovde se prevashodno misli na toksične metale. Najranija istraživanja u kojima se pčele koriste kao bioindikator odnosi se upravo na praćenje toksičnih metala (Crane 1984; Bromenshenk et al. 1985). U Srbiji su pionirska istraživanja rađena u odnosu na arsen (Krunić et al. 1989; Terzić et al. 2000)

Pčele se ne razlikuju od drugih organizama u svojim potrebama za mineralima koji su neophodni za pravilan rast i razvoj svih živih bića. Čak i tek izlegle pčele poseduju određene koncentracije minerala u svojim telima (Black 2006). Koncentracije metala u mladim pčelama se mogu dovesti u vezu sa njihovom ishranom tokom razvika. Veleminsky et al. (1990) su analizirali Pb, Cd, Cu i Zn u mrtvim pčelama koje su prezimile u košnici, mladim pčelama koje još nisu uvek izletale, kao i pčelama izletnicama. Zaključili su da, uzimajući u obzir da mlade pčele nisu izletale iz košnice, koncentracije metala potiču isključivo iz hrane koju su konzumirale i ne predstavljaju ukupnu sliku zagađenja okruženja u kome se one nalaze. Ishrana je samo jedan od načina akumulacije toksičnih metala u pčelama. Drugi načini su akumulacija metala na tela pčela direktno iz vazduha, preko vode koju piju, ili preko polena i nektara koji sakupljaju. Razlog za uzimanje pčela izletnica kao najboljih pokazatelja sadržaja metala u životnoj sredini leži upravo u višestrukim mogućnostima akumuliranja metala u njima.

Pratt i Sikorski (1982) su uradili analizu Pb u medonosnim pčelama koje se nalaze uz prometni autoput i onima koje se nalaze 850 m udaljene od autoputa. Pronašli su da su koncentracije Pb u pčelama uz autoput 28.1 ppm, dok su u onim na 850 m od autoputa koncentracije 1.4 ppm.

Leita et al. (1996) su predložili da se mreža pčelinjaka može koristiti kao izvor podataka o zagađenju toksičnim metalima, kako iz pojedinačnih tako i difuznih izvora. Oni su istraživali koncentracije Pb, Cd i Zn na površini tela pčela, kao i u mrtvim pčelama u društvima u blizini raskrsnica. Pokazali su da se Zn i Cd uglavnom nalaze na površini pčela, dok se Pb akumulira u telu pčela. Još jedno istraživanje vezano za analizu Pb na telu i u telu pčela takođe je pokazalo da se Pb uglavnom akumulira u telu pčela, a ne na njegovoj površini (Raes et al. 1992). Porrini et al. (2002) su sproveli istraživanje u kojem su analizirali Cr, Ni i Pb na površini tela pčele i u njenom telu, iz tri različita regiona: urbanog, ruralnog i industrijskog. Njihovi podaci takođe pokazuju da su koncentracije Pb u telima pčela više u industrijskom i urbanom regionu, dok je situacija obrnuta u ruralnoj oblasti gde je koncentracija Pb viša na površini pčele nego u njenom telu. Isto je dobijeno i za Cr u ruralnom regionu.

Bromenshenk et al. (1985) su istraživali koncentracije Pb, As, Cd, Co, Zn i F u pčelama iz pčelinjaka koji pokrivaju veliku geografsku površinu. Ustanovili su da As može biti transportovan na veće distance delovanjem atmosferskih faktora. Isto važi i za Cd, ali on se transportuje na značajno manje distance. Koncentracije Co, Pb i Zn nisu pokazale distribuciju vezanu za zagađenje. Iz ovih rezultata izveli su zaključak da se pčele mogu koristiti kao bioindikator za praćenje zagađenja na velikim geografskim površinama.

Mnogi istraživači počinju da koriste medonosne pčele kako bi istraživali zagađenje metalima na različitim lokacijama i sa različitim antropogenim izvorima zagađenja. Tako su Fakhimzadeh i Lodenius (2000) istraživali koncentracije Cd, Cu, Fe, Mn, Pb i Zn u pčelama iz različitih regiona, kontrolnog, urbanog i industrijskog. Pokazali su da su koncentracije Cd, Cu, Fe i Zn statistički značajno različite između ovih regiona i da se pčele mogu koristiti kao bioindikator zagađenja tim metalima. Conti i Botre (2001) istražuju koncentracije Cd, Cr i Pb u centru Rima i njegovoj okolini. Oni dolaze do zaključka da postoje značajne razlike u koncentracijama ovih metala u okolini Rima i onih u njegovom centru. Takođe zaključuju da su pčele dobri bioindikator. Porrini et al. (2002) su, istražujući koncentracije Cr, Ni i Pb u urbanom, ruralnom i industrijskom regionu, ustanovili značajne razlike između regiona samo za Cr. Roman (2005) je istraživao

koncentracije Cd, Cr, Ni, Pb i Se u pčelama iz dva regiona: industrijskog i poljoprivredno-šumskog. Ustanovio je da pčele uzorkovane u industrijskom regionu imaju više koncentracije Cr, Ni, Pb i Se. Međutim pčele iz poljoprivredno-šumskog područja imaju više koncentracije Cd. On zaključuje da koncentracije metala u pčelama zavise od regiona u kojem su uzeti uzorci.

Perugini et al. (2011) su istraživali razlike u koncentracijama Cd, Cr, Hg i Pb između prirodnog rezervata i urbanog područja. Prisustvo Hg nije ustanovljeno ni u jednom uzorku. Otkrili su da su koncentracije Pb značajno više u urbanom regionu, naročito blizu aerodroma, u poređenju sa prirodnim rezervatom. Slične razlike su ustanovljene i za Cd. Na osnovu ovih podataka zaključili su da se pčele mogu koristiti kao indikator zagađenja čak i područja koja se smatraju nezagađenim.

Van der Steen et al. (2016) analiziraju veliki broj različitih metala: Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mn, Mo, Ni, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, V i Zn. Ovo je jedno od najobimnijih istraživanja sprovedenih na pčelama kao bioindikatorima toksičnih metala. Pčele su uzorkovane u čak 150 različitih pčelinjaka. Ustanovili su da se mogu videti regionalni obrasci distribucije metala u pčelama. Podelili su i regione u kojima se pčelinjaci nalaze na one u kojima je preko 50% zemljišta poljoprivredno, na one kojima je >50% šume, >50% urbanog područja i one sa mešovitim tipom upotrebe zemljišta. Ustanovili su da su koncentracije Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Li, Mn, Mo, Ni, Sb, Sr, Ti i Zn najviše u šumovitim regionima. Zaključili su da postoje regionalne razlike u koncentracijama metala, na koje utiče pejzaž, odnosno upotreba okružujućeg zemljišta.

Sadeghi et al. (2012), istražujući As, Ba, Ca, K, Li, Fe, Na, Mn i Hg u različitim regionima, nisu uspjeli da ustanove statistički značajne razlike u koncentracijama ovih metala između različitih regiona, ali su zato uspjeli da grupišu analizirane metale u tri različite grupe. U prvoj grupi su K i Na kao najprisutniji elementi u pčelama. U drugoj grupi su se našli Ca, Ba, Hg, i Fe sa srednjim koncentracijama, tok su treću grupu činili elementi u tragovima: Mn, Li i As.

Roman (2010) je merio koncentracije Cd, Cu, Pb i Se u pčelama uzorkovanim u jesen 2007, kao i proleće, leto i jesen 2008. Najviše koncentracije Cd, Cu i Pb su zabeležene u proleće 2008. godine, Se u jesen 2008. godine, dok su istom periodu zabeležene najniže koncentracije Cd i Pb. I u ovom istraživanju su koncentracije Cu, Pb i Se bile više u urbanom regionu u poređenju sa poljoprivredno-šumskim, u kojem su koncentracije Cd bile značajno više. Lambert et al. (2012) je istraživao koncentracije Pb tokom dve godine: 2008. i 2009. Uzorci su uzimani po četiri puta svake godine. Ustanovljeno je da postoje značajne razlike između perioda uzorkovanja i da su koncentracije Pb najviše tokom sušnog perioda. I Van der Steen et al. (2012) su istraživali vremenske i sezonske varijacije u koncentracijama metala. Pratili su koncentracije Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, V i Zn u pčelama tokom tri meseca (od jula do septembra) 2006. godine. Uzorkovanje je rađeno na svake dve nedelje. Pronađene su značajne razlike između datuma uzorkovanja za Al, Cd, Co, Cr, Cu, Mn Sr, Ti i V.

U tabeli 1 su navedene pronađene koncentracije velikog broja do sada analiziranih metala u telima medonosne pčele, od strane nabrojanih autora. Ono što je zajedničko svim ovim autorima jeste to da su svi zaključili da su pčele izvrsni bioindikatorzi zagađenja toksičnim metalima. Uz njihovu pomoć moguće je ustanoviti stepen zagađenja okoline košnice. Takođe je moguće ustanoviti vremenske i sezonske razlike u količini zagađenja životne sredine.

Tabela 1. Koncentracije metala u telima medonosne pčele u ranijim istraživanjima.

Element	Koncentracije		Referenca
	(ppm)	Objašnjenje	
Al	4,6-15,52	Industrijski region	Van der Steen et al. (2012)
As	0,5-12,5	72 lokacije (ruralne-urbane)	Bromenshenk et al. (1985)

As	<0,1	ne tretirane košnice	Kalnins i Detroy (1984)
	0,77-1,11	lakirane košnice	Kalnins i Detroy (1984)
	0,66-0,83	Industrijski region	Van der Steen et al. (2012)
	0,017-0,068	4 regiona	Sadeghi et al. (2012)
	0,438-3,200	Kontaminirane lokacije	Krunić et al. (1989)
	0,105-1,196	Nekontaminirane lokacije	Krunić et al. (1989)
	0,584-1,090	Industrijski region	Terzić et al. (2000)
Ba	2,00-3,925	4 regiona	Sadeghi et al. (2012)
Ca	6,355-12,28	4 regiona	Sadeghi et al. (2012)
Cd	0,25-1,60	Pčele uzorkovane u proleće	Al Naggar et al. (2013)
	0,07-0,15	Pčele uzorkovane tokom leta	Al Naggar et al. (2013)
	0,05-0,75	Industrijski region	Van der Steen et al. (2012)
	<0,6-1,8	72 lokacije (ruralne-urbane)	Bromenshenk et al. (1985)
	2,89-3,43	Nekontaminirane lokacije	Conti i Botré (2001)
	2,87-4,23	Centar grada/blizu autoputa	Conti i Botré (2001)
	0,03-0,18	Kontrolna lokacija	Fakhimzadeh i Lodenius (2000)
	0,05-1,2	Industrijski region	Fakhimzadeh i Lodenius (2000)
	1,1-1,9	Raskrsnica sa intenzivnim saobraćajem	Leita et al. (1996)
	0,14-0,16	Poljoprivredno-šumsko područje	Roman (2005)
	0,10-0,17	Industrijski region	Roman (2005)
	0,16-1,34	Relativno nezagađeno područje	Veleminsky et al. (1990)
	0,74-1,75	Industrijski region	Veleminsky et al. (1990)
	0,39-0,81	Industrijski region	Roman (2010)
	0,42-1,04	Poljoprivredno-šumski područje	Roman (2010)
	0,01-0,21	Nacionalni park	Perugini et al. (2011)
0,03-0,1	Blizina aerodroma	Perugini et al. (2011)	

Co	0,08-0,33	Industrijski region	Van der Steen et al. (2012)
Cr	0,15-0,28	Industrijski region	Van der Steen et al. (2012)
	<0,001-2,24	Nacionalni park	Perugini et al. (2011)
	0,17-3,08	Blizina aerodroma	Perugini et al. (2011)
	0,054-0,080	Nekontaminirane lokacije	Conti i Botré (2001)
	0,052-0,116	Centar grada/blizu autoputa	Conti i Botré (2001)
	1,4	Različite lokacije	Kump et al. (1996)
	<0,06-0,34	ne tretirane košnice	Kalnins i Detroy (1984)
	0,58-0,8	lakirane košnice	Kalnins i Detroy (1984)
	<0,1-3,6	Nacionalni park	Porrini et al. (2002)
	<0,1-1,2	Centar grada	Porrini et al. (2002)
	0,05-0,18	Poljoprivredno-šumsko područje	Roman (2005)
	0,16-0,23	Industrijski region	Roman (2005)
	Cu	11,65-19,77	Industrijski region
10,85-18,17		Pčele uzorkovane u proleće	Al Naggar et al. (2013)
3,62-7,5		Pčele uzorkovane tokom leta	Al Naggar et al. (2013)
20,2-25,5		Industrijski region	Roman (2010)
19,5-24,1		Poljoprivredno-šumski područje	Roman (2010)
13-15		Kontrolna lokacija	Fakhimzadeh i Lodenius (2000)
14-27		Industrijski region	Fakhimzadeh i Lodenius (2000)
35,7		Različite lokacije	Kump et al. (1996)
8,68-9,70		ne tretirane košnice	Kalnins i Detroy (1984)
9,86-10,50		lakirane košnice	Kalnins i Detroy (1984)
15,16-30,55		Relativno nezagađeno područje	Veleminsky et al. (1990)
31,89-37,68		Industrijski region	Veleminsky et al. (1990)
Fe		134,00-336,33	Pčele uzorkovane u proleće

Fe	73,00-147,00	Pčele uzorkovane tokom leta	Al Naggar et al. (2013)
	0,352-4,89	4 regiona	Sadeghi et al. (2012)
Hg	1,125-14,5	4 regiona	Sadeghi et al. (2012)
K	29,48-65,5	4 regiona	Sadeghi et al. (2012)
Li	0,01-0,05	Industrijski region	Van der Steen et al. (2012)
	0,007-0,142	4 regiona	Sadeghi et al. (2012)
Mn	20,69-68,76	Industrijski region	Van der Steen et al. (2012)
	0,197-0,549	4 regiona	Sadeghi et al. (2012)
	75,7	Različite lokacije	Kump et al. (1996)
Mo	0,36-1,16	Industrijski region	Van der Steen et al. (2012)
Na	12,653-19,5	4 regiona	Sadeghi et al. (2012)
Ni	0,19-0,47	Industrijski region	Van der Steen et al. (2012)
	0,12-0,42	Nacionalni park	Porrini et al. (2002)
	0,13-0,43	Centar grada	Porrini et al. (2002)
	0,27-0,42	Poljoprivredno-šumsko područje	Roman (2005)
	0,36-0,50	Industrijski region	Roman (2005)
Pb	0,19-1,26	Industrijski region	Van der Steen et al. (2012)
	28,1	Uz autoput	Crane (1984)
	1,4	850m od autopura	Crane (1984)
	2,32-11,15	Pčele uzorkovane u proleće	Al Naggar et al. (2013)
	2,95-11,23	Pčele uzorkovane tokom leta	Al Naggar et al. (2013)
	1,46-2,32	Industrijski region	Roman (2010)
	1,08-3,11	Poljoprivredno-šumski područje	Roman (2010)
	0,001-0,498	Poljoprivredno zemljište	Lambert et al. (2012)

Pb	0,001-1,869	Urban region	Lambert et al. (2012)
	0,004-1,175	Ostrvo	Lambert et al. (2012)
	0,18-1,34	Nacionalni park	Perugini et al. (2011)
	0,33-0,80	Blizina aerodroma	Perugini et al. (2011)
	0,52-1,00	Nekontaminirane lokacije	Conti and Botré (2001)
	0,64-1,25	Centar grada/blizu autoputa	Conti and Botré (2001)
	0,58-0,62	Kontrolna lokacija	Fakhimzadeh i Lodenius (2000)
	0,27-1,4	Industrijski region	Fakhimzadeh i Lodenius (2000)
	1,4-3,0	Raskrsnica sa intenzivnim saobraćajem	Leita et al. (1996)
	0,15-0,55	Nacionalni park	Porrini et al. (2002)
	0,45-0,95	Centar grada	Porrini et al. (2002)
	1,5-30	Blizu prometne saobraćajnice- daleko od iste	Pratt i Sikorski (1982)
	0,28-0,29	Poljoprivredno-šumsko područje	Roman (2005)
	0,64-1,01	Industrijski region	Roman (2005)
	0,58-2,47	Relativno nezagađeno područje	Veleminsky et al. (1990)
	3,68-9,28	Industrijski region	Veleminsky et al. (1990)
Sb	0,07-0,19	Industrijski region	Van der Steen et al. (2012)
Se	1,15-1,53	Industrijski region	Van der Steen et al. (2012)
	6,12-11,04	Industrijski region	Roman (2010)
	4,99-8,12	Poljoprivredno-šumski područje	Roman (2010)
	1,84-2,38	Poljoprivredno-šumsko područje	Roman (2005)
	2,16-5,98	Industrijski region	Roman (2005)
Sn	0,42-0,76	Industrijski region	Van der Steen et al. (2012)
Sr	0,86-2,99	Industrijski region	Van der Steen et al. (2012)

Ti	0,09-0,55	Industrijski region	Van der Steen et al. (2012)
V	0,006-0,31	Industrijski region	Van der Steen et al. (2012)
Zn	13,80-77,95	Pčele uzorkovane u proleće	Al Naggar et al. (2013)
	44,25-67,17	Pčele uzorkovane tokom leta	Al Naggar et al. (2013)
	61,14-100,46	Industrijski region	Van der Steen et al. (2012)
	55-73	Kontrolna lokacija	Fakhimzadeh i Lodenius (2000)
	59-100	Industrijski region	Fakhimzadeh i Lodenius (2000)
	202	Različite lokacije	Kump et al. (1996)
	52,5-76,2	Raskrsnica sa intenzivnim saobraćajem	Leita et al. (1996)
	90,34-188,72	Relativno nezagađeno područje	Veleminsky et al. (1990)
	153,34-204,4	Industrijski region	Veleminsky et al. (1990)

1.7 Ekologija pčela

Medonosna pčela je leteći insekt koja pripada rodu *Apis* iz reda Hymenoptera. Vode poreklo iz južnih, tropskih delova Afrike odakle su se preko severne Afrike i Evrope raširile na gotovo celu planetu. Trenutno je priznato sedam vrsta medonosnih pčela, sa 44 podvrste (Engel 1999). Najrasprostranjenija vrsta je *Apis mellifera*. Postoje diskusije o njenom poreklu. Dok jedni tvrde da potiče iz Afrike (Whitfield et al. 2006), drugi smatraju da vodi poreklo iz Azije (Fan et al. 2012).

Medonosne pčele su, poput mrava, osa i termita, društveni insekti. Za razliku od mrava i osa, one ne konzumiraju hranu životinjskog porekla. Društveni insekti žive u grupama, društvima (kolonijama). Oni zajednički učestvuju u sakupljanju hrane i brizi o mladima. U okviru jednog društva postoje više tipova, odnosno kasta jedinki. Kod

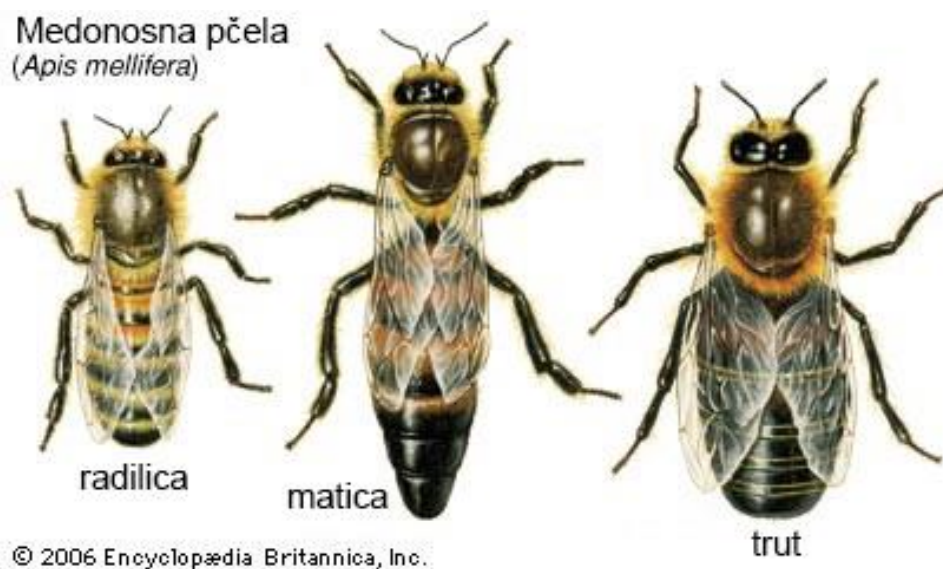
medonosne pčele postoje dva pola, a ženke se sreću u dve kaste – sterilne radilice i fertilne matice (Huang i Robinson 1996).

Matica je najduža pčela u košnici (20 mm) (Slika 1). Ona je takođe i pčela sa najdužim životnim vekom, koji može biti i po nekoliko godina (Graham 2015). U prirodi, u društvu može da postoji samo jedna matica. Najvažniji zadatak matice jeste nošenje jaja. Produktivnost matice zavisi od količine hrane kojom je snabdevaju mlade radilice i od količine slobodnog prostora u leglu. Može dapoložiti i do 1500 jaja dnevno. Radilice mogu proizvesti novu maticu samo u slučajevima kada je stara matica otišla sa novim rojem prilikom rojenja, kada stara matica polaže sve manje i manje jaja ili ukoliko je društvo prenaseljeno i nema mesta za dalje širenje. Ukoliko ostanu bez matice, pčele brzo reaguju. Jaja radilica ili larve mlađe od tri dana odgajaju se u posebnim matičnjacima. Nakon što se oplodeno jaje izleže, pčele ga hrane specijalnom proteinski bogatom hranom koja se naziva matični mleč. Šest dana brzog rasta dovodi do stvaranja lutke. Matica izlazi iz lutke osam dana kasnije (Kevan 2007).

Trutovi su mužjaci medonosne pčele (Slika 1). Oni se razvijaju iz neoplođenih jaja. To znači da su po genetskoj strukturi haploidni. Postaju polno zreli nedelju dana nakon izleganja. Oni se uglavnom razvijaju u društvima koja su u fazi ekspanzije, najčešće u proleće i leto. Njihov broj se kreće do 1000 jedinki u društvu. Krupniji su od pčela radilica, veličine do 19 mm, sa jako izraženim i krupnim očima. Trutovi nemaju žaoku niti bilo koji organ za sakupljanje polena i nektara (Kilani 1999). Njihova jedina funkcija je da oplode novu maticu. Tokom tzv. svadbenog leta matice više trutova (i do 20) će se spariti sa njom. Odmah nakon sparivanja trutovi uginu. Trutovi koji se ne spare sa maticom sa dolaskom hladnijeg perioda bivaju izbačeni iz košnice (Winston 1987).

Pčele radilice su neplodne ženke. One su najsitnije jedinke u društvu (Slika 1). Dugačke su oko 15 mm. Imaju specijalizovane strukture u koje spadaju žlezde za hranjenje legla (luče matičnu mleč), mirisne žlezde, žlezde za lučenje voska i korpe za polen (korbikule) (Kilani 1999). Pored toga sadrže i žaoku koja služi u odbrani društva od neprijatelja. Tokom perioda intenzivne paše, u košnici se može naći u proseku oko 30.000,

a najviše do 100 000 jedinki radilica. Život započinju kao oplođeno jajašce, koje matica iahn pojedinačno polaže u ćeliju voštanog saća. Nakon tri dana, jaja se izležu u larvu. Svaka larva se hrani tri dana matičnim mlečom i zatim još tri dana polenom i medom. Pošto polen i med nisu bogati nutrijentima kao matični mleč ove pčele se razvijaju u radilice umesto u matice (čije larve se hrane isključivo matičnim mlečom). Tokom ovih šest dana larva pet puta odbacuje svoj omotač, presvlači se. Pre sazrevanja, pčele radilice koje su zadužene za košnicu zatvaraju ćeliju saća. Nakon toga larva ispreda čauru i postaje lutka. Odrasla jedinka izlazi nakon 12 dana. Potrebno je oko tri nedelje da se iz jajeta razvije odrasla jedinka, radilica (Caron i Connor 2013).

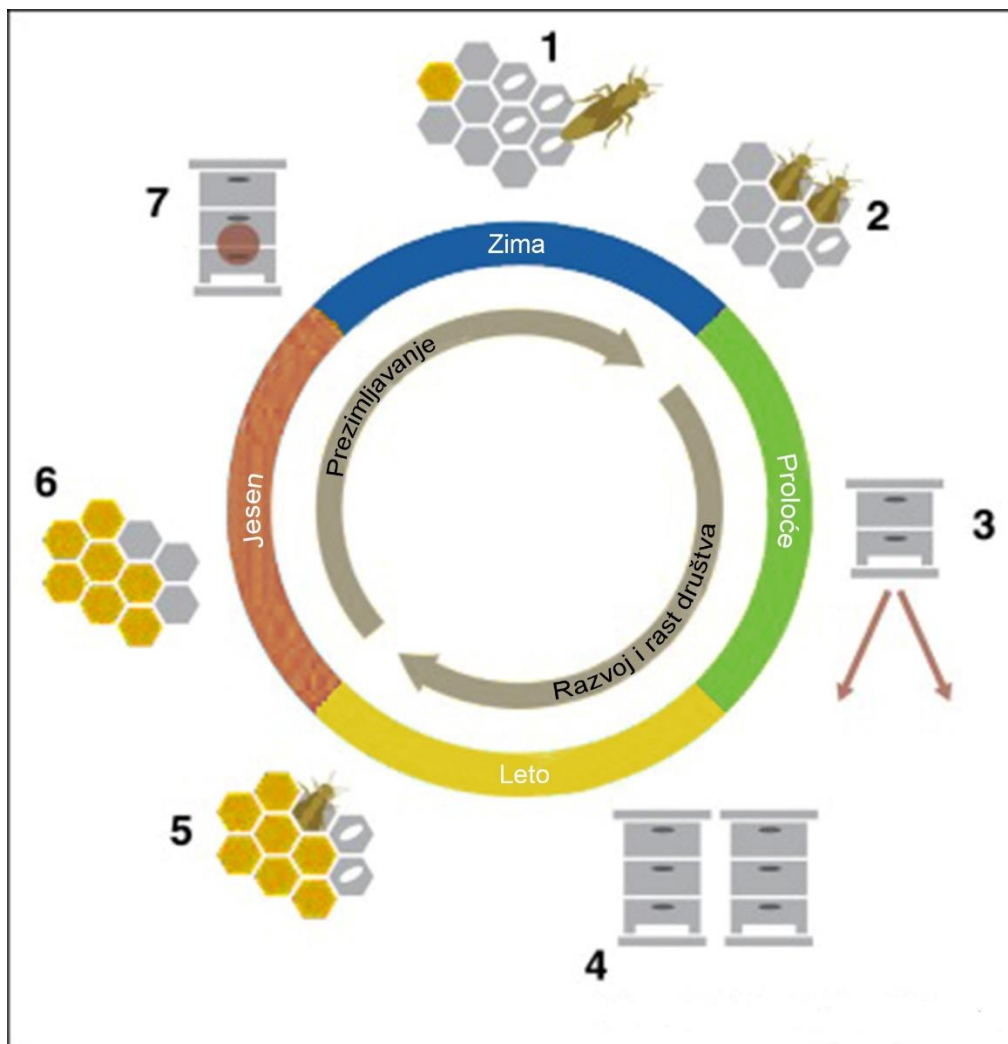


Slika 1. Izgled radilice (levo), matice (sredina) i truta (desno) kod medonosne pčele
(www.britannica.com)

Kako samo ime kaže, pčele radilice obavljaju sav posao u koloniji. Među njima postoji podela posla u zavisnosti od starosti (Rosch 1927). Prva dva dana nakon izleganja pčele postaju čistači. One izbacuju ostatke larvi i lutaka iz ćelija saća. Posle toga počinju da brinu o ventilaciji košnice. Sakupljaju se u redovima na ulazu, izdižu abdomen i snažno mašu krilima izbacujući višak vlage i regulišući temperaturu unutar košnice. Od trećeg do

petog dana negovateljice hrane larve radilica i trutova medom i polenom. Od šestog do desetog dana hrane larve radilica i trutova koji nisu stariji od 2 dana, kao i larve matica. Tokom ovog perioda izlučuju matični mleč kojima hrane spomenute larve. Od desetog do petnaestog dana obavljaju posao „magacionera“. Sakupljaju polen i nektar od pčela izletnica, unose ga u košnicu i skladište. Između petnaestog i sedamnaestog dana učestvuju u pravljenju i izvlačenju saća. Između osamnaestog i dvadesetog dana su čuvari. Tokom tog perioda brane košnicu od drugih insekata, naročito od pčela radilica iz drugih društava. Za razliku od njih, trutovi iz drugih društava mogu da uđu u košnicu. Od 21-og dana one postaju pčele izletnice. Glavna uloga izletnica jeste sakupljanje hrane (polena i nektara). Pčele radilice ovu „dužnost“ obavljaju sve do smrti. U slučaju da je u toku intenzivna paša, smrt može nastupiti već posle četiri nedelje života (Robinson 1992). Ova podela posla važi tokom meseci povećane aktivnosti pčela. Pred kraj zime u košnici postoji veći broj starijih pčela. U tom periodu moguće je i da starije pčele obavljaju dužnosti mladih (Seeley i Visscher 1985).

Aktivnost društva medonosne pčele menja se tokom sezona. Zimu možemo smatrati početkom godine za pčelinje društvo. Stanje društva će tokom ovog perioda uticati na napredak tokom sledeće godine. Tokom zime dolazi do smanjenja brojnosti društva usled uginjavanja starijih pčela. Tokom zime matica poleže jaja (Slika 2 – 1). Količina jaja koju će matica položiti tokom zime zavisi od količine hrane koja je sakupljena tokom prošle sezone. Sa početkom proleća dolazi do izleganja mladih pčela. Uz to pristiže i sveža hrana u košnicu. To je znak matici da počne da leže još više jaja, iz kojih će se opet izleći još više pčela (Slika 2 – 2). To sve dovodi do prenaseljenosti košnice i do rojenja (Slika 2 – 3). Prilikom pripreme za rojenje, matica polaže i više neoplođenih jaja iz kojih će se izleći trutovi, čija je uloga u oplodnji novih matica (Grozinger et al. 2014). Nakon rojenja pčele će nastaviti sa normalnim aktivnostima sakupljanja polena, propolisa, nektara i vode (Nicolson 2011). Takođe će se nastaviti briga o leglu, larvama, hrani, čuvanje ulaza i izgradnja saća (Slika 2 – 4). Početkom jeseni dolazi do smanjene količine hrane koja ulazi u košnicu. To dovodi do smanjenog polaganja jaja (Slika 2 – 5).



Slika 2. Životni ciklus pčelinjeg društva. Heksagonalni oblici predstavljaju ćelije saća. Sive ćelije su prazne, braon ćelije su ćelije sa skladištenom hranom (polen i/ili nektar), bele tačkice su jaja. 1. Polaganje jaja počinje u toku zime. 2. Nastavlja se u proleće zajedno sa izleganjem pčela. 3. Rojenje. 4. Društva jačaju i povećavaju količinu skladištene hrane 5. Smanjuje se količina legla početkom jeseni. 6. Nošenje jaja u potpunosti prestaje tokom jeseni. 7. Tokom zime pčele formiraju klube (Doke et al. 2015).

Kako izvor nektara postaje sve ređi, pčele radilice izbacuju trutove iz košnice, kako bi smanjile konzumiranje hrane skladištene za zimu. Tokom jeseni u potpunosti prestaje polaganje jaja (Slika 2 – 6). Kada temperatura padne ispod 10 °C, pčele formiraju tzv. zimsko klube (Slika 2 – 7). Unutar klubeta pčele vibriraju i održavaju temperaturu na oko

12 °C (Phillips i Demuth 1914). Sa početkom polaganja jaja, oko legla se temperatura podiže na oko 33°C (Moeller 1977).

Pčele izletnice se mogu podeliti u dve grupe. Jednu grupu čine izviđači. Njihova uloga jeste da traže najbolji izvor hrane. Kada se vrate u košnicu one izvode složeni ples, na vertikalno postavljenom saću u mračnoj košnici, kojim drugoj vrsti izletnica, pčelama sakupljačima, prenose informaciju o tome gde se nalazi hrana (Riley et al. 2005). Pčele sakupljačice čine između 40 i 90% ukupne brojnosti pčela izletnica (Nest i Moore 2012). U zavisnosti od toga šta sakupljaju, može se napraviti podela pčela na one koje sakupljaju vodu, nektar, polen ili smolu (propolis). Ustanovljeno je da ukoliko, na primer, dođe do nestašice polena ili je polen lošeg kvaliteta, pčelinje društvo povećava broj pčela sakupljačica polena, pri tome ne menjajući procenat pčela izletnica (Pernal i Currie 2001). Isto se dešava i u nedostatku nekog drugog resursa.

Poznato jeda pčele sa aktivnostima sakupljanja počinju rano ujutru i završavaju uveče. Tačno vreme početka i završetka sakupljanja hrane zavisi od oblasti u kojoj se ono dešava (Alqarni 2006; Joshi i Joshi 2010). Aktivnosti sakupljanja nisu jednake tokom dana. Nekada su jače ujutru, nekada poslepodne (Pernal i Currie 2001; Reyes-Carrillo et al. 2007). Interesantno je da pčele izletnice mogu da zapamte deo dana u kojem je bilo najviše izvora hrane i da tome prilagode aktivnost sakupljanja (Silva et al. 2013).

Udaljenost do koje pčele lete kako bi sakupljale vodu, hranu i ostale resurse zavisi od nekoliko faktora. Jedan od njih jeste veličina društva. Pčele iz manjih društava lete u proseku oko 670 m u radijusu, dok je kod većih društava to prosečno oko 620 m u julu, dok u avgustu manja društva lete 1430 m, a veća društva 2850 m (Beekman et al. 2004). Ustanovljeno je da pčele u potrazi za hranom mogu da lete od 45 m do 5983 m (Hagler et al. 2011). Drugi faktori jesu uslovi u kojima se pčele nalaze. U pustinjama je ustanovljeno da pčele mogu da lete 2 km u potrazi za vodom (Visscher et al. 1996).

Pčele izletnice preferiraju pojedine izvore vode, polena, nektara ili smole u odnosu na druge. Pčele sakupljačice vode preferiraju stalno prisutne izvore i veće površine vode (Abou-Shaara 2012). Takođe, radije se snabdevaju vodom iz nekih nama neobičnih izvora,

kao što su npr. pojilice za krave, nego iz izvora čiste vode (Butler 1940). Pčele sakupljačice nektara ponekad preferiraju jednu vrstu cveća u odnosu na neku drugu vrstu, kao i položaj pojedinačnog cveta (Fohouo et al. 2008; Sushil et al. 2013). Medonosne pčele najčešće sleću na grane jabuke koje se nalaze na srednjoj visini, u odnosu na one niže i one više (Mattu et al. 2012). Slično ovome i pčele sakupljačice polena i smole imaju neke svoje omiljene izvore.

Postoji veliki broj faktora koji utiču na aktivnosti sakupljanja kod pčela. Svi oni se mogu podeliti u dve grupe. Prvu grupu čine faktori unutar samog društva. U nju spadaju prisustvo matice i to da li je oplođena ili nije. Veća aktivnost sakupljanja, uz smanjen unos polena, uočena je kod društava koje vode nesporene matice u odnosu na ona društva koje vode oplođene matice. Manja aktivnost sakupljanja i manje sakupljanje polena uočeno je kod društava koje nemaju maticu u odnos na one sa oplođenom ili neoplođenom maticom (Free et al. 1985). Aktivnost sakupljanja takođe zavisi i od jačine društva, polaganja legla i potrebe za polenom (Weidenmuller i Tautz 2002; Amdam et al. 2009; Abou-Shaara et al. 2013). Tip košnice takođe može da utiče na aktivnosti sakupljanja (Abou-Shaara et al. 2013). Infekcije pčela bolestima i parazitima može da utiče na nemogućnost izletnica da se vrate u košnicu ili može dovesti do sporijeg povratka (Kralj i Fuchs 2006, 2009).

Drugu grupu faktora koji utiču na aktivnost sakupljanja čine spoljašnji faktori koji nisu u vezi sa samim društvom. Jedan od faktora jeste dostupnost biljaka. Kao što je već objašnjeno, pčele nekim biljkama daju prednost u odnosu na druge. Pored toga uočeno je da je zapremina sakupljene hrane jedan od činilaca koji utiče na sakupljačku aktivnost (Fulop i Menzel 2000). Faktori živote sredine takođe imaju uticaja na sakupljanje. Uočeno je kako medonosne pčele započinju aktivnosti sakupljanja na relativno niskim temperaturama, već od 6,5 °C (Tan et al. 2012), mada se 16 °C smatra nekom prosečnom temperaturom na kojoj počinje aktivnost sakupljanja (Joshi i Joshi 2010). Najviša aktivnost sakupljanja je zabeležena na temperaturama od 20 °C, a najniža na temperaturama iznad 43 °C i ispod 10 °C (Blazyte-Cereskiene et al. 2010; Joshi i Joshi 2010; Tan et al. 2012). Postoje podaci da nadmorska visina utiče na početak i prestanak sakupljanja, trajanje aktivnosti sakupljanja, kao i broj letova i broj cvetova koje pčela poseti po minutu (Mattu et al. 2012). Pored toga,

pronađeno je da elektromagnetno polje ima negativan efekat na sakupljanje resursa (Sharma i Kumar 2010). Iznenadjuće je, ali nema dokaza da izduvni gasovi automobila smanjuju efikasnost sakupljanja tako što smanjuju olfaktorne sposobnosti pčela da prepoznaju cvetne mirise (Girling et al. 2013). Insekticidi takođe mogu da utiču na aktivnosti sakupljanja. Dokazano je da pojedini insekticidi imaju negativan efekat na sakupljanje. Oni dovode do produženja vremena koje je potrebno pčelama da dođu do mesta ispaše, kao i duži let nazad (Yang et al. 2008; Schneider et al. 2012).

2. Ciljevi istraživanja

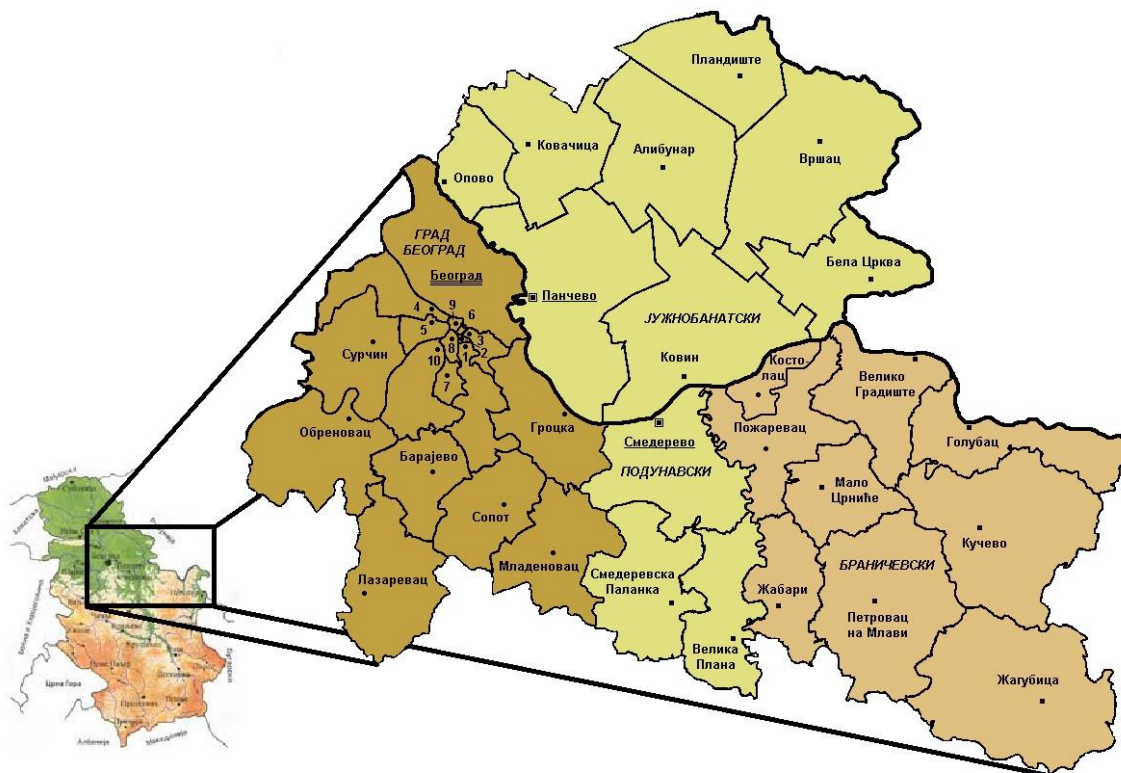
U ovoj disertaciji postavljeno je nekoliko istraživačkih ciljeva:

- identifikacija metala prisutnih u telima medonosne pčele
- kvalitativno i kvantitativno određivanje koncentracije metala u telima medonosnih pčela
- kvalitativno i kvantitativno određivanje koncentracije metala u uzorcima zemljišta u regionu aktivnosti pčela – lokaliteti koji su izučavani
- utvrđivanje korelacija između koncentracija analiziranih metala
- utvrđivanje razlika u koncentracijama analiziranih metala između različitih lokacija uzorkovanja
- utvrđivanje razlika u koncentracijama analiziranih metala između različitih godina uzorkovanja
- utvrđivanje sezonskih (jul, septembar) promena u koncentracijama analiziranih metala
- procena porekla analiziranih metala

3. Materijal i metode

3.1 Područje istraživanja

Područje istraživanja obuhvata tri okruga Republike Srbije. Obuhvaćeni su teritorija grada Beograda, gradovi Pančevo i Vršac – Južnobanatski okrug, i gradska opština Kostolac – Braničevski okrug (Slika 3). U svakom od ovih okruga uzorci su uzimani sa više lokacija. Ovi okruzi predstavljaju područja sa različitim uticajem zagađenja.



Slika 3. Мапа подручја истраживања

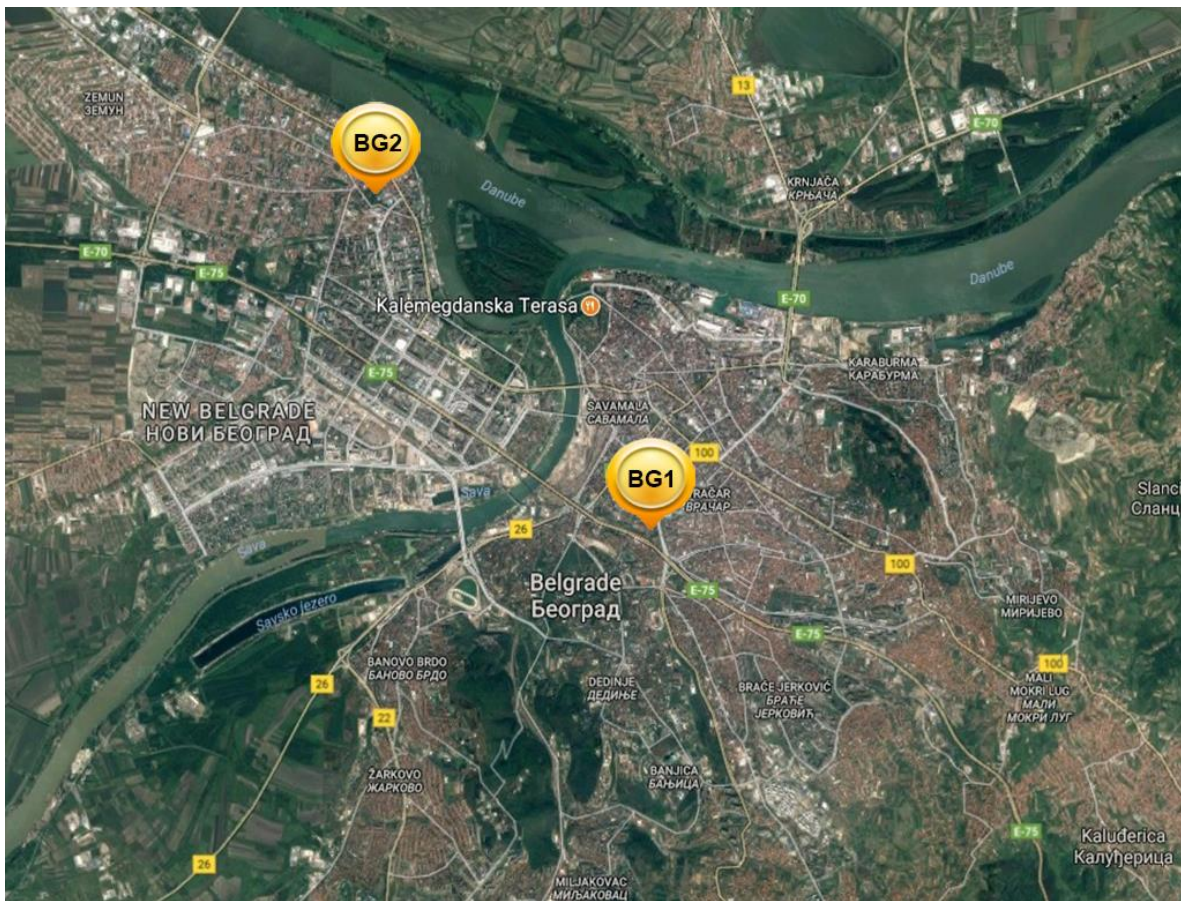
Beograd

Grad Beograd predstavlja urbani region i prestonica je republike Srbije. Zauzima ukupnu površinu od 3 227 km². U urbanom jezgru grada živi 1 233 796 građana, dok na teritoriji grada živi 1 659 440 građana, prema popisu sprovedenom 2011. godine. Grad Beograd svojom teritorijom pokriva 3,6% teritorije Republike Srbije, dok u njemu živi 22,5% ukupnog stanovništva (RZS 2012).

Grad se nalazi na ušću reke Save u reku Dunav na 116,57 metara nadmorske visine, na koordinatama 44°49'14" severno i 20°27'44" istočno. Centralno jezgro grada nalazi se na desnoj obali reke Save. U sklopu grada Beograda nalaze se i naselja Novi Beograd i Zemun koja se nalaze na levoj obali reke Save (Slika 4).

Beograd ima umereno kontinentalnu klimu. Prosečna godišnja temperatura je 11,7 °C, dok je najtopliji mesec jul, sa prosečnom temperaturom od 22,1 °C. Prosečna godišnja količina padavina je oko 700 milimetara. Godišnje, Beograd ima oko 2.096 sunčanih sati, sa julom i avgustom kao najsunčanijim, i decembrom i januarom kao najmračnijim danima. Najtipičniji vetar je košava, jugoistočni i istočni vetar, koja duva najčešće u jesen i zimu. Tokom letnjih meseci dominantni su zapadni i severozapadni vetrovi. Srednja relativna vlažnost vazduha je 69,5% (RHMZ 2016).

U Beogradu su uzorci uzimani sa dve lokacije. Obe lokacije se nalaze u urbanom jezgru grada. Lokacija označena kao BG1 nalazi se u okviru Fakulteta veterinarske medicine, Univerziteta u Beogradu. Neposredno uz pčelinjak nalazi se autoput Beograd – Zagreb (Bulevar Franše d'Eperea), kao i više veoma prometnih saobraćajnica. Lokacija BG2 nalazi se u sklopu Poljoprivrednog fakulteta Univerziteta u Beogradu, koji se nalazi na teritoriji opštine Zemun u severnom delu grada. Razdaljina između ove dve lokacije je 7 km (Slika 4). Na svakoj od ovih lokacija uzorci su uzimani iz po dva pčelinja društva. Rastojanje između lokacija garantuje da se polja aktivnosti pčela iz uzorkovanih društava ne preklapaju.



Slika 4. Karta grada Beograda sa označenim mestima uzorkovanja (Imagery ©2017 CNES/Airbus, DigitalGlobe, Map data ©2017 Google)

Kostolac

Opština Kostolac pripada gradu Požarevcu. Po poslednjem popisu iz 2011. godine u samom naselju Kostolcu živelo je 9 569 stanovnika, dok je opština brojala 13 639 stanovnika (RZS 2011).

Gradsko naselje Kostolac se nalazi na desnoj obali reke Dunav. Hidrografiju opštine osim reke Dunav čine i njegove pritoke Mlava sa Dunavcem i Kanalom i Velika Morava.

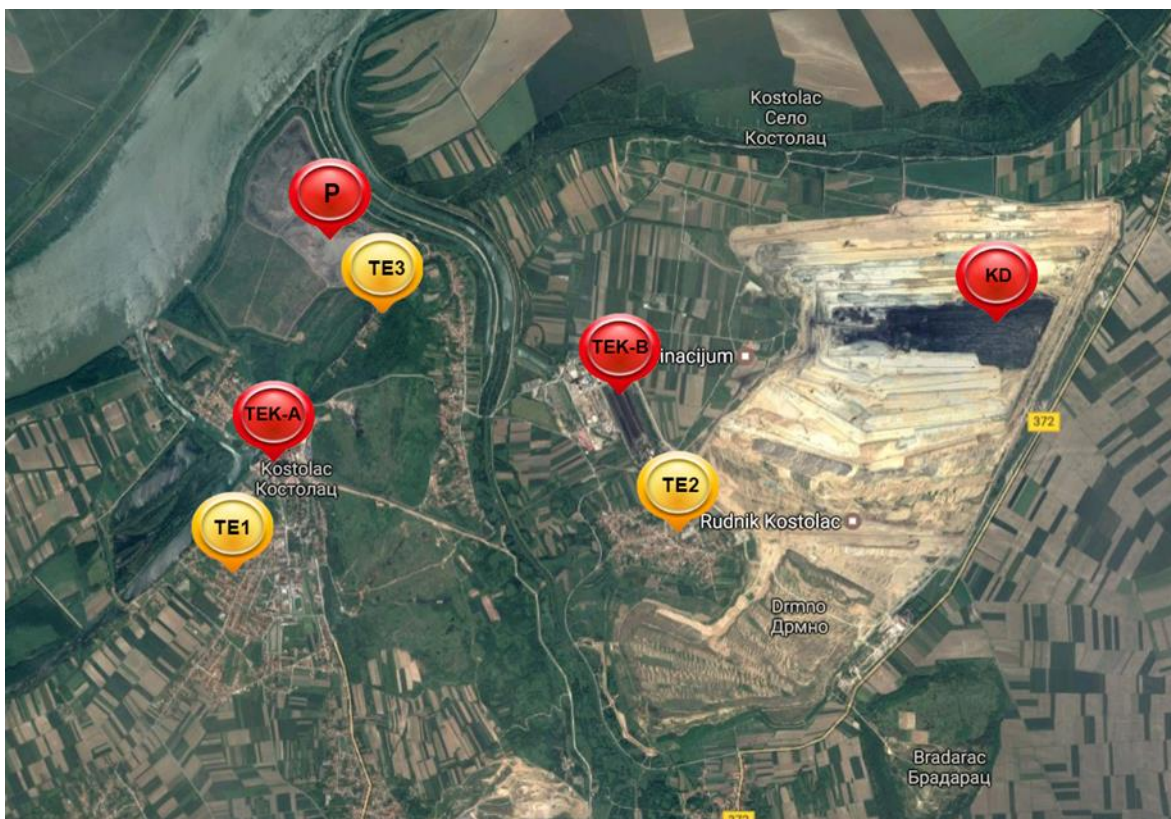
Kostolac ima umereno kontinentalnu klimu sa naglašenim uticajem stepsko kontinentalne klime susednog Banata. Srednja godišnja temperatura vazduha iznosi 10,9 °C. Prosečna godišnja količina padavina je od 600 do 650 mm. Najviše padavina je u junu 87,5 mm, a najmanje u septembru 39,5 mm (RHMZ 2016).

U okviru gradske opštine Kostolac nalaze se dve termoelektrane. Termoelektrana „Kostolac A“ (TEK-A) nalazi se u samom gradu Kostolcu, u neposrednoj blizini reke Dunav. Sastoji se iz dva bloka, bloka A1 kapaciteta 100 MW i bloka A2 kapaciteta 210 MW. Termoelektrana „Kostolac B“ (TEK-B) nalazi se u neposrednoj blizini sela Drmno, 1 km severno. Sastoji se takođe iz dva bloka, B1 i B2, oba kapaciteta 350 MW. Ove dve termoelektrane nalaze se na međusobnoj udaljenosti od oko 3.5 km u pravcu istok – zapad (Slika 5). Obe ove elektrane snabdevaju se ugljem iz površinskog kopa „Drmno“ (KD). Kop se nalazi na oko 3 km istočno u odnosu na termoelektranu „Kostolac B“ i oko 6 km istočno u odnosu na termoelektranu „Kostolac A“ i grad Kostolac.

Pored termoelektrana u opštini Kostolac nalazi se i pepelište (P) koje služi za odlaganje pepela proizvedenog u termoelektranama. Pepelište se nalazi uz samu obalu reke Dunav na oko 2 km od TE „Kostolac A“, 2,5 km severozapadno od TE „Kostolac B“ i 3,5 km od sela Drmno u istom smeru (Slika 5).

Uzorkovanje je vršeno iz tri pčelinjaka lociranih u okviru gradske opštine Kostolac. Pčelinjak označen oznakom TE1 nalazi se na 2 km udaljenosti od termoelektrane „Kostolac A“ (TEK-A) u smeru jug-jugozapad i 4,5 km od TE „Kostolac B“ (TEK-B) u smeru jugozapad. Pepelište (P) je locirano na 3,6 km severno-severoistočno. Lokacija TE1 se nalazi na periferiji grada Kostolca i okružena je poljoprivrednim zemljištem (Slika 5). Mesto uzorkovanja označeno oznakom TE2 nalazi se na obodu sela Drmno, 1,5 km južno u odnosu na TE „Kostolac B“ (TEK-B), 4 km istočno u odnosu na TE „Kostolac A“ (TEK-A) i 4 km jugoistočno u odnosu na pepelište (P). Selo je sa tri strane okruženo površinskim kopom „Drmno“ (KD) (Slika 5). Treće mesto uzorkovanja, označeno kao TE3 se nalazi u selu Kostolac. Locirano je na samo 500 m u smeru jug-jugoistok u odnosu na pepelište (P), 1,7 km severno-severoistočno u odnosu na TE „Kostolac A“ (TEK-A) i 2,5 km

severozapadno u odnosu na TE „Kostolac B“ (TEK-B) (Slika 5). Područje koje pokrivaju ova tri pčelinjaka iznosi približno 40 km². Na svakoj od 3 lokacije uzorci su uzeti iz po dva pčelinja društva (košnice).

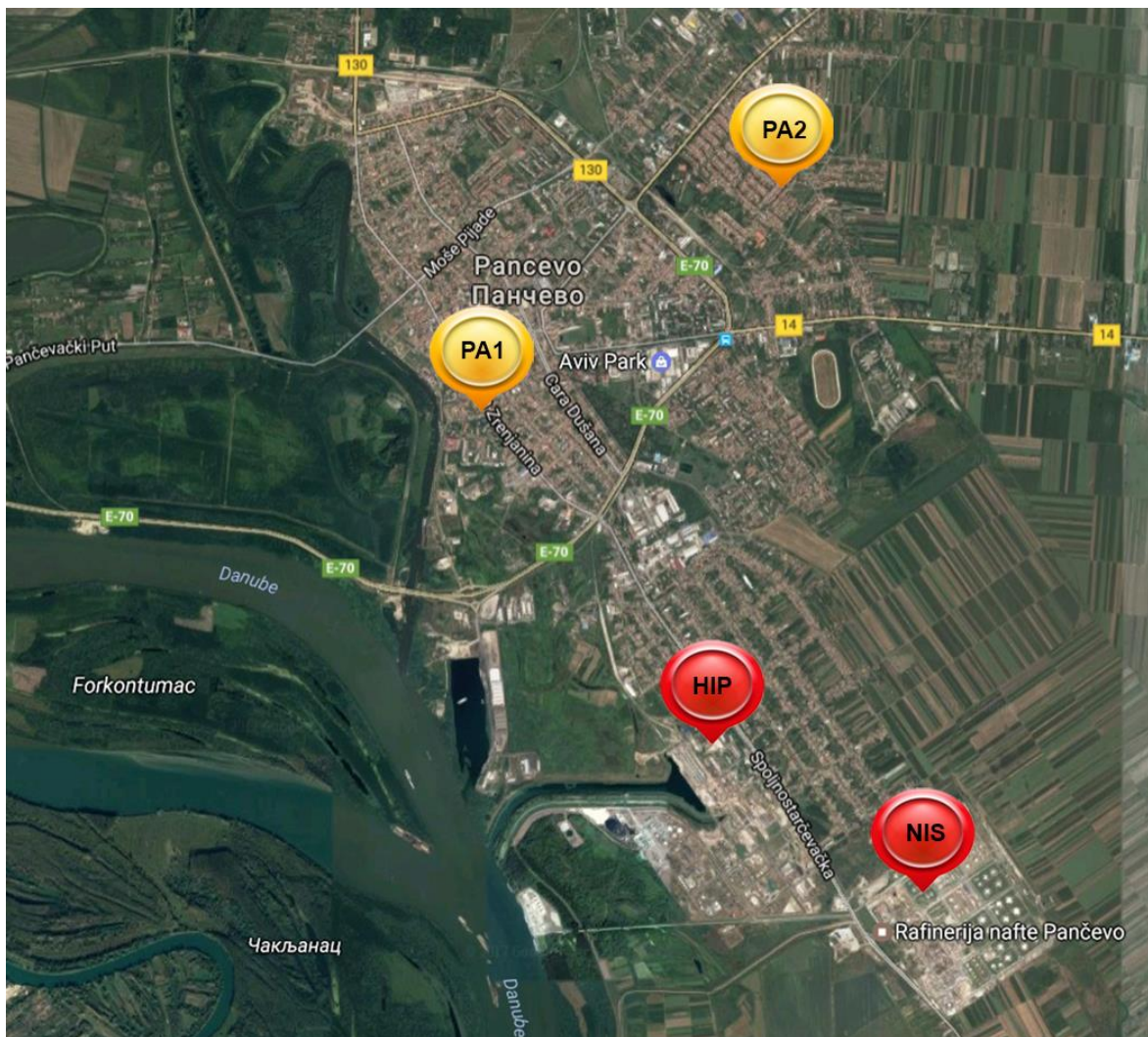


Slika 5. Karta područja TE sa lokacijama uzorkovanja i izvorima zagađenja (Imagery ©2017 CNES/Airbus, DigitalGlobe, Map data ©2017 Google)

Pančevo

Pančevo je administrativni centar Južnobanatskog okruga, koji se nalazi u Autonomnoj pokrajini Vojvodina, Republika Srbija (Slika 6). Pančevo je četvrti grad po veličini u Vojvodini i najveći grad u Južno Banatskom okrugu. Prema popisu iz 2011 (RZS 2012), u urbanom jezgru živi 76 203 stanovnika, dok teritorija grada Pančevo broji 123 414 stanovnika.

Grad se nalazi na 77 m nadmorske visine na koordinatama 44°52'14"N 20°38'25"E. Nalazi se 18 km severoistočno od Beograda, na ušću reke Tamiš u Dunav (Slika 3).



Slika 6. Karta Pančeva sa lokacijama uzorkovanja i izvorima zagađenja (Imagery ©2017 CNES/Airbus, DigitalGlobe, Map data ©2017 Google)

Pripada prostoru umereno kontinentalne klime, sa dugim i toplim letima i jesenima, blagim zimama i kratkim prolećem. Teritorija Pančeva se smatra jednim od najtoplijih područja Vojvodine. Prosečna godišnja temperatura je 11,3 °C. Prosečna godišnja relativna

vlažnost vazduha je 77%. Prosečna količina padavina iznosi 643 mm (RHMZ 2016). U Pančevu često duva košava, a pored nje zastupljeni su i jugozapadni, zapadni i severni vetrovi.

Pančevo je poznato kao industrijski grad. Najpoznatije je po prisustvu rafinerije nafte, ali pored toga ima i petrohemijsku industriju, kao i proizvodnju mašina i aviona. Glavni zagađivači, rafinerija nafte (NIS) i petrohemijska industrija (HIP), nalaze se u južnom delu grada i udaljene su jedna od druge oko 1 km. Na 45 km jugozapadno od Pančeva nalaze se termoelektrane „Kostolac A i B“, kao i železara Smederevo (Slika 3).

U Pančevu su uzorci uzimani sa dve lokacije. Prva lokacija označena kao PA1 se nalazi u južnom delu grada na oko 2 km prema severu-severozapadu u odnosu na petrohemijski kompleks (HIP) i 3 km u istom smeru u odnosu na rafineriju nafte (NIS). Na oko 2 km zapadno od mesta uzorkovanja protiče reka Dunav (Slika 6). Uzorci su uzimani iz 2 košnice. Drugo mesto uzorkovanja označeno sa PA2 nalazi se u istočnom delu grada. Nalazi se severno na 5 km od petrohemijskog kompleksa (HIP), oko 6 km od rafinerije nafte (NIS) (Slika 6). Na ovoj lokaciji uzorci su uzimani iz 3 košnice.

Vršac

Vršac je drugi po veličini grad koji pripada Južnobanatskom okrugu u Autonomnoj pokrajini Vojvodini, Srbija. U samom gradu živi 35 107 stanovnika, dok na teritoriji grada stanuje 52 062 stanovnika (RZS 2012).

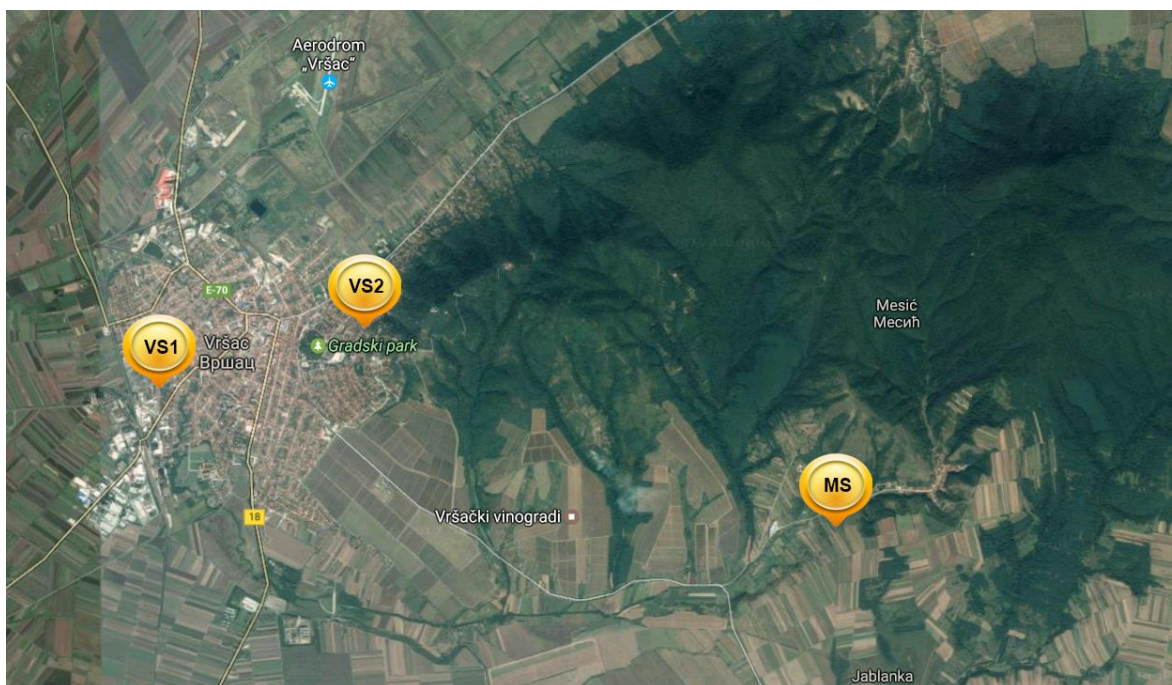
Nalazi se oko 70 km severoistočno od Beograda i 16 km zapadno od granice sa Rumunijom (Slika 3). Vršac se nalazi na 45°7'11" severne širine i 21°17'54" istočne dužine na nadmorskoj visini od 118 m. Nalazi se u podnožju Vršaćkih planina, čiji najviši vrh sa 641 m ujedno čini i najviši vrh Vojvodine.

Klima je umereno kontinentalna, sa dugim i toplim letima, nešto hladnijim i snegovitim zimama, hladnim i kratkim prolećima i dugim i toplim jesenima. Prosečna

količina padavina iznosi 550 mm, a prosečna godišnja temperatura je 11,5 °C. Specifičnost Vršca su i vetrovi koji u njemu duvaju tokom 271 dana u godini. Najčešći vetar je košava, a pored nje duvaju još i severni i severozapadni vetrovi (RHMZ 2016).

Vršac se smatra jednim od najznačajnijih poljoprivrednih centara u Južnom Banatu. Na jugoistočnim obodima grada prostiru se zasadi vinograda koji obuhvataju površinu od oko 600 ha. Pored poljoprivrede, Vršac je poznat i po svojoj farmaceutskoj industriji. Fabrika lekova „Hemofarm“ nalazi se na jugozapadnom obodu grada. Termoelektrane „Kostolac A i B“ kao i železara Smederevo nalaze se na oko 40 km južno od Vršca (Slika 3).

U Vršcu su uzorci uzimani sa dve lokacije. Jedna lokacija označena kao VS1 nalazi se u zapadnom delu grada u blizini međunarodnog puta Beograd – Temišvar (Slika 7). Na ovoj lokaciji uzorci su uzimani iz 3 košnice. Druga lokacija označena kao VS2 nalazi se u zapadnom delu grada, na padinama Vršačkih planina okrenutih ka severozapadu (Slika 7). Na ovoj lokaciji uzorci su uzeti iz dva pčelinja društva (košnice).



Slika 7. Vršac i Mesić sa lokacijama uzorkovanja (Imagery ©2017 CNES/Airbus, DigitalGlobe, Map data ©2017 Google)

Mesić

Mesić je selo koje se nalazi na teritoriji grada Vršca. Prema popisu iz 2011. godine u selu živi 202 stanovnika (RZS 2012).

Nalazi se 7 km istočno u odnosu na grad Vršac, na nadmorskoj visini od 197 m, na južnim obroncima Vršačkih planina. Klima je ista kao i u gradu Vršcu sa izuzetkom severnih vetrova pošto se sa severne strane nalaze Vršačke planine.

Severno od Mesića nalazi se zaštićeni Predeo izuzetnih odlika „Vršačke planine“. Zapadno od sela nalazi se 600 ha pod vinogradima. Sa ostalih strana Mesić je okružen poljoprivrednim zemljištem (Slika 7).

U Mesiću se nalazi jedan pčelinjak, označen oznakom MS, na kojem je vršeno uzorkovanje iz tri pčelinja društva (Slika 7).

3.2 Uzorkovanje

Po preporuci van der Steen et al. (2012), uzorci pčela uzeti su sa spoljašnjeg rama na kome se nalaze pčele, ali na kojem nema legla (Slika 8). Uzorci su uzeti sa ovih ramova, pošto se na njima nalaze pčele izletnice. Prikupljeno je između 5 i 10 g uzorka (između 50 – 100 pčela). Uzorci su uzimani direktno u sterilne plastične posudice. Sakupljene pčele su u laboratoriji ubijene zamrzavanjem. Uzorci su čuvani u zamrzivaču na temperaturi od -21 ± 3 °C. U Beogradu, Kostolcu i Mesiću, uzorci su uzeti dva puta tokom 2014. godine. Prvo uzorkovanje je urađeno početkom jula meseca, dok je drugo uzorkovanje izvršeno početkom septembra. Prilikom oba uzorkovanja, uzorci sa svih lokacija uzeti su u vremenskom periodu ne većem od dva dana.

U Pančevu i Vršcu, uzorci pčela uzeti su jednom u septembru 2013. godine, dva puta tokom 2014. god., početkom jula i početkom septembra, i dva puta tokom 2015. godine, početkom jula i početkom septembra. Uzorci su uzeti tokom istog dana za svaki

period uzorkovanja. Uzimajući u obzir da je aktivnost pčela usko povezana sa vremenskim prilikama i da su pčele aktivne kada temperature prelaze 12-14 °C, dolazimo do toga da su pčele aktivne od aprila do oktobra meseca (Vicens i Bosch 2000). Zbog toga su kampanje ispitivanja sadržaja metala u pčelama rađene upravo u ovom vremenskom periodu.

Uzorci zemljišta u Pančevu i Vršcu uzeti su jednom, tokom septembra 2015. godine. Uzorci zemljišta uzeti su u neposrednoj blizini mesta uzorkovanja pčela, sa tri mesta u Pančevu i 4 mesta u Vršcu.



Slika 8. Uzorkovanje pčela iz spoljnog rama košnice

Uzorci zemljišta uzeti su sa 50 cm dubine kako bi se ustanovile pozadinske (polazne) koncentracije analiziranih elemenata u zemljištu (Tian et al. 2017). Pozadinske koncentracije mogu da pokažu dugoročno zagađenje zemljišta. Uzorci su uzeti u čiste plastične posude, koje ne sadrže supstance od interesa i čuvani su u mraku na sobnoj temperaturi.

3.3 Priprema i analiza uzoraka

U prvom koraku uzorci zamrznutih pčela i zemljišta sušeni su na vazduhu tokom 24 h, kako bi došlo do otapanja leda. Nakon toga, uzorci su izmereni i sušeni u sušnici (oko 96 h) do konstantne mase. Pčele su sušene na temperaturi od 60 °C, a zemljište na 105 °C. Od 0,5 do 1,0 g svakog uzorka razoren je u saglasnosti sa US EPA SW-846 metodom 3052, u prisustvu 7,0 ml koncentrovane HNO₃ i 2,0 ml H₂O₂ korišćenih za pčele, i 9,0 ml HCL i 3,0 ml HNO₃ za zemljište. Razaranje je izvršeno u zatvorenom sistemu mikrotalasne digestije (ETHOS 1, Advanced Microwave Digestion System, Milestone, Italija) zagrevanjem na 200°C (tokom 15 minuta), praćeno još petnaestominutnim zadržavanjem na istoj temperaturi. Razoreni i ohlađeni uzorci pčela prebačeni su u 25-mL normalne sudove i razblaženi do 25 mL dejonizovanom vodom, dok su uzorci zemljišta prebačeni u 100-mL normalne sudove i razblaženi do 100 mL dejonizovane vode.

Određivanje koncentracije metala u uzorcima izvršeno je korišćenjem optičke emisije spektrometrije sa indukovano spregnutom plazmom, ICP-OES (iCAP 6500Duo, Thermo Scientific, Cambridge, UK) (Van der Steen et al., 2012). Kalibracione krive su dobijene korišćenjem multi-element razblaženog standarda (Multi-Element Plasma Standard Solution 4, Specpure®Alfa Aesar, Karlsruhe, Nemačka) koji sadrži Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Ti, and Zn u koncentracijama od 1000 mg/ml.

U vreme testiranja nije postojao sertifikovani referentni materijal za pčele. Kontrola kvaliteta analize vršena je pripremom i analizom slepih proba (*blank*), koje su pripremane u isto vreme i na identičan način kao i uzorci, dupliranom pripremom i analizom pojedinih uzoraka i analizom standardnih rastvora.

Određeni su detekcioni limiti (DL), kao i limiti kvantifikacije (QL) za analizirane elemente u pčelama (Tabela 2). DL je izračunat kao trostruka standardna devijacija *blank* uzorka (uzorka u kome nema analita), a QL je izračunat kao desetostruka vrednost *blank* uzorka.

Tabela 2. Detekcioni (DL) i kvantifikacioni (QL) limiti za analizirane elemente izraženi u mg kg^{-1} suve mase

Element	DL	QL
Al	0,11	0,33
Ba	0,01	0,03
Ca	0,04	0,13
Cd	0,01	0,02
Co	0,02	0,06
Cr	0,02	0,07
Cu	0,05	0,14
Fe	0,32	0,97
Li	0,04	0,12
Mg	0,04	0,12
Mn	0,01	0,03
Na	0,12	0,36
Ni	0,03	0,09
Pb	0,08	0,28
Sr	0,01	0,03
Zn	0,01	0,03

3.4 Analiza podataka

Tokom analize podataka korišćena je standardna deskriptivna statistika, korelacije, analiza varijanse (ANOVA) i post-hoc testovi, zatim se određivao faktor obogaćenja, faktor biokoncentracije i konačno multivarijantna statistička analiza.

3.4.1 Standardna deskriptivna statistika

Srednja vrednost koncentracije i standardne devijacije izračunate su za svaki od analiziranih elemenata za svaku od lokacija i svaki period uzorkovanja. Provera normalne distribucije podataka urađena je pomoću Kolmogorov–Smirnov testa. Za pojedine elemente dobijeni podaci nisu pratili normalnu distribuciju; stoga su ti podaci transformisani

(logaritmovani: Log transformacija) i normalna distribucija je ponovo ocenjivana dok nije dobijena normalna raspodela. Svi dobijeni podaci podvrgnuti su jednosmernoj i/ili dvosmernoj analizi varijanse (ANOVA) radi poređenja srednjih vrednosti.

3.4.2 *Korelacija*

Korelacije između koncentracije ispitivanih elemenata izračunate su korišćenjem Pearsonovog koeficijenta korelacije. Korelacije su izračunate odvojeno za koncentracije analiziranih metala u pčelama i odvojeno za koncentracije analiziranih metala u zemljištu, kao i korelacija između koncentracija metala nađenih u pčelama i onih nađenih u zemljištu.

3.4.3 *ANOVA i post-hoc testovi*

ANOVA daje odgovor na pitanje da li su sve ispitivane srednje vrednosti međusobno jednake. Ukoliko se upoređuju samo dve srednje vrednosti onda je ANOVA analiza dovoljna. Međutim, ukoliko se upoređuje više od dve srednje vrednosti, a one nisu sve međusobno jednake, ne može se znati da li je razlika statistički značajna između svih ispitivanih srednjih vrednosti, ili samo između pojedinih (Ilijević 2015). Da bi se utvrdilo između kojih srednjih vrednosti postoji statistički značajna razlika korišćen je post-hoc Tukey HSD (honestly significant differences) test (Games i Howell 1976). Razlike u koncentracijama između lokacija ili između datuma smatrane su statistički značajnim ukoliko je $p \leq 0,05$ uz interval poverenja od 95%.

3.4.4 *Faktor obogaćenja*

Faktor obogaćenja (EF – enrichment factor) je izračunat za svaki analizirani element u uzorcima zemljišta, kako bi se procenio nivo zagađenja i mogući antropogeni uticaj (Salomons i Forstner 1984). Faktor obogaćenja je relativno prisustvo jednog

elementa [C] u zemljištu u odnosu na Fe, u poređenju sa njegovom srednjom vrednosti [C / Fe] u kontinentalnoj kori (Tailor 1964; Oliva i Espinosa 2007). Izračunava se prema formuli:

$$EF_{soil} = \frac{(C/Fe)_{soil}}{(C/Fe)_{crust}}$$

U ovoj formuli je Fe korišćeno kao referentni element za geohemijsku normalizaciju zbog toga što je geohemija Fe slična sa teškim metalima, antropogeni izvori Fe su relativno mali, a prirodne koncentracije ujednačene (Dimitrijević et al. 2016). Na osnovu vrednosti EF razlikuju se sledeće kategorije obogaćenja: $EF < 1$ fona koncentracija metala, $1 < EF < 2$ izostanak i/ili slabo obogaćenje, $2 < EF < 5$ umereno obogaćenje, $5 < EF < 20$ značajno obogaćenje, $20 < EF < 40$ veoma visoko obogaćenje $EF > 40$ ekstremno visoko obogaćenje (Sutherland 2000).

3.4.5 Faktor biokoncentracije

Faktor biokoncentracije (BCF - bioconcentration factor) je računat po formuli:

$$BCF = C_{bees}/C_{soil}$$

gde su C_{bees} i C_{soil} ukupne bioraspoložive koncentracije u pčelama i zemljištu izražene u $mg\ kg^{-1}$ suve mase (d.m. – dry mass), uz pretpostavku da je raspodela zagađujuće supstance (u ovom slučaju toksičnog metala) u životnoj sredini pod kontrolom stalne razmene između vazduha, vode, sedimenta/zemljišta i živih bića (Hsu et al. 2006).

3.4.6 Multivarijantne statističke metode

Najčešće multivarijantne statističke metode koje se koriste za analizu povezanosti i porekla mikroelemenata i izvora zagađenja jesu analiza glavnih komponenti (PCA –

principal component analysis) i klaster analiza (CA - cluster analysis) (Ragosta et al. 2008; Gergen i Harmanescu 2012; Miri et al. 2016). PCA ima sposobnost da prepoznaje i eliminiše suvišne podatke iz eksperimentalnih rezultata. Primenom analize glavnih komponenti redukuje se veliki broj raspoloživih podataka, a kao rezultat dobija se različiti broj novih promenljivih, tzv. glavne komponente (PC – principal components). PCA je korisna metoda za određivanje porekla analiziranih elemenata (Huang et al. 2009). Za analizu koncentracija metala u pčelama upotrebljena je PCA metoda sa Varimax rotacionim pristupom. Hijerarhijski metod CA je upotrebljen kako bi se na osnovu hemijskih svojstava dodatno identifikovali izvori analiziranih metala. Pre CA, promenljive su transformisane u Z – vrednosti. Pri CA korišćen je Wardov metod, dok je za merenje sličnosti korišćena euklidska udaljenost (Huang et al. 2009).

4. Rezultati

4.1 Koncentracije metala u pčelama iz Kostolca, Beograda i Mesića

Uzimanje uzoraka sa ove tri lokacije izvršeno je istovremeno tokom jula i septembra 2014. godine. Analizirani su Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Na, Ni, Pb, Sr i Zn. Od svih analiziranih elemenata, samo su Li i Pb imali vrednosti koje su ispod detekcionog limita (DL). Li je na sve tri lokacije u pojedinim uzorcima imao vrednosti ispod DL, kao i vrednosti iznad DL, ali ispod QL. Srednje koncentracije Li na sve tri lokacije bile su su iznad DL ali ispod QL. Pb je samo na teritoriji Beograda u svakom uzorku imao vrednosti iznad DL. Vrednosti Pb u pojedinačnim uzorcima koje su bile iznad DL, a ispod QL uočene su na sve tri lokacije. Srednje koncentracije Pb su bile iznad QL na lokacijama Beograda i Kostolca, dok su na lokaciji Mesića bile iznad DL, ali ispod QL (Tabela 2). Kao što pokazuju podaci u Tabeli 3, Na ima najviše koncentracije od svih analiziranih elemenata. Prosečna koncentracija Na u pčelama izletnicama, nevezano za lokaciju ili period uzorkovanja, jeste 426 mg kg^{-1} . Njega prate Fe (188 mg kg^{-1}), Zn (100 mg kg^{-1}), Al (60 mg kg^{-1}), Mn (54 mg kg^{-1}), Cu ($21,0 \text{ mg kg}^{-1}$), Sr ($2,20 \text{ mg kg}^{-1}$), Ba ($2,00 \text{ mg kg}^{-1}$), Ni ($1,02 \text{ mg kg}^{-1}$), Pb ($0,31 \text{ mg kg}^{-1}$), Cr ($0,22 \text{ mg kg}^{-1}$), Cd ($0,16 \text{ mg kg}^{-1}$), Co ($0,14 \text{ mg kg}^{-1}$) i Li ($0,0047 \text{ mg kg}^{-1}$). Od svih analiziranih elemenata samo su Li i Pb u pojedinim slučajevima bili ispod detekcionog limita.

Tabela 3. Opseg i prosečne koncentracije metala u pčelama izletnicama (izražene u mg kg⁻¹ suve mase)

Element	Range	\bar{x} (mg kg⁻¹)
Al	6,8-327	60
Ba	0,54-3,97	2,00
Cd	0,046-0,33	0,16
Co	0,076-0,26	0,14
Cr	0,066-1,07	0,22
Cu	11,8-29,2	21,0
Fe	101-421	188
Li	<DL-0,24	0,047
Mn	34-90	54
Na	216-687	426
Ni	0,25-2,16	1,02
Pb	<DL-0,97	0,31
Sr	1,17-3,55	2,20
Zn	65-156	100

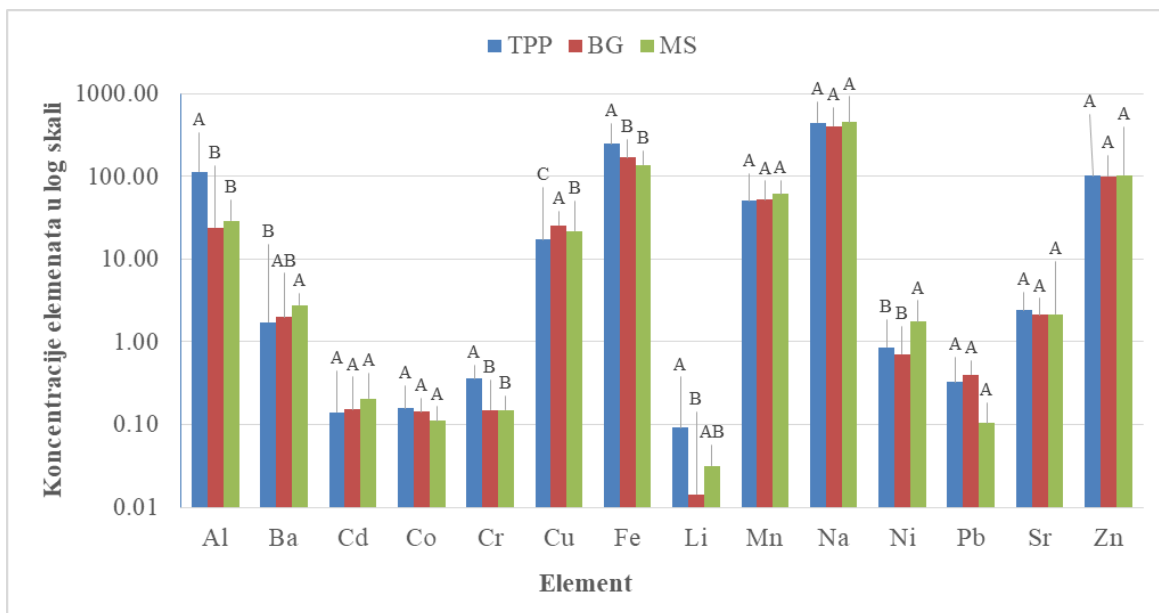
DL – detekcioni limit

4.1.1 *Prostorne i sezonske varijacije u koncentracijama metala iz Kostolca, Beograda i Mesića*

Statistički značajne razlike između minimum dve lokacije ustanovljene su za Al, Ba, Cr, Cu, Fe, Li i Ni (Slika 9). Značajne razlike nisu ustanovljene za Cd, Co, Mn, Na, Pb, Sr i Zn.

Za Al su ustanovljene statistički značajne razlike između Kostolca i Mesića, kao i između Kostolca i Beograda ($F=7,69$, $p=0,0006$). Prosečna koncentracija Al u Kostolcu iznosila je 113 mg kg⁻¹ suve mase, u Beogradu 24,04 mg kg⁻¹ suve mase i 29 mg kg⁻¹ u Mesiću (Tabela 4). Ba je pokazao značajnu razliku između Mesića i Kostolca ($F=7,88$, $p=0,0005$). U Mesiću je prosečna koncentracija iznosila 2,77 mg kg⁻¹ suve mase, a u Kostolcu 1,74 mg kg⁻¹ suve mase. Statistički značajne razlike između Kostolca i druga dva

područja, Beograda i Mesića, uočene su i za Cr ($F=12,69$, $p=0,0001$). Prosečna koncentracija Cr u području Kostolca iznosila je $0,36 \text{ mg kg}^{-1}$ suve mase. U Beogradu i Mesiću, Cr je imao identičnu prosečnu koncentraciju od $0,15 \text{ mg kg}^{-1}$ suve mase. Cu je pokazao statistički značajnu razliku između sva tri područja, Kostolca, Beograda i Mesića ($F=13,51$, $p=0,0001$). Prosečne koncentracije iznosile su $17,1$, $25,7$ i $21,8 \text{ mg kg}^{-1}$ suve mase, za Kostolac, Beograd i Mesić. Što se tiče Fe, značajna razlika je ustanovljena između Kostolca i Mesića, kao i između Kostolca i Beograda ($F=11,70$, $p=0,0001$). Region Kostolca je imao najveću prosečnu koncentraciju koja je iznosila 247 mg kg^{-1} suve mase. Zatim sledi Beograd sa 169 mg kg^{-1} suve mase i za njim Mesić sa 139 mg kg^{-1} suve mase (Tabela 4). Za Li je ustanovljena statistički značajna razlika između Kostolca i Beograda ($F=3,73$, $p=0,0172$), sa prosečnim koncentracijama od $0,092 \text{ mg kg}^{-1}$ suve mase za Kostolac i $0,014 \text{ mg kg}^{-1}$ suve mase za Beograd. Statistički značajna razlika za Ni pronađena je između Mesića i Kostolca, kao i između Mesića i Beograda ($F=7,26$, $p=0,0007$). Prosečna koncentracija Ni u regionu Mesića bila je $1,76 \text{ mg kg}^{-1}$ suve mase, $0,71 \text{ mg kg}^{-1}$ suve mase u Beogradu i $0,86 \text{ mg kg}^{-1}$ suve mase u Kostolcu (Tabela 4).



Slika 9. Poređenje srednjih koncentracija za tri lokacije uzorkovanja: BG-Beograd, MS-Mesić, TPP-Kostolac (prikazano u log skali). Različita velika slova označavaju statistički značajnu razliku između lokacija (Zarić et al. 2016)

U uzorcima pčela uzetih sa područja Kostolca ustanovljene su pozitivne korelacije između Al, Cr i Fe (Tabela 5).

Statistički značajne razlike između perioda uzorkovanja ustanovljene su za Al, Ba, Co, Cr, Cu i Fe, dok za Cd, Li, Mn, Na, Ni, Pb, Sr i Zn nisu ustanovljene značajne temporalne razlike (Tabela 6). Za sve analizirane elemente za koje je ustanovljena značajna razlika između perioda uzorkovanja, ustanovljeno je da su imali više koncentracije tokom jula u poređenju sa septembrom.

Kada gledamo regione uzorkovanja i tu možemo uočiti neke značajne razlike između pojedinačnih mesta uzorkovanja i perioda kada su uzimani uzorci. U okviru područja Kostolca, koji obuhvata region uticaja termoelektrana, postojala su tri mesta uzorkovanja, TE1, TE2 i TE3. Za Cd, Mn i Zn ustanovljene su značajne razlike između pojedinih lokacija uzorkovanja u okviru Kostolačkog područja. Cd je imao značajno više koncentracije u pčelama na lokaciji TE3 u poređenju sa lokacijom uzorkovanja TE2. Mn je imao značajno više koncentracije na mestu uzorkovanja TE1 u poređenju sa druge dve lokacije uzorkovanja TE2 i TE3. Zn je imao više koncentracije na mestu uzorkovanja TE1 u poređenju sa TE2. Ne teritoriji grada Beograda uzorci su uzimani na dve lokacije BG1 i BG2. Značajne razlike su uočene samo za Li, koji je imao višu koncentraciju na mestu uzorkovanja BG2. Što se tiče područja Mesića, tamo je postojao samo jedan pčelinjak na kome je vršeno uzorkovanje, tako da nije moguće poređenje između pojedinačnih mesta uzorkovanja. Statistički značajne razlike između 2 perioda uzorkovanja ustanovljene su samo u okviru Kostolca. Uočene su značajne razlike za Al, Ba, Co, Cr i Fe (Tabela 6). Svi ovi elementi imali su više koncentracije u julu u poređenju sa septembrom.

Tabela 4. Minimalne, maksimalne i prosečne koncentracije metala u telima pčela (mg kg^{-1}) i standardne devijacije u uzorcima (N=24) za tri analizirana područja tokom celokupnog perioda uzorkovanja

Element	Lokacija											
	Kostolac				Beograd				Mesić			
	Min	Max	Mean	SD	Min	Max	Mean	SD	Min	Max	Mean	SD
Al	16	327	113	110	8,73	37,73	24,04	9,4	7	46	29	16
Ba	0,55	3,40	1,74	0,97	1,36	3,10	1,99	0,70	2,20	3,97	2,77	0,70
Cd	0,046	0,26	0,14	0,091	0,046	0,25	0,15	0,075	0,12	0,33	0,21	0,076
Co	0,082	0,26	0,16	0,060	0,10	0,26	0,14	0,053	0,076	0,17	0,11	0,034
Cr	0,084	1,07	0,36	0,32	0,089	0,22	0,15	0,047	0,10	0,28	0,15	0,068
Cu	11,8	21,6	17,1	3,1	22,7	29,2	25,7	2,3	17,5	25,5	21,8	3,0
Fe	118	421	247	115	124	220	169	37	105	219	139	43
Li	<DL	0,24	0,092	0,080	<DL	0,042	0,014	0,020	<DL	0,090	0,032	0,033
Mn	34	90	50	17	38,3	64,1	52,4	9,2	49,3	70,4	61,1	7,7
Na	216	687	443	142	332	572	406	74	331	596	454	101
Ni	0,25	1,94	0,86	0,48	0,40	0,90	0,71	0,18	1,33	2,16	1,76	0,33
Pb	<DL	0,97	0,33	0,28	0,16	0,78	0,40	0,25	<DL	0,19	0,10	0,085
Sr	1,47	3,55	2,39	0,70	1,39	2,89	2,14	0,54	2,00	2,32	2,17	0,16
Zn	78	156	101	25	90	137	100	16	83	117	104	12

DL – Detekcioni limit

Tabela 5. Korelacioni koeficijent (r) za koncentracije Al, Cr i Fe u telima pčela izletnica uzorkovanih na teritoriji Kostolca

	Al	Cr	Fe
Al		$r=0,79^{**}$	$r=0,94^{**}$
Cr	$r=0,79^{**}$		$r=0,72^*$
Fe	$r=0,94^{**}$	$r=0,72^*$	

*Korelacioni koeficijent značajan na nivou $p<0,05$; ** Korelacioni koeficijent značajan na nivou $p<0,01$

Tabela 6. Prosečne koncentracije metala u pčelama (N=24) po mestu i periodu uzorkovanja

Mesec	Jul			Septembar		
Lokacija	TE	BG	MS	TE	BG	MS
Element						
Al	200 ^{Aa}	32 ^{Aa}	24 ^{Aa}	40 ^{Bb}	17 ^{Ab}	36 ^{Ab}
Ba	2,56 ^{Aa}	2,48 ^{Aa}	2,31 ^{Aa}	0,99 ^{Bb}	1,50 ^{Ab}	3,07 ^{Ab}
Cd	0,089 ^{Aa}	0,12 ^{Aa}	0,25 ^{Aa}	0,16 ^{Aa}	0,19 ^{Aa}	0,16 ^{Aa}
Co	0,22 ^{Aa}	0,16 ^{Aa}	0,13 ^{Aa}	0,11 ^{Bb}	0,13 ^{Ab}	0,097 ^{Ab}
Cr	0,63 ^{Aa}	0,19 ^{Aa}	0,12 ^{Aa}	0,13 ^{Bb}	0,11 ^{Ab}	0,18 ^{Ab}
Cu	19,1 ^{Aa}	27,0 ^{Aa}	23,1 ^{Aa}	15,3 ^{Ab}	24,4 ^{Ab}	20,4 ^{Ab}
Fe	350 ^{Aa}	194 ^{Aa}	118 ^{Aa}	154 ^{Bb}	143 ^{Ab}	159 ^{Ab}
Li	0,14 ^A	0,020 ^A	0,020 ^A	0,046 ^A	0,0091 ^A	0,043 ^A
Mn	54 ^{Aa}	53 ^{Aa}	66 ^{Aa}	48 ^{Aa}	52 ^{Aa}	56 ^{Aa}
Na	480 ^{Aa}	429 ^{Aa}	376 ^{Aa}	389 ^{Aa}	382 ^{Aa}	533 ^{Aa}
Ni	1,04 ^{Aa}	0,79 ^{Aa}	1,74 ^{Aa}	0,67 ^{Aa}	0,62 ^{Aa}	1,78 ^{Aa}
Pb	0,34 ^{Aa}	0,60 ^{Aa}	0,15 ^{Aa}	0,38 ^{Aa}	0,20 ^{Aa}	0,062 ^{Aa}
Sr	2,45 ^{Aa}	2,28 ^{Aa}	2,00 ^{Aa}	2,15 ^{Aa}	1,99 ^{Aa}	2,28 ^{Aa}
Zn	103 ^{Aa}	104 ^{Aa}	103 ^{Aa}	94 ^{Aa}	96 ^{Aa}	104 ^{Aa}

Različita velika slova u istom redu označavaju značajne razlike u koncentracijama metala između lokacija nevezano za datum uzorkovanja

Različita mala slova u istom redu označavaju značajne razlike u koncentracijama metala između datuma uzorkovanja nevezano za lokaciju

4.1.2 Analiza glavnih komponenti (PCA) i klasterska analiza (CA)

Uzimajući u obzir osetljivost PCA i CA analiza, iz ovih proračuna su izuzete koncentracije Li i Pb, pošto su u pojedinim analizama bile ispod detekcionog limita. PCA analiza je primenjena na podatke korišćenjem Kajzerovog kriterijuma i podaci su prikazani u Tabeli 7. Prve četiri komponente koje imaju svojstvenu vrednost (eigenvalues) veću od 1 imaju dominantnu ulogu u tumačenju varijanse. Pomoću prvih četiri komponenti moguće je objasniti 80,83% varijanse (Tabela 7). Faktorsko opterećenje (factor loading) veće od 0,70 smatra se odličnim dok je ono ispod 0,30 veoma loše (Facchinelli et al. 2001).

Tabela 7. Analiza glavnih komponenti (PCA) metala u pčelama iz Kostolca, Beograda i Mesića

Element	Komponenta			
	1	2	3	4
Fe	0,925	0,173	-0,145	0,085
Cr	0,900	0,194	0,050	-0,052
Co	0,777	-0,090	0,286	0,314
Al	0,648	0,549	-0,194	-0,218
Ni	-0,101	0,876	0,008	0,141
Sr	0,345	0,749	0,000	-0,001
Ba	0,313	0,679	0,132	0,538
Zn	0,193	-0,055	0,890	0,119
Mn	-0,075	-0,146	0,786	0,098
Cd	-0,367	0,352	0,712	0,022
Na	0,388	0,503	0,629	-0,081
Cu	0,028	0,109	0,104	0,947
Početakne svojstvene vrednosti	4,214	2,567	1,730	1,188
Procenat varijanse (%)	35,116	21,394	14,421	9,897
Kumulativni procenat (%)	35,116	56,510	70,931	80,829

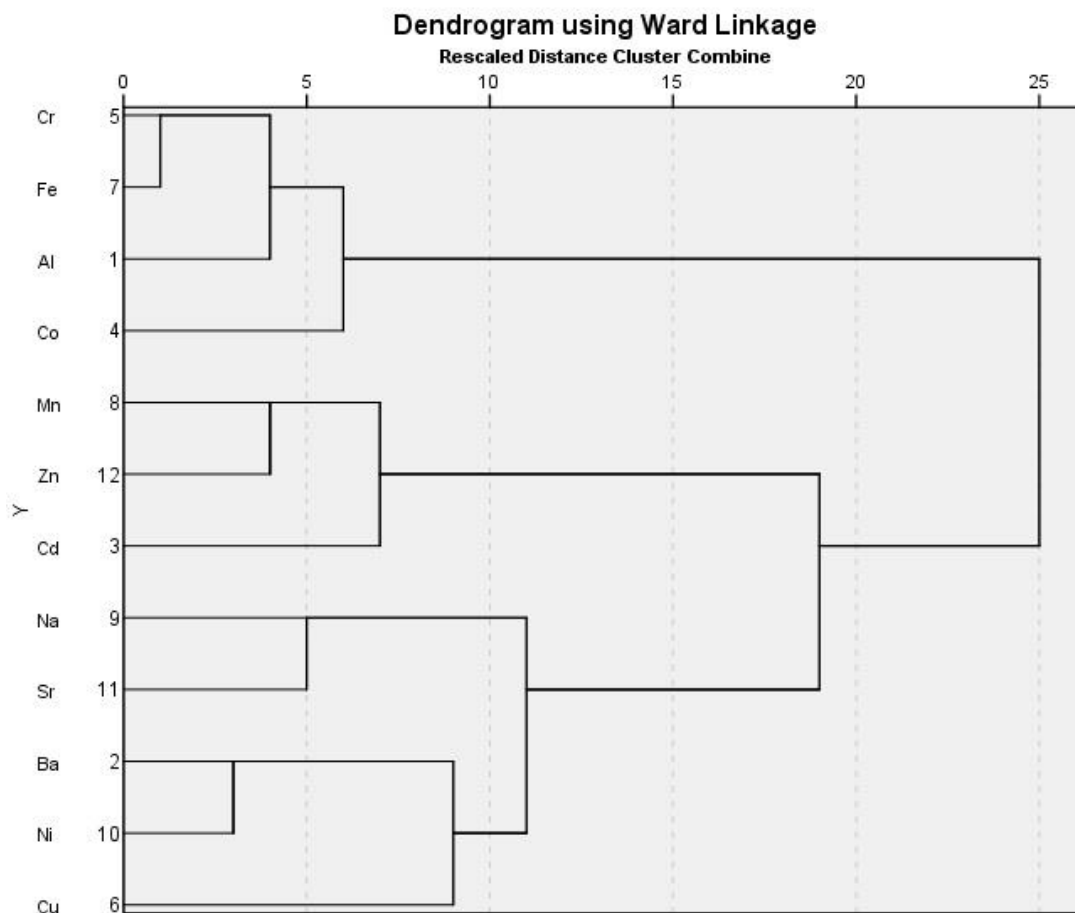
Prva glavna komponenta (PC1) obuhvata 35,12% ukupne varijanse. Nju karakterišu elementi za koje postoje visoka pozitivna opterećenja, Fe (0,925), Cr (0,900) i Co (0,777). U manjoj meri tu je i Al sa faktorskim opterećenjima od 0,648 (Tabela 5).

Druga glavna komponenta (PC2) obuhvata 21,4% varijanse i karakterišu je Ni (0,876) i Sr (0,749). U manjoj meri tu su prisutni i Ba (0,679) kao i Al (0,549).

Za treću glavnu komponentu (PC3) karakteristični su elementi Zn (0,890), Mn (0,786) i Cd (0,712) i u manjoj meri Na (0,629). Ova komponenta obuhvata 14,42% varijanse.

Glavna komponentaKomponenta četiri (PC4) obuhvata 9,90% varijanse i karakteriše je visoko pozitivno opterećenje za Cu od 0,947 (Tabela 7).

Klasterska analiza (CA) koja je urađena na vrednostima koncentracija metala u pčelama daje rezultate koji odgovaraju PCA analizi. Rezultati su prikazani uz pomoć dendograma na Slici 10. Jasno se razlikuju dva velika odvojena klastera. Prvi klaster (grupu) čine Cr i Fe, kojima se priključuju Al i Co. Drugi klaster je podeljen na manje podklastera. Prvu grupaciju manjeg klastera čine Mn i Zn, kojima se priključuje Cd. Druga grupacija su Ba i Ni, kojima se na većoj udaljenosti priključuje Cu, a zatim i Na i Sr.



Slika 10. Dendrogramski prikaz rezultata klaster analize koncentracija metala u pčelama iz Kostolca, Beograda i Mesića

4.2 Koncentracije metala u Pančevu i Vršcu tokom tri godine (2013, 2014, 2015).

Pčele su uzorkovane tokom tri godine, jednom u septembru 2013, dva puta, u julu i septembru 2014. i dva puta tokom 2015, u julu i septembru. Pčele su uzorkovane u dva najveća grada u Južnobanatskom okrugu: Vršcu i Pančevu. U pčelama su određene koncentracije Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Sr i Zn. Koncentracije istih elemenata određene su i u uzorcima zemljišta sakupljenih u neposrednoj blizini mesta

uzorkovanja pčela. Srednje vrednosti koncentracije metala u pčelama tokom celog perioda istraživanja i srednje vrednosti koncentracije metala u zemljištu date su u Tabeli 8.

Tabela 8. Srednje vrednosti koncentracije metala u pčelama (mg kg^{-1} suve mase) tokom celog perioda istraživanja i koncentracije metala u zemljištu (mg kg^{-1} suve težine) u Pančevu i Vršcu

Element	Pčele	Zemljište
Al	35	13904
Ba	1,29	77
Ca	1047	4104
Cd	0,14	0,309
Co	0,11	3,78
Cr	0,18	17,9
Cu	21,6	7,24
Fe	130	8227
Mg	932	2636
Mn	41	195
Na	535	195
Ni	0,48	11,5
Pb	0,65	3,71
Sr	2,6	15,9
Zn	103	18,87

U pčelama je najvišu koncentraciju imao Ca (1047 mg kg^{-1} suve mase), a u opadajućem nizu prate Mg (932 mg kg^{-1} suve mase), Na (535 mg kg^{-1} suve mase), Fe (130 mg kg^{-1} suve mase), Zn (103 mg kg^{-1} suve mase), Mn (41 mg kg^{-1} suve mase), Al (35 mg kg^{-1} suve mase), Cu ($21,6 \text{ mg kg}^{-1}$ suve mase), Sr ($2,6 \text{ mg kg}^{-1}$ suve mase), Ba ($1,29 \text{ mg kg}^{-1}$ suve mase), Ni ($0,48 \text{ mg kg}^{-1}$ suve mase), Cr ($0,18 \text{ mg kg}^{-1}$ suve mase), Cd ($0,14 \text{ mg kg}^{-1}$ suve mase), i najnižu koncentraciju imao je Co sa $0,11 \text{ mg kg}^{-1}$ suve mase (Tabela 8). Svi analizirani metali u pčelama imali su koncentracije iznad QL, osim Cr koji je u Pančevu tokom 2015. godine imao vrednosti ispod QL, ali iznad DL (Tabele 2 i 9).

U zemljištu je najvišu koncentraciju imao Al sa 13904 mg kg⁻¹ suve težine. Njega prate Fe (8227 mg kg⁻¹ suve težine), Ca (4104 mg kg⁻¹ suve težine), Mg (2636 mg kg⁻¹ suve težine), Na (195 mg kg⁻¹ suve težine), Mn (195 mg kg⁻¹ suve težine), Ba (77 mg kg⁻¹ suve težine), Zn (18,87 mg kg⁻¹ suve težine), Cr (17,9 mg kg⁻¹ suve težine), Sr (15,9 mg kg⁻¹ suve težine), Ni (11,5 mg kg⁻¹ suve težine), Cu (7,24 mg kg⁻¹ suve težine), Co (3,78 mg kg⁻¹ suve težine) i Cd sa najnižom koncentracijom od 0,309 mg kg⁻¹ suve težine (Tabela 8).

4.2.1 Vremenske i prostorne varijacije u koncentracijama metala u pčelama iz Pančeva i Vršca

Koncentracije metala određivane su u dva grada (Pančevu i Vršcu), tokom tri godine, što nam omogućava da odredimo vremenske i prostorne varijacije. Upoređujući koncentracije između godina za Pančevo i Vršac može se uočiti da su koncentracije metala značajno više tokom 2013. godine u poređenju sa 2014. i 2015. godinom. Značajne razlike između 2013, 2014. i 2015. godine uočene su za većinu metala; značajne razlike nisu uočene samo za Mn i Sr. Između 2014. i 2015. godine nisu uočene značajne razlike, iako se može uočiti da su koncentracije 2015. godine bile niže nego 2014. godine (Tabela 9).

Upoređivane su i prosečne vrednosti koncentracija metala između Vršca i Pančeva za celokupan period istraživanja. Uočeno je da Al (F=4,67, p=0,0371), Ba (F=8,65, p=0,0056) i Sr (F=29,02, p=0,0001) imaju statistički značajno više koncentracije u Vršcu u poređenju sa Pančevom (Tabela 8). Iako za Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na i Zn nisu uočene statistički značajne razlike, može se primetiti da svi imaju više koncentracije u Vršcu. Samo Ni je imao više koncentracije u Pančevu.

Vremenske varijacije u koncentracijama metala analizirane su za svaki od dva grada posebno. U Pančevu, statistički značajne razlike između 2013, 2014. i 2015. uočene su za Al (F=38,26, p=0,0001), Ba (F=26,23, p=0,0001), Cr (F=25,00, p=0,0001), Ni (26,49, p=0,0001), Sr (F=31,18, p=0,0001) i Zn (F=24,53, p=0,0001). Za sve ove metale najviše koncentracije su bile tokom 2013. godine, a najniže tokom 2015. godine. U Vršcu su

statistički više koncentracije tokom 2013. godine u poređenju sa 2014. i 2015. godinom uočene samo za Cr ($F=6,73$, $p=0,0090$). Statistički značajno niže koncentracije tokom 2014. u poređenju sa 2013. i 2015. godinom izmerene su za Al ($F=7,80$, $p=0,0048$), Cu ($F=12,63$, $p=0,0006$), Ni ($F=9,92$, $p=0,0018$) i Sr ($F=16,68$, $p=0,0002$). Značajne razlike između 2013. i 2014. godine uočene su za Ba ($F=3,90$, $p=0,0431$), a između 2014. i 2015. godine za Co ($F=7,40$, $p=0,0058$).

Mn je jedini metal u Vršcu koji prati opšti trend opadanja koncentracija metala tokom godina. Ostatak elemenata u Vršcu ima niže koncentracije tokom 2014. godine u poređenju sa 2013. i 2015. godinom.

Sezonske varijacije u koncentracijama metala za Pančevo i Vršac procenjene su upoređivanjem koncentracija tokom jula i septembra (Tabela 10). Gledajući ova dva grada zajedno, nisu uočene razlike između koncentracija metala u julu i septembru. Zatim su poređene sezonske koncentracije za svaki grad i godinu pojedinačno. U Vršcu nisu zabeležene statistički značajne razlike u koncentracijama metala između jula i septembra. Posmatrajući Pančevo tokom 2014. godine, razlike između koncentracija izmerenih u julu i septembru značajne su za Cd ($F=7,86$, $p=0,0264$), Co ($F=8,47$, $p=0,0227$), Cu ($F=6,19$, $p=0,0351$), Fe ($F=10,00$, $p=0,0159$) i Sr ($F=5,98$, $p=0,0443$). Ovi metali su imali više koncentracije u septembru u poređenju sa julom. Tokom 2015. godine u Pančevu su statistički značajno više koncentracije u julu u poređenju sa septembrom zabeležene za Ca ($F=5,94$, $p=0,0449$), Cr ($F=4,32$, $p=0,0763$) i Mg ($F=8,74$, $p=0,0212$) (Tabela 10).

Tabela 9. Prosečne (M) koncentracije metala u pčelama (N=40) iz Pančeva i Vršca (mg kg⁻¹ suve mase) i standardne devijacije (SD) za tri godine (M±SD)

Lokacija		Pančevo			Vršac		
Element	Godina	2013.	2014.	2015.	2013.	2014.	2015.
	Al		66 ± 26	25,9 ± 8,3	8,4 ± 3,9	104 ± 40	16,8 ± 5,4
Ba		1,86 ± 0,33	1,05 ± 0,52	0,46 ± 0,11	3,21 ± 0,50	1,16 ± 0,72	1,59 ± 0,47
Ca		1179 ± 100	1212 ± 267	630 ± 66	1466 ± 56	907 ± 239	1177 ± 276
Cd		0,265 ± 0,031	0,13 ± 0,12	0,057 ± 0,016	0,312 ± 0,016	0,086 ± 0,062	0,165 ± 0,070
Co		0,240 ± 0,064	0,095 ± 0,085	0,070 ± 0,014	0,1200 ± 0,0090	0,062 ± 0,051	0,127 ± 0,031
Cr		0,38 ± 0,10	0,163 ± 0,077	0,052 ± 0,036	0,61 ± 0,42	0,09 ± 0,04	0,150 ± 0,048
Cu		32,0 ± 2,9	19,5 ± 6,8	15,6 ± 4,1	28,914 ± 0,071	16,4 ± 3,3	25,0 ± 3,5
Fe		174 ± 17	133 ± 43	90 ± 15	211 ± 11	114 ± 49	137 ± 34
Mg		987 ± 37	1036 ± 139	664 ± 108	1075 ± 31	751 ± 193	1088 ± 181
Mn		62 ± 11	46 ± 17	29,0 ± 8,0	54,1 ± 3,4	30,1 ± 6,7	41 ± 15
Na		756 ± 52	462 ± 126	383 ± 77	795 ± 27	432 ± 186	627 ± 130
Ni		1,03 ± 0,20	0,51 ± 0,25	0,235 ± 0,060	1,03 ± 0,22	0,21 ± 0,11	0,47 ± 0,17
Sr		3,13 ± 0,50	1,54 ± 0,90	0,674 ± 0,097	4,77 ± 0,14	1,88 ± 0,77	4,6 ± 1,1
Zn		143 ± 18	104 ± 18	74 ± 13	151,1 ± 1,5	102 ± 46	102 ± 21

Tabela 10. Koncentracije metala (mg kg^{-1} suve mase) u telima medonosnih pčela (N=35) za region Južnog Banata po mestima uzorkovanja, godini i sezoni

Lokacija	Pančevo				Vršac			
Godina	2014.		2015.		2014.		2015.	
Mesec	jul	septembar	jul	septembar	jul	septembar	jul	septembar
Element								
Al	22,9	29,6	9,1	7,0	17,9	16,0	40	47
Ba	0,81	1,34	0,47	0,46	0,897	1,33	1,68	1,50
Ca	1104	1348	660	571	729	1026	1162	1192
Cd	0,060	0,21	0,060	0,0500	0,052	0,108	0,195	0,135
Co	0,0479	0,15	0,072	0,0646	0,033	0,082	0,134	0,119
Cr	0,124	0,211	0,063	0,0185	0,0759	0,100	0,166	0,126
Cu	15,5	24,4	16,8	13,1	13,7	18,3	25,1	24,9
Fe	106	167	95	80,2	94	128	145	129
Mg	1023	1053	717	557	610	844	1123	1053
Mn	37,1	57	29,5	28,0	30	30,61	47	36
Na	406	531	416	319,2	277	535	657	598
Ni	0,44	0,61	0,231	0,244	0,122	0,26	0,46	0,48
Pb	0,27	0,52	0,168	0,25	0,17	0,35	0,64	0,13
Sr	1,07	2,1	0,701	0,620	1,40	2,20	4,83	4,3
Zn	98,5	110	79	64,6	69	124	109	95

4.2.2 *Korelacije u koncentracijama metala u uzorcima zemljišta i uzorcima pčela*

Direktnim poređenjem koncentracija metala u zemljištu i pčelama nisu ustanovljene korelacije. Međutim ima elemenata koji imaju visok koeficijent korelacije (značajan na nivou $p < 0,01$) u uzorcima pčela i istovremeno u uzorcima zemljišta koji su prikupljeni u Pančevu i Vršcu (Tabela 11). Izrazito jake korelacije (koeficijent korelacije $r > 0,80$) zabeležene su između sledećih parova elemenata: Cd-Co, Cd-Fe, dok su jake korelacije (koeficijent korelacije $r > 0,70$) uočene između parova: Al-Cr, Cd-Cr, Cd-Mn, Co-Cr, Co-Fe, Co-Mn, Cr-Fe i Fe-Mn.

4.2.3 *Analiza glavnih komponenti (PCA) i klasterska analiza (CA)*

Za određivanje izvora zagađenja korišćene su PCA i CA analize. Rezultati PCA analize prikazani su u tabeli 12. Prve dve komponente sa svojstvenim vrednostima preko 1,0 imaju ključnu ulogu u objašnjenju varijanse podataka. Ovde dve komponente objašnjavaju 81,69 % varijanse. Kao što je ranije pomenuto, faktorsko opterećenje (factor loading) veće od 0,70 smatra se odličnim, dok je ono ispod 0,30 veoma loše (Facchinelli et al. 2001). Svi elementi imaju faktorsko opterećenje veće od 0,70 za jednu od dve komponente, osim Ba, Cu, Ni i Sr (Tabela 12).

Prvu komponentu uglavnom karakterišu Co, Cd, Na, Fe, Mn i Zn (Tabela 11). U manjoj meri njoj pripada i Cu. Drugu komponentu karakterišu Ca, Al, Mg i Cr. Ova komponenta je u manjoj meri povezana sa Ba, Sr i Ni (Tabela 12). Neki elementi doprinose obema komponentama sa sličnim faktorski opterećenjima. Cu ima faktorsko opterećenje od 0,672 za prvu komponentu i 0,581 za drugu komponentu. Ba, Sr i Ni imaju viša opterećenja za drugu komponentu sa faktorskim opterećenjima od 0,692, 0,688 i 0,677, ali doprinose i prvoj komponenti. Ovo je pokazatelj različitih izvora ovih elemenata.

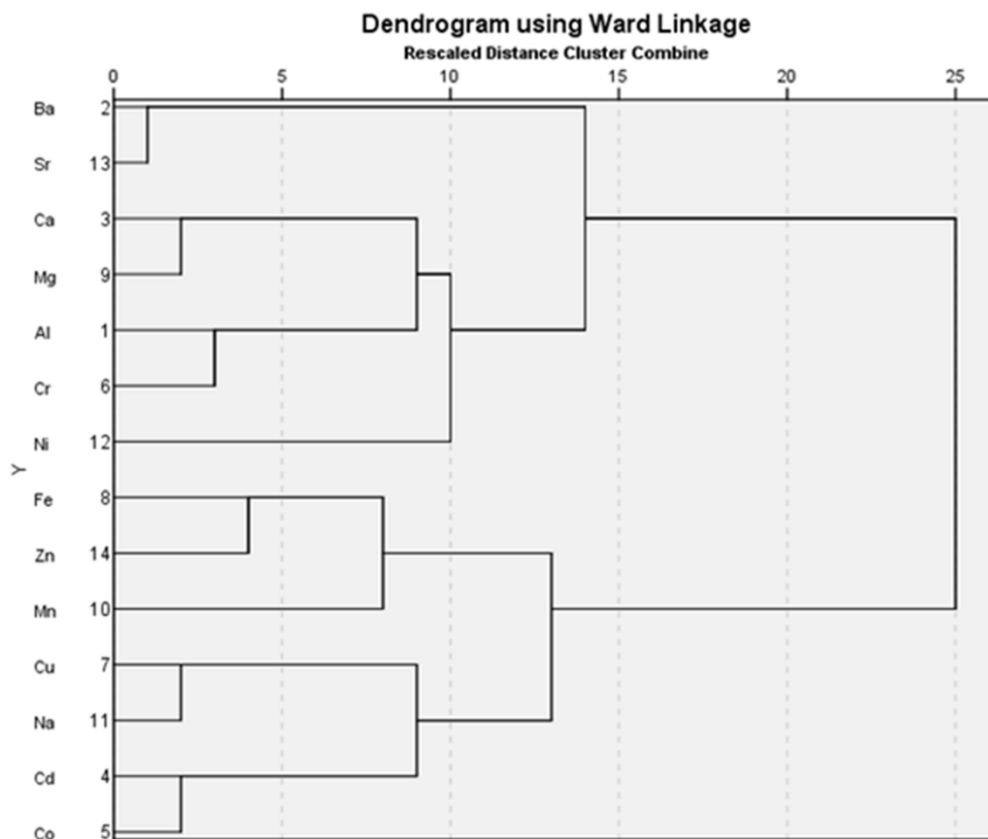
Klasterska analiza (CA) urađena na analiziranim elementima u saglasnosti je sa PCA. Rezultati su prikazani u dendogramu na slici 11 gde se uočavaju dva jasno odvojena klastera. Ba i Sr čine odvojeni klaster kome se pridružuje veći klaster koga čine Ca i Mg, kao i Al i Cr. Ni je takođe povezan sa ovim klasterom, ali na većoj distanci. Ovaj klaster odgovara drugoj komponenti faktorske analize (PCA) (Tabela 12). U drugom velikom klasteru su Co i Cd tesno povezani. Njima se pridružuju Cu i Na i na malo većoj distanci Fe, Zn i Mn. Ovaj klaster odgovara PCA komponenti 1 (Tabela 12, Slika 11).

Tabela 11. Koeficijenti korelacije za analizirane elemente u uzorcima pčela i uzorcima zemljišta sakupljenih u Južnom Banatu (značajni na nivou $p < 0,01$). Gornji deo tabele predstavlja korelacije u pčelama, a donji deo korelacije u zemljištu

Varijable	Al	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Sr	Zn
Al	1	0,7604	0,6659	0,5486	0,4995	0,7553	0,6897	0,6818	0,5966	0,4784	0,6420	0,7355	0,6458	0,5244
Ba		1	0,6637	0,8300	0,6725	0,7654	0,7631	0,8909	0,7086	0,6770	0,8379	0,6219	0,8337	0,8052
Ca			1	0,6120	0,4499	0,5762	0,6590	0,6562	0,8471	0,4677	0,5476	0,6887	0,6127	0,5479
Cd			-0,8775	1	0,8652	0,7749	0,7621	0,8538	0,6241	0,8126	0,7655	0,6877	0,6815	0,7594
Co	0,9135		-0,9590	0,9205	1	0,7359	0,7465	0,7845	0,5162	0,7563	0,7382	0,7120	0,5384	0,6565
Cr			-0,9103	0,8794	0,9222	1	0,6939	0,7794	0,5084	0,6674	0,6838	0,8325	0,4715	0,6868
Cu							1	0,7588	0,7046	0,6109	0,8749	0,7512	0,7454	0,7319
Fe			-0,9389	0,9671	0,9762	0,9023		1	0,7213	0,8013	0,8341	0,6611	0,6627	0,8399
Mg									1	0,5446	0,7268	0,5871	0,7301	0,6364
Mn						0,8907				1	0,6622	0,5558	0,4938	0,6791
Na											1	0,6173	0,7734	0,8304
Ni				0,8794								1	0,4232	0,5499
Sr			0,9744	-0,9511	-0,9709	-0,9207		-0,9886					1	0,5524
Zn														1

Tabela 12. Analiza glavnih komponenti (PCA) metala u pčelama iz Pančeva i Vršca
(faktori opterećenja >0,7 su podebljana)

Element	Komponenta	
	1	2
Co	0,873	0,277
Cd	0,839	0,439
Na	0,790	0,474
Fe	0,777	0,522
Mn	0,777	0,307
Zn	0,764	0,437
Cu	0,672	0,581
Ca	0,296	0,900
Al	0,317	0,872
Mg	0,424	0,804
Cr	0,482	0,780
Ba	0,621	0,692
Sr	0,526	0,688
Ni	0,461	0,677
Početne svojstvene vrednosti	10,436	1,001
Procenat varijanse (%)	74,542	7,147
Kumulativni procenat (%)	74,542	81,689



Slika 11. Dendrogram rezultata hijerarhijske klaster analize za analizirane elemente u uzorcima pčela iz Pančeva i Vršca.

4.2.4 Faktor obogaćenja (EF) i faktor biokoncentracije (BCF)

Odvojeno za Vršac i Pančevo, izračunat je faktor obogaćenja zemljišta (Tabela 13). Dobijeni podaci pokazuju da je zemljište u Vršcu značajno obogaćeno Cd. Ostatak analiziranih elemenata ima ili pozadinske koncentracije (Ca, Cu, Mg, Na i Sr), ili imaju izostanak i/ili slabo obogaćenje (Al, Ba, Co, Cr, Mn, Ni i Zn). Vrednosti faktora obogaćenja pokazuju da je zemljište u Pančevu značajno obogaćeno Cd, dok ostatak elemenata ima fone koncentracije (Ca, Cu, Mg, Na i Sr) ili se mogu klasifikovati kao izostanak i/ili slabo obogaćenje (Al, Ba, Co, Cr, Mn, Ni i Zn).

Visok faktor biokoncentracije (BCF) u pčelama uočen je za Cu, Na i Zn, kako u Vršcu tako i u Pančevu, iako su biokoncentracije malo više u Vršcu u poređenju sa Pančevom (Tabela 13).

Tabela 13. Faktor obogaćenja zemljišta (EF) i faktor biokoncentracije (BCF) u pčelama za Vršac (VS) i Pančevo (PA)

Element	Lokacija			
	VS		PA	
	EF	BCF	EF	BCF
Al	1,19	0,00	1,11	0,00
Ba	1,34	0,02	1,12	0,01
Ca	0,82	0,23	0,50	0,31
Cd	10,59	0,50	10,55	0,39
Co	1,04	0,03	1,03	0,03
Cr	1,22	0,01	1,22	0,01
Cu	0,90	3,24	0,90	2,69
Fe	1,00	0,02	1,00	0,01
Mg	0,73	0,41	0,83	0,30
Mn	1,40	0,21	1,41	0,21
Na	0,06	3,02	0,06	2,44
Ni	1,00	0,04	1,11	0,04
Sr	0,33	1,01	0,24	0,11
Zn	1,87	5,64	1,81	5,12

4.3 Koncentracije metala tokom 2014. godine na pet lokacija

Tokom 2014. godine uzorci su uzeti u julu i septembru na svih pet lokacija: Beograd (BG), Pančevo (PA), Vršac (VS), Mesić (MS) i Kostolac (TPP). U tabeli 14 date su prosečne koncentracije metala sa standardnim devijacijama za pčele sakupljene tokom 2014. godine na navedenim lokacijama.

Tabela 14. Prosečne koncentracije metala u pčelama (N=38) tokom 2014. godine (mg kg⁻¹) i standardne devijacije (M ± SD)

Element	Lokacija				
	BG	PA	VS	TPP	MS
Al	24,04 ± 9,4	25,9 ± 8,3	16,8 ± 5,4	113 ± 110	29 ± 16
Ba	1,99 ± 0,7	1,05 ± 0,52	1,16 ± 0,72	1,74 ± 0,97	2,77 ± 0,7
Cd	0,15 ± 0,075	0,13 ± 0,12	0,086 ± 0,062	0,14 ± 0,091	0,21 ± 0,076
Co	0,14 ± 0,053	0,095 ± 0,085	0,062 ± 0,051	0,16 ± 0,06	0,11 ± 0,034
Cr	0,15 ± 0,047	0,163 ± 0,077	0,09 ± 0,04	0,36 ± 0,32	0,15 ± 0,068
Cu	25,7 ± 2,3	19,5 ± 6,8	16,4 ± 3,3	17,1 ± 3,1	21,8 ± 3
Fe	169 ± 37	133 ± 43	114 ± 49	247 ± 115	139 ± 43
Mn	52,4 ± 9,2	46 ± 17	30,1 ± 6,7	50 ± 17	61,1 ± 7,7
Na	406 ± 74	462 ± 126	432 ± 186	443 ± 142	454 ± 101
Ni	0,71 ± 0,18	0,51 ± 0,25	0,21 ± 0,11	0,86 ± 0,48	1,76 ± 0,33
Sr	2,14 ± 0,54	1,54 ± 0,90	1,88 ± 0,77	2,39 ± 0,7	2,17 ± 0,16
Zn	100 ± 16	104 ± 18	102 ± 46	101 ± 25	104 ± 12

4.3.1 *Prostorne i sezonske varijacije u koncentracijama metala tokom 2014. godine*

Korišćenjem dvosmerne ANOVA-e ustanovljene su prostorne razlike za Ba (F=5,43, p=0,0010), Cd (F=3,33, p=0,0157), Co (F=3,92, p=0,0069), Cr (F=2,92, p=0,0277), Cu (F=5,22, p=0,0013), Fe (F=3,15, p=0,020) i Ni (F=15,1, p=0,0001), kao i sezonske varijacije za Cd. Ba ima statistički značajno više koncentracije u Mesiću u poređenju sa Pančevom, Vrščem i Kostolcem. Istovremeno su koncentracije u Beogradu statistički značajno više u poređenju sa Pančevom. Cd ima značajno više koncentracije u Mesiću u odnosu na Vršac. Cd je takođe jedini element koji je ispoljio sezonsku varijaciju, pa je tako njegova koncentracija značajno viša u septembru u odnosu na jul. Co ima značajno niže koncentracije u Vršču u poređenju sa Beogradom i Kostolcem. Koncentracije Cr su značajno više u okolini Kostolca u odnosu na koncentracije u Vršču. Cu ima statistički značajno više koncentracije u Beogradu u poređenju sa Vrščem, Kostolcem i Pančevom. Koncentracije Fe su više u okolini Kostolca u odnosu na one u Pančevu i Vršču.

Što se tiče Ni, on ima značajno više koncentracije u Mesiću u poređenju sa svim ostalim lokacijama, Vrščem, Pančevom, Beogradom i Kostolcem, dok su njegove koncentracije u pčelama uzorkovanim u Vršču statistički značajno niže u poređenju sa ostalim lokacijama uzorkovanja, odnosno Kostolcem, Beogradom, Pančevom i Mesićem (Tabela 14).

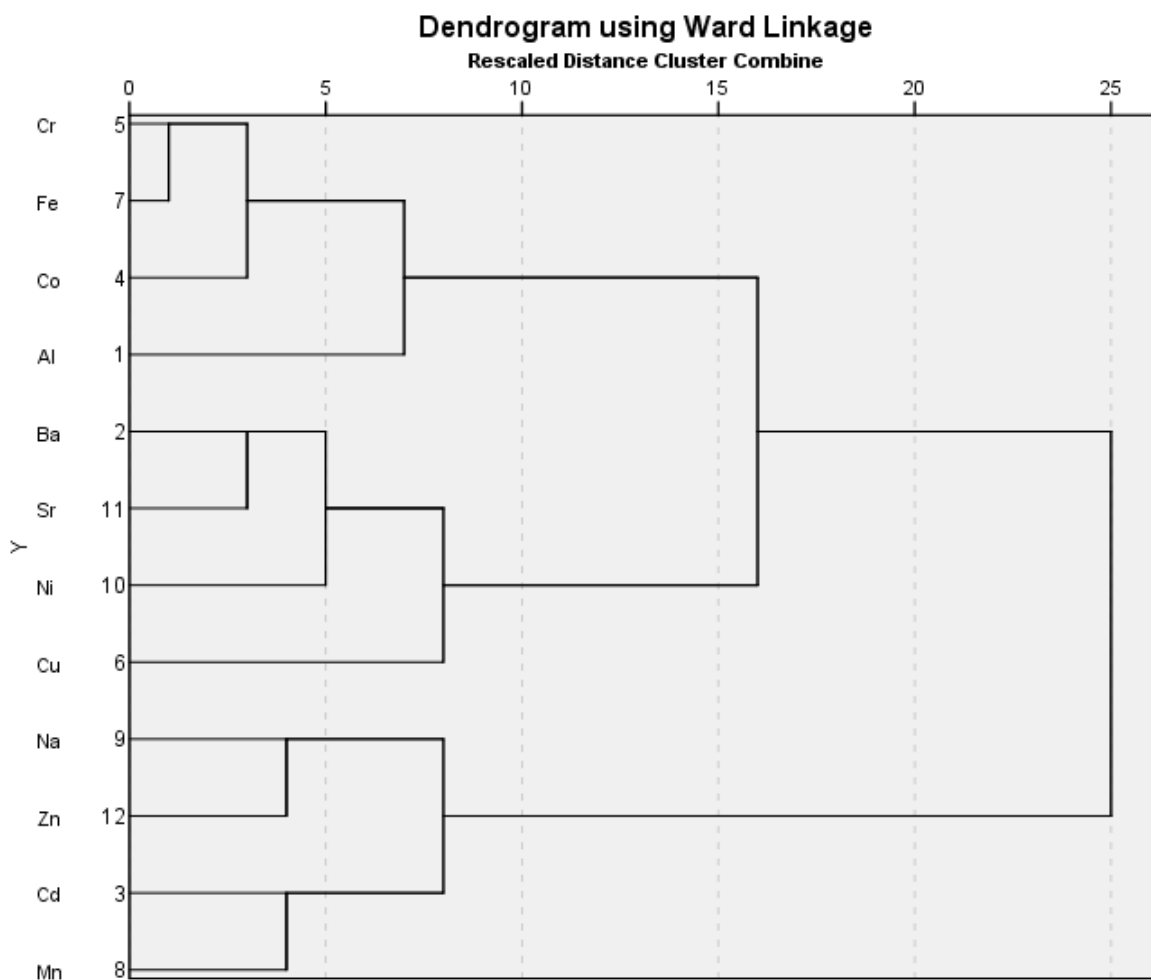
4.3.2 Analiza glavnih komponentata (PCA) i klasterska analiza (CA) elemenata analiziranih u pčelama uzorkovanih tokom 2014. godine

Rezultati analize glavnih komponenti za metale u pčelama uzorkovanih tokom 2014. godine prikazani su u tabeli 15.. Izdvajaju se tri glavne komponente. Prva komponenta (PC1) karakteriše se visokim faktorskim opterećenjima za Ni (0,817), Ba (0,742) i Cu (0,704). Drugu komponentu (PC2) karakterišu Al (0,882), Cr (0,877) kao i Fe (0,843). Treću komponentu karakterišu Zn (0,924), Na (0,754) i Mn (0,739). Neki elementi doprinose više nego jednoj komponenti, ali sa nižim faktorskim opterećenjima. Tako Cd doprinosi komponenti 1 sa faktorskim opterećenjem od 0,640 i komponenti 3 sa opterećenjem od 0,607. Sr u najvećoj meri doprinosi komponenti 1 (0,635) i u manjoj meri komponenti 2 (0,432). Co najviše doprinosi komponenti 1 (0,554), a u manjoj meri komponenti 2 (0,497) i komponenti 3 (0,464) (Tabela 15).

Tabela 15. PCA analiza metala u pčelama uzorkovanih tokom 2014. godine

Element	Komponenta		
	1	2	3
Ni	0,817	0,321	-0,038
Ba	0,742	0,470	0,167
Cu	0,704	0,038	0,331
Cd	0,640	-0,069	0,607
Sr	0,635	0,432	0,302
Co	0,554	0,497	0,464
Al	0,180	0,882	-0,136
Cr	0,150	0,877	0,250
Fe	0,279	0,843	0,249
Zn	0,077	0,028	0,924
Na	0,132	0,329	0,754
Mn	0,400	0,106	0,739
Početne svojstvene vrednosti	6,123	1,975	1,121
Procenat varijanse (%)	51,024	16,456	9,345
Kumulativni procenat (%)	51,024	67,481	76,825

Na dendrogramu prikazanom na slici 12 prikazani su rezultati klsterske analize za koncentracije analiziranih elemenata. Jasno su uočljiva tri odvojena klastera. Jedan klaster čine Cr i Fe kojima se priključuju Co i Al. Ovaj klaster odgovara komponenti 2 PCA analize. Drugi odvojeni klaster, ali spojen sa prvim klasterom na velikoj daljini čine Ba i Sr, kojima se pridružuju Ni i zatim Cu. Ovaj klaster odgovara PCA komponenti 1. Treći potpuno izdvojeni klaster čine Na i Zn, zajedno sa Cd i Mn. Ovaj klaster odgovara PCA komponenti 3 (Slika 12, Tabela 15).



Slika 12. Dendrogramski prikaz rezultata klaster analize koncentracija metala u pčelama uzorkovanih tokom 2014. godine

4.4 Raspon koncentracija metala

Koncentracije metala za sve analizirane lokacije i sve periode značajno su varirale. Raspon koncentracija za svaki analizirani metal u telima medonosnih pčela može se videti u tabeli 16.

Tabela 16. Raspon koncentracija metala (od min do max) za sve lokacije i sve datume uzorkovanja

Element	Koncentracija
Al	2,89-327
Ba	0,29-3,97
Ca	489-1698
Cd	0,025-0,408
Co	0,022-0,273
Cr	0,018-1,069
Cu	10,75-31,6
Fe	59,7-421
Mg	520-1312
Li	<DL-0,240
Mn	16,1-89,8
Na	216-782
Ni	0,115-2,160
Pb	<DL-0,968
Sr	0,523-6,372
Zn	59,2-179

U tabeli 17 mogu se videti rasponi metala uz opise životne sredine iz koje pčele potiču. Može se uočiti da postoji pet regiona sa različitim uticajima. Centar grada predstavlja područje grada Beograda, pošto su pčelinjaci locirani u centralnim gradskim zonama (Slika 4). Industrijski region je područje grada Pančeva, koji je karakterističan po razvijenoj petrohemijskog i naftnoj industriji. Poljoprivredno šumsko područje je region oko pčelinjaka u selu Mesić, pošto je pčelinjak sa tri strane okružen poljoprivrednim zemljištem, a sa jedne strane šumom. Grad Vršac predstavlja relativno nezagađeno područje. On nema tešku industriju i smatra se nezagađenom sredinom. Uzimajući u obzir prisustvo termoelektrana „Kostolac A i B“ u opštini Kostolac, ovaj region logično potpada pod okolinu TE.

Tabela 17. Raspon koncentracija analiziranih elemenata u telima medonosne pčele,
uz opis lokacije uzorkovanja

Element	Koncentracije (ppm)	Opis
Al	8,73-37,73	Centar grada
	2,89-38,7	Industrijski region
	7-46	Poljoprivredno-šumsko područje
	8,0-81,7	Relativno nezagađeno područje
	16-327	Okolina TE
Ba	1,36-3,1	Centar grada
	0,29-2,24	Industrijski region
	2,2-3,97	Poljoprivredno-šumsko područje
	0,6-2,43	Relativno nezagađeno područje
	0,55-3,4	Okolina TE
Ca	489-1698	Industrijski region
	660-1684	Relativno nezagađeno područje
Cd	0,046-0,25	Centar grada
	0,025-0,408	Industrijski region
	0,12-0,33	Poljoprivredno-šumsko područje
	0,026-0,27	Relativno nezagađeno područje
	0,046-0,26	Okolina TE
Co	0,1-0,26	Centar grada
	0,038-0,27	Industrijski region
	0,076-0,17	Poljoprivredno-šumsko područje
	0,022-0,16	Relativno nezagađeno područje
	0,082-0,26	Okolina TE
Cr	0,089-0,22	Centar grada
	0,0178-0,333	Industrijski region
	0,1-0,28	Poljoprivredno-šumsko područje
	0,032-0,196	Relativno nezagađeno područje
	0,084-1,07	Okolina TE
Cu	22,7-29,2	Centar grada
	10,8-31,6	Industrijski region
	17,5-25,5	Poljoprivredno-šumsko područje
	12,9-29	Relativno nezagađeno područje

	11,8-21,6	Okolina TE
Fe	124-220 75,5-211 105-219 59,7-199 118-421	Centar grada Industrijski region Poljoprivredno-šumsko područje Relativno nezagađeno područje Okolina TE
Mg	520-1312 590-1243	Industrijski region Relativno nezagađeno područje
Li	<DL-0,042 <DL-0,09 <DL-0,24	Centar grada Poljoprivredno-šumsko područje Okolina TE
Mn	38,3-64,1 17,4-78 49,3-70,4 16-63 34-90	Centar grada Industrijski region Poljoprivredno-šumsko područje Relativno nezagađeno područje Okolina TE
Na	332-572 262-629 331-596 245-782 216-687	Centar grada Industrijski region Poljoprivredno-šumsko područje Relativno nezagađeno područje Okolina TE
Ni	0,4-0,9 0,15-1,0 1,33-2,16 0,12-0,73 0,25-1,94	Centar grada Industrijski region Poljoprivredno-šumsko područje Relativno nezagađeno područje Okolina TE
Pb	0,16-0,78 <DL-0,19 <DL-0,97	Centar grada Poljoprivredno-šumsko područje Okolina TE
Sr	1,39-2,89 0,52-3,7 2-2,32 1,3-6,4 1,47-3,55	Centar grada Industrijski region Poljoprivredno-šumsko područje Relativno nezagađeno područje Okolina TE

Zn	90-137	Centar grada
	61,7-133	Industrijski region
	83-117	Poljoprivredno-šumsko područje
	59-179	Relativno nezagađeno područje
	78-156	Okolina TE

5. Diskusija

Rezultati pokazuju različite koncentracije metala u pčelama i u zemljištu na različitim lokacijama uzorkovanja. Takođe se mogu uočiti sezonske razlike između koncentracija pojedinih metala uzorkovanih tokom iste godine, kao i vremenske razlike između različitih godina uzorkovanja. Na osnovu PCA i CA analiza moguće je odrediti i poreklo analiziranih metala.

Pčele iz istog pčelinjaka, čak i iz istog društva (iste košnice) mogu leteti u različitim smerovima. Prilikom tog leta pčele prolaze kroz različite sredine i sakupljaju različite količine toksičnih metala, kako na svojim telima tako i unetom hranom (Formicki et al. 2013). Usled ovoga dolazi i do pojave izmerenih različitih koncentracija metala u pčelama sa istog lokaliteta uzorkovanja, a samim tim i do visokih vrednosti standardnih devijacija.

5.1 Kostolac, Beograd i Mesić

Pčele sa ove tri lokacije uzorkovane su u julu i septembru mesecu 2014. godine.

5.1.1 Poreklo toksičnih metala pronađenih u uzorcima pčela iz Kostolca, Beograda i Mesića

Statistički značajne razlike su uočene za Al, Ba, Cr, Cu, Fe, Li i Ni. Značajne razlike nisu ustanovljene za Cd, Co, Mn, Na, Pb, Sr i Zn, što je posledica podjednake izloženosti pčela ovim elementima na sve tri lokacije uzorkovanja (Slika 9).

Pepeo koji nastaje u termoelektranama „Kostolac A i B“ ima više koncentracije Al i Fe u poređenju sa drugim elementima koje su izučavali Popović et al. (2011). Analizirajući podatke iz istraživanja urađenog na pčelama dolazimo do istih zaključaka (Tabela 4). Na području opštine Kostolac uočene su značajno više koncentracije Al, Cr i Fe u poređenju sa Beogradom i Mesićem. Ovi elementi su i pozitivno korelisani u pčelama (Tabela 5). Iste pozitivne korelacije postoje i u pepelu iz termoelektrana „Kostolac“ (Popović et al. 2011). Odnosi između Al, Cr i Fe u pepelu koji se mogu pronaći u podacima Popovića i saradnika (2011), nije identičan odnosu ovih elemenata u pčelama, iako se može uočiti isti trend, Fe je najzastupljenije, sledi ga Al, i na kraju Cr sa veoma malim koncentracijama u poređenju sa druga dva elementa. Ovim se može zaključiti da visoke koncentracije Al, Cr i Fe u regionu gradske opštine Kostolac potiču iz termoelektrana „Kostolac A i B“. U prilog ovom zaključku idu i rezultati analize glavnih komponenti (PCA), kao i klusterska analiza (CA). U PCA su Fe, Cr, Co i delimično aluminijum pripisani komponenti 1 (Tabela 7), što je logično uzimajući u obzir da su ovi elementi visoko korelisani. Ova komponenta odgovara i ANOVA analizi koja izdvaja Al, Fe i Cr kao elemente sa najvišim koncentracijama upravo na teritoriji opštine Kostolac (Slika 9, Tabela 6). Ovo potvrđuje i klusterska analiza koja Cr, Fe i Al povezuje u jedan zajednički klaster (Slika 10).

Prisustvo značajno viših koncentracija Cu na teritoriji grada Beograda može se pripisati antropogenom uticaju (Slika 9, Tabela 6). Značajan izvor Cu u urbanim sredinama jesu kočnice na vozilima. Istraživanje koje je sproveo Whiley (2011) na velikom broju uzoraka različitih proizvođača kočnica i marki automobila pokazalo je da prosečna količina bakra u kočnicama varira između 4 i 12%. Stalna upotreba kočnica u gradovima glavni je izvor Cu u urbanim sredinama (Ho and Tai 1988; Li et al. 2001; Christoforidis and Stamatis 2009). Jedinstveno poreklo Cu pokazuje i PCA. Cu je jedini element koji karakteriše komponentu 4. CA ovo potvrđuje pošto je Cu na velikoj udaljenosti u odnosu na sve druge elemente.

Pčele uzorkovane na lokaciji sela Mesić imale su statistički značajno više koncentracije Ni u poređenju sa pčelama uzorkovanim u Beogradu i Kostolcu. U isto vreme su sadržale više koncentracije Ba i Cu u odnosu na pčele iz Kostolca. Ni se može pronaći u

nekim komercijalno dostupnim veštačkim đubrivima, kao i u životinjskom stajnjaku koji se koristi kao glavno organsko đubrivo (Mortvedt 1995; Westfall et al. 2005; Cordell et al. 2011; Gonnelli and Renella 2013;; Smolders and Mertens 2013). Upotreba barijum (Ba) fluorosilikata i karbonata koji se koriste kao insekticidi, doprinosi prisustvu Ba u poljoprivrednom zemljištu (Meister 2004). Uzimajući u obzir da je selo Mesić praktično okruženo poljoprivrednim zemljištem na kome se koristi kako veštačko đubrivo tako i stajnjak kao organsko đubrivo, možemo zaključiti da povišene koncentracije Ni i Ba potiču od poljoprivrednih aktivnosti. Zajedničko poreklo Ni i Ba potvrđuje i PCA, gde je Ni glavni element koji pored Sr karakteriše komponentu 2 (PC2). Uz njega u manjoj meri ovu komponentu karakteriše i Ba (Tabela 7). Ba i Ni su takođe usko povezani u klusterskoj analizi, gde ova dva elementa čine poseban klaster (Slika 10). Pored ova dva elementa u pčelama iz Mesića uočene su i povišene koncentracije Cu. Zapadno od pčelinjaka sa kojeg su uzimani uzorci prostiru se zasadi vinove loze koji pripadaju kompaniji „Vršački vinogradi d.o.o.“ (Slika 7). Ovi vinogradi se redovno tretiraju smešom „plavog kamena“, koji se koristi kao fungicid. Glavni sastojak plavog kamena jeste bakar sulfat. Otuda povećano prisustvo Cu u regionu Mesića u poređenju sa teritorijom gradske opštine Kostolac. Cu je u CA element koji je odvojen od ostalih u poseban klaster, sto se pripisuje njegovom poreklu iz kočionih sistema vozila, ali je on takođe povezan i sa Ni i Ba, gde ova tri elementa čine veći odvojeni klaster (Slika 10). Iz toga se može zaključiti da iako je glavni izvor Cu poreklom od automobilskih kočnica, on ima još jedan izvor koji je povezan sa Ni i Ba, a to je upravo poljoprivreda i njegoa upotreba u vinogradarstvu.

Elementi koji nisu ispoljili statistički značajne razlike između Kostolca, Beograda i Mesića i u analizi glavnih komponenata grupisani su zajedno u komponentu 3 (PC3) (Tabela 7). Ovi elementi i u klusterskoj analizi čine odvojen klaster, Mn, Zn i Cd čine jedan klaster, dok Na i Sr čine drugi klaster, koji jeste pripojen klasteru u kome su Ba, Ni i Cu, ali na dovoljno velikoj udaljenosti da se može smatrati klasterom za sebe (Slika 10). Poreklo ovih elemenata pripisuje se prirodnim izvorima.

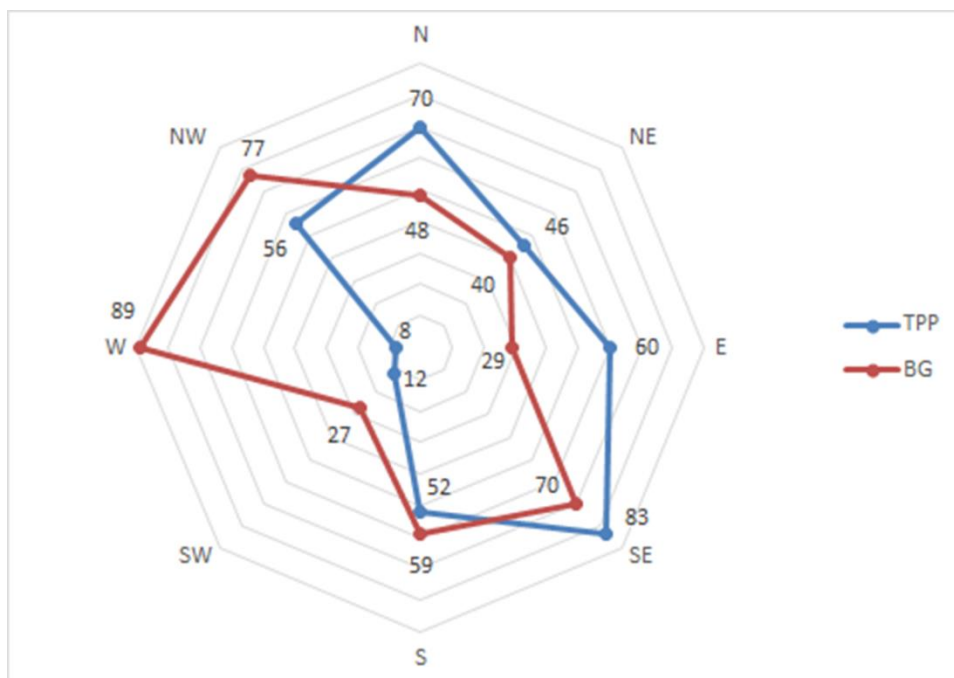
5.1.2 Sezonske varijacije koncentracija metala

Pojedini elementi su pokazali statistički značajne razlike u odnosu na period uzorkovanja. Značajno više koncentracije ustanovljene su u julu u poređenju sa septembrom za Al, Ba, Co, Cr i Fe (Tabela 6). Objašnjenje ovakvih rezultata može se potražiti u ekologiji i životnom ciklusu kako pčela, tako i biljaka čijim se polenom i nektarom pčele hrane. Tokom letnjih meseci više biljaka je u cvetu, samim tim pčele češće izleću u potrazi za hranom, dolazeći više u kontakt sa polutantima. Pored toga tokom cvetanja dolazi i do intenzivnog skupljanja hrane, pa se i preko hrane povećava koncentracija metala u pčelama. Suprotno tome, tokom septembra je manji broj biljaka u cvetu, samim tim se izletanje proređuje i dolazi do slabijeg kontakta pčela i polutanata iz životne sredine. Pored toga smanjena količina nektara i polena dovodi do smanjenja količine legla u košnicama i posredno do smanjenja brojnosti populacije pčela. U društvu dolazi do smanjenja broja starijih pčela (Kauffed 1980). Uz smanjenje populacije starijih pčela, i njihov procenat u uzetim uzorcima se smanjuje. Ovo takođe može dovesti do pojave nižih koncentracija analiziranih elemenata u septembru u poređenju sa julom. Razlog je taj što mlađe pčele nisu izletale iz košnica i nisu bile pod punim uticajem zagađujućih supstanci iz životne sredine.

5.1.3 Razlike u koncentracijama metala u okviru pojedinačnih područja uzorkovanja

Na teritoriji gradske opštine Kostolac postojala su tri pčelinjaka na kojima je vršeno uzorkovanje. Uzimajući u obzir da su za tri elementa, Cd, Mn i Zn, ustanovljene statistički značajne razlike između pojedinih pčelinjaka, urađena je dodatna analiza ovih podataka. Za tumačenje ovih rezultata napravljena je ruža vetrova za dato područje (Slika 13). S obzirom na to da nisu svi elementi imali više koncentracije u smeru duvanja dominantnih vetrova, ne može se zaključiti da je vetar imao presudan uticaj na razlike u koncentracijama metala između pojedinačnih mesta uzorkovanja na teritoriji opštine Kostolac. Na teritoriji grada Beograda postojala su dva pčelinjaka sa kojih su uzimani uzorci. Statistički značajna

razlika ustanovljena je samo za Li. Iako je povišena koncentracija Li bila u smeru duvanja dominantnih vetrova, na osnovu samo jednog elementa ne može se zaključiti da je pravac duvanja vetra imao uticaja na distribuciju analiziranih elemenata unutar ove teritorije. U Mesiću je postojao samo jedan pčelinjak sa kojeg su uzimani uzorci, tako da nije postojala mogućnost ovakve analize. Sagledavši pojedinačne lokalitete uzorkovanja u okviru većih područja, ne može se zaključiti da su na mikroplanu vetrovi imali nekog uticaja na distribuciju koncentracija analiziranih elemenata



Slika 13. Učestalost dominantnih vetrova u periodu uzorkovanja za Kostolac (TPP) i Beograd (BG)

5.2 Pančevo i Vršac

5.2.1 Vremenske varijacije u koncentracijama metala iz pčela

Uzorci pčela uzimani su sa područja dva najveća grada u Južnom Banatu, Pančeva i Vršca. Uzorci su sakupljeni tokom tri godine, od septembra 2013. do septembra 2015. Uočene su statistički značajno više koncentracije tokom 2013. godine sa jedne strane i 2014. i 2015. godine sa druge strane. Između 2014. i 2015. godine nisu uočene značajne razlike, ali se može uočiti smanjivanje koncentracije analiziranih metala tokom godina (Tabela 9). Uzimajući u obzir smer vetra koji je u ovom regionu dominantno južni i jugoistočni, može se zaključiti da analizirani metali potiču iz termoelektrana „Kostolac A i B“ i železare „Hesteel Serbia Iron & Steel d.o.o.“, (nekadašnje „Železare Smederevo“, odnosno „US Steel Serbia“), koje se obe nalaze južno u odnosu na ova dva grada. Tokom 2014. železara je prestala sa proizvodnjom zbog finansijskih poteškoća. Termoelektrane „Kostolac A i B“ su tokom 2014. i 2015. godine prolazile kroz različite faze remonta, tokom kojih su ugrađeni novi i rekonstruisani stari elektrostatički filteri, što je dovelo do smanjenja emisije suspendovanih čestica (PM).

Urađene su analize i varijacija u koncentracijama metala tokom godina za svaki grad pojedinačno. U Pančevu su Al, Ba, Cr, Ni, Sr i Zn imali statistički značajne razlike između 2013., 2014. i 2015, gde su svi ovi elementi imali najviše koncentracije u 2013, a najniže tokom 2015. godine. U Vršcu je situacija drugačija. Tokom 2014. godine uočene su značajno niže koncentracije Al, Cu, Ni i Sr u poređenju sa 2013. i 2015. godinom. Dakle, u Vršcu koncentracije metala u pčelama ne prate trend smanjenja tokom godina koji se može uočiti na teritoriji Pančeva. Mn je jedini od analiziranih elemenata koji prati ovaj trend u Vršcu. Kao što je već pomenuto, ostali elementi imaju niže koncentracije tokom 2014. godine u odnosu na 2013. i 2015. godinu. Na koncentracije metala u pčelama vreme ima bitan uticaj. Dokazano je da tokom suvog vremena pčele sadrže veće koncentracije metala (Lambert et al. 2012, Satta et al. 2012). Prema tome, razlog za trend opažen u Vršcu može da bude obilna kiša tokom 2014. godine koja je prouzrokovala najveće poplave tokom

poslednjih sto godina (Tošić et al. 2016). Uzimajući u obzir da su suspendovane čestice (PM) jedan od glavnih izvora metala u pčelama (Negri et al. 2015), kao i zaključke Ouyang-a i saradnika (2015) da kiša dovodi do spiranja PM, može se pretpostaviti da će koncentracije metala u pčelama biti niže nakon obilnih kiša (Tabela 9).

Sezonske varijacije u koncentracijama metala određene su poređenjem koncentracija detektovanih u julu sa koncentracijama detektovanih u septembru (Tabela 9). U Vršcu nisu utvrđene sezonske varijacije u koncentracijama metala. Što se tiče Pančeva, tokom 2014 godine uočene su značajno niže koncentracije Cd, Co, Cu, Fe i Sr u julu u odnosu na septembar, dok je tokom 2015. godine za Ca, Cr i Mg situacija bila obrnuta, i ovi metali su imali više koncentracije u julu nego u septembru (Tabela 10). Ranije je zaključeno da su koncentracije metala više u julu nego u septembru, uzimajući u obzir životni ciklus pčela i biljaka koje im služe kao hrana (Kauffeld 1980). Odstupanje od ovoga tokom 2014. godine u Pančevu može se pripisati ekstremnim vremenskim prilikama tokom proleća i leta te godine. Tokom perioda intenzivne aktivnosti pčela, koji se kreće od maja do septembra, 2014. godine palo je 3 puta više kiše (142.7mm) u poređenju sa 2013. (565.8mm) i 2015. godinom (493.8mm) (RHMZ 2014, 2015, 2016). Kao što je već pomenuto, pokazano je da kišovito vreme smanjuje koncentraciju metala u pčelama (Lambert et al. 2012, Satta et al. 2012, Negri et al. 2015, Ouyang et al. 2015).

Iz gore navedenog može se videti da su varijacije u koncentracijama metala nađenih u pčelama veće između godina nego u okviru različitih sezona tokom jedne godine.

5.2.2 Prostorne varijacije koncentracija metala

Iako su statistički značajne razlike uočene za Al, Ba i Sr, može se primetiti da svi elementi, izuzev Ni, imaju više koncentracije u Vršcu u poređenju sa Pančevom (Tabela 9). Ispitivanja koja je radio Zavod za javno zdravlje Pančevo (ZJZP) (2012-2016) potvrđuju ove nalaze. U njihovim izveštajima se vidi da Vršac ima veće količine PM u odnosu na Pančevo. Ovakvo stanje može da bude u vezi sa vremenskim prilikama u Južnobanatskom

okragu. Vršac se nalazi u podnožju Vršačkih planina, nezavisnog masiva koji je najviši u Vojvodini i koji utiče na lokalne vremenske prilike. U istraživanju urađenom od strane Van der Steen-a i saradnika (2016) sugerisano je da razlike u koncentracijama metala mogu da potiču od različite upotrebe zemljišta koje okružuje pčelinjake sa kojih je vršeno uzorkovanje. Uzimajući u obzir da su se svi pčelinjaci iz kojih su uzimani uzorci nalazili u urbanim sredinama koje je okruživalo poljoprivredno zemljište, odbačena je teza da je različita upotreba okolnog zemljišta uticala na razlike u detektovanim koncentracijama metala u pčelama.

5.2.3 Izvori zagađenja analiziranih elemenata u pčelama uzorkovanim u Pančevu i Vršcu

Analiziranjem korelacija između koncentracija metala pronađenih u pčelama i onih pronađenih u zemljištu ne može se doći do povezanosti između ovih koncentracija. Ovo je očekivano uzimajući u obzir da su pčele živi organizmi koji vrše biokoncentraciju elemenata i očekivano je da ne postoji direktna korelacija između koncentracija metala u zemljištu i one u pčelama. Iako ne postoji direktna veza, za pojedine parove metala uočene su veoma jake korelacije kako u pčelama, tako i u zemljištu. To ukazuje na moguće zajedničko poreklo ovih elemenata. Za dalju analizu porekla metala urađene su PCA i CA analize.

Prvu komponentu karakterišu Co, Cd, Na, Fe, Mn i Zn (Tabela 12). U manjoj meri je karakteriše i Cu. Isti elementi čine i odvojeni klaster u CA (Slika 11). Ova komponenta je pripisana antropogenom zagađenju. Zagađivači koji doprinose ovoj komponenti jesu železara „Hesteel Serbia Iron & Steel d.o.o.“, (nekadašnja „Železara Smederevo“, odnosno „US Steel Serbia“), termoelektrane „Kostolac A i B“, saobraćaj, kao i intenzivna poljoprivreda. Već spomenuto istraživanje Popovića i saradnika (2011) pokazuje da se iz termoelektrane „Kostolac A“ tokom sagorevanja emituju Fe, Mn, Ni i Cu. Ovo je potkrepljeno jakim korelacijama između Fe i Mn pronađenim u pčelama (Tabela 11). Fe i Mn, zajedno sa Zn čine isti podklaster CA analize. Co, Zn i Cd se koriste u izradi delova za

automobilsku industriju, kao i u lubrikantima koji se koriste u istoj (Whiley 2011). Njihovo prisustvo je u vezi sa trošenjem kočnica, guma i drugih delova vozila (Christoforidis i Stamatis 2009). Cd i Co su veoma jako korelisani (Tabela 11), a usko su povezani i u odvojenom podklasteru CA analize (Slika 11), što ukazuje na njihovo zajedničko poreklo. Poreklo Cd može biti dvostrano. Ono potiče od vozila, ali može poticati i od intenzivne upotrebe veštačkog đubriva, o čemu je već bilo reči (de Meeûs et al. 2002). U istraživanju koje je sproveo Spengler sa saradnicima (2011) uočeno je da su koncentracije Na, Fe, Mn, Co i Cu više usled izduvnih gasova motornih vozila. Zajednički izvor ovih elemenata potvrđuje se jakim korelacijama koje su nađene između Co i Mn, i Fe i Mn (Tabela 11).

Drugu komponentu (PC2) uglavnom karakterišu Ca, Al, Mg i Cr (Tabela 12). Jaka korelacija između Al i Cr potvrđuje njihovo zajedničko poreklo (Tabela 10). Ova komponenta je u manjoj meri povezana sa Ba, Sr i Ni (Tabela 12). Ba i Sr su hemijski veoma slični sa Ca i Mg i stoga zajedno pripadaju istom klasteru (Slika 11). Može se zaključiti da su elementi koji pripadaju ovoj komponenti prirodnog porekla. Ca, Al i Mg su među najzastupljenijim elementima u zemljinoj kori, pa je samim tim logično da imaju zajedničko poreklo (Tylor 1964). Neki elementi (Cu, Ba, Sr, Ni) su imali slična opterećenja za oba faktora. Ovo pokazuje da su izvori ovih elemenata raznoliki. Oni mogu da budu kako antropogenog, tako i prirodnog porekla.

Ono što je interesantno primetiti jeste da su PCA analize za Beograd, Kostolac i Mesić i analize rađene za Pančevo i Vršac drugačije raspodelile pojedine elemente. U analizi rađenoj za prvu grupu lokacija, Al, Cr i Fe su pripisani antropogenim izvorima, prevashodno termoelektrani „Kostolac A i B“, dok su u drugoj analizi Al i Cr pripisani antropogenim izvorima. Ovo se može objasniti lokalnim delovanjem zagađenja koje potiče iz termoelektrana „Kostolac A i B“. U regionu Kostolca se nalazi i pepelište na koje se odlaže pepeo iz termoelektrana. Najveće koncentracije ovih metala nalaze se upravo u tom pepelu (Popović et al. 2011). Ovaj pepeo ima očigledno samo lokalni uticaj na zagađenje. Između pepelišta i Južnog Banata protiče reka Dunav. Najverovatnije da vazдушna strujanja iznad reke utiču na to da onaj deo pepela koji se razleti ne stigne do Južnog Banata.

5.2.4 *Obogaćenje zemljišta i biokoncentracija kod pčela*

Radi utvrđivanja da li postoji zagađenje zemljišta koje se nalazi u blizini pčelinjaka na kojima je vršeno uzorkovanje pčela u Pančevu i Vršcu, izračunati su faktori obogaćenja zemljišta za ova dva grada. U oba grada se može uočiti da je zemljište značajno obogaćeno Cd (Tabela 13). Ostali elementi su imali fone koncentracije ili su pokazivali izostanak i/ili slabo obogaćenje. Isti stepen obogaćenja za sve elemente kako u Vršcu tako i Pančevu pokazuje da zemljište na obe lokacije potiče od istih matičnih stena, kao i da je tokom dužeg vremenskog perioda izloženo istim izvorima zagađenja. Visoko obogaćenje zemljišta Cd na obe lokacije posledica je poljoprivrednih aktivnosti, prevashodno upotrebe veštačkog đubriva (de Meeûs et al. 2002). Kao što je već pomenuto, Vršac se smatra jednim od glavnih poljoprivrednih centara Južnog Banata. Pančevo je takođe okruženo poljoprivrednim zemljištem, ali ne u istoj meri kao Vršac. Ovo se i može videti iz vrednosti faktora obogaćenja, koja je nešto viša u Vršcu u odnosu na Pančevo (Tabela 13).

Visok faktor biokoncentracije uočen je samo za tri elementa: Cu, Na i Zn. Sva ova tri elementa su imala nešto viši faktor biokoncentracije u Vršcu nego u Pančevu (Tabela 13). Visoki faktori biokoncentracije već su uočeni kod insekata (Hsu et al. 2006). Cu do pčela dolazi preko lišća i cveća koje akumulira Cu (Hladun 2015). Elementi za koje je primećena biokoncentracija (Cu, Na i Zn) smatraju se esencijalnim za pčele, te ovi rezultati nisu iznenađujući.

5.3 Koncentracije metala tokom 2014. godine

Tokom 2014. godine uzorci su uzeti sa svih pet lokacija, Beograd, Kostolac, Pančevo, Vršac i Mesić, kako u julu tako i u septembru. Prosečne koncentracije analiziranih metala sa standardnom devijacijom date su u tabeli 14.

5.3.1 Varijacije u koncentracijama metala tokom 2014. godine

Značajno više koncentracije Ba u Mesiću u poređenju sa Pančevom, Vršcem i Kostolcem ranije su već objašnjene. Jedinjenja koja u sebi imaju Ba koriste se kao insekticidi u poljoprivredi (Mejster 2004). Više koncentracije Cd u Mesiću takođe se mogu objasniti prisustvom poljoprivrednog zemljišta u okolini pčelinjaka. Cd se nalazi u mnogim veštačkim đubrivima (de Meeûs et al. 2002). Više koncentracije Fe i Cr u Kostolcu pripisuju se njihovom prisustvu u pepelu koje potiče iz termoelektrana „Kostolac A i B“. Očekivano, koncentracije Cu su više u Beogradu, što je posledica njegovog prisustva u kočnicama motornih vozila (Christoforidis and Stamatis 2009; Ho and Tai 1988; Li et al. 2001; Whiley 2011).

Cd je jedini element koji je ispoljio sezonske varijacije tokom 2014. godine. Njegove koncentracije su bile više u septembru u odnosu na jul. Ova pojava je već objašnjena u ranijim poglavljima. Velike količine padavina tokom proleća i leta 2014. godine dovele su do spiranja čestica metala iz vazduha i otuda i u pčelama niže koncentracije pojedinih metala tokom jula u odnosu na septembar.

5.3.2 Poreklo metala detektovanih u pčelama uzorkovanih tokom 2014. godine

PCA analizom elementi su grupisani u tri glavne komponente na osnovu njihovog porekla. Prvu komponentu (PC1) karakterišu Ni, Ba i Cu. U manjoj meri je karakteriše i Cd i Sr, a u još manjoj Co (Tabela 15). Za ove elemente već je ustanovljeno (poglavlje 5.1.1) da mogu poticati od poljoprivrede. Neka veštačka i organska (stajnjak) đubriva sadrže u sebi značajne količine Ni (Mortvedt 1995; Westfall et al. 2005; Cordell et al. 2011; Gonnelli and Renella 2013; Smolders and Mertens 2013). Insekticid na bazi barijum (Ba) fluorosilikata i karbonata koji je često u upotrebi doprinosi povećanim koncentracijama Ba (Meister 2004). CA sadrži odvojen klaster u kome se nalaze Ba i Sr, a kojima su pridruženi Ni i Cu (Slika 12). Ovo potvrđuje zajedničko poreklo ovih elemenata.

Drugu komponentu (PC2) karakterišu Al, Cr i Fe, a u manjoj meri je karakteriše i Co (Tabela 14). Cr i Fe i u CA analizi čine blisko povezani klaster, kome se priključuju Co i Al (Slika 12). Poreklo ovih metala je pripisano termoelektranama „Kostolac A i B“ (Zarić et al. 2016). Popović i saradnici (2011) su pokazali da se ovi metali nalaze u pepelu koje potiče iz termoelektrana. Na osnovi sličnih odnosa korelacije između Al, Cr i Fe nađenih u pepelu i onih nađenih u pčelama, zaključeno je da oni potiči iz termoelektrane, prevashodno iz pepela (Zarić et a. 2016).

Zn, Na i Mn su elementi koji takođe u životnu sredinu dolaze antropogenim delovanjem. Oni su glavni elementi koji karakterišu komponentu 3 (PC3). Nju još karakterišu u manjoj meri Cd i veoma maloj meri Co (Tabela 15). Ovi elementi se koriste u automobilskoj industriji. Co, Zn i Cd se upotrebljavaju prilikom izrade delova za automobilsku industriju (Whiley 2011). Trošenjem kočnica, guma i drugih delova vozila dolazi do njihovog oslobađanja u životnu sredinu (Christoforidis i Stamatis 2009). Izduvni gasovi motornih vozila doprinose povećanju koncentracija Na, Mn, Co i Cu (Spengler et al. 2011). Njihovo zajedničko poreklo potvrđuje i CA u kojoj Na i Zn, zajedno sa Mn i Cd formiraju jedinstven klaster (Slika 12).

5.4 Poređenje koncentracija metala u pčelama iz ovog istraživanja sa drugim istraživanjima u literaturi

Van der Steen et al. (2012) su uradili jedino istraživanje, osim našeg, u kome su merene koncentracije Al u pčelama. U poređenju sa njihovim rezultatima, gde su maksimalne nađene koncentracije bile 15.52 mg kg^{-1} i to u tri industrijska regiona u Holandiji, mora se konstatovati da su u Srbiji u svim ispitivanim regionima ove koncentracije daleko više (Tabela 1, Tabela 17). Najviše koncentracije su zabeležene u okolini TE, što je posledica sagorevanja uglja bogatog ovim elementom.

Koncentracije Ba u Srbiji su u opsegu onih koje su objavili Sadeghi et al. 2012. godine za pčele uzorkovane u provinciji Kurdistan u Iranu (Tabela 1, Tabela 16). To je jedino istraživanje koje je merilo koncentracije Ba u pčelama. Za razliku od Ba, koncentracije Ca nađene u okviru naših istraživanja daleko su iznad koncentracija koje su primećene u istom radu (Tabela 1, Tabela 17). Maksimalne koncentracije su čak više od 100 puta veće u pčelama iz Srbije u poređenju sa onima iz studije Sadeghi et al. (2012)

Koncentracije Cd u centru grada u Beogradu niže su nego one u centru grada u Rimu detektovane od strane Conti i Botré (2001). U poljoprivredno-šumskom području Srbije koncentracije su delimično u opsegu onih kod Romana iz regiona Szydłowice u Poljskoj (2005), s tim što su maksimalne koncentracije u našem istraživanju više (Tabela 1, Tabela 17). U Romanovom istraživanju objavljenom 2010. godine, koncentracije su više nego one koje je detektovao 2005, ali i više nego koncentracije nađene u Srbiji. Cd je imao niže koncentracije u industrijskom području kod nas nego u drugim industrijskim područjima iz literature (Roman 2010, Veleminsky et al. 1990, Van der Steen et al. 2012, Fakhimzadeh i Lodenius 2000) (Tabela 1, Tabela 17). Na području Vršca, koje se smatra relativno nezagađenim područjem, koncentracije su slične onima detektovanim na sličnoj lokaciji od strane Veleminsky et al. (1990), ali su slične i koncentracijama na kontrolnoj lokaciji u istraživanju Fakhimzadeh i Lodenius (2000), kao i koncentracijama u nacionalnom parku kod Perugini et al. (2011) (Tabela 1, Tabela 17). Sve ove koncentracije su daleko niže nego koncentracije na nekontaminiranim lokacijama u istraživanju sprovedenom od strane Conti i Botré (2001). Koncentracije u okolini TE veoma su slične onima u relativno nezagađenom području.

Koncentracije Co se mogu porediti jedino sa istraživanjem urađenim od strane Van der Steen et al. (2012), pošto je to jedino istraživanje u kome su merene koncentracije Co u pčelama. Koncentracije sa svih lokacija u Srbiji generalno se poklapaju sa koncentracijama u industrijskom regionu iz njihovog istraživanja (Tabela 1, Tabela 17).

Variranja u koncentracijama Cr pronađena kod Perugini et al. (2011) veća su nego u našim rezultatima. Takođe, maksimalne koncentracije u nacionalnom parku i blizini aerodroma kod Perugini et al. (2011) i u nacionalnom parku i centru grada kod Porrini et al.

(2002) daleko su više nego u sličnim regionima kod nas. Čak i u maksimalno zagađenom području u okolini TE, maksimalne koncentracije pronađene u našem istraživanju upola su niže u odnosu na one objavljene od strane Perugini et al. (2011). Koncentracije u industrijskom regionu u našem istraživanju odgovaraju koncentracijama u istom tipu regiona kod Van der Steen et al. (2012) i Roman (2005).

Maksimalne koncentracije Cu u industrijskom regionu više su u odnosu na one sa sličnim okruženjem kod većine drugih istraživanja (Van der Steen et al. 2012, Roman 2010, Fakhimzadeh i Lodenius 2000; Roman 2010; Van der Steen et al. 2012), ali su niže nego kod Veleminsky et al. (1990). Treba napomenuti da su minimalne koncentracije kod nas niže nego u svim gore navedenim istraživanjima (Tabela 1, Tabela 17). Koncentracije u poljoprivredno-šumskom području odgovaraju onima u istom tipu područja koje se mogu naći u istraživanju od strane Romana (2010). U nezagađenom području nađene su niže koncentracije Cu kod nas u odnosu na one kod Veleminsky et al. (1990), ali su one zato više u poređenju sa kontrolnom lokacijom Fakhimzadeh i Lodenius (2000). Koncentracije u okolini TE slične su onima u industrijskom regionu u istraživanju Van der Steen et al. (2012) (Tabela 1, Tabela 17).

Koncentracije Fe bile su i do 50 puta više u pčelama iz našeg istraživanja u poređenju sa onim koje su sproveli Sadeghi et al. (2012). Koncentracije ovog metala u pčelama, u našem istraživanju, delimično su u opsegu onih pronađenih od strane Al Naggar et al. (2013), ali su maksimalne koncentracije koje su oni pronašli više u odnosu na one koje smo mi detektovali (Tabela 1, Tabela 16).

Maksimalne koncentracije Li u okolini TE su više su od onih u industrijskom regionu nađenih od strane Van der Steen et al. (2012), kao i onih nađenih u istraživanju Sadeghi et al. (2012) (Tabela 1, Tabela 17).

Koncentracije Mn u istraživanju Kump et al. (1996) odgovaraju onima iz industrijskog regiona u našem istraživanju. U industrijskom regionu koji su istraživali Van der Steen et al. (2012), maksimalne koncentracije su niže u odnosu na one pronađene kod nas, ali su zato minimalne koncentracije više (Tabela 1, Tabela 17). Sadeghi et al. (2012) su

pronašli koncentracije koje su više desetina puta niže u odnosu na one kod nas i u literaturi. Isti slučaj je i sa koncentracijama Na kod istih autora (Tabela 1, Tabela 17).

Minimalne koncentracije Ni u relativno nezagađenom području kod nas i u nacionalnom parku u istraživanju Porrini et al. (2002) su identične, dok su maksimalne koncentracije blago više kod nas (Tabela 1, Tabela 17). Minimalne koncentracije u centru grada i posebno u poljoprivredno-šumskom području kod nas su više od maksimalnih koncentracija u skoro svim literarnim podacima (Van der Steen et al. 2012, Porrini et al. 2002, Roman 2005).

Pb u centru grada kod nas u istraživanjima ima niže koncentracije u odnosu na slične lokacije u istraživanjima drugih autora (Conti i Botré 2001; Porrini et al. 2002; Lambert et al. 2012). Isto važi i za poljoprivredno-šumsko zemljište (Roman 2005, 2010; Lambert et al. 2012) (Tabela 1, Tabela 17).

Koncentracije Sr su u industrijskom regionu u našem slučaju više od onih prijavljenih od strane Van der Steen et al. (2012) za isti tip regiona.

Minimalne koncentracije Zn u industrijskom regionu kod nas, u istraživanjima Van der Steen et al. (2012) i Fakhimzadeh i Lodenius (2000) skoro su identične, dok su kod nas maksimalne koncentracije za taj region više. Koncentracije za relativno nezagađen region podudaraju se kod nas i u istraživanju urađenom od strane Veleminsky et al. (1990).

6. Zaključak

Skoro svi analizirani elementi, osim Li i Pb u pojedinim uzorcima, imali su vrednosti iznad detekcionog limita. Iz ovoga se može zaključiti da su pčele dobri bioindikatori metala, kao i da je odabrana metoda analize odgovarajuća.

Korišćenjem različitih statističkih metoda, prevashodno ANOVA sa post-hoc testovima, kao i PCA i CA, uspeli smo da utvrdimo i objasnimo statistički značajne razlike između mesta ili perioda uzorkovanja, kao i poreklo analiziranih metala u pčelama. Ustanovljeno je da su u okolini Kostolca značajno više koncentracije Al, Cr i Fe, koje su pripisane termoelektranama „Kostolac A i B“ kao glavnim izvorima, odnosno pepelištu na kome se odlaže pepeo poreklom iz ovih termoelektrana. Ovo zapažanje je potvrđeno i PCA i CA analizama, gde su isti ovi elementi grupisani zajedno. U Beogradu su zapažene više koncentracije Cu, što je razumljivo uzimajući u obzir da je Cu jedan od glavnih sastojaka u automobilskoj industriji, naročito u kočnicama. Pčele uzorkovane na teritoriji sela Mesić imale su značajno više koncentracije Ni u poređenju sa Beogradom i Kostolcem, ali i više koncentracije Cu i Ba u odnosu na Kostolac. Uzimajući u obzir da se u okolini Mesića nalazi poljoprivredno zemljište, kao i velike površine pod vinovom lozom, ovo je razumljivo. Naime, veštačko đubrivo sadrži visoke koncentracije Ni, dok su Ba i Cu glavni sastojci hemikalija kojima se prskaju poljoprivredne kulture i vinova loza. Gledajući prostorne razlike u koncentracijama metala između Pančeva i Vršca, uočene su značajno više koncentracije Al, Ba i Sr u Vršcu.

Tokom 2014. godine upoređivane su prostorne varijacije u koncentracijama metala u pčelama, između svih pet lokacija: Beograda, Pančeva, Vršca, Kostolca i Mesića. Ustanovljeno je da su koncentracije Ba i Cd povišene u Mesiću, što se objašnjava poljoprivrednom aktivnošću u njegovoj okolini, pošto se Cd nalazi u veštačkim đubrivima, a sredstva sa Ba koriste se kao insekticidi u poljoprivredi. U Kostolcu su uočene više

koncentracije Cr i Fe, kao posledica sagorevanja uglja u termoelektranama „Kostolac A i B“, a u Beogradu su više koncentracije Cu posledica intenzivnog saobraćaja.

Pored prostornih varijacija, sagledane su i sezonske varijacije u koncentracijama metala, kao i varijacije tokom različitih godina. Posmatrajući gradove Pančevo i Vršac, na čijim teritorijama su uzorci uzimani tokom tri godine (2013, 2014. i 2015), mogu se ustanoviti značajne razlike između 2013. sa jedne strane i 2014. i 2015. sa druge strane. Iako nisu ustanovljene značajne razlike između 2014. i 2015. godine, može se uočiti opšti trend u smanjenju koncentracija metala tokom godina. Sezonske varijacije su rađene odvojeno za Beograd, Kostolac i Mesić, gde je ustanovljeno sa su koncentracije Al, Ba, Co, Cr i Fe više tokom jula u odnosu na septembar, i odvojeno za Pančevo i Vršac gde su tokom 2014. godine Cd, Co, Cu, Fe i Sr imali više koncentracije u septembru i odnosu na jul, a tokom 2015. godine su Ca, Cr i Mg imali više koncentracije u julu u odnosu na septembar. Više koncentracije metala u julu u odnosu na septembar su logične kada se sagleda ekologija pčela i vreme cvetanja biljaka. Odstupanja uočena u Pančevu mogu se objasniti obilnim padavinama tokom leta 2014. godine, uzimajući u obzir da voda ima spirajući efekat kada su u pitanju metali.

Poređenjem koncentracija metala u našim istraživanjima i onih kod drugih autora, može se zaključiti da su koncentracije skoro svih analiziranih elemenata uglavnom u opsegu koncentracija pronađenih od strane drugih autora. Jedini element koji je imao niže koncentracije u našim istraživanjima u poređenju sa onim kod drugih autora jeste Pb, dok su više koncentracije u našim istraživanjima pronađene za Al, Li i Sr.

7. Reference:

Abou-Shaara HF, Al-Ghamdi AA, Mohamed AA (2012) Tolerance of two honey bee races to various temperature and relative humidity gradients. *Environ Exp Biol* 10:133-138.

Abou-Shaara HF, Al-Ghamdi AA, Mohamed AA (2013) Honey bee colonies performance enhance by newly modified beehives. *J Apic Sci* 57:45–57. doi: 10.2478/jas-2013-0016

Achuba FI (2008) African land snail *Achatina marginatus*, as bioindicator of environmental pollution. *North-West J Zool* 4(1):1-5.

Aggett PJ (2012) Iron. In: Erdman JW, Macdonald IA, Zeisel SH, eds. *Present Knowledge in Nutrition*. 10th ed. Washington, DC: Wiley-Blackwell. 506-20.

Agnan Y, Probst A, Séjalon-Delmas N (2017) Evaluation of lichen species resistance to atmospheric metal pollution by coupling diversity and bioaccumulation approaches: A new bioindication scale for French forested areas. *Ecol Indic* 72:99–110. doi: 10.1016/j.ecolind.2016.08.006

Al Nagggar YA, Naiem EA, Seif AI, Mona MH (2013) Honey bees and their products as a bio-indicator of environmental pollution with heavy metals. *Mellifera* 13(26):10-20.

Alcon MP, Arola L, Mas A (1991) Response to acute nickel toxicity in rats as a function of sex. *Biol Met* 4(3):136–140.

Alexander CS (1972) Cobalt-beer cardiomyopathy. A clinical and pathologic study of twenty-eight cases. *Am J Med* 53:395–417. doi: 10.1016/0002-9343(72)90136-2

Alleva E, Francia N, Pandolfi M, De Marinis AM, Chiarotti F, Santucci D (2006) Organochlorine and heavy-metal contaminants in wild mammals and birds of Urbino-Pesaro Province, Italy: An analytic overview for potential bioindicators. *Arch Environ Contam Toxicol* 51:123–134. doi: 10.1007/s00244-005-0218-1

Alqarni AS. (2006) Tolerance of summer temperature in imported and indigenous honeybee *Apis mellifera* L. Races in central Saudi Arabia. *Saudi J. Biol. Sci.* 13:123–127.

Amanidaz N, Zafarzadeh A, Mahvi AH (2015) The Interaction between Heterotrophic Bacteria and Coliform, Fecal Coliform, Fecal Streptococci Bacteria in the Water Supply Networks. *Iran. J. Public Health.* 44(12):1685–1692.

Amdam GV., Rueppell O, Fondrk MK, Page RE, Nelson CM (2009) The nurse's load: Early-life exposure to brood-rearing affects behavior and lifespan in honey bees (*Apis mellifera*). *Exp Gerontol* 44:467–471. doi: 10.1016/j.exger.2009.02.013

Amorena M, P. Visciano P, A. Giacomelli A, E. Marinelli E, A. G. Sabatini AG, P. Medrzycki P, Oddo LP, De Pace FM, Belligoli P, Di Serafino G, Saccares S, Formato G, Langella V, Perugini M. (2009) Monitoring of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Bees (*Apis mellifera*) and Honey in Urban Areas and Wildlife Reserves. *J. Agr. Food. Chem.* 16

Andersen AN (1997) Ants as indicators of ecosystem restoration following mining: a functional group approach. In: *Conservation outside nature reserves* (Hale P, and Lamb D, eds.). Centre For Conservation Biology, The University of Queensland, Brisbane, Australia. pp 319–325.

Andersen AN, Hoffmann BD, Müller WJ, Griffiths AD (2002) Using ants as bioindicators in land management: Simplifying assessment of ant community responses. *J Appl Ecol* 39:8–17. doi: 10.1046/j.1365-2664.2002.00704.x

Andersen O, Nielsen JB, Svendsen P (1988) Oral cadmium chloride intoxication in mice: Effects of dose on tissue damage, intestinal absorption and relative organ distribution. *Toxicology* 48:225–236. doi: 10.1016/0300-483X(88)90103-5

Anderson JF, Wojtas MA. (1986) Honey Bees (Hymenoptera: Apidae) Contaminated with Pesticides and Polychlorinated Biphenyls. *J. Econ. Entomol.* 79(5):1200-1205. doi: 10.1093/jee/79.5.1200

Andresen E, Küpper H. (2013) Cadmium toxicity in plants, in *Cadmium: From Toxicity to Essentiality*, Eds. Sigel A, Sigel H, and Sigel RKO. (Dordrecht: Springer Netherlands), 395–413.

Ar Gall E, Le Duff M, Sauriau PG, De Casamajor MN, Gevaert F, Poisson E, Hacquebart P, Joncourt Y, Barillé AL, Buchet R, Bréret M, Miossec L (2016) Implementation of a new index to assess intertidal seaweed communities as bioindicators for the European Water Framework Directory. *Ecol Indic* 60:162–173. doi: 10.1016/j.ecolind.2015.06.035

Arruti A, Fernández-Olmo I, Irabien A (2010) Evaluation of the contribution of local sources to trace metals levels in urban PM_{2.5} and PM₁₀ in the Cantabria region (Northern Spain). *J Environ Monit* 12:1451–1458. doi: 10.1039/b926740a

Artiñano B (2001) Assessment of airborne particulate levels in Spain in relation to the new EU-directive. *Atmos Environ* 35:43–53. doi: 10.1016/S1352-2310(00)00467-2

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2004). Toxicological profile for Strontium. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2007). Toxicological profile for Barium. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2008) Toxicological Profile for Chromium. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

Avelar WEP, Mantelatto FLM, Tomazelli AC, Silva DML, Shuhama T, Lopes JLC (2000) The marine mussel *Perna perna* (mollusca, bivalvia, mytilidae) as an indicator of contamination by heavy metals in the Ubatuba Bay, Sao Paulo, Brazil. *Water Air Soil Pollut* 118:65–72. doi: 10.1023/A:1005109801683

Ávila DS, Gubert P, Fachinetto R, Wagner C, Aschner M, Rocha JBT, Soares FAA (2008) Involvement of striatal lipid peroxidation and inhibition of calcium influx into brain slices in neurobehavioral alterations in a rat model of short-term oral exposure to manganese. *Neurotoxicology* 29:1062–1068. doi: 10.1016/j.neuro.2008.08.004

Bagchi D, Hassoun EA, Bagchi M, Muldoon DF, Stohs SJ (1995) Oxidative stress induced by chronic administration of sodium dichromate [Cr(VI)] to rats. *Comp Biochem Physiol Part C Comp* 110:281–287. doi: 10.1016/0742-8413(94)00103-H

Barbosa P, Camia A, Kucera J, Liberta G, Palumbo I, San-Miguel-Ayanz J, Schmuck G (2008) Chapter 8 Assessment of Forest Fire Impacts and Emissions in the European Union Based on the European Forest Fire Information System. *Dev. Environ. Sci.* 8:197–208.

Bartels O (1982) Cardiovascular emergencies--endocrine and metabolic crises. Practical hints for the physician in emergency service. *Fortschr. Med.* 100(27-28):1283-8.

Bartley JC, Reber EF (1961) Toxic effects of stable strontium in young pigs. *J Nutr* 75:21–28

Baselt RC, Cravey RH (1995) *Disposition of Toxic Drugs and Chemicals in Man*. 4th Edn. Chicago, IL: Year Book Medical Publishers. pp. 105–107.

Baselt RC (2000) *Disposition of Toxic Drugs and Chemicals in Man*. 5th Ed. Foster City, CA: Chemical Toxicology Institute.

Bäumler R, Goertler T, Zech W (1995) Nahrelement- und Schwermetallgehalte in den Nadeln von Fichten und Tannen eines Bergmischwaldes auf Flysch (Tegernseer Alpen). *Forstwissenschaftliches Cent Ver mit Tharandter Forstl Jahrb* 114:30–39. doi: 10.1007/BF02742209

Beekman M, Sumpter DJT, Seraphides N, Ratnieks FLW (2004) Comparing foraging behaviour of small and large honey-bee colonies by decoding waggle dances made by foragers. *Funct Ecol* 18:829–835. doi: 10.1111/j.0269-8463.2004.00924.x

Begu A, Braşoveanu V, Liogchi N, Brega V (2014) Mosses and lichens - bioindicators of heavy metals pollution of forest ecosystems. *Air & Water Components Of The Environment / Aerul Si Apa Componente Ale Mediului* 56-61.

Bencko V, Wagner V, Wagnerova M, Zavazal V (1986) Human exposure to nickel and cobalt: biological monitoring and immunobiological response. *Environ Res* 40:399–410

Berg D, Gerlach M, Youdim MB, Double KL, Zecca L, Riederer P, Becker G (2001) Brain iron pathways and their relevance to Parkinson's disease. *J Neurochem* 79:225–236

Bertani R, Cosimi C, Deliso A, Ferrara R, Maserti BE, Trifoglio M, Zuccarelli D (1994) Mercury in a Primary Consumer (*Eobania-Vermiculata*) Collected near a Shlor-Alkali Complex. *Environ Technol* 15:1095–1100. doi: 10.1080/09593339409385519

Biddappa CC, Cecil SR (1984) Electron microprobe X-ray microanalysis of diseased coconut (*Cocos nucifera*) roots. *Plant Soil* 79:445–447. doi: 10.1007/BF02184336

Bitterman ME, Lee Y (1990) Learning in honeybees (*Apis mellifera*) as a function of amount of reward: Acquisition measures. *J Comp Psychol* 104:152–158. doi: 10.1037/0735-7036.106.1.29

Blazyte-Cereskiene L, Vaitkeviciene G, Venskutonyte S, Buda V (2010) Honey bee foraging in spring oilseed rape crops under high ambient temperature conditions. *Zemdirbyste-Agriculture* 97:61–70.

Bloem J, De Ruiter PC, Bouwman LA (1997) Food webs and nutrient cycling in agroecosystems. In: Van Elsas JD, Trevors JT, Wellington E. (Eds), *Modern Soil Microbiology*. Marcel Dekker, New York. pp. 245–278.

Bloem J, Hopkins DW, Benedetti A (2005) *Microbiological methods for assessing soil quality*. Wallingford, UK; Cambridge, MA: CABI Pub. c2006.

Boffetta P (1993) Carcinogenicity of trace elements with reference to evaluations made by the International Agency Research on cancer. *Scand J Work Environ Health* 19(Suppl 1):67–70.

Bogda A. (1973) Mineralogiczne i mikromorfologiczne badania produktów wietrzenia niektórych magmowych skał macierzystych gleb występujących w Sudetach. *Rocz. Glebozn.* 24, z. 2 85-132.

Bond AL, Lavers JL (2011) Trace element concentrations in feathers of Flesh-footed Shearwaters (*Puffinus carneipes*) from across their breeding range. *Arch Environ Contam Toxicol* 61:318–326. doi: 10.1007/s00244-010-9605-3

Boojar MM, Goodarzi F (2002) A Longitudinal Follow-Up of Pulmonary Function and Respiratory Symptoms in Workers Exposed to Manganese. *J Occup Environ Med* 44:282–290. doi: 10.1097/00043764-200203000-00016

Bosch-Roig P, Barca D, Crisci GM, Lalli C (2013) Lichens as bioindicators of atmospheric heavy metal deposition in Valencia, Spain. *J Atmos Chem* 70:373–388. doi: 10.1007/s10874-013-9273-6

Bose J, Babourina O, Rengel Z (2011) Role of magnesium in alleviation of aluminium toxicity in plants. *J Exp Bot* 62:2251–2264. doi: 10.1093/jxb/erq456

Boyd CE (2000) Micronutrients and Other Trace Elements. *Water Qual* 219–249.

Boyles E, Nielsen CK (2017) Bioaccumulation of PCBs in a Wild North American Felid. *Bull Environ Contam Toxicol* 98:71–75. doi: 10.1007/s00128-016-1947-8

Bradford GR (1966) Lithium, chap. 17 in Chapman HD, ed., *Diagnostic Criteria for Plants and Soils*: Riverside, Univ of Calif Div of Agr Sci pp. 218-224.

Bradl H, editor. (2002) *Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation Volume 6*. London: Academic Press.

Brna P, Gordon K, Dooley JM, Price V (2011) Manganese toxicity in a child with iron deficiency and polycythemia. *J Child Neurol* 26:891–4. doi: 10.1177/0883073810393962

Bromenshenk JJ, Carlson SR, Simpson JC, Thomas JM (1985) Pollution monitoring of puget sound with honey bees. *Science* (80-) 227:632–634. doi: 10.1126/science.227.4687.632

Brookes PC (1995) The use of microbial parameters in monitoring soil pollution by heavy metals. *Biol Fertil Soils* 19:269–279. doi: 10.1007/BF00336094

Brooks RR (1972) *Geobotany and biogeochemistry in mineral exploration*: New York, Harper & Row. 290

Bruemmer GW, Gerth J, Herms U (1986) Heavy metal species, mobility and availability in soils. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkd* 149:382–398. doi: 10.1002/jpln.19861490404

Brunet J, Repellin A, Varrault G, Terryn N, Zuily-Fodil Y (2008) Lead accumulation in the roots of grass pea (*Lathyrus sativus* L.): a novel plant for phytoremediation systems? *Comptes Rendus - Biol* 331:859–864. doi: 10.1016/j.crvi.2008.07.002

Brzakovic M (2002) Tehnicki remontni zavod Kragujevac. *Vojnoteh Glas* 50:505–512. doi: 10.5937/vojtehg0205505b

Brzóška MM, Majewska K, Kupraszewicz E (2010) Effects of low, moderate and relatively high chronic exposure to cadmium on long bones susceptibility to fractures in male rats. *Environ Toxicol Pharmacol* 29:235–245. doi: 10.1016/j.etap.2010.01.005

Buck KA, Varian-Ramos CW, Cristol DA, Swaddle JP (2016) Blood mercury levels of zebra finches are heritable: Implications for the evolution of mercury resistance. *PLoS One* 11:e0162440. doi: 10.1371/journal.pone.0162440

Burge PS, Scott JA, McCoach J (2000) Occupational asthma caused by aluminum. *Allergy* 55(8):779–780

- Butler CG (1940) The choice of drinking water by the honeybee. *J Exp Biol* 17:253–261.
- Butterworth FM, Gunatilaka A, Gonsebatt ME (2001) *Biomonitoring and biomarkers as indicators of environmental change*, volume 2. Boston (MA): Springer Science & Business Media.
- Caron DW, Connor LJ (2013) *Honey Bee Biology and Beekeeping*, Revised Edition. Wicwas Press. Kalamazoo, MI, USA
- Carson BL. et al. (1986) *Toxicology and Biological Monitoring of Metals in Humans*, Lewis Publishers, Chelsea MI. 162-167.
- Celli G, Porrini C, Baldi M, Ghigli E (1991) Pesticides in Ferrara province: Two years monitoring with honey bees (1987–1988). *Etho. Ecol Evol Special Issue* 1:111–115.
- Celli G, Porrini C, Raboni F (1988a) Monitoraggio con api della presenza dei Ditiocarbammati nell’ambiente (1983–1986). *Boll Ist Ent “G. Grandi” Univ Bologna* 43:195–205.
- Celli G, Porrini C, Tiraferri S.(1988b) Il problema degli apicidi in rapporto ai principi attivi responsabili (1983–1986). In: *Atti Giornate Fitopatologiche, Lecce, Italy* (vol. 1) (Brunelli A, Foschi S. Eds). pp. 257–268.
- Chang LW, Magos L, Suzuki T, editors. (1996) *Toxicology of Metals*. Boca Raton. FL, USA: CRC Press.
- Chang TP, Rangan C (2011) Iron poisoning: a literature-based review of epidemiology, diagnosis, and management. *Pediatr Emerg Care* 27(10):978-85. doi:10.1097/PEC.0b013e3182302604.
- Chauzat MP, Martel AC, Cougoule N, Porta P, Lachaize J, Zeggane S, Aubert M, Carpentier P, Faucon JP (2011) An assessment of honeybee colony matrices, *Apis mellifera* (Hymenoptera: Apidae) to monitor pesticide presence in continental France. *Environ Toxicol Chem* 30:103–111. doi: 10.1002/etc.361

Chen A, Dietrich KN, Ware JH, Radcliffe J, Rogan WJ (2005) IQ and blood lead from 2 to 7 years of age: Are the effects in older children the residual of high blood lead concentrations in 2-year-olds? *Environ Health Perspect* 113:597–601. doi: 10.1289/ehp.7625

Chen TL, Wise SS, Kraus S, Shaffiey F, Levine K, Thompson WD, Romano T, O'Hara T, Wise JP (2009) Particulate hexavalent chromium is cytotoxic and genotoxic to the North Atlantic right whale (*Eubalaena glacialis*) lung and skin fibroblasts. *Environ Mol Mutagen* 50:387–393. doi: 10.1002/em.20471

Cheney D, Rajic L, Sly E, Meric D, Sheahan T (2014) Uptake of PCBs contained in marine sediments by the green macroalga *Ulva rigida*. *Mar Pollut Bull* 88:207–214. doi: 10.1016/j.marpolbul.2014.09.004

Chovanec A, Schiemer F, Cabela A, Gressler S, Grötzer C, Pascher K, Raab R, Teufl H, Wimmer R (2000) Constructed inshore zones as river corridors through urban areas—the Danube in Vienna: Preliminary results. *Regul Rivers Res Manag* 16:175–187. doi: 10.1002/(sici)1099-1646(200003/04)16:2<175::aid-rrr578>3.3.co;2-3

Christoforidis A, Stamatis N (2009) Heavy metal contamination in street dust and roadside soil along the major national road in Kavala's region, Greece. *Geoderma* 151:257–263. doi: 10.1016/j.geoderma.2009.04.016

Clarkson D (1965) The effect of aluminium and some other trivalent metal cations on cell division in the root apices of *Allium cepa*. *Ann Bot* 29:309. doi: 10.1093/oxfordjournals.aob.a083953

Clarkson DT, Sanderson J (1971) Inhibition of the uptake and long-distance transport of calcium by aluminium and other polyvalent cations. *J Exp Bot* 22:837–851. doi: 10.1093/jxb/22.4.837

Cohn F (1853) Uber lebende Organismen im Trinkwasser. *Z klein Medizin* 4:229–237.

Connor JJ, Shacklette HT (1975) Background geochemistry of some rocks, soils, plants, and vegetables in the conterminous United States, with sections on Field studies by R. J. Ebens, J. A. Erdman, A. T. Miesch, R. R. Tidball, and H. A. Tourtelot: U.S. Geol. Survey Prof. Paper 574-F. pp. F1-F168.

Conti ME, Botrè F (2001) Honeybees and their products as potential bioindicators of heavy metals contamination. *Environ Monit Assess* 69:267–282. doi: 10.1023/A:1010719107006

Cordell D, Rosemarin A, Schröder JJ, Smit AL (2011) Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options. *Chemosphere* 84:747–758. doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.02.032

Cortet J, Gomot-De Vauflery A, Poinsot-Balaguer N, Gomot L, Texier C, Cluzeau D (1999) The use of invertebrate soil fauna in monitoring pollutant effects. *Eur J Soil Biol* 35:115–134. doi: 10.1016/S1164-5563(00)00116-3

Costa G, Morel JL (1994) Water relations, gas exchange and amino acid content in Cd-treated lettuce. *Plant Physiol Biochem* 32:561-570.

Cowden P, Liang T, Aherne J (2015) Mosses as bioindicators of air pollution along an urban-agricultural transect in the Credit River Watershed, southern Ontario, Canada. *Annali di botanica* 5:63-70.

Crane E (1984) Bees, honey and pollen as indicators of metals in the environment. *Bee World* 65(1):47–49

Dallinger R (1994) Invertebrate organisms as biological indicators of heavy metal pollution. *Appl Biochem Biotechnol* 48:27–31. doi: 10.1007/BF02825356

Davis AJ (2000) Does Reduced-Impact Logging Help Preserve Biodiversity in Tropical Rainforests? A Case Study from Borneo using Dung Beetles (Coleoptera: Scarabaeoidea) as Indicators. *Environ Entomol* 29:467–475. doi: 10.1603/0046-225X-29.3.467

Dawson EB, Moore TD, McGanity WJ (1972) Mathematical relationship of drinking water, lithium, and rainfall to mental hospital admission. *Dis Nerv Syst* 31:811-820.

de Dorlodot S, Lutts S, Bertin P (2005) Effects of ferrous iron toxicity on the growth and mineral composition of an inter specific rice. *J Plant Nutr* 28:1–20

de Meeûs C, Eduljee GH, Hutton M (2002) Assessment and management of risks arising from exposure to cadmium in fertilisers. I. *Sci Total Environ* 291:167–187. doi: 10.1016/s0048-9697(01)01098-1

De Temmerman L, Bell JNB, Garrec JP, Klumpp A, Krause GHM, Tonneijck AEG (2004) Biomonitoring of air pollutants with plants – considerations for the future. In: Klumpp A, Ansel W, Klumpp G. (Eds.). *Urban Air Pollution, Bioindication and Environmental Awareness*, Cuvillier Verlag, Göttingen. 337-373.

Didden W, Römbke J (2001) Enchytraeids as indicator organisms for chemical stress in terrestrial ecosystems. *Ecotoxicol Environ Saf* 50:25–43. doi: 10.1006/eesa.2001.2075

Dimitrijević MD, Nujkić MM, Alagić S, Milić SM, Tošić SB (2016) Heavy metal contamination of topsoil and parts of peach-tree growing at different distances from a smelting complex. *Int J Environ Sci Technol* 13:615–630. doi: 10.1007/s13762-015-0905-z

Dirksen S, Boudewijn TJ, Slager LK, Mes RG, van Schaick MJM, de Voogt P (1995) Reduced breeding success of Cormorants (*Phalacrocorax carbo sinensis*) in relation to persistent organochlorine pollution of aquatic habitats in The Netherlands. *Environ Pollut* 88:119–132. doi: 10.1016/0269-7491(95)91435-N

Djingova R, Kuleff I (1994) On the sampling of vascular plants for monitoring of heavy metal pollution. In: Markert B. (Ed.), *Environmental Sampling for Trace Analysis*. VCH, Weinheim, pp. 395–414.

Doberenz AR, Weber CW, Reid BL (1969) Effect of high dietary strontium levels on bone and egg shell calcium and strontium. *Calcif Tissue Res* 4:180–184. doi: 10.1007/BF02279119

Döke MA, Frazier M, Grozinger CM (2015) Overwintering honey bees: biology and management. *Curr Opin Insect Sci* 10:185-193. doi: 10.1016/j.cois.2015.05.014.

Domsch KH (1977) Biological aspects of soil fertility. In: *Proceedings of the International Seminar on Soil Environment and Fertility Management in Intensive Agriculture*, Tokyo. pp. 737–743.

Draszawka – Bołzan . (2014) Effect of heavy metals on living organisms. *World Scientific News* 5:26-34

Duffus JH (2002) "Heavy metals" a meaningless term? (IUPAC Technical Report), *Pure Appl Chem* 74(5):793-807. doi:10.1351/pac200274050793

Ebbs SD, Kochian L V (1997) Toxicity of zinc and copper to Brassica species: Implications for phytoremediation. *J Environ Qual* 26:776–781. doi: 10.2134/jeq1997.00472425002600030026x

Elder JF, Collins JJ (1991) Freshwater molluscs as indicators of bioavailability and toxicity of metals in surface-water systems. *Rev Env Contam Toxicol* 122:37–79.

Elliot ET (1997) Rationale for developing bioindicators of soil health. In: Pankhurst CE, Doube BM, Gupta VVSR. (Eds). *Biological Indicators of Soil Health*. CAB International, Wallingford. pp. 49–78.

Engel MS (1999) The taxonomy of recent and fossil honey bees (Hymenoptera: Apidae: Apis). *J Hymenopt Res.* 8:165–196.

Estrabou C, Filippini E, Soria JP, Schelotto G, Rodriguez JM (2011) Air quality monitoring system using lichens as bioindicators in Central Argentina. *Environ Monit Assess* 182:375–383. doi: 10.1007/s10661-011-1882-4

Eun SO, Shik Youn H, Lee Y (2000) Lead disturbs microtubule organization in the root meristem of *Zea mays*. *Physiol Plant* 110:357–365. doi: 10.1111/j.1399-3054.2000.1100310.x

Facchinelli A, Sacchi E, Mallen L (2001) Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environ Pollut* 114:313–324. doi: 10.1016/S0269-7491(00)00243-8

Fajer ED, Bowers MD, Bazzaz FA (1989) The effects of enriched carbon dioxide atmospheres on plant--insect herbivore interactions. *Science* 243:1198–200. doi: 10.1126/science.243.4895.1198

Fakhimzadeh K, Lodenius M (2000) Heavy metals in Finnish honey, pollen and honey bees. *Apiacta* 35:85–95

Fang GC, Chang CN, Chu CC, Wu YS, Fu PPC, Yang IL, Chen MH (2003) Characterization of particulate, metallic elements of TSP, PM_{2.5} and PM_{2.5-10} aerosols at a farm sampling site in Taiwan, Taichung. *Sci Total Environ* 308:157–166. doi: 10.1016/S0048-9697(02)00648-4

Fargašová A (2001) Phytotoxic effects of Cd, Zn, Pb, Cu and Fe on *Sinapis alba* L. seedlings and their accumulation in roots and shoots. *Biol Plant* 44:471–473. doi: 10.1023/A:1012456507827

Fergusson JE, editor. (1990) *The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*. Oxford: Pergamon Press.

Fernández M, Padrón C, Marconi L, Ghini S, Colombo R, Sabatini AG, Girotti S (2001) Determination of organophosphorus pesticides in honeybees after solid-phase microextraction. *J Chromatogr A* 922:257–265. doi: 10.1016/S0021-9673(01)00880-9

Findik Ö, Çiçek E (2011) Metal concentrations in two bioindicator fish species, *Merlangius merlangus*, *Mullus barbatus*, captured from the west black sea coasts (Bartın) of Turkey. *Bull Environ Contam Toxicol* 87:399–403. doi: 10.1007/s00128-011-0373-1

Fishelson L, Bresler V, Manelis R, Zuk-Rimon Z, Dotan A, Hornung H, Yawetz A (1999) Toxicological aspects associated with the ecology of *Donax trunculus* (Bivalvia, Mollusca) in a polluted environment. *Sci Total Environ* 226:121–131. doi: 10.1016/S0048-9697(98)00378-7

Fohouo FNT, Djonwangwe D, Brückner D (2008) Foraging behaviour of the African honey bee (*Apis mellifera adansonii*) on *Annona senegalensis*, *Croton macrostachyus*, *Psorospermum febrifugum* and *Syzygium guineense* var. *guineense* flowers at Ngaoundéré (Cameroon). *Pakistan J Biol Sci* 11:719–725. doi: 10.3923/pjbs.2008.719.725

Formicki G, Gren A, Stawarz R, Zysk B, Gał A (2013) Metal content in honey, propolis, wax, and bee pollen and implications for metal pollution monitoring. *Pol J Environ Stud* 22(1):99–106

Fosmire GJ (1990) Zinc toxicity. *Am J Clin Nutr* 51(2):225-227

Foy CD, Fleming a. L, Burns GR, Armiger WH (1967) Characterization of Differential Aluminum Tolerance among Varieties of Wheat and Barley1. *Soil Sci Soc Am J* 31:513. doi: 10.2136/sssaj1967.03615995003100040027x

Fraga CG (2005) Relevance, essentiality and toxicity of trace elements in human health. *Mol Aspects Med* 26:235–244. doi: 10.1016/j.mam.2005.07.013

Free JB, Ferguson AW, Simpkins JR (1985) Influence of virgin queen honeybees (*Apis mellifera*) on queen rearing and foraging. *Physiol Entomol* 10:271–274.

Fülöp A, Menzel R (2000) Risk-indifferent foraging behaviour in honeybees. *Anim Behav* 60:657–666. doi: 10.1006/anbe.2000.1492

Furness RW (1993) Birds as monitors of pollutants. In: Furness, R.W., Greenwood, J.J.D. (Eds), *Birds as Monitors of Environmental Change*. Chapman and Hall, London, pp. 86-143.

Games PA, Howell JF (1976) Pairwise Multiple Comparison Procedures with Unequal N's and/or Variances: A Monte Carlo Study. *J Educ Stat* 1:113–125. doi: 10.2307/1164979

Gao Y, Nelson ED, Field MP, Ding Q, Li H, Sherrell RM, Gigliotti CL, Van Ry DA, Glenn TR, Eisenreich SJ (2002) Characterization of atmospheric trace elements on PM_{2.5} particulate matter over the New York-New Jersey harbor estuary. *Atmos Environ* 36:1077–1086. doi: 10.1016/S1352-2310(01)00381-8

Gergen I, Harmanescu M (2012) Application of principal component analysis in the pollution assessment with heavy metals of vegetable food chain in the old mining areas. *Chem Cent J* 6:156. doi: 10.1186/1752-153X-6-156

Ghini S, Fernández M, Picó Y, Marín R, Fini F, Mañes J, Girotti S (2004) Occurrence and distribution of pesticides in the province of Bologna, Italy, using honeybees as bioindicators. *Arch Environ Contam Toxicol* 47:479–488. doi: 10.1007/s00244-003-3219-y

Giller KE, Witter E, Mcgrath SP (1998) Toxicity of heavy metals to microorganisms and microbial processes in agricultural soils: A review. *Soil Biol Biochem* 30:1389–1414. doi: 10.1016/S0038-0717(97)00270-8

Girling RD, Lusebrink I, Farthing E, Newman TA, Poppy GM (2013) Diesel exhaust rapidly degrades floral odours used by honeybees. *Sci Rep* 3:5. doi: 10.1038/srep02779

Gjorgieva D, Kadifkova-Panovska T, Bačeva K, Stafilov T (2011) Assessment of heavy metal pollution in Republic of Macedonia using a plant assay. *Arch Environ Contam Toxicol* 60:233–240. doi: 10.1007/s00244-010-9543-0

Glenn BS, Stewart WF, Links JM, Todd AC, Schwartz BS (2003) The longitudinal association of lead with blood pressure. *Epidemiology* 14:30–36. doi: 10.1097/01.EDE.0000032429.13232.9C

Goede AA, De Bruin M (1986) The use of bird feathers for indicating heavy metal pollution. *Environ Monit Assess* 7:249–256. doi: 10.1007/BF00418017

Gomes AL, Vieira JLF, Pinheiro M da CN, Marceliano MLV (2009) A first evaluation on the use of *Ardea albus* feathers as bioindicators of mercury burden in Amazonian ecosystems. *Acta Amaz* 39:969–971. doi: 10.1590/S0044-59672009000400025

Gomot De Vaufleury A, Pihan F (2000) Growing snails used as sentinels to evaluate terrestrial environment contamination by trace elements. *Chemosphere* 40:275–284. doi: 10.1016/S0045-6535(99)00246-5

Gonnelli C, Galardi F, Gabbrielli R (2001) Nickel and copper tolerance and toxicity in three Tuscan populations of *Silene paradoxa*. *Physiol Plant* 113:507–514. doi: 10.1034/j.1399-3054.2001.1130409.x

Gonnelli C, Renella G (2013) Chromium and nickel. In: Alloway BJ (ed) *Heavy metals in soils*, 22. Springer, Netherlands, pp 313–333

Gopinath A, Muraleedharan NS, Chandramohanakumar N, Jayalakshmi K V (2011) Statistical Significance of BioMonitoring of Marine Algae for Trace Metal Levels in a Coral Environment. *Environ Forensics* 12:98–105. doi: 10.1080/15275922.2011.547440

Goyer RA (2001) Toxic effects of metals. In: Klaassen CD, editor. *Cassarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons*. New York: McGraw-Hill Publisher. pp. 811–867

Goyer RA, Rhyne B (1973) Pathological effects of lead. *Int Rev Exp Pathol* 12:1-77.

Graham JM (2015) *The Hive and the Honey Bee*. Dadant & Sons Inc., Hamilton, Illinois, USA

Gregory MA, George RC, Marshall DJ, Anandraj A, McClurg TP (1999) The effects of mercury exposure on the surface morphology of gill filaments in *Perna perna* (Mollusca: Bivalvia). *Mar Pollut Bull* 39:116–121. doi: 10.1016/S0025-326X(99)00119-8

Grozinger CM, Richards J, Mattila HR (2014) From molecules to societies: Mechanisms regulating swarming behavior in honey bees (*Apis* spp.). *Apidologie* 45:327–346. doi: 10.1007/s13592-013-0253-2

Gumbleton M, Nicholls PJ (1988) Dose-response and time-response biochemical and histological study of potassium dichromate-induced nephrotoxicity in the rat. *Food Chem Toxicol* 26:37–44. doi: 10.1016/0278-6915(88)90039-7

Hagler JJR, Mueller S, Teuber LRL, Machtley SA, Van Deynze A (2011) Foraging range of honey bees, *Apis mellifera*, in alfalfa seed production fields. *J Insect Sci* 11:144. doi: 10.1673/031.011.14401

Hambidge KM (1987) Zinc. In: Mertz W, ed. *Trace elements in human and animal nutrition*, 5th ed., Vol. 1. San Diego, FL, Academic Press. pp. 1-137.

Han F, Wallberg A, Webster MT (2012) From where did the western honeybee (*Apis mellifera*) originate? *Ecol Evol* 2:1949–1957. doi: 10.1002/ece3.312

Hanedar A (2015) Assessment of airborne heavy metal pollution in soil and lichen in the Meric-Ergene Basin, Turkey. *Environ Technol* 36:2588–2602. doi: 10.1080/09593330.2015.1039071

Hans W, Dyble PJ, Moisander PH, Noble RT, Piehler MF, Pinckney JL, Steppe TF, Twomey L, Valdes LM (2003) Microbial indicators of aquatic ecosystem change: current applications to eutrophication studies. *FEMS Microbiol Ecol* 46:233–246.

Hänsch R, Mendel RR (2009) Physiological functions of mineral micronutrients (Cu, Zn, Mn, Fe, Ni, Mo, B, Cl). *Curr Opin Plant Biol* 12:259–266. doi: 10.1016/j.pbi.2009.05.006

Hashimoto S, Morita M (1995) Analysis of PCDDs, PCDFs, Planar and Other PCBs in Seaweed from Japanese Coast. *Chemosphere* 31:3887–3897. doi: 10.1016/0045-6535(95)00261-6

He K, Yang F, Ma Y, Zhang Q, Yao X, Chan CK, Cadle S, Chan T, Mulawa P (2001) The characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China. *Atmos Environ* 35:4959–4970. doi: 10.1016/S1352-2310(01)00301-6

He ZL, Yang XE, Stoffella PJ (2005) Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *J Trace Elem Med Biol* 19:125–140. doi: 10.1016/j.jtemb.2005.02.010

Heliövaara K, Väisänen R (1990) Heavy-Metal Contents in Pupae of *Bupalus piniarius* (Lepidoptera: Geometridae) and *Panolis flammea* (Lepidoptera: Noctuidae) near an Industrial Source. *Environ Entomol* 19:481–485. doi: 10.1093/ee/19.3.481

Herrmann J (1987) Aluminium impact on freshwater invertebrates at low pH: A review. In: Landner L (ed.). *Speciation of metals in water, sediments and soil systems*. Springer-Verlag, Berlin. Volume 11, 157–175.

Hertz-Picciotto I (2000) The evidence that lead increases the risk for spontaneous abortion. *Am J Ind Med* 38:300–309. doi: 10.1002/1097-0274(200009)38:3<300::AID-AJIM9>3.0.CO;2-C

Hinds WC (1999) *Aerosol Technology* (2nd ed.). New York: John Wiley & Sons

Hladun KR, Parker DR, Trumble JT (2015) Cadmium, Copper, and Lead Accumulation and Bioconcentration in the Vegetative and Reproductive Organs of *Raphanus sativus*: Implications for Plant Performance and Pollination. *J Chem Ecol* 41:386–395. doi: 10.1007/s10886-015-0569-7

Ho YB, Tai KM (1988) Elevated levels of lead and other metals in roadside soil and grass and their use to monitor aerial metal depositions in Hong Kong. *Environ Pollut* 49:37–51. doi: 10.1016/0269-7491(88)90012-7

Hong S, Candelone J-P, Patterson CC, Boutron CF (1996) History of Ancient Copper Smelting Pollution During Roman and Medieval Times Recorded in Greenland Ice. *Science* (80-) 272:246–249. doi: 10.1126/science.272.5259.246

Horst WJ (1988) The physiology of manganese toxicity. Graham RD, Hannam RJ, Uren NC (Eds.), *Manganese in soils and plants*, Kluwer Academic Publ, Dordrecht, The Netherlands. pp. 175-188

Hosmani S (2014) Freshwater plankton ecology: a review. *J Res Manage Technol* 3:1–10.

Hsu MJ, Selvaraj K, Agoramoorthy G (2006) Taiwan's industrial heavy metal pollution threatens terrestrial biota. *Environ Pollut* 143:327–334. doi: 10.1016/j.envpol.2005.11.023

Huang S, Tu J, Liu H, Hua M, Liao Q, Feng J, Weng Z, Huang G (2009) Multivariate analysis of trace element concentrations in atmospheric deposition in the Yangtze River Delta, East China. *Atmos Environ* 43:5781–5790. doi: 10.1016/j.atmosenv.2009.07.055

Huang ZY, Robinson GE (1996) Regulation of honey bee division of labor by colony age demography. *Behav Ecol Sociobiol* 39:147–158. doi: 10.1007/s002650050276

Hurley LS, Keen CL (1987) Manganese. In: Mertz W, ed. *Trace elements in human and animal nutrition*, 5th ed., Vol 1. San Diego, Academic Press. 185-223.

IARC – International Agency for Research on Cancer Monographs (1993) Cadmium. Lyon, France

Ikechukwu P. Ejidike and Percy C. Onianwa (2015) Assessment of Trace Metals Concentration in Tree Barks as Indicator of Atmospheric Pollution within Ibadan City, South-West, Nigeria. *J Anal Methods Chem*. Article ID 243601, 8 pages

Ilijević K (2015) Procena i prognoza ekohemijskog statusa reka Srbije uz optimizaciju i evaluaciju metoda za statističku obradu baza podataka dugoročnog monitoring. *Doktorska disertacija*. Univerzitet u Beogradu, Hemijski Fakultet, Beograd.

IOM – Institute of Medicine. Food and Nutrition Board. Dietary Reference Intakes: Calcium, Phosphorus, Magnesium, Vitamin D and Fluoride . Washington, DC: National Academy Press, 1997.

Iregren A, Sjögren B, Gustafsson K, Hagman M, Nylén L, Frech W, Andersson M, Ljunggren KG, Wennberg A (2001) Effects on the nervous system in different groups of workers exposed to aluminium. *Occup Environ Med* 58:453–60. doi: <http://dx.doi.org/10.1136/oem.58.7.453>

Jacobs IA, Taddeo J, Kelly K, Valenziano C (2002) Poisoning as a result of barium styphnate explosion. *Am J Ind Med* 41:285–288. doi: 10.1002/ajim.10056

Jaouen K, Szpak P, Richards MP (2016) Zinc isotope ratios as indicators of diet and trophic level in arctic marine mammals. *PLoS One* 11:e0152299. doi: 10.1371/journal.pone.0152299

Jebali J, Banni M, Gerbej H, Boussetta H, López-Barea J, Alhama J (2008) Metallothionein induction by Cu, Cd and Hg in *Dicentrarchus labrax* liver: Assessment by RP-HPLC with fluorescence detection and spectrophotometry. *Mar Environ Res* 65:358–363. doi: 10.1016/j.marenvres.2008.01.002

Jesus I, Silva Medeiros R, Cestari M, Almeida Bezerra M, Mello Affonso P (2014) Analysis of Metal Contamination and Bioindicator Potential of Predatory Fish Species Along Contas River Basin in Northeastern Brazil. *B Environ Contam Tox* 92(5):551-556

Jha P, Barat S. 2003. Hydrobiological study of Lake Mirik in Darjeeling, Himalayas. *J Environ Biol.* 24:339–344

Jha SK, Kumar R, Verma BS (1993) A case of barium carbonate poisoning. *J Assoc Physicians India* 41(11):750-751.

Johnson CH, VanTassell VJ (1991) Acute barium poisoning with respiratory failure and rhabdomyolysis. *Ann Emerg Med* 20:1138–1142. doi: 10.1016/S0196-0644(05)81393-9

Jones G (2008) Pharmacokinetics of vitamin D toxicity. *Am J Clin Nutr* 88(2):582S–6S.

Jordan D, Kremer RJ, Bergfield WA, Kim KY, Cacnio VN (1995) Evaluation of microbial methods as potential indicators of soil quality in historical agricultural fields. *Biol Fertil Soils* 19:297–302. doi: 10.1007/BF00336098

Joshi NC, Joshi PC (2010) Foraging behaviour of *Apis* spp. on Apple Flowers in a subtropical environment. *New York Science Journal* 3:71–76.

Kabata-Pendias A (2010) *Trace Elements in Soils and Plants, Third Edition*. CRC Press

Kahle S, Becker PH (1999) Bird blood as bioindicator for mercury in the environment. *Chemosphere* 39:2451–2457. doi: 10.1016/S0045-6535(99)00154-X

Kalugina OV, Mikhailova TA, Shergina OV (2017) *Pinus sylvestris* as a bio-indicator of territory pollution from aluminum smelter emissions. *Environ Sci Pollut Res* 24:10279–10291. doi: 10.1007/s11356-017-8674-5

Karr JR, Chu EW (1999) *Restoring Life in Running Waters. Better Biological Monitoring*. Island Press, Washington, DC.

Kasiotis KM, Anagnostopoulos C, Anastasiadou P, Machera K (2014) Pesticide residues in honeybees, honey and bee pollen by LC-MS/MS screening: Reported death incidents in honeybees. *Sci Total Environ* 485–486:633–642. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.03.042

Kauffeld NM (1980) Seasonal cycle of activities in honey bee colonies. *Beekeeping in the United States, agriculture handbook 335*. USDA, Washington DC, pp 30–32

Kemp FW, Neti PVS V, Howell RW, Wenger P, Louria DB, Bogden JD (2007) Elevated Blood Lead Concentrations and Vitamin D Deficiency in Winter and Summer in Young Urban Children. *Environ Health Perspect* 115:630–635. doi: 10.1289/ehp.9389

Kenney LA, Eagles-Smith CA, Ackerman JT, Von Hippel FA (2014) Temporal variation in fish mercury concentrations within lakes from the western Aleutian Archipelago, Alaska. *PLoS One* 9:e102244. doi: 10.1371/journal.pone.0102244

Kevan PG (2007) *Bees: Biology and Management*. Enviroquest Ltd. Cambridge, ON, CANADA

Khademi N, Riyahi-Bakhtiari A, Sobhanardakani S, Rezaie-Atagholipour M, Burger J (2015) Developing a Bioindicator in the Northwestern Persian Gulf, Iran: Trace Elements in Bird Eggs and in Coastal Sediments. *Arch Environ Contam Toxicol* 68:274–282. doi: 10.1007/s00244-014-0084-9

Khalil-Manesh F, Gonick HC, Weiler EWJ, Prins B, Weber MA, Purdy RE (1993) Lead-induced hypertension: Possible role of endothelial factors. *Am J Hypertens* 6:723–729. doi: 10.1093/ajh/6.9.723

Kilani M (1999) Biology of the honeybee. In : Colin ME, Ball BV, Kilani M. *Bee disease diagnosis*. Zaragoza : CIHEAM. pp. 9-24

Kiljanek T, Niewiadowska A, Gawęł M, Semeniuk S, Borzęcka M, Posyniak A, Pohorecka K (2017) Multiple pesticide residues in live and poisoned honeybees – Preliminary exposure assessment. *Chemosphere* 175:36–44. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.02.028

Kiljanek T, Niewiadowska A, Semeniuk S, Gawęł M, Borzęcka M, Posyniak A (2016) Multi-residue method for the determination of pesticides and pesticide metabolites in honeybees by liquid and gas chromatography coupled with tandem mass spectrometry--Honeybee poisoning incidents. *J Chromatogr A* 1435:100–114. doi: 10.1016/j.chroma.2016.01.045

Köck G, Triendl M, Hofer R (1996) Seasonal patterns of metal accumulation in Arctic char (*Salvelinus alpinus*) from an oligotrophic Alpine lake related to temperature. *Can J Fish Aquat Sci* 53:780–786. doi: 10.1139/f95-243

Kolkwitz R, Marsson M (1902) Grundsätze für die biologische Beurteilung des Wassers nach seiner Flora und Fauna, Mitteilungen der Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwasserreinigung 1:33–72.

Kolkwitz R, Marsson M (1908) Ökologie der pflanzlichen Saprobien. Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft 26A:505–519.

Kolkwitz R, Marsson M (1909) Ökologie der tierischen Saprobien. Int Rev der gesamten Hydrobiol und Hydrogr 2:126–152. doi: 10.1002/iroh.19090020108

Kourtchev I, Giorio C, Manninen A, Wilson E, Mahon B, Aalto J, ... Kalberer M (2016) Enhanced Volatile Organic Compounds emissions and organic aerosol mass increase the oligomer content of atmospheric aerosols. Sci Rep 6, 35038. <http://doi.org/10.1038/srep35038>

Kralj J, Fuchs S (2006) Parasitic Varroa destructor mites influence flight duration and homing ability of infested Apis mellifera foragers. Apidologie 37:577–587. doi: 10.1051/apido:2006040

Kralj J, Fuchs S (2009) Nosema sp. influences flight behavior of infected honey bee (Apis mellifera) foragers. Apidologie 41:21–28. doi: 10.1051/apido/2009046

Krunić MD, Terzić LR, Kulinčević JM (1989) Honey resistance to air contamination with arsenic from a copper processing plant. Apidologie 20:251–255.

Kump P, Nečemer M, Šnajder J (1996) Determination of trace elements in bee honey, pollen and tissue by total reflection and radioisotope X-ray fluorescence spectrometry. Spectrochim Acta - Part B At Spectrosc 51:499–507. doi: 10.1016/0584-8547(95)01435-7

Künzli N, Kaiser R, Medina S, Studnicka M, Chanel O, Filliger P, Herry M, Horak F, Puybonnieux-Textier V, Quénel P, Schneider J, Seethaler R, Vergnaud JC, Sommer H (2000) Public-health impact of outdoor and traffic-related air pollution: A European assessment. Lancet 356:795–801. doi: 10.1016/S0140-6736(00)02653-2

Kusaka Y, Yokoyama K, Sera Y, Yamamoto S, Sone S, Kyono H, Shirakawa T, Goto S (1986) Respiratory diseases in hard metal workers: an occupational hygiene study in a factory. *Br J Ind Med* 43:474–85. doi: 10.1002/9780470755075

Kyono H, Kusaka Y, Katsunori H, Kubota H, Endo-Ichikawa Y (1992) Reversible Lung Lesions in Rats Due to Short-Term Exposure to Ultrafine Cobalt Particles. *Ind Health* 30:103–118. doi: 10.2486/indhealth.30.103

La Colla NS, Botté SE, Oliva AL, Marcovecchio JE (2017) Tracing Cr, Pb, Fe and Mn occurrence in the Bahía Blanca estuary through commercial fish species. *Chemosphere*. 175:286-293.

Lambert O, Piroux M, Puyo S, Thorin C, Larhantec M, Delbac F, Pouliquen H (2012) Bees, honey and pollen as sentinels for lead environmental contamination. *Environ Pollut* 170:254–259. doi: 10.1016/j.envpol.2012.07.012

Lambert O, Veyrand B, Durand S, Marchand P, Bizet B Le, Piroux M, Puyo S, Thorin C, Delbac F, Pouliquen H (2012) Polycyclic aromatic hydrocarbons: Bees, honey and pollen as sentinels for environmental chemical contaminants. *Chemosphere* 86:98–104. doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.09.025

Lang P, Murphy KJ (2012) Environmental drivers, life strategies and bioindicator capacity of bryophyte communities in high-latitude headwater streams. *Hydrobiologia* 679:1–17. doi: 10.1007/s10750-011-0838-6

Lanocha N, Kalisinska E, Kosik-Bogacka DI, Budis H, Sokolowski S, Bohatyrewicz A (2013) Comparison of metal concentrations in bones of long-living mammals. *Biol Trace Elem Res* 152:195–203. doi: 10.1007/s12011-013-9615-x

Latif R, Malek M, MacKenzie K (2011) *Eiseniella tetraedra* (Savigny, 1826) (Oligochaeta: Lumbricidae) as a bioindicator of heavy metals. *Toxicol Environ Chem* 93:1643–1649. doi: 10.1080/02772248.2011.599112

Lee CR, Yoo CI, Lee JH, Kang SK (2002) Nasal septum perforation of welders. *Ind Health* 40:286–289. doi: 10.2486/indhealth.40.286

Leita L, Muhlbachova G, Cesco S, Barbattini R, Mondini C (1996) Investigation of the use of honey bees and honey bee products to assess heavy metals contamination. *Environ Monit Assess* 43:1–9. doi: 10.1007/bf00399566

Lewis SA, Furness RW (1991) Mercury accumulation and excretion in laboratory reared black-headed gull *Larus ridibundus* chicks. *Arch Environ Contam Toxicol* 21:316–320. doi: 10.1007/BF01055352

Li K, Liang T, Wang L (2016) Risk assessment of atmospheric heavy metals exposure in Baotou, a typical industrial city in northern China. *Environ Geochem Health* 38:843–853. doi: 10.1007/s10653-015-9765-1

Li X, Poon CS, Liu PS (2001) Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong. *Appl Geochemistry* 16:1361–1368. doi: 10.1016/S0883-2927(01)00045-2

Lick H, Dorfer A (1998) Schwermetallbelastung der Walder in der Steiermark. In: Amt der Steiermarkischen Landesregierung – Fachabteilung für das Forstwesen (Ed.), *Der Zustand des Steirischen Waldes 1996/97*. Graz, pp. 34–52.

Lilian B (2009) A new tool for water quality assessment – algae as bioindicators. California's surface water ambient monitoring program.

Luan S, Lan W, Chul Lee S (2009) Potassium nutrition, sodium toxicity, and calcium signaling: connections through the CBL-CIPK network. *Curr Opin Plant Biol* 12:339–346. doi: 10.1016/j.pbi.2009.05.003

Lucena JJ (2000) Effects of bicarbonate, nitrate and other environmental factors on iron deficiency chlorosis. A review. *J Plant Nutr* 23:1591–1606. doi: 10.1080/01904160009382126

Lutz CA, Mazur EE, Litch NA (2015). Minerals. In *Nutrition & diet therapy: Evidence-based applications* (6th ed., pp. 148-150). Philadelphia, PA: F. A. Davis Company.

Mahmoud KMA, Abu Taleb HMA (2013) Fresh water snails as bioindicator for some heavy metals in the aquatic environment. *Afr J Ecol* 51:193–198. doi: 10.1111/aje.12019

Mandal AK (1997) Hypokalemia and Hyperkalemia. *Med Clin North Am* 81:611–639. doi: 10.1016/s0025-7125(05)70536-8

Manoli E, Voutsas D, Samara C (2002) Chemical characterization and source identification/apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece. *Atmos Environ* 36:949–961. doi: 10.1016/S1352-2310(01)00486-1

Marcazzan GM, Vaccaro S, Valli G, Vecchi R (2001) Characterisation of PM10 and PM2.5 particulate matter in the ambient air of Milan (Italy). *Atmos Environ* 35:4639–4650. doi: 10.1016/S1352-2310(01)00124-8

Marchese M, Gagneten AM, Parma MJ, Pavé PJ (2008) Accumulation and elimination of chromium by freshwater species exposed to spiked sediments. *Arch Environ Contam Toxicol* 55:603–609. doi: 10.1007/s00244-008-9139-0

Margesin R, Minerbi S, Schinner F (2014) Long-Term Monitoring of Soil Microbiological Activities in Two Forest Sites in South Tyrol in the Italian Alps. *Microbes Environ* 29:277–285. doi: 10.1264/jsme2.ME14050

Markert B (1994) Biomonitoring—Quo Vadis. *Umweltwissenschaften und Schadstoff-forsch* 6:145–149. doi: 10.1007/bf02937693

Markert B, Breure A, Zechmeister H (2003) *Bioindicators & biomonitors: principles, concepts, and applications*. New York: Elsevier.

Markert B, Kayser G, Korhammer S, Oehlmann J (2000) Chapter 1 Distribution and effects of trace substances in soils, plants and animals. In: Markert B, Friese K (Eds), *Trace Elements. Trace Metals in the Environment*. Elsevier, Amsterdam. Volume 4:3–31.

Markert B, Oehlmann J, Roth M (1997) General aspects of heavy metal monitoring by plants and animals. *Environ. Biomonitoring* 18–29.

Markert B, Wappelhorst O, Weckert V, Herpin U, Siewers U, Friese K, Breulmann G (1999) The use of bioindicators for monitoring the heavy-metal status of the environment. *J Radioanal Nucl Chem* 240:425–429. doi: 10.1007/BF02349387

Markert BA, Breure AM, Zechmeister HG (2003) Chapter 1 definitions, strategies and principles for bioindication/biomonitoring of the environment. *Trace Metals Other Contam Environ.* 6:3–39. doi:10.1016/S0927-5215(03) 80131-5.

Markowski M, Kaliński A, Skwarska J, Wawrzyniak J, Bańbura M, Markowski J, Zieliński P, Bańbura J (2013) Avian feathers as bioindicators of the exposure to heavy metal contamination of food. *Bull Environ Contam Toxicol* 91:302–305. doi: 10.1007/s00128-013-1065-9

Massadeh AM, Alomary AA, Mir S, Momani FA, Haddad HI, Hadad YA (2016) Analysis of Zn, Cd, As, Cu, Pb, and Fe in snails as bioindicators and soil samples near traffic road by ICP-OES. *Environ Sci Pollut Res* 23:13424–13431. doi: 10.1007/s11356-016-6499-2

Mattu VK, Raj H, Thakur ML (2012) Foraging behavior of honeybees on apple crop and its variation with altitude in Shimla hills of western Himalaya. *International Journal of Science and Nature.* 3:296–301.

Maxhuni A, Lazo P, Kane S, Qarri F, Marku E, Harmens H (2016) First survey of atmospheric heavy metal deposition in Kosovo using moss biomonitoring. *Environ Sci Pollut Res* 23:744–755. doi: 10.1007/s11356-015-5257-1

McBride MB, Cherney J (2004) Molybdenum, Sulfur, and Other Trace Elements in Farm Soils and Forages after Sewage Sludge Application. *Commun Soil Sci Plant Anal* 35:517–535. doi: 10.1081/CSS-120029729

McMurtrey JE, Jr., Robinson WO (1938) Neglected soil constituents that affect plant and animal development, in U.S. Dept. Agriculture, Soils and men Yearbook of Agriculture 1938: U.S. Govt. Printing Office, p. 807-829.

Meister RT (2004) Crop protection handbook. Meister Media Worldwide, Willoughby

Mena I (1981) Manganese. In: Bronner F, Coburn JW, eds. Disorders of mineral metabolism. New York, Academic Press. pp. 233-270.

Mertz W (1974) Lithium, in Geochemistry and the Environment, v. 1: Washington, National Acad Sci. 36-42.

Miri M, Allahabadi A, Ghaffari HR, Fathabadi ZA, Raisi Z, Rezai M, Aval MY (2016) Ecological risk assessment of heavy metal (HM) pollution in the ambient air using a new bio-indicator. Environ Sci Pollut Res 23:14210–14220. doi: 10.1007/s11356-016-6476-9

Moder KG, Hurley DL (1990) Fatal hypernatremia from exogenous salt intake: report of a case and review of the literature. Mayo Clin Proc 65:1587–94. doi: 10.1016/S0025-6196(12)62194-6

Moeller F (1977) Overwintering of honey bee colonies. USDA Prod Res Rep, 169:1–15

Mohammed AS, Kapri A, Goel R (2011) Heavy Metal Pollution: Source, Impact, and Remedies. Environ. Pollut. 1–28.

Moreno JA, Yeomans EC, Streifel KM, Brattin BL, Taylor RJ, Tjalkens RB (2009) Age-dependent susceptibility to manganese-induced neurological dysfunction. Toxicol Sci 112:394–404. doi: 10.1093/toxsci/kfp220

Moreno JL, Hernández T, Garcia C (1999) Effects of a cadmium-contaminated sewage sludge compost on dynamics of organic matter and microbial activity in an arid soil. Biol Fertil Soils 28:230–237. doi: 10.1007/s003740050487

Morin Y, Tetu A, Mercier G (1971) Cobalt cardiomyopathy: clinical aspects. *Heart* 33:175–178. doi: 10.1136/hrt.33.suppl.175

Morina A, Morina F, Đikanović V, Spasić S, Krpo-Ćetković J, Kostić B, Lenhardt M (2016) Common barbel (*Barbus barbus*) as a bioindicator of surface river sediment pollution with Cu and Zn in three rivers of the Danube River Basin in Serbia. *Environ Sci Pollut Res* 23:6723–6734. doi: 10.1007/s11356-015-5901-9

Morrissey CA, Elliott JE, Ormerod SJ. (2010) Diet shifts during egg laying: Implications for measuring contaminants in bird eggs, *Environ. Pollut.* 158(2):447-454.

Mortvedt JJ (1995) Heavy metal contaminants in inorganic and organic fertilizers. *Fertil Res* 43:55–61. doi: 10.1007/BF00747683

Morzycka B (2002) Simple method for the determination of trace levels of pesticides in honeybees using matrix solid-phase dispersion and gas chromatography. *J Chromatogr A* 982:267–273. doi: 10.1016/S0021-9673(02)01505-4

Mossnang M (1990) Element Contents of Spruce Needles (*P-Abies* [L] Karst) Along an Altitudinal Gradient in the Bavarian Alps. *Water Air Soil Pollut.* 54:107–112.

Mostafa OMS, Mossa A.-TH, El Einin HMA (2014) Heavy metal concentrations in the freshwater snail *Biomphalaria alexandrina* uninfected or infected with cercariae of *Schistosoma mansoni* and/or *Echinostoma liei* in Egypt: the potential use of this snail as a bioindicator of pollution. *J Helminthol* 88:411–416. doi: 10.1017/S0022149X13000357

Mullin CA, Frazier M, Frazier JL, Ashcraft S, Simonds R, vanEngelsdorp D, Pettis JS (2010) High Levels of Miticides and Agrochemicals in North American Apiaries: Implications for Honey Bee Health. *PLoS One* 5:e9754. doi: 10.1371/journal.pone.0009754

Munns R (2002) Comparative physiology of salt and water stress. *Plant Cell Environ* 25:239–250. doi: 10.1046/j.0016-8025.2001.00808.x

- Musso CG (2009) Magnesium metabolism in health and disease. *Int Urol Nephrol* 41:357–362. doi: 10.1007/s11255-009-9548-7
- Negri I, Mavris C, Di Prisco G, Caprio E, Pellecchia M (2015) Honey bees (*Apis mellifera*, L.) as active samplers of airborne particulate matter. *PLoS One* 10:e0132491. doi: 10.1371/journal.pone.0132491
- Nest BNV, Moore D (2012) Energetically optimal foraging strategy is emergent property of time-keeping behavior in honey bees. *Behav Ecol* 23:649–658.
- Nicolson SW (2011) Bee Food: The Chemistry and Nutritional Value of Nectar, Pollen and Mixtures of the Two. *African Zool* 46:197–204. doi: 10.3377/004.046.0201
- Nielsen SP (2004) The biological role of strontium. *Bone*. 35:583–588.
- Nikolić N, Pajević S, Župunski M, Topić M, Arsenov D (2014) Responses of Wheat (*Triticum Aestivum* L.) and Maize (*Zea Mays* L.) Plants to Cadmium Toxicity in Relation to Magnesium Nutrition. *Acta Bot Croat* 73:359–373. doi: 10.2478/botcro-2014-0014
- Nisbet ICT, Reynolds LM (1984) Organochlorine residues in common terns and associated estuarine organisms, Massachusetts, USA, 1971-81. *Mar Environ Res* 11:33–66. doi: 10.1016/0141-1136(84)90009-6
- Nkwoji JA, Igbo JK, Adeleye AO, Obienu JA, Tony-Obiagwu MJ (2010) Implications of bioindicators in ecological health: study of a coastal lagoon, Lagos, Nigeria. *Agric Biol J Noth Am.* 1(4):683–689.
- Nollet LML, ed. (2000) *Handbook of Water Analysis*. New York: Marcel Dekker
- Nriagu JO (1989) A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* 338:47–49. doi: 10.1038/338047a0
- NSW EPA (Environment Protection Authority) (1995) *Contaminated sites: Sampling design guidelines*.

NTP (1995) NTP technical report on toxicity studies of cadmium oxide (CAS No. 1306-19-0) administered by inhalation to F344/N rats and B6C3F mice. Research Triangle Park, NC: National Toxicology Program. Toxicity report series number 39.

Nummelin M, Lodenius M, Tulisalo E, Hirvonen H, Alanko T (2007) Predatory insects as bioindicators of heavy metal pollution. *Environ Pollut* 145:339–347. doi: 10.1016/j.envpol.2006.03.002

Nyholm NEI (1981) Evidence of involvement of aluminum in causation of defective formation of eggshells and of impaired breeding in wild passerine birds. *Environ Res* 26:363–371. doi: 10.1016/0013-9351(81)90212-7

O'Dowd CD, De Leeuw G (2007) Marine aerosol production: a review of the current knowledge. *Philos Trans R Soc A-Math Phys Eng Sci* 365:1753–1774. doi: 10.1098/rsta.2007.2043

Oliva SR, Espinosa AJF (2007) Monitoring of heavy metals in topsoils, atmospheric particles and plant leaves to identify possible contamination sources. *Microchem J* 86:131–139. doi: 10.1016/j.microc.2007.01.003

Ou L, Varian-Ramos CW, Cristol DA (2015) Effect of laying sequence on egg mercury in captive zebra finches: An interpretation considering individual variation. *Environ Toxicol Chem* 34:1787–1792. doi: 10.1002/etc.2976

Pacyna JM (1996) Monitoring and assessment of metal contaminants in the air. In: Chang LW, Magos L, Suzuli T, ed. *Toxicology of Metals*. Boca Raton, FL: CRC Press. pp. 9–28.

Page AL, Bingham FT, Helson C (1972) Cadmium absorption and growth of various plant species as influenced by solution cadmium concentration. *J Environ Qual* 1:288–291. doi: 10.2134/jeq1972.00472425000100030017x

Palmer CM (1969) a Composite Rating of Algae Tolerating Organic Pollution. *J Phycol* 5:78–82. doi: 10.1111/j.1529-8817.1969.tb02581.x

Paoletti MG (1999) The role of earthworms for assessment of sustainability and as bioindicators. *Agric. Ecosyst. Environ.* 74:137–155.

Park RM, Stayner LT (2006) A search for thresholds and other nonlinearities in the relationship between hexavalent chromium and lung cancer. *Risk Anal* 26:79–88. doi: 10.1111/j.1539-6924.2006.00709.x

Parmar TK, Rawtani D, Agrawal YK (2016) Bioindicators: the natural indicator of environmental pollution. *Front Life Sci* 9:110–118. doi: 10.1080/21553769.2016.1162753

Pavoni B, Caliceti M, Sperti L, Sfriso A (2003) Organic micropollutants (PAHs, PCBs, pesticides) in seaweeds of the lagoon of Venice. *Oceanol Acta* 26:585–596. doi: 10.1016/S0399-1784(03)00052-5

Pelosi C, Römcke J (2016) Are Enchytraeidae (Oligochaeta, Annelida) good indicators of agricultural management practices? *Soil Biol Biochem* 100:255–263. doi: 10.1016/j.soilbio.2016.06.030

Pereira JL, Picanço MC, Da Silva AA, De Barros EC, Da Silva RS, Galdino TVDS, Marinho CGS (2010) Ants as environmental impact bioindicators from insecticide application on corn. *Sociobiology* 55:153–164.

Pernal SF, Currie RW (2001) The influence of pollen quality on foraging behavior in honeybees (*Apis mellifera* L.). *Behav Ecol Sociobiol* 51:53–68. doi: 10.1007/s002650100412

Perry HM Jr, Kopp SJ, Perry EF, et al. (1989) Hypertension and associated cardiovascular abnormalities induced by chronic barium feeding. *J. Toxicol. Environ. Health.* 28:373-388.

Perry HM Jr, Perry EF, Erlanger MW, et al. (1985) Barium-induced hypertension. *Adv. Mod. Environ. Toxicol., Inorg Drinking Water Cardio Vasc Dis* 9:221-229.

Perugini M, Manera M, Grotta L, Abete MC, Tarasco R (2011) Heavy metal (Hg, Cr, Cd, and Pb) contamination in urban areas and wildlife reserves: honeybees as bioindicators. *Biol Trace Elem Res* 140(2):170–176

Pescott OL, Simkin JM, August TA, Randle Z, Dore AJ, Botham MS (2015) Air pollution and its effects on lichens, bryophytes, and lichen-feeding Lepidoptera: Review and evidence from biological records. *Biol J Linn Soc* 115:611–635. doi: 10.1111/bij.12541

Phelan DM, Hagley SR, Guerin MD (1984) Is hypokalemia the cause of paralysis in barium poisoning. *Br Med J* 289:882. doi: 10.1136/bmj.289.6449.882

Phillips EF, Demuth GS (1914) The temperature of the honeybee cluster in winter. *Bull U.S. Dept. of Agriculture*. 93:1-16.

Phillips EF, Demuth GS. (1914) Temperature of the honeybee cluster in winter. *Bull US Dept Agric*, 93 (1914), pp. 1–16

Pinto MI, Micaelo C, Vale C, Sontag G, Noronha JP (2014) Screening of priority pesticides in *Ulva* sp. seaweeds by selective pressurized solvent extraction before gas chromatography with electron capture detector analysis. *Arch Environ Contam Toxicol* 67:547–556. doi: 10.1007/s00244-014-0038-2

Pope III CA, Thun MJ, Namboodiri MM, Dockery DW, Evans JS, Speizer FE, Heath CW (1995) Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of U.S. adults. *Am J Respir Crit Care Med* 151:669–74. doi: 10.1164/ajrccm/151.3_Pt_1.669

Popović A, Đorđević D, Relić D, Mihajlidi-Zelić A (2011) Speciation of trace and major elements from coal combustion products of Serbian power plants (I)—“Kostolac A” power plant. *Energy Sources Part A* 33:1960–1968.

Porrini C, Celli G, Radeghieri P (1998) Monitoring of pesticides through the use of honeybees as bioindicators of the Emilia-Romagna coastline (1995–1996). *Ann Chim* 88:243–252.

Porrini C, Ghini S, Girotti S, Sabatini AG, Gattavecchia E, Celli G (2002) Use of honeybees as bioindicators of environmental pollution in Italy. In: Deville's J, Pham-Delegate MH (eds) Honey bees: estimating the environmental impact of chemicals. Taylor & Francis, London, New York, pp 186–247

Pourrut B, Shahid M, Dumat C, Winterton P, Pinelli E (2011) Lead uptake, toxicity, and detoxification in plants. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 213:113–136. doi: 10.1007/978-1-4419-9860-6_4

Pradhan A, Bhaumik P, Das S, Mishra M, Khanam S, Hoque BA, Mukherjee I, Thakur AR, Chaudhuri SR (2008) Phytoplankton diversity as indicator of water quality for fish cultivation. *Am J Environ Sci* 4:406–411. doi: 10.3844/ajessp.2008.406.411

Pratt CR, Sikorski RS (1982) Lead content of wildflowers and honey bees (*Apis mellifera*) along a roadway: possible contamination of a simple food chain. *Proceedings of the Pennsylvania Academy of Science.* 54:151–152.

Prussia CM, Killingbeck KT (1991) Concentrations of 10 Elements in 2 Common Foliose Lichens - Leachability, Seasonality, and the Influence of Rock and Tree Bark Substrates. *Bryol* 94:135–142. doi: 10.2307/3243688

Prygiel J, Rosso-Darnet A, Lafont M, Lesniak C, Durbec A, Ouddane B (1999) Use of oligochaete communities for assessment of ecotoxicological risk in fine sediment of rivers and canals of the Artois-Picardie water basin (France). *Hydrobiologia* 410:25–37.

Querol X, Alastuey A, Rodriguez S, Plana F, Ruiz CR, Cots N, Massagué G, Puig O (2001) PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain. *Atmos Environ* 35:6407–6419. doi: 10.1016/S1352-2310(01)00361-2

Querol X, Pey J, Pandolfi M, Alastuey A, Cusack M, Pérez N, Moreno T, Viana M, Mihalopoulos N, Kallos G, Kleanthous S (2009) African dust contributions to mean ambient PM10 mass-levels across the Mediterranean Basin. *Atmos Environ* 43:4266–4277. doi: 10.1016/j.atmosenv.2009.06.013

Raes H, Cornelis R, Rzeznik U (1992) Distribution, accumulation and depuration of administered lead in adult honeybees. *Sci Total Environ* 113:269–279. doi: 10.1016/0048-9697(92)90005-D

Ragosta M, Caggiano R, Macchiato M, Sabia S, Trippetta S (2008) Trace elements in daily collected aerosol: Level characterization and source identification in a four-year study. *Atmos Res* 89:206–217. doi: 10.1016/j.atmosres.2008.01.009

Rahman H, Sabreen S, Alam S, Kawai S (2005) Effects of nickel on growth and composition of metal micronutrients in barley plants grown in nutrient solution. *J Plant Nutr* 28:393–404. doi: 10.1081/PLN-200049149

Rai PK (2011) Dust deposition capacity of certain roadside plants in Aizawl, Mizoram: implications for environmental geomagnetic studies. Dwivedi SB (Ed.), et al., *Recent Advances in Civil Engineering*. pp. 66–73

Rai PK (2013) Environmental magnetic studies of particulates with special reference to biomagnetic monitoring using roadside plant leaves. *Atmos Environ* 72:113–129.

Rai PK (2016) Biodiversity of roadside plants and their response to air pollution in an Indo-Burma hotspot region: implications for urban ecosystem restoration. *J Asia-Pac Biodivers* 9(1):47–55.

Rai PK, Panda LS, Chutia B, Singh M (2013) Comparative assessment of air pollution tolerance index (APTI) in the industrial (Rourkela) and non-industrial area (Aizawl) of India: an eco-management approach. *Afr J Environ Sci Technol* 7(10):944–948.

Ramchandra TV, Rishiram R, Karthik B (2006) Zooplanktons as bioindicators: hydro biological investigation in selected Bangalore lakes. Technical report 115.

Reed BC, Mark S. Rasnake MS. (2016) An Assessment of Coliform Bacteria in Water Sources Near Appalachian Trail Shelters Within the Great Smoky Mountains National Park, *Wild. Environ. Med.* 27(1):107-110. doi:10.1016/j.wem.2015.09.019.

Reinecke AJ, Reinecke SA (1998) The use of earthworms in ecotoxicological evaluation and risk assessment: new approaches. In: Edwards CA (Ed.), *Earthworm Ecology*. St. Lucie, Boca Raton. pp. 273–293.

Reyes-Carrillo JL, Eischen FA, Cano-Rios P, RodriguezMartinez R, Camberos UN (2007) Pollen collection and honey bee forage distribution in Cantaloupe. *Acta Zoologica Mexicana* 23:29–36.

Rhind SM (2009) Anthropogenic pollutants: a threat to ecosystem sustainability? *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci* 364:3391–401. doi: 10.1098/rstb.2009.0122

RHMZ – Republički hidrometeorološki zavod Srbije (2016) Godišnji izveštaji, accessed march 21, 2017. http://www.hidmet.gov.rs/ciril/meteorologija/klimatologija_godisnjaci.php

RHMZ (2014) Meteorological yearbook 1, climatological data. Republic Hydrometeorological Service of Serbia, Belgrade, Serbia. http://www.hidmet.gov.rs/latin/meteorologija/klimatologija_godisnjaci.php

RHMZ (2015) Meteorological yearbook 1, climatological data. Republic Hydrometeorological Service of Serbia, Belgrade, Serbia. http://www.hidmet.gov.rs/latin/meteorologija/klimatologija_godisnjaci.php

RHMZ (2016) Meteorological yearbook 1, climatological data. Republic Hydrometeorological Service of Serbia, Belgrade, Serbia. http://www.hidmet.gov.rs/latin/meteorologija/klimatologija_godisnjaci.php

Riley JR, Greggers U, Smith a D, Reynolds DR, Menzel R (2005) The flight paths of honeybees recruited by the waggle dance. *Nature* 435:205–207. doi: 10.1038/nature03526

Robinson GE (1992) Regulation of division of labor in insect societies. *Annu Rev Entomol* 37:637–665.

Roman A (2005). The influence of environment on accumulation of toxic elements in honey bees' body. *ISAH*. 2005(2):423–426.

Roman A (2010) Levels of copper, selenium, lead, and cadmium in forager bees. *Pol J Environ Stud* 19(3):663–669

Röösli M, Theis G, Künzli N, Staehelin J, Mathys P, Oglesby L, Camenzind M, Braun-Fahrländer C (2001) Temporal and spatial variation of the chemical composition of PM10 at urban and rural sites in the Basel area, Switzerland. *Atmos Environ* 35:3701–3713. doi: 10.1016/S1352-2310(00)00511-2

Rösch GA (1927) Beobachtungen an Kittharz sammelnden Bienen. *Bio Zbl* 47:113-121.

Ross AC, Taylor CL, Yaktine AL, Dell HB (2011) Dietary Reference Intakes for Calcium and Vitamin D. Washington (DC): National Academies Press (US). Tolerable Upper Intake Levels: Calcium and Vitamin D. Available from: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK56058/>

Rosseland BO, Eldhuset TD, Staurnes M (1990) Environmental effects of aluminium. *Environ Geochem Health* 12:17–27. doi: 10.1007/BF01734045

Rout GR, Das P (2009) Effect of metal toxicity on plant growth and metabolism: I. Zinc. In *Sustainable Agriculture*. Springer Netherlands. pp. 873–884

Rucińska R, Sobkowiak R, Gwóźdź EA (2004) Genotoxicity of lead in lupin root cells as evaluated by the comet assay. *Cell Mol Biol Lett* 9:519–528.

Rusanov AG, Khromov VM (2016) Longitudinal distribution of periphyton algae in the Moskva river under eutrophication. *Water Resour* 43:513–521. doi: 10.1134/S0097807816030131

RZZS – Republički zavod za statistiku (2012). *Popis stanovništva, domaćinstva i stanova 2011. u Republici Srbiji*, Beograd, Republički zavod za statistiku, ISBN 978-86-6161-028-

8, <http://pod2.stat.gov.rs/ObjavljenePublikacije/Popis2011/Starost%20i%20pol-Age%20and%20sex.pdf>

Sadeghi A, Mozafari A-A, Bahmani R, Shokri K (2012) Use of Honeybees as Bio-Indicators of Environmental Pollution in the Kurdistan Province of Iran. *J Apic Sci* 56:83–88. doi: 10.2478/v10289-012-0026-6

Salomons W, Förstner U (1984) Metals in the Hydrocycle. *Eos, Trans. Am. Geophys. Union* 66:593.

Samara C, Voutsas D (2005) Size distribution of airborne particulate matter and associated heavy metals in the roadside environment. *Chemosphere* 59:1197–1206. doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.11.061

Sarkar SK, Bhattacharya B, Debnath S (1994) The suitability of tropical marine bivalves as biomonitors of heavy metals in deltaic sundarbans, North-East India. *Chemosphere* 29:759–770. doi: 10.1016/0045-6535(94)90044-2

Satta A, Verdinelli M, Ruiu L, Buffa F, Salis S, Sassu A, Floris I (2012) Combination of beehive matrices analysis and ant biodiversity to study heavy metal pollution impact in a post-mining area (Sardinia, Italy). *Environ Sci Pollut Res* 19:3977–3988. doi: 10.1007/s11356-012-0921-1

Sawidis T, Breuste J, Mitrovic M, Pavlovic P, Tsigaridas K (2011) Trees as bioindicator of heavy metal pollution in three European cities. *Environ Pollut* 159:3560–3570. doi: 10.1016/j.envpol.2011.08.008

Scheiner R, Abramson CI, Brodschneider R, Crailsheim K, Farina WM, Fuchs S, Grünwald B, Hahshold S, Karrer M, Koeniger G, Koeniger N, Menzel R, Mujagic S, Radspieler G, Schmickl T, Schneider C, Siegel AJ, Szopek M, Thenius R (2013) Standard methods for behavioural studies of *Apis mellifera*. *J Apic Res* 52:1–58. doi: 10.3896/IBRA.1.52.4.04

Schou M (1973) Possible Mechanisms of Action of Lithium Salts: Approaches and Perspectives. *Biochem Soc Trans* 1:81–87. doi: 10.1042/bst0010081

Schwartz J, Landrigan PJ, Baker EL, Orenstein WA, Von Lindern IH (1990) Lead-induced anemia: Dose-response relationships and evidence for a threshold. *Am J Public Health* 80:165–168. doi: 10.2105/AJPH.80.2.165

Seaton A, Godden D, MacNee W, Donaldson K (1995) Particulate air pollution and acute health effects. *Lancet* 345:176–178. doi: 10.1016/S0140-6736(95)90173-6

Seeley T, Visscher P (1985) Survival of honeybees in cold climates: the critical timing of colony growth and reproduction. *Ecol Entomol* 10:81–88. doi: 10.1111/j.1365-2311.1985.tb00537.x

Seidal K, Jorgensen N, Elinder CG, Sjogren B, Vahter M (1993) Fatal cadmium-induced pneumonitis. *Scand J Work Environ Heal* 19:429–431. doi: 10.5271/sjweh.1450

Shams El-Din NG, Mohamedein LI, El-Moselhy KM (2014) Seaweeds as bioindicators of heavy metals off a hot spot area on the Egyptian Mediterranean Coast during 2008-2010. *Environ Monit Assess* 186:5865–5881. doi: 10.1007/s10661-014-3825-3

Shanker AK, Cervantes C, Loza-Tavera H, Avudainayagam S (2005) Chromium toxicity in plants. *Environ Int* 31:739–753. doi: 10.1016/j.envint.2005.02.003

Sharma P, Dubey RS (2005) Lead toxicity in plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology*. 17(1):35-52.

Sharma VP, Kumar NR (2010) Changes in honeybee behaviour and biology under the influence of cellphone radiations. *Current Science* 98:1376–1378

Shiotsuka RN (1984) Inhalation toxicity of manganese dioxide and a magnesium oxide-manganese dioxide mixture. Report to U.S. Army Medical Research and Developmental Command, Fort Detrick, Frederick, MD, by Inhalation Toxicology Facility, Medical Department.

Silva DP, Moisan-De-Serres J, Souza DC, Hilgert-Moreira SB, Fernandes MZ, Kevan PG, Freitas BM (2013) Efficiency in pollen foraging by honey bees: time, motion, and pollen depletion on flowers of *Sysirinchium palmifolium* (Asparagales: Iridaceae). *Journal of Pollination Ecology* 11, 27–32.

Silva SA (2003) Barium toxicity after exposure to contaminated contrast solution- Gois State, Brazil. *MMWR Morb Mortal Wkly Rep* 52(43):1047-1048.

Singhal RL, Merali Z, Hrdina PD (1976) Aspects of the biochemical toxicology of cadmium. *Fed Proc* 35(1):75–80.

Sinha S, Gupta M, Chandra P (1997) Oxidative Stress Induced by Iron in *Hydrilla verticillata* (L.f.) Royle: Response of Antioxidants. *Ecotoxicol Environ Saf* 38:286–291. doi: 10.1006/eesa.1997.1598

Sloof JE, Wolterbeek BT (1993) Substrate influence on epiphytic lichens. *Environ Monit Assess* 25:225–234. doi: 10.1007/BF00548023

Smolders E, Mertens J (2013) Cadmium. In: Alloway BJ (ed) *Heavy metals in soils*, 22. Springer, Netherlands, pp 283–311

Speijers GJ, Krajnc EI, Berkvens JM, van Logten MJ (1982) Acute oral toxicity of inorganic cobalt compounds in rats. *Food Chem Toxicol* 20:311–314. doi: 10.1016/s0278-6915(82)80298-6

Spengler J, Lwebuga-Mukasa J, Vallarino J, Melly S, Chillrud S, Baker J, Minegishi T (2011) Air toxics exposure from vehicle emissions at a U.S. border crossing: Buffalo Peace Bridge Study. Research report (Health Effects Institute). 158:5-132.

Stenberg B (1999) Monitoring soil quality of arable land: Microbiological indicators. *Acta Agric Scand - Sect B Soil Plant Sci* 49:1–24. doi: Doi 10.1080/09064719950135669

Stenersen J, Brekke E, Engelstad F (1992) Earthworms for toxicity testing; species differences in response towards cholinesterase inhibiting insecticides. *Soil Biol Biochem* 24:1761–1764. doi: 10.1016/0038-0717(92)90184-Y

Sträter E, Westbeld A, Klemm O (2010) Pollution in coastal fog at Alto Patache, Northern Chile. *Environ Sci Pollut Res* 17:1563–1573. doi: 10.1007/s11356-010-0343-x

Sun Y, Zhuang G, Wang Y, Han L, Guo J, Dan M, Zhang W, Wang Z, Hao Z (2004) The air-borne particulate pollution in Beijing - Concentration, composition, distribution and sources. *Atmos Environ* 38:5991–6004. doi: 10.1016/j.atmosenv.2004.07.009

Sushil SN, Stanley J, Hedau NK, Bhatt JC (2013) Enhancing seed production of three Brassica vegetables by honey bee pollination in north-western Himalayas of India. *Universal Journal of Agricultural Research* 1:49–53.

Sutherland RA (2000) Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environ Geol* 39:611–627. doi: 10.1007/s002540050473

Suwazono Y, Sand S, Vahter M, Filipsson AF, Skerfving S, Lidfeldt J, Åkesson A (2006) Benchmark dose for cadmium-induced renal effects in humans. *Environ Health Perspect* 114:1072–1076. doi: 10.1289/ehp.9028

Szefer P, Geldon J, Ali AA, Páez Osuna F, Ruiz-Fernandes AC, Guerrero Galvan SR (1998) Distribution and association of trace metals in soft tissue and byssus of *Mytella strigata* and other benthic organisms from Mazatlan Harbour, Mangrove Lagoon of the northwest coast of Mexico. *Environ Int* 24:359–374. doi: 10.1016/S0160-4120(98)00014-2

Tan K, Hu Z, Chen W, Wang Z, Wang Y, Nieh JC (2013) Fearful Foragers: Honey Bees Tune Colony and Individual Foraging to Multi-Predator Presence and Food Quality. *PLoS One* 8:e75841. doi: 10.1371/journal.pone.0075841

Taylor SR (1964) Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochim Cosmochim Acta* 28:1273–1285. doi: 10.1016/0016-7037(64)90129-2

Tchounwou P, Newsome C, Williams J, Glass K (2008) Copper-induced cytotoxicity and transcriptional activation of stress genes in human liver carcinoma cells. *Metal Ions Biol Med* 10:285–290.

Tchounwou PB, Yedjou CG, Patlolla AK, Sutton DJ (2012) Heavy Metals Toxicity and the Environment. *EXS*, 101: 133–164. doi: 10.1007/978-3-7643-8340-4_6

Telisman S, Cvitkovi P, Jurasovit J, Pizent A, Gavella M, Roit B (2000) Semen Quality and Reproductive Endocrine Function in Relation to Biomarkers of Lead, Cadmium, Zinc, and Copper in Men. *Environ Health Perspect* 108:45–53. doi: 10.1289/ehp.0010845

Terzić Lj, Krunić M, Stanisavljević Lj, Brajković M, Tomanović Ž (2000) Airpollution of melliferous plants with arsenic – a constant cause of mass killing of honeybees. *Acta biologica iugoslavica - serija D: Ekologija* 35:115-121.

Thawale PR, Satheesh Babu S, Wakode RR, Singh SK, Kumar S, Juwarkar AA (2011) Biochemical changes in plant leaves as a biomarker of pollution due to anthropogenic activity. *Environ Monit Assess* 177:527–535. doi: 10.1007/s10661-010-1653-7

Thornton I (1981) Geochemical aspects of the distribution and forms of heavy metals in soils. Lepp NW (Ed.), *Effect of heavy metal pollution on plants: metals in the environment*, vol. II, Applied Sci Publ. London and New Jersey. pp. 1–34

Thundiyil JG, Olson KR (2007) Lithium. In: Shannon MW, Borron SW, Burns MJ, eds. *Haddad and Winchester's Clinical Management of Poisoning and Drug Overdose*. 4th ed. Philadelphia, PA: Elsevier Saunders. chap 30:579-587.

Tian K, Hu W, Xing Z, Huang B, Jia M (2016) Chemosphere Determination and evaluation of heavy metals in soils under two different greenhouse vegetable production systems in eastern China. *Chemosphere* 165:555–563. doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.09.012

Tjalve H, Gottofrey J (1991) Effects of Lipophilic Complex Formation on the Uptake and Distribution of Some Metals in Fish. *Pharmacol Toxicol* 68:430–439. doi: 10.1111/j.1600-0773.1991.tb01266.x

Tošić I, Unkašević M, Putniković S (2017) Extreme daily precipitation: the case of Serbia in 2014. *Theor Appl Climatol* 128:785–794. doi: 10.1007/s00704-016-1749-2

Trapp GA (1983) Plasma aluminum is bound to transferrin. *Life Sci* 33:311–316. doi: 10.1016/0024-3205(83)90505-2

Tsigaridis K, Kanakidou M (2003) Global modelling of secondary organic aerosol in the troposphere: a sensitivity analysis. *Atmos Chem Phys* 3:2879–929.

Turnlund JR (1988) Copper nutriture, bioavailability, and the influence of dietary factors. *J Am Diet Assoc* 88:303–308.

Tylianakis J, Veddeler D, Lozada T, López RM, Benítez P, Klein AM, de Koning GHJ, Olschewski R, Veldkamp E, Navarrete H, Onore G, Tscharntke T (2004) Biodiversity in coastal Ecuador and bioindication using trap-nesting bees, wasps, and their natural enemies. *Lyonia* 6(2)

Underwood EJ (1971) Trace elements in human and animal nutrition 3rd ed.: New York and London, Academic Press, 543 p.

Uttah E, Uttah C, Akpa P, Ikpeme E, Ogebeche J, Usip L, Asor J (2010) Bio-survey of Plankton as indicators of water quality for recreational activities in Calabar River, Nigeria. *J Appl Sci Environ Manag* 12:35–42. doi: 10.4314/jasem.v12i2.55525

Valsecchi G, Gigliotti C, Farini A (1995) Microbial biomass, activity, and organic matter accumulation in soils contaminated with heavy metals. *Biol Fertil Soils* 20:253–259. doi: 10.1007/BF00336086

Van der Steen JJM, Cornelissen B, Blacquièrre T, Pijnenburg JEMML, Severijnen M (2016) Think regionally, act locally: metals in honeybee workers in the Netherlands (surveillance study 2008). *Environ Monit Assess*. doi: 10.1007/s10661-016-5451-8

Van der Steen JJM, de Kraker J, Grotenhuis T (2012) Spatial and temporal variation of metal concentrations in adult honeybees (*Apis mellifera* L.). *Environ Monit Assess* 184(7):4119–4126. doi:10.1007/S10661-011-2248-7

Van der Steen JJM, De Kraker J, Grotenhuis T (2015) Assessment of the Potential of Honeybees (*Apis mellifera* L.) in Biomonitoring of Air Pollution by Cadmium, Lead and Vanadium. *J Environmental Prot* 6:96–102. doi: 10.4236/jep.2015.62011

Vanselow AP, (1966) Cobalt, chap. 10 in Chapman HD ed., *Diagnostic Criteria for Plants and Soils*: Riverside. Univ of Calif Div of Agr Sci pp. 142-156.

Vaseem H, Banerjee TK (2016) Evaluation of pollution of Ganga River water using fish as bioindicator. *Environ Monit Assess* 188:1–9. doi: 10.1007/s10661-016-5433-x

Veleminsky M, Laznicka P, Stary P (1990) Honeybees (*Apis mellifera*) as environmental monitors of heavy metals in Czechoslovakia *Acta Entomol. Bohemoslov* 87:37–44.

Velez C, Pires A, Sampaio L, Cardoso P, Moreira A, Leandro S, Figueira E, Soares AMVM, Freitas R (2016) The use of *Cerastoderma glaucum* as a sentinel and bioindicator species: Take-home message. *Ecol Indic* 62:228–241. doi: 10.1016/j.ecolind.2015.10.051

Vergnano O, Hunter JG (1953) Nickel and Cobalt Toxicities in Oat Plants. *Ann Bot* 17:317–329. doi: 10.1093/oxfordjournals.aob.a083352

Viana M, Pey J, Querol X, Alastuey a, de Leeuw F, Lükewille A (2014) Natural sources of atmospheric aerosols influencing air quality across Europe. *Sci Total Environ* 472:825–33. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.11.140

Vicens N, Bosch J (2000) Weather-dependant pollinator activity in an apple orchard, with special reference to *Osmia cornuta* and *Apis mellifera* (Hymenoptera: Megachilidae and Apidae). *Environ Entomol* 29:413–420.

Visscher PK, Crailsheim K, Sherman G (1996) How do honey bees (*Apis mellifera*) fuel their water foraging flights? *J Insect Physiol* 42:1089–1094. doi: 10.1016/S0022-1910(96)00058-3

Vlamis J, Williams DE (1967) Manganese and silicon interaction in the gramineae. *Plant Soil* 27:131–140. doi: 10.1007/BF01373984

von Glasow R, Bobrowski N, Kern C (2009) The effects of volcanic eruptions on atmospheric chemistry. *Chem Geol* 263:131–142. doi: 10.1016/j.chemgeo.2008.08.020

Voors AW (1971) Minerals in the Municipal Water and Atherosclerotic Heart Death. *Am J Epidemiol* 93:259–266. doi: 10.1093/oxfordjournals.aje.a121257

Vrana B, Allan IJ, Greenwood R, Mills GA, Dominiak E, Svensson K, Knutsson J, Morrison G (2005) Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trends Anal Chem* 24:845–868. doi: 10.1016/j.trac.2005.06.006

Waalkes MP, Berthan G (1995) Handbook on Metal-Ligand Interactions of Biological Fluids. Vol. 2. New York: Marcel Dekker. pp. 471–482.

Waalkes MP, Misra RR, Chang LW (1996) Toxicology of Metals. Boca Raton, FL: CRC Press.. pp. 231–244.

Walker CH, Sibly RM, Hopkin SP, Peaka DB (2006). Principles of Ecotoxicology (third Ed.). USA: Taylor & Francis Group

Walker E, Walker S (2000) Effects of iron overload on the immune system. *Ann Clin Lab Sci* 30:354–65.

Wang D, Wen F, Xu C, Tang Y, Luo X (2012) The uptake of Cs and Sr from soil to radish (*Raphanus sativus* L.)- potential for phytoextraction and remediation of contaminated soils. *J Environ Radioact* 110:78–83. doi: 10.1016/j.jenvrad.2012.01.028

Wasserman GA, Liu X, Parvez F, Factor-Litvak P, Ahsan H, Levy D, Kline J, van Geen A, Mey J, Slavkovich V, Siddique AB, Islam T, Graziano JH (2011) Arsenic and manganese exposure and children's intellectual function. *Neurotoxicology* 32:450–457. doi: 10.1016/j.neuro.2011.03.009

Waykar B, Deshmukh G (2012) Evaluation of bivalves as bioindicators of metal pollution in freshwater. *Bull Environ Contam Toxicol* 88:48–53. doi: 10.1007/s00128-011-0447-0

Wayland M, Kneteman J, Crosley R (2006) The American dipper as a bioindicator of selenium contamination in a coal mine-affected stream in West-Central Alberta, Canada. *Environ Monit Assess* 123:285–298. doi: 10.1007/s10661-006-9197-6

Weaver VM, Jaar BG, Schwartz BS, Todd AC, Ahn KD, Lee SS, Wen J, Parsons PJ, Lee BK (2005) Associations among lead dose biomarkers, uric acid, and renal function in Korean lead workers. *Environ Health Perspect* 113:36–42. doi: 10.1289/ehp.7317

Weidenmüller A, Tautz J (2002) In-Hive Behavior of Pollen Foragers (*Apis mellifera*) in Honey Bee Colonies Under Conditions of High and Low Pollen Need. *Ethology* 108:205–221. doi: 10.1046/j.1439-0310.2002.00759.x

Weinberg ED Eds. (1977) *Microorganisms and Minerals*, Marcel Dekker, New York. pp. 492.

Westfall DG, Mortvedt JJ, Peterson GA, Gangloff WJ (2005) Efficient and environmentally safe use of micronutrients in agriculture. *Commun Soil Sci Plant Anal* 36(1–3):169–182

Whiley AJ (2011) Copper and zinc loading associated with automotive brake-pad and tire wear, water quality program. Washington State Department of Ecology Olympia, Washington

White PJ, Broadley MR (2003) Calcium in Plants. *Ann Bot* 92:487–511. doi: 10.1093/aob/mcg164

Whitfield CW, Behura SK, Berlocher SH, Clark AG, Johnston JS, Sheppard WS, Smith DR, Suarez AV, Weaver D, Tsutsui ND. (2006) Thrice out of Africa: ancient and recent expansions of the honey bee, *Apis mellifera*. *Science*. 314(5799):642–645.

WHO (1996) Trace elements in human nutrition. Report of a WHO Expert Committee. Geneva, World Health Organization, 1973 (WHO Technical Report Series, No. 532).

Wilkinson H (1996) Haemochromatosis Associated with Arthritis and Hypopituitarism. *Ann Clin Biochem An Int J Biochem Lab Med* 33:171–173. doi: 10.1177/000456329603300217

Williams DM (1982) Clinical significance of copper deficiency and toxicity in the world population. In: Prasad AS, ed. *Clinical, biochemical and nutritional aspects of trace elements*. New York, Alan R. Liss. pp. 277-299.

Winston, ML (1987) *The Biology of the Honey Bee*. Harvard University Press. Massachusetts, United States.

Wise JP, Wise SS, Little JE (2002) The cytotoxicity and genotoxicity of particulate and soluble hexavalent chromium in human lung cells. *Mutat Res - Genet Toxicol Environ Mutagen* 517:221–229. doi: 10.1016/S1383-5718(02)00071-2

Wittig R (1993) General aspects of biomonitoring heavy metals by plants. In: Markert B (Ed.), *Plants as Biomonitors – Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment*. VCH-Publisher, Weinheim, pp. 3–27.

Wu W, Zhang Y, Zhang F, et al. (1996) Studies on the semen quality in workers exposed to manganese and electric welding. *Chin J Prev Med* 30:266-268.

Wytténbach A, Bajo S, Tobler L, Keller T (1985) Major and trace element concentrations in needles of *Picea abies*: levels, distribution functions, correlations and environmental influences. *Plant Soil* 85:313–325. doi: 10.1007/bf02220187

Wytténbach A, Tobler L, Bajo S (1989) Nadelinhaltstoffe und Ablagerungen auf Nadeloberflächen von Fichten (*Picea abies* Karst.). *Forstwissenschaftliches Cent* 108:233–243. doi: 10.1007/bf02741414

Xie H, Wise SS, Holmes AL, Xu B, Wakeman T, Pelsue SC, Singh NP, Wise JP (2005) Carcinogenic lead chromate induces DNA double-strand breaks in human lung cells. *Mutat Res* 586:160–172.

Xie ZM, Lu SG (2000) Trace elements and environmental quality. Wu QL (Ed.), *Micronutrients and bio-health*, Guizhou Sci Technol Press, Guiyan, China. pp. 208–216

Yang D, Zhu J, Fu R, Wang W, Guo X, Wang Z, Yao H (2012) *Enchytraeidae* *Fridericia bulbosa* as a new test species for soil ecotoxicity assessment. *Chemosphere* 88:501–506. doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.03.007

Yang EC, Chuang YC, Chen YL, Chang LH (2008) Abnormal Foraging Behavior Induced by Sublethal Dosage of Imidacloprid in the Honey Bee (Hymenoptera: Apidae). *J Econ Entomol* 101:1743–1748. doi: 10.1603/0022-0493-101.6.1743

Zannatul F, Muktadir AKM (2009) A review: potentiality of zooplankton as bioindicator. *Am J Appl Sci* 6(10):1815–1819.

Zarić NM, Ilijević K, Stanisavljević L, Gržetić I (2015) Metal concentrations around thermal power plants, rural and urban areas using honeybees (*Apis mellifera* L.) as bioindicators. *Int J Environ Sci Technol* 13:413–422. doi: 10.1007/s13762-015-0895-x

Zhang Y, Shi K, Liu J, Deng J, Qin B, Zhu G, Zhou Y (2016) Meteorological and hydrological conditions driving the formation and disappearance of black blooms, an

ecological disaster phenomena of eutrophication and algal blooms. *Sci Total Environ* 569–570:1517–1529. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.06.244

Zhelyazkova I, Atanasova S, Barakova V, Mihaylova G (2010) Content of heavy metals and metalloids in bees and bee products from areas with different degree of anthropogenic impact. *J Agr Sci Technol* 3(1):136–142

ZJZPA - Institute for Public Health Pančevo (2012-2016). Monthly reports. <http://www.zjzpa.org.rs/vazduh/>. Accessed 29.12.2016.

Zukal J, Pikula J, Bandouchova H (2015) Bats as bioindicators of heavy metal pollution: history and prospect. *Mamm Biol - Zeitschrift für Säugetierkd* 80:220–227. doi: 10.1016/j.mambio.2015.01.001

Zuloaga O, Prieto A, Usobiaga A, Sarkar SK, Chatterjee M, Bhattacharya BD, Bhattacharya A, Alam MA, Satpathy KK (2009) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Intertidal Marine Bivalves of Sunderban Mangrove Wetland, India: An Approach to Bioindicator Species. *Water Air Soil Pollut* 201:305–318. doi: 10.1007/s11270-008-9946-y

Biografija autora

Nenad Zarić rođen je u Vršcu 02.11.1982. godine gde je završio osnovnu i srednju školu. 2001. godine upisuje Biološki fakultetu Univerziteta u Beogradu. Jednu godinu studija proveo je u SAD studirajući na Texas A&M Univerzitetu u Teksasu, gde je pored studiranja radio i laboratorijska istraživanja. Diplomirao je 2012. godine sa prosečnom ocenom 8,57. Diplomski rad na temu „Komunikacija kod medonosne pčele (*Apis mellifera*)“ odbranio je sa ocenom 10. Iste godine upisuje doktorske studije na Biološkom fakultetu Univerziteta u Beogradu.

Od 2012. godine je zaposlen u Inovacionom centru Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu na projektu Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja br. 176006 pod nazivom „Geochemijska ispitivanja sedimentnih stena - fosilna goriva i zagađivači životne sredine“

Član je Srpskog biološkog društva i Evropskog društva hemije i životne sredine.

Radovi i saopštenja proistekli iz disertacije

Radovi u međunarodnim časopisima:

1. Zarić, N. M., Ilijević, K., Stanisavljević, Lj., Gržetić, I. Use of Honeybees (*Apis mellifera* L.) as bioindicators for assessment and source appointment of metal pollution. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0196-7>
2. Zarić, N. M., Ilijević, K., Stanisavljević, Lj., Gržetić, I. (2015). Metal concentrations around thermal power plants, rural and urban areas using honeybees (*Apis mellifera* L.) as bioindicators. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 13: 413-422, ISSN: 1735-1472

Konferencijska saopštenja:

1. Zarić, N. M., Ilijević, K., Jovančićević, B., Stanisavljević, Lj., Gržetić, I. (2017) Honeybees (*Apis mellifera* L.) as bioindicators of metal pollution in Serbia, XXV International Conference “Ecological truth”, Vrnjačka Banja, Serbia, *Proceedings*, 375-379
2. Zarić, N. M., Ilijević, K., Jovančićević, B., Stanisavljević, Lj., Gržetić, I. (2016). Honeybees (*Apis mellifera* L.) as bioindicators of metal pollution around Thermal Power Plant “Kostolac”, International Conference XVIII YuCorr, Tara, Serbia, *Proceedings*, 234-238.
3. Zarić, N. M., Ilijević, K., Jovančićević, B., Stanisavljević, Lj., Gržetić, I. (2016). Metal pollution and health, International Conference XVIII YuCorr, Tara, Serbia, *Proceedings*, 239-242.
4. Zarić, N. M., Ilijević, K., Jovančićević, B., Stanisavljević, Lj., Gržetić, I. (2016). Honeybees (*Apis mellifera*) as bioindicators of heavy metal pollution. The 7th European Conference of Apidology, Cluj-Napoca, Romania. *Book of Abstracts*, 183.
5. Zarić, N. M., Ilijević, K., Jovančićević, B., Stanisavljević, Lj., Gržetić, I. (2016). Determination of metal pollution sources. 17th European Meeting on Environmental Chemistry, Inverness, Scotland. *Book of Abstracts*, 40.
6. Zarić, N. M., Ilijević, K., Jovančićević, B., Stanisavljević, Lj., Gajica, G., Orlić, J., Gržetić, I. (2015). Metal concentrations in regions with different environmental impact. 16th European Meeting on Environmental Chemistry, Torino, Italy. *Book of Abstracts*, 106.
7. Zarić, N. M., Ilijević, K., Jovančićević, B., Stanisavljević, Lj., Gržetić, I. (2014). Determination of metal concentrations around thermal power plants and in urban areas using Honeybees (*Apis mellifera* L.) as bioindicators. 15th European Meeting on Environmental Chemistry, Brno, Czech Republic. *Book of Abstracts*, 97.

8. Zarić, N. M., Ilijević, K., Jovančićević, B., Stanisavljević, Lj., Gržetić, I. (2013). Honeybees (*Apis mellifera* L.) as bioindicators of environmental pollution: concentrations of metals in and around Belgrade area. 14th European Meeting on Environmental Chemistry, Budva, Montenegro. *Book of Abstracts*, 114.
9. Zarić, N. M., Ilijević, K., Jovančićević, B., Stanisavljević, Lj., Gržetić, I. (2015). Određivanje koncentracije i porekla toksičnih metala u životnoj sredini. 7. simpozijum – Hemija i zaštita životne sredine (EnviroChem2015), Palić, Srbija. *Knjiga izvoda*, 199-200.

Ostali objavljeni radovi i saopštenja

Radovi u međunarodnim časopisima:

1. Zarić, M. M., Zarić, N. M., Petričević, J., Slavnić, D., Bugarski, B. (2015). Recent development of bioaugmentation methods for tobacco wastewater treatment. *Studia UBB Chemia*. 60(4): 115-124

Konferencijska saopštenja:

1. Zarić, N. M., Jovančićević, B., Gržetić, I., Čejčić, V. (2017) Metal contents of white, rose and red wines from Serbia, XXV International Conference “Ecological truth”, Vrnjačka Banja, Serbia, *Proceedings*, 380-384
2. Zarić, N. M., Đorđević, T., Šolević Knudsen, T. (2016). Particle-size distribution of individual polycyclic aromatic hydrocarbons in street dust of Belgrade, Serbia. 17th European Meeting on Environmental Chemistry, Inverness, Scotland. *Book of Abstracts*, 93.
3. Šolević Knudsen, T., Đorđević, T., Zarić, N. M. (2016). Source appointment of polycyclic aromatic hydrocarbons in street dust of Belgrade, Serbia. 17th European Meeting on Environmental Chemistry, Inverness, Scotland. *Book of Abstracts*, 92.

4. Šolević Knudsen, T., Milić, J., Zarić, N. M. Gržetić, I. (2016). Analysis of *Cedrus atlantica* (Atlas cedar) needles as potential passive samplers of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air. 17th European Meeting on Environmental Chemistry, Inverness, Scotland. Book of Abstracts, 91

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Ненад М. Зарић

број уписа Б3004/2012

Изјављујем

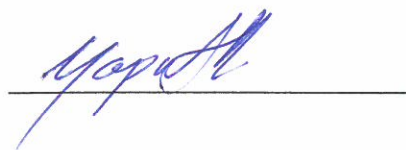
да је докторска дисертација под насловом

„Медоносна пчела (*Apis mellifera*) као биоиндикатор загађења токсичним металима на територији Србије“

- 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, 07.11.2017



Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Ненад М. Зарић

Број уписа Б3004/2012

Студијски програм Заштита биодиверзитета

Наслов рада „Медоносна пчела (*Apis mellifera*) као биоиндикатор загађења
токсичним металима на територији Србије“

Ментор др Љубиша Станисављевић, ванредни професор Биолошког факултета
Универзитета у Београду

др Иван Гржетић, редовни професор Хемијског факултета
Универзитета у Београду

Потписани Ненад М. Зарић

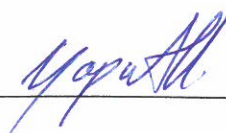
изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

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, 07.11.2017



Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

„Медоносна пчела (*Apis mellifera*) као биоиндикатор загађења токсичним металима на територији Србије“

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, 07.11.2017

