

UNIVERZITET U BEOGRADU
POLJOPRIVREDNI FAKULTET

Ivana N. Trajković

**Akumulacija Ni i Cr u organima vinove loze
uslovljena ishranom azotom
pri rekultivaciji peskovitih deposola**

Doktorska disertacija

Beograd, 2014

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF AGRICULTURE

Ivana N. Trajković

**Accumulation of Ni and Cr by grapevines
organs affected by nitrogen nutrition
during the recultivation of sandy deposol**

PhD thesis

Belgrade, 2014

MENTOR: dr Vlado Ličina, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet

ČLANOVI KOMISIJE: dr Svetlana Antić-Mladenović, vanredni profesor
Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet

dr Maja Manojlović, redovni profesor
Univerzitet u Novom Sadu, Poljoprivredni fakultet

dr Nebojša Marković, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet

dr Zorica Tomić, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet

Datum odbrane: _____

AKUMULACIJA Ni I Cr U ORGANIMA VINOVE LOZE USLOVLJENA ISHRANOM AZOTOM PRI REKULTIVACIJI PESKOVITIH DEPOSOLA

Rezime

Ispitivani deposoli TE "Kostolac", koji nastaju prilikom površinske eksploatacije uglja i prekrivaju plodno zemljište, su jako heterogeni i vrlo nepovoljnih fizičko-hemijskih osobina što u velikoj meri otežava proces njihove rekultivacije. Ovome posebno doprinosi visok procenat mehaničke frakcije peska, koji pored slabog zadržavanja hraniva i vode za gajene biljke u procesu rekultivacije, omogućava i njihovo razvejanje eolskom erozijom što stvara dodatni ekološki problem. Stoga, ponovno uspostavljanje biljne proizvodnje na ovim površinama nakon završene eksploatacije uglja, zahteva i dopunsku primenu hraniva i određenih rekultivacionih materijala.

Pri rekultivaciji ovih površina prvi put je korišćena vinova loza, a za njen uzgoj planirane su i rekultivacione mere koje su podrazumevale primenu različitih izvora hraniva (NPK, sporodelujuće đubrivo, MAP) i bonifikatora zemljišta (zeolit). Pre postavljanja ogleda (3ogleda) je urađena detaljna analiza supstrata (mehanički sastav, agrohemijska svojstva), a određen je i sadržaj teških metala (ukupni, pristupačni po mehaničkim frakcijama i dva tipa sekvencijalne ekstrakcije). Ispitivani deposoli su vrlo siromašni organskom materijom (0,01-1,2 % Corg), ukupnim N (0,01-0,06 %), pristupačnim P₂O₅ (3,2-7,2 mg/100g) i K₂O (3,5 -11,8 mg/100g), a pH reakcija ovih deposola je dosta varirala usled njegove heterogenosti (pHH₂O od 5,05 do 9,13). Minerali gline su u deposolima zastupljeni u niskom procentu (5-6%), dok dominiraju krupna i sitna frakcija peska (80-85%). Koncentracija teških metala je bila ispod MDK vrednosti, izuzev Ni koji je bio blizu kritičnih 50 mg/kg (45,34 mgNi/kg). Njihove pristupačne količine su takođe bile jako niske i vezuju se za frakciju sitnog peska. Sekvencijalna ekstrakcija pokazala je da su svi ispitivani metali (osim Pb), u najvećem procentu zastupljeni u rezidualnoj frakciji, ali da postoji opasnost od mobilizacije Ni, Cu od strane biljaka.

Istraživanje je obuhvatilo tri vegetaciona ogleda. Prvi ogled u sudovima se bavio postupcima rekultivacije deposola gajenjem vinove loze, dok je drugi ogled postavljen u poljskim uslovima sa primenom istih đubriva i bonifikatora. Treći ogled u sudovima bio je postavljen u cilju iznalaženja uzroka pojačanog usvajanja Ni i Cr kod vinove loze pri primeni MAP đubriva koje se javilo u prvom ogledu. Analiza biljnih organa u prvom ogledu je pokazala da se Ni nakupljao u svim organima čokota u povišenim koncentracijama (posebno u korenu gde je Ni dostizao 94,60 mg/kg) prilikom primene visokih doza MAP-a. Sa ovim dozama MAP-a rasla je koncentracija Ni i u ostalim organima vinove loze, uporedo sa povećanjem njegove pristupačnosti u deposolu. Takođe, primećena je i translokacija Cr do nadzemnih organa, mada u literaturi postoje podaci da je Cr vrlo slabo pokretan u biljkama.

Ogled u poljskim uslovima je dao slične rezultate kao i ogled u sudovima, sam o što su efekti toksikacije biljaka niklom bili slabije izraženi. Na osnovu analize prinosa čokota (grozd), utvrđena je slaba translokacija teških metala do ovog organa, pa se može govoriti o prinosima koji nisu zagađeni.

U cilju iznalaženja uzroka pojačanog usvajanja Ni i Cr kod vinove loze priprimeni MAP đubriva koje se javilo u prvom ogledu, sledeći ogled u sudovima je postavljen sa istim dozama fosfata, ali su korišćena dva izvora azota, amonijačni i nitratni, kako bi se video uticaj nitrifikacije na zakišeljavanje supstrata, odnosno, mobilizaciju metala. Rezultati ovog ogleda su pokazali da se mnogo veća mobilizacija Ni javlja primenom amonijačnog azota u odnosu na nitratni. Prisutni fosfati nisu obavili imobilizaciju Ni pri ishrani biljaka sa oba izvora azota, tako da oni svakako nisu pogodni za njegovu inaktivaciju. I u ovom ogledu je takođe postojala translokacija Cr do nadzemnih organa.

Ključne reči: deposol, teški metali, nikl, hrom, vinova loza, sekvencijalna ekstrakcija.

Naučna oblast: Biotehničke nauke

Užanaučna oblast: Melioracije zemljišta

UDK:633.1; 631.879.4/95; 579.64/69

ACCUMULATION OF Ni AND Cr BY GRAPEVINES ORGANS AFFECTED BY NITROGEN NUTRITION DURING THE RECULTIVATION OF SANDY DEPOSOL

Summary

This research was conducted at deposols near the power plant "Kostolac". Those deposols, which are formed during the surface coal exploitation and cover fertile soil are extremely heterogeneous with very unfavorable physical and chemical properties which renders the process of their recultivation difficult to a great extent. This phenomenon is further enhanced by high percentage of mechanical fraction of sand, which influences poor retention of nutrients and water that are essential for plants grown during the recultivation process. Also, sand scattering by wind erosion makes an additional environmental problem. Therefore, the re-establishment of crop production in this area, after the coal exploitation, requires also additional application of fertilizers and specific recultivation materials.

In this research, grapevine was used for the first time for the recultivation of this area. Planned recultivation measures for the cultivation of the grapevine included the usage of different sources of nutrients (NPK fertilizer, slow release fertilizer (SRF), MAP and soil conditioners (zeolite). Before the experiment (3 experiments) was performed, a detailed analysis of deposols was done (in terms of their mechanical composition, agrochemical properties) and also the content of heavy metals in deposols was established (total content, available content in mechanical fractions and two procedures of sequential extraction analysis). The deposols under research were very poor in organic matter (0.01 to 1.2 % TOC), total N (0.01 to 0.06 %), available P_2O_5 (3.2 to 7.2 mg/100 g) and available K_2O (3.5 -11.8 mg/100g). Due to heterogeneity of deposols, their pH value varied significantly (pHH₂O from 5.05 to 9.13). Clay minerals were present in a small percentage (5-6%), whereas fractions of coarse and fine sand were predominant (80-85%). The concentration of heavy metals was below the MAC values, except for Ni, whose concentration was near the critical concentration of 50 mg/kg (45.34 mg Ni/kg). Available amounts of heavy metals were also very low and mostly attached to fine sand fraction. Sequential extraction procedures showed that all of the investigated metals (except for Pb), were present in the highest percentage in residual fraction, but there were also some indications of potential risk of mobilization of Ni and Cu on the part of the plants.

This study included three vegetation experiments. The first experiment which was performed in pots dealt with the processes of deposols recultivation by growing grapevine, while the second experiment was set up in the field with the addition of the same fertilizer and soil conditioner as in the first one. The third experiment was set up in pots with

the purpose of finding out the cause of increased uptake of Ni and Cr by the grapevine when treated with higher doses of MAP fertilizer, which was noticed in the first experiment. In the first experiment, the analysis of plant organs showed that Ni accumulation in all vine organs was increased (especially in the root, where Ni reached 94.60 mg/kg) in treatments with higher doses of MAP. In these treatments, the concentration of Ni increased also in other vine organs following the increased its available fraction in deposol. In addition, it was noticed a translocation of Cr to the above-ground plants' parts, despite the fact that the literature data show its low mobility in plant tissues.

The field experiment gave similar results as a pot experiment, but the effects of nickel toxicity of plants were less exposed. Based on the grapevine yield analysis (grape), a low translocation of heavy metals to this organ was established, so it could be concluded that fruit grown on deposol were not polluted.

In order to find out the cause of increased uptake of Ni and Cr by grapevine organs due to the treatments by MAP fertilizer appeared in first experiment, the next type of experiment was set up. The used phosphate doses were the same, but two different sources of nitrogen (ammonium and nitrate) were applied, in order to determine the impact of nitrification process on acidification process of deposol, therefore, the increased mobilization of heavy metals (Ni, Cr). The results of this experiment showed higher mobilization of Ni influenced by ammonia fertilizer compared to the nitrate fertilizer. But, the applied phosphates did not showed their immobilization of Ni, so, they are certainly not suitable for its inactivation. Also, in this experiment, the Cr translocation to the above-ground organs was noticed.

Key words: deposol, heavy metals, nickel, chromium, grapevine, sequential extraction.

Scientific field: Biotechnical sciences

Major scientific field: Soil Menagment

UDK: 633.1; 631.879.4/95; 579.64/69

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. PREGLED LITERATURE.....	4
2.1. Opis kostolačkih deposola i njihovo dejstvo na čovekovu okolinu.....	4
2.2. Istraživanja vezana za hemijske osobine kostolačkih deposola	8
2.3. Istraživanja vezana za mobilnost Ni i Cr u kostolačkim deposolima	9
2.4. Procena rizika biodostupnosti teških metala u zemljištu	11
2.4.1. Frakcionisanje teških metala	13
2.5. Izbor kulture za gajenje na deposolima	16
2.6. Tehnike remedijacije.....	17
2.6.1. Fizičke tehnike remedijacije	18
2.6.2. Hemijske tehnike remedijacije.....	18
2.6.2.1. Korišćenje đubriva u cilju remedijacije	19
2.6.2.2. Primena zeolita u cilju remedijacije.....	20
2.6.2.3. Korišćenje fosfata u cilju remedijacije	21
2.6.2.3.1. <i>Mehanizmi mobilizacije/imobilizacije teških metala fosfatima.....</i>	<i>22</i>
2.6.2.3.2. <i>Rizosferna modifikacija</i>	<i>25</i>
2.6.3. Biološke tehnike remedijacije	27
3. MATERIJAL I METODE	28
3.1. Faze istraživanja	28
3.2. Uzimanje uzoraka deposola.....	30
3.3. Šema ogleda – materijal i varijante	30
3.4. Određivanje osnovnih svojstava deposola i ukupnih sadržaja teških metala	32
3.5. Određivanje sadržaja teških metala u hemijskim frakcijama zemljišta	33
3.6. Određivanje sadržaja teških metala u mehaničkim frakcijama deposola	35
3.7. Određivanje poljskog vodnog kapaciteta (PWC)	37
3.8. Uzorkovanje i analiza biljnog materijala.....	37
3.9. Analiza grožđa, peteljki, izgnječenog grožđa i šire.....	38
3.10. Analiza đubriva i kalemova pre sadnje	39
3.11. Statistička obrada podataka.....	39
4. REZULTATI I DISKUSIJA.....	40
4.1. Fizičke osobine deposola u Kostolcu.....	40
4.2. Opšte agrohemijske karakteristike deposola u Kostolcu.....	42
4.3. Sadržaj teških metala u deposolu u Kostolcu.....	43
4.3.1. Ukupni sadržaji teških metala.....	43
4.3.2. Pristupačni sadržaji teških metala.....	45
4.4. Sekvencijalna ekstrakcija	48
4.4.1. Uticaj fizičko-hemijskih svojstva deposola na rezultate sekvencijalne ekstrakcije primenom dva postupla (PCA - analiza).....	54
4.5. Mineralni sastav deposola	56
4.6. Analiza kalemova, đubriva i bonifikatora zemljišta korišćenih u ogledu	59

4.7. Ogledi u sudovima	60
4.7.1. Testiranja različitih postupaka rekultivacije deposola primenom đubriva i bonifikatora zemljišta pri podizanju zasada vinove loze	60
4.7.2. Testiranje uticaja različitih izvora N i primena fosfata radi imobilizacije Ni i Cr (prvi ogled)	75
4.7.3. Testiranja uticaja različitih izvora N i primena fosfata radi imobilizacije Ni i Cr (drugi ogled)	85
4.8. Ogled u polju	95
4.8.1. Testiranja različitih postupaka rekultivacije deposola primenom đubriva i bonifikatora zemljišta pri podizanju zasada vinove loze	95
4.8.2. Analiza plodova	100
4.9. Efekti rekultivacije deposola i pravac budućih istraživanja.....	101
5. ZAKLJUČAK.....	103

1. UVOD

Prilikom eksploatacije uglja dolazi do neselektivnog odlaganja slojeva koji se nalaze iznad sloja uglja. Ovi slojevi se sastoje od peska, šljunka, gline, ilovače, lesa. Tom prilikom nastaju deposoli, jedno od antropogenih zemljišta. Deposoli su vrlo heterogenih fizičko-hemijskih karakteristika (Ribeiro et al., 2010; Quispe et al., 2012; Oliveira et al., 2012a,b). Nepovoljnih su fizičko-hemijskih karakteristika za biljnu proizvodnju, za razliku od humusno-akumulativnog sloja, koji je pre formiranja iskopa bio prisutan na toj površini i korišćen za poljoprivrednu proizvodnju. Rekultivacija ovih površina je neophodna mera nakon završene eksploatacije uglja, a isto tako i zakonska obaveza. Prema Zakonu o poljoprivrednom zemljištu (Sl.gl.RS 62/06, 65/08 i 42/2009) od korisnika zemljišta se zahteva da, posle korišćenja zemljišta u neke druge svrhe, isto vrati prvobitnoj nameni, u ovom slučaju poljoprivrednoj proizvodnji. Rekultivacija ovih površina je povezana sa problemom njihovih loših fizičkih osobina, kao i problemom njihove niske plodnosti (Silva et al., 2009a,b). Problemi rekultivacije ovakvih površina su vrlo često povezani i sa visokim sadržajem i akumulacijom teških metala u zemljištu i biljkama (Wong, 2003).

Predmet ovog istraživanja su deposoli koji se nalaze u okviru TE Kostolac.. Površine koje sada zahvata ova deponija su značajne i iznose preko 4000 ha, s tim da se svake godine novim iskopom zahvati oko novih 50 ha obradivih površina. U proteklom periodu, a radi se o poslednjih 20-25 godina, nisu preduzeti nikakvi značajniji rekultivacioni postupci vezani za pokušaj rehabilitacije ovih zemljišta i njihovog osposobljavanja za biljnu proizvodnju, što je, inače, zakonska obaveza svakog korisnika zemljišta. Novonastali deposoli su bez vegetacije ili su prekriveni spontanom pririodnom vegetacijom, dok je na ranije rekultivisanim površinama obavljeno pošumljavanje.

Prema fizičko-hemijskim karakteristikama, nastali deposoli nemaju nikakve sličnosti sa prvobitnim zemljištem (aluvijalno zemljište) na kome je začeo iskop. Praktično, deposoli na odlagalištu termoelektrane Kostolac, (odlagalište "Drmno"), potiču sa dubina 40-70 m i poseduju nepovoljne fizičko-hemijske osobine. Ovo se pre svega odnosi na visok procentualni udeo frakcije peska, a vrlo mali procenat fizičke frakcije gline i praha, kao i nizak sadržaj organske materije, tako da se i ne može govoriti o zemljištu u genetskom smislu te reči. Sadržaji esencijalnih elemenata u deposolu su takođe na niskom nivou, tako da su oni odlikuju i niskom produkcioniom sposobnošću. Peskoviti deposoli, pre svega, zahvaljujući navedenim fizičkim osobinama, zadaju velike probleme okolnom stanovništvu, jer jaki vetrovi, koji su konstantni u ovom regionu (košava), nose čestice peska i po nekoliko desetina kilometara, što značajno otežava život ljudi na širem prostoru.

Ranija istraživanja na ovim površinama (Ličina et al., 2007) ukazuju na još jedan problem, a to je usvajanje teških metala (naročito Ni i Cr) organima zeljastih biljaka gajenim

na deposolu (jagoda, salata) i njihova translokacija do jestivih organa. Na osnovu prethodnih istraživanja Katedre za agrohemiju i Fiziologiju biljaka, zaključeno je da jednogodišnje zeljaste biljke nisu pogodne za rekultivaciju deposola, zato što se teški metali lako translociraju i akumuliraju u nadzemnim delovima, pa i plodovima, što ih čini potencijalno štetnim za ishranu životinja i ljudi. U okviru projekta TR 21007 su korišćene i druge jednogodišnje biljne vrste kao što su: uljana repica, kukuruz, lucerka, u cilju rekultivacije ovih površina i uspostavljanja ponovne biljne proizvodnje. Međutim, u organima ovih biljaka su se nakupljale povećane koncentracije teških metala (naročito Ni i Cr) što ih je činilo nepodesnim za ishranu ljudi i životinja.

Na osnovu rezultata ovih istraživanja (Ličina et al., 2007), otvara se i pitanje pokretljivosti Cr iz korena u nadzemne organe biljaka, pošto je prema dosadašnjim saznanjima, Cr elemenat čija je mobilnost u biljkama mala, tako da se usvojene količine Cr uglavnom zadržavaju u tkivima korena (Alloway, 1995). S druge strane, Ni je u biljci vrlo pokretan i lako dospeva u nadzemnu masu biljaka (He et al., 2012), što dodatno opterećuje problem rekultivacije ovih deposola. Istovremeno, teški metali čije je poreklo u zemljištu uslovljeno antropogenim aktivnostima, imaju mnogo veću mobilnost i više se usvajaju od strane biljaka u odnosu na one koji su geohemijskog porekla (Bolan et al., 2003).

Mada pristupačnost teških metala, kao i njihovo usvajanje od strane biljaka, zavise od brojnih faktora, prvenstveno od njihovog ukupnog i pristupačnog sadržaja u zemljištu, zatim od reakcije zemljišta, sadržaja organske materije, oksido-redukcionih uslova i dr. (Adriano, 2001., Kabata - Pendias, 2011), usvajanje teških metala zavisi i od biljne vrste (Overesch et al., 2007). Tako se problem rekultivacije ovih deposola ne vezuje samo za popravke njegovih agrohemijskih osobina, već i za izbor biljnih vrsta koje će se gajiti na ovim deposolima, pošto se problem akumulacije teških metala kod biljaka gajenih na ovom supstratu javlja, bez obzira što ukupan nivo teških metala ne prelazi maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) za zemljišta (Kabata - Pendias, 2011).

Vinova loza se do sada nije korišćena kao kultura pri rekultivaciji deposola, ali ova višegodišnja drvenasta biljna vrsta, pored potrebe za manjom količinom hraniva, pokazuje manju, ali specifičnu akumulaciju teških metala u odnosu na jednogodišnje zeljaste vrste, na šta ukazuju istraživanja (Ličina et al., 2010) na serpentinskim zemljištima, koja prirodno imaju visok sadržaj Ni i Cr. Vinova loza gajena na ovim zemljištima je akumulirala značajne količine Ni i Cr u svim organima, u korenu su bile toksične koncentracije Ni, međutim simptomi toksičnosti se nisu ispoljili. Pokretljivost Ni i Cr iz korena do grozdova je takođe bila veoma niska.

Vinova loza najbolje uspeva na neutralnim do slabo alkalnim zemljištima, u intervalu pH od 6 do 7,5, ali se u zavisnosti od lozne podloge može prilagoditi i drugim pH vrednostima. Ova biljna vrste takođe zahteva dobro drenirana zemljišta, jer je koren naročito osetljiv na zadržavanje vode.

Prisustvo vetrova, koje je konstantno na ovom području, pogoduje vinovoj lozi tj. sprečavanju pojave bolesti (*Plasmopara viticola*, *Botritis cinerea*, *Guignardia bidwelli*).

Cilj ovog istraživanja je unapređenje postupaka rekultivacije deposola TE Kostolac uspostavljanjem odgovarajućeg režima ishrane vinove loze kao poljoprivredne kulture, čije bi se gajenje po prvi put testiralo na ovako devastiranim supstratima.

Istraživanja su obavljena tokom 2009, 2010 i 2011 godine, u laboratoriji i poljskim uslovima kao sledeće celine:

1. Analiza deposola

- Osnovna analiza supstrata (mehaničke osobine, osnovna agrohemijska svojstva);
- Proučavanje hemije teških metala u ovom supstratu (prvenstveno Ni i Cr), preko određivanja njihovog ukupnog sadržaja, utvrđivanja njihovog porekla, utvrđivanja njihovog sadržaja u pojedinim operativno definisanim hemijskim frakcijama (postupak sekvencionalnog frakcionisanja), zatim utvrđivanja njihovih pristupačnih i nepristupačnih sadržaja u pojedinim teksturnim frakcijama, a sve sa ciljem boljeg sagledavanja njihove akumulacije u biljkama.

2. Vegetacioni ogledi. Istraživanje vezano za vegetacione ogled je podeljeno u dve faze.

- Prva faza se odnosi na popravku osnovnih hranidbenih svojstava deposola, kako bi se zasnovao zasad vinove loze na ovim površinama. Ovaj ogled je postavljen i u polukontrolisanim uslovima (u sudovima) kao i kao poljski ogled;
- Druga faza se odnosi na upotrebu fosfata kao mere za smanjenje pristupačnosti, akumulacije i translokacije teških metala (Ni i Cr) u biljnim organima. Ovaj ogled je postavljen samo u sudovima.

S obzirom na to da se u prvoj fazi istraživanja koriste povećane doze fosfata u kombinaciji sa amonijačanim azotom (monoamonijum fosfat - MAP), koji uslovljava i nitrifikacione procese kojima se povećava kiselost deposola, a samim tim i pristupačnost teških metala (Ni i Cr), u drugoj fazi ogleda se, primenom drugih fosfornih đubriva, eliminiše ovaj efekat. U drugoj fazi ogleda, pored amonijačnog đubriva, uključene su i varijante sa nitratnim đubrivima, ali istim dozama fosfata, kako bi se pratio uticaj oblika azota na usvajanje teških metala.

2. PREGLED LITERATURE

Dva najveća rudnika uglja u Srbiji su rudarski basen Kolubara i Termoelektrane i kopovi (TE-KO) Kostolac. U 2012. godine, ova dva rudnika su proizvela oko 37,5 miliona tona uglja. U Kolubari je u 2012. iskopano 29,6 miliona tona uglja, a u Kostolcu 7,9 miliona tona (Elektroprivreda Srbije, 2014).

Kostolački ugljeni basen prostire se na površini od 400 km² i u okviru njega su ispitane rezerve lignita, mrkog i kamenog uglja. Godišnje se u Kostolcu proizvede oko 6 milijardi kWh električne energije. Proizvedenom strujem se zadovoljava 10-15 % potreba Srbije. Istovremeno je za potrebe površinske eksploatacije uglja, deponovanja jalovine, izgradnju objekata i pogona, termoelektrana i deponija pepela zauzeto 4000 ha zemljišta (Đorđević-Miloradović et al. , 2012).

Proizvodnja lignita u ugljenom basenu Kostolac trenutno se sprovodi samo na kopu Drmno, dok su kopovi Ćirikovac i Klenovnik zatvoreni. U kostolačkom basenu, počev od 1870, a zaključno sa 2013. godinom, iskopano je oko 200 miliona tona lignita. Treba takođe napomenuti da je prvi kop lignita u jugoistočnoj Evropi počeo da radi u Kostolcu (Jovančić et al, 2011).



Slika 2.1 Površinski kop uglja u Kostolcu

2.1. Opis kostolačkih deponosa i njihovo dejstvo na čovekovu okolinu

Negativni efekti rudnika na životnu sredinu manifestuju se kao zagađenje i uništavanje zemljišta, promena vodotokova, promena kvaliteta vazduha, promena kvaliteta pod-

zemnih i površinskih voda, deponovanje pepela, šljake, kao i deponovanje jalovine (Đorđević-Miloradović et al., 2012). Pored toga, termoelektrane uzrokuju zagađenje životne sredine proizvodnjom ugljene prašine, sumpor dioksida, jedinjenja ugljenika i azota, kao i teškim metalima (Cicek and Koparal, 2004).

Prilikom eksploatacije uglja bageri skidaju površinski plodni sloj zemljišta, a zatim kopaju tzv. jalovine: glinu, šljunak i pesak, sve dok ne dođu do uglja. Ugalj se zatim transportuje do termoelektrane, a jalovina raspoređuje po okolnom plodnom zemljištu. Odlaganje ovih slojeva je neselektivno, tako da plodni površinski slojevi dospevaju na veće dubine, a neplodni jalovinski slojevi dospevaju na površinu. Na ovaj način plodna zemljišta se razaraju i uništavaju, a na mestima gde je izvršen iskop uglja, formiraju se tzv. deposoli, nova antropogena zemljišta sa značajno smanjenim proizvodnim sposobnostima u odnosu na prvobitna.



Slika 2.2 Deposoli u Kostolcu

Tehnologija površinske eksploatacije uglja ima za posledicu brojne negativne efekte. Može se reći da se radi o ogromnim, čak katastrofalnim ekološkim, geomorfološkim i hidrološkim promenama, sa poremećajima koji mogu bitno da promene i funkcionisanje do tada postojećih predela i ekosistema, čitavog živog sveta, uključujući i antropogene tvorevine (njive, livade, šume, voćnjake, vinograde), odnosno, celokupan biljni i životinjski svet (floru i faunu). Deposoli nisu samo neproduktivne površine, već i crne ekološke tačke. Zbog peskovitog karaktera deposola u Kostolcu, veliki problem predstavlja i eolska erozija, gde vetar razvejava pesak i do 10 km u prečniku od mesta iskopa. Na ovim povr-

šinama se takođe javlja i erozija pod uticajem vode, zato što ove peskovite jalovine nisu prekrivene vegetacijom.



Slika 2.3 Erozijski deponiti pod uticajem vode

Glavna negativna posledica površinske eksploatacije uglja je svakako zauzimanje poljoprivrednog zemljišta. Površinski kopovi koji zauzimaju veliku teritoriju, kao što je to slučaj sa kostolačkim površinskim kopovima, izazivaju niz problema vezanih za revitalizaciju degradiranih prostora nakon eksploatacije uglja. Ovi kopovi zahvataju ravničarske površine, mahom aluvijalne ravni, koje se odlikuju visokokvalitetnim poljoprivrednim zemljištem (različiti podtipovi černozema), relativno gustom naseljenošću i visokom stepenom ljudske aktivnosti.

Eksploatacija uglja nepovratno menja životnu okolinu. Zato je rekultivacija neophodna mera, kako u toku same eksploatacije, tako i nakon zatvaranja rudnika. Implementacija procesa rekultivacije nakon završene eksploatacije je neophodna da bi se smanjio negativan uticaj na životnu okolinu. Nakon zatvaranja rudnika, površinu koja je bila korišćena prilikom procesa eksploatacije trebalo bi vratiti prvobitnoj nameni. Međutim, štetne supstance mogu da budu prisutne i nakon procesa rekultivacije, što predstavlja dugoročni rizik za životnu okolinu i zdravlje ljudi.

Stručnjaci, koje se bave eksploatacijom uglja, smatraju da se radi samo o privremenom korišćenju zemljišta, odnosno, da se zauzeto zemljište nakon eksploatacije uglja može vratiti probitnoj nameni. Ovo mišljenje je delimično tačno. Za razliku od ovih, stručnjaci koji se bave zemljištem i poljoprivrednom proizvodnjom, smatraju da ni teoretski ne postoje uslovi da se zemljište vrati prvobitnoj nameni sa neizmenjenim kvalitetom njegovog plodnog dela (soluma) (Vujić, 2006). Naime, pri dosadašnjim tehnološkim postupcima, otkrivka iznad ležišta uglja koji se eksploatiše, mora biti odnesena, zbog čega se u potpunosti menja prvobitni reljef, kao i režim podzemnih, pa čak i površinskih voda. Iskopi, koji nastaju pri eksploataciji uglja, po pravilu se ispunjavaju jalovinom (otkrivkom) u tzv. unutrašnja odlagališta jalovina. Ukoliko postoji višak materijala ili se radi o početnoj fazi eksploatacije uglja, kada još uvek ne postoji mesto za unutrašnje odlaganje jalovine, ona se odlaže u tzv. spoljna odlagališta, što srećemo u kostolačkom basenu kao odlagalište "Drmno" i "Zapad". Zbog pojave deficita masa, obično na kraju eksploatacije u nekom delu kopa, nastaju depresije koje se planski ili spontano ispunjavaju vodom, što znači da, po pravilu, taj deo ne može biti vraćen prvobitnoj nameni (Ličina et al., 2011).

Dosadašnjim postupkom odlaganja otkrivke nije se vodilo računa o redosledu njenog odlaganja, pošto je površinski sloj jalovinskog materijala (solum) odlagan kako je to najviše odgovaralo tehnologiji eksploatacije uglja. Zato se ovaj postupak u stručnim krugovima tretira kao postupak otkopavanja otkrivke "bez selektivnog odlaganja", koji još uvek egzistira u kostolačkom kopu. Praktično, pri ovom neselektivnom odlaganju otkrivke obavlja se poremećaj geoloških slojeva, čime se sada na površini zemljišta mešaju različiti sedimentni sub-slojevi koji potiču iz velikih dubina (na kostolačkom kopu prosečna dubina je od 20-50 m, a dostiže čak i 70 m), koji prema svojim fizičko-hemijskim karakteristikama predstavljaju sasvim novo antropogeno zemljište i koje nema nikakve sličnosti sa prvobitnim zemljištem na kome je začet iskop. Primena moćne mehanizacije za kopanje uglja, kao i sve veći zahtevi za povećanjem efikasnosti u proizvodnji uglja i struje, ostavljali su vrlo malo mogućnosti za zaštitu milenijumski stvaranog plodnog zemljišta (Vujić, 2006).

Dosadašnja praksa rekultivacije ovih zemljišta, koja je definisana i kao zakonska obaveza vlasnika i korisnika iskopanog uglja prema Zakonu o poljoprivrednom zemljištu (Sl. gl. RS 62/06, 65/08 i 42/2009) kretala se u pravcu izvođenja rekultivacije sa dominantnim učešćem šumske rekultivacije. Tako u svim preduzetim postupcima rekultivacije u Podunavsko-kostolačkom basenu od rekultivisanih površina na poljoprivredna zemljišta otpada oko 33,3%, a 66,7% je zahvaćeno šumskom rekultivacijom. Međutim, sve preduzete mere rekultivacije su sprovedene, sa manje ili više uspeha, samo do 1990. godine. Od tada, praktično, sa postupcima rekultivacije se stalo (Ličina et al., 2011). Prema važećem zakonu se, u suštini, od korisnika zemljišta zahteva da se ono posle korišćenja vrati prvobitnoj nameni - poljoprivrednoj ili nekom drugom vidu biljne proizvodnje.

Okolinu basena čine različita odlagališta jalovina, izmešanog i neuređenog zemljišnog materijala, koji prema dubinama iskopa potiče od različitog materijala sa poreklom iz različitih geoloških epoha. Ove površine nisu podvrgavane ni merama tzv. "tehničke rekultivacije" (mere oblikovanja i ravnjanja terena, uređenje kosina, izvođenje drenažnih radova, izgradnja infrastrukture itd.), pošto su i one zahtevale značajna ulaganja, tako da se danas suočavamo sa problemom postojanja velike površine apsolutno neproduktivnog zemljišta. Na kopu Kostolac radi se o površini od oko 4000 ha, a svake godine se zahvata još oko 50 ha novih površina, na kojima u proteklom periodu nisu preduzeti nikakvi značajniji rekultivacioni postupci. Korišćene površine nisu privedne prethodnoj kulturi, što znači da u ovom značajnom vremenskom periodu na njima nije zasnovana nikakva poljoprivredna proizvodnja. Ukoliko su i neke od manjih površina bile pošumljene (o čemu nema relevantnih podataka), radi se o podizanju zasada na potpuno neuređenim terenima, pa se danas teško može računati na komercijalni aspekt iskorišćavanja drveta.

2.2. Istraživanja vezana za hemijske osobine kostolačkih deposola

Postupak rekultivacije, primenjivan do 1990. godine, dokumentovan je studijom koja je urađena od strane Instituta za zemljište Beograd ("Istraživanja fizičko-hemijskih i mikrobioloških osobina odloženih zemljišta (deposoli) na površinama u poljoprivrednoj proizvodnji rudarskog basena Kolubara-Lazarevac"). U njoj su prikazani rezultati dotadašnjih postupaka rekultivacije zemljišta, koja se odvijala duži niz godina na ovim lokacijama. Ocenjuje se da je na ovim rekultivisanim površinama potrebno izvršiti korekciju plodnosti na osnovu rezultata analiza koje su izvršene. Tako se i planira primena mineralnih đubriva prema agrohemijskom stanju plodnosti i prema određenim kulturama. U deposolima je utvrđen očekivano nizak nivo organske materije zemljišta (~ 0,1%), ali se uočava tendencija i njenog povećanja sa dužinom gajenja biljaka. Uopšte, niska plodnost ovih deposola se vezuje, pored malog sadržaja organske materije, i za vrlo nizak nivo pristupačnog N, zatim izrazito nizak nivo P, dok nivo K u deposolima zavisi od nivoa gline, koji opet, za intenzivnu biljnu proizvodnju nije dovoljan. Problemi u ishrani biljaka vezuju se i za male količine mikroelemenata B i Zn, pa se predviđa i njihova upotreba putem mikrođubriva. Iz studije se ne vidi da li ukupni teški metali u deposolima mogu da ugroze biljnu proizvodnju, kao ni da li je moguć njihov uticaj na kvalitet dobijenih biljnih proizvoda.

Deposoli na odlagalištu Drmno, koji su predmet ovog istraživanja, po fizičko-hemijskim osobinama pripadaju peskovitim deposolima (Ličina et al., 2004). Prema ovom istraživanju, ukupan sadržaj makro i mikro elemenata je veoma nizak: N=0,09 %, $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^- = 1,4$ mg/kg, $\text{P}_2\text{O}_5 = 3,3$ mg/100g, $\text{K}_2\text{O} = 2,4$ mg/100g. Imaju veoma nepovoljne fizičke karakteristike za biljnu proizvodnju, jer se sastoje se od 70,18% krupanog peska (2-0,2 mm), 21,54% sitanog peska (0,2-0,05), 2,05% praha (0,05-0,002 mm), 6,23% gline (<0,002

mm), što ih prema "Teksturnoj klasi po USDA" klasifikuje kao peskove. Na nerektiviranim površinama ne postoje čak ni inicijalni oblici rekognisticiranja određenih pedogenetskih procesa, jer je od formiranja i odlaganja deposola, pored specifičnih fizičkih osobina ovih deposola (peskoviti deposoli), vremenski period za njihovo ispoljavanje beznačajan.

Pored izrazito niske produkcione sposobnosti ovih jalovinskih peskova, glavni problem njihove rekultivacije je prisustvo visokog sadržaja pojedinih teških metala (Ličina et al., 2007). Ova istraživanja, sprovedena na deposolima u Kostolcu, su se bavila rehabilitacijom ovih terena gajenjem zeljastih biljaka. Ogled je postavljen sa salatom i jagodom uz dodatak različitih đubriva i bonifikatora zemljišta. Za rekultivaciju su korišćeni sledeći proizvodi: Celufloa, (mineralizovana kora bukve), "Ofert" (tehnološki prerađen pileći stajnjak), "Zeoplant" (zeolit + 1% NPK), "Polyfeed" (tečno NPK đubrivo 16:8:24), kao i ugljena prašina. Ispitivan je sadržaj Co, Cr, Pb, Ni, Cd i As u supstratu i biljkama. Rezultati su pokazali visoku akumulaciju Ni, Cr i Co u korenu salate, a Ni i Cr su se translocirali do nazemnih organa jagode i salate, što čini ove biljke nepodesnim za ljudsku ishranu.

Analize su ukazale na visok ukupan sadržaj Ni (Ni = 65,5 mg/kg), koji se nalazi iznad MDK u zemljištu (MDK teških metala u zemljištu: Ni < 50 mg/kg; Cu < 100 mg/kg; Zn < 300 mg/kg; Co < 50 mg/kg; Pb < 100 mg/kg; Cr < 100 mg/kg; As < 25 mg/kg; Kabata Pendias, 2011). Stoga su analize ukazale na njegovu potencijalnu akumulaciju u biljnom materijalu, posebno zbog velike pokretljivosti u biljnim organima (He et al., 2012), koja bi mogla dovesti do njegove translokacije i koncentrovanja u nadzemnoj biljnoj masi i plodovima. Pored Ni, ova ispitivanja su ukazala da se pri gajenju biljaka na ovom supstratu značajno povećava i količina hroma (Cr) u organima biljaka, pri čemu on pokazuje izvesni stepen mobilnosti kroz biljke (Ličina et al., 2007), i pored toga što ranija istraživanja pokazuju da je Cr elemenat čija je mobilnost u biljkama mala, tako da se usvojene količine Cr uglavnom zadržavaju u tkivima korena (Alloway, 1995).

Pored navedenih istraživanja, na ovim površinama su sprovedena brojna druga ispitivanja koja su prvenstveno imala za cilj rekultivaciju zemljišta, odnosno, osposobljavanje ovih površina za biljnu proizvodnju (Đorđević-Miloradović et al., 2008., Đorđević-Miloradović et al., 2009., Đorđević-Miloradović et al., 2009a). U okviru ovih istraživanja nađena su i nova rešenja u tehnologiji rekultivacionih postupaka radi bržeg osposobljavanja deposola za poljoprivrednu namenu. Međutim, problem usvajanja teških metala je ostao i dalje otvoren.

2.3. Istraživanja vezana za mobilnost Ni i Cr u kostolačkim deposolima

Rastvorljivost, usvajanje i akumulacija teških metala u različitim biljkama je pod uticajem više faktora, što prvenstveno zavisi od koncentracije metala u pristupačnim ob-

licima u zemljištu, dinamike njihove rastvorljivosti i biljne vrste koja se gaji (Kabata - Pendias, 2011). Imajući u vidu različitost biljnih vrsta u pogledu usvajanja i translokacije teških metala (Lavado et al., 2001), čak i između sorti jedne vrste (Rayement et al. 2002), treba pronaći biljnu vrstu za rekultivaciju peskovitih deposola kod koje će nakupljanje u nadzemnim organima biti najmanje, a posebno u organima koji se koriste u ishrani životinja ili ljudi. Prema istraživanju (Ličina et al., 2007), koncentracije teških metala u deposolu su bile ispod kritičnih vrednosti za zemljišta i supstrate, jedino je koncentracija Ni bila nešto iznad MDK (65,5 mg/kg). Na osnovu dobijenih rezultata, ovi deposoli ne bi mogli da se svrstaju u visoko kontaminirani otpadni materijal (Tordorf et al., 2000). Kada su primenjene mere rekultivacije (primena tečnih đubriva uz dodatak različitih organskih đubriva i zeolita), značajno je povećana produktivnost deposola tj. biomasa biljaka koje su tu gajene. Biljke nisu pokazivale simptome toksičnosti ni deficijencije pojedinih elemenata. Međutim, transfer iz korena u nadzemne organe je utvrđen za Ni i Cr, tako da su dobijeni proizvodi koji ne zadovoljavaju kriterijume zdravstvene bezbednosti hrane.

Prema podacima iz studija o fitotoksičnosti (Kabata - Pendias, 2011), Ni je vrlo mobilan element u biljci za razliku od drugih (Cr, Pb), a njegov transfer do plodova je rezultat pokretljivosti kroz floem (Cataldo et al., 1978). Isto tako, postoje istraživanja prema kojima Ni ne dolazi do reproduktivnih organa (Gigliotti et al., 1996). Međutim, za razliku od Ni, visoka koncentracija Cr je utvrđena u nadzemnim organima jagode, pa i u plodovima, ali nisu primećeni simptomi toksičnosti. Stoga bi usvajanje organski vezanog Cr III (Srivastava et al., 1998) moglo da bude objašnjenje za neispoljavanje toksičnih simptoma. Shanker et al. (2005) su objavili rezultate o pokretljivosti Cr kroz biljna tkiva, dok je Golovatyj et al. (1999) pokazao da je distribucija Cr kroz biljku stabilnog karaktera i ne zavisi od karakteristika zemljišta i koncentracije, što rezultira minimalnim sadržajem u reproduktivnim organima. Singh et al. (2004) navode da je nakon usvajanja Cr njegova pokretljivost do plodova paradajza bila zanemarljiva, dok su Overisch et al. (2007) evidentirali pokretljivost Ni i Cr u biljkama.

U okviru projekta Ministarstva za nauku i tehnologiju Republike Srbije TR 21007 - "Razvoj novih tehnoloških postupaka rekultivacije peskovitih deposola termoelektrane "Kostolac" radi povećanja njihove produkcione sposobnosti i smanjenja štetnog uticaja na životnu sredinu", u periodu od 2007-2010, obavljena su opsežna istraživanja vezana za razvoj novih tehnoloških postupaka rekultivacije peskovitih deposola termoelektrane "Kostolac". Ogledi su postavljeni u polukontrolisanim, kao i u poljskim uslovima, sa lucerkom, kukuruzom i uljanom repicom sa različitim vrstama đubriva i bonifikatora zemljišta. Korišćena đubriva i bonifikatori zemljišta u ovom ogledu su stajnjak, ugljena prašina, pepeo, NPK (15:15:15) i sporodelujuće NPK (14:14:14) đubrivo. Rezultati ovih ogleda su pokazali da su se teški metali (Ni i Cr) uglavnom nakupljali u korenu, ali da je došlo i do njihove translokacije u nadzemne organe (Ličina and Antić-Mladenović, 2012).

Iz navedenih istraživanja se može zaključiti da se jednogodišnje biljke mogu koristiti za rekultivaciju deponija, ali da akumuliraju teške metale u količinama koje nisu zadovoljavajuće u smislu zdravstvene bezbednosti ovih biljaka u ishranu čoveka ili životinja. Mehanizmi translokacije teških metala kod višegodišnjih biljaka su sasvim drugačiji u odnosu na jednogodišnje (Overesch et al., 2007), tako da višegodišnje biljke potencijalno mogu biti korišćene za rekultivaciju ovih površina. U višegodišnjim biljkama Ni ima specifično ponašanje i nakuplja se u određenim tkivima (Punshon et al., 2005). Mehanizam pokretljivosti Cr kroz biljku ostaje otvoren problem uprkos dokazima o mobilnosti Cr kroz biljna tkiva, gde postoji mogućnost transfera Cr preko organskog kompleksa kroz ksilem (Juneja and Prakash, 2005). S druge strane, Ni je u biljci vrlo pokretan i lako dosepeva u nadzemnu masu biljaka (He et al., 2012), što dodatno opterećuje problem rekultivacije ovih deponija. Istovremeno, teški metali čije je poreklo u zemljištu uslovljeno antropogenim aktivnostima, imaju mnogo veću mobilnost i više se usvajaju od strane biljaka u odnosu na one koji su geohemijskog porekla (Bolan et al., 2003).

2.4. Procena rizika biodostupnosti teških metala u zemljištu

Zagađenje zemljišta teškim metalima definiše se kao prisustvo nekog metala u onim količinama koje bi mogle da imaju štetan uticaj na žive organizme. Conesa et al. (2010) navode da se procena stanja zagađenosti zemljišta teškim metalima donosi na osnovu vrednosti dobijenih određivanjem ukupnih sadržaja teških metala, određivanjem koncentracija metala u zemljišnom rastvoru i određivanjem njihovih pristupačnih količina primenom različitih ekstrakcionih sredstava.

Postojeće granične vrednosti (Tabela 2.1.) za ocenu zagađenosti zemljišta teškim metalima (Ni i Cr) baziraju se na njihovoj ukupnoj koncentraciji u zemljištu. Međutim, korišćenje ukupnog sadržaja teških metala u zemljištu kao kriterijuma za procenu stanja u pogledu zagađenosti podrazumevalo bi da metali iz svih oblika nalaženja imaju podjednak uticaj na životnu sredinu, što je, kako smatraju Tessier et al. (1979), praktično nemoguće. Zbog toga je generalno prihvaćeno da poznavanje vrednosti za ukupni sadržaj teških metala u zemljištu ne mora obavezno da pruži i zadovoljavajuću informaciju o njihovoj potencijalnoj pristupačnosti ili mobilnosti (Fernandez et al., 2004). Biološka toksičnost metala je povezana mnogo više sa njihovom koncentracijom u određenim fizičko-hemijskim formama nego sa njihovim ukupnim sadržajem (Žemberyová et al., 2006). Iz tog razloga je važno odrediti kako su metali raspoređeni u različitim frakcijama (Giacalone et al., 2005). Katjoni metala mogu da budu prisutni u zemljištu u nekoliko različitih fizičko-hemijskih formi (Uree and Davidson, 2008; Arenas - Lago et al., 2013; Hower et al., 2013; Cerqueira et al., 2011, 2012), tako da je frakcionisanje teških metala u zemljišta neophodno za predviđanje dugoročnog rizika od zagađenja teškim metalima (Basta et al., 2005).

Tabela 2.1. Maksimalne dozvoljene koncentracije (MAC) i aktivacione koncentracije (TAV) za teške metale u poljoprivrednim zemljištima (mg/kg)

Metal	MDK ^a	TAV ^b
	mg/kg	mg/kg
As	15-20	10-65
Be	10	10-300
Cd	1-5	2-20
Co	20-50	30-100
Cr	50-200	50-450
Cu	60-150	60-500
Hg	0,5-5	1,5-10
Mo	4-10	5-20
Ni	20-60	75-150
Pb	20-300	50-300
Sb	10	10-20
V	150	100-340
Zn	100-300	200-1500

^a vrednosti koje se najčešće koriste u literaturi (Kabata-Pendias and Sadurski, 2004)

^b vrednosti predložene u evropskim zemljama (Kabata-Pendias, 2011)

Metali koji potiču iz antropogenih izvora su mobilniji u odnosu na one iz pedogenetskih i litogenetskih izvora (Karczewska et al., 1994). Toksičnost nekog elementa i njegovo ponašanje u zemljištu zavise pre svega od njegove hemijske forme i od koncentracije (Kot and Namiesnik, 2000).

Prema istraživanju Karczewska et al. (1994), jedan od efikasnijih načina procene da li je zemljište zagađeno teškim metalima antropogenim putem ili se oni uglavnom javljaju iz geohemijskih izvora, je analiza rezultata o relativnoj zastupljenosti teških metala u raznim hemijskim frakcijama zemljišta, koji se dobijaju njihovom postupnom ekstrakcijom, uz korišćenje većeg broja ekstrakcionih sredstava rastuće jačine. Drugi istraživači takođe ističu značaj ovakvih ekstrakcija (Žemberyová et al., 2006; Lu et al., 2012) i smatraju da se na ovaj način eliminišu nedostaci primene samo jednog ekstrakcionog sredstva (pojedinačne ekstrakcije), bez obzira da li se njime određuju ukupni ili pristupačni sadržaji metala u zemljištu, posebno ako ne postoji odgovarajuće “kontrolno” zemljište ili ne postoje podaci o ukupnoj koncentraciji metala u nezagađenom zemljištu.

Zhang et al. (2002) su zaključili da na poreklo teških metala u zemljištu mogu da ukažu i međusobni koeficijenti korelacije između njihovih ukupnih sadržaja. Kod zemljišta u kojima se metali javljaju iz zajedničkih geohemijskih izvora, njihovi međusobni korelacioni koeficijenti su visoki i imaju visoku statističku značajnost. Sa druge strane, pojavljivanje metala iz kombinovanih izvora – antropogenih i geohemijskih, nije međusobno uslovljeno, pa u tom slučaju izostaje statistička značajnost kod njihovih korelacionih koeficijenata.

Biodostupnost teških metala se takođe može pratiti njihovim usvajanjem od strane biljaka. Kada su teški metali pristupačni u zemljištu i biljka ih usvaja, njihova koncentracija je uglavnom najveća u korenovom sistemu, a manje idu u nadzemne delove (Sinha, 1999; Bose and Bhattacharyya, 2008; Lakhdar et al., 2010). Najviše se u korenu zadržavaju Ni, Cr i Hg (Carbonell et al., 2011). Prema ovom istraživanju, koren ima ulogu barijere i ne dozvoljava translokaciju Ni u nadzemne organe. Međutim, usvajanje metala od strane biljaka zavisi od nekoliko faktora, gde Yusuf et al. (2011) navode povećano usvajanje Ni u prisustvu Ni⁺ u kiseloj sredini, dok se sa porastom pH vrednosti smanjuje i usvajanje Ni usled formiranja slabo rastvorljivih kompleksa u zemljištu. Stoga je usvajanje metala mnogo pouzdaniji parameter u istraživanjima vezanim za rizik kontaminacije biljaka teškim metalima nego koncentracija tih metala u zemljištu (Singh and Agrawal, 2007).

2.4.1. Frakcionisanje teških metala

Frakcionisanje je termin koji se odnosi na određivanje apsolutnih i relativnih sadržaja teških metala u raznim frakcijama zemljišta. U zavisnosti od prirode frakcija, frakcionisanje se može podeliti na hemijsko i fizičko. Hemijsko frakcionisanje predstavlja određivanje sadržaja teških metala raznim hemijskim frakcijama zemljišta. Ovakav analitički postupak u literaturi se opisuje pod nazivima hemijska frakciona ekstrakcija, sekvencijalna hemijska analiza ili hemijska specijacija. Fizičko frakcionisanje predstavlja određivanje sadržaja teških metala u raznim fizičkim frakcijama zemljišta, koje mogu da budu predstavljene česticama različite gustine čvrste faze zemljišta, kao i česticama različite veličine radijusa (Acosta et al., 2011). U fizičkim frakcijama se mogu odrediti pristupačni i ukupni sadržaji teških metala (Bikkas et al., 2001). Frakcionisanje može da bude i kombinovano, odnosno da se zasniva na kombinaciji određivanja sadržaja metala u svim ili pojedinim i hemijskim i fizičkim frakcijama zemljišta. Ovakav pristup u pručavanju sadržaja teških metala u zemljištu omogućava da se razumeju i objasne osnovni procesi koji se neprekidno odvijaju i dovode do promena oblika u kojima se metali u zemljištu nalaze, a samim tim omogućava i sagledavanje stepena njihove pristupačnosti za biljke. Na osnovu tih saznanja, moguće je uticati na procese u zemljištu u smislu stvaranja uslova pri kojima se teški metali najvećim delom nalaze u manje aktivnim formama (Antić-Mladenović, 2004).

Analitički metod hemijske frakcione ekstrakcije teških metala iz zemljišta je najčešće primenjivan, jer omogućava istovremeno određivanje ukupnih, potencijalno pristupačnih i pristupačnih sadržaja teških metala u zemljištu, što se ne može postići primenom pojedinačnih ekstrakcionih sredstava. Zbog toga ovaj metod ima višestruku upotrebu, pri određivanju porekla teških metala u zemljištu (Fernandez et al., 2004; Akkajit and Tongcumpou, 2010; Kaasalainen and Yil - Halla, 2003) i određivanju geohemijskih asocijacija metala u zagađenim i nezagađenim zemljištima i sedimentima (Sahuquillo et al., 2003;

Raurent et al., 2000) sa osnovnim ciljem što obuhvatnijeg sagledavanje pristupačnosti teških metala za biljke.

Princip hemijske frakcione ekstrakcije (sekvencijalne hemijske analize ili hemijske specijacije) teških metala iz zemljišta bazira se na procesu postupnog hemijskog rastvaranja raznih komponenti čvrste faze zemljišta. Pri tome se polazi od saznanja da metali sa čvrstom fazom zemljišta mogu da formiraju veze različite jačine i da te veze mogu biti postupno raskinute, delovanjem reagenasa rastuće jačine (Perez et al., 2008).

Koncentracije vodno-rastvorljivih i razmenljivo adsorbovanih metala u zemljištu određene su procesima adsorpcije i desorpcije, shodno zakonu o delovanju masa. Količine teških metala vezanih u organskoj materiji i okludovanih na oksidima Mn i Fe nalaze se pod uticajem promena redoks-potencijala zemljišta. U redukcionim uslovima protiče proces redukcije Fe i Mn oksida, a kao posledica toga dolazi do oslobađanja okludovanih metala i do njihove redistribucije između drugih komponenti čvrste faze zemljišta (Han and Bannin, 2000). U oksidacionim uslovima, oksidi Mn i Fe su termodinamički stabilniji, ali su ti uslovi povoljniji za odvijanje procesa mineralizacije organske materije, čime se oslobađaju rastvorljivi oblici teških metala. Rastvorljivost većine teških metala koji se nalaze u raznim jedinjenjima (karbonati, fosfati, sulfati) je u obrnutoj zavisnosti od pH vrednosti zemljišta. Faktori koji utiču na distribuciju metala u pojedinim hemijskim frakcijama u zemljištu su pH, redoks potencijal i organska materija zemljišta (Kashem and Singh, 2001).

Frakcione studije pokazuju da se najviše metala vezuje za organsku materiju, Fe i Al okside, i silikatne minerale gline. Metali vezani za minerale gline, pod normalnim okolnostima u zemljištu, ne bi trebalo da pređu u pristupačne oblike (Zimmerman and Weindorf, 2010).

Sekvencijalna ekstrakcija daje informacije o poreklu, trenutnoj formi, kao i mobilizaciji i transportu teških metala. Ova metoda predviđa kako će se ponašati teški metali ukoliko dođe do promene uslova sredine (pH, redoks uslovi) usled procesa geneze ili antropogenog uticaja, tako da se dobija dugoročna prognoza rizika (Dang et al., 2002). Sekvencijalna ekstrakcija se takođe primenjuje kod remedijacije kontaminiranih zemljišta, da bi se utvrdila potreba za remedijacijom, kao i da bi se proverio učinak imobilizacije nakon primenjenih mera remedijacije.

Mnogobrojne metode sekvencijalne ekstrakcije su predložene i modifikovane za različita zemljišta, jer ni jedna šema nije univerzalna za sve slučajeve i sva zemljišta (Wenzel et al., 2001). Metoda po Tessier-u (Tessier et al., 1979), prvo korišćena za sedimente, a kasnije modifikovana za zemljišta (Clevanger, 1990; Chlopecka, 1993) je najčešće uoptrebljavana šema sekvencijalne ekstrakcije.

Tessier et al. (1979) su pošli od pretpostavke da se teški metali u sedimentima i zemljištu nalaze u sledećim hemijskim frakcijama:

1. Razmenljivo adsorbovani metali. Sadržaj teških metala u ovoj frakciji može biti određen nekom od metoda kvantitativne hemijske analize nakon ekstrakcije sa 1 M MgCl_2 ;
2. Metali vezani za karbonate i specifično adsorbovani – ekstrakcija sa 1 M NaOAc , pH 5,0;
3. Metali vezani za okside mangana i gvožđa – ekstrakcija sa 0,04 M $\text{NH}_2\text{-OH-HCl}$ u 25% HOAc , pH 3,0;
4. Metali vezani za organsku materiju – ekstrakcija sa 0,02 M HNO_3 i 30% H_2O_2
5. Metali vezani u silikatima. Sadržaj metala u ovoj frakciji se određuje nakon razaranja u smeši kiselina HF i HClO_4 .

Česta je i upotreba skraćene ekstrakcione procedure BCR, koja se, osim iz zemljišta, primenjuje i za frakcionaciju teških metala iz sedimenata i otpadnih muljeva. Ova metoda je predložena od strane European Community Bureau of Reference. Prema ovoj šemi, metali se mogu naći u sledećim operativnim frakcijama:

1. Razmenljivo adsorbovani i vezani za karbonate – ekstrakcija sa 0,11 M HOAc ,
2. Vezani za okside Mn i Fe – ekstrakcija sa 0,1 M hidroksilamin hidrohloridom,
3. Vezani u organskim jedinjenjima – razaranje sa vodonik peroksidom i ekstrakcija oslobođenih metala sa 1 M HN_4OAc
4. Metali vezani u kristalnim rešetkama primarnih i sekundarnih minerala – razaranje carskom vodom i rastvaranje ostatka nakon uparavanja u 2 M HNO_3 (Ure et al., 1993).

Zeien i Brümmer (1989) su razvili metodu koja je takođe bazirana na Tessier-ovoj proceduri, ali je prilagođena za frakcionisanje metala iz dobro aerisanih zemljišta sa manje od 5% karbonata i niskim sadržajem organske materije. Ova metoda je kasnije testirana na antropogenim, kontaminiranim zemljištima koja su nastala kao posledica iskopavanja rude (Karczewska et al., 1994).

Ova ekstrakciona procedura se sastoji iz sledećih koraka:

1. Vodno-rastvorljivi i izmenljivo adsorbovani metali – ekstrakcija sa 1 M NH_4NO_3 ;
2. Lako-mobilni metali – ekstrakcija sa 1 M NH_4OAc ;
3. Metali vezani za Mn okside – ekstrakcija sa 0,1 M $\text{NH}_2\text{OH-HCl}$ + 1 M NH_4OAc ;
4. Metali vezani za organsku frakciju - ekstrakcija sa 0,025 M NH_4EDTA , a za ispiranje viška ekstrakcionog sredstva, korišćen je 1 M NH_4OAc ;
5. Metali vezani za amorfnе Fe okside – ekstrahuju se sa 0,2 M NH_4 -oksalatom, a za ispiranje viška ekstrakcionog sredstva korišćen je 0,2 M NH_4 -oksalat. Ekstrakcija se vrši u mraku;

6. Metali vezani za kristalne Fe okside – ekstrakcija sa 0,1 M askorbinske kiseline + 0,2 M NH_4 -oksalata horizontalnim mućkanjem u vodenom kupatilu, za ispiranje viška ekstrakcionog sredstva je korišćen 0,2 M NH_4 -oksalat;
7. Rezidualna frakcija - razaranje sa konc. HNO_3 i H_2O_2 .

Iako se ove ekstrakcije međusobno razlikuju, zajedničko je to što se postepeno izdvajaju metali iz labilnijih frakcija, sve do rezidualne frakcije. Prvo se izdvajaju lakoprstupačni metali, zatim metali vezani za organsku materiju i Fe i Mn okside, i na kraju ostaju strukturno vezani metali za kristalne rešetke minerala.

2.5. Izbor kulture za gajenje na deposolima

Zbog složene interakcije "biljka-supstrat", kao i različitog intenziteta prodiranja korenovog sistema različitih biljnih vrsta koje se razvijaju na deposolima, a u kojima su prisutni i teški metali koji se nagomilavaju prvenstveno u korenu, potrebno je izabrati kulture koje iznose manje količine ovih elemenata, a sa druge strane doprinose poboljšanju fizičko-hemijskih osobina deposola i povećavaju njihovu upotrebnu vrednost.

Usvajanje teških metala je specifično za biljnu vrstu i biljne organe (Kabata-Pendias and Pendias, 2001). Neke zeljaste biljke su se pokazale kao nepodesne za gajenje na deposolima (Ličina et al., 2004), kao što je to slučaj sa jagodom i salatam, usled pojačanog usvajanja Ni i Cr i njihove translokacije do jestivih delova biljaka, dok je ogled sa lucerkom, kukuruzom i uljanom repicom pri drugačijim tretmanima primene đubriva i uz primenu bonifikatora zemljišta ukazao takođe da se teški metali (Ni i Cr) nakupljaju uglavnom u korenu, ali i da se translociraju do nadzemnih organa.

Mehanizmi translokacije teških metala kod višegodišnjih biljaka su drugačiji u odnosu na jednogodišnje (Overesch et al., 2007), što ukazuje da višegodišnje biljake potencijalno mogu biti korišćene za rekultivaciju deposola. Kod višegodišnjih biljaka, Ni, kao pokretljiv element, ima specifično ponašanje i nakuplja se uglavnom u drvenastim sprovodnim tkivima, vidljivim na preseku stabla kao godovi (Punshon et al., 2005). Ovde se može reći i da vinova loza, kao višegodišnja biljka, zalužuje posebnu pažnju, pošto ima specifičan mehanizam usvajanja neophodnih makro i mikroelemenata, a u isto vreme nije pokazala sklonost ka usvajanju toksičnih koncentracija teških metala (Kabata Pendias and Pendias, 2001; Li et al., 2007). Utvrđeno je da je akumulacija Cu u vinovoj lozi u regionu Šampanj manja u odnosu na akumulaciju tog elementa drugim biljnim vrstama gajenim na istom tipu kontaminacije zemljišta (Burn et al., 2001). I akumulacija Pb i Zn je takođe bila manja kod vinove loze u odnosu na druge gajene biljke na jako kontaminiranim zemljištima (Lee et al., 2001; Chopin and Alloway, 2007). Ova kultura pokazuje takođe veoma malu translokaciju teških metala iz korena u nadzemne organe, pri čemu njihova nešto veća količina doseže do listova, a najmanja translokacija je ka bobicama (Chopin et al.,

2008). Istraživanja Kment et al. (2005) ukazuju na translokacija Ni ka listovima, dok je translokacija ka bobicama znatno manja (Mackenzie and Christy, 2005).

Mnogi autori navode da je koncentracija elementa u korenu biljke najbolji indikator biodostupnosti tog elementa (Brun et al., 2001; Kabata-Pendias and Pendias, 2001; Chaignon et al., 2003; Feng et al., 2005). Kod vinove loze se može govoriti i o specifičnoj distribuciji i nakupljanju usvojenih hraniva prvenstveno u skladišnim organima (koren, stablo, lastari) (Ličina et al., 2010; Chopin et al., 2008), čime se još više umanjuje rizik od kontaminacije prinosa (grožđa) teškim metalima. Ovo je potvrđeno i nekim ranijim istraživanjima sa vinovom lozom, koja je gajena na serpentinskim zemljištima. Nivo ukupnog Ni u tim zemljištima se kretao oko 1000 mg/kg, a u suvoj materiji korena je dostigao maksimalno 50 mg/kg, sa neznatnim transferom u nadzemne organe (Antić-Mladenović, 2004). Značajno je, takođe, napomenuti da prinos vinove loze (grožđe) podleže daljoj preradi (vinifikaciji), kojom se dodatno umanjuje verovatnoća prisustva teških metala u krajnjem proizvodu-vinu.

Vinova loza gajena na serpentinskim zemljištima, koja imaju visok sadržaj Ni i Cr geohemijskog porekla, najviše je akumulirala ove metale u korenu, zatim listu, lastarima i najmanje u grozdu (Ličina et al., 2010). Zapravo, ovde je primećeno da je transfer Ni i Cr od korena do grozda vrlo mali, iako je u korenu prisutna visoka koncentracija ovih elemenata. Moguć mehanizam transfera teških metala iz korena u nadzemne organe višegodišnjih biljaka opisuju Punshon et al. (2005), koji smanjenu mobilnost teških metala kod višegodišnjih biljaka povezuju sa njihovim taloženjem u godovima stabla. Unterbrunner et al. (2007) su pokazali da je drvenasti deo višegodišnjih biljaka najveći rezervoar teških metala. Na opasnost od povećanog nakupljanja nikla u svim organima vinove loze gajene na zemljištu kontaminiranom niklom u blizini TE Obrenovac, ukazuju i neki raniji rezultati istraživanja (Todić et al., 2006), gde se nikl najviše nakupljao u listovima.

Pored nabrojanih faktora, vinova loza ima još jednu prednost gajenja na ovim terenima u odnosu na druge biljke, a to je da krajnji proizvod - grožđe proizvedeno na ovim površinama, koje čak i da sadrži određenu količinu teških metala, može da bude prerađeno u vino, a tom prilikom bi metali bili istaloženi proteinima u procesu vinifikacije (Horton, 2012).

2.6. Tehnike remedijacije

Postoje različite tehnologije remedijacije zemljišta kontaminiranih teškim metalima. Za razliku od organskih zagadivača, teški metali ne podležu mikrobiološkoj ni hemijskoj transformaciji. Proces remedijacije podrazumeva poboljšanje kvaliteta zemljišta smanjenjem dostupnosti teških metala (Knox et al., 2000; Basta et al., 2001).

Primenjuju se fizičke, hemijske i biološke tehnike remedijacije.

2.6.1. Fizičke tehnike remedijacije

U fizičke metode spada odnošenje kontaminiranog sloja zemljišta ili prekrivanje kontaminiranog zemljišta slojem nezagađenog zemljišta. Ove tehnike zahtevaju dosta rada i skupe su, tako da se primenjuju na manjim i veoma kontaminiranim površinama (Zhou et al., 2004). Pored toga, javlja se i dodatni problem odlaganja ovog sloja kontaminiranog zemljišta (Sparks, 2003). U fizičke metode remedijacije spada još termalna desorpcija lako isparljivih zagađivača (Hg, As) (Li and Zhang, 2010).

2.6.2. Hemijske tehnike remedijacije

Imobilizacija teških metala podrazumeva dodavanje različitih supstanci koje će da smanje ispiranje i biodostupnost teških metala procesima adsorpcije, formiranja kompleksa s organskim ligandima, precipitacije i jonske izmene. Pod hemijskom imobilizacijom se podrazumeva upotreba određenih materija koje imaju sposobnost da imobilizuju teške metale u zemljištu formiranjem slabo rastvorljivih kompleksa (McBride and Martinez, 2000; Basta and McGrowen, 2004). Hemijska imobilizacija teških metala podrazumeva upotrebu alkalnih i fosfatnih materijala (Hooda and Alloway, 1996; Derome, 2000). Alkalni materijali redukuju rastvorljivost teških metala povećanjem pH vrednosti zemljišta, a samim tim se povećavaju sorptivna svojstva zemljišta (Filius et al, 1998). Od alkalnih materijala, najviše je u upotrebi krečnjak (Geeblen et al., 2003). Mnogobrojne studije su pokazale efikasnost fosfata u imobilizaciji teških metala (Melamed et al., 2003). Organske materije kao što su otpadni mulj, kompost, stajnjak i treset (Brown et al, 1996; Basta and Sloan, 1999; Li et al, 2004) su pokazale efikasnost u imobilizaciji teških metala. Organski materijali puferizuju reakciju zemljišta i redukuju usvajanje teških metala. Reaktivne grupe organskih materija kao što su hidroksilna, fenolhidroksilna i karboksilna su efikasne u adsorpciji i kompleksiranju teških metala u zemljištu (Alloway, 1995; McBride et al, 1997; Lee et al, 2004). Za imobilizaciju teških metala mogu da se koriste takođe zeoliti (Shi et al., 2009), minerali gline (Zhang et al., 2011) i crveni mulj (Gray et al., 2006). Postoji više mehanizama prema kojima se vrši imobilizacija teških metala. Oni uključuju povećanu adsorpciju metala (Adriano, 2001), precipitaciju metala u obliku fosfata, hidroksida ili karbonata (Basta et al., 2001), kao i formiranje nerastvorljivih organo-metalnih kompleksa (Janoš et al., 2010, Houben et al., 2011).

Pored imobilizacije, hemijske metode remedijacije podrazumevaju i hemijsko ispiranje, elektrokinetičke reakcije i metodu vitrifikacije (Yao et al., 2012).

Ispiranje zagađivača iz zemljišta podrazumeva korišćenje vode ili nekih tečnih i gasovitih supstanci, koje odnose zagađivače u dublje slojeve (Tampouris et al., 2001; Ou - Yang et al., 2010).

Elektrokinetička remedijacija je tehnologija remedijacije koja koristi DC električno

polje da proizvede gradijent napona koji omogućava izdvajanje zagađivača iz zemljišta elektromigracijom, elektroosmozom ili elektroforezom (Acar and Alshwabkeh, 1993; Probstein and Hicks, 1993; Cang et al., 2013). Teški metali se uglavnom izdvajaju metodom elektromigracije, a organski zagađivači, elektroosmozom. Prednost metode elektrokinetičke reakcije (Luo et al., 2004) je što se primenjuje i na slabo propusnim zemljištima (glinovitim), nije skupa (Virkytyte et al., 2002) i ne utiče negativno na životnu sredinu (Page and Page, 2002).

U primeni je i tehnologija vitrifikacije, gde se koristi visoka temperature (1400° do 2000° C) za zagrevanje zemljišta, a nakon hlađenja nastaju staklasti stenoviti oblici u kojima ostaju zarobljeni teški metali. Ovo je dosta skupa tehnika sa dosta limitirajućih faktora u primeni (Yao et al., 2012).

Međutim, u najširoj primeni je metoda hemijske fiksacije dodavanjem različitih jedinjenja. Ovi dodaci menjaju fizičko-hemijska svojstva zemljišta, kao što su pH, sadržaj organske materije, kapacitet adsorpcije katjona i dr., a samim tim i rastvorljivost i pokretljivost teških metala (Singh and Agrawal, 2010).

Proces sorpcije je uslovnjen sa više faktora kao što su: pH, redoks potencijal, tip zemljišta, CEC i dr. (Kumpiene et al., 2007).

2.6.2.1. Korišćenje đubriva u cilju remedijacije

Aplikacija organskih i neorganskih đubriva se takođe koristi kao mera remedijacije (Knox et al., 2000; Vasha et al., 2002). Brown et al. (2003) su primetili značajno smanjenje pristupačnosti teških metala dodatkom organskih đubriva kao što su kompost, stajnjak i saturacioni mulj. Ovo smanjenje je nastalo usled prisustva visoke koncentracije organske materije, P i Fe. Mineralna đubriva takođe redukuju pristupačne teške metale usled procesa vezivanja teških metala za anjone đubriva (Puschenreiter et al., 2005). Dodavanje hranljivih elemenata N i P u formi đubriva može da ima efekat na remedijaciju teških metala preko uspostavljanja normalnog metabolizma biljke i promene oksidacionog stanja metala, tako da on pređe u manje pristupačne oblike, nedostupne za biljku (Sun et al., 2007).

U istraživanju Singh et al. (2010) za imobilizaciju teških metala su korišćena organska i mineralna (NPK) đubriva. Primenom NPK koncentracija lakopristupačnog fosfora se povećala u zemljištu, međutim to nije uticalo na smanjenje pristupačnosti teških metala. Naprotiv, u tretmanima sa NPK, mobilnost teških metala je povećana i pored prisustva fosfata. Zemljište na kome je aplicirano NPK đubrivo je pokazalo najnižu pH vrednost, u odnosu na tretmane s organskim đubrivima i kontrolne tretmane. Uzrok tome bi moglo da bude prisustvo NH_4^+ jona u NPK đubrivu koji u zemljištu podleže procesu nitrifikacije i tom prilikom izaziva zakišeljavanja zemljišta (Tarkalson et al., 2006). Najznačajniji faktor pristupačnosti teških metala u zemljištu je pH vrednost (Smith, 2009), tako da je pri

primeni NPK đubriva, pH vrednost imala dominantni uticaj na mobilnost metala, a prisustvo fosfata nije moglo da utiče na smanjenje njihove pristupačnosti u uslovima zakišeljavanja zemljišta (Singh et al., 2010).

Mineralna đubriva se pre svega primenjuju zbog povećanja prinosa. Međutim, mineralna đubriva utiču i na fizičke osobine zemljišta povećanjem nadzemne i biomase korena usled snabdevanja biljke velikom količinom mineralnih hraniva (Lopez - perez et al., 1990). Povećanje biomase utiče na povećanje organske materije zemljišta (Haynes and Niadu, 1998; Sarker et al., 2003; Bostick et al., 2007). Prema istraživanjima Rasool et al. (2008), upotrebom $N_{100}P_{50}K_{50}$ đubriva, organski C je porastao za 21%, dok je upotrebom stajnjaka povećan za 16%. Ovo povećanje može da se objasni povećanjem biomase korena koja se akumulira godinama (Sharma et al., 2002), što sve može da doprinese imobilizaciji prisutnih teških metala.

2.6.2.2. Primena zeolita u cilju remedijacije

Zeoliti su rasprostranjeni minerali u prirodi. Imaju široku primenu u poljoprivredi i zaštiti životne sredine. Njihova primena povećava prinos i poboljšava iskorišćenje hraniva (Ramesh and Reddy, 2011). Najvažnija svojstva zeolita su visoka sposobnost adsorpcije (površina je oko 1150,5 m²/g), odnosno, visok kapacitet za razmenu katjona (CEC je oko 10 puta veći nego u zemljištu), zatim sposobnost zadržavanja velike količine vode zahvaljujući svojoj kristalnoj strukturi (Xiubin and Zhanbin, 2001). Neka istraživanja (Shi et al, 2009) su pokazala mogućnost korišćenja zeolita u remedijaciji zemljišta kontaminiranih teškim metalima. Zeolit se smatra pogodnim materijalom za remedijaciju zato što podiže pH vrednost i ne zagađuje dodatno životnu okolinu (Kumpiene et al., 2008).

Remedijacija prirodnim zeolitom je dugo u primeni, ali u literaturi postoji neslaganje oko teorije remedijacije ovim materijalom (Castaldi et al., 2005; Basaldella et al., 2007). Zeolit pre svega povećava alkalnost kiselih kontaminiranih zemljišta (Chen et al., 2000). Pored toga, zeoliti utiču na povećanje kapaciteta za adsorpciju katjona (Nissen et al., 2000; Castaldi et al., 2005). Po svojoj prirodi zeoliti su, inače, kristalni alumo-silikati koji u sebi sadrže elemente I i II periode koji balansiraju elektrostatičko naelektrisanje. Njihova struktura je izgrađena od tetraedara aluminijuma i silicijuma, $[SiO_4]^{-4}$ i $[AlO_4]^{-5}$, koji grade kristalni ram, a koji su na uglovima međusobno povezani kiseonikom. Pore i praznine u strukturi ovih minerala su njihova glavna karakteristika (Ramesh and Reddy, 2011). Površina ovih pora dostiže i nekoliko stotina kvadratnih metara po gramu zeolita, što ih čini veoma pogodnim za adsorpciju jona. Supstitucija Si(IV) ili Al(III) u tetraedrima uzrokuje nastanak negativnog naelektrisanja, što je razlog adsorpcije katjona (do 5 meq/g) kada je slobodan pristup katjonima (Mohamed et al., 2001). Zeoliti takođe utiču na povećanje vodnog kapaciteta zemljišta, tako što zadržavaju vodu u strukturnim kanalima (Xiubin and Zhanbin, 2001).

U istraživanjima, zeolit je korišćen da smanji ispiranje iz zemljišta sledećih teških metala: Zn, Ni, Pb, Cu, Sb, Co, Tl i Cd (Querol et al., 2006; Mahabadi et al., 2007; Oste et al., 2002), pri čemu su joni metala preko zemljišnog rastvora prešli sa čestica zemljišta na čestice zeolita, tako da je njihovo ispiranje znatno smanjeno. Slični rezultate takođe su dobili i Sunarso et al. (2009) i Peng et al. (2009), koji pokazuju da zeoliti značajno smanjuju ispiranje i Cd, Co, Cu, Ni i Zn. Sintetički zeoliti su se pokazali podjednako efikasni kao i prirodni (Oste et al., 2002).

Pošto postoji značajna razlika u osobinama zemljišta u rizosferi i van nje (Lin et al., 2004; Liao et al., 2006), i dodavanje zeolita u rizosferu i van nje ima različite efekte. Dodatkom zeolita u zonu rizosfere značajno više je smanjen pristupačni Pb za razliku od nerizosferne zone (Shi et al., 2009). Istovremeno, zeoliti pokazuju visoku jonsku selektivnost za teške metale (Derkowski et al., 2006), a afinitet opada sa opadanjem atomske mase jona, $Cd^{2+} > Cu^{2+} \approx Zn^{2+} > Co^{2+}$. Takođe, prema istraživanjima, zeoliti mogu da posluže za imobilizaciju metala kao što su Pb, Zn i Cd (Chlopecka and Adriano, 1997; Seaman et al., 2001).

2.6.2.3. Korišćenje fosfata u cilju remedijacije

Teški metali se u zemljištu zadržavaju jednim od sledećih mehanizama: adsorpcijom, precipitacijom ili stvaranjem kompleksnih jedinjenja. Sorpcija se definiše kao akumulacija materija na granici između vodenog rastvora i čvrstog adsorbenta (Sposito, 1984). Ovaj proces uključuje jonsku izmenu, formiranje površinskih kompleksa, precipitaciju i difuziju u čvrstu fazu. U nekim situacijama adsorpcija može da bude prekursor precipitacije i teško je da se napravi granica između adsorpcije i precipitacije (Corey, 1981).

Adsorpcija. Naelektrisane čestice (joni) se vezuju za suprotno naelektrisanje na površini zemljišnih čestica pomoću elektrostatičkih sila ili specifičnim vezama (Barrow, 1985). Vezivanje pomoću elektrostatičkih sila se naziva nespecifična adsorpcija (Bolan et al., 1999), dok specifična adsorpcija podrazumeva stvaranje hemijskih jedinjenja (Sposito, 1984). Kapacitet nespecifične adsorpcije je zapravo kapacitet za adsorpciju katjona (CEC). Karakteristike zemljišta kao i zemljišnog rastvora određuju dinamiku ravnoteže metala između rastvora i čvrste faze. Koncentracija metala u zemljišnom rastvoru je uslovljena pH vrednošću (Adriano, 2001) i prirodom organskih i neorganskih liganada (Bolan et al., 1999).

Stvaranje kompleksa. Metali mogu da grade kompleksna jedinjenja sa organskim i neorganskim anjonima. Od neorganskih, najčešće prave komplekse sa Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} . Afinitet metala za stvaranje organskih kompleksa opada prema sledećem redosledu:

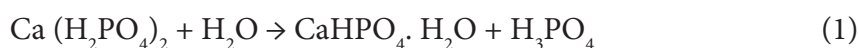


Precipitacija. Ovo je dominantni proces imobilizacije teških metala u zemljištima visoke pH vrednosti i u prisustvu jona SO_4^{2-} , HCO_3^{2-} , OH^- i $H_2PO_4^-$, posebno kada je kon-

centracija teških metala visoka (Adriano, 2001). Cr može kao anjon da gradi precipitate sa Ca^{2+} (Avudainayagam et al. 2001). Precipitacija je primarni mehanizam imobilizacije fosfatima.

Reakcije fosfata u zemljištu. Reakcije mobilizacije/imobilizacije metala fosfatima u zemljištu zavise od fosfatnog jedinjenja koje se koristi. Fosfati koji se koriste kao đubriva se dele na vodno-rastvorljive i vodno-nerastvorljive (Bolan et al., 2003). U vodno-rastvorljive se ubraja superfosfat, MAP, DAP, dok se fosfatne stene ubrajaju u vodno - nerastvorljive.

Vodno-rastvorljivi fosfati. Kada se superfosfat doda zemljištu, monokalcijum fosfat (MCP) prelazi u slabije rastvorni dikalcijum fosfat (DCP) i oslobađa se fosforna kiselina u blizini granule đubriva (jednačina 1). Fosforna kiselina zatim disosuje na HPO_4^- i proton, H^+ . Proton dosta snižava pH vrednost oko granule đubriva ($\text{pH} < 2$). Kada se amonijum-fosfat doda zemljištu, on disosuje na amonijum jon i dihidrogen-fosfat (NH_4^+ i H_2PO_4^-). Reakcijom oksidacije NH_4^+ u NO_3^- , nastaje proton (jednačina 2).



2.6.2.3.1. Mehanizmi mobilizacije/imobilizacije teških metala fosfatima

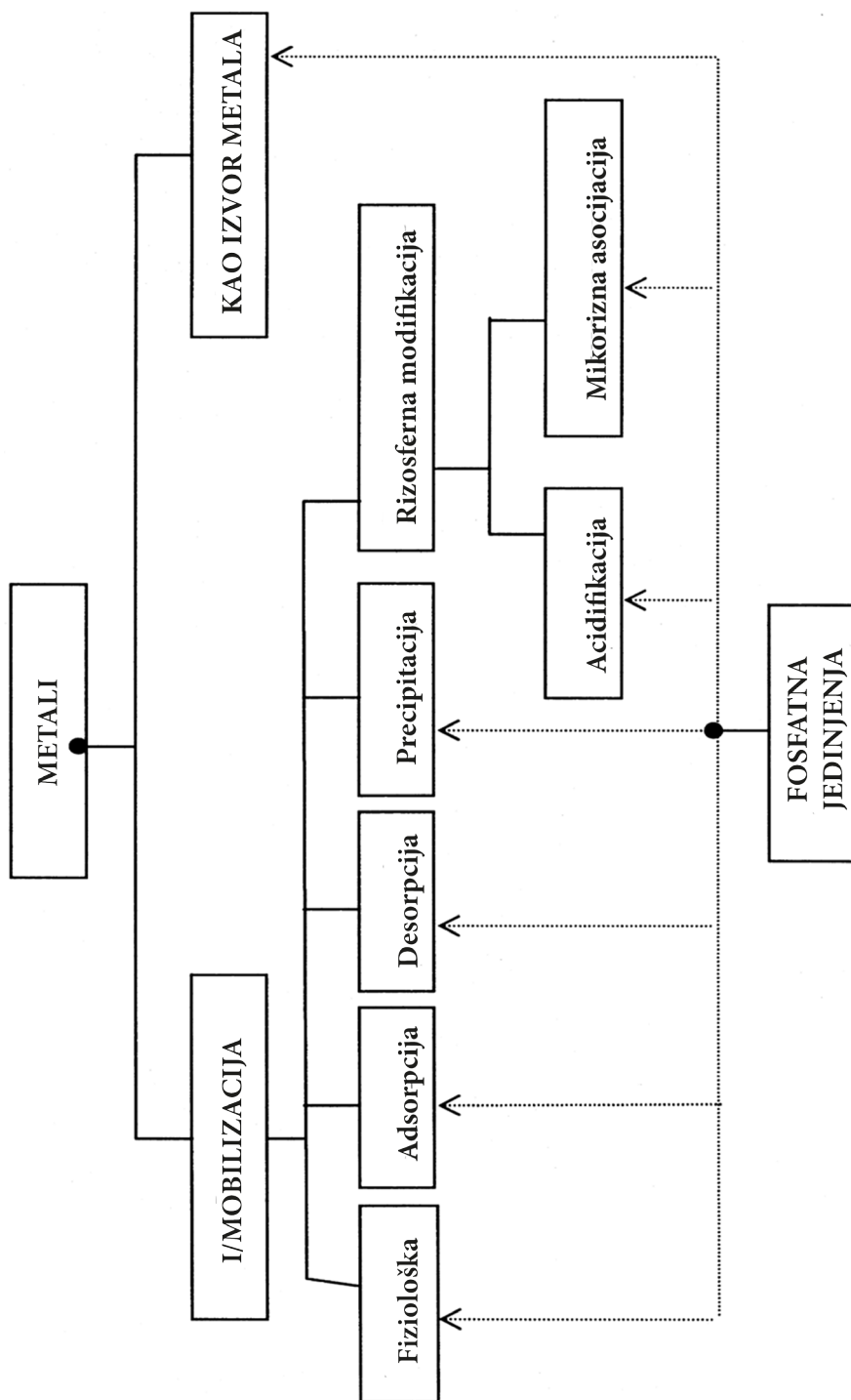
Fosfati vrše mobilizaciju/imobilizaciju metala u zemljištu različitim procesima (Grafik 2.1). Fosforna đubriva mogu da budu i izvor teških metala (Nziguheba and Smolders, 2008), a veće koncentracije teških metala sadrže sirovi, nego vodno-rastvorljivi fosfati. Prilikom aplikacije velikih količina fosfatnih đubriva usled nedostatka ovog makroelementa, povećava se i njegovo usvajanje od strane biljaka, pri čemu je takođe primećena i povećana mobilizacija kao i usvajanje metala (Hopper and Parker, 1999).

U zavisnosti od prirode primenjenog fosfatnog đubriva, ona mogu na više načina da smanjuju pristupačnost metala. Pre svega, mogu da izazovu direktnu adsorpciju metala na svojoj površini povećanjem ukupnog negativnog naelektrisanja (povećanjem CEC-a), zatim da smanjuju adsorpciju metala formiranjem kompleksnih jedinjenja, ali i da indukuju desorpciju oksianjona (hromata i arsenata) kompeticijom (Bolan et al., 2003).

Adsorpcija metala na površini apatita je pokazana u više studija. Seaman et al. (2001) su pokazali da dodavanje apatita smanjuje koncentraciju lakopristupačnog Ni. Ova adsorpcija metala na površini apatita se dešava zamenom metala sa Ca^{2+} (Gomez del Rio et al., 2004).

Fosfati mogu da indukuju adsorpciju metala povećanjem kapaciteta za adsorpciju kationa. Tako su gubici K^+ ispiranjem smanjeni dodatkom P đubriva (Wann and Uehera, 1978). Bolan et al. (2003) su pokazali da povećanje negativnog naelektrisanja usled prisustva H_2PO_4^- jona, povećava Cd^{2+} adsorpciju., Chen et al. (2003) su takodje pokazali da fosfati povećavaju ukupan CEC.

Fosfati takođe mogu da indukuju i desorpciju metala. Seaman et al. (2001) su uočili povećanje koncentracije hromata i arsenata dodavanjem hidroksiapatita u kontaminiranim sedimentima. Neunhauserer et al. (2001) su pokazali da fosfatna đubriva povećavaju mobilnost Mo u zemljištima kontaminiranim molibdenom i na taj način se olakšava njegovo uklanjanje iz zemljišta, odnosno, biljke ga intenzivnije usvajaju pri remedijaciji (fitoremedijacija).



Grafik 2.1. Mehanizmi mobilizacije metala fosfatima u zemljištu

Precipitacija teških metala. Precipitacija metala fosfatima je najvažniji mehanizam imobilizacije metala kao što su Pb i Zn (Basta et al., 2001). Nekoliko studija je pokazalo da je imobilizacija teških metala fosfatima jedna od najjeftinijih tehnika i prihvatljiva za životnu okolinu (Cao et al., 2009; Mignardi et al., 2012). Jedinjenja koja ovom prilikom nastaju imaju veoma nisku rastvorljivost u širokom pH rasponu, što čini aplikaciju P atraktivnom tehnologijom za rekultivaciju kontaminiranih zemljišta metalima.

Imobilizacija Pb fosfatima je utvrđena u brojnim istraživanjima (Miretzky and Fernandez-Cirelli, 2008; Hettiararchchi et al., 2001; Hettiararchchi and Pierzynski, 2002; Cao et al., 2009; Park et al., 2011). Seaman et al. (2001) su pokazali da hidroksiapatit smanjuje koncentraciju U, Ni, Cd, Pb i Co u kontaminiranom sedimentu. McGrowen et al. (2001) su testirali imobilizaciju As, Cd, Pb i Zn u kontaminiranom zemljištu korišćenjem DAP-a. Primenili su visoku dozu DAP-a, 2300 mg P kg⁻¹. Ova doza je bila vrlo efikasna u imobilizaciji Cd, Pb i Zn. Dijagram aktivnosti je pokazao da je koncentracija metala smanjena precipitacijom, formiranjem metal fosfata. Dodavanje DAP-a je povećalo pristupačnost Cu u kontaminiranom zemljištu (Khan and Jones, 2009). Uzrok bi mogla da bude acidifikacija koja se javlja usled rastvaranja DAP-a (Basta and McGrowen, 2004). Takođe je povećana pristupačnost Fe dok je pristupačnost Pb smanjena, mnogo više nego dodavanjem krečnjaka ili organskih dodataka.

Istraživanja Basta and McGrowen (2004) su pokazala da su fosfati najefikasniji u imobilizaciji teških metala, dok su Wang and Zhang (2001) utvrdili da je u postupku njihove imobilizacije najefikasnija kombinacija krečnjaka i fosfata. Dodavanje KH₂PO₄ u Zn kontaminiranom zemljištu je smanjilo pristupačnost Zn soji (Pierzynski and Schwab, 1993), dok je superfosfat redukovao labilnu frakciju Zn, Cu i Pb, a nije imao značajan efekat na labilne frakcije Cd i Ni (Usman et al., 2006).

U eksperimentu koji su postavili Manepaa et al. (2002) korišćena su dva rastvorljiva oblika fosfora (KH₂PO₄ i trostruki superfosfat). Nije nađena značajna razlika u biopristupačnosti metala između dva tipa P đubriva. U oba slučaja, visoka doza P (5000 mg/kg-1) je značajno smanjila biopristupačnost Pb, Zn i Cd.

Fosfatna komponenta iz fosfornih đubriva, formira stabilne komplekse sa različitim kontaminantima u katjonskom obliku (Knox et al. 2005). Kako pokazuju neka istraživanja, (npr. Khan and Jones, 2009) diamonijum-fosfat (DAP) je efikasan u smanjenju pristupačnosti teških metala (Fe, Pb, Cu) u zemljištu, a samim tim i njihove biodostupnosti. Slični rezultati su postignuti u ogledu Maenpaa et al. (2002), gde je korišćenjem trostrukog superfosfata smanjena pristupačnost Pb, Cd i Zn, kako za biljke tako i za druge žive organizme u zemljištu. Prema podacima koje je objavio Usman (2005), u zemljištima koja su slabo obezbeđena pristupačnim fosforom, dodavanje fosfata smanjuje pristupačnost Cd, dok u zemljištima dobro obezbeđenim fosforom, dodavanje fosfata povećava bioaku-

mulaciju Cd. Slično, pri primeni visokih doza DAP-a, redukovana je rastvorljivost i transport Cd, Pb i Zn iz kontaminiranog supstrata u biljke (McGowen et al. 2001).

Fosfati su se pokazali dobrim materijalom u remedijaciji zemljišta kontaminiranih olovom (Hettiarachchi et al, 2001). Međutim, primena P jedinjenja može ponekad da bude neefikasna, što zavisi od prirode P jedinjenja, tipa zemljišta i vrste metala (Knox et al, 2005). Mnogobrojne studije su potvrdile značajnost P jedinjenja u imobilizaciji teških metala, ali još uvek nije u potpunosti rasvetljen mehanizam imobilizacije.

Važno je naglasiti da se joni H_2PO_4^- , kao i joni metala, vrlo lako adsorbuju na zemljišnim česticama i veoma mala koncentracija ostaje u rastvoru, tako da je malo verovatno da se tada desi precipitacija metal fosfata. Međutim, kada dođe do rastvaranja jedinjenja koja su adsorbovala metal ili fosfatni jon (Fe i Mn oksihidroksidi), usled nastanka redukcionih uslova ili zakišeljavanja sredine, metali i fosfatni joni se oslobađaju i onda dolazi do njihove precipitacije.

2.6.2.3.2. Rizosferna modifikacija

Fosfatna jedinjenja imaju uticaj na rizosferu, pre svega snižavanjem pH vrednosti, ali imaju uticaja i na mikoriznu asocijaciju.

Acidifikacija

Najvažniji faktor koji uslovljava pristupačnost metala u zemljištu je pH vrednost. Acidifikacija je najčešći uzrok mobilizacije metala u zemljištu (Adriano et al., 2001). Fosfatna đubriva koja sadrže azot, kao što su MAP i DAP, uzrokuju acidifikaciju zemljišta na više načina. Prvo, procesom nitrifikacije kada NH_4^+ prelazi u NO_3^- , pri čemu nastaje H^+ jon (jednačina 3). Drugo, NO_3^- jon se ne apsorbuje za zemljišne čestice, već se ispira, što izaziva ispiranje baznih katjona kao bi se održao balans naelektrisanja. Trošenje baznih katjona, tokom ispiranja NO_3^- , izaziva acidifikaciju (Barak et al., 1997; Lilienfein et al., 2000; Tarkalson et al., 2006). Treće, usvajanje NH_4^+ od strane biljaka uslovljava oslobađanje H^+ da bi se održalo naelektrisanje u zoni koren-zemljište (Avila - Segura et al., 2000; Fan et al., 2002; Tang et al., 2000).



Zakišeljavanje zemljišta je više izraženo na zemljištima gde ima dosta padavina i na zemljišta koja imaju nisku pufernu sposobnost (Poss et al., 1995). Acidifikacija uzrokovana P đubrivima indukuje mobilizaciju metala. Na primer, aplikacija DAP-a je pokazala povećanje rastvorljivosti metala (McGowen et al., 2001). Dalji efekat zavisi od količine usvojenog NH_4^+ . Da bi se održalo naelektrisanje unutar biljke, biljka koristi pozitivno naelektrisane NH_4^+ jone, kao glavni izvor N, a akumulacija metala se smanjuje (Soon and Miller, 1977). Slično, Hettiarachchi et al. (2001) su pokazali da je acidifikacija Pb kontaminiranih zemljišta povećala rastvorljivost Pb, a samim tim i njegovu precipitaciju fosfatima

Adsorpcija metala se smanjuje sa smanjenjem pH vrednosti (Bolan et al., 1999). Za to postoje tri moguća razloga (Naidu et al., 1994). Prvo, smanjenjem pH vrednosti se smanjuje površinsko negativno naelektrisanje, što uslovljava manju adsorpciju katjona. Drugo, smanjuje se koncentracija hidroksi jona metala, koji imaju veći afinitet adsorpcije od metalnih jona. Ovo je pokazano na primeru Naidu et al. (1994) gde je CdOH^+ dominirao na pH preko 8 i imao veći afinitet adsorpcije od Cd^{2+} . Treće, acidifikacija uslovljava rastvaranje jedinjenja metala, što rezultira povećanjem njihove koncentracije.

Acidifikacija zemljišta utiče i na rastvorljivost Cr preko procesa adsorpcije/precipitacije i oksidacije/redukcije (James, 1996). Adsorpcija Cr(VI) u zemljištu se povećava sa smanjenjem pH, ali se adsorpcija Cr(III) smanjuje (Bartlett and Kimble, 1976). Dok se redukcija Cr(VI) do Cr(III) (gde se troši H^+ jon, jednačina 4) povećava sa smanjenjem pH vrednosti (James, 1996), oksidacija Cr(III) u Cr(VI) (nastaje H^+ jon) se smanjuje (Barlett and James, 1979). Redukcija Cr(VI) do Cr(III) se dešava lako u zemljištu, posebno u prisustvu organske materije, dok oksidacija Cr(III) u Cr(VI) zahteva prisustvo oksidovanog Mn, kao elektron akceptora (Barlett and James, 1979). Dok je Cr(III) čvrsto vezan za zemljišne čestice u obliku teško rastvorljivih jedinjenja ili specifičnom adsorpcijom, Cr(VI) vrlo lako prelazi iz adsorptivnog kompleksa u zemljišni rastvor i postaje dostupan biljkama (Zayed and Terry, 2003).



Mobilnost Cr u zemljištu zavisi od oksidacionog stanja. Heksavalentni jon (Cr^{6+}) je mobilniji i dovodi do pojave toksičnih efekata u živom svetu, dok je trovalentni jon (Cr^{3+}) stabilniji i povoljniji za životnu okolinu. Redukcija Cr u zemljištu je povezana sa prisustvom organske materije i dvovalentnog Fe. U tom slučaju se Cr prevodi u trovalentni oksid ili se vrši precipitacija sa Fe hidroksi oksidom i tako se smanjuje mobilnost i biodostupnost (Fendorf, 1995). Međutim korišćenje pojedinih suplemenata u Cr kontaminiranim zemljištima bi trebalo izbegavati. Mangan oksid može negativno da utiče na mobilnost i pristupačnost Cr njegovom oksidacijom do Cr (VI) (Guha et al., 2001, Pantsar-Kallio et al., 2001; Kim and Dixon, 2002). Isto tako, alkalni suplementi kao što je pepeo, hidroksiapatit, CaCO_3 koji povećavaju pH iznad neutralne reakcije, favorizuju oksidaciju Cr^{3+} u Cr^{6+} (Pantsar-Kallio et al., 2001; Seaman et al., 2001). Ovi dodaci mogu da uzrokuju veću mobilnost Cr i usvajanje od strane biljaka (Rai et al., 2004).

Smanjenje pH vrednosti snižava CEC organske materije i minerala, slabi vezivanje metala na specifičnim mestima adsorpcije, čime se objašnjava efekat pojačane imobilizacije metala hidroksiapatitom u kontaminiranom zemljištu koje je prethodno zakišeljeno (Hettiarachechi et al., 2002).

Mikorizne asocijacije

Mikorizne gljive povećavaju usvajanje P od strane biljaka tako što utiču na rastvaranje nerastvorljivih P jedinjenja, a takođe i svojom mrežom hifa u zemljištu pomažu ovo usvajanje (Bolan, 1991). Povećanjem rastvorljivosti P jedinjenja, one takođe posredno utiči i na imobilizaciju metala. S druge strane, visok nivo P u zemljištu inhibira mikoriznu inokulaciju (Amijee et., 1989).

2.6.3. Biološke tehnike remedijacije

Biološka remedijacija obuhvata fitoremedijaciju (Rajkumar et al., 2010), remedijaciju mikroorganizmima (Wenzel et al., 2009) i malim životinjama (gljive) (Kou et al., 2008). Fitoremedijacija je proces dekontaminacije zemljišta biljkama. Na ovaj način se uklanjaju kontaminanti iz zemljišta, a pritom se ne utiče na biološku aktivnost, strukturu i plodnost zemljišta (Raskin et al., 1997; Salt et al., 1998). Fitoekstrakcija je proces fitoremedijacije koji podrazumeva korišćenje biljaka hiperakumulatora teških metala, koji nakupljaju teške metale u nadzemnim delovima, koji će kasnije biti uklonjeni (Rajkumar et al., 2010). Fitostabilizacija je najuspešniji i najpriznatiji oblik fitoremedijacije. U ovom slučaju se koriste biljke tolerantne na teške metale koje sprečavaju njihovo ispiranje gustom mrežom adventivnih korenova i rizosfernim mikroorganizmima (Rajkumar et al., 2012). Ove biljke imobilizuju teške metale i ne dolazi do njihovog usvajanja.

Rizosferne bakterije mogu direktno da poboljšaju proces fitoremedijacije menjanjem pristupačnosti metala preko promena pH, lučenjem helatnih jedinjenja (organske kiseline, siderofore), kao i oksido-redukcionim reakcijama (Gadd, 2000; Khan et al., 2009; Kidd et al., 2009; Uroz et al., 2009; Wenzel, 2009).

3. MATERIJAL I METODE

Istraživanje je sprovedeno u blizini jednog od najvećih rudnika uglja u Srbiji i termoelektrane - Kostolac. Kostolac se nalazi u Braničevskom okrugu na oko 60 km vazdušne linije od Beograda ($44^{\circ}42'26''\text{N}$ $21^{\circ}10'05''\text{E}$).

Predmet ovog istraživanja su deposoli koji nastaju kao posledica odlaganja slojeva koji se nalaze iznad sloja uglja u procesu njegove eksploatacije. Ove površine su jako nepovoljnih fizičko- hemijskih osobina i ne mogu se koristiti za biljnu proizvodnju bez prethodne rekultivacije.

3.1. Faze istraživanja

Istraživanja podeljena u tri zasebne celine koje ujedno predstavljaju i hronološki redosled faza istraživanja.

1. Prva faza istraživanja se odnosi na kompletnu analizu deposola. Izvršena je analiza fizičkih osobina deposola, analiza njegovih agrohemijskih svojstva, kao i analiza sadržaja teških metala (ukupni, pristupačni i sadržaji teških metala u pojedinim hemijskim i fizičkim frakcijama). Istraživanje je prvenstveno fokusirano na prisustvo teških metala u ovom supstratu, na određivanje njihovog porekla, zatim na njihovo fracionisanje (SEP) (Zimmerman et al. 2010) po opšteprihvaćenoj metodi po Tessier-u (Tessier et al., 1979) kao i metodom po Zeien and Brümmer-u (1989). Takođe su određivane pristupačni sadržaji teških metala po pojedinim teksturnim frakcijama, sve sa ciljem da bi se što bolje sagledalo njihovo ponašanje u sistemu biljka – deposol. Fizička specijacija zemljišta je izvršena na osnovu frakcija različite veličine čestica. Pored toga, utvrđen je i mineralni sastav fizičkih frakcija zemljišta, u cilju sagledavanja jedinjenja i minerala u kojim se teški metali javljaju u ispitivanom deposolu.
2. Druga faza istraživanja se odnosi na vegetacione ogledе koji su obavljени na ispitivanim deposolima. Prvim vegetacionim ogledom testirane su rekultivacione tehnike, a uporedo sa tim testirano je gajenje višegodišnje drvenaste biljne vrste - vinove loze, kao poljoprivredne kulture koja ima proizvodni potencijal ukoliko bi se njome obavljala biološka rekultivacija deposola. Izbor vinove loze kao kulture koja će se gajiti na ovim supstratima vezuje se za njene manje potrebe za hranljivim elementima, posebno u odnosu na ratarske vrste, kao i za odgovarajuće eko-fiziološke uslove na datoj lokaciji. Istraživanja sa vinovom lozom su obavljena u polukontrolisanim uslovima, gajenjem biljaka u staklari (ogled u sudovima), kao i u poljskim uslovima (poljski ogled). U oba slučaja loza je gajena na istom materijalu, koji je uzet sa istog mesta na odlagalištu deposola. U ogledima, kao mere rekultivacije, dodavana su različita đubriva i bonifikatori zemljišta (Tabela

3.1) u cilju popravke agrohemijjskih svojstava zemljišta., ali i materijali koji mogu da doprinesu smanjenju usvajanja teških metala.



Slika 3.1 Ogled u sudovima



Slika 3.2 Ogled u poljskim uslovima

3. Treća faza istraživanja odnosi se na vegetacioni ogled u sudovima koji je postavljen da bi se pojasnio efekat pojačanog usvajanja Ni i Cr nastao pri gajenju vinove loze pri primeni rastućih doza azota i fosfora koji su aplicirani MAP-om. Naime,

primenjene veće količine fosfata imale su za cilj da smanje pristupačnost teških metala. Posredno, ovo istraživanje je imalo za cilj da ispita efekte nitrifikacije na zakišeljavanje zemljišta i povećanje pristupačnosti teških metala. U tom smislu, putem novog oglada u sudovima, testiran je efekat dodatih đubriva na imobilizaciju/mobilizaciju teških metala, prvenstveno Ni i Cr, uz kontrolne varijante N đubriva koja ne učestvuju u nitrifikacionim procesima.

3.2. Uzimanje uzoraka deposola

Uzorkovanje deposola za hemijska ispitivanja, kao i za potrebe izvođenja oglada u sudovima obavljeno je na lokaciji na kojoj je postavljen poljski ogled. Površina je podeljena na tri homogene celine i sa svake su uzeti prosečni uzorci sa tri dubine (0-30cm, 30-60cm i 60-90cm). Uzorci su zatim doneti u polietilenskim kesama u laboratoriju, osušeni i prosejani kroz sita Ø 2 mm i tako pripremljena za fizičko - hemijske analize. Za postavljanje oglada u sudovima su pomešani uzorci sa sve tri dubine i onda je taj material korišćen za postavljanje oglada.

3.3. Šema oglada – materijal i varijante

Za postavljanje oglada su korišćene sadnice vinove loze sorte Prokupac, kalemljene na podlozi Kober 5BB. Korišćene su jednogodišnje sadnice, koje su prethodno pripremljene za sadnju.

Za postavljanje oglada u sudovima korišćeni su sudovi zapremine 2 kg, u koje je nasut supstrat (deposol), prethodno homogenizovan i prosejan kroz sito od 2 mm. U sve sudove je dodata, prethodno odmerena, ista masa deposola.

Za postavljanje oglada testiranja različitih rekultivacionih postupaka dodavanjem đubriva i bonifikatora zemljišta u sudovima, korišćen je 51 sud, 17 varijanti oglada sa po 3 ponavljanja. Varijante oglada su bile sledeće: kontrola, NPK (15:15:15), SPĐ (sporodelujuće NPK đubrivo – 12:11:17), MAP (mono-amonijum fosfat, 4 rastuće doze), zeolit (Z), zeolit+NPK, zeolit+SPĐ i zeolit2 (Z2 – veća doza zeolita) u kombinaciji sa NPK, SPĐ i 4 rastuće doze MAP-a. Primenjene količine đubriva po sudu (g/sudu) prikazane su u Tabeli 3.1. U ovoj tabeli su takođe date količine dodatih N, P i zeolita, preračunate na dozu po hektaru (prve tri kolone).

Prilikom postavljanja poljskog oglada kopani su jamići dubine 40 cm, sa međurednim razmakom 2,5 m i razmakom u redu od 90 cm. Svaka varijanta oglada je imala 3 ponavljanja, a varijante su bili iste kao kod oglada u sudovima, samo što su doze đubriva i bonifikatora preračunate za jamiće (Tabela 3.1).

Za postavljanje oglada ispitivanja uticaja primene različitih izvora N đubriva na primenu fosfata za imobilizaciju Ni i Cr, korišćeno je 85 sudova. Od toga je bilo 5 kontrola i

20 varijanti ogleada sa po 4 ponavljanja. Šema ovog ogleada, kao i doze primene đubriva su date u tabeli 3.2. Oglad se sastojao iz tri dela. U prvom delu je izvor N i P bio MAP, u drugom DAP, a u trećem $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ i superfosfat. Zapravo treći deo ogleada su kontrolne varijante u odnosu na prva dva dela, jer su tu dodavana iste količine N i P kao u prvom, odnosno drugom delu, samo što je izvor azota bilo nitrarno đubrivo, da bi se izbegao efekat nitrifikacije. U ovom ogleadu je korišćeno 5 rastućih doza MAP-a, 5 rastućih doza DAP-a, zatim 5 rastućih doza $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ +superfosfat, pri čemu su količine čistih hraniva N i P odgovarale količinama u tretmanima sa MAP-om i 5 rastućih doza $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ +superfosfat, pri čemu su količine čistih hraniva N i P odgovarale količinama u tretmanima sa DAP-om. U sve tri celine su korišćene iste, rastuće doze fosfora (100 kg/ha-1, 500 kg/ha-1, 2000 kg/ha-1, 5000 kg/ha-1, 10000 kg/ha-1).

Tokom trajanja ogleada u sudovima, zalivanje je vršeno destilovanom vodom, a količine vode su određivane na osnovu poljskog vodnog kapaciteta, tako da odgovaraju vrednosti od 60% PWC.

Tabela 3.1. Šema ogleada testiranja različitih rekultivacionih postupaka dodavanjem đubriva i bonifikatora zemljišta za gajenje vinove loze u sudovima i polju

Varijante	N kg/ha	P_2O_5 kg/ha	Zeolit g/kg	g đubriva/sudu	g đubriva/jamiću
Kontrola	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
NPK 15-15-15	180,00	180,00	0,00	0,80	33,33
SPĐ 12-11-17	180,00	165,00	0,00	1,00	42,00
MAP1 11-52-0	550,00	2600,00	0,00	3,30	10,00
MAP2 11-52-0	1650,00	7800,00	0,00	10,00	30,00
MAP3 11-52-0	3300,00	15600,00	0,00	20,00	60,00
MAP4 11-52-0	4950,00	23400,00	0,00	30,00	90,00
Zeolit (Z)	0,00	0,00	100000,00	67,00	200,00
Zeolit+NPK 15-15-15	180,00	180,00	100000,00	67+0,8	200+33,33
Zeolit+SPĐ 12-11-17	180,00	165,00	200000,00	67+1,0	200+42
Zeolit2+NPK 15-15-15	180,00	180,00	200000,00	134+0,8	400+33,33
Zeolit2+SPĐ 12-11-17	180,00	165,00	200000,00	134+1,0	400+42
Zeolit2+MAP1 11-52-0	550,00	2600,00	200000,00	134+3,3	400+10
Zeolit2+MAP2 11-52-0	1650,00	7800,00	200000,00	134+10,0	400+30
Zeolit2+MAP3 11-52-0	3300,00	15600,00	200000,00	134+20,0	400+60
Zeolit2+MAP4 11-52-0	4950,00	23400,00	200000,00	134+30,0	400+90
Zeolit2 (Z2)	0,00	0,00	200000,00	134,00	400,00

Tabela 3.2 Šema ogleda testiranja različitih izvora N i primena fosfata radi imobilizacije Ni i Cr

	Varijante	P ₂ O ₅ kg/ha	N kg/ha	g đubriva/sudu
MAP	MAP1	100	23,08	0,19
	MAP2	500	115,38	0,96
	MAP3	2000	461,51	3,85
	MAP4	5000	1153,85	9,62
	MAP5	10000	2307,69	19,23
DAP	DAP1	100	39,13	0,22
	DAP2	500	195,65	1,09
	DAP3	2000	782,61	4,35
	DAP4	5000	1956,52	10,87
	DAP5	10000	3913,04	21,74
Ca(NO₃)₂ + su- perfosfat	SF+NO32	100	23,08	0,15+0,56
	SF+NO32	500	115,38	0,74+2,78
	SF+NO33	2000	461,51	2,98+11,11
	SF+NO34	5000	1153,85	7,44+27,78
	SF+NO35	10000	2307,69	14,89+55,56
Ca(NO₃)₂ + su- perfosfat	SF+NO36	100	39,13	0,25+0,56
	SF+NO37	500	195,65	1,26+2,78
	SF+NO38	2000	782,61	5,05+11,11
	SF+NO39	5000	1956,52	12,62+27,78
	SF+NO310	10000	3913,04	25,25+55,56

3.4. Određivanje osnovnih svojstava deposola i ukupnih sadržaja teških metala

Osnovna hemijska svojstva deposola određena su u vazdušno suvim uzorcima, usitnjenim u porcelanskom avanu i prosejanim kroz sito veličine čestica < 2 mm.

Hemijske osobine zemljišta (pH, CaCO₃, organski C, ukupni i pristupačni N, Al dostupni P i K su određeni standardnim metodama analize zemljišta. Reakcija zemljišta određena je potenciometrijski, kombinovanom staklenom elektrodom, u suspenziji sa vodom i 1 M KCl, pri odnosu supstrat : rastvor = 1 : 2,5. Sadržaj CaCO₃ određen je volumetrijski, metodom po Scheibler-u (Džamić et al., 1996). Ukupni N je određen semi mikro digestijom po Kjeldahl-u (Bremner, 1996). Pristupačni N je određen metodom po Bremner and Keeney (1965), ekstrakcija sa 2 M KCl, a potom destilacija. Lakopristupačni P i K su određeni metodom po Egner et al. (1960). Pristupačni P je određen metodom kolorimetrije, nakon ekstrakcije AL rastvorom (0,1 M amonijum laktat i 0,4 M sirćetna kiselina). Pristupačni K je određen metodom plamene fotometrije nakon ekstrakcije AL rastvorom. Sadržaj humusa određen je dihromatnom metodom po Tjurin-u, u modifika-

ciji Simakov-e (1957). Kapacitet za adsorpciju katjona određen je sa 1 M NH_4OAc (pH 7,0) (Soil Survey Laboratory Staff, 1992).

Pseudo-ukupni sadržaj metala je određen atomskom adsorpcionom spektrofotometrijom (AAS Varian SpectrAA 202 FS; Varian Inc., Palo Alto, Calif.) u plamenu acetilen/vazduh, nakon razaranja sa po metodi US EPA 3050 (1986).

3.5. Određivanje sadržaja teških metala u hemijskim frakcijama zemljišta

Sadržaj teških metala u raznim hemijskim frakcijama zemljišta određen je u uzorcima u polju (3 dubine) i uzorcima iz sudova. Primenjene su dve metode ekstrakcije: postupak frakcione ekstrakcije koji su razradili Tessier et al. (1979) i postupak prema Zeien i Brummer-u (1989).

Prema proceduri koju su dali Tessier et al. (1979), iz deposola su izdvojene sledeće hemijske frakcije elemenata:

1. Vodno-rastvorljivi i izmenljivo adsorbovani metali – U plastične sudove odmeri se 10 g uzorka deposola, usitnjenog do 0,25 mm, doda se 100 ml 0,1 M CaCl_2 (pH 7,0) i vrši se mućkanje 20 min, na sobnoj temperaturi i, zatim, filtriranje;
2. Specifično adsorbovani metali i metali vezani za karbonate - U plastične sudove odmereno je 10 g uzorka zemljišta, usitnjenog do 0,25 mm, dodato je 100 ml 1 M NaOAc (pH 5,0) i mućkano 5 h, na sobnoj temperaturi i, zatim je rastvor profiltriran;
3. Metali vezani za okside Mn i Fe – U plastične epruvete za centrifugiranje odmeri se 2,5 g uzorka deposola i, nakon ponovljenih ekstrakcija prve dve frakcije i ispiranja od viška ekstrakcionog rastvora dejonizovanom vodom, doda se 50 ml 0,04 M hidroksilaminhidrohlorida u 25 % HOAc , pH 3,0. Epruvete se stavljaju u vodeno kupatilo i drže 6 h na temperaturi od 95° C, uz povremeno mešanje sadržaja. Po isteku naznačenog vremena, epruvete se dopune do konačne zapremine od 50 ml dejonizovanom vodom, zatvore se i mućka se na rotacionoj mućkalici, u trajanju od 10 min, a zatim centrifugiranje 10 min na 3000 obrt/min. Bistar rastvor se odliva u reagens boce, a ostatak uzorka deposola ispere od viška ekstrakcionog rastvora sa 20 ml dejonizovane vode (mućkanje 5 min i centrifugiranje 10 min na 3000 obrt/min);
4. Metali vezani za organsku materiju: U epruvete, sa ostatkom uzorka deposola iz prethodnih ekstrakcija, doda se 7,5 ml 0,02 M HNO_3 i 12,5 ml 30% H_2O_2 , pH 2,0. Epruvete se postavljaju u vodeno kupatilo na 85° C i drže 2 h, uz povremeno mešanje sadržaja staklenim štapićem. Posle hlađenja dodaje se nova količina od 7,5 ml 30% H_2O_2 , pH 2,0 i epruvete se vraćaju na 85° C još 3 h, uz povremeno mešanje. Posle hlađenja dodaje se 12,5 ml 3,2 M NH_4OAc u 20 % HNO_3 , radi sprečavanja

readsorpcije metala koji su prešli u rastvor. Konačna zapremina od 50 ml podese se dodavanjem dejonizovane vode. Epruvete se potom zatvaraju i vrši se mućkanje 30 min i centrifugiranje 10 min na 3000 obrt/min. Bistar rastvor se odliva u reagens boce, a ostatak uzorka deposola se ispere od viška ekstrakcionog rastvora sa 20 ml dejonizovane vode (mućkanje 5 min i centrifugiranje 10 min na 3000 obrt/min);

5. Metali strukturno vezani u silikatima (rezidualna frakcija) - razaranje sa konc. HNO_3 i H_2O_2 , prema postupku navedenom kod određivanja ukupnih sadržaja teških metala.

Sadržaji teških metala u dobijenim rastvorima određeni su AAS metodom (Varian SpectrAA 202 FS; Varian Inc., Palo Alto, Calif.), u oksidacionom, odnosno redukcionom plamenu acetilen/vazduh, uz pripremu standardnih rastvora u ekstrakcionim sredstvima koja odgovaraju svakoj od navedenih frakcija.

Postupak frakcione ekstrakcije prema Zeien i Brümmer-u (1989):

1. Vodno-rastvorljivi i izmenljivo adsorbovani metali – u sudove za centrifugiranje od 50 ml odmeri se 2 g vazdušno suvog deposola i prelije sa 50 ml 1 M NH_4NO_3 . Nakon mućkanja od 24 h na 20° C, rastvor se odvaja centrifugom (15 min, 2500 obr.min⁻¹) i filtrira u polietilenske boce od 100 ml.
2. Lako-mobilni metali – u ostatak iz prethodne frakcije dodaje se 50 ml 1 M NH_4OAc (pH 6, doteran sa 50 % HOAc). Nakon mućkanja 24 h na 20° C, rastvor je odvojen centrifugiranjem (15 min, 2500 obr.min⁻¹) i filtriran u boce od 100 ml. Ekstrakt je stabilizovan dodatkom 1 ml conc. HNO_3 (65%). Za ispiranje viška ekstrakcionog sredstva, dodaje se 25 ml 1 M NH_4NO_3 . Nakon 10 min mućkanja, rastvor se odvaja centrifugiranjem (15 min, 2500 obr.min⁻¹), filtrira i meša sa NH_4OAc ekstraktom.
3. Metali vezani za Mn okside – u epruvete sa ostatkom deposola iz prethodnih ekstrakcija dodato je 50 ml 0,1 M $\text{NH}_2\text{OH-HCl}$ + 1 M NH_4OAc (pH 6, doteran sa razblaženom HCl), a zatim mućkano u trajanju od 30 min, a nakon toga, rastvor je odvojen centrifugiranjem (15 min, 2500 obr.min⁻¹) i profiltriran u boce od 100 ml. Ekstrakt je stabilizovan dodatkom 1 ml konc. HCl (37%). Za ispiranje viška ekstrakcionog sredstva, dodato je 25 ml 1 M NH_4OAc , mućkano 10 min, centrifugirano (15 min, 2500 obr.min⁻¹) i zatim je vršeno filtriranje. Postupak se ponavlja još jednom i filtrati se mešaju.
4. Metali vezani za organsku frakciju - 50 ml 0,025 M NH_4EDTA (pH 4.6, doteran sa NH_4OH) je dodato i mućkanje je trajalo 90 min. Rastvor je odvojen centrifugiranjem i filtriran u boce od 100 ml. Za ispiranje viška ekstrakcionog sredstva je korišćeno 25 ml 1 M NH_4OAc (pH 4.6, podešen sa 100% HOAc). Nakon mućkanja

- 10 min, rastvor je odvojen centrifugiranjem (15 min, 2500 min⁻¹), filtriran, a zatim pomešan sa NH₄EDTA ekstraktom.
5. Metali vezani za amorfne Fe okside - 50 ml 0,2 M NH₄-oksalata (= 0,2 M di-amonijumoksalatmonohidrat + 0,2 M oksalna kiselina dihidrat, podešen na pH 3,25 razblaženim NH₄OH) je dodato i mućkanje je trajalo 4 h u mraku. Rastvor je odvojen centrifugiranjem (15 min, 2500 obr.min⁻¹) i filtriran u boce od 100 ml. Višak ekstrakcionog sredstva je ispran sa 25 ml 0,2 M NH₄-oksalata (pH 3,25), mućkanjem 10 min u mraku. Potom je centrifugiran (15 min, 2500 obr.min⁻¹), filtriran u boce od 100 ml u kojima se već nalazio ekstrahovan rastvor sa NH₄-oksalatom.
 6. Metali vezani za kristalne Fe okside - 50 ml 0,1 M ascorbinske kiseline + 0,2 M NH₄-oksalata (= 0,1 M L(+) ascorbinska kiselina + 0,2 M NH₄-oksalat pufer: 0,2 M di-amonijumoksalatmonohidrat+ 0,2 M oksalna kiselina-dihidrat, podešen na pH 3,25 razblaženim NH₄OH) je dodato u kivete i one su horizontalno mućkane u vodenom kupatilu, 30 min na 96°C +/- 3°C. Rastvor je odvojen centrifugiranjem (15 min, 2500 obr.min⁻¹) i filtriran u boce od 100 ml. Ostatak rastvora je ekstrahovan sa 25 ml 0,2 M NH₄-oksalata (pH 3.25), mućkanjem u mraku 10 min. Rastvor je odvojen centrifugiranjem (15 min, 2500 obr.min⁻¹), filtriran u sud od 100 ml u kome se već nalazio ekstrakt dobijen ekstrakcijom sa askorbinskom kiselinom i NH₄-oksalatom..
 7. Rezidualna frakcija - razaranja sa konc. HNO₃ i H₂O₂, prema postupku navedenom kod određivanja ukupnih sadržaja teških metala.

Metali u ovim frakcijama su određeni na ICP-MS-u (Elan 9000 DRCE, Perkin Elmer). Za kontrolu kvaliteta analitičkog rada korišćen je referentni materijal DCI 7004.

3.6. Određivanje sadržaja teških metala u mehaničkim frakcijama deposola

Uzorak deposola je preparativno razdvojen na sledeće mehaničke frakcije: 1) frakcija krupnog peska (čestice veće od 0,25 mm); 2) frakcija sitnog peska (0,25-0,063 mm); 3) frakcija praha (0,063-0,001 mm) i 4) frakcija gline (čestice manje od 0,001 mm). Podela na mehaničke frakcije zasniva se na kombinaciji graničnih vrednosti po Atterberg-u (1912) i Kačinskom (1957, cit. Dugalić and Gajić, 2005).

Preparativno razdvajanje uzoraka deposola na mehaničke frakcije obavljeno je kombinovanim postupkom mokrog i suvog prosejavanja i pipet-metode. Dezagregacija je vršena ultrazvučnom metodom, bez prethodnog razaranja organske materije, da bi se sprečili eventualni gubici ispitivanih teških metala, do kojih može da dođe usled rastvaranja lakše rastvorljivih hemijskih frakcija, pošto je utvrđeno da su rezultati mehaničke analize dobijeni nakon dezagregacije ultrazvukom, bez razaranja organske materije u dobroj saglasnosti sa rezultatima koji se dobijaju primenom klasičnog postupka mehaničkog mućkanja i razaranja organske materije (Hereter et al., 2002).

Postupak: Odmeri se 50 g uzorka, koji se zatim prenosi u plastične boce, prelijeva sa 200 ml destilovane vode i ostavlja da stoji preko noći. Zatim se vrši dezagregacija ultrazvukom u trajanju od 30 min, pri frekvenciji ultrazvuka od 40 MHz i snazi od 120 W (Armour et al., 1990). Dobijena suspenzija se neposredno posle izlaganja ultrazvuku ispira sa minimalnom količinom destilovane vode kroz sito sa otvorima veličine 0,063 mm, da bi se potencijalna reagregacija dispergovanog materijala svela na minimum.

Deo suspenzije koji se zadržao na situ i koji predstavlja frakcije krupnog, srednjeg i sitnog peska prenosi se sa malom količinom destilovane vode u porcelanske šolje. Nakon sušenja na 40 °C, osušen materijal se prosejava kroz komplet sita sa otvorima 0,25 mm i 0,063 mm. Težina dela materijala, koji se zadržao na sitima, određuje se merenjem na analitičkoj vagi, a zatim se izračunava procentualno učešće frakcija krupnog, srednjeg i sitnog peska u ukupnom uzorku deposola. Izmereni materijal se čuva u papirnim kesama.

Deo suspenzije, koji je prošao kroz sito od 0,063 mm, sakuplja se u sudove za sedimentaciju. U ovom delu preparativno se izdvaja i određuje sadržaj frakcije gline, pipet metodom (Седлецкий, 1945). Sud za sedimentaciju se dopuni destilovanom vodom do određene zapremine, sadržaj se zatim dobro promeša u svim pravcima i ostavlja da stoji određeno vreme, pri čemu vreme taloženja zavisi od temperature suspenzije. Zatim se vrši pipetiranje frakcije gline (čestice < 0,001 mm) na određenoj dubini. Sadržaj iz pipete prenosi se u prethodno izmeren porcelanski sud. Ovaj postupak se ponavlja više puta, dok sadržaj u pipeti ne bude potpuno bistar, što je znak da je došlo do potpunog izdvajanja frakcije gline. Pri tome se sadržaj, izdvojen pri svakom pipetiranju, sakuplja u istom porcelanskom sudu i, posle potpunog izdvajanja frakcije gline, suši na 40 °C. Izdvojeni materijal se, posle određivanja mase, čuva u papirnim kesama. Procentualno učešće izdvojene frakcije gline obračunava se prema početnom sadržaju suspenzije u sudu za sedimentaciju.

Frakcija praha (0,063-0,001 mm) predstavlja ostatak u sudu za sedimentaciju, posle izdvajanja frakcije gline. Za preparativno izdvajanje ove frakcije, ostatak se uparava do suvog stanja, meri i čuva u papirnim kesama.

Ukupni sadržaji teških metala u preparativno izdvojenim mehaničkim frakcijama određeni su AAS metodom (Varian SpectrAA 202 FS; Varian Inc., Palo Alto, Calif.), nakon digestije sa HNO₃ i H₂O₂, prema postupku navedenom kod određivanja ukupnih sadržaja teških metala.

Pristupačni sadržaju teških metala u ovim frakcijama, kao i u početnom uzorku, su određivani nakon ekstrakcije sa 4 različita ekstrakciona sredstva. Korišćena ekstrakciona sredstva su:

1. 0,01 M CaCl₂ - 10 g deposola prelijevano je sa 100 ml rastvora (Ahnstrom and Parker, 1999), mućkanje u trajalo 1h, a zatim je rastvor filtriran;
2. 0,1 M CaCl₂ - 10 g deposola prelijevano je sa 80 ml rastvora (Houba et al., 2000), zatim je mućkan 1h i profiltriran;

3. 1 M NH_4NO_3 - 40 g supstrata preliveno je sa 100 ml rastvora (He and Singh, 1993; Gryschko et al., 2005), mućkanje je trajalo 1h, potom je rastvor profiltriran;
4. 0,005 M DTPA- 20 g supstrata je preliveno sa 40 ml rastvora (Lindsay and Norvell, 1978), a mućkanje je trajalo 2h, zatim je rastvor profiltriran.

Sadržaji metala u rastvorima dobijenim nakon navedenih ekstrakcija određeni su metodom AAS.

Mineralni sastav mehaničkih frakcija određen je metodom rendgenske difrakcione analize na difraktometru marke Phillips PW 1009. Kao izvor rendgenskih zraka upotrebljena je cev sa bakarnom antikatodom sa talasnom dužinom monohromatskog zračenja $\lambda_{\text{Cu K}\alpha} = 1,5418\text{Å}$, a pod sledećim uslovima: $U = 40\text{ kV}$ i $I = 40\text{mA}$. Frakcije peska i praha samlevene su u ahatnom avanu, a dobijeni rastresiti materijal je pakovan u standardni nosač preparata i sniman. Snimanja su izvršena pod uslovima: 2 do $75\text{ }^\circ 2\Theta$, sa korakom goniometra od $0,04\text{ }^\circ 2\Theta$.

Snimanje frakcije gline obavljeno je izlaganjem orijentisanih preparata monohromatskom rendgenskom zračenju. Orijetisani preparati sačinjeni su nanošenjem suspenzije gline, dobijene posle dispersije u ultrazvučnom kupatilu, na staklene pločice ($20 \times 20\text{mm}$) i sušenjem na vazduhu (oko 25°C). Svaki preparat je sniman tri puta:

- kao vazdušno suv (N), sušen na sobnoj temperaturi (oko 25°C),
- posle zasićenja parama etilen-glikola (EG), kada se uzorak ostavi preko noći u eksikatoru sa etilen-glikolom na 60°C , da bi se izvršilo zasićenje, odnosno da bi smektiti ekspandirali - nabubreli,
- posle zagrevanja na temperaturi od 490°C u trajanju od 2 sata.

Ovakvom obradom minerala gline omogućena je njihova identifikacija na osnovu promena u strukturi, nastalih posle navedenih tretmana. Na snimljenim difraktogramima izmereni su položaji refleksija i izračunate njihove d vrednosti, izmerene površine, tj. integrisani intenziteti određenih refleksija.

3.7. Određivanje poljskog vodnog kapaciteta (PWC)

Radi postavljanja oglada u polukontrolisanim uslovima, određene su i vodne osobine ispitivanih peskovitih deposola. Primenjena je klasična metoda (Dugalić and Gajić, 2005) gde je određen poljski vodni kapacitet (PWC), što je omogućilo održavanje sadržaja vlage u sudovima na nivou od 60% PWC.

3.8. Uzorkovanje i analiza biljnog materijala

Da bi u se stekao uvid u usvajanje i akumulaciju teških metala u vinovoj lozi, kao i njen mineralni NPK sastav, potrebno je da se odvoje biljni organi (koren, stablo, lastar i list) i da se svaki analizira posebno (Ličina et al., 1995). Oglad je trajao 6 meseci, od kraja aprila, do

kraja oktobra. Na kraju vegetacije, ogled iz sudova je završen. Što se tiče poljskog ogleda, tu su uzorkovani i analizirani listovi i lastari, u prvoj godini ogleda. Pošto nije bilo plodova u prvoj godini, za analizu plodova su uzeti plodovi iz druge godine ogleda u polju.

Po završetku ogleda i vađenju čokota iz sudova, obavljena je separacija svih biljnih organa (koren, stablo, lastar, list). Sakupljeni uzorci su zatim oprani pod mlazom vode. Korenov sistem je držan u rastvoru deterdženta, ponovo ispiran, i nakon toga je potapan u rastvor razblažene HCl. Na kraju su svi biljni delovi isprani destilovanom vodom. Nakon toga su osušeni na 80 °C, izmereni i samleveni električnim mlinom. Nakon toga je urađena analiza na sadržaj N, P, K i teških metala.

Sadržaj N, P i K je određen metodom mokrog razaranja ($H_2SO_4 + H_2O_2$). Odmereno je 0,2 g uzorka u Kjeldahl-ovu tikvicu za razaranje, zatim je dodato 5 ml konc. H_2SO_4 i razaranje je trajalo 30 min. Nakon hlađenja je dodato 8-10 kapi smeše $HClO_4$ i H_2SO_4 i nastavljeno razaranje do obezbojavanja. Posle hlađenja je sadržaj tikvice prenet u normalni sud od 100 ml i profiltriran.

Za određivanje N je odpipetirano 10 ml ovog rastvora i određeno metodom po Kjeldahl-u. Za određivanje P je odpipetirano 5 ml rastvora, preneto u normalni sud od 100 ml, neutralisano razblaženim NaOH, a onda obojen molibdatnom metodom i očitano na kolorimetru. Kalijum je određen metodom plamene fotometrije.

Sadržaj teških metala u biljnom materijalu je određen atomskom adsorpcionom spektrofotometrijom (AAS Varian SpectrAA 202 FS; Varian Inc., Palo Alto, Calif.) u plamenu acetilen/ vazduh, nakon digestije sa kiselinama: HNO_3 i $HClO_4$, uz dodatak H_2O_2 . Postupak digestije: odmeren je po 1g biljnog materijala i prelišen sa po 20 ml konc. HNO_3 i to je stajalo 24 h. Nakon toga je zagrevano na 120 °C i ključalo 2 h. Nakon hlađenja je dodato po 3 ml H_2O_2 i vraćeno da ključa još 15 min, a zatim još jednom ponovljeno. Posle toga je dodato po 2 ml $HClO_4$ i uparavano na 100 °C do pojave belih para perhlorne kiseline.

Pre očitavanja uzoraka na AAS-u su određeni detekcioni limiti za ispitivane elemente, tako što je očitano 10 blankova, zatim određena njihova standardna devijacija, a za vrednost detekcionog limita je uzeta vrednost tri puta veća od standardne devijacije.

3.9. Analiza grožđa, peteljki, izgnječenog grožđa i šire

Analiza grožđa, peteljki, izgnječenog grožđa i šire je vršena na dva načina, metodom suvog spaljivanja i metodom razaranja sa HNO_3 . Metoda razaranja sa HNO_3 je data kod određivanja sadržaja teških metala u biljnom materijalu.

Metoda suvog spaljivanja: 2 g uzorka se spali u digestoru i žari se na 550°C 3-5 sati. Nakon žarenja se dodaje 5 ml 2 N HNO_3 i uparava do suva na 100°C, kad upari podize se temperatura na svakih 15 min za 50 °C sve do 350 °C, radi udaljavanja azotnih oksida. Za-

tim ponovo sledi žarenje 2-3 sata. Ostatku nakon žarenja dodaje 5 ml 5 N HCl i uparava do suva (ponavlja se 2 puta), čime se sve soli prevode u hloride, a zatim se vrši njihovo rastvaranje dodavanjem 10 ml 5 N HCl. Rastvor se prenosi o normalne sudove od 50 ml i profiltrira. Sadržaj teških metala u dobijenom rastvoru određen je metodom AAS.

3.10. Analiza đubriva i kalemova pre sadnje

Pre postavljanja vegetacionih oglada izvršena je analiza sadržaja N, P, K, kao i teških metala u kalemovima pre sadnje. Takođe je urađena analiza dodavanih đubriva i bonifikatora zemljišta na teške metale. Rezultati ovih analiza su dati u tabelama 4.18, 4.19 i 4.20.

Analiza đubriva je urađena pre postavljanja oglada. U đubrivima je određivan ukupni sadržaj teških metala (Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Cr, Pb, Cd, i Co). Postupak se zasniva na razaranju đubriva sa konc. HNO_3 i H_2O_2 , a sadržaj metala u dobijenim rastvorima određen je metodom AAS (Varian SpectrAA 202 FS; Varian Inc., Palo Alto, Calif.).

Radi određivanja početnog mineralnog sadržaja kalemova korišćenih u ogledu, pre sadnje je uzeto 5 kalemova i analizirani su po istom postupku opisanom kod analize biljnog materijala.

3.11. Statistička obrada podataka

Podaci su statistički obrađeni u programu Statistica 8 MR-3. Sve analize su vršene u tri ponavljanja, a rezultat je izražen kao srednja vrednost \pm standardna greška. Kod analize teških metala u biljnom materijalu, urađena je analiza varijanse (ANOVA) za sve tretmane, po jednom biljnom organu. Nakon analize varijanse urađen je t-test na osnovu koga je upoređivana značajnost razlika u odnosu na kontrolu (LSD vrednosti). Značajnost razlika je upoređivana na dva nivoa značajnosti ($\alpha = 0,01$ i $\alpha = 0,05$).

Uticaj fizičko-hemijskih svojstava deosola (pH, CEC, sadržaj C, N, P_2O_5 , K_2O , gline, peska, praha) na sadržaj lakopristupačnih frakcija metala prikazan je korelacionim matricama (Pearson-ovi koeficijenti korelacije). Pored toga korišćena je multivarijaciona analiza, PCA analiza, Varimaks normalizovana rotacija, sa ciljem da se utvrdi koja svojstva deosola imaju uticaj na pristupačnost teških metala. Varimaks rotacija je primenjena zato što smanjuje broj varijabli, a u svakoj od glavnih komponenata se povećava broj parametara, što olakšava interpretaciju rezultata (Micó et al., 2006).

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Fizičke osobine deposola u Kostolcu

U Tabeli 4.1 su dati rezultati analize mehaničkog sastava 3 prosečna uzorka deposola, nastala mešanjem 9 pojedinačnih uzoraka. Dobijeni rezultati su u opsegu očekivanih vrednosti za peskovite supstrate. Sva tri uzorka deposola imaju približno istu zastupljenost pojedinih frakcija. Utvrđen je visok sadržaj mehaničke frakcije peska, a zatim slede mehaničke frakcije skeleta i praha, dok je sadržaj mehaničke frakcije gline najniži. Ispitivani deposoli po američkoj klasifikaciji (USDA) pripadaju skeletoidno šljunkovitim ilovastim peskovima.

Tabela 4.1. Mehanički sastav ispitivanih deposola

	Skelet (kamen i šljunak)	Ukupan pesak	Prah	Glina	Teksturna klasa (tročlana klasifikacija)
	>2 mm	2-0,063 mm	0,063-0,002 mm	<0,002 mm	
	%	%	%	%	
1	14,21	67,01	12,26	6,52	Skeletoidno šljunkoviti ilovasti pesak
2	14,33	67,59	11,67	6,41	Skeletoidno šljunkoviti ilovasti pesak
3	13,89	68,11	13,34	4,66	Skeletoidno šljunkoviti ilovasti pesak
\bar{x}	14,14	67,57	12,80	5,86	Skeletoidno šljunkoviti ilovasti pesak

Dominantna frakcija analiziranih deposola je pesak za razliku od drugih jalovina koje imaju veći sadržaj gline i manji sadržaj peska u odnosu na ispitivane (Maenpaa et al., 2002; Khan and Jones, 2009).

I pored izrazito niske produkcione spobnosti ovih peskovitih deposola, vremenom ih (3-8 godina) prekriva spontana prirodna vegetacija (slika 4.1), ali je, zbog dinamike otkopa, na ovom odlagalištu svakog trenutka potpuno ogoljena površina od 400-500 ha. Stoga se neposredno uz kopove, nalazi i zona uticaja kopova i odlagališta na život stanovništva i stanje okolnog poljoprivrednog zemljišta. Naime, jalovinski peskovi na lokaciji Drmno, pre svega zahvaljujući svojim fizičkim osobinama, zadaju velike probleme okolnom stanovništvu, jer jaki vetrovi, koji su konstantni u ovom regionu (košava), nose čestice peska i po nekoliko desetina kilometara, što značajno otežava život ljudi na širem prostoru. Ovaj vrlo značajan problem, koji takođe naglašava potrebu smanjenja migracione sposobnosti ovih peskova, tokom proteklog vremena (1990-2000. godine) je pokretao i određene rekultivacione zahvate, pa je na manjim površinama testiran postupak zatravljivanja.



Slika 4.1 Spontana vegetacija na deposolu

Rasejavanje peska sa jalovišta je što se tiče kontaminacionog efekta na kvalitet okolnih zemljišta i na njihovu upotrebnu vrednost, minoran. Ovo proizilazi iz analiza ovih peskovitih jalovina (Tabela 4.1, Tabela 4.5), kao i merenja akumuliranih količina peska pri njihovom eolskom deponovanju po jedinici površine zemljišta, tako da on ne može obaviti hemijsko zagađenje okoline. Ovde se preventivno misli na zagađenja teškim metalima iz peskova.

U ovom izrazito poljoprivrednom regionu, potvrđeno je zagađivanje namirnica mehaničkim putem, gde se pod zagađenjem podrazumeva nakupljanje čestica peska po površini plodova ili biljne mase. Radi se, dakle, o mehaničkom vezivanju čvrstih čestica vrlo malih veličina za biljnu masu, koja, opet, može imati i konzumni karakter. Ovo i ovakvo zagađenje namirnica se lako neutrališe pranjem, ali to nije uvek moguće, pošto se neke od namirnica pre upotrebe ne peru. Tako npr. sve kupusnjače nakupljaju u osnovi listova čestice peska, koje je, zbog porasta glavice, nemoguće otkloniti pranjem, dok neke druge kulture, kao što je to npr. kukuruz, prilikom otvaranja ploda iz čašičnih listića među zrnima klipa akumuliraju čestice peska, koje tako dospevaju u brašno i sl.

Popravka fizičkih osobina peskova je neophodna da bi se na njima proizvodile namirnice koje mogu da uđu u lanac ishrane. Na ovim površinama treba stvoriti uslove za zadržavanje vlage, kao i pogodnu sredinu za razvoj mikroorganizama. U literaturi ima dosta podataka o povoljnom uticaju organske materije na popravku ovih svojstava (Bulluck et al., 2002; Sebastia et al., 2007; Lucas et al., 2014). Zeoliti su jedni od materijala koji mogu

da utiču na popravku svojstava deposola, povećanjem vodnog kapaciteta, zadržavanjem vode u strukturnim, kao i povećanjem CEC-a (Xiubin and Zhanbin, 2001; Ramesh and Reddy, 2011).

4.2. Opšte agrohemijske karakteristike deposola u Kostolcu

Parcela koja je korišćena za postavljanje ogleda u poljskim uslovima kao i za uzimanje materijala za ogled u sudovima je, pre uzimanja uzoraka, podeljena u tri relativno homogene celine i svaka je pojedinačno analizirana. Opšte agrohemijske osobine deposola date su u tabelama 4.2, 4.3 i 4.4 i predstavljaju prosečne uzorke 9 profila koji su homogenizirani u 3 pojedinačna uzorka. Iz rezultata prikazanih u tabelama, vidi se, pre svega, veoma velika heterogenost analiziranih uzoraka deposola. Reakcija se kreće od jako kisele do alkalne (pH 5,05 - 9,05 u vodi i 3,51 - 8,22 u KCl-u). Pored heterogenosti, deposoli su uglavnom vrlo siromašni organskom materijom. Sadržaj organskog ugljenika koji potiče iz humusa se kreće oko 1%, a organski N od 0,01% do 0,044%. Međutim, na nekim delovima ima ostataka uglja, pa je sadržaj organskog ugljenika znatno viši (do 12,18%), što nema nikakve veze sa sadržajem humusa koji je na niskom nivou u deposolu (oko 1%). Iako je pH vrednost deposola alkalna, oni ne sadrže karbonate. Lakopristupačni azot je takođe na niskom nivou (od 3,5 do 13,3 mg/kg), ali je relativno ujednačen u uzorcima. Količina lakopristupačnog P i K je takođe niska za gajenje biljaka, ali je kod uzoraka relativno ujednačena. Mala količina lakopristupačnog K se može povezati sa niskim sadržajem gline u supstratu, jer je glina najčešće glavni izvor K u zemljištu (Barre et al., 2008; Ghosh and Singh, 2001).

Kada se hranljivi elementi nalaze u nedovoljnim koncentracijama za ishranu biljaka u zemljištu, dolazi do smanjenja polodnosti (Tanaka et al., 2014; Moharana et al., 2012) i biogenosti supstrata (Velasquez et al., 2012).

Tabela 4.2 Opšte agrohemijske karakteristike deposola korišćenih u ogledima (uzorak 1)

Dubina	pH	pH	CaCO ₃	Organski C	Ukupan N	C/N	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N	P ₂ O ₅	K ₂ O
cm	H ₂ O	nKCl	%	%	%		mg/kg	mg/kg	mg/100g	mg/100g
0-30	9,04	7,72	-	0,923	0,016	57,7:1	7	6,3	3,2	7,7
30-60	9,13	8,3	-	0,77	0,028	27,5:1	4,2	2,8	6	4,3
60-90	9,05	8,22	-	0,015	0,010	1,5:1	3,5	0	7,2	4,3

Uzorak 1 (Tabela 4.2.) je imao vrlo visoku pH vrednost, koja je vrlo malo opadala sa dubinom, dok je sadržaj organske materije znatno opadao sa dubinom. Najveće količine pristupačnog N i K₂O su bile u prvom sloju (0-30 cm), dok je najveća količina pristupačnog P₂O₅ bila na najvećoj ispitivanoj dubini (60-90 cm).

Tabela 4.3. Opšte agrohemijske karakteristike deposola korišćenih u ogledima (uzorak 2)

Dubina	pH	pH	CaCO ₃	Organski C	Ukupan N	C/N	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N	P ₂ O ₅	K ₂ O
cm	H ₂ O	nKCl	%	%	mg/kg		mg/kg	mg/kg	mg/100g	mg/100g
0-30	8,77	7,59	-	8,30	0,042	197,8:1	4,9	2,8	5,4	11,8
30-60	8,43	7,63	-	12,18	0,055	221,5:1	0,7	2,8	6,7	11
60-90	8,31	7,59	-	11,20	0,060	186,7:1	7,0	4,9	5,5	11

Uzorak 2 (tabela 4.3) ima takođe alkalnu reakciju, ali je pH nešto niži u odnosu na uzorak 1, a reakcija takođe blago opada sa dubinom. U ovom uzorku se javio i veliki procenat organskog C (do 12,18 %) što svakako nema veze sa sadržajem humusa, već se ovde verovatno radi o ostacima uglja. Tako je i C/N odnos u ovom uzorku nerealno visok. Što se tiče pristupačnih sadržaja hraniva, ponovo se javlja povećanje koncentracije pristupačnog fosfora sa dubinom, dok su najveće količine pristupačnog N i K₂O u prvom sloju.

Tabela 4.4. Opšte agrohemijske karakteristike deposola korišćenih za ogled u sudovima (uzorak 3)

Dubina	pH	pH	CaCO ₃	Organski C	Ukupan N	C/N	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N	P ₂ O ₅	K ₂ O
cm	H ₂ O	nKCl	%	%	%		mg/100g	mg/kg	mg/100g	mg/100g
0-30	5,29	3,66	-	1,231	0,035	35,3:1	7,0	3,5	6,3	5,0
30-60	5,05	3,51	-	0,610	0,030	20,3:1	3,5	2,8	5,6	4,0
60-90	5,10	3,55	-	0,501	0,044	11,4:1	3,5	6,3	6,2	3,5

U tabeli 4.4 nam prikazane su opšte agrohemijske karakteristike trećeg uzorka deposola. Ovaj uzorak se znatno razlikuje od uzoraka 1 i 2 po pH vrednosti. Reakcija ovog uzorka je kisela, pH u KCl-u ide čak do 3,51. Sadržaj organskog C je na približno istom nivou kao u uzorku 1 i opada sa dubinom. Sadržaji lakopristupačnih N, P i K su na približnom nivou kao u prethodnim uzorcima.

4.3. Sadržaj teških metala u deposolu u Kostolcu

4.3.1. Ukupni sadržaji teških metala

U Tabeli 4.5 su date vrednosti pseudo-ukupnih sadržaja teških metala u ispitivanim deposolima. Koncentracije svih elemenata su ispod MDK vrednosti, ali se samo koncentracija Ni (45,34 ± 0,12 mg/kg) i to u sloju 0-30 cm nalazi blizu gornje granice MDK intervala (20-60 mg/kg). Vrednosti dobijene za ukupni sadržaj Cd indiciraju da se ovaj teški metal u deposolima nalazi u tragovima.

Tabela 4.5. Pseudo-ukupni sadržaji teških metala u deposolu koji je korišćen u ogledima

Dubina	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Cr	Pb
cm	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
0-30	1466,43±26,36	293,96±13,53	28,48±0,82	10,08±0,48	45,34±0,12	33,17±0,27	10,73±0,04
30-60	1711,27±12,38	269,21±4,03	13,03±0,25	6,97±0,14	12,83±0,43	10,74±0,04	4,20±0,09
60-90	1922,87±39,37	256,77±0,34	14,48±0,22	8,11±0,10	13,55±0,31	10,31±0,17	5,73±0,25

Visok nivo teških metala koji može da izazove prirodno ili antropogeno zagađenje vegetacije je često povezan sa rudnicima (Tordorf et al., 2000). Analiza deposola na teške metale, ukazala je da se njihova potencijalna akumulacija u biljnom materijalu može očekivati jedino kod Ni. Međutim, iako ni u jednom analiziranom uzorku ne postoji viša koncentracija od dozvoljene za nezagađena zemljišta (Tabela 2.1.), treba obratiti pažnju na iznošenje ovih elemenata prinosom biljne mase na jalovinama.

Aktivnost teških metala u zemljišnom rastvoru je uslovljena sorpcionim svojstvima zemljišta, kao i sastavom čvrste faze zemljišta. Sorpciona svojstva zavise od reakcije sredine, sadržaja organske materije, mehaničkog sastava i sastava minerala. Najvažniji faktor koji uslovljava pristupačnost teških metala je pH vrednost. Smanjenje pH vrednosti uslovljava povećanje aktivnosti, mobilnosti i pristupačnosti većine teških metala (Adriano et al., 2001). Ovaj proces se, između ostalog, objašnjava činjenicom da se u takvim uslovima smanjuju adsorptivna svojstva čvrste faze zemljišta (Pokrovsky et al., 2012). Deposoli sadrže nizak nivo organske materije, nizak procenat gline (5-6%), dok je frakcija peska dominantna (80-85%). Ovo uslovljava nizak adsorpcioni kapacitet deposola, kao i nisku pufernu sposobnost, tako da usled promene pH vrednosti može da dođe do značajnih promena u pristupačnosti teških metala.

Prema dobijenim rezultatima, ovi deposoli ne bi mogli da se svrstaju u visoko kontaminirani otpadni materijal (Tordorf et al., 2000), za razliku od većine drugih jalovina koje nastaju oko rudnika, koje se smatraju kontaminiranim otpadnim materijalom (Maenpaa et al., 2002; Mignardi et al., 2012; Burgos et al., 2013) i imaju po nekoliko puta veću koncentraciju teških metala od MDK vrednosti.

U slučaju kostolačkih deposola, postavljena je hipoteza da minerali predstavljaju dominantan izvor teških metala, odnosno teški metali se u njima javljaju iz geohemijskih izvora, kada se očekuje da se najvećim delom nalaze u teško rastvorljivim jedinjenjima i da je, prema tome, njihova pristupačnost za biljke mala (Liu et al., 2013). Međutim, prethodna istraživanja usvajanja teških metala od strane biljaka gajenih na ovim deposolima pokazala su da dolazi do značajne akumulacije Ni i Cr u korenu biljaka, a pri pojedinim rekultivacionim tretmanima, dolazi i do transfera ovih metala u nadzemne, jestive delove biljaka (salata, jagoda) u količinama koje su veće od uobičajenih vrednosti ovih metala u biljnim tkivima (Ličina et al., 2007). Ovo potvrđuje da ukupni sadržaji teških metala

nisu odgovarajući i dovoljni pokazatelji njihove pristupačnosti za biljke (Kaasalainen et al., 2003; Žemberyová et al., 2006).

Od ispitivanih teških metala, svi osim Cr i Pb, takođe spadaju i u mikroelemente koji su esencijalni za ishranu biljka. Kao što se iz Tabele 4.5. može videti, oni se za razliku od makrohranljivih elemenata (Tabele 4.2, 4.3 i 4.4) nalaze u zadovoljavajućim koncentracijama za biljnu proizvodnju.

4.3.2. Pristupačni sadržaji teških metala

Pristupačni sadržaji teških metala su određivani sa 4 različita ekstrakciona sredstva. Korišćena ekstrakciona sredstva su 0,01 M CaCl₂, 0,1 M CaCl₂, 0,005 M DTPA i 1 M NH₄NO₃. Brojna istraživanja pokazuju da se ova ekstrakciona sredstva koriste za određivanje pristupačnih sadržaja teških metala u zemljištu i različitim supstratima (Gupta and Singa, 2006; Anjos and Magalhaes, 2012; Meers et al., 2007). Takođe je pokazana uska korelacija pristupačnih sadržaja teških metala određenih nakon ekstrakcije navedenim ekstrakcionim sredstvima i njihove pristupačnosti za biljke (Wang et al., 2004; Meers et al., 2007; Bolan et al., 2003).

Različita ekstrakciona sredstva, daju i različite procenat ekstrahovanih količina teških metala u odnosu na njihove ukupne sadržaje. U Tabelama 4.6., 4.7., 4.8., 4.9., 4.10., 4.11 i 4.12 su date koncentracije ekstrahovanih elemenata (mg/kg) u pojedinim mehaničkim frakcijama, kao i % ekstrahovanih metala u određenoj frakciji u odnosu na količinu ukupno ekstrahovanog metala određenim ekstrakcionim sredstvom.

Količina ukupno ekstrahovanih metala je računata prema jednačini (1)

$$(1) \quad \omega_{kp} \times c_{kp} + \omega_{sp} \times c_{sp} + \omega_p \times c_p + \omega_g \times c_g = UM$$

gde su:

ω_{kp} , ω_{sp} , ω_p , ω_g - udeo frakcija krupnog peska, sitnog peska, praha i gline;

c_{kp} , c_{sp} , c_p , c_g - koncentracije teških metala ekstrahovanih određenim ekstrakcionim sredstvom u krupnom pesku, sitnom pesku, prahu i glini (mg/kg);

UM - ukupna količina metala ekstrahovana određenim ekstrakcionim sredstvom (mg).

Na osnovu jednačine (2) izračunat je procenat kojim je pristupačni sadržaj određenog metala zastupljen u određenoj mehaničkoj frakciji u odnosu na ukupnu količinu metala ekstrahovanih određenim ekstrakcionim sredstvom (UM).

$$\% f = \omega_f \times c_f \times 100/UM$$

Gde je:

(2) f - određena frakcija: krupan pesak, sitan pesak, prah ili glina.

Tabela 4.6. Sadržaj pristupačnog Ni u mehaničkim frakcijama (mg/kg) i % ekstrahovanog Ni pojedinim frakcijama u odnosu na ukupno ekstrahovanu količinu Ni

	Krupan pesak	Sitan pesak	Prah	Glina	Ukupan uzorak	Krupan pesak	Sitan pesak	Prah	Glina
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	%	%	%	%
CaCl ₂ 0.1M	0,008	0,095	0,095	0,087	<d.l	1,423	74,333	16,218	8,025
CaCl ₂ 0.01M	<d.l	<d.l	0,030	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	10<d.l	<d.l
DTPA 0.005M	0,053	0,077	1,905	1,549	0,106	1,754	11,203	60,474	26,569
NH ₄ NO ₃ 1M	0,018	0,013	0,141	0,154	0,013	6,201	19,693	46,604	27,502

d.l. – detekcioni limit (0,007 µg/ml)

Najveća koncentracija Ni je nađena u frakciji gline, dok u ukupnoj količini ekstrahovanog Ni najviše doprinose frakcije praha i sitnog peska, koje takođe povećavaju adsorptivnu površinu. (Overesch et al., 2007). Ekstrakciono sredstvo koje ekstrahuje najveću količinu Ni je 0,005 N DTPA, a zatim 1 M NH₄NO₃, dok CaCl₂ (0,1 M i 0,01 M) ekstrahuju veoma male količine Ni (Tabela 4.6).

Ekstrakciono sredstvo 0,1M CaCl₂ je ekstrahovalo u svim frakcijama određenu količinu metala, koja je bila veoma niska. Međutim u ukupnom uzorku nije detektovano prisustvo Ni. Razlog tome može da bude mala količina Ni koja se inače ekstrahuje ovim sredstvom i da je ona u ukupnom uzorku bila ispod detekcionog limita, dok je u pojedinim frakcijama detektovana određena količina, pogotovo u frakcijama koje su u malom procentu zastupljene u ukupnom uzorku.

Tabela 4.7. Sadržaj pristupačnog Cr u mehaničkim frakcijama (mg/kg) i % ekstrahovanog Cr pojedinim frakcijama u odnosu na ukupno ekstrahovanu količinu Cr

	Krupan pesak	Sitan pesak	Prah	Glina	Ukupan uzorak	Krupan pesak	Sitan pesak	Prah	Glina
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	%	%	%	%
CaCl ₂ 0.1M	0,088	0,056	0,072	0,144	0,048	18,411	51,520	14,452	15,617
CaCl ₂ 0.01M	0,081	0,141	0,170	<d.l	0,091	9,374	71,752	18,875	<d.l
DTPA 0.005M	0,014	0,020	<d.l	<d.l	0,022	13,733	86,267	<d.l	<d.l
NH ₄ NO ₃ 1M	0,005	0,025	0,350	0,452	0,087	0,730	16,048	49,019	34,204

d.l. – detekcioni limit (0,005 µg/ml)

Najveća količina Cr je ekstrahovana sa NH₄NO₃, dok su ostala ekstrakciona sredstva ekstrahovala veoma male količine Cr. Najveća koncentracija Cr je utvrđena u glini, dok je procentualno, najveća masa Cr nađena u prahu (NH₄NO₃ ekstrakcija) i sitnom pesku (Tabela 4.7).

Tabela 4.8. Sadržaj pristupačnog Fe u mehaničkim frakcijama (mg/kg) i % ekstrahovanog Fe pojedinim frakcijama u odnosu na ukupno ekstrahovanu količinu Fe

	Krupan pesak	Sitan pesak	Prah	Glina	Ukupan uzorak	Krupan pesak	Sitan pesak	Prah	Glina
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	%	%	%	%
CaCl ₂ 0.1M	<d.l	<d.l	0,033	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	10<d.l	<d.l
CaCl ₂ 0.01M	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l
DTPA 0.005M	4,100	7,658	40,140	43,410	15,036	4,150	34,088	38,983	22,779

NH ₄ NO ₃ 1M	0,026	0,010	0,297	0,344	0,081	4,876	8,246	53,437	33,441
------------------------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	--------	--------

d.l. – detekcioni limit (0,006 µg/ml)

U Tabeli 4.8 se može videti da se najviše Fe ekstrahuje sa 0,005 M DTPA. Približno iste koncentracije Fe su utvrdebe u frakciji praha i gline (40,14 i 43,41 mg/kg), a u frakciji praha se procentualno nalazi najveća količina Fe.

Tabela 4.9. Sadržaj pristupačnog Mn u mehaničkim frakcijama (mg/kg) i % ekstrahovanog Mn pojedinim frakcijama u odnosu na ukupno ekstrahovanu količinu Mn

	Krupan pesak	Sitan pesak	Prah	Glina	Ukupan uzorak	Krupan pesak	Sitan pesak	Prah	Glina
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	%	%	%	%
CaCl ₂ 0.1M	0,170	0,234	1,940	1,778	0,380	4,269	25,841	46,743	23,147
CaCl ₂ 0.01M	0,208	0,168	0,515	0,426	0,307	12,517	44,458	29,735	13,290
DTPA 0.005M	1,043	1,396	34,981	19,060	3,396	2,060	12,126	66,296	19,517
NH ₄ NO ₃ 1M	0,305	0,417	1,479	1,487	0,370	7,046	42,363	32,782	17,808

d.l. – detekcioni limit (0,002 µg/ml)

Količina Mn je najviše ekstrahovana pomoću 0,005 M DTPA (u ukupnom uzorku 3,396 mg/kg) dok je sa ostalim ekstrakcionim sredstvima dobijen znatno niži rezultat (između 0,307-0,38 mg/kg). Procentualno se najveća količina Mn nalazi u prahu (Tabela 4.9).

Tabela 4.10. Sadržaj pristupačnog Zn u mehaničkim frakcijama (mg/kg) i % ekstrahovanog Zn pojedinim frakcijama u odnosu na ukupno ekstrahovanu količinu Zn

	Krupan pesak	Sitan pesak	Prah	Glina	Ukupan uzorak	Krupan pesak	Sitan pesak	Prah	Glina
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	%	%	%	%
CaCl ₂ 0.1M	0,016	0,008	<d.l	0,032	<d.l	23,610	51,911	<d.l	24,479
CaCl ₂ 0.01M	0,010	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	10<d.l	<d.l	<d.l	<d.l
DTPA 0.005M	0,817	3,297	14,381	10,532	0,297	2,363	41,936	39,909	15,792
NH ₄ NO ₃ 1M	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l

d.l. – detekcioni limit (0,0015 µg/ml)

Cink je takođe najviše ekstrahovan sa 0,005 M DTPA, dok su sa ostalim ekstrakcionim sredstvima detektovane njegove zanemarljive količine. Najveća koncentracija Zn je utvrđena u prahu, a najveća količina Zn se nalazila u frakciji sitnog peska (Tabela 4.10).

Tabela 4.11. Sadržaj pristupačnog Cu u mehaničkim frakcijama (mg/kg) i % ekstrahovanog Cu pojedinim frakcijama u odnosu na ukupno ekstrahovanu količinu Cu

	Krupan pesak	Sitan pesak	Prah	Glina	Ukupan uzorak	Krupan pesak	Sitan pesak	Prah	Glina
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	%	%	%	%
CaCl ₂ 0.1M	0,016	0,032	0,024	0,040	0,032	7,981	70,190	11,486	10,343
CaCl ₂ 0.01M	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l
DTPA 0.005M	0,546	2,346	1,442	1,198	0,238	4,243	80,177	10,753	4,827
NH ₄ NO ₃ 1M	0,005	0,075	0,027	0,047	0,002	1,298	85,647	6,727	6,327

d.l. – detekcioni limit (0,003 µg/ml)

Ekstrakciono sredstvo koje je izdvojilo najviše Cu je 0,005 M DTPA (Tabela 4.11), zatim 1 M NH_4NO_3 i 0,1 M CaCl_2 , dok 0,01 M CaCl_2 nije ekstrahovao Cu. Zanimljivo je da se najveća koncentracija Cu nalazi u frakciji sitnog peska, a takođe i najveća količina Cu je u ovoj frakciji, jer je ona procentualno najzastupljenija u uzorku.

Tabela 4.12. Sadržaj pristupačnog Pb u mehaničkim frakcijama (mg/kg) i % ekstrahovanog Pb pojedinim frakcijama u odnosu na ukupno ekstrahovanu količinu Pb

	Krupan pesak	Sitan pesak	Prah	Glina	Ukupan uzorak	Krupan pesak	Sitan pesak	Prah	Glina
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg		%	%	%
CaCl_2 0.1M	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l
CaCl_2 0.01M	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l
DTPA 0.005M	1,088	0,663	3,200	2,960	0,805	12,639	33,869	35,666	17,826
NH_4NO_3 1M	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l

d.l. – detekcioni limit (0,015 $\mu\text{g}/\text{ml}$)

Prilikom ekstrakcije Pb, jedino je 0,005 M DTPA ekstrahovao određenu količinu Pb, dok su koncentracije Pb ekstrahovane ostalim sredstvima bile ispod detekcionog limita. Najveća koncentracija Pb je bila u prahu, ona je najviše bila prisutna u prahu (33,869%).

Generalno, najviše ekstrahovanih metala je dobijeno ekstrakcijom sa DTPA, osim Cr, što odgovara ranijim navodima da DTPA nije podesno ekstrakciono sredstvo za određivanje pristupačnog sadržaja hroma (Feng et al., 2005).

Treba dato određeno objašnjenje i/ili komenar na razlike u efikasnosti pojedinih ekstrakcionih sredstava...

Mehaničke frakcije zemljišta se različito ponašaju u odnosu na zadržavanje teških metala. Iz Tabela 4.6 - 4.12 se vidi da se najveća koncentracija teških metala nalazi u glini, odnosno prahu, zatim u sitnom pesku, a najmanje u krupnom peku. Međutim kada se koncentracija metala u određenoj frakciji pomnoži sa udelom te frakcije u ukupnom uzorku, onda se dobija jasnija slika koja mehanička frakcija nosi najveći udeo teških metala u ukupnom uzorku. Zbog velikog udela frakcije sitnog peska u ukupnom uzorku, često se najveća procentualna količina metala nalazi upravo u ovoj frakciji.

4.4. Sekvencijalna ekstrakcija

Sekvencijalna ekstrakcija, prema distribuciji metala u frakcijama, pokazuje koje su količine metala pristupačne i koje bi potencijalno mogle da postanu pristupačne ukoliko dođe do promene uslova sredine (pH, redoks potencijal). Najstabilniji oblici metala se nalaze u rezidualnoj frakciji i njihova pristupačnost se ne menja usled promene uslova sredine. S druge strane, postoji veća verovatnoća da metali u rastvorljivoj frakciji, izmenljivo adsorbovanoj, kao i frakciji metala helatno vezanih za organsku materiju, pri promeni uslova sredine postanu dostupni za biljke i uđu u lanac ishrane (Maiz et al., 2000).

U ovom istraživanju su korišćene dve metode sekvencijalne ekstrakcije: metoda po Tessier-u (1979), koja je u širokoj upotrebi, ali je zbog specifičnosti supstrata i niskog nivoa organske materije u njemu, primenjena i metoda koju su razradili nemački naučnici Zeien i Brümmer (1989).

Metoda po Tessier-u razdvaja metale na 5 frakcija: 1. Vodno-rastvorljivi i izmenljivo adsorbovani metali, 2. Specifično adsorbovani metali i metali vezani za karbonate, 3. Metali vezani za okside Mn i Fe, 4. Metali vezani za organsku materiju, 5. Metali strukturno vezani u silikatima (rezidualna frakcija).

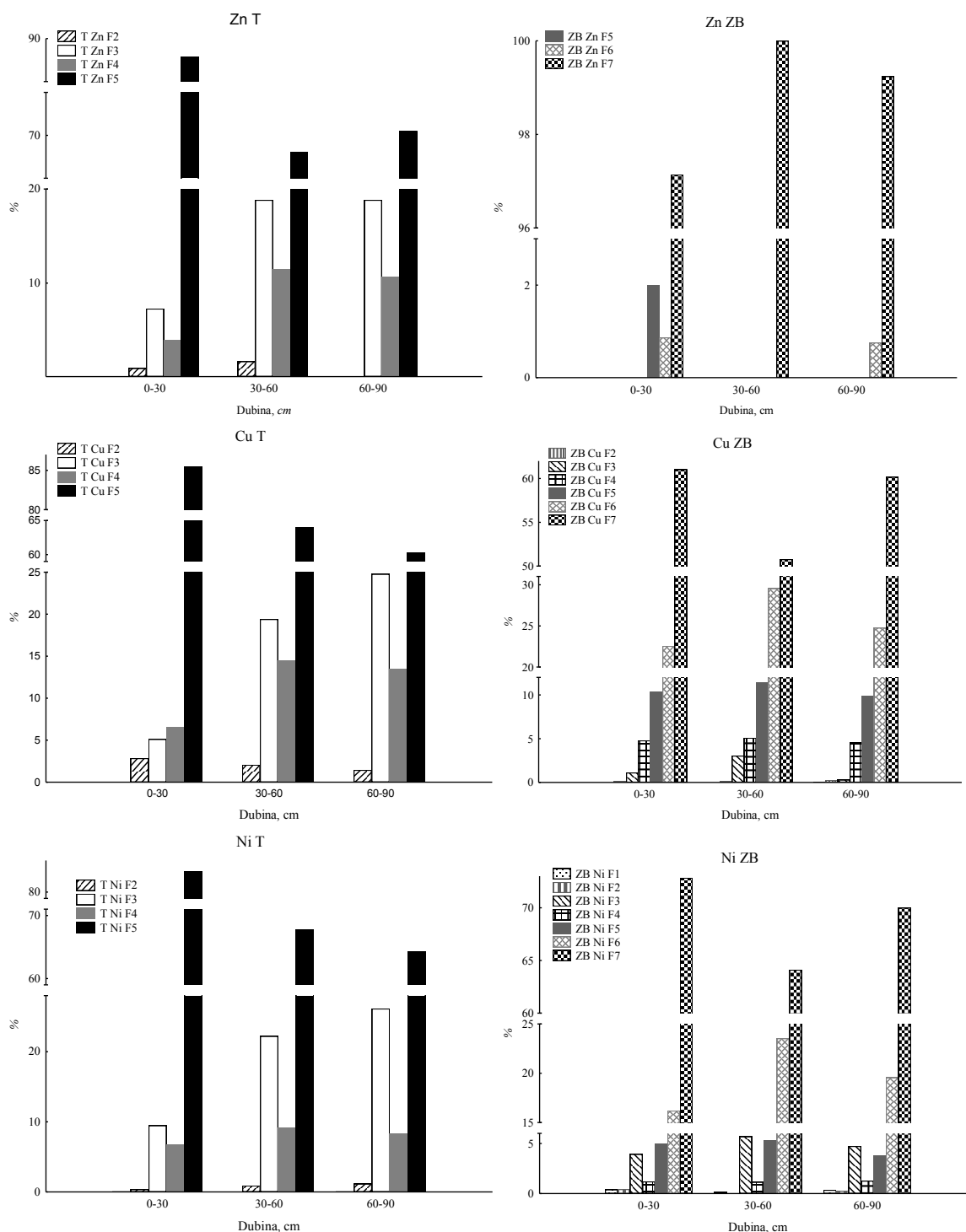
Metoda po Zeien and Brümmer-u (1989) ima 7 frakcija. Frakcija 1 predstavlja vodno-rastvorljive i izmenljive metale. Kako ekstrakciono sredstvo za ekstrakciju metala iz ove frakcije ($1\text{ M NH}_4\text{NO}_3$) nema pufernu sposobnost, pH rastvora tokom ekstrakcije bliska je realnoj reakciji (Gryschko et al., 2005), u ovom slučaju deposola. Frakcija 2 je definisana kao frakcija lako mobilnih metala (Zeien and Brümmer, 1989), koji se ekstrahuju sa $1\text{ M NH}_4\text{OAc}$ na pH 6. Kako ovo ekstrakciono sredstvo gradi komplekse sa Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn, Mn i Fe (Marchi et al., 2009), verovatno je da izdvaja metale koji su specifično (unutarsferna, neizmenljiva adsorpcija) vezani za zemljišne koloide, a takođe postoji i kompeticija sa organskom materijom oko manje stabilnih kompleksa metala. Ukoliko su zastupljeni karbonati u zemljištu, oni se takođe rastvaraju ovim ekstrakcionim sredstvom. Ovo ekstrakciono sredstvo može da rastvori metale iz različitih obilika i nije specifično za pojedine metale (Zeien and Brümmer, 1989). Frakciju 3 čine metali vezani za Mn okside, za čiju je ekstrakciju korišćen je $0,1\text{ M NH}_2\text{OH-HCl}$ u $1\text{ M NH}_4\text{OAc}$ (pH 6). Frakcijom 4 ekstrahuju se organski vezane metale, a ekstrakcija se vrši sa $0,025\text{ M NH}_4\text{EDTA}$ (pH 4,6). Kako EDTA ekstrahuje, izmenljivo adsorbovane, površinski vezane i organski vezane metale, mora da se primeni nakon ekstrakcije prve tri frakcije, kako bi frakcija (ekstrahovani metali) bila specifična za organski vezane metale (Alvarez et al., 2006). U frakciji 5 se nalaze metali vezani za amorfne Fe okside ($0,2\text{ M NH}_4$ -oksalat, pH 4,6, u mraku), a u 6. frakciji metali vezani za kristalne Fe okside ($0,2\text{ M NH}_4$ -oksalat + $0,1\text{ M}$ askorbinska kiselina, pH 3,25). Frakcija 7 predstavlja rezidualnu frakciju, tj. metale vezane za zemljišne minerale. Ona zapravo predstavlja onu količinu metala u uzorku koja je preostala nakon predhodnih ekstrakcija. Za određivanje ove frakcije, koristi se mokro razaranje uzorka.

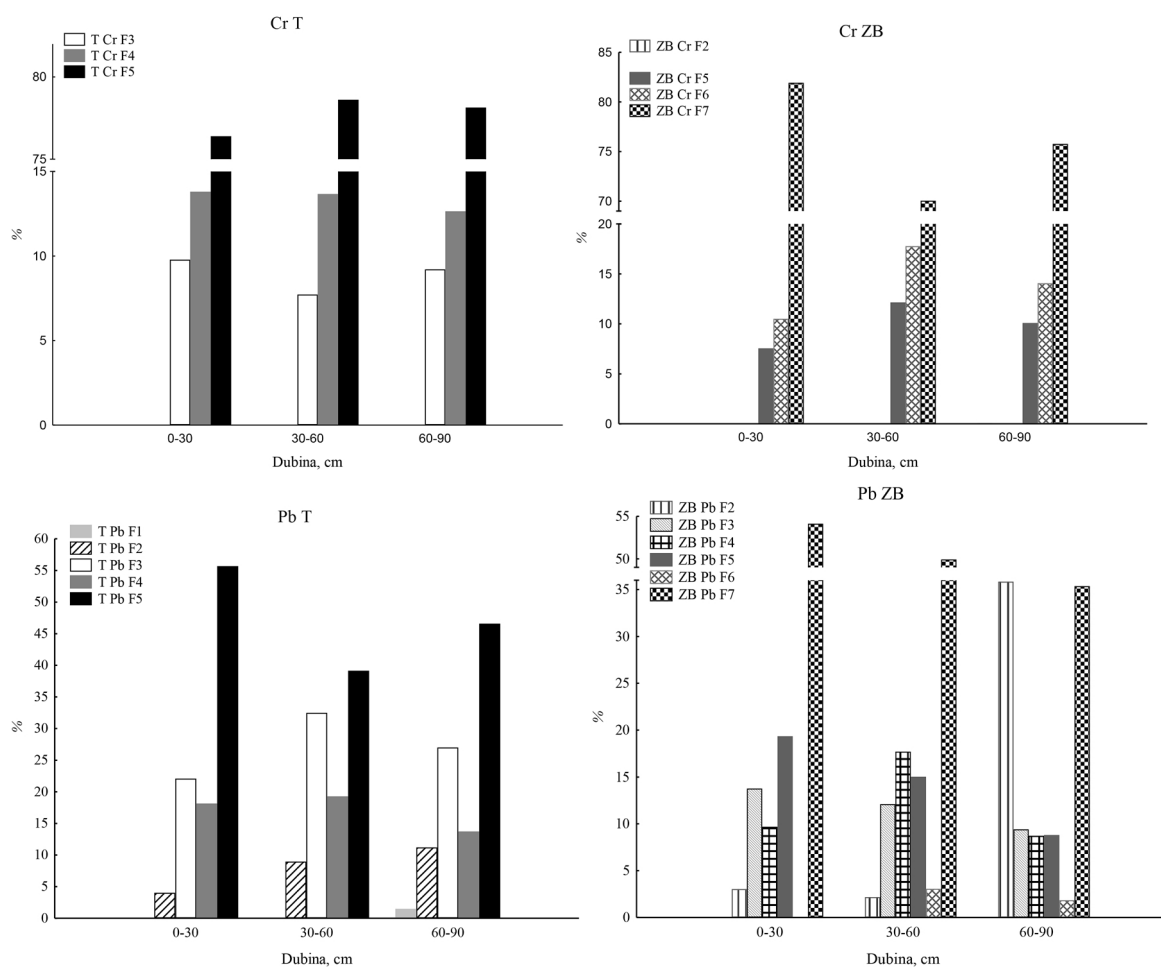
Mobilnost svake frakcije može grubo da bude predviđena kinetikom rastvaranja. Prema kinetici jonske izmene, frakcija 1 reaguje brzo i definiše se kao koncentracija metala u rastvoru zemljišta (McLaughlin et al., 2008). Frakcija 2 bi trebalo da postane lako mobilna pri promeni pH zemljišta (Cornelis, 2003). Kako frakcija 3 predstavlja metale vezane za Mn okside, osetljiva je na promene pH i redoks potencijala. Frakcija 4 je definisana dinamikom organske materije (dekompozicija i humifikacija). Frakcije 2, 3 i 4 mogu da budu brzo do srednje brzo mobilne usled promene hemijskih uslova u zemljištu. Usled sporih

kinetičkih reakcija i male rastvorljivosti Fe oksida i silikata, frakcije 5, 6 i 7 su relativno stabilne u dobro aerisanim zemljištima (Zeien and Brümmer, 1989).

Frakcije ekstrahovane prema Tessier et al (1979) u daljem tekstu imaju skraćenicu T, a frakcije dobijene ekstrakcijom prema procesuri Zeien and Brümmer (1989) imaju skraćenicu ZB. Rezultati ekstrakcije za Cu, Cr, Ni, Zn i Pb su dati u Grafiku 1, izraženi u procentima u odnosu na pseudo-ukupni sadržaj elementa u zemljištu.

Sekvencijalna ekstrakcija je pokazala da se više od 50% svih metala, osim Pb, nalazi u rezidualnoj frakciji (Grafik 4.1).



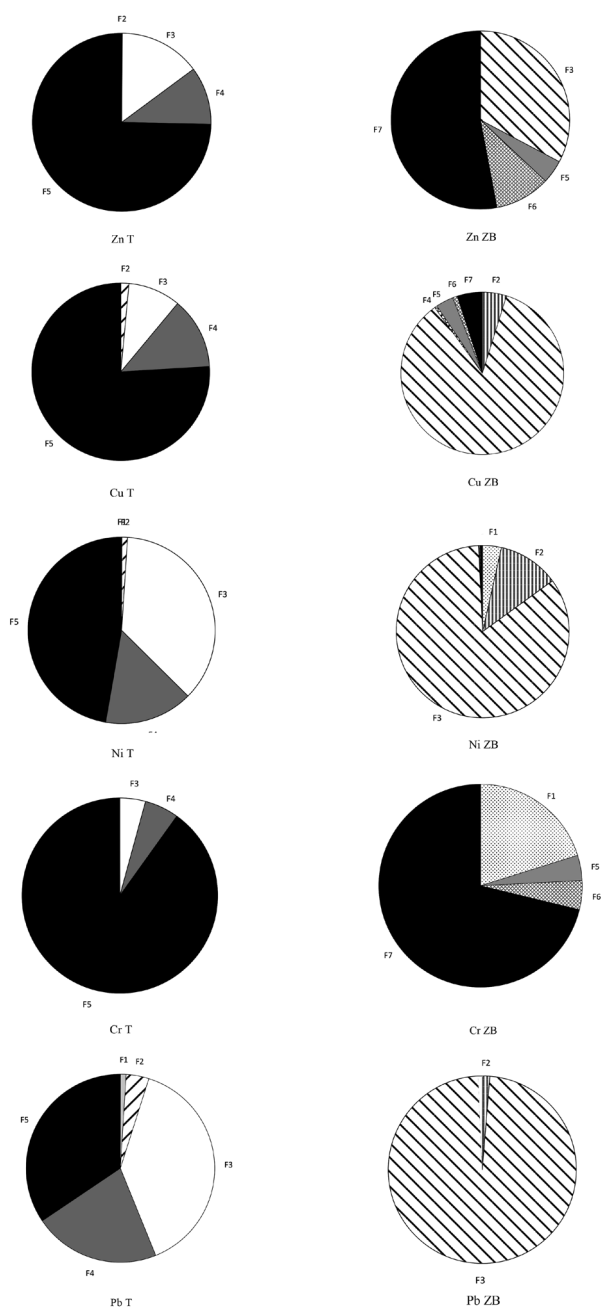


Grafik 4.1. Ekstrahovane količine teških metala (%) pojedinim hemijskim frakcija deponata, dobijenih metodom po Tessier-u (T) i Zeien and Brümmner-u (Z) – poljski ogled

Ekstrakcija po Tessier-u (T) ekstrahuje više Zn iz labilno vezanih frakcija nego Zeien-u i Brümmner-ova metoda (ZB). Prema drugoj ekstrakciji (ZB), Zn nije prisutan u prve četiri frakcije (Zn ZB), dok odgovarajuće T-frakcije (izmenjiva i organski vezana) sadrže određenu količinu ovog elementa (Zn T). Što se tiče Cu i Ni, obe ekstrakcije su dale slične rezultate, međutim po T proceduri, metali su više vezani za organsku materiju (Cu T, Ni T), dok je u ZB ekstrakciji više metala vezano za Mn i Fe okside (Cu ZB, Ni ZB). Hrom vezan za organsku materiju nije ekstrahovan Z-procedurom [Cr ZB, dok je T-procedurom detektovana određena količina Cr u ovoj frakciji (u sloju 0-30 cm: 13.53 %; 30-60 cm: 12.80 %; 60-90 cm: 12.29 %) (Cr ZB). Olovo nije detektovano u vodno-rastvorljivoj frakciji po ZB-ekstrakciji, a takođe je određen i niži procentualni udeo organski vezanog Pb [Pb ZB] u odnosu na Pb T.

Generalno, T-procedura je osetljivija na niže koncentracije vodno-rastvorljivih i izmenljivo adsorbovanih metala, kao i na potencijalno mobilnu organsku frakciju u poređenju sa ZB-procedurom. S obzirom da ZB-procedura ima tri frakcije vezane za okside

(Mn okside, amorfne i kristalne Fe okside), pogodnija je za zemljišta koja imaju veću količinu metala u ovim frakcijama (Kabala and Singh, 2001). T-procedura je pogodnija za zemljišta koja imaju hemijski slabije vezane metale koji lako mogu da pređu u pristupačne oblike i budu usvojeni od strane biljaka. Obe sekvencijalne ekstrakcije su pokazale visoku koncentraciju teških metala u rezidualnoj frakciji. Ovo je posledica geohemijskog porekla teških metala, međutim, procentualni udeo pristupačnih frakcija Pb (Pb T, Pb ZB), koji je viši u odnosu na ostale ispitivane elemente, ukazuje na mogući antropogeni uticaj (Borůvka et al., 2005).



Grafik 4.2. Ekstrahovane količine teških metala (%) po jedinim hemijskim frakcijama deponata, dobijenih metodom po Tessier-u (T) i Zeien and Brümmer-u (Z) – ogleđ u sudovima.

Grafik 4.2 predstavlja procentualno učešće metala u pojedinim frakcijama (izraženo u odnosu na njihove pseudo-ukupne sadržaje) dobijeno uz pomoć dve procedure, po Tessier-u (T) i po Zeien-u i Brümner-u (ZB) u uzorcima deposola korišćenog u ogledu u sudovima. Ako su uporede ove dve ekstrakcije, može se zaključiti da je sa ZB - ekstrakcijom dobijena veća količina pristupačnih elemenata u odnosu na T – proceduru, gde je najveća količina elemenata nađena u rezidualnoj frakciji. Rezultati se dosta razlikuju ako se uporedi ekstrakcija istog elementa uz pomoć ove dve procedure, što se naročito odnosi na Ni i Cu.

Primenjene procedure se značajno razlikuju po primenjenim ekstrakcionim sredstvima i samim tim po operativno definisanim frakcijama iz kojih se metali izdvajaju. Ni jedno od primenjenih ekstrakcionih sredstava nije strogo selektivno, ima preklapanja, što znači da može da ekstrahuje delimično metali i iz drugih frakcija. Upravo ta razlika u ekstrakcionim sredstvima za pojedine frakcije je i uslovlila različite rezultate koji su dobijeni uz pomoć ove dve procedure. Ekstrakcijom po Tessier-u su dobijene veće količine metala u pristupačnim frakcijama u odnosu na metodu po Zeien i Brümner-u. Kako je sadržaj metala u svim pristupačnim frakcijama u poljskom ogledu relativno nizak, verovatno je da su ekstrakciona sredstva koja se koriste u metodi po Tessier-u, pogodnija za detekciju niskih koncentracija metala i da ih ekstrahuju u većem procentu u odnosu na drugu proceduru.

Analiza uzoraka iz sudova je pokazala značajnu razliku između procedura. Ekstrakcijom po Zeien i Brümner-u je ekstrahovana najveća količina Ni, Cu i Pb u frakciji vezanoj za Mn okside, dok je po T-proceduri, rezidualna frakcija bila dominantna. Procedurom po Tessier-u je takođe ekstrahovano više metala trećom frakcijom (metali vezani za okside Fe i Mn) u odnosu na ostale labilne frakcije, ali je rezidualna frakcija bila dominantna. Procedura po Zeien-u i Brümner-u je najviše ovih metala ekstrahovala u trećoj frakciji (metali vezani za Mn – okside) u odnosu na ostale frakcije. Verovatno da ova metoda ekstrahuje više potencijalno pristupačnih elemenata i ukazuje jasnije na rizik od njihove mobilizacije, ukoliko on postoji.

Može se primetiti da se rezultati u polju i sudovima značajno razlikuju. Razlika je upravo rezultat heterogenosti supstrata, jer je za ogled u sudovima izvršena homogenizacija uzoraka iz polja uzetih sa više mesta, tako da se homogenizovan supstrat značajno razlikuje od pojedinačnih uzoraka u polju. Pored toga, kako je analiza rađena nakon završene vegetacije, biljka rizosfernim eksudatima menja sredinu, pa se menja i rastvorljivost i distribucija metala u pojedinim frakcijama, a zbog toga dolazi do rastvaranja potencijalno pristupačnih frakcija metala. Pošto je analiza urađena na završetku izvođenja ogle-da, imalo je vremena da biljka ispolji efekat na čvrstu fazu zemljišta. Ovaj efekat je mnogo izraženiji u sudovima u odnosu na polje, zbog male mase supstrata na koju korenov sistem vrši uticaj.

Dobijeni rezultati upućuju na to da postoji potencijalni rizik da postanu pristupačani Ni, Cu i Pb i da ih biljka usvoji. Na ovo upućuje i analiza po Zeien-u i Brümmner-u u sudovima. Iako se šema po Tessier-u pokazala kao osjetljivija za ekstrakciju niskih koncentracija prisutnih elemenata, šema po Zeien-u i Brümmner-u je ukazala na veći potencijalni rizik od zagađenja kada su prisutne više koncentracije metala.

4.4.1. Uticaj fizičko-hemijskih svojstva deposola na rezultate sekvencijalne ekstrakcije primenom dva postupla (PCA - analiza)

Metoda glavnih komponentata (PCA) omogućava smanjenje broja varijabli i određivanje povezanosti rezultata dobijenih uz pomoć dve različite metode sekvencijalne ekstrakcije, kao i međusobne povezanosti svojstava deposola. Smanjenje broja varijabli je postignuto procenom glavnih komponentata i računanjem "eingen" vrednosti. Prema Kaiser-ovom kriterijumu, samo "eingen" vrednosti veće od 1 se računaju, dok se ostale odbacuju (Micó et al., 2006). U ovom istraživanju, "eingen" vrednosti veće od 1 daju kumulativnu varijansu od preko 91%, što znači da one dovoljno objašnjavaju varijabilnost posmatranih parametara. Takođe je primenjena rotacija glavnih komponentata "Varimax" metodom normalizacije. Rotaciona matrica dobijenih vrednosti za faktore je predstavljena u Tabeli 4.13. Vrednosti faktora manje od 1 su uklonjene, zato su ta polja u tabeli prazna. Ovom metodom obrade podataka su utvrđena tri faktora koji zadovoljavajuće opisuju karakteristike deposola, kao i pristupačne i ukupne sadržaje metala (Tabela 4.13). Prva komponenta (PC1) je najvažnija komponenta, a visoko korelira sa pH zemljišta, sadržajem gline, sadržajem praha, kao i ukupnim sadržajima teških metala. Ova komponenta takođe uključuje i pristupačni Ni dobijen obema ekstrakcionim procedurama, kao i pristupačne sadržaje Zn, Cr i Pb dobijene T-ekstrakcijom (Zn, Cr, Pb-T). Varijable koje međusobno koreliraju se grupišu u faktore koji se zatim smatraju predstavnicima osnovne korelacije (Zhang, 2006). U drugoj glavnoj komponenti (PC2) nalaze se organski C i CEC. Ova komponenta takođe uključuje pristupačni Cu (Cu-T), Cr i Pb (Cr, Pb-Z), mada je poznato da bakar sa organskom materijom stvara stabilne komplekse u zemljištu (Impellitteri et al., 2002). Treća komponenta (PC3) je povezana sa sitnim peskom, kao i pristupačnim sadržajem Zn dobijenim Z-ekstrakcijom (Zn-Z).

Rezultati dobijeni PCA analizom su potvrđeni analizom korelacije. Tabela 4.14 predstavlja Pearson-ove koeficijente korelacije predstavljene u obliku matrice. Koeficijenti korelacije predstavljaju vezu između karakteristika deposolaa (pH, C-org, CEC, glina, prah, pesak) i pristupačnih teških metala (Zn, Cu, Ni, Cr, Pb) dobijenih različitim ekstrakcionim procedurama. Generalno, pristupačnost teških metala u zemljištu je uslovljena brojnim faktorima, ali pH (KCl) se pokazao kao najvažniji faktor pristupačnosti T-ekstrahovanih teških metala. Pristupačni oblici Ni dobijeni uz pomoć obe primenjene metode

ekstrakcije su pokazali jaku negativnu korelaciju sa pH zemljišta, što indicira da bi i promene pH vrednosti usled aktivnosti korenovog sistema, mogle da uslove pristupačnost i usvajanje Ni od strane biljaka (Pinel et al., 2004). Uprkos činjenici da sitni pesak, glina i prah nisu dominantne frakcije u ovim deposolima, ove frakcije uslovljavaju pristupačnost Cr, Pb (T-ekstrakcija) i Ni, Cu (Z-ekstrakcija), verovatno usled njihove velike adsorpcione površine (Acosta et al. 2011; ; Riebeiro et al., 2013a,b; Dias et al., 2014). Međutim, organski C i CEC nisu pokazali korelaciju sa pristupačnim oblicima teških metala, verovatno usled veoma niskih vrednosti organske materije i niskog kapaciteta za adsorpciju katjona.

Tabela 4.13. Matrica rotiranih faktora podeljenih u tri grupe metodom glavnih komponentata (PCA)

	PC 1	PC 2	PC 3
pH(H ₂ O)	-0,80795		
pH(KCl)	-0,91837		
Corg		0,92754	
CEC		0,82484	
Glina	0,72202		
Prah	0,83318		
Sitan pesak			0,77731
Fe	0,87682		
Mn	0,85353		
Zn T	-0,71108		
Cu T		-0,73732	
Ni T	0,88491		
Cr T	0,90134		
Pb T	0,76414		
Zn	0,89606		
Cu	0,88779		
Ni	0,88345		
Cr	0,87209		
Pb	0,94567		
Zn ZB			0,78344
Cu ZB			
Ni ZB	0,73606		
Cr ZB		-0,78926	
Pb ZB		-0,89585	
“Eigen” vrednost	16,0775	4,7238	1,24226
% variranja	66,9895	19,6825	5,17606
Kumulativne “Eigen” vrednosti	16,0775	20,80129	22,04355
Kumulativna varijansa %	66,9895	86,67206	91,84812

Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Cr, Pb – pseudo-ukupni sadržaji elemenata

Zn T, Cu T, Ni T, Cr T, Pb T - zbir pristupačnih frakcija dobijenih T –ekstrakcijom

Zn ZB, Mn ZB, Cu ZB, Ni ZB, Cr ZB, Pb ZB – zbir pristupačnih frakcija dobijenih ZB - ekstrakcijom

Tabela 4.14. Korelaciona matrica Pearson-ovih koeficijenata korelacije između osnovnih svojstava deposola i pristupačnih oblika metala dobijenih T i ZB procedurom

	pH	pH	C org	CEC	Glina	Prah	Sitan pe- sak
	H ₂ O	KCl					
ZnT	0,30	0,89	-0,81	-0,87	-0,61	-0,54	-0,59
CuT	0,17	0,84	-0,89	-0,92	-0,54	-0,45	-0,6
NiT	-0,71	-0,97	0,43	0,61	0,81	0,85	0,72
CrT	-0,58	-0,98	0,61	0,75	0,78	0,77	0,62
PbT	-0,50	-0,90	0,63	0,77	0,84	0,72	0,72
ZnZB	-0,34	-0,55	0,25	0,41	0,55	0,54	0,74
CuZB	-0,70	-0,49	-0,10	-0,12	0,79	0,77	0,53
NiZB	-0,70	-0,82	0,18	0,39	0,80	0,89	0,68
CrZB	-0,49	0,03	-0,61	-0,44	0,34	0,42	0,06
PbZB	-0,43	0,15	-0,74	-0,66	0,19	0,32	-0,34

Zn T, Cu T, Ni T, Cr T, Pb T - zbir pristupačnih frakcija dobijenih T –ekstrakcijom

Zn ZB, Mn ZB, Cu ZB, Ni ZB, Cr ZB, Pb ZB – zbir pristupačnih frakcija dobijenih ZB - ekstrakcijom

4.5. Mineralni sastav deposola

Analiza mineraloškog sastava je urađena s ciljem da se identifikuje poreklo teških metala kao potencijalnih zagađivača. Rudarska lokacija Kostolca nalazi se na aluvijalnoj terasi i vodi poreklo od sedimentnih depozita, koji su rezultat složene kombinacije vremenske i erozije nastale tokom pedogeneze. Sedimenti su krupan i sitan pesak, prekriveni prahom i glinom. Oni predstavljaju matični supstrat za nastanak ovog aluvijalnog nanosa na starijim terasama.

Određivanje minerala nosioca Ni pomoću difrakcione analize X-zraka (XRD) bi trebalo da omogući prvenstveno definisanje porekla ovog teškog metala, a potom metodom sekvencijalne ekstrakcije i potencijalne mobilnosti i biodostupnosti Ni, kao i mogućnost njegove akumulacije u biljnim organima u procesu rekultivacije. Hrom je takođe obuhvaćen ovim analizama. Uglavnom analiza XRD se radi da bi se potvrdilo da su Ni i Cr geohemijskog porekla (Hanesch et al., 2001).

Identifikovani minerali po XRD-u u zemljišnim frakcijama (krupan pesak, sitan pesak, prah, glina) se nalaze u rasponu od primarnih minerala do sekundarnih filosilikata, u zavisnosti od stepena eluvijacije.

Analiza frakcije krupnog peska (Tabela 4.15) sadrži sledeće minerale: kvarc, muskovit, albit, ortoklas i malih količina biotita, augita, hornblende, epidota i spinela. Sadržaji Cr vezani su za augit, magnetit i spinel, a Ni samo za magnetit i spinel.

Table 4.15. Zastupljenost minerala u mehaničkoj frakciji krupnog peska

	Krupan pesak
Kvarc	+++++
Muskovit	++++
Biotit	+
Ortoklas	+++
Albit	++++
Epidot	+
Augit	+
Hornblenda	+
Magnetit	tr.
Spinel	+
Ilmenit	tr.*

* tr. ispod granice detekcije

Frakcija sitnog peska je dominantna u ovom deposolu. Analiza ove frakcije (Tabela 4.16) pokazuje da ona sadrži najviše kvarca, albita, zatim ortoklasa i muskovita. U malim količinama su zastupljeni i epidot, biotit, augit, hornblenda, magnetit/hematit i spinel. Sadržaji Cr u mehaničkoj frakciji sitnog peska, vezani su za minerale augit, spinel, magnetit/hematit, dok je sadržaj Ni vezan za Fe minerale (magnetit/hematita, spinel).

Table 4.16. Zastupljenost minerala u mehaničkoj frakciji sitnog peska

	Sitan pesak
Kvarc	+++++
Muskovit	++++
Biotit	+
Ortoklas	++++
Albit	+++++
Epidot	++
Augit	+
Hornblenda	+
Magnetit/hematite	+
Spinel	+
Ilmenit	tr.

* tr. ispod granice detekcije

Frakcije gline i praha predstavljaju najvažniji rezervoar Ni i Cr usled visoke adsorpcione površine finih čestica ovih frakcija, koje povećavaju adsorpcioni kapacitet za metale (Rinklebe et al., 2007). Frakcija praha (Tabela 4.17) se uglavnom sastoji od muskovita/sericita i albita, a dosta su zastupljeni i kvarc, ortoklas, kaolinit, smektit, ilit i MSS (mešano slojeviti silikati), dok su vrlo malo pristutni epidot, biotit, augit, hornblenda, magnetit/hematit, spinel, dolomit, kalcit. Sadržaj Cr je vezan za augit, spinel, magnetit/hematit, strukturu smektita i MSS, dok je Ni vezan samo za Fe minerale (magnetit/hematita, spinel), kao i za strukturu smektita i MSS.

Table 4.17. Zastupljenost minerala u mehaničkoj frakciji praha

	Prah
Kvarc	+++
Muskovit/sericit	++++
Biotit	+
Ortoklas	+++
Albit	++++
Epidot	++
Augit	+
Hornblenda	+
Magnetit/hematite	+
Spinel	+
Ilmenit	tr.
Dolomit	+
Kalcit	+
Kaolinit	+++
Smektit	+++
Illit	+++
Mešano slojeviti silikati MSS	+++

* tr. ispod granice detekcije

Sadržaj gline i koncentracija teških metala je uglavnom blisko povezana (Lavado et al., 2004), pa neke studije potvrđuju jasnu i blisku vezu između koncentracije teških metala i sadržaja gline u zemljištu (Roca et al., 2012). Mineralni sastav ove frakcije (Tabela 4.18) se vezuje za prisustvo minerala kaolinita , smektita, zatim ilita i u nešto manjoj meri MSS. U ovoj frakciji su još zastupljeni i ortoklas, albit, zatim kvarc, muskovit/sericit, epidot, augit, hornblenda, dolomit, kalcit i hlorit.

Table 4.18. Zastupljenost minerala u mehaničkoj frakciji gline

	Glina
Kvarc	+
Muskovit/sericit	+
Biotit	tr.
Ortoklas	++
Albit	++
Epidot	+
Augit	+
Hornblenda	+
Magnetit/hematite	tr
Spinel	tr.
Ilmenit	tr.
Dolomit	+
Kalcit	+
Kaolinit	+++++
Smektit	+++++
Illit	++++

Hlorit	+
Mešano slojeviti silikati MSS	+++

* tr. ispod granice detekcije

Sadržaji Cr i Ni, u mehaničkoj frakciji gline, vezani su samo za sadržaje filosilikata i to za oktaedarske listove smektita kao i strukturu MSS. Za razliku od Cr, koja se nalazi isključivo u oktaedrima montmorilonita, Ni je prisutan i u njegovim interlamelarnim prostorima (Epstein et al., 2005).

4.6 Analiza kalemova, đubriva i bonifikatora zemljišta korišćenih u ogledu

Pre sadnje, kao material koji bi mogao da utiče na rezultate ogleđa, analiziran je sadržaj makrohranljivih elemenata i teških metala u kalemovima. Pojedinačno je analizirano 5 kalemova, a analize su date kao prosečne vrednosti. Analize su pokazale da se ni jedan od ispitivanih teških metala nije nalazio u povišenoj koncentraciji (Tabela 4.20). Prosečna masa svežih analiziranih kalemova je bila $34,46 \pm 4,23$ g, a suvih $16,55 \pm 1,76$ g. Kao što se vidi u Tabelama 4.19 i 4.20, rezerve elemenata postoje u kalemovima, što je posledica nakupljanja hraniva tokom proizvodnje kalemova.

Tabela 4.19. Sadržaj N, P i K u kalemovima pre sadnje

	%	mg/kalemu
N	$0,55 \pm 0,10$	$91,02 \pm 10,27$
P	$0,13 \pm 0,02$	$21,55 \pm 3,39$
K	$0,40 \pm 0,13$	$66,27 \pm 22,86$

Iako su koncentracije N, P i K (%) bile relativno niske, mase ovih elemenata preračunato na kalem, predstavljaju značajne rezerve NPK u kalemu i omogućavaju porast loze u prvim fazama vegetacije. Koncentracije teških metala u kalemovima su u normalnim granicama za biljna tkiva (Kabata - Pendias, 2011).

Tabela 4.20. Koncentracija mikroelemenata i teških metala u kalemovima pre sadnje

	mg/kg	µg/kalemu
Fe	$639,40 \pm 29,54$	$10665,40 \pm 1389,54$
Mn	$38,37 \pm 1,48$	$638,70 \pm 77,41$
Zn	$42,51 \pm 6,91$	$746,54 \pm 198,82$
Cu	$9,72 \pm 0,52$	$163,98 \pm 25,64$
Ni	$7,37 \pm 0,56$	$122,36 \pm 15,84$
Cr	$7,03 \pm 0,65$	$114,77 \pm 11,74$
Co	$0,50 \pm 0,04$	$8,24 \pm 0,93$
Pb	$0,80 \pm 0,25$	$14,92 \pm 5,87$
Cd	$0,06 \pm 0,01$	$1,00 \pm 0,17$

Analiza dodatih đubriva i bonifikatora zemljišta (Tabela 4.21) je pokazala da su prisutni sadržaji teških metala, u njima, u dozvoljenim granicama. Dozvoljeni sadržaj teških

metala u đubrivima i maksimalne količine teških metala koje se smeju uneti u zemljište sa đubrivima definisane su u našoj zemlji „Pravilnikom o uslovima za razvrstavanje i utvrđivanje kvaliteta sredstava za ishranu bilja, odstupanjima sadržaja hranjivih materija i minimalnim i maksimalnim vrednostima dozvoljenog odstupanja sadržaja hranjivih materija i o sadržini deklaracije i načinu obeležavanja sredstava za ishranu bilja“ (“Sl. Glasnik RS” br. 78/2009).

Tabela 4.21. Ukupni sadržaj teških metala u dodatim đubrivima

	MAP	DAP	Superfosfat	Ca(NO ₃) ₂	SPĐ	NPK
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Fe	1763,83±29,31	1849,67±26,74	1169,18±39,13	103,38±2,29	125,22±34,12	1148,22±33,21
Mn	181,79±2,12	15,9±0,23	48,66±2,27	9,41±0,10	8,19±1,32	22,12±5,02
Zn	4,71±0,41	123,66±6,19	53,57±1,26	0,15±0,01	3,12±0,74	4,12±1,18
Cu	6,33±2,66	2,55±0,17	14,38±0,14	4,35±0,25	0,11±0,06	1,12±0,13
Ni	0,23±0,01	37,33±0,99	5,72±0,32	0,00±0,00	12,78±0,78	20,18±2,35
Cr	6,54±0,39	177,13±3,82	40,75±2,64	13,25±0,23	27,5±2,12	35,17±5,12
Pb	1,50±0,15	2,07±0,04	79,03±2,06	0,05±0,00	1,34±0,09	2,45±0,22
Cd	0,28±0,02	14,89±0,24	4,88±0,06	0,00±0,00	1,12±0,02	1,46±0,18
Co	6,85±0,20	0,08±0,08	9,63±0,06	10,18±0,22	2,14±0,87	5,15±2,33

MAP- mono amonijum fosfat

DAP – di amonijum fosfat

SPĐ – sporodelujuće đubrivo

Pored đubriva, dodat je i jedan bonifikator zemljišta, zeolit, a analiza ovog materijala je pokazala da su koncentracije teških metala u njemu ispod detekcionog limita.

Mnogobrojna istraživanja (Chaney, 2012; Jiao et al., 2012; Nziguheba and Smolders, 2010) ukazuju na potencijalnu opasnost zagađenja zemljišta teškim metalima usled korišćenja fosfatnih đubriva. Posebno je velika opasnost od zagađenja kadmijumom (Bolan et al., 2013; Grant, 2011; Mar and Okazaki, 2012). Međutim, analiza dodatih đubriva u ovom istraživanju ukazuje da ne postoji opasnost od zagađenja putem ovog izvora.

4.7. Ogledi u sudovima

4.7.1. Testiranja različitih postupaka rekultivacije deposola primenom đubriva i bonifikatora zemljišta pri podizanju zasada vinove loze

Sa aspekta njihove upotrebne vrednosti u biljnoj porizvodnji, deposoli poseduju nepovoljna fizička svojstva (Tabela 4.1), prvenstveno zbog visokog sadržaja peska i vrlo malo gline. Pored toga, agrohemijska svojstva ovih površina (Tabele 4.2, 4.3 i 4.4) su takođe nepovoljna zbog niskog sadržaja organske materije, kao i niskog sadržaja pristupačnih hraniva. Stoga je na ovakvim površinama vrlo teško uspostaviti biljnu proizvodnju bez primene meliorativnih mera. Primenjene meliorativne mere za gajenje vinove loze su date u Tabeli 3.1. Primenom hraniva preko đubriva, kao i primenom bonifikatora zemljišta,

stvaraju se uslovi za gajenje vinove loze i popravku fizičkih i hemijskih svojstava deposola (Tabela 4.1, 4.2, 4.3 i 4.4).

Pored povećanja hranidbenih svojstava deposola, više doze fosfata su primenjene i u cilju inaktivacije teških metala (ukoliko bi došlo do mobilizacije ovih metala), pošto ranija istraživanja na ovim površinama ukazuju na problem usvajanja teških metala i njihovog nakupljanja u biljnim organima (Ličina et al., 2007).

U ovom istraživanju je korišćena višegodišnja biljna vrsta, vinova loza. S obzirom da višegodišnje biljne vrste imaju drugačije mehanizme usvajanja i akumulacije teških metala od jednogodišnjih biljaka (Overesch et al., 2007), pretpostavljeno je da će se samim izborom biljne vrste, uticati na smanjenu akumulaciju teških metala u biljnim organima, posebno jestivim. Usvajanje teških metala od strane biljaka je specifično kako za biljnu vrstu, tako i za svaki biljni organ (Kabata - Pendias, 2011). Generalno, u literaturi nema mnogo podataka o usvajanju teških metala od strane vinove loze, ali se iz postojećih može zaključiti da vinova loza usvaja manje količine teških metala u odnosu na druge biljne vrste kada se gaji pri istim uslovima kontaminacije zemljišta teškim metalima (Burn et al., 2001; Lee et al., 2001; Chopin and Alloway, 2007).

Aktivnost teških metala u zemljišnom rastvoru je uslovljena sorptivnim svojstvima komponenata čvrste faze zemljišta. Sorptivna svojstva zemljišta zavise od pH vrednosti, sadržaja organske materije, mehaničkog i mineralnog sastava zemljišta. Najvažniji faktor koji uslovljava pristupačnost teških metala u zemljištu je pH. Smanjenje pH vrednosti utiče na povećanje aktivnosti, mobilnosti i dostupnosti većine teških metala, što se objašnjava smanjenjem adsorptivnih svojstava zemljišta u ovim uslovima (Shaheen et al., 2013). Deposoli imaju nizak sadržaj organske materije, nizak sadržaj frakcije gline (5 - 6%), dok je frakcija peska dominantna (80 - 85% peska). Ova svojstva uzrokuju nizak sorptivni kapacitet deposola, tako da svaka promena pH vrednosti utiče na pristupačnost teških metala.

Promena pH vrednosti je određena u sudovima u svakom tretmanu (Tabela 4.22), kako bi se video uticaj pojedinih tretmana na zakišeljavanje supstrata, a samim tim i na pristupačnost metala.

Tabela 4.22. Promena pH vrednosti pri različitim tretmanima prilikom testiranja različitih postupaka rekultivacije deposola primenom đubriva i bonifikatora zemljišta pri podizanju zasada vinove loze

Tretman	pH _{H₂O}	pH _{KCl}	pH _{H₂O}	pH _{KCl}
	Pre postavljanja oglada		Nakon završenog oglada	
kontrola	8,77	7,59	7,65	7,31
NPK	8,77	7,59	7,69	7,4
SPĐ	8,77	7,59	7,92	7,65
MAP1	8,77	7,59	7,21	6,89
MAP2	8,77	7,59	6,34	5,97
MAP3	8,77	7,59	5,17	4,78

Z	8,77	7,59	7,77	7,29
Z+NPK	8,77	7,59	8,01	7,55
Z+SPĐ	8,77	7,59	7,89	7,65
Z2+NPK	8,77	7,59	7,99	7,22
Z2+SPĐ	8,77	7,59	7,70	7,04
Z2+MAP2	8,77	7,59	6,65	6,16
Z2+MAP3	8,77	7,59	5,86	5,07
Z2	8,77	7,59	7,93	7,33

Deposol bez dodatog đubriva je imao alkalnu reakciju ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ 7,65, pH_{KCl} 7,31- kontrola), ali nešto nižu nego kod supstrata pre gajenja biljaka ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ 8,77, pH_{KCl} 7,59). Ovo bi moglo da se objasni rizosfernim efektom koji biljke imaju na supstrat. Rizosfera obuhvata prostor od 1 do 3 mm od površine korena. Efekat korenovog sistema na okolno zemljište se ostvaruje otpuštanjem različitih organskih i neorganskih materija. Najviše se izlučuju polisaharidi, aminokiseline i organske kiseline. Usled prisustva organskih jedinjenja, povećava se broj mikroorganizama koji takođe mogu da doprinesu smanjenju pH (Mengel and Kirkby, 2001). Rizosferni pH je pod uticajem transporta anjona preko H^+ /anjonskog kotransporta, gde se protoni transportuju povratno u citosol. U ovom slučaju, ukoliko su glavni izvor N, nitrati igraju važnu ulogu u uklanjanju H^+ jona, pri čemu se podiže pH vrednost. Suprotno, ukoliko se biljke snabdevaju NH_4^+ azotom, sredina se zakišeljava (Mengel and Kirkby, 2001).

Rizosferne bakterije takođe mogu direktno da poboljšaju proces fitoremedijacije menjanjem biodostupnosti metala preko promena pH, lučenjem helatnih jedinjenja (organske kiseline, siderofore), kao i oksido-redukcionim reakcijama (Gadd, 2000; Khan and Jones, 2009; Kidd et al., 2009; Uroz et al., 2009; Wenzel, 2009).

Reakcija deposola u varijantama sa NPK, sporodelujućim NPK đubrivom i zeolitom bila je slična reakciji kontrolne varijante, odnosno varijante bez dodavanja đubriva, (pH u intervalu od 7,65 do 7,99) (Tabela 4.18.). U tretmani sa rastućim dozama MAP-a, deposoli su pokazali značajnu promenu pH, pri čemu je pH vrednost opadala sve do 5,17 u vodi i 4,78 u KCl. Primena amonijačnih đubriva uslovljava acidifikaciju zemljišta (Tarkalson et al., 2006), pri čemu acidifikacija nastaje kao rezultat nitrifikacije amonijačnog jona i ispiranja NO_3^- (Lilien-fein et al., 2000). Zakišeljavanje zemljišta je mnogo više izraženo u regijama sa dosta padavina i u zemljištima niskog pufernog kapaciteta (Rengel, 2003). Ispitivani deposoli sadrže kao dominantnu frakciju peska, a imaju i nizak sadržaj organske materije, tako da je njihov puferni kapacitet veoma nizak i deposoli praktično nemaju mehanizam da se odupru promeni pH vrednosti.

Promena pH vrednosti uslovljava promenu pristupačnosti Ni i Cr (Tabela 4.23.). Sadržaj lakopristupačnog Ni je određivan ekstrakcijom sa DTPA, dok je ekstrakcija Cr, obav-

ljena sa NH_4NO_3 , zato što DTPA ne daje adekvatne rezultate o pristupačnosti Cr (Feng et al., 2005), što se može zaključiti i iz Tabele 4.7. Kao što se može videti u Tabeli 4.19., sadržaj pristupačnog Ni se znatno povećavao primenom MAP-a. Najveća koncentracija pristupačnog Ni je zabeležena u tretmanu MAP3 (3,015 mg/kg), gde je koncentracija bila znatno viša u odnosu na kontrolu (0,245 mg/kg). Primena istih doza MAP-a u kombinaciji sa zeolitom je dala nešto niže koncentracije pristupačnog Ni u odnosu na primenu čistog MAP-a (Z2+MAP3 – 1,967 mg/kg), verovatno zbog adsorptivnih svojstava zeolita. (Xiubin and Zhanbin, 2001).

Tabela 4.23. DTPA pristupačni Ni i NH_4NO_3 pristupačni Cr u različitim tretmanima ogleđa testiranja različitih postupaka rekultivacije deposola primenom đubriva i bonifikatora zemljišta pri podizanju zasada vinove loze

Tretman	Ni	Cr
	mg/kg	mg/kg
kontrola	0,245	0,123
NPK	0,367	0,010
SPĐ	0,289	0,080
MAP1	0,311	0,072
MAP2	0,654*	0,068
MAP3	3,015**	0,107
Z	0,398	0,088
Z+NPK	0,378	0,039
Z+SPĐ	0,318	0,031
Z2+NPK	0,285	0,026
Z2+SPĐ	0,264	0,047
Z2+MAP2	0,613	0,032
Z2+MAP3	1,967**	0,088
Z2	0,236	0,072
LSD 0,01	0,412	0,075
LSD 0,05	0,376	0,068

Da bi u se stekao uvid u usvajanje i akumulaciju teških metala u vinovoj lozi, kao i njen mineralni NPK sastav, potrebno je da se odvoje biljni organi (koren, stablo, lastar i list) i da se svaki analizira posebno (Ličina et al., 1995). Na kraju vegetacije, po završetku ogleđa iz sudova, po separaciji ovih organa prvo su izmerene njihove mase, što je dato u Tabeli 4.24, a potom je analiziran i njihov mineralni sastav (NPK u biljnim organima) (Tabela 4.25), kao i sadržaj teških metala (Tabela 4.26).

Tabela 4.24. Mase organa vinove loze nakon ogleđa testiranja različitih postupaka rekultivacije deposesola primenom đubriva i bonifikatora zemljišta pri podizanju zasada vinove loze

Tretman	Koren	Stablo	Lastar	List
	g	g	g	g
Kontrola	3,13	18,17	0,38	1,52
NPK	3,20	17,18	0,39	1,72**
SPĐ	2,78	16,24	0,33	1,54
MAP1	2,02**	14,55	0,32	1,53
MAP2	1,33**	11,12**	0,47	1,76**
MAP3	0,91**	9,03**	0,29	0,55**
Z	3,13	12,66*	0,23	1,35**
Z+NPK	4,19**	22,12*	0,31	1,69*
Z+SPĐ	3,20	16,82	0,35	1,63
Z2+NPK	4,73**	20,85	0,48	1,80**
Z2+SPĐ	3,17	20,35	0,44	0,59**
Z2+MAP2	3,14	18,04	0,46	1,28**
Z2+MAP3	1,89**	21,20	0,26	0,62**
Z2	3,49	17,74	0,59**	1,20**
LSD 0,01	0,50	5,60	0,16	0,19
LSD 0,05	0,36	3,80	0,12	0,14

* LSD nivo značajnosti 0,05

** LSD nivo značajnosti 0,01

Najveća masa biljnih organa je dobijena tretmanima sa zeolitom + NPK đubriva, a najmanja masa organa je dobijena pri primeni najviših doza MAP-a. Zeolit je verovatno pozitivno delovao na zadržavanje hraniva iz NPK đubriva u zoni korenovog sistema, kao i na zadržavanje vlage, dok je sa NPK obezbeđena određena količina osnovnih hranljivih elemenata, tako da je to verovatno razlog što su biljke iz ovog tretmana imale najveću biomasu. Visoke doze MAP-a su verovatno usled osmotsog efekta, koji je nastao njihovom primenom, izazvle smanjenje rasta biljaka.

Koncentracija N i P je bila u biljnim tkivima usko povezana sa dodatkom hraniva putem đubriva. Kalijum nije pokazao signifikantno povećanje koncentracije u supstratu pri primeni đubriva, verovatno zbog relativno malih doza dodatog K. Koncentracija N i P je značajno povećana sa primenom MAP-a i rasla je uporedo sa rastućim dozama MAP-a. Ovo povećanje je najizraženije kod primene MAP-a u kombinaciji sa zeolitom. Koncentracija N u korenu kontrolnih biljaka je bila 0,46 mg/kg, u tretmanu sa najvišom dozom MAP-a je bila 1,98 mg/kg, dok je koren biljka iz tretmana zeolit + MAP3 sadržao prosečno 2,25 mg/kg. Koren je takođe akumulirao veće količine P pri đubrenju MAP-om u odnosu na kontrolne biljke. Kontrolne biljke su imale 0,14 mg/kg P, biljke iz tretmana MAP3 - 0,70 mg/kg, a biljke iz tretmana zeolit + MAP3 su imale 0,92 mg/kg. Slična situacija je bila i kod ostalih organa vinove loze (Tabela 4.25).

Tabela 4.25. Sadržaj N,P i K u vinovoj lozi gajenoj na peskovitim deposolima
ogled testiranja različitih postupaka rekultivacije deposola primenom đubriva
i bonifikatora zemljišta pri podizanju zasada vinove loze

	Tretman	N	P	K
		%	%	%
koren	Kontrola	0,46	0,14	0,58
	NPK	0,79	0,15	0,56
	SPĐ	0,56	0,18	0,56
	MAP1	0,97**	0,32**	0,61
	MAP2	1,19**	0,43**	0,56
	MAP3	1,98**	0,70**	0,22**
	Z	0,24	0,15	0,56
	Z+NPK	0,76	0,22	0,51
	Z+SPĐ	0,55	0,23	0,74**
	Z2+NPK	0,70	0,16	0,61
	Z2+SPĐ	0,73	0,30**	0,78**
	Z2+MAP2	2,19**	0,94**	0,54
	Z2+MAP3	2,25**	0,92**	0,3**
	Z2	0,26	0,14	0,83**
	LSD 0,01	0,468	0,154	0,117
	LSD 0,05	0,182	0,114	0,087
	stablo	Kontrola	0,36	0,09
NPK		0,54**	0,00	0,20
SPĐ		0,53**	0,00	0,19
MAP1		0,64**	0,23	0,19
MAP2		0,70**	0,56**	0,16**
MAP3		1,20**	0,6**	0,14**
Z		0,47*	0,19	0,23*
Z+NPK		0,75**	0,14	0,17**
Z+SPĐ		0,53**	0,09	0,22
Z2+NPK		0,53**	0,54**	0,24**
Z2+SPĐ		0,53**	0,94**	0,21
Z2+MAP2		0,78**	1,27**	0,23
Z2+MA3		0,98**	0,75**	0,21
Z2		0,36	0,52**	0,30**
LSD 0,01		0,15	0,345	0,029
LSD 0,05		0,11	0,256	0,021

lastar	Kontrola	0,21	0,15	1,09	
	NPK	0,38**	0,14	1,41**	
	SPĐ	0,32*	0,19	1,15	
	MAP1	0,49**	0,29*	1,08	
	MAP2	0,82**	0,77**	1,10	
	MAP3	1,54**	1,73**	0,65**	
	Z	0,36**	0,27	1,09	
	Z+NPK	0,68**	0,28	1,21	
	Z+SPĐ	0,41**	0,22	1,13	
	Z2+NPK	0,43**	0,32*	1,34**	
	Z2+SPĐ	0,43**	0,18	1,41**	
	Z2+MAP2	1,80**	1,81**	0,99	
	Z2+MA3	2,05**	1,83**	1,31*	
	Z2	0,28	0,14	1,25	
	LSD 0,01	0,125	0,182	0,245	
	LSD 0,05	0,093	0,135	0,182	
	list	Kontrola	0,99	0,11	0,73
		NPK	2,50**	0,29	1,32**
SPĐ		2,17**	0,24	1,20**	
MAP1		2,90**	0,41**	1,06*	
MAP2		3,11**	0,87**	0,95	
MAP3		4,66**	2,21**	1,23**	
Z		1,59	0,24	1,05*	
Z+NPK		2,92**	0,38**	0,87	
Z+SPĐ		2,24**	0,26	1,33**	
Z2+NPK		2,35**	0,23	1,24**	
Z2+SPĐ		2,72**	0,46**	1,21**	
Z2+MAP2		3,62**	2,47**	1,05*	
Z2+MAP3		4,91**	2,83**	0,97	
Z2		1,51	0,16	0,75	
LSD 0,01		0,857	0,271	0,351	
LSD 0,05		0,635	0,201	0,26	

* LSD nivo značajnosti 0,05

** LSD nivo značajnosti 0,01

Koncentracije usvojenih teških metala i njihova akumuliranih po različitim organima vinove loze su date u Tabeli 4.26. Najveća koncentracija većine elemenata je konstatovana u korenu, zatim u listovima, stablu, a najmanja je u lastarima.

Tabela 4.26. Sadržaj teških metala u vinovoj lozi gajenoj na peskovitim deposolima ogleđ testiranja različitih postupaka rekultivacije deposola primenom đubriva i bonifikatora zemljišta pri podizanju zasada vinove loze

	Tretman	Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	Cr	Pb	Cd
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Koren	Kontrola	278,53	35,75	6,78	15,86	1,20	5,13	0,75	1,79	0,05
	NPK	303,50	42,87	6,88	18,38	1,10	5,79	0,07**	1,56	<d.l.
	SPĐ	308,00	37,70	7,00	18,27	1,79*	5,79	0,63	1,69	0,05
	MAP1	377,75	90,69*	7,19	14,32	1,49	9,61	0,3*	1,71	0,05
	MAP2	258,15	260,9**	7,29	19,85	2,14**	37,7**	0,74	1,37	0,22**
	MAP3	625,28*	372,9**	7,39	25,41**	2,44**	94,60**	1,76**	1,73	0,22**
	Z	530,70	41,80	7,83	14,10	0,93	5,26	1,03	1,36	0,05
	Z+NPK	312,28	46,12	11,52**	29,09**	1,56	7,61	1,19*	2,03	0,09
	Z+SPĐ	312,49	40,25	10,04**	19,14	1,52	6,23	0,86	1,69	0,10
	Z2+NPK	249,53	33,42	6,80	17,41	1,06	4,71	0,28*	1,28	0,05
	Z2+SPĐ	576,24	42,21	10,29**	15,42	1,71*	5,46	1,32**	2,31	0,09
	Z2+MAP2	341,29	190,2**	9,39**	24,93**	2,16**	71,22**	1,47**	2,02	0,17**
	Z2+MAP3	390,72	320,8**	14,73**	28,23**	2,21	79,09**	1,255*	2,18	0,17*
	Z2	377,59	32,08	7,85**	11,585*	1,79	5,59	0,38	2,27	0,05
	LSD 0,01	358,78	70,64	2,59	6,08	0,63	6,86	0,56	0,93	0,12
	LSD 0,05	265,98	52,36	1,92	4,51	0,47	5,09	0,42	0,69	0,09
Stablo	Kontrola	394,77	31,11	30,88	15,19	0,37	2,99	1,61	2,91	0,03
	NPK	401,77	30,79	15,92*	17,43*	0,45	3,34	2,11	3,44	0,07**
	SPĐ	222,4**	26,28	13,72**	12,00**	0,37	2,44	0,43*	1,61**	0,05
	MAP1	357,45	38,12	17,77*	13,96	0,36	3,73	2,44	3,62	0,07**
	MAP2	275,13*	85,83**	17,48*	15,43	0,50	11,09**	0,27**	2,03*	0,05
	MAP3	397,67	101,3**	17,38*	17,12*	0,86**	28,29**	1,07	2,63	0,07**
	Z	260,6**	29,35	13,03**	16,04	0,37	3,59	0,41*	1,845*	0,05
	Z+NPK	455,19	32,13	7,75**	19,06**	0,44	5,75	2,97	3,02	0,07**
	Z+SPĐ	506,37*	39,54	10,12**	15,92	0,6**	5,92	1,66**	3,855*	0,1**
	Z2+NPK	759,5**	35,83	8,72**	16,44	0,48	6,21	3,43	3,16	0,05
	Z2+SPĐ	310,26	27,91	7,03**	15,97	0,42	3,57	0,76**	2,42	0,03
	Z2+MAP2	401,60	105,6**	35,75	19,65**	0,63**	25,3**	0,80	2,16	0,05
	Z2+MAP3	646,5**	99,43**	23,73	24,17**	0,89**	30,10**	1,73	1,85	0,07**
	Z2	373,18	28,46	27,87	15,17	0,44	3,15	1,06	2,74*	<d.l.
	LSD 0,01	129,63	18,81	16,96	2,48	0,211	6,05	1,22	1,14	0,05
	LSD 0,05	96,09	13,94	12,57	1,84	0,156	4,48	0,91	0,84	0,037

lastar	Kontrola	52,05	25,24	4,53	42,08	1,08	1,99	3,44	4,80	<d.l.
	NPK	36,76	31,67	4,01	40,62	0,71	3,19	0**	3,73	<d.l.
	SPĐ	40,07	34,20	3,92	37,13	0,72	2,47	0**	3,00	<d.l.
	MAP1	52,26	71,04*	5,03	41,78	0,85	2,20	0,32**	2,33*	<d.l.
	MAP2	49,38	235,4**	9,69**	70,82**	2,42**	5,79	0,78	5,62	<d.l.
	MAP3	75,25	136,2**	9,31**	37,79	1,79*	18,56**	2,73**	5,55	<d.l.
	Z	27,65*	27,12	5,22	44,73	0,57	1,54	0,07	2,71	<d.l.
	Z+NPK	83,85*	40,67	12,53**	81,91**	2,46**	11,29**	<d.l.**	4,26	<d.l.
	Z+SPĐ	46,54	47,14	6,955*	44,84	0,69	21,1**	<d.l.**	2,89	<d.l.
	Z2+NPK	146,3**	83,51**	14,99**	84,89**	1,51	5,88	18,05	31,2**	<d.l.
	Z2+SPĐ	53,34	70,76*	8,10**	62,46*	1,07	2,58	0,32**	1,77*	<d.l.
	Z2+MAP2	32,59	580,5**	3,01	28,47	1,40	19,60**	1,56*	1,45**	<d.l.
	Z2+MAP3	23,57*	229,7**	5,00	44,59	1,39	16,59**	1315*	1,77*	<d.l.
	Z2	28,61	30,25	3,24	22,765*	0,82	1,95	0**	0,99**	<d.l.
	LSD 0,01	32,37	48,64	3,24	22,42	0,71	6,77	2,5	3,1	0
	LSD 0,05	23,99	36,05	2,41	16,62	0,52	5,02	1,85	2,3	0
	list	Kontrola	636,41	65,59	5,68	30,40	0,71	5,28	4,53	5,15
NPK		287,5**	78,80	6,48	48,52**	0,91**	6,68	3,02**	4,57	<d.l.
SPĐ		359,8**	84,57	6,35	35,80	0,79	4,57	3,61	4,99	<d.l.
MAP1		344,4**	137,96	7,9**	33,51	1,12**	3,68	2,93**	4,25	<d.l.
MAP2		344,7**	363,3**	7,62**	33,46	1,59**	8,01*	3,84	4,75	<d.l.
MAP3		236,2**	427,9**	5,65	26,97	1,43**	19,44**	4,96	5,00	0,10
Z		326,2**	73,48	5,75	30,60	0,9**	3,39	2,42**	4,53	0,03
Z+NPK		445,0**	94,80	9,32**	44,07**	1,73**	3,77	2,70**	4,51	0,09
Z+SPĐ		543,26	106,45	7,075**	34,28	1,33**	5,65	4,79	6,28*	<d.l.
Z2+NPK		501,1**	89,06	7,7**	32,21	1,25**	3,87	2,69**	5,61	<d.l.
Z2+SPĐ		575,77	107,64	8,265**	44,65**	1,5**	5,51	3,99	5,56	<d.l.
Z2+MAP2		435,1**	378,3**	6,49	23,67	1,40**	20,40**	3,93	5,02	<d.l.
Z2+MAP3		225,9**	196,6**	6,69*	18,9*	1,35**	16,85**	6,04**	3,45**	<d.l.
Z2		248,1**	73,48	4,16**	22,90	0,73	2,18*	1,55**	4,92	<d.l.
LSD 0,01		129.194	111.022	1.305	11.565	0,189	3.131	1.292	1.472	0,081
LSD 0,05		95.772	82.301	0,967	8.573	0,14	2.321	0,958	1.091	0,06

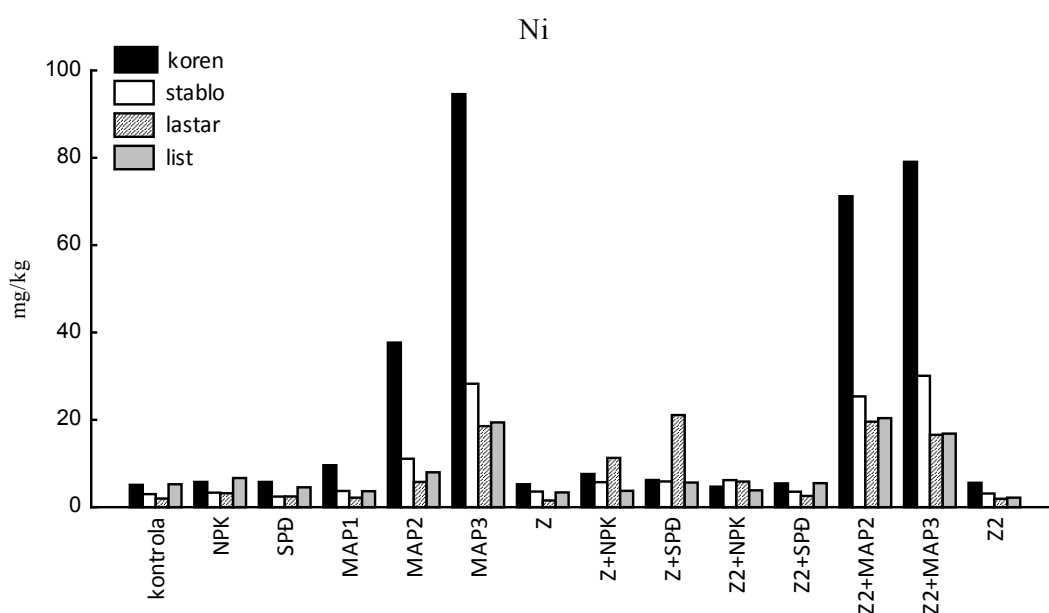
* LSD nivo značajnosti 0,05

** LSD nivo značajnosti 0,01

d.l. – detekcioni limit (0,0015 µg/ml)

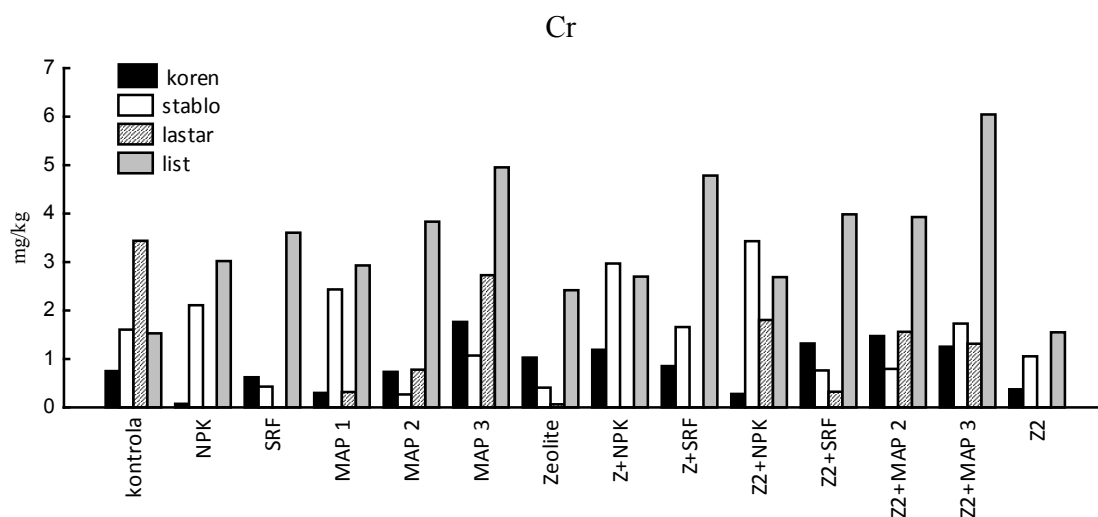
Koncentracija teških metala u različitim delovima biljke je statistički obrađena, kako bi se utvrdio uticaj pojedinih tretmana na koncentraciju metala u biljnim tkivima. Urađene su LSD vrednosti na nivou značajnosti $\alpha = 0,01$ i $\alpha = 0,05$, a u tabeli su obeležene srednje vrednosti tretmana koje se značajno razlikuju od kontrole.

Kako je od posebnog interesa bilo istraživanje sadržaja Ni i Cr u uzorcima pri različitim tretmanima, njihove srednje vrednosti prikazane su dijagramima na Grafcima 4.3 i 4.4.



Grafik 4.3. Prosečan sadržaj Ni u organima vinove loze gajene na peskovitim deposlima (ogled u sudovima) pri različitim rekultivacionim tretmanima

Analizirani organi biljaka gajenih pri tretmanima MAP2, MAP3, zeolit+MAP2 i zeolit+MAP3 su imali veći sadržaj Ni u u poređenju sa organima biljaka ostalih tretmana. Sa druge strane, sadržaj Cr je značajno varirao u pojedinim delovima biljaka u zavisnosti od tretmanima. Ove vrednosti su prikazane dijagramom na Grafiku 4.



Grafik 4.4. Prosečan sadržaj Cr u organima vinove loze gajene na peskovitim deposlima (ogled u sudovima) pri različitim rekultivacionim tretmanima

Prema prikazanim podacima, može se zaključiti da su maksimalne koncentracije po pojedinim organima biljaka bile zavisne od pojedinih tretmana. Naime, povišena akumulacija Ni i Cr u korenu biljaka ovde verovatno nastaje kao posledica promene hemijskih svojstava deposola na mestima kontakta korena i zemljišta.

Prema ranije navedenim istraživanjima glavni faktor koji određuje ponašanje teških metala u zemljištu i njihovu pristupačnost je pH vrednost zemljišta, što važi i za Ni i Cr, tako da smanjenje pH vrednosti ispitivanih deosola dovodi do povećanja njihove aktivnosti, mobilnosti i pristupačnosti, što se objašnjava činjenicom da se u tim uslovima smanjuju adsorptivna svojstva čvrste faze zemljišta. Kako je već navedeno, smanjenje pH vrednosti u mikro sredini verovatno nastaje pod uticajem kiselih eksudata korena, što dovodi do oslobađanja Ni i Cr iz manje pristupačnih u rastvorljive oblike. Međutim, promena pH vrednosti deosola bi mogla da bude i posledica procesa nitrifikacije koji bi mogao da se odvija usled dodatnih amonijačnih đubriva. Kod zemljišta slične pH vrednosti glavne determinante mobilnosti i pristupačnosti Ni postaju komponente koje određuju kapacitet zemljišta za adsorpciju ovog elementa, odnosno: sadržaj i oblici organske materije, mehanički i mineralni sastav zemljišta.

U Tabeli 4.22 su date koncentracije teških metala u organima vinove loze, a takođe su i obeležene signifikantno značajne vrednosti na osnovu LSD-testa. Najveća količina usvojenih metala je akumulirana u korenu. Ovakva translokacija metala se slaže sa rezultatima koje je publikovao Chopin et al. (2008). Prema ovom istraživanju, znatno manja koncentraciju teških metala se nakupljala u nadzemnim delovima u odnosu na koren.

U tretmanima sa visokim dozama MAP-a utvrđena je povećana akumulacija Ni, posebno u korenu (94,61 mg/kg). Ova koncentracija je bila iznad granica toksičnosti za biljna tkiva koja se kreće >50 mg/kg. Brojni autori navode da je koncentracija elementa u korenu najbolji indikator njegove pristupačnosti (Brun et al., 2001; Chaignon et al., 2003; Feng et al., 2005). Takođe je utvrđeno da je primena MAP-a značajno uticala na koncentraciju ovog metala i u ostalim biljnim organima. Koncentracija Ni u stablu se kretala u opsegu 11,09 – 30,10 mg/kg, u lastarima 11,29-21,11 mg/kg, a u lišću 8,01-20,40mg/kg, što potvrđuje njegovu mobilnost u biljnim tkivima (Chopin et al., 2008).

U ovom slučaju može se reći da povećanje dostupnosti metala može da bude posledica procesa ekskluzije H^+ jona i nitrifikacije. Dodavanje NH_4^+ uzrokuje acidifikaciju tako što biljka oslobađa H^+ kada usvoji NH_4^+ kako bi se održalo naelektrisanje na površini zemljište - koren. Pored toga, H^+ je produkt nitrifikacije tj. konverzije NH_4^+ u NO_3^- (Avila-Segura et al., 2000; Fan et al., 2002; Tang et al., 2000). Zakišeljavanje zemljišta nije direktno povezano sa unosom amonijačnih đubriva, već sa unosom amonijačnog jona putem đubriva u količinama većim od onih koje usvoje biljke, kao i manjim oslobađanjem organskih jona od strane korenovog sistema (Barak et al., 1997). Pošto se ovde radi o kulturi čije su potrebe za N generalno male pogotovo u poređenju sa većinom ratarskih kultura, za očekivati je da će se pri višim dozama azota on javiti u višku (NH_4^+) i dodatno usloviti zakišeljavanje zemljišta nitrifikacijom.

Najniža primenjena doza MAP đubriva (5000 kg/ha) nije usloвила značajno povećanje adsorpcije Ni. Međutim, više doze primenjenog MAP-a su usloville zakišeljavanje sredine,

povećanu mobilnost, kao i usvajanje Ni, pa iz ovog ogleđa porizilazi da fosfati primenjeni u obliku amonijum-fosfata nisu pogodni za remedijaciju deposal, jer ne smanjuju pristupačnost Ni, već suprotno, utiču na povećanje njegove mobilnosti i biodostupnosti. Uspešnost imobilizacije teških metala fosfatima, dakle prvenstveno zavisi od pH vrednosti (Laperche et al., 1996; Zhang and Ryan, 1998).

U prvoj godini po sadnji vinova loza ne daje grožđe, pa se nije mogla utvrditi mobilnost nikla do plodova.

Hrom se vezuje za stabilne minerale, tako da je njegova mobilnost u zemljištu veoma mala (Alloway, 1995; Rinklebe et al., 2002; Chojnacka et al., 2005; Overesch et al., 2007). Rezultati ovog istraživanja pokazuju takođe da je mobilnost Cr znatno manja nego Ni. Mobilnost Cr svakako zavisi i od biljne vrste. Iz Tabele 4.22. se vidi mobilnost Cr u organima vinove loze. Visoka koncentracija Cr je utvrđena u listovima, ali koncentracija Cr u biljnim organima ne pokazuje tako visoku zavisnost od tretmana kao koncentracija Ni. Mobilnost Cr u zemljištu zavisi od njegovog oksidacionog stanja. Hrom može da se nađu u redukovanom stanju, šestovalentnom, toksičnom obliku, Cr (VI) ili u stabilnom oksidovanom obliku, koji nije štetan za životnu okolinu Cr (III). Redukcija Cr u zemljištu je pre svega uslovljena prisustvom organske materije i dvovalentnog Fe. Ako se Cr u zemljištu nalazi u trovalentnom, oksidacionom stanju ili se taloži Fe hidroksi oksidima, tada je njegova mobilnost i biodostupnost veoma mala (Fendorf, 1995), tako da je velika verovatnoća da ostane stabilan duže vreme. Međutim, alkalna sredina favorizuje oksidaciju Cr (III) u Cr (VI) (Panstar-Kallio et al., 2001; Seaman et al., 2001), kada on postaje pristupačan za biljke (Rai et al., 2004). Kako deposalima imaju alkalnu reakciju, verovatno je da se u njima vrši oksidacija Cr do štetnog oblika Cr (VI).

Iz Tabele 4.22 se može videti da je najveća koncentracija Cr utvrđena u lastarima gde je iznosila i do 18,05 mg/kg, zatim, listovima, do 6,05 mg/kg, korenu do 1,76 mg/kg i stablu do 1,6 mg/kg.

Zeoliti zadržavaju značajnu količinu vode u strukturnim kanalima (Xiubin and Zhanbin, 2001) što ih čini pogodnim za primenu na peskovitim zemljištima i za rekultivaciju peskovitih deposal. Pored toga, postoje podaci o delovanju zeolita na smanjenje pristupačnosti teških metala (Derkowski et al., 2006). Iz tih razloga je pretpostavljeno da bi ovaj materijal bio vrlo pogodan za primenu na deposalima. Međutim tretmani sa zeolitom nisu imali efekta na smanjenje pristupačnosti teških metala (Tabela 4.22). Zeoliti povećavaju alkalnost u kiselim kontaminiranim zemljištima, što uzrokuje precipitaciju metala u nerastvorljive oblike (Chen et al., 2000; Shi et al., 2009). Istraživanja (Querol et al., 2006) pokazuju da je najvažniji faktor uspešne remedijacije upravo pH vrednost. Postoje i istraživanja koja pokazuju da je CEC važniji faktor u procesu remedijacije teških metala zeolitima od pH vrednosti (Castaldi et al., 2005). U ovom istraživanju zeoliti nisu imali

značajan uticaj na sadržaj teških metala, verovatno zato što je većina tretmana već imala relativno visoku reakciju (neutralnu do slabo alkalnu). U tretmanima sa visokim dozama MAP-a, gde je pH naglo opao (MAP3, $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} - 5,17$), zeoliti takođe nisu imali uticaja. Zeoliti u ovom slučaju nisu uspeali da puferizuju sredinu i zaustave nagli pad pH vrednosti, pa je samim tim i efekat imobilizacije izostao. Međutim ukoliko se uporede vrednosti biomase biljnih organa u tretmanima sa zeolitom i bez njega (Tabela 4.20), može se zaključiti da će njegova primena preko intenzivnijeg snabdevanja vodom i očuvanja hraniva uticati na povećanje biomase, tako da je primena zeolita delovala pozitivno na rekultivacione postupke.

Koncentracija Mn takođe pokazuje zavisnost od tretmana i povećava se sa koncentracijom MAP-a. Prema Jonesu (1972), toksična koncentracija za Mn za biljna tkiva iznosi 400 mg/kg. U našem istraživanju, najveća koncentracija Mn je nađena u lastarima, do 580,51 mg/kg, mada je varijabilnost bila vrlo visoka, pri čemu je najniža koncentracija Mn u lastarima kontrole bila 25,24 mg/kg. U korenu, koncentracija Mn se kretala u intervalu 32,08-320,88 mg/kg, u listovima 65,59-427,91 mg/kg, u stablu 26,28-105,63 mg/kg.

Slična distribucija je primećena za Cu i Zn. Koncentracije ostalih elemenata nisu bile usko povezane sa tretmanima. Inače, bakar i cink se često nalaze u toksičnim koncentracijama u vinovoj lozi usled korišćenja fungicida na bazi Cu (Cu oksida, hidroksida, oksihlorida) odnosno Zn (mankozeb – fungicid na bazi Zn) u visokim koncentracijama (Komárek et al., 2010). Koncentracija Cu može da dostigne i 1500 mg/kg u tkivu vinove loze (Shacklette, 1978), a da ne izazove toksične posledice. Ova pojava se objašnjava time što vinova loza ima sposobnost da zadržava velike količine teških metala, a naročito Cu u korenu i time spreči translokaciju metala u fotosintetska tkiva (Cambrolle et al., 2013). Međutim kao prag tolerancije za Cu u biljnim tkivima se navodi sadržaj 20-100 mg/kg (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). U vinovoj lozi gajenoj na deposolima su nađene sledeće koncentracije Cu: 7,03 do 35,75 mg/kg u stablu, 6,77 do 14,73 mg/kg u korenu, 3,01 do 14,99 mg/kg u lastarima, i 4,16 do 8,26 mg/kg u listu.

Koncentracija Zn u biljnim tkivima bi trebalo da se nalazi u interval 27-150 mg/kg (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). U organima vinove loze, koncentracije su bile sledeće: 22,77 do 84,89 mg/kg u lastarima, 18,9 do 48,52 mg/kg u listovima, 11,58 do 29,09 mg/kg i u korenu od 12 do 24,17 mg/kg.

Gvožđe je esencijalni element, kako u ishrani biljaka, tako i životinja i čoveka. Koncentracije Fe u biljnim tkivima propisane za jestive delove biljaka zavise od kulture i dosta variraju između zemalja. Najviše propisane koncentracije su 1050 mg/kg (Kabata - Pendias, 2011). Koncentracija Fe u vinovoj lozi se kretala u približno sličnim intervalima u listovima od 225,93 do 636,41 mg/kg, korenu od 249,52 do 625,28 mg/kg i stablu od 260,6 do 646,54 mg/kg, dok je u lastarima bila nešto niža, od 23,57 do 146,36 mg/kg.

Koncentracija kobalta je najmanje varirala u organima. U korenu se Co kretao u intervalu 1,10 do 2,44 mg/kg, u lastarima od 0,57 do 2,46, listovima od 0,71 do 1,73 mg/kg, stablu od 0,36 do 0,89 mg/kg. Ove koncentracije su ispod toksičnog nivoa, za voćne vrste se navodi interval od 8-45 mg/kg Co (Kabata - Pendias, 2011).

Među teškim metalima, olovo je najveći zagađivač životne okoline, a njegova koncentracija u biljnim tkivima se znatno povećala poslednjih decenija usled antropogenog uticaja (Kabata - Pendias, 2011). Propisane koncentracije Pb za jestive delove biljaka se kreću od 0,03-3 mg/kg (Kabata - Pendias, 2011). U našem ogledu, koncentracija Pb u korenu se kretala od 1,27 do 2,27 mg/kg, u lastarima od 1 do 31,23 mg/kg, listovima od 3,45 do 6,28 mg/kg, a u stablu od 1,61 do 3,85 mg/kg. Kako sekvencijala ekstrakcija metala iz deposola (Grafik 4.1 i 4.2) pokazuje da se najveća količina Pb nalazi u pristupačnim frakcijama (Grafik 4.2) i da je njegovo poreklo verovatno antropogeno, za razliku od ostalih ispitivanih elemenata čije se najveće količine nalaze u rezidualnoj frakciji, u budućim ispitivanjima je potrebno posebno obratiti pažnju na usvajanje ovog elementa. Fosfati se koriste za remedijaciju zemljišta zagađenih olovom šta su pokazala brojna istraživanja (Miretzky and Fernandez-Cirelli, 2008; Hettiarchchi et al., 2001; Hettiarchchi and Pierzynski, 2002; Cao et al., 2009; Park et al., 2011).

Maksimalne dozvoljene koncentracije Cd u jestivim biljnim tkivima se kreću od 0,001 do 0,3 mg/kg (Kabata - Pendias, 2011). Kadmijum u većini tretmana nije detektovan u organima vinove loze (Tabela 4.22).

Nakon određivanja koncentracija teških metala u biljnim organima, određene su i mase teških metala koje se iznesu određenim biljnim organom. Ova analiza pokazuje da se Ni, Cr i Pb više nagomilavaju u drvenastim delovima nego u lišću. Istraživanja Unterbrunner et al. (2007) pokazuju da je drvenasto tkivo višegodišnjih biljaka najveći rezervoar teških metala. U Tabeli 4.27 je predstavljeno iznošenje teških metala biomasom organa vinove loze. Iz ove tabele se može zaključiti, da bez obzira na to što je najveća koncentracija teških metala po jedinici mase nađena u korenu vinove loze, a zatim u listovima, najveće iznošenje teških metala biomasom je stablom. Drvenasto tkivo akumulira veću količinu teških metala u odnosu na zeljaste delove kod biljaka koje nisu hiper-akumulatori (Keller et al., 2003).

Tabela 4.27. Iznošenje teških metala i mikroelemenata biomasom – ogled testiranje različitih postupaka rekultivacije deposola primenom đubriva i bonifikatora zemljišta pri podizanju zasada vinove loze

	Tretman	Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	Cr	Pb	Cd
		µg	µg	µg	µg	µg	µg	µg	µg	µg
koren	Kontrola	872,33	111,97	21,20	49,67	3,76	16,04	2,35	5,57	0,16
	NPK	972,21	137,29*	22,01	58,88**	3,52	18,53	0,22	4,97	-
	SPĐ	783,69	95,93	17,81	46,46	4,55*	14,73	1,58**	4,27	0,13
	MAP1	762,20	182,99**	14,49*	28,87**	3,01	19,39	0,61**	3,45	0,10
	MAP2	343,90**	347,58**	9,70**	26,44**	2,85*	50,22**	0,97**	1,81**	0,29
	MAP3	569,00**	339,34**	6,72**	23,12**	2,22**	86,09**	1,60**	1,57**	0,20
	Z	1662,86**	130,94	24,50	44,18	2,88	16,45	3,23**	4,26	0,16
	Z+NPK	1308,80**	193,29**	48,28**	121,9**	6,50**	31,85**	4,99**	8,51*	0,38**
	Z+SPĐ	999,94	128,77	32,13**	61,22**	4,86**	19,04	2,70	5,38	0,32*
	Z2+NPK	1180,51*	158,11**	32,17**	82,37**	5,01**	22,26**	1,32**	6,03	0,24
	Z2+SPĐ	1824,09**	133,59	32,57**	48,78	5,41**	17,28	4,18**	7,30	0,28
	Z2+MAP2	1071,27	597,21**	29,47*	78,25**	6,78**	223,5**	4,61**	6,34	0,53**
	Z2+MA3	740,20	607,89**	27,91*	53,48	4,18**	149,8**	2,37	4,13	0,32*
	Z2	1358,90**	115,45	28,25*	41,68*	6,44**	19,12	1,33**	8,17*	0,18
	LSD 0,01	286,54	30,70	9,53	8,51	1,15	4,41	0,58	3,41	0,19
	LSD 0,05	207,97	22,28	6,91	6,18	0,84	3,20	0,42	2,48	0,14
stablo	Kontrola	7173,53	565,31	561,04	276,02	6,63	54,33	29,17	52,79	0,45
	NPK	6902,8**	529,01	273,52*	299,47	7,56	57,38	36,25*	58,93	1,29**
	SPĐ	3612,7**	426,73	222,78*	194,85**	5,85	39,62**	6,98**	26,14**	0,81**
	MAP1	4845,0**	516,70	240,86*	189,08**	4,88	50,42**	32,94	48,93	0,95**
	MAP2	3060,6**	954,81**	194,46**	171,54**	5,45	123,3**	3,00**	22,58**	0,56*
	MAP3	3590,9**	915,19**	156,94**	154,59**	7,77	255,4**	9,66**	23,75**	0,63**
	Z	3298,6**	371,51**	164,93**	203,03**	4,62	45,44**	5,19**	23,29**	0,63**
	Z+NPK	10069,3**	710,75**	171,44**	421,63**	9,73*	127,2**	65,7**	66,58	1,55**
	Z+SPĐ	8519,3**	625,24*	170,26**	267,68	10,1**	99,43**	27,93	64,77	1,68**
	Z2+NPK	15834,7**	746,98**	181,79**	342,53**	9,80*	129,2**	71,5**	65,67	1,04**
	Z2+SPĐ	6314,1**	568,00	143,07**	324,80**	8,55	72,5**	15,4**	49,25	0,41
	Z2+MAP2	7244,4	1905,4**	644,89	354,46**	11,3**	457,8**	14,2**	38,96	0,90**
	Z2+MAP3	13705,93**	2107,8**	503,05	512,38**	18,8**	638,0**	36,67*	39,11	1,48**
	Z2	6621,04**	504,94	494,48	269,15	7,81	55,71	18,6**	48,61	-**
	LSD 0,01	173,81	101,29	338,57	38,02	2,91	5,64	7,61	19,74	0,14
	LSD 0,05	126,15	73,52	245,73	30,59	2,66	4,46	5,53	14,33	0,10
lastar	Kontrola	19,95	9,68	1,74	16,13	0,41	0,76	1,32	1,84	-
	NPK	14,46*	12,46	1,58	15,98	0,28	1,25**	-**	1,47**	-
	SPĐ	13,18*	11,25	1,29**	12,21	0,24*	0,81	-**	0,99**	-
	MAP1	16,55	22,50**	1,59	13,23	0,27*	0,70	0,10**	0,74**	-

lastar	MAP2	23,43*	111,69**	4,60**	33,6**	1,15**	2,75**	0,37**	2,67**	-
	MAP3	21,82	39,51**	2,70**	10,9**	0,52	5,38**	0,79**	1,61**	-
	Z	6,48**	6,36	1,22*	10,4**	0,13**	0,36*	0,02**	0,64**	-
	Z+NPK	25,71**	12,47	3,84**	25,1**	0,75**	3,46**	_*	1,31**	-
	Z+SPĐ	16,29*	16,50**	2,43**	15,69	0,24*	7,39**	_*	1,01**	-
	Z2+NPK	70,74**	40,36**	7,25**	41,0**	0,73**	2,84**	8,72**	15,09**	-
	Z2+SPĐ	23,71*	31,45**	3,60**	27,7**	0,48	1,15*	0,15**	0,79**	-
	Z2+MAP2	14,96*	266,4**	1,38	13,06	0,64**	9,00**	0,72**	0,67**	-
	Z2+MA3	6,18**	60,26**	1,31	11,69	0,36	4,35**	3,45**	0,46**	-
	Z2	16,85	17,81**	1,91	13,41	0,48	1,15*	_*	0,59**	-
	LSD 0,01	4,37	5,17	0,64	4,11	0,19	0,40	0,14	0,15	-
	LSD 0,05	3,45	4,03	0,52	2,98	0,14	0,29	0,10	0,11	-
list	Kontrola	569,46	99,92	8,65	46,31	1,08	8,04	6,90	7,85	0,08
	NPK	493,33	135,19*	11,12**	83,24**	1,56*	11,46**	5,18	7,84	-
	SPĐ	555,35	130,52	9,80*	55,25	1,22	7,05	5,57	7,70	-
	MAP1	525,44	210,47**	12,05**	51,12	1,71**	5,61*	4,47	6,48	-
	MAP2	606,74	639,57**	13,41**	58,89*	2,80**	14,10**	6,76	8,36	-
	MAP3	128,91**	233,45**	3,08**	14,71**	0,78	10,38*	2,71**	2,73**	0,05
	Z	438,94*	98,87	7,74	41,17	1,21	4,56**	3,26**	6,10*	0,04
	Z+NPK	751,09**	16_*	15,73**	74,38**	2,92**	6,36	4,56*	7,61	0,15
	Z+SPĐ	885,51**	173,51**	11,53**	55,88	2,17**	9,21	7,81	10,24**	-
	Z2+NPK	901,52**	160,21**	13,85**	57,94	2,25**	6,96	4,84*	10,09**	-
	Z2+SPĐ	339,70**	63,51*	4,87**	26,34**	0,89	3,25**	2,35**	3,28**	-
	Z2+MAP2	558,88**	485,95**	8,34	30,40**	1,80**	26,20**	5,05	6,45	-
	Z2+MA3	139,57&&	121,48	4,13**	11,68**	0,83	10,41*	3,73**	2,13**	-
	Z2	297,72&&	88,18	4,99**	27,48**	0,88	2,62**	1,86**	5,90**	-
	LSD 0,01	143,93	42,93	0,97	14,18	0,49	2,42	2,31	1,88	0,14
LSD 0,05	121,88	29,39	0,76	11,04	0,38	1,89	2,02	1,64	0,10	

Fiziološki mehanizmi transfera Ni, Cr i Pb kroz vinovu lozu nisu obuhvaćeni ovim istraživanjem, ali akumulacija ovih elemenata u korenu, stablu, lastarima i listovima ukazuje na mobilnost ovih elemenata u biljci. Transport Cr kroz biljku bi mogao da se objasni transportom Cr organskih kompleksa, tako da transport ovih jedinjenja predstavlja opasnost za nagomilavanje Cr u jestivim delovima biljke (Junea and Prakash, 2005).

4.7.2. Testiranje uticaja različitih izvora N i primena fosfata radi imobilizacije Ni i Cr (prvi ogled)

Ogled u sudovima u kome je na deposesolima testiran uticaj različitih rekultivacionih postupaka dodavanjem đubriva i bonifikatora zemljišta radi što uspešnijeg gajenja vinove loze, pokazao je da dodate veće količine fosfata u obliku MAP-a nisu uticale na smanjenje pristupačnosti teških metala, suprotno, čak su i povećale njihovu pristupačnost. Stoga je postavljen sledeći ogled, gde je testiran uticaj različitih oblika N (NH_4^+ , NO_3^-) u ishrani

vinove loze na efekte imobilizacije Ni i Cr fosfatima, sve sa ciljem da se utvrdi razlog pojačanog usvajanja tih metala. Kako je u prethodnom ogledu testirana primena različitih đubriva i bonifikatora zemljišta, pretpostavilo se da je korišćeni MAP, kao izvor kako N tako i P, uzrokovao povećanje mobilnosti teških metala, preko zakišeljavanja zemljišta usled nitrifikacije amonijačnog jona. Da bi ovu pretpostavku proverili, pored dve vrste amonijačnih đubriva (MAP i DAP), u ovom ogledu je uključen i nitratni oblik N kombinovan sa fosfatima, kako bi se uporedili tretmani istih doza N i P, a različitih izvora N, amonijačnog i nitratnog azota. Šema ovog ogleda je već data u Tabeli 3.2. Rezultati tretmana u kojima nije bilo preživelih biljaka, nisu dati u daljim analizama.

Naknadno je izvršeno uzorkovanje deposola za postavljanje ogleda u kome je testiran uticaj različitih izvora N i primena fosfata radi imobilizacije Ni i Cr, zato što se potreba za ovim ogledom kasnije javila, kada je primećeno pojačano usvajanje metala organima vinove loze prilikom dodavanja visokih doza MAP-a.

Pre postavljanja ogleda su urađene sve agrohemijske analize supstrata, rezultati ovih analiza su dati u Tabeli 4.24 (osnovna agrohemijska svojstva) i Tabeli 4.25 (ukupan sadržaj mikroelemenata i teških metala). I ovaj supstrat je alkalne reakcije (pH u vodi 8,56, u KCl 7,96), beskarbonatan, sa veoma niskim sadržajem organske materije (ukupan C je 0,51 %, organski N 0,02 %). Siromašan je lakopristupačnim N, P i K, a i kapacitet za adsorpciju katjona je takođe nizak (Tabela 4.28). Ukoliko se agrohemijska svojstva ovog materijala uporede sa agrohemijskim svojstvima materijala korišćenog u prethodnom ogledu (Tabela 4.2.) uočava se da ne postoje značajne razlike u agrohemijskim karakteristikama i da se prema tome rezultati dobijeni ovim drugim ogledom čiji je cilj praćenje uticaja različitih izvora N i primena fosfata radi imobilizacije Ni i Cr, mogu smatrati relevantnim.

Tabela 4.28. Osnovna agrohemijska svojstva deposola korišćenog za postavljanje ogleda testiranja uticaja različitih izvora N i primena fosfata radi imobilizacije Ni i Cr

pH	pH	CaCO ₃	C	Ukupan N	C/N	CEC	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	P ₂ O ₅	K ₂ O
H ₂ O	nKCl	%	%	%		mekv/100g	mg/kg	mg/kg	mg/100g	mg/100g
8,56±0,02	7,96±0,14	?	0,51±0,01	0,02±<d.l.2	25,5	8,52±0,15	4,33±1,34	7,50±0,83	5,87±0,09	3,43±0,23

Utvrđene koncentracije ukupnih teških metala u deposolu (Tabela 4.29) su ispod maksimalnih dozvoljenih koncentracija za poljoprivredna zemljišta (Tabela 2.1).

Tabela 4.29. Ukupni sadržaj teških metala u deposolu korišćenom za postavljanje ogleda testiranja uticaja različitih izvora N i primena fosfata radi imobilizacije Ni i Cr

Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Cr	Co	Pb	Cd
mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
7480,82±127,40	68,04±1,32	16,17±0,04	5,28±0,04	24,55±0,78	18,87±0,33	7,46±0,13	10,08±0,02	nd

U tabeli 4.30 je prikazano kako se menjala reakcija pri različitim tretmanima u odnosu na početno stanje. Najvišu pH vrednost je imao supstrat pre sadnje. Nakon završenog ogleada, pH vrednost je opala u svim tretmanima, čak i u kontroli, što se može objasniti rizosfernim efektom (Mengel and Kirkby, 2001), o čemu je već diskutovano. Najveći pad pH vrednosti je utvrđen pri dodavanju MAP-a (pH u vodi 6,02, u KCl 5,77). Kako u ovom ogledu nisu preživele biljke pri primeni najviših doza DAP-a i $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ +superfosfat, u njima se nije pratila promena pH. Doze đubriva su aplicirane prema dozama iz drugih ogleada koji se nisu odnosili na vinovu lozu (Maenpaa et al, 2002; Khan and Jones, 2009) pri čemu je velika količina đubriva izazvala jak osmotski efekat i uginjavanje biljaka.

Tabela 4.30. Promena pH vrednosti pri različitim tretmanima u ogledu testiranja uticaja različitih izvora N i primena fosfata radi imobilizacije Ni i Cr

Tretman	pH H ₂ O	pH KCl	pH H ₂ O	pH KCl
	Početna vrednost		Nakon završenog ogleada	
Kontrola	8,56	7,96	7,32	6,97
MAP 1	8,56	7,96	7,17	6,78
MAP 2	8,56	7,96	7,32	6,98
MAP 3	8,56	7,96	6,93	6,44
MAP 4	8,56	7,96	6,34	5,98
MAP 5	8,56	7,96	6,02	5,77
DAP 1	8,56	7,96	7,29	6,97
DAP 2	8,56	7,96	7,09	6,67
SF+NO ₃ 1	8,56	7,96	7,34	7,01
SF+NO ₃ 2	8,56	7,96	7,45	7,12
SF+NO ₃ 3	8,56	7,96	7,07	6,75
SF+NO ₃ 6	8,56	7,96	7,28	6,94
SF+NO ₃ 7	8,56	7,96	7,29	6,86
SF+NO ₃ 8	8,56	7,96	7,19	6,68

U Tabeli 4.27 je prikazano kako se menjao sadržaj DTPA pristupačnog Ni i NH_4NO_3 pristupačni Cr u deposolu. Koncentracija pristupačnog Ni je naglo porasla u tretmanima MAP4 i MAP5 (0,987 i 2,033 mg/kg), dok su koncentracije u ostalim tretmanima bile na približno istom nivou kao i u kontroli (0,223 mg/kg), osim pri tretmanu SF+NO₃2.

Tabela 4.31. Sadržaj DTPA pristupačnog Ni i NH_4NO_3 pristupačnog Cr u različitim tretmanima u ogledu testiranja uticaja različitih izvora N i primena fosfata radi imobilizacije Ni i Cr

Tretman	Ni	Cr
	mg/kg	mg/kg
kontrola	0,223	0,097
MAP1	0,358	0,121
MAP2	0,397	0,085
MAP3	0,551**	0,099
MAP4	0,987**	0,208

MAP5	2,033**	0,152
DAP1	0,198	0,079
DAP2	0,190	0,085
SF+NO ₃ 1	0,218	0,059
SF+NO ₃ 2	0,441*	0,105
SF+NO ₃ 3	0,245	0,045
SF+NO ₃ 6	0,310	0,040
SF+NO ₃ 7	0,308	0,111
SF+NO ₃ 8	0,274	0,095
LSD 0,01	0,243	0,065
LSD 0,05	0,215	0,059

Korelaciona matrica predstavljena u Tabeli 4.32, pokazuje zavisnost koncentracije DTPA pristupačnog Ni u deposolu i koncentracije ovog elementa u biljnim organima, kao i međusobnu povezanost koncentracija Ni u različitim organima. DTPA pristupačni Ni je u visokoj pozitivnoj korelaciji sa sadržajem Ni u korenu, stablu i listu (Tabela 4.32), što ukazuje da je primena ovog ekstrakcionog sredstva pouzdan indikator njegove pristupačnosti za biljke. Što se tiče korelacione zavisnosti između Ni u organa vinove loze, ona postoji između Ni u korenu i stablu, Ni u korenu i listovima, Ni u stablu i lastarima, kao i između Ni u stablu i listovima.

Tabela 4.32. Korelaciona matrica – zavisnost između DTPA pristupačnog Ni u deposolu i sadržaja Ni u organima vinove loze u ogledu testiranja uticaja različitih izvora N i primena fosfata radi imobilizacije Ni i Cr

	koren	stablo	lastar	list
DTPA	0,8455**	0,8560**	0,4053	0,9604**
koren		0,7926*	0,2862	0,7728*
stablo			0,6330*	0,7933*
lastar				0,4314

*visoka korelacija

**vrlo visoka korelacija

U Tabeli 4.33 su prikazani koeficijenti korelacije između NH₄NO₃ pristupačnog Cr i koncentracija Cr u biljnim organima, kao i koeficijenti korelacije između sadržaja Cr u različitim biljnim organima. Utvrđena je visoka korelaciona zavisnost jedino između NH₄NO₃ pristupačnog Cr i sadržaja Cr u listovima. Između sadržaja Cr u pojedinim organima nije utvrđena statistički značajna korelaciona veza.

Tabela 4.33. Korelaciona matrica – zavisnost između NH₄NO₃ pristupačnog Cr u deposolu i sadržaja Cr u organima vinove loze u ogledu testiranja uticaja različitih izvora N i primena fosfata radi imobilizacije Ni i Cr

	koren	stablo	lastar	list
NH ₄ NO ₃	0,3163	0,3924	0,1601	0,8032**
koren		0,2083	-0,1963	0,3131

stablo			-0,3169	0,1413
lastar				0,2679

*visoka korelacija

**vrlo visoka korelacija

Po završetku oglada izmerena je masa biljnih organa. Ona je varirala u zavisnosti od tretmana (Tabela 4.34). Najveće mase su zabeležene pri nižim dozama đubriva (DAP1, DAP2, SF+NO₃1, SF+NO₃6, SF+NO₃7), dok se sa povećanjem njihove količine masa nadzemnih organa loze smanjuje.

Tabela 4.34. Mase organa vinove loze nakon oglada testiranja uticaja različitih izvora N i primena fosfata radi imobilizacije Ni i Cr

Tretman	Koren	Stablo	Lastar	List
	g	g	g	g
kontrola	3,77	15,85	0,51	0,45
MAP1	3,34	17,73*	0,39	1,37**
MAP2	2,13**	15,59	0,27**	1,02**
MAP3	2,40**	9,71**	0,30*	1,24**
MAP4	1,27**	12,36**	0,35	1,35**
MAP5	0,97**	9,02**	0,17**	0,23*
DAP1	4,95**	28,02**	0,28**	0,73**
DAP2	4,40	22,27**	0,28**	1,50**
SF+NO ₃ 1	7,54**	26,04**	0,41	1,26**
SF+NO ₃ 2	6,31**	22,37**	0,45	0,46
SF+NO ₃ 3	3,18**	20,98**	0,55	0,54
SF+NO ₃ 6	1,75**	37,15**	0,38	0,79**
SF+NO ₃ 7	3,98	31,74**	0,63	0,75**
SF+NO ₃ 8	4,42	25,79**	0,64	0,97**
LSD 0,01	0,87	1,87	0,22	0,23
LSD 0,05	0,63	1,36	0,17	0,17

* LSD nivo značajnosti 0,05

** LSD nivo značajnosti 0,01

Mada se fosfati u širokoj meri primenjuju radi smanjenja pristupačnosti teških metala (Bolan et al., 2003a,b; Knox et al., 2006; Mignardi et al., 2012; Maenpaa et al., 2002; Khan and Jones, 2009), u prethodnom ogledu dodati MAP je izazvao povećanje pristupačnosti Ni i Cr, pa ovaj ogled nije imao za cilj verifikaciju rekultivacionih postupaka, već definisanje delovanja amonijačnih đubriva (MAP, DAP) u zoni korena.

Ranije je utvrđeno da dodavanje DAP-a utiče na značajno smanjenje dostupnog Pb u zemljištu (Khan and Jones, 2009). Ovo se objašnjava formiranjem anglesita (PbSO₄) i drugih Pb-sulfata koji kontrolišu rastvorljivost Pb u zemljištu (McGowen et al., 2001). Basta and McGowen (2004) su pokazali da je primena DAP-a najefikasnija u smanjenju pristupačnosti Pb i Zn u odnosu na karbonate i različite organske materijale. Oni takođe napominju da primena DAP-a treba da bude pažljivo sprovedena usled fitotoksičnosti visokih

doza P i zakišeljavanja zemljišta. Dodavanje kiselih sirovih fosfata ("Novaphos"), kao i superfosfata imalo je efekta na smanjenje pristupačnosti Zn, Cu i Pb (Usman et al., 2005). Trostruki superfosfat i KH_2PO_4 , korišćeni su u eksperimentu radi smanjenja biopristupačnosti Zn, Cd i Pb, pri čemu su pokazali odlične rezultate (Maenpaa et al., 2001). Fosfati su takođe korišćeni i za remedijaciju jalovina nastalih iskopavanjem uglja i pokazali vrlo dobre rezultate u redukciji pristupačnosti Cd, Zn, Pb i Cu (Mignardi et al., 2012). Hidroksiapatit je takođe dao dobre rezultate u imobilizaciji Ni, Cd, Pb i Co (Seaman et al., 2001).

Postoji nekoliko mehanizama preko kojih fosfati vrše imobilizaciju teških metala. Međutim, u literaturi još uvek ne postoji dovoljno podataka o mehanizmima vezivanja pojedinih elementa za fosfate (Cao et al., 2004). Mavropoulos et al. (2002) ističu sorpcioniju, kao mehanizam u imobilizaciji teških metala fosfatima. Skorašnje studije takođe pokazuju da sorpcionija, koja se odvija na površini fosfata, ima bitnu ulogu u fiksaciji Pb (Smičiklas et al., 2008; Hashimoto et al., 2009). Sugiyama et al. (2003) navodi da je rastvaranje/precipitacija glavni mehanizam imobilizacije teških metala. Šljivić et al. (2009) navode da mehanizam imobilizacije Cu hidroksiapatitom uključuje jonsku izmenu i formiranje površinskih kompleksnih jedinjenja.

Na imobilizaciju metala fosfatima jako veliki uticaj imaju fizičko-hemijske osobine supstrata kao što su: pH, sadržaj organske materije, CEC, sadržaj i tip gline, temperature, sadržaj hranljivih materija (Maenpaa et al., 2002). Ove karakteristike zemljišta mogu da povećaju ili smanje pristupačnost metala (Remon, 2005). Generalno, smanjenje pH vrednosti povećava rastvorljivost teških metala i njihovu pristupačnost. Međutim, mnogobrojne studije pokazuju (Adriano et al., 2004; Bolan et al., 2003; Maenpaa et al., 2002) da i pored smanjenja pH, dolazi do smanjenja rastvorljivosti i pristupačnosti Pb, Zn i Cd, ali su ovi ogledi rađeni na zemljištima sa mnogo izraženijim adsorptivnim osobinama.

Isto tako, postoje, podaci (Khan and Jones, 2009) koji ukazuju da fosfati ne smanjuju pristupačnost svih metala. Prema ovim podacima, DAP je smanjio pristupačnost Pb i Zn, ali je povećao pristupačnost Fe i Cu. Povećanje mobilnosti ovih metala se objašnjava acidifikacijom zemljišta usled primene DAP-a (Sposito, 1989; Basta and McGowen 2004) i malim sadržajem organske materije (Khattak and Khan, 1996). Takođe, Usman et al. (2006) navode da superfosfat i kiseli sirovi fosfat ("Novaphos"), nisu smanjili pristupačnost Ni i Cd u kontaminiranom zemljištu.

Tabela 4.35. Sadržaj mikroelemenata i teških metala u organima vinove loze –
ogled testiranja uticaja različitih izvora N i primena fosfata radi imobilizacije Ni i Cr

	Tretman	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Cr	Pb	Co	
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	
koren	kontrola	525,24	29,67	23,48	9,76	4,4	3,48	1,55	0,68	
	MAP1	822,35**	30,16	15,09	6,61	5,98	3,13	2,56	0,73	
	MAP2	497,29	28,86	18,45	6,62	3,86	1,68	2,03	0,57	
	MAP3	636,58	35,63	23,56	7,39	6,26	2,32	4,94	0,73	
	MAP4	558,77	48,85	24,03	11,52	16,55*	4,79	2,94	0,68	
	MAP5	477,46	48,54	22,74	9,48	18,73**	2,23	1,97	0,66	
	DAP1	589,68	29,65	15,91	6,82	4,34	2,63	1,53	0,79	
	DAP2	519,93	32,36	15,26	6,77	4,56	3,44	1,27	0,63	
	SF+NO ₃ 1	631,79	27,71	13,33	6,69	4,82	3,57	1,55	0,71	
	SF+NO ₃ 2	409	52,59	28,09	7,42	10,85	1,87	0,89	0,75	
	SF+NO ₃ 3	594,79	32,76	20,67	8,76	4,78	3,68	1,91	0,65	
	SF+NO ₃ 6	428,23	37,34	23,74	8,59	6,68	2,1	1,64	0,68	
	SF+NO ₃ 7	607,8	29,59	15,26	6,59	4,47	2,68	2,6	0,79	
	SF+NO ₃ 8	266,58	16,29	16,53	7,54	2,6	1,55	1,25	0,44	
	LSD 0.01	268,75	42,54	13,95	3,87	13,97	3,17	2	0,38	
	LSD 0.05	195,05	30,87	10,13	2,81	10,14	2,3	1,45	0,27	
	stablo	kontrola	520,14	48,74	33,74	10,09	5,96	2,58	3,39	0,51
		MAP1	438,21	15,91	25,57	8,58	5,33	2,64	2,33	0,72*
MAP2		456,12	17,63	29,94	7,39	5,76	2,69	2,95	0,70	
MAP3		457,01	18,82	23,89	7,13	5,88	2,61	2,59	0,71	
MAP4		329,55	20,01	25,50	9,90	8,76	2,43	2,05	0,65	
MAP5		383,05	73,54	22,09	8,39	22,29*	2,42	2,63	0,59	
DAP1		385,81	36,26	18,93	8,13	4,72	2,23	1,73	0,38	
DAP2		468,02	41,89	22,90	8,66	4,76	2,59	2,75	0,44	
SF+NO ₃ 1		420,53	49,55	20,73	7,17	10,88	2,17	2,34	0,49	
SF+NO ₃ 2		423,68	53,47	32,28	7,83	12,12	2,28	2,20	0,54	
SF+NO ₃ 3		324,68	31,44	27,40	7,43	5,41	2,12	3,77	0,25	
SF+NO ₃ 6		275,12	21,41	23,87	7,44	3,49	1,49	1,68	0,31	
SF+NO ₃ 7		480,27	43,87	22,27	7,63	4,98	1,81	1,49	0,56	
SF+NO ₃ 8		440,27	46,06	23,06	8,19	5,15	1,99	2,13	0,64	
LSD 0.01		201,19	42,43	11,06	3,11	17,50	1,76	1,57	0,29	
LSD 0.05		146,02	30,81	8,03	2,26	12,70	1,27	1,14	0,21	

lastar	kontrola	212,01	152,33	139,97	11,86	7,01	9,6	9,01	1,28
	MAP1	374,15	79,07	111,99	5,25	2,44	5,04	10,57	0,7
	MAP2	102,84	74,39	90,94	5,5	2,57	6,41	12,31	0,54
	MAP3	83,14	91,76	56,02	5,88	11,88	5,87	7,39	0,47
	MAP4	592,53	244,83**	247,44	7,51	17,9	11,79	22,68	1,27
	MAP5	555,42	284,63**	242,89	5,92	29,37*	24,96	19,31	0,4
	DAP1	226,6	93,49	76,05	7,42	1,29	6,42	7,53	0,57
	DAP2	216,66	87,29	57,64	10,48	3,47	10,48	10,94	0,38
	SF+NO ₃ 1	534,78	150,18	151,12	13,5	19,75	29,56	7,55	1,12
	SF+NO ₃ 2	615,7	56,39	143,09	8,39	3,67	14,49	7,15	0,23
	SF+NO ₃ 3	104,38	81,84	87,7	12,92	0,82	4,76	39,72**	0,6
	SF+NO ₃ 6	77,06	95,01	78,05	6,4	1,15	4,14	12,98	0,37
	SF+NO ₃ 7	345,6	118,5	158,08	7,56	2,4	28,79	33,33*	0,09
	SF+NO ₃ 8	530,37	79,25	218,08	8,33	4,56	37,79*	11,42	0,27
	LSD 0.01	576,27	73,83	174,52	7,09	31,24	30,1	24,02	0,9
LSD 0.05	418,26	53,59	126,66	5,15	22,7	21,81	17,44	0,65	
list	kontrola	266,2	15,51	27,89	6,31	2,18	1,94	5,75	1,48
	MAP1	141,42	143,53**	41,32	3,81	2,7	3,11	5,92	0,73
	MAP2	224,6	154,97**	33,62	5,18	5,45*	4,89	8,67	1,08
	MAP3	177,06	202,55**	24,96	3,93	4,61*	3,31	4,15	1,17
	MAP4	295,03	311,95**	23,95	4,85	7,77**	20,20**	4,22	1,48
	MAP5	120,23	324,85**	16,05	3,57	14,76**	8,06	3,84	1,07
	DAP1	290,69	167,09**	25,05	4,71	2,56	3,22	4,81	1,14
	DAP2	316,24	147,10**	26,17	4,45	1,92	2,28	3,3	0,85
	SF+NO ₃ 1	317,07	174,67**	27,56	4,15	3,21	3,6	3,66	1,07
	SF+NO ₃ 2	425,75	103,10**	25	4,34	2,42	2,06	3,25	0,94
	SF+NO ₃ 3	212,12	132,20**	28,83	7,13	2,82	0,08	4,39	0,6
	SF+NO ₃ 6	358,5	231,87**	170,38**	5,89	4,57*	1,56	7,8	0,97
	SF+NO ₃ 7	305,86	25,65	27,42	4,57	1,46	2,3	2,62	1,28
	SF+NO ₃ 8	446,19	42,25	36,74	11,80**	2,07	9,83*	5,63	1,87*
	LSD 0,01	334,34	50,53	52,95	1,55	2,22	9,38	4,64	0,45
LSD 0,05	242,67	36,68	38,43	1,13	1,61	6,81	3,37	0,32	

* LSD 0,01

** LSD 0,05

U Tabeli 4.35 su date koncentracije mikroelemenata i teških metala u organima vinove loze u drugom ogledu kojim je ispitan uticaja različitih izvora N i rastućih doza fosfata na imobilizaciju Ni i Cr. Srednje vrednosti (tri ponavljanja pri jednom tretmanu) koje se pri testiranju signifikantno razlikuju u odnosu na kontrolu su obeležene jednom zvezdicom (* - $\alpha = 0,01$), odnosno, sa dve zvezdice (** - $\alpha = 0,05$).

Rezultati ovih analiza prvenstveno ukazuju da se među svim ispitanim metalima njihovo signifikantno variranje u organima vinove loze (koren, stablo, lastar, list) najviše izraženo za Ni. Mada se koncentracija ovog teškog metala nalazila ispod MDK (> 50 mg/

kg) pa nije ispoljena njegova toksičnost, statistički značano povećanje Ni pri pojedinim tretmanima MAP-a ukazuje s jedne strane na njegovu mobilnost u biljnim organima, a sa druge strane da primena fosfatnih đubriva nije u potpunosti eliminisala njegovu dostupnost biljkama. Naime, kod tretmana MAP-om, uporedo sa povećanjem doza amonijskog jona koji je dodat ovim đubrivom, došlo je i do povećanog nakupljanja Ni prvenstveno u korenu i listovima. Može se reći da je povećanje koncentracije Ni u tkivima bilo linerano sa količinom azota koji podleže nitrifikaciji (Tabela 3.2) i koja je dovela do promene pH vrednosti deosola u sudovima (Tabela 4.30). Ovakav trend nemamo kod primene DAP-a, pošto deosoli kod prve dve DAP doze nisu dostigli kiselost nastalu pri primeni većih doza MAP-a, a biljke pri višim ostalim dozama DAP-a nisu preživele. Isto tako u ovom ogledu nije bilo moguće jasno razgraničiti efekte nitrifikacije/zakišeljavanja deosola kojim se povećava pristupačnosti teških metala, sa efektima dodatih fosfatnih đubriva koji utiču na njihovu manju mobilnost. Stoga, posle ovog oglada je ostalo otvoreno pitanje uticaja ova dva tipa đubriva (MAP i DAP) na mobilost teških metala, kao delovanja dodatih fosfornih đubriva na smanjenje njihove mobilnosti.

Izvesno je, međutim, da je i zakišeljavanje sredine uslovalo mobilnost nekih drugih jona, tako da imamo i statistički značajno nakupljanje Mn u listovima. U pojedinim slučajevima (Fe, Cu, Pb) ova značajnost se može vezati i za smanjen porast nadzemnih organa loze pri dodavanju velikih količina soli putem đubriva, gde je „efekat razblaženja“ bio nizak (Jarrel and Beverly, 1981).

Ako se analiziraju pojedinačna signifikantna povećanja koncentracije Ni, ona su bila najviša u korenu u tretmanima MAP4 i MAP5 pri čemu su koncentracije ovog elementa iznosile 16,55 mg/kg i 18,73 mg/kg. U stablu i lastarima je značajno povećana koncentracija Ni utvrđena jedino u tretmanu MAP5, gde je sadržaj Ni u stablu bio 22,29 mg/kg, a u lastarima 29,37 mg/kg. U listovima, signifikantno povećanje koncentracije Ni utvrđeno je u tretmanima MAP2, MAP3, MAP4, MAP5 i SF+NO₃6, gde je sa porastom koncentracije đubriva, rasla je i koncentracija Ni u tkivu. U listovima je takođe primećena značajno veća koncentracija Cr u tretmanu MAP4 (20,20 mg/kg Cr) i SF+NO₃8 (9,83 mg/kg), što samo indicira pokretljivost Cr u biljci. Što se tiče ostalih elemenata, Mn je pokazao trend većeg nakupljanja u lastarima i listovima sa porastom doza primenjenog MAP-a pri čemu je najviše smanjena pH supstrata.

Tabela 4.36. Iznošenje teških metala i mikroelemenata biomasom –
ogled testiranja uticaja različitih izvora N i primena fosfata radi imobilizacije Ni i Cr

	Tretman	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Cr	Pb	Co
		µg	µg	µg	µg	µg	µg	µg	µg
koren	kontrola	1978,40	111,76	88,44	36,76	16,57	13,11	5,84	2,56
	MAP1	2743,91	100,63	50,35	22,06	19,95	10,44	8,54	2,44
	MAP2	1057,57	61,38	39,24*	14,08*	8,21	3,57*	4,32	1,21
	MAP3	1527,79	85,51	56,54	17,74	15,02	5,57	11,86**	1,75
	MAP4	707,78**	61,88	30,44**	14,59*	20,96	6,07	3,72	0,86
	MAP5	461,54**	46,92	21,98**	9,16**	18,11	2,16	1,90	0,64
	DAP1	2920,88	146,87	78,81	33,78	21,50	13,03	7,58	3,91
	DAP2	2287,69	142,38	67,14	29,79	20,06	15,14	5,59	2,77
	SF+NO ₃ 1	4765,8**	209,03*	100,55	50,46	36,36**	26,9**	11,69**	5,28**
	SF+NO ₃ 2	2580,79	331,84**	177,2**	46,82	87,39**	11,80	5,62	4,42*
	SF+NO ₃ 3	1893,41	104,29	65,80	27,89	15,22	11,71	6,08	2,07
	SF+NO ₃ 6	749,40**	65,35	41,55*	15,03*	11,69	3,68*	2,87	1,19
	SF+NO ₃ 7	2421,07	117,87	60,79	26,25	17,81	10,68	10,36*	3,15
	SF+NO ₃ 8	1173,84	71,73	72,79	33,20	11,45	6,83	5,50	1,94
	LSD 0,01	1011,34	112,34	50,13	24,23	12,33	10,78	4,40	2,05
LSD 0,05	944,66	89,76	46,16	20,07	9,56	8,35	4,01	1,91	
stablo	kontrola	8245,95	772,69	534,89	159,96	94,49	40,90	53,74	8,09
	MAP1	7768,00	282,03	453,27	152,09	94,48	46,80	41,30	12,76
	MAP2	7110,91	274,85	466,76	115,21	89,80	41,94	45,99	10,91
	MAP3	4437,5**	182,74**	231,97	69,23**	57,09	25,34	25,15	6,89
	MAP4	4073,2**	247,32	315,18	122,36	108,27	30,03	25,34	8,03
	MAP5	3456,3**	663,58	199,33*	75,71*	201,13**	21,84	23,73	5,32
	DAP1	10809,11*	1015,88	530,36	227,78	132,24	62,48	48,47	10,65
	DAP2	10422,81	932,89	509,98	192,86	106,01	57,68	61,24	9,80
	SF+NO ₃ 1	10950,60*	1290,28*	539,81	186,71	283,32**	56,51	60,93	12,76
	SF+NO ₃ 2	9477,72	1196,12	722,10	175,16	271,12**	51,00	49,21	12,08
	SF+NO ₃ 3	6812,87	659,72	574,94	155,91	113,52	44,48	79,11	5,25
	SF+NO ₃ 6	10221,63	795,45	886,85	276,4**	129,67	55,36	62,42	11,52
	SF+NO ₃ 7	15242,1**	1392,2**	706,78	242,1*	158,05	57,44	47,29	17,77**
	SF+NO ₃ 8	11356,0**	1188,04	594,79	211,25	132,84	51,33	54,94	16,51**
	LSD 0,01	2856,44	543,12	356,78	89,56	68,34	32,11	31,23	6,67
LSD 0,05	2578,91	511,33	321,89	80,86	59,64	27,09	26,62	6,13	
lastar	kontrola	108,83	78,20	71,85	6,09	3,60	4,93	4,63	0,66
	MAP1	145,92	30,84	43,68	2,05	0,95	1,97	4,12	0,27
	MAP2	27,77	20,09	24,55	1,49**	0,69	1,73	3,32	0,15
	MAP3	25,22	27,83	16,99	1,78	3,60	1,78	2,24	0,14
	MAP4	209,36	86,51	87,43	2,65	2,79	4,17	8,01	0,45
	MAP5	96,27	49,34	42,10	1,03	3,36	4,33	3,35	0,07
	DAP1	64,20	26,49	21,55	2,10	0,37	1,82	2,13	0,16*
	DAP2	61,39	24,73	16,33	2,97	0,98	2,97	3,10	0,11**

lastar	SF+NO ₃ 1	219,26	61,57	61,96	5,54	12,20**	12,12**	3,10	0,46
	SF+NO ₃ 2	275,01	25,19	63,91	3,75	1,64	6,47	3,19	0,10**
	SF+NO ₃ 3	57,76	45,28	48,53	7,15	0,45	2,63	21,98**	0,33
	SF+NO ₃ 6	29,28	36,10	29,66	2,43	0,44	1,57	4,93	0,14*
	SF+NO ₃ 7	216,58	74,26	99,06	5,74	1,50	18,04	20,89	0,06
	SF+NO ₃ 8	337,67	50,46	138,84**	4,30	2,90	24,06	7,27	0,17
	LSD 0,01	179,73	50,15	33,12	4,13	3,24	5,15	5,29	0,55
	LSD 0,05	152,55	44,86	28,94	3,87	3,05	4,68	4,86	0,50
list	kontrola	118,90	166,93	12,46	2,82	0,97	0,87	2,57	0,66
	MAP1	193,75	196,64	56,61	5,22	3,70	4,26	8,11**	1,00
	MAP2	229,84	158,59	34,40	5,30	5,58	5,00	8,87**	1,11**
	MAP3	220,14	251,84	31,03	4,89	5,73	4,12	5,16	1,45**
	MAP4	398,29	421,13**	32,33	6,55	10,49**	27,27**	5,70	2,00**
	MAP5	27,25	73,63	3,64	0,81	3,35	1,83	0,87	0,24
	DAP1	212,20	121,98	18,29	3,44	1,87	2,35	3,51	0,83
	DAP2	473,31	220,16	39,17	6,66	2,87	3,41	4,94	1,27**
	SF+NO ₃ 1	399,51	220,08	34,73	5,23	4,04	4,54	4,61	1,35**
	SF+NO ₃ 2	197,26	47,77	11,58	2,01	1,12	0,95	1,51	0,44
	SF+NO ₃ 3	115,25	71,83	15,66	3,87	1,53	0,04	2,39	0,33
	SF+NO ₃ 6	284,41	183,95	135,1**	4,67	3,63	1,24	6,19	0,77
	SF+NO ₃ 7	229,40	19,24	20,57	3,43	1,10	1,73	1,97	0,96
	SF+NO ₃ 8	434,29	41,12	35,76	11,49**	2,01	9,57	5,48	1,82**
	LSD 0,01	122,34	155,12	55,55	5,43	3,87	5,03	4,69	0,39
	LSD 0,05	103,56	128,74	42,39	4,14	3,44	4,77	4,18	0,35

* LSD 0,01

** LSD 0,05

Najveće iznošenje mikroelemenata i teških metala je bilo stablom i korenom, a znatno manje listovima i lastarima, usled manje biomase ovih organa. Iz Tabele 4.36 se može zaključiti da više nema signifikantnosti koja se javljala kod koncentracija metala u organima vinove loze, odnosno broj statistički značajnih razlika između različitih tretmana je smanjen kada se u obzir uzme ukupna količina metala koja se iznese organima. Neki organi su imali vrlo malu masu (lastari i u nekim tretmanima listovi), a visoku koncentraciju metala u njima, međutim kada se to preračuna na ukupno iznošenje pojedinim organom, onda je ovo iznošenje beznačajno.

4.7.3. Testiranja uticaja različitih uzvora N i primena fosfata radi imobilizacije Ni i Cr (drugi ogled)

Prethodni ogled je sa istim varijantama i tretmanima ponovljen i u narednoj vegetaciji, gde je korišćenjem dva izvora azota (NH₄⁺, NO₃⁻) i iste doze fosfata testirana mobilnost teških metala i njihovo nakupljanje u biljnim tkivima. Razlog ovom ponavljanju ogleda je slabo preživljavanje kalemova pri višim dozama amonijačnog azota koji je bio dodat DAP-om. U

ovom ogledu su takođe prikazani rezultati samo onih tretmana gde je bilo preživelih biljaka. Tretmani sa visokom dozama đubriva (DAP5, SF+NO₃5, SF+NO₃9 i SF+NO₃10), odnosno soli, nisu bili pogodni za razvoj biljaka, tako da one nisu preživele. Međutim, u oba ogleda su preživele biljke iz tretmana MAP5, ali ne iz tretmana DAP5. Razlog ovome može biti da je, pri primeni identičnih doza P₂O₅, DAP sadržao veću koncentraciju N u odnosu na MAP, tako da je N, kao amonijačni jon možda izazvao fitotoksičnost. Visoke doze Ca(NO₃)₂ sa superfosfatom takođe su izazvale uginuće biljaka u oba ogleda.

Za postavljanje ogleda korišćen je isti supstrat kao prethodne godine.

U Tabeli 4.37 je prikazano kako se menjala pH vrednost pri različitim tretmanima u odnosu na početno stanje. I u ovom ogledu je najvišu pH vrednost imao supstrat pre sadnje. Nakon završenog ogleda, pH vrednost je opala u svim tretmanima, čak i u kontroli, što se može objasniti rizosfernim efektom (Mengel and Kirkby, 2001), o čemu je već diskutovano. Sa povećanjem doza đubriva u svim tretmanima pH opada, što je najviše izraženo pri dodavanju DAP-a (pH u vodi 5,05, u KCl 4,96). Kiselost raste kako sa primenom amonijačnih, tako i sa primenom nitratnih đubriva, mada je zakišeljavanje deposola manje izraženo pri primeni nitratnih đubriva (pH u vodi 6,43, u KCl-u 6,19) u odnosu na amonijačna.

Tabela 4.37. Promena pH vrednosti pri različitim tretmanima u ogledu testiranja uticaja različitih izvora N i primena fosfata radi imobilizacije Ni i Cr – druga godina

Tretman	pH H ₂ O	pH KCl	pH H ₂ O	pH KCl
	Početna vrednost		Nakon završenog ogleda	
kontrola	8,40	7,83	7,57	6,95
MAP1	8,40	7,83	8,21	7,81
MAP2	8,40	7,83	8,15	7,92
MAP3	8,40	7,83	8,16	7,69
MAP4	8,40	7,83	7,78	7,47
MAP5	8,40	7,83	7,24	7,15
DAP1	8,40	7,83	8,33	7,89
DAP2	8,40	7,83	8,50	7,92
DAP3	8,40	7,83	5,98	5,36
DAP4	8,40	7,83	5,05	4,69
SF+NO ₃ 1	8,40	7,83	6,87	6,54
SF+NO ₃ 2	8,40	7,83	7,99	7,77
SF+NO ₃ 3	8,40	7,83	6,60	6,57
SF+NO ₃ 4	8,40	7,83	6,43	6,19
SF+NO ₃ 6	8,40	7,83	7,28	6,90
SF+NO ₃ 7	8,40	7,83	7,94	7,67
SF+NO ₃ 8	8,40	7,83	7,92	7,81

Mada pristupačna frakcija teških metala najčešće čini mali deo od ukupnih sadržaja metala u podlozi, posebna pažnja je posvećena Ni i Cr, tako da je nakon završetka i ovog ogleda urađena analiza supstrata iz sudova gde su određeni pristupačni sadržaji nikla ek-

strakcijom sa DTPA i hroma ekstrakcijom sa NH_4NO_3 . Rezultati su dati u Tabeli 4.38. Sadržaj pristupačnog Ni je dosta varirao među tretmanima, uglavnom prikazujući porast pri povećanju doza MAP-a gde se sa početnih 0,349 mg/kg pristupačni Ni povećao na čak 3,84 mg/kg. Slično, pri rastućim dozama DAP-a, takođe je rasla i pristupačnost Ni, mada je povećanje pristupačnih količina nikla manje nego pri primeni na MAP-a (0,823 mg/kg u tretmanu DAP4). Pri određivanju pristupačnih količina Ni u ovom ogledu, s obzirom da su dobijeni i podaci koji se odnose na nakupljanje Ni po organima vinove loze, poređene su i dve ekstrakcione metode za nikel: ekstrakcija sa DTPA i NH_4NO_3 . Ovo, međutim, nije urađeno i za Cr, s obzirom da DTPA ekstrakcija nije podesna metoda za određivanje pristupačnog Cr u zemljištu (Feng et al., 2005).

Tabela 4.38. Sadržaj DTPA pristupačnog Ni i NH_4NO_3 pristupačnog Ni i Cr u različitim tretmanima u ogledu testiranja uticaja različitih izvora N i primena fosfata radi imobilizacije Ni i Cr – druga godina

Tretman	DTPA Ni	NH_4NO_3 Ni	NH_4NO_3 Cr
	mg/kg	mg/kg	mg/kg
kontrola	0,349	0,018	0,118
MAP1	0,424	0,014	0,076
MAP2	0,551*	0,020	0,074
MAP3	0,750**	0,171**	0,067
MAP4	1,477**	0,456**	0,066
MAP5	3,837**	2,390**	0,097
DAP1	0,145	0,019	0,072
DAP2	0,174	0,013	0,074
DAP3	0,728**	0,126	0,040
DAP4	0,823**	0,193	0,032*
SF+ NO_3 1	0,357	<d.l.3	0,022**
SF+ NO_3 2	0,149	0,015	0,020**
SF+ NO_3 3	0,483	0,030	0,030**
SF+ NO_3 4	0,576*	0,032	0,030**
SF+ NO_3 6	0,414	0,026	0,023**
SF+ NO_3 7	0,237	0,018	0,047
SF+ NO_3 8	0,157	0,029	0,072
LSD 0,01	0,243	0,025	0,085
LSD 0,05	0,205	0,020	0,071

* LSD 0,01

** LSD 0,05

U tabeli 4.39 je prikazana korelaciona matrica zavisnosti DTPA pristupačnog Ni u supstratu i sadržaja Ni u organima vinove loze. Koncentracije Ni u svim organima vinove loze su pokazale visoku (lastar) ili vrlo visoku (list, koren, stablo) korelaciju sa DTPA pristupačnim Ni iz deposola. Ova tabela takođe sadrži i koeficijente korelacija između koncentracije Ni po pojedinim organima vinove loze. Između svih organa međusobno postoji visoka (lastar – stablo), odnosno, vrlo visoka (koren – stablo, koren – lastar, koren – list, stablo – list, list – lastar) pozitivna korelacija.

Tabela 4.39. Korelaciona matrica – zavisnost između DTPA pristupačnog Ni u zemljištu i sadržaja Ni u organima vinove loze u ogledu testiranja uticaja različitih izvora N i primena fosfata radi imobilizacije Ni i Cr– druga godina

	koren	stablo	lastar	list
DTPA	0,864**	0,927**	0,773*	0,934**
koren		0,840**	0,803**	0,921**
stablo			0,611*	0,876**
lastar				0,801**

* visoka korelacija

** vrlo visoka korelacija

Zavisnost između NH_4NO_3 i DTPA pristupačnog Ni je bila vrlo visoka i koeficijent ove zavisnosti iznosi 0,978, što znači da su oba ekstrakciona sredstva dala veoma slične rezultate. Razlika je u tome što DTPA ekstrahuje veća količina Ni, pa je iz tog razloga data samo korelaciona matrica koja prikazuje zavisnost DTPA pristupačnog Ni i sadržaja Ni u organima vinove loze (Tabela 4.39).

Tabela 4.40. Korelaciona matrica – zavisnost između NH_4NO_3 pristupačnog Cr u zemljištu i sadržaja Cr u organima vinove loze u ogledu testiranja uticaja različitih izvora N i primena fosfata radi imobilizacije Ni i Cr– druga godina

	koren	stablo	lastar	list
NH_4NO_3	-0,128	-0,0995	0,0831	0,0331
koren		0,0829	0,541	0,316
stablo			0,0763	0,021
lastar				0,821**

* visoka korelacija

** vrlo visoka korelacija

U Tabeli 4.40 je data korelaciona matrica koja prikazuje zavisnost NH_4NO_3 pristupačnog Cr u supstratu i sadržaja Cr u organima vinove loze. Kao što se može zaključiti iz dobijenih koeficijenata korelacije, ovde zavisnost ne postoji. Neki koeficijenti su čak u negativnoj korelaciji (koren i stablo). Ova tabela takođe pokazuje i povezanost koncentracije Cr u različitim organima vinove loze. Visoka pozitivna korelacija se javlja između koncentracije Cr u listovima i lastarima.

Tabela 4.41. Sadržaj makrohranljivih elemenata u deposolu po završetku ogleda testiranja uticaja različitih izvora N i primena fosfata radi imobilizacije Ni i Cr

	NH_4^+	NO_3^-	P_2O_5	K_2O
Tretman	mg/kg	mg/kg	mg/100g	mg/100g
kontrola	4,9	7,7	5,9	3,4
MAP1	7,2	5,8	6,9	7,1
MAP2	8,4	34,3	11,7	7,5
MAP3	12,6	51,1	57,0	8,4
MAP4	12,6	177,1	131,0	7,7
MAP5	26,6	453,6	302,0	9,0

DAP1	21,0	10,9	8,0	7,6
DAP2	9,8	44,1	25,8	6,5
DAP3	22,8	57,6	25,7	5,0
DAP4	82,8	220,9	82,3	5,9
SF+NO ₃ 1	10,7	3,7	6,2	3,7
SF+NO ₃ 2	3,9	10,5	11,4	6,7
SF+NO ₃ 3	4,2	22,1	61,2	3,9
SF+NO ₃ 4	10,5	135,8	137,5	6,4
SF+NO ₃ 6	7,5	5,8	7,8	5,2
SF+NO ₃ 7	4,9	7,7	17,3	7,3
SF+NO ₃ 8	6,7	120,8	46,8	8,3

Tabela 4.41 prikazuje kako su dodata đubriva uticala na pristupačnost ovih elemenata u deposolu. Tretmani DAP5, SF+NO₃5, SF+NO₃9 i SF+NO₃10, nisu imali preživjele biljke, verovatno zbog previsokih doza soli N i P, ali i toksikacije izazvane naglim snižavanjem pH (Meneghel and Kirkby, 2001).

Iz Tabele 4.41 može se videti da je nakon završenog oglada u tretmanima sa DAP-om i MAP-om, bila mnogo veća koncentracija NO₃⁻, nego NH₄⁺, što znači da je proces nitrifikacije bio vrlo intenzivan, što je povezano sa intenzivnim zakišeljavanjem zemljišta. Koncentracija pristupačnih fosfata se više povećala dodatkom iste doze fosfata MAP-om, nego DAP-om, što se objašnjava pristupačnijim oblikom fosfata u MAP-u, nego u DAP-u. U MAP-u se fosfat nalazi u obliku H₂PO₄⁻ jona, koji je pristupačniji od jona HPO₄²⁻ koji se nalazi u DAP-u (Syers et al., 2008).

U Tabeli 4.42 su date mase organa vinove loze iz ovog oglada, gde je najveći porast biljaka bio pri najmanjim dozama đubriva. Naime, zbog prirode ovakvih oglada (ogledi u sudovima) doze đubriva se uvek povećavaju u odnosu na količine koje se apliciraju u poljskim uslovima, s tim da su ovde one bile ekstremno visoke, na bazi podataka iz ranijih radova i oglada kojim se ispitivao efekat imobilizacije teških metala u eksperimentalnim uslovima (Manepaa et al., 2002; Khan and Jones, 2009).

Tabela 4.42. Mase organa vinove loze nakon oglada testiranja uticaja različitih izvora N i primena fosfata radi imobilizacije Ni i Cr- druga godina

Tretman	koren	stablo	lastar	list
	g	g	g	g
kontrola	5,92	23,31	0,57	1,10
MAP1	2,94**	16,44	0,38	0,53**
MAP2	1,97**	13,49	0,30*	1,07
MAP3	1,86**	10,36*	0,21**	1,38
MAP4	1,30**	12,27*	0,56	0,17**
MAP5	0,94**	10,93*	0,16**	1,09
DAP1	5,29	29,03	0,29*	1,79**
DAP2	2,96**	13,70*	0,30*	1,78**
DAP3	3,25*	19,71	0,32	1,59*

DAP4	2,35**	15,09	0,46	1,36
SF+NO ₃ 1	6,99	25,58	0,62	0,30**
SF+NO ₃ 2	2,23**	22,84	0,35	1,11
SF+NO ₃ 3	2,20**	22,36	0,63	1,25
SF+NO ₃ 4	2,85**	22,22	0,82	1,02
SF+NO ₃ 6	2,92**	36,88**	0,28*	0,95
SF+NO ₃ 7	4,16	31,26	0,56	1,10
SF+NO ₃ 8	4,57	25,52	0,80	1,00
LSD 0,01	2,96	13,86	0,30	0,48
LSD 0,05	2,54	10,35	0,26	0,35

* LSD 0,01

** LSD 0,05

U Tabeli 4.43 su prikazane koncentracije elemenata u biljnim organima u ponovljenom ogledu pri čemu je testiran uticaj različitih izvora N i korišćenje fosfata za imobilizaciju Ni i Cr. U korenu je koncentracija Ni dosta varirala u zavisnosti od tretmana i može se reći, generalno, da je rasla sa rastućim dozama N đubriva. Najveća koncentracija Ni u korenu je zabeležena kod tretmana MAP5 (26,17 mg/kg), a u istom tretmanu Ni se najviše akumulirao i u stablu (12,43 mg/kg). U ovom tretmanu (MAP5) koncentracija Ni je takođe povećana kako u lastarima tako i u listu, tako da Ni u lastarima ima 7,16 mg/kg, a u listovima 20,80 mg/kg. Sličan trend je bio i kod primene DAP-a, sa povećanjem doze đubriva, rasla je i koncentracija elementa, kako kod lastara, tako i u ostalim organima. Međutim koncentracija Ni je bila nešto niža u tretmanima sa DAP-om u odnosu na tretmane sa MAP-om. Signifikantno povećanje Ni u odnosu na kontrolu je utvrđeno i kod nekih tretmana gde je izvor azota bio nitratni azot ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + superfosfat), ali je ono bilo značajno niže nego kod tretmana MAP-om.

Tabela 4.43. Sadržaj mikroelemenata i teških metala u organima vinove loze – ogled testiranja uticaja različitih izvora N i primena fosfata radi imobilizacije Ni i Cr– druga godina

	Tretman	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Cr	Pb	Cd	Co
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
koren	kontrola	434,52	26,66	14,37	6,22	3,98	1,70	1,34	0,03	1,22
	MAP1	623,48	18,35	8,84	7,98*	3,87	1,64	1,00	<d.l.	1,56
	MAP2	764,67	22,48	11,46	8,74**	4,72	1,76	4,54**	<d.l.	1,62
	MAP3	682,49	52,67	18,38	8,63**	5,40	4,16**	4,19**	0,29**	1,70
	MAP4	805,54	330,73**	44,13	19,76**	19,32**	6,48**	3,75**	0,87**	5,55**
	MAP5	939,43	215,13**	54,21	20,29**	26,17**	5,22**	4,13**	2,19**	4,73**
	DAP1	549,79	17,34	10,15	6,25	4,23	1,12	1,48	<d.l.	1,13
	DAP2	591,94	18,33	11,31	7,87*	4,24	1,13	1,41	<d.l.	1,19
	DAP3	688,45	101,47*	18,06	7,42	11,37**	4,71**	2,19	0,13**	4,93**
	DAP4	647,79	180,94**	20,66	9,00**	13,63**	3,94**	6,46**	0,32**	6,34**
	SF+NO ₃ 1	681,81	34,15	11,45	8,19**	6,40	2,24	2,43*	<d.l.	1,65
	SF+NO ₃ 2	1005,35	35,25	25,65	16,45**	10,54**	3,90**	3,15**	<d.l.	2,33*
	SF+NO ₃ 3	694,08	40,29	10,30	6,52	5,05	1,44	2,70*	<d.l.	2,06
	SF+NO ₃ 4	683,59	49,53	29,83	10,57**	10,70**	6,97**	4,11**	<d.l.	4,64**
	SF+NO ₃ 6	783,74	41,65	15,30	8,84**	9,47**	2,53	7,11**	<d.l.	2,10
	SF+NO ₃ 7	562,27	19,02	17,58	9,88**	8,17*	1,34	1,07	<d.l.	1,52
	SF+NO ₃ 8	322,13	15,12	14,82	8,25**	4,68	0,39	0,54	<d.l.	1,14
	LSD 0.01	124,74	86,91	6,37	1,79	4,48	1,42	1,38	0,07	1,32
	LSD 0.05	90,54	63,08	4,62	1,30	3,26	1,03	1,00	0,05	0,96
	stablo	kontrola	181,42	20,14	16,23	9,30	4,47	0,05	1,14	<d.l.
MAP1		367,02**	29,96*	15,47	7,45	4,81	0,81**	3,25**	<d.l.	1,31**
MAP2		424,39**	29,79*	19,62*	11,59**	4,93	0,62**	3,56**	<d.l.	1,35**
MAP3		483,95**	28,79	18,34	4,57	6,20**	0,86**	1,96**	<d.l.	1,87**
MAP4		398,85**	60,32**	25,41**	8,35	7,59**	0,70**	1,67**	0,05	2,01**
MAP5		282,30**	54,46**	30,88**	10,43	12,43**	0,86**	2,19**	0,08	1,78**
DAP1		129,78	17,33	21,95**	5,24	2,82	0,03	1,54*	<d.l.	0,75
DAP2		197,65	21,26	17,70	10,26	3,56	0,01	1,41	<d.l.	0,90**
DAP3		145,44	62,32**	18,48	6,46	5,49	0,12*	1,35	<d.l.	1,12**
DAP4		132,98	58,47**	20,36**	7,36	5,57	0,22**	2,45*	<d.l.	1,71**
SF+NO ₃ 1		192,61	33,54**	16,12	10,16	4,14	3,02**	2,25**	<d.l.	0,93**
SF+NO ₃ 2		109,51	17,31	31,39**	9,27	3,05	0,05	2,34**	<d.l.	0,94**
SF+NO ₃ 3		254,45*	35,20**	15,51	7,59	4,50	0,07	3,37**	<d.l.	1,40**
SF+NO ₃ 4		180,25	34,16**	16,45	9,77	5,85*	0,11*	4,67**	<d.l.	1,24**
SF+NO ₃ 6		243,77	31,02*	12,77	7,08	6,44**	<d.l.	1,75**	<d.l.	1,12**
SF+NO ₃ 7		229,90	22,69	19,68	9,72	6,13**	<d.l.	1,92**	<d.l.	0,93**
SF+NO ₃ 8		157,53	20,13	17,49	9,13	3,65	<d.l.	0,73	<d.l.	0,87*
LSD 0.01		89,70	13,24	3,64	2,20	1,69	0,07	0,42	0,01	0,35
LSD 0.05		65,10	9,61	2,64	1,60	1,23	0,05	0,30	0,00	0,26

lastar	kontrola	52,13	25,08	43,87	4,57	1,63	0,37	2,18	<d.l.	0,79
	MAP1	83,33	31,47	74,16*	4,62	1,40	1,04	3,53	<d.l.	0,82
	MAP2	58,45	58,57**	125,91**	4,41	1,01	0,67	4,44**	<d.l.	0,87
	MAP3	80,86	58,72**	87,13**	5,15	3,39*	2,82**	4,74**	<d.l.	0,81
	MAP4	124,90**	85,13**	91,14**	9,72**	4,43**	2,39**	4,71**	<d.l.	2,07**
	MAP5	155,80**	244,54**	117,52**	10,55	7,16**	12,36**	11,83**	<d.l.	2,15**
	DAP1	69,85	52,16*	78,16*	5,65**	2,14	4,44**	5,87**	<d.l.	0,94
	DAP2	135,69**	69,48**	195,44**	6,45**	3,53*	2,07*	4,90**	<d.l.	1,32**
	DAP3	153,20**	97,65**	217,04**	8,68**	4,52**	3,68**	4,55**	<d.l.	1,53**
	DAP4	238,98**	212,52**	182,70**	13,33**	4,47**	5,58*	10,46**	<d.l.	2,37**
	SF+NO ₃ 1	126,60**	63,68**	126,48**	3,45	2,02	2,40**	4,38**	<d.l.	0,93
	SF+NO ₃ 2	79,67	58,09**	95,35**	5,44	3,49*	6,60**	5,13**	<d.l.	0,81
	SF+NO ₃ 3	44,97	63,39**	44,68	6,01*	1,96	2,46**	3,32	<d.l.	1,03
	SF+NO ₃ 4	52,75	44,02	56,05	3,65	2,76	4,52**	2,38	<d.l.	1,25**
	SF+NO ₃ 6	22,32	43,89	124,07**	3,97	0,92	0,36	6,23**	<d.l.	1,31**
	SF+NO ₃ 7	44,18	52,14*	118,01**	5,21	0,85	0,50	3,12	<d.l.	1,72**
	SF+NO ₃ 8	55,41	32,80	75,60*	4,47	1,92	0,34	1,29	<d.l.	1,62**
	LSD 0.01	44,15	31,52	35,99	1,56	1,97	1,98	1,99	0.00	0,39
	LSD 0.05	32,05	22,88	26,12	1,13	1,43	1,44	1,45	0.00	0,28
list	kontrola	228,61	61,93	17,63	4,02	1,54	1,75	4,06	<d.l.	1,07
	MAP1	281,25	81,81	34,91**	5,49	3,05	2,45	4,21	<d.l.	1,42
	MAP2	337,47**	73,02	23,03	4,51	3,75*	4,50**	5,23**	<d.l.	1,32
	MAP3	283,78	117,50**	18,46	3,91	5,28*	1,64	4,95*	<d.l.	1,92**
	MAP4	479,47**	223,48**	37,70**	6,80**	16,10**	1,54	5,98**	<d.l.	3,01**
	MAP5	490,63**	414,62**	40,52**	5,63*	20,80**	8,20**	5,94**	<d.l.	3,43**
	DAP1	216,34	64,32	36,47**	4,33	1,60	2,66	6,01**	<d.l.	1,24
	DAP2	393,69	77,79	29,40	3,73	3,08	1,88	6,98**	<d.l.	1,72*
	DAP3	634,49**	183,64**	40,40**	5,53	5,88**	4,07*	6,82**	<d.l.	2,64**
	DAP4	425,21**	308,01**	22,21	8,12**	6,05**	5,32**	7,97**	<d.l.	1,99**
	SF+NO ₃ 1	235,11	101,04*	28,45	3,93	3,25*	2,28	6,40**	<d.l.	0,81
	SF+NO ₃ 2	241,59	94,51*	19,64	5,62*	3,34*	7,53**	5,25**	<d.l.	1,11
	SF+NO ₃ 3	333,67*	88,12	27,39	6,45**	2,67	3,54	3,95	<d.l.	1,42
	SF+NO ₃ 4	351,92**	120,53**	21,37	8,12**	3,44*	2,22	3,13	<d.l.	1,80**
	SF+NO ₃ 6	308,32*	134,49**	39,18**	9,33**	3,52*	0,75	3,63	<d.l.	3,02**
	SF+NO ₃ 7	240,71	146,96**	24,20	6,37**	2,72	1,78	2,58	<d.l.	1,15
	SF+NO ₃ 8	293,73	89,46	22,19	6,01**	1,77	0,61	3,66	<d.l.	1,03
	LSD 0.01	107,81	39,62	16,43	2,16	2,28	2,64	1,12	0,00	0,70
	LSD 0.05	78,25	28,75	11,93	1,57	1,65	1,92	0,81	0,00	0,51

* LSD 0,01

** LSD 0,05

d.l. – detekcioni limit (0,005 µg Cr/ml)

d.l. – detekcioni limit (0,0015 µg Cd/ml)

Hrom je takođe pokazao signifikantno povećanje koncentracije u određenim tretmanima (Tabela 4.39) u odnosu na kontrolu u različitim tretmanima. Najveća koncentracija Cr je određena u lastarima (MAP5 – 12,36 mg/kg) i listovima (MAP5 – 8,20 mg/kg), a u korenu, Cr je imao najvišu koncentraciju u tretmanu SF+NO₃4 (6,97 mg/kg). Generalno, koncentracija Cr u organima vinove loze pokazuje veliku varijabilnost i nije usko povezana sa tretmanom đubrivom.

Od ostalih elemenata, Mn je pokazao najveću zavisnost od tretmana. Sa porastom koncentracije MAP-a, odnosno DAP-a, rasla je i koncentracija Mn u svim biljnim organima, dok je koncentracija Mn prilikom SF+NO₃ tretmana ostala na sličnom nivou kao u kontroli. Na primer, u listovima biljaka iz kontrole, koncentracija Mn je bila 61,93 mg/kg, dok je u tretmanu MAP5 dostigla 490,63 mg/kg, a u tretmanu DAP3 je bila 634,49 mg/kg. Sličan trend porasta koncentracije sa povećanjem doze MAP-a i DAP-a su donekle pratile i koncentracije Zn i Cu, dok ostali elementi nisu pokazali jasnu zavisnost u odnosu na tretman. Ovo svakako možemo povezati sa povećanjem pristupačnosti ovih metala sa za-kišeljavanjem koje nastaje pri nitrifikaciji u zoni korenovog sistema.

Tabela 4.44. Iznošenje teških metala i mikroelemenata biomasom – ogled testiranja uticaja različitih izvora N i primena fosfata radi imobilizacije Ni i Cr– druga godina

	Tretman	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Cr	Co	Pb	Cd
		µg	µg	µg	µg	µg	µg	µg	µg	µg
koren	kontrola	2572,33	157,84	85,07	36,81	23,54	10,08	7,23	7,95	0,27
	MAP1	1833,0**	53,94**	26,00**	23,45**	11,39**	4,81**	4,57*	2,94**	-
	MAP2	1508,9**	44,35**	22,61**	17,25**	9,31**	3,47**	3,20**	8,97	-
	MAP3	1271,7**	98,14**	34,24**	16,08**	10,07**	7,76	3,16**	7,80	2,24**
	MAP4	1044,5**	428,8**	57,22	25,62	25,05	8,40	7,20	4,86	4,21**
	MAP5	883,07**	202,22	50,95*	19,08**	24,60	4,90**	4,44**	3,89*	8,51**
	DAP1	2906,53	91,67**	53,64*	33,06	22,38	5,94	5,96	7,84	-
	DAP2	1752,1**	54,25**	33,49**	23,30*	12,55**	3,33**	3,51**	4,18	-
	DAP3	2239,74	330,1**	58,76	24,15*	37,00**	15,3**	16,0**	7,12	0,95**
	DAP4	1522,3**	425,2**	48,54*	21,16*	32,02*	9,26	14,9**	15,1**	4,81**
	SF+NO ₃ 1	4768,1**	238,8**	80,05	57,28**	44,78**	15,6**	11,5**	17,0**	-
	SF+NO ₃ 2	2238,58	78,48**	57,12	36,64	23,47	8,68	5,18	7,01	-
	SF+NO ₃ 3	1524,6**	88,51**	22,63**	14,31**	11,09**	3,16**	4,52**	5,93	-
	SF+NO ₃ 4	1945,9**	140,99	84,92	30,09	30,46	19,8**	13,2**	11,7*	-
	SF+NO ₃ 6	2291,11	121,76	44,74**	25,83	27,68	7,39	6,14	20,7**	-
	SF+NO ₃ 7	2340,92	79,20**	73,19	41,12	34,01**	5,59*	6,33	4,47*	-
	SF+NO ₃ 8	1473,1**	69,17**	67,79	37,73	21,40	1,78**	5,21	2,47**	-
	lsd 0,01	514,22	56,11	38,88	15,50	9,51	4,88	3,26	4,21	0,34
	lsd 0,05	470,23	44,43	31,82	11,09	7,10	3,19	2,19	3,36	0,28

stablo	kontrola	4228,22	469,36	378,19	216,85	104,08	1,09	12,66	26,57	-
	MAP1	6034,9**	492,65	254,3**	122,5**	79,11	13,2**	21,5**	53,3**	-
	MAP2	5726,4**	402,04	264,7**	156,3**	66,46*	8,37**	18,19*	47,9**	-
	MAP3	5015,3**	298,35**	190,1**	47,41**	64,20*	8,95**	19,40*	20,28	-
	MAP4	4895,22*	740,31**	311,82	102,4**	93,21	8,63**	24,6**	20,46	1,02**
	MAP5	3085,5**	595,29	337,48	114,0**	135,82	9,44**	19,46*	23,94	1,84**
	DAP1	3767,8**	503,26	637,1**	152,0**	81,79	0,87	21,8**	44,8**	-
	DAP2	2708,4**	291,34**	242,5**	140,6**	48,76**	0,18	12,31	19,37	-
	DAP3	2867,0**	1228,4**	364,30	127,4**	108,29	2,37**	22,1**	26,68	-
	DAP4	2007,1**	882,49**	307,25	111,0**	84,05	3,27**	25,7**	37,0**	-
	SF+NO ₃ 1	4927,5**	858,13**	412,40	259,97	105,92	77,1**	23,9**	57,4**	-
	SF+NO ₃ 2	2501,6**	395,36	717,0**	211,85	69,73*	1,07	21,5**	53,5**	-
	SF+NO ₃ 3	5690,3**	787,19**	346,89	169,7**	100,70	1,64	31,3**	75,3**	-
	SF+NO ₃ 4	4004,48	758,83**	365,50	216,98	129,92	2,37**	27,5**	99,6**	-
	SF+NO ₃ 6	8989,4**	1144,0**	470,7*	261,20	237,4**	-	41,3**	64,6**	-
	SF+NO ₃ 7	7186,7**	709,34**	615,2**	303,81	191,6**	-	28,9**	60,1**	-
	SF+NO ₃ 8	4020,34	513,65	446,47	232,98	93,15	-	22,2**	18,63	-
	lsd 0,01	640,39	134,01	102,32	55,74	44,10	1,11	6,82	9,03	0,11
	lsd 0,05	564,48	96,67	82,89	41,43	30,23	0,88	5,32	7,87	0,08
lastar	kontrola	29,72	14,30	25,01	2,60	0,93	0,21	0,45	1,24	-
	MAP1	31,66	11,96	28,18	1,76	0,53*	0,39	0,31	1,34	-
	MAP2	17,34**	17,38	37,35*	1,31	0,30**	0,20	0,26	1,32	-
	MAP3	16,98**	12,33	18,30	1,08*	0,71	0,59**	0,17	0,99	-
	MAP4	70,36**	47,95**	51,34**	5,48**	2,50**	1,35**	1,17	2,65**	-
	MAP5	24,93	39,13**	18,80	1,69	1,15	1,98**	0,35	1,89	-
	DAP1	20,02**	14,95	22,41	1,62	0,61*	1,27**	0,27	1,68	-
	DAP2	41,16**	21,08	59,29**	1,96	1,07	0,63**	0,40	1,49	-
	DAP3	49,03**	31,25**	69,45**	2,78	1,45**	1,18**	0,49	1,46	-
	DAP4	109,93**	97,76**	84,04**	6,13**	2,06**	2,57**	1,09**	4,81**	-
	SF+NO ₃ 1	78,49**	39,48**	78,42**	2,14	1,25	1,49**	0,58	2,72**	-
	SF+NO ₃ 2	28,15	20,52	33,69	1,92	1,23	2,33**	0,29	1,81	-
	SF+NO ₃ 3	28,48	40,15**	28,30	3,81	1,24	1,56**	0,65	2,10**	-
	SF+NO ₃ 4	43,08**	35,95**	45,77**	2,98	2,25**	3,69**	1,02**	1,95	-
	SF+NO ₃ 6	6,18**	12,14	34,33	1,10*	0,26**	0,10	0,36	1,72	-
	SF+NO ₃ 7	24,74	29,20**	66,09**	2,92	0,47**	0,28	0,96**	1,75	-
	SF+NO ₃ 8	44,15**	26,13**	60,23**	3,56	1,53	0,27	1,29**	1,03	-
	lsd 0,01	6,82	1-	12,59	2,15	0,43	0,34	0,38	0,75	-
	lsd 0,05	5,32	8,73	9,88	1,41	0,31	0,21	0,27	0,59	-

list	kontrola	250,71	67,91	19,33	1,41	1,69	1,92	1,18	4,45	-
	MAP1	15-	43,63*	18,62	2,93	1,63	1,31	0,76	2,24*	-
	MAP2	359,97*	77,89	24,57	4,81**	4,00**	4,80**	1,41	5,58	-
	MAP3	392,56**	162,55**	25,54	5,41**	7,30**	2,27	2,66**	6,85*	-
	MAP4	81,51**	37,99*	6,41**	1,16	2,74*	0,26	0,51**	1,02**	-
	MAP5	534,78**	451,94**	44,17**	6,14**	22,67**	8,94**	3,74**	6,48	-
	DAP1	387,25**	115,13**	65,28**	7,76**	2,86**	4,76**	2,23**	10,7**	-
	DAP2	700,77**	138,47**	52,33**	6,64**	5,49**	3,34**	3,07**	12,4**	-
	DAP3	1008,8**	291,98**	64,24**	8,79**	9,35**	6,48**	4,19**	10,8**	-
	DAP4	579,7**	419,92**	30,28**	11,07**	8,24**	7,25**	2,71**	10,8**	-
	SF+NO ₃ 1	71,32**	30,65*	8,63**	1,19	0,99	0,69	0,25**	1,94**	-
	SF+NO ₃ 2	268,16	104,91**	21,80	6,24**	3,71**	8,36**	1,24	5,82	-
	SF+NO ₃ 3	415,98**	109,86**	34,14**	8,04**	3,33**	4,41**	1,77*	4,92	-
	SF+NO ₃ 4	360,13*	123,35**	21,87	8,31**	3,52**	2,27	1,84**	3,20	-
	SF+NO ₃ 6	291,88	127,32**	37,09**	8,84**	3,33**	0,71	2,86**	3,44	-
	SF+NO ₃ 7	264,78	161,66**	26,62*	7,01**	2,99**	1,96	1,26	2,83	-
	SF+NO ₃ 8	293,73	89,46	22,19	6,01**	1,77	0,61	1,03	3,66	-
	LSD0,01	127,06	37,69	8,87	2,07	1,13	1,28	0,68	2,61	-
	LSD 0,05	105,12	22,84	6,08	1,68	0,91	0,90	0,50	2,04	-

* LSD 0,01

** LSD 0,05

Iako je najveća koncentracija Ni određena u korenu i listovima, najveće iznošenje ovog, a i ostalih elemenata je bilo stablom (Tabela 4.44). Najveća količina iznešenog Ni nije bila tretmanom MAP5 u kome je nađena najveća koncentracija Ni, zato što su biljke iz ovog tretmana imale relativno malu masu. Najveća količina Ni je iznešena tretmanom SF+NO₃6, zbog velike biomase koju su obrazovale ove biljke. Generalno, ovde su bile jako velike razlike u iznošenju između pojedinih tretmana.

4.8. Ogljed u polju

4.8.1. Testiranja različitih postupaka rekultivacije deposola primenom đubriva i bonifikatora zemljišta pri podizanju zasada vinove loze

Ogljed kojim su testirani različiti rekultivacioni postupci primenom đubriva i bonifikatora, postavljen je na deposolima i u poljskim uslovima, sa istim varijantama kao i u ogledu u sudovima, da bi se praktično odredila najpogodnija tehnika rekultivacije ovih površina. Po završetku vegetacije, sa oglednih biljaka su uzeti organi čokota vinove loze za analize (lastar i list), koji su potom analizirani.

Tabela 4.45. Mase organa vinove loze nakon ogleda testiranja različitih postupaka rekultivacije deponija primenom đubriva i bonifikatora zemljišta pri podizanju zasada vinove loze

Tretman	Lastar	List
	g	g
Kontrola	0,44	1,87
NPK	0,67	2,20
SPĐ	0,88**	1,98
MAP1	0,69	2,07
MAP2	0,95**	1,78
MAP3	0,55	1,59
MAP4	0,34	1,44**
Z	0,60	1,84
Z+NPK	1,10**	0,00
Z+SPĐ	0,96**	2,35*
Z2+NPK	1,23**	1,98
Z2+SPĐ	1,11**	2,33*
Z2+MAP2	0,65	0,88**
Z2+MAP4	0,78	1,55
Z2	0,67	1,32**
LSD 0,01	0,38	0,42
LSD 0,05	0,29	0,31

* LSD 0,01

** LSD 0,05

U Tabeli 4.45 je data masa rezidbom odbačenih lastra (rezidba čokota na 2 okca) kao i ukupna masa formiranih listova iz poljskog ogleda.

Ukoliko se podaci iz Tabele 4.45 (mase listova i lastara ogleda u poljskim uslovima) uporede sa podacima iz Tabele 4.24 (mase listova i lastara gajenih u ogledu u polukontrolisanim uslovima), može se zaključiti da su veće mase nadzemnih organa (lastara i listova) bile u poljskim uslovima u odnosu na ogled u sudovima. Ovo ukazuje na to da su biljkama više odgovarali uslovi u polju, pre svega zbog neograničenog prostora za razvoj korenovog sistema, ali i zbog manje koncentracije đubriva u poljskim uslovima (efekat razblaženja).

Mase listova i lastara se povećavaju u odnosu na kontrolu prilikom dodavanja NPK đubriva, sporodelujućeg NPK, kao i nižih doza MAP-a, međutim prilikom dodavanja viših doza MAP-a (MAP4), dolazi do smanjenje mase organa.

Tabela 4.46. Sadržaj mikroelemenata i teških metala u listovima vinove loze gajene u poljskom ogledu na deponijama uz primenu različitih rekultivacionih postupaka dodavanjem đubriva i bonifikatora zemljišta

Tretman	Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	Cr	Pb	Cd
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Kontrola	231,56	75,32	4,32	18,56	0,98	2,71	2,10	4,45	<d.l.
NPK	329,65	69,73	3,56	19,43	1,20	1,81	1,17	3,21	<d.l.

SPĐ	386,5*	81,44	2,54	20,11	1,18	1,98	1,45	5,17	<d.l.
MAP1	264,89	93,56	4,13	24,56	0,92	2,04	1,23	3,96	<d.l.
MAP2	411,2**	116,4*	3,54	22,18	1,23	2,58	1,95	4,77	<d.l.
MAP3	309,75	157,4**	3,69	23,45	1,14	1,36	0,62	3,67	<d.l.
MAP4	234,77	163,2**	4,79	20,18	1,34	0,76**	0,17	3,77	<d.l.
Z	411,2**	88,54	2,11	16,54	1,31	1,07	3,21	5,11	<d.l.
Z+SPĐ	278,43	78,44	3,54	19,66	1,15	2,25	0,94	4,04	<d.l.
Z2+NPK	452,4**	110,53	4,65	18,77	1,27	1,57	5,54**	3,17	<d.l.
Z2+SPĐ	519,5**	99,51	3,17	21,56	1,31	4,76	1,42	4,18	<d.l.
Z2+MAP2	612,1**	123,8*	1,89	22,41	1,19	11,90**	1,00	5,06	<d.l.
Z2+MAP4	505,6**	142,5**	4,66	21,93	1,27	5,60**	0,72	3,55	<d.l.
Z2	395,74	72,49	2,85	16,72	0,80	2,75	2,24	3,29	<d.l.
LSD 0,01	169,75	50,02	4,28	8,18	0,55	1,67	1,9	1,98	-
LSD 0,05	140,62	36,30	3,89	7,45	0,48	1,21	1,38	1,79	-

* LSD 0,01

** LSD 0,05

d.l. - detekcioni limit (0,0015 µg Cd/ml)

Iz rezultata poljskog oglada se može videti (Tabele 4.46 i 4.47) da je sadržaj mikroelemenata i teških metala u listovima i lastarima vinove loze gajene na deposolima, uz rekultivaciju primenom đubriva i bonifikatora zemljišta, varirao u zavisnosti od tretmana, slično ogledu u sudovima. Međutim, ove razlike između kontrole i pojedinih tretmana su bile znatno manje izražene u poljskom ogledu nego u ogledu u sudovima. Razlog ovome može da bude razblaženje koncentracije đubriva na veću masu zemljišta u poljskim uslovima u odnosu na ograničenu količinu deposola koja je bila u sudovima, pri čemu celokupna količina dodatog đubriva ostaje na raspolaganju biljci.

Najviše koncentracije Ni u listu su utvrđene pri primene viših doza MAP-a u kombinaciji sa zeolitom, dok je koncentracije Cr bila znatno povišena jedino u tretmanu Z2+NPK. Maksimalna koncentracija Ni je utvrđena u tretmanu Z2+MAP2 (11,90 mg/kg), ali ipak znatno manja nego u istom tretmanu ogleda u sudovima (20,40 mg/kg). Dok je u tretmanu MAP4, primećeno signifikantno smanjenje koncentracije Ni u sudovima (0,76 mg/kg) u odnosu na kontrolu.

Tabela 4.47. Sadržaj mikroelemenata i teških metala u lastarima vinove loze gajene u poljskom ogledu na deposolima uz primenu različitih rekultivacionih postupaka dodavanjem đubriva i bonifikatora zemljišta

Tretman	Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	Cr	Pb	Cd
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Kontrola	51,33	21,22	4,12	22,11	1,17	2,38	0,48	1,56	<d.l.
NPK	41,29	25,44	3,98	23,56	0,72	2,12	<d.l.	1,78	<d.l.
SPĐ	63,45	26,77	3,45	19,44	0,84	1,47	<d.l.	1,92	<d.l.
MAP1	58,90	31,09*	6,11	31,23	0,93	1,00**	0,44	2,32	<d.l.
MAP2	44,12	44,65**	7,12	28,62	1,22	0,71**	<d.l.	2,74	<d.l.
MAP3	69,34	56,83**	6,45	32,69	1,27	0,77**	<d.l.	4,67	<d.l.
MAP4	65,21	88,43**	7,02	27,04	1,38	0,38**	<d.l.	4,32	<d.l.
Z	24,56	19,45	4,45	25,81	0,58	0,50**	0,24	2,17	<d.l.
Z+NPK	75,23**	23,59	5,09	44,32**	1,03	1,43	0,90*	3,55	<d.l.
Z+SPĐ	54,21	32,7*	4,89	39,45	0,85	1,39	<d.l.	2,43	<d.l.
Z2+NPK	66,98	38,5**	6,12	53,22**	1,23	1,38	<d.l.	2,67	<d.l.
Z2+SPĐ	38,55	29,65	5,13	33,56	1,18	1,66	<d.l.	1,44	<d.l.
Z2+MAP2	43,66	31,28**	9,32**	35,67	1,32	4,32**	<d.l.	1,67	<d.l.
Z2+MAP4	51,29	76,32**	8,54**	39,05	1,43	3,23*	<d.l.	1,94	<d.l.
Z2	22,19**	22,33	3,54	21,66	0,55	2,78	<d.l.	0,89	<d.l.
LSD 0,01	23,59	12,72	4,64	22,43	0,61	1,14	0,58	1,62	-
LSD 0,05	19,60	9,97	4,13	18,76	0,44	0,83	0,42	1,35	-

* LSD 0,01

** LSD 0,05

d.l. – detekcioni limit (0,005 µg Cr/ml)

d.l. – detekcioni limit (0,0015 µg Cd/ml)

U lastarima je koncentracija Ni bila najviša pri primeni viših doza MAP-a u kombinaciji sa zeolitom, slično kao i kod listova. Za razliku od ogleda u sudovima gde je koncentracija Ni u lastarima bila 19,60 mg/kg (Z2+MAP2), u ovom ogledu je najviša koncentracija Ni u lastarima bila 4,32 mg/kg (Z2+MAP2). U ovom ogledu se čak primećuje signifikantno smanjenje koncentracije Ni pri primeni MAP đubriva u odnosu na kontrolu. Značajno povećanje koncentracije Cr je zabeleženo jedinu u tretmanu Z+NPK (0,90 mg/kg), u odnosu na kontrolne tretmane, dok je u većini ostalih tretmana koncentracija Cr bila ispod detekcionog limita. Koncentracije ostalih elemenata su imale sličan trend kao i u ogledu u sudovima. Koncentracije Fe i Pb nisu bile zavisne od tretmana, koncentracija Cd je bila ispod detekcionog limita, dok su koncentracije Mn, Cu, Zn i Co bile zavisne od tretmana i uglavnom se povećavale pri porastu dodatih doza MAP-a.

Koncentracije teških metala su, generalno, bile znatno niže u biljnim organima u poljskom ogledu u odnosu na ogled u sudovima, što ukazuje na to da problem pojačanog usvajanja teških metala i njihove translokacije u biljci (naročito Ni i Cr) nije izražen u poljskim uslovima kao u ogledu u sudovima. Najveća biomasa biljaka je dobijena u tretmanima zeolit+NPK i zeolit+SPĐ, dok su tretmani sa MAP-om imali nešto manje biomase. Za

razliku od ogleđa u sudovima, ovde nije bilo značajnog usvajanja Ni primenom povišenih doza MAP-a, i nekim tretmanima je čak došlo do značajnog smanjenja Ni pri tretmanu sa MAP-om u odnosu na kontrolne biljke.

Tabela 4.48. Iznošenje mikroelemenata i teških metala organima vinove loze gajene u ogleđu testiranja različitih postupaka rekultivacije deponosa dodavanje đubriva i bonifikatora zemljišta u poljskim uslovima

	Tretman	Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	Cr	Pb	Cd
		µg	µg	µg	µg	µg	µg	µg	µg	µg
lastar	Kontrola	22,59	9,34	1,81	9,73	0,51	1,05	0,11	0,69	-
	NPK	27,66	17,04	2,67	15,79	0,48	0,75	-	1,19	-
	SPĐ	55,84*	23,56	3,03	17,11	0,74	1,12	-	1,69	-
	MAP1	40,64	21,59	4,22	21,55	0,64	0,69	0,3**	1,60	-
	MAP2	41,91	42,42**	6,76	27,19	1,16	0,67	-	2,60	-
	MAP3	38,14	31,26*	3,55	17,98	0,70	0,42	-	2,57	-
	MAP4	22,17	3-7*	2,39	9,19	0,47	0,13	-	1,47	-
	Z	14,74	11,67	2,67	15,49	0,35	0,30	0,14	1,30	-
	Z+NPK	82,75**	25,95	5,60	48,75**	1,13	0,47	1,0**	3,91	-
	Z+SPĐ	52,04*	31,45*	4,69	37,87*	0,82	1,33	-	2,33	-
	Z2+NPK	82,39**	47,37**	7,53	65,46**	1,51	1,70	-	3,28	-
	Z2+SPĐ	42,79	32,91*	5,69	37,25*	1,31	1,84	-	1,60	-
	Z2+MAP2	72,04**	51,61**	15,3	58,86**	2,18	2,81	-	2,76	-
	Z2+MAP4	4-1	59,53**	6,66	30,46	1,12	2,17	-	1,51	-
	Z2	14,87	13,96	2,37	14,51	0,37	2,16	-	0,60	-
	LSD 0,01	32,81	24,56	5,13	28,38	1,11	1,96	0,16	4,20	-
LSD 0,05	27,32	20,16	4,82	22,00	0,80	1,54	0,12	3,82	-	
list	Kontrola	433,02	140,85	8,08	34,71	1,83	5,07	3,93	8,32	-
	NPK	725,2	153,41	7,83	42,75	2,64	3,98	2,57	7,06	-
	SPĐ	765,3	161,25	5,03	39,82	2,34	3,92	2,87	10,24	-
	MAP1	548,3	183,6	8,55	50,84	1,90	4,22	2,55	8,20	-
	MAP2	731,9	207,2	6,30	39,48	2,19	4,59	3,47	8,49	-
	MAP3	492,50	250,3	5,87	37,29	1,81	2,16	0,99	5,84	-
	MAP4	358,07	235,0*	6,90	29,06	1,93	0,54	0,24	5,43	-
	Z	756,6	162,91	3,88	30,43	2,41	1,97	5,91	9,40	-
	Z+SPĐ	654,3	184,3	8,32	46,20	2,70	5,29	2,21	9,49	-
	Z2+NPK	895,8**	218,8	9,21	37,16	2,51	3,11	10,9**	6,28	-
	Z2+SPĐ	1210**	231,8	7,39	50,23	3,10	11,1**	3,31	9,74	-
	Z2+MAP2	1150**	232,8	3,55	42,13	2,24	10,4*	1,88	9,51	-
	Z2+MAP4	783,7	220,9	7,22	33,99	1,97	8,68	1,12	5,50	-
	Z2	522,38	95,69	3,76	22,07	1,06	3,63	2,96	4,34	-
	LSD 0,01	427,81	109,34	7,51	29,94	1,97	5,18	3,93	4,54	-
	LSD 0,05	372,76	94,81	6,32	23,18	1,58	4,65	3,36	4,07	-

* LSD 0,01

** LSD 0,05

U Tabeli 4.44 je dato iznošenje mikroelemenata i teških metala listovima i lastarima vinove loze gajene u poljskim uslovima. Veće količine metala se iznose listovima u odnosu na lastare. Međutim količine metala koje se iznose u poljskim uslovima su manje u odnosu na ogled u sudovima (Tabela 24) i pored veće biomase organa u poljskom ogledu.

4.8.2. Analiza plodova

Pošto u prvoj godini ogleda nije bilo plodova ni u poljskim uslovima ni u ogledu u sudovima, analiza plodova je urađena nakon druge godine poljskog ogleda. U njima je određivan sadržaj teških metala. Primenjena su dva postupka, suvo spaljivanje i razaranje sa HNO_3 . Rezultati ovih analiza su dati u Tabelama 4.49 i 4.50.

Tabela 4.49. Sadržaj teških metala u grožđu, peteljci i izgnječenom grožđu - ogled testiranja različitih postupaka rekultivacije deposola dodavanje đubriva i bonifikatora zemljišta u poljskim uslovima – metoda suvog spaljivanja

Uzorak	Fe	Mn	Cu	Zn	Ni	Cr	Pb	Co	Cd
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Grožđe	79,38	4,45	4,06	1,96	0,10	0,77	1,32	0,02	<d.l.
Peteljka	382,18	39,23	4,64	5,42	0,76	2,01	2,24	1,05	0,01
Izgnječeno grožđe	284,14	14,25	12,70	9,77	0,55	2,01	2,11	0,45	0,01

d.l. – detekcioni limit (0,0015 $\mu\text{g/ml}$)

U Tabeli 4.49 se može videti da koncentracije ispitivanih elemenata ne prelaze MDK vrednosti za sadržaj teških metala u jestivim delovima biljaka (Kabata – Pendias, 2011). Najviše koncentracije svih ispitivanih elemenata su određene u peteljci, što je pozitivno, s obzirom da to nije jestivi deo biljke.

Tabela 4.50. Sadržaj teških metala u grožđu, peteljci, izgnječenom grožđu i širi - ogled testiranja različitih postupaka rekultivacije deposola dodavanje đubriva i bonifikatora zemljišta u poljskim uslovima – metoda razaranja sa HNO_3

Uzorak	Fe	Mn	Cu	Zn	Ni	Cr	Pb	Co	Cd
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Grožđe	41,27	4,89	3,44	1,60	0,76	0,05	0,87	0,11	0,01
Peteljka	239,41	27,45	2,38	3,73	0,10	2,03	1,21	0,64	<d.l.
Izgnječeno grožđe	174,44	9,82	8,58	6,73	1,14	0,73	3,00	0,47	<d.l.
Šira	17,00	6,59	0,22	3,44	0,38	0,43	1,02	0,32	0,01

d.l. – detekcioni limit (0,0015 $\mu\text{g/ml}$)

U Tabeli 4.50 su dati podaci analize sadržaja teških metala u grožđu, peteljci, izgnječenom grožđu, kao i u širi, dobijeni metodom mokrog razaranja sa HNO_3 . Koncentracije ispitivanih elemenata su nešto niže u odnosu na podatke dobijene metodom suvog spaljivanja (Tabela 4.45), tako da su i svakako ispod MDK vrednosti. Ovde takođe imamo podatke za širu i može se zaključiti da su koncentracije teških metala ispod MDK vrednosti za vina (Galani-Nikolakaki et al., 2002).

4.9. Efekti rekultivacije deposola i pravac budućih istraživanja

Na osnovu oglada testiranja različitih postupaka rekultivacije deposola primenom đubriva i bonifikatora zemljišta pri podizanju zasada vinove loze u poljskim uslovima, kao i u sudovima, proističe da vinova loza može da se gaji na ovim površinama uz primenu odgovarajućih đubriva i bonifikatora zemljišta. Ovde se radi o supstratu koji je siromašan hranljivim elementima, tako da je prvi i osnovni uslov obezbediti biljke hranivima. Analize mikroelemenata pokazuju da su oni prisutni na zadovoljavajućem nivou i da ih ne treba posebno dodavati đubrivima. Međutim, elementi koje biljke najviše iznose, azot, fosfor i kalijum, treba primeniti u obliku đubriva. Tako da je očekivano da je najčešće primenjivano đubrivo u biljnoj proizvodnji, NPK, pokazalo dobre rezultate, a novo je to da se efikasno mogu primeniti sporodelujuća đubriva (SRF) sa nižim sadržajem aktivne materije ali trajnijim i efikasnim delovanjem. Niže doze MAP-a, kao izvor N i P takođe su pokazale pozitivan efekat na porast vinove loze, dok su više doze MAP-a pored smanjenja biomase biljaka, usled osmotskog efekta đubriva kao soli, izazvale i nagomilavanje toksičnih koncentracija teških metala u organima vinove loze zbog zakišeljavanja deposola i uticaja na povećanje njihove pristupačnosti. Ipak, ogled u poljskim uslovima pokazuje da čak i pri primeni povišenih doza MAP-a, nije bilo translokacije teških metala do plodova, tako da i u slučaju primene MAP-a ne dolazi do značajne translokacije metala u plodove.

Kao korisna se pokazala i primena bonifikatora, zeolita. Zeolit je pokazao pozitivno dejstvo na ovaj supstrat, ali isključivo u kombinaciji sa đubrivom, pošto on nije đubrivo, nema hranljive elemente, već samo poboljšava fizičko-hemijska svojstva supstrata i utiče na bolju iskorišćenost hraniva. Dejstvo zeolita se ispoljilo verovatno povećanjem CEC-a, a samim tim i boljeg zadržavanja i iskorišćenja dodatih hraniva. Pored toga, zeolit je verovatno uticao i na povećanje vodnog kapaciteta supstrata što je u ispitivanom deposolu, gde preovladava mehanička frakcija peska, vrlo bitno, jer je omogućio bolje snabdevanje biljaka vodom i njihov intenzivniji porat.

U ogledu gde je testiran uticaj različitih izvora N uz primenu fosfata radi imobilizacije Ni i Cr, utvrđeno je da se na deposolima mogu koristiti i niže doze DAP-a, koje daju bolje rezultate u odnosu na MAP sa slabijim efektom zakišeljavanja sredine, a samim tim i manjom mobilizacijom i usvajanjem metala. Visoke doze DAP-a, međutim izazivaju iste efekte kao i MAP, kao i uginjavanje biljaka. Generalno, na ovim površinama treba izbegavati amonijačna đubriva, zato što deposoli poseduju slabu pufernu sposobnost usled njihovog mehaničkog sastava, tako da ne mogu da se odupru promeni pH prilikom dodavanja fiziološki kiselih đubriva. Primena nitratnih đubriva u kombinaciji sa superfosfatom uslovlila je manju akumulaciju teških metala u biljkama kao i njihovu veću biomasu u poređenju sa tretmanima gde su primenjena amonijačna đubriva. Pri primeni ovih đubriva takođe treba izbegavati visoke doze đubriva koje su inače literaturno preporučene u cilju remedijacije zemljišta zagađenih teškim metalima.

Pravac budućih istraživanja bi trebalo da bude usmeren ka daljem unapređenju rekultivacionih postupaka, kako bi porast i razvoj vinove loze na ovim površinama bio što uspešniji, jer se pokazalo da ova kultura predstavlja dobro rešenje za realizaciju poljoprivredne proizvodnje na ovim devastiranim zemljištima. Pored toga, potrebno je dalje pratiti mobilnost, usvajanje, a posebno translokaciju Cr kroz biljne organe ukoliko bi se i druge kulture gajile na ovim površinama, kao i na oblike Cr koji su dostupni u deposolu i koje biljka usvaja. Takođe treba obratiti pažnju na Ni, jer je njegov pseudo-ukupni sadržaj prema ovom istraživanju bio blizu maksimalne dozvoljene koncentracije za poljoprivredna zemljišta, a sekvencijalna ekstrakcija (ogled u sudovima) ukazuje na njegovo značajno prisustvo u labilnim frakcijama. U ovom istraživanju Ni nije izazvao toksične efekte i nije bilo translokacije do plodova, međutim zbog velike heterogenosti supstrata, treba obratiti pažnju na njegovu lakopristupačnu frakciju u zemljištu, kao i usvajanje i nakupljanje u biljnim organima.

5. ZAKLJUČAK

Na osnovu ispitivanja hemijskih i fizičkih svojstava deposola u blizini TE Kostolac može se zaključiti da se oni odlikuju niskom produktivnom sposobnošću. Ovi deposoli poseduju izrazito nizak CEC (8,52 meq/100g), što je povezano sa njihovim fizičkim svojstvima, kojim se oni opredeljuju kao peskoviti deposoli. Naime, deposoli TE Kostolac imaju izrazito visok sadržaj mehaničke frakcije peska (67,57%), a samim tim i nizak sadržaj frakcije gline (5,86%) i praha (12,80%). Procenat organske materije je takođe vrlo nizak (prosečno 0,50 % C), što dopunski uslovljava njegova niska adsorptivna svojstva, pa su ispitivani deposoli veoma loše snabdeveni hranljivim elementima. Utvrđen je nizak sadržaj makroelemenata ($\text{NH}_4^+\text{NO}_3^-$ – 8,17mg/kg, P_2O_5 – 5,79 mg/100g, K_2O – 6,96 mg/100g), a mehanički sastav ovih deposola takođe uzrokuje nizak vodni kapacitet i slabo zadržavanje vode u profilu. Istovremeno, utvrđeni sadržaj teških metala u ovim deposolima ne ukazuje na toksičnost bilo kojeg od ispitivanih elemenata (Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Cr, Pb, Co, Cd) sa ukupnim sadržajem koji je ispod MDK vrednosti. Jedino je koncentracija Ni u površinskom sloju (0-30 cm) bila blizu kritične koncentracije za zemljišta (50,0 mg/kg).

Pristupačni sadržaji metala u mehaničkim frakcijama (krupan pesak, sitan pesak, prah i glina) ukazuju da se najveća koncentracija Ni, Cr i Fe nalazi u glini, a Mn, Zn i Pb u prahu, dok je najveća koncentracija Cu određena u sitnom pesku. S obzirom na visoku procentualnu zastupljenost sitnog peska (67,57%) u deposolima, najveća količina ovih metala uglavnom je prisutna upravo u ovoj frakciji, bez obzira što su njihove koncentracije u prahu i glini bile značajno više u odnosu na sitan pesak.

Da bi se stekla što bolja predstava o formama teških metala u kojima su oni prisutni u deposolu, a samim tim i ocenila njihova potencijalna pristupačnost, urađena je i sekvencijalna ekstrakciona analiza deposola. Primenjena je standardna metoda po Tessier-u, a potom i metoda po Zeien i Brümmner-u, zbog specifičnosti supstrata i niskog sadržaja organske materije. Analizirani deposoli iz polja kao i iz sudova (ekstrakcija po Tessier-u) obema primenjenim ekstrakcionim procedurama su pokazali da se najveće količine teških metala (izuzev Pb) nalaze u rezidualnoj frakciji. To znači da su metali uglavnom geohemijskog porekla i potiču iz minerala, pa njihova vrlo mala količina može da pređe u zemljišni rastvor i postane pristupačna za biljke. Međutim, analiza uzoraka deposola iz sudova (ekstrakcija po Zeien i Brümmner-u) je ukazala na to da se veće količine metala (posebno Ni, Cu i Pb) mogu naći i u labilnim frakcijama. Ekstrakcija po Zeien i Brümmner-u je, iako manje osetljiva za detekciju niskih koncentracija elemenata, verovatno pogodnija za ocenu potencijalnog rizika od prelaska metala iz teže rastvorljivih u pristupačne oblike.

Od svih ispitivanih metala, teški metali (Ni, Cr) se najviše nagomilavajli u biljkama, posebno u korenu, dok se njihova znatno manja količina translocirala do nadzemnih or-

gana (list, lastari). Iz tog razloga je ispitano njihovo poreklo. Analiza XRD, pokazuje da su krupnijum frakcijama (krupan i sitan pesak) sadržaji Ni vezani uglavnom za minerale magnetit i spinel, a Cr za augit, magnetit i spinel. U frakciji praha su oni, pored ovih, vezani još i za strukturu smektita kao i za mešano slojevite silikate. U frakciji gline su Ni i Cr vezani isključivo za sadržaje filosilikata.

Jedan od najvažnijih rezultata ovog istraživanja je da se vinova loza može uspešno koristiti kao kultura u procesu rekultivacije deposola nastalih površinskim iskopom uglja. Praktično, ova istraživanja su pokazala da je ova biljna vrsta pogodna za gajenje na ovim siromašnim supstratima uz odgovarajuću primenu đubriva i bonifikatora i da poseduje specifične mehanizme nakupljanja teških metala koji onemogućavaju njihovu translokaciju do plodova (grozd), čime oni postaju bezbedni za ljudsku ishranu, posebno za proizvodnju vina.

Primenjena đubriva i bonifikatori su povećali proizvodnu sposobnost deposola. Kako su makroelementi bili na veoma niskom nivou pre rekultivacije, NPK (15:15:15) đubrivo je očekivano pokazalo dobre rezultate, a novo je to da se efikasno mogu primeniti sporodelujuća đubriva (SRF) sa nižim sadržajem aktivne materije (12:11:17), ali trajnijim i efikasnijim delovanjem. Niža doza MAP-a (MAP1) kao izvor N i P takođe je pokazala pozitivan efekat na porast vinove loze, dok su više doze MAP-a (MAP2, MAP3) pored smanjenja biomase biljaka (do 12,42 mg u odnosu na kontrolu), usled osmotskog efekta đubriva kao soli, izazvale i nagomilavanje toksičnih koncentracija teških metala u organima vinove loze (više od 50 mg/kg Ni) zbog zakišeljavanja deposola i uticaja na povećanje njihove pristupačnosti. Ipak, ogled u poljskim uslovima pokazuje da čak i pri primeni viših doza MAP-a, nije bilo značajnije translokacije teških metala (Ni, Cr) do nadzemnih organa, tako da i u slučaju primene MAP-a u tkivima plodova bilo je 0,10 mg/kg Ni i 0,05 mg/kg Cr.

Primene zeolita je takođe imala pozitivan efekat na remedijaciju ovih površina verovatno usled povećanja CEC-a i vodnog kapaciteta deposola, jer su biomase biljaka u tretmanima sa zeolitom bile veće u odnosu na iste tretmane bez primenjenog zeolita. Tako imamo da je biomasa biljka u tretmanu zeolit+NPK bila veća za 5,37 g u odnosu na tretman sa samo sa NPK.

Nabolji rezultat u pogledu porasta i razvića vinove loze dobijen je primenom zeolita u kombinaciji sa NPK đubrivom (Z+NPK, Z2+NPK). Međutim, primena viših doza MAP-a (MAP3) je uslovlila pojačanu akumulaciju teških metala. Efekat rastućih doza azota (u obliku MAP-a), koji je primenjen u cilju poboljšanja hranidbenih svojstava deposola, se odrazio na pojačano usvajanje Ni i Cr. Sa povećanjem doze MAP-a, povećavalo se i usvajanje Ni u svim organima vinove loze, a naročito korenu gde su utvrđene i toksične koncentracije Ni (94,60 mg/kg).

Na osnovu ogleda testiranja različitih postupaka rekultivacije deposola primenom đubriva i bonifikatora zemljišta pri podizanju zasada vinove loze, ogled u sudovima, može se

zaključiti da MAP kao đubrivo (izvor N i P) nije pogodan za primenu na ovim deposolima, jer se zbog nitrifikacije amonijačnog N iz MAP-a deposoli zakišeljavaju (pH je opala sa 8,77 – H₂O, odnosno 7,59 – KCl, na 5,17 – H₂O, odnosno 4,78 – KCl, u tretmanu MAP3) povećava i mobilnost pojedinih teških metala (Ni, Cr). Ovo istraživanje takođe ukazuje i na pokretljivost Cr u biljnim organima na osnovu njegove povećane akumulacije kako u korenu tako i u nadzemnim organima čokota. Stoga bi u daljnjim istraživanjima trebalo ispitati hemijske oblike hroma prisutne u ovim deposolima, kao i mehanizme njegovog usvajanja i transporta od strane biljaka.

Isti ogled u poljskim uslovima, međutim, ukazuje na to da je usvajanje i translokacija Cr i Ni od strane vinove loze bilo znato niže nego u ogledu u sudovima. Posebno je važno što je u analiza plodova iz ovog ogleda ukazala da se nijedan od teških metala ne translocira do plodova u povišenoj koncentraciji.

Ogled testiranja uticaja različitih izvora N i primena fosfata radi imobilizacije Ni i Cr, je postavljen sa ciljem da se utvrdi, efekat nitrifikacionih procesa amonijačnog jona iz MAP-a na zakišeljavanje i povećanje pristupačnosti teških metala (Ni, Cr). U ovom ogledu su đubrivima primenjeni različiti oblici azota (amonijačni i nitratni) u kombinaciji sa istim dozama fosfora, a pokazano je da znatno veće koncentracije Ni postaju pristupačne primenom amonijačnog N (3,84 mgNi/kg) u odnosu na nitratni N (0,58 mgNi/kg). Uporedo, usvajanje Ni se ne smanjuje primenom visokih doza fosfata (SF+Ca(NO₃)₂) u odnosu na kontrolu, koje bi trebalo da imobilizuje Ni i Cr hemijskim vezivanjem. To ukazuje da dodati fosfati, bez obzira na tip đubriva, ne ispoljavaju efekat imobilizacije ovih teških metala kod ispitivanih deposola.

Na osnovu rezultata iz ovog ogleda, utvrđena je jaka korelaciona veza između Ni u organima vinove loze i njegovih pristupačnih oblika u deposolu pri primeni različitih amonijačnih đubriva (MAP i DAP), pa se može zaključiti da procesi nitrifikacije amonijačnog jona iz ovih đubriva (preko zakišeljavanja deposola) značajno doprinose povećanju njegove pristupačnosti.

U istom ogledu, u tretmanima sa MAP-om utvrđena je veća pristupačnost Ni (DTPA ekstrakcija), kao i njegovo veće nakupljanje u organima vinove loze (koren -26,17 mg/kg, stablo -12,43 mg/kg, lastar - 7,16 mg/kg, list - 20,80 mg/kg), u odnosu na tretmane sa DAP-om (koren - 13,63 mg/kg, stablo - 5,57 mg/kg, lastar - 4,47 mg/kg, list 6,05 mg/kg), što ukazuje da je moguće da je veća količina fosfata iz ovog đubriva eventualno uticala na smanjenje mobilnosti ovog elementa. Međutim, veće doze DAP-a (DAP5) dovele su do uginuća biljaka.

Istovremeno, primena Ca(NO₃)₂ i superfosfata pri đubrenju vinove loze je bila prihvatljiva, jer utiču na povećanje biomase biljaka (povećanje i do 14,67 g u odnosu na kontrolu), a ne utiču značajno na povećanje pristupačnosti metala, što je evidentirano kod svih tretmana sa nitratima.

U ovom ogledu je takođe zapaženo usvajanje i translokacija Cr kroz biljku, mada na osnovu testiranja nije primećena povezanost između pojedinih tretmana i usvajanja Cr. Istovremeno, kod pojedinih tretmana je utvrđena vrlo visoka koncentracije Cr u nadzemnim organima vinove loze (lastar – 37,79 mg/kg, list – 20,20 mg/kg), što zahteva dalja istraživanja jer ukazuju na njegovu mobilnost koja je kod biljaka prema literaturnim podacima vrlo slabo izražena.

Generalno, može se zaključiti da se vinova loza može koristiti za rekultivaciju kostolačkih deposola uz dodavanje određenih tipova đubriva i bonifikatora zemljišta (NPK, SRF, niže doze DAP-a, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + superfosfat, zeolit). Potrebno je međutim obratiti pažnju da dodati oblik azota (NH_4^+) ne uslovljava zakišeljavanje supstrata. To znači da bi trebalo izbegavati đubrenje vinove loze MAP-om, posebno sa višim dozama, ali i DAP-a.

LITERATURA

- Acar, Y.B, Alshawabkeh, A.N. (1993): Principles of electrokinetic remediation. *Environmental Science & Technology*. Vol. 27, pp. 2638- 47.
- Acosta, J.A., Martínez-Martínez, S., Faz A. and Arocena J. (2011): Accumulations of major and trace elements in particle size fractions of soils on eight different parent materials. *Geoderma*. Vol. 161, pp. 30–42.
- Adriano, D. C. (2001): Trace Elements in Terrestrial Environments. Biogeochemistry. Bioavailability and Risks of Metals. 2nd ed. Springer. New York. pp. 866.
- Adriano, D. C., Wenzel, W. W., Vangronsveld, J., Bolan, N.S. (2004): Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma*. Vol. 122(2–4), pp. 121-142.
- Ahnstrom, Z.S., Parker, D.R., (1999): Development and assessment of a sequential extraction procedure for the fractionation of soil cadmium. *Soil Science Society of America Journal*. Vol.63, pp. 1650-1658.
- Akkajit, P., Tongcumpou, C. (2010): Fractionation of metals in cadmium contaminated soil: relation and effect on bioavailable cadmium. *Geoderma*. Vol. 156, pp. 126–132.
- Alloway B.N. (1995): Heavy metals in soils. Second edition. Glasgow: Blackie Academic & Professional.
- Alvarez, J.M., Lopez-Valdivia, L.M., Novillo, J., Obrador, A., Rico, M.I. (2006): Comparison of EDTA and sequential extraction tests for phytoavailability prediction of manganese and zinc in agricultural alkaline soils. *Geoderma*. Vol. 132 (3–4), pp. 450-463.
- Amijee, F., Tinker, P.B., Stribley, D.P. (1989): The development of endomycorrhizal root systems. 7. A detailed study of effects of soil-phosphorus on colonization. *New Phytologist*. Vol. 111, pp. 435–446.
- Anjos, C. M., Magalhães, C.F., Abreu, M.M. (2012): Metal (Al, Mn, Pb and Zn) soils extractable reagents for available fraction assessment: Comparison using plants, and dry and moist soils from the Braçal abandoned lead mine area, Portugal. *Journal of Geochemical Exploration*. Vol. 113, pp. 45-55.
- Antić-Mladenović, Svetlana (2004): Hemija nikla i hroma u zemljištima sa njihovim prirodno visokim sadržajem, doktorska teza, Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet.

- Arenas-Lago, D., Vega, F.A., Silva, L.F.O., Andrade, M.L. (2013): Soil interaction and fractionation of added cadmium in some Galician soils. *Microchemical Journal*. Vol. 110, pp. 681-690.
- Armour, J.D., Ritchie, G.S.P. and Robson, A.D. (1990): Extractable Zinc in Particle Size Fractions of Soils from Western Australia and Queensland. *Australian Journal of Soil Research*. Vol.28, pp. 287-397.
- Avila-Segura, M., Barak, P., Posner, J.L., Laird, D.A. (2000): Compling of H and N cycles in several common agroecosystems of Midwestern United States ASA/CSSA/SSSA.
- Avudainayagam, S., Naidu, R., Kookana, R.S., Alston, A.M., McClure, S., Smith, L.H. (2001): Effects of electrolyte composition on chromium desorption in soils contaminated by tannery waste. *Australian Journal of Soil Research*. Vol. 39, pp. 1077–1089.
- Barak, P., Jobe, B.O., Krueger, A.R., Petersen, L.A., Laird, D.A. (1997): Effects of long-term soil acidification due to nitrogen fertilizer inputs in Wisconsin. *Plant and Soil*. Vol. 197, pp. 61–69.
- Barre, P., Velde, B., Fontaine, C., Catel, N., Abbadie, L. (2008): Which 2:1 clay minerals are involved in the soil potassium reservoir? Insights from potassium addition or removal experiments on three temperate grassland soil clay assemblages. *Geoderma*, Vol. 146 (1–2), pp 216-223.
- Barrow, N.J. (1985): Reactions of anions and cations with variable-charge soils. *Advances in Agronomy*. Vol. 38, pp. 183–230.
- Bartlett, R.J., Kimble, J.M. (1976): Behavior of chromium in soils. II. Hexavalent forms. *Journal of Environmental Quality*. Vol. 5, pp. 383–386.
- Basta, N. T., Gradwohl, R., Snethen, K.L., Schroder J.L. (2001): Chemical immobilization of lead, zinc, and cadmium in smelter-contaminated soils using biosolids and rock phosphate. *Journal of Environmental Quality*. Vol. 30, pp. 1222–1230.
- Basta, N. T., McGowen, S. L. (2004): Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil. *Environmental Pollution*. Vol. 127(1), pp. 73-82.
- Basta, N. T., Ryan, J. A., Chaney, R. L. (2005): Trace element chemistry in residual-treated soil: key concepts and metal bioavailability. *Journal of Environmental Quality*. Vol. 34, pp. 49–63.

- Basta, N. T., Sloan, J. J. (1999): Application of alkaline biosolids to acid soils: Changes in solubility and bioavailability of heavy metals. *Journal of Environmental Quality*. Vol.28, pp. 633–638.
- Basaldella, E.I. Vazquez, P.G. Iucolano, F. Caputo, D. (2007): Chromium removal from water using LTA zeolites: effect of Ph. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 313, pp. 574–578.
- Bikkes, M., Polyáka, K., Hlavay, J. (2001): Fractionation of elements by particle size and chemical bonding from aerosols followed by ETAAS determination. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. Vol.16, pp. 74-81.
- Bolan, N.S., Adriano, D.C., Naidu, R. (2003a): Role of Phosphorus in (Im)mobilization and Bioavailability of Heavy Metals in the Soil–Plant System. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Vol.177, pp. 1–44.
- Bolan, N.S., Adriano, D.C., Duraisamy, V.P., Mani, A., Arulmozhiselvan, K. (2003b): Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. I. Effect of phosphate addition. *Plant and Soil*. Vol. 250, pp. 83–94.
- Bolan N.S., Duraisamy V.P. (2003): Role of inorganic and organic soil amendments on immobilisation and phytoavailability of heavy metals: a review involving specific case studies. *Australian Journal of Soil Research*. Vol. 41(3), pp. 533 – 555.
- Bolan NS, Hedley MJ, White RE (1991) Nitrogen fixation and soil acidification with emphasis on legume based pastures. *Plant and Soil* 134:53–63.
- Bolan, N.S., Makino, T., Kunhikrishnan, A., Kim, P.J., Ishikawa, S., Murakami, M., Naidu, R., Kirkham, M.B. (2013): Chapter Four - Cadmium Contamination and Its Risk Management in Rice Ecosystems, In: Donald L. Sparks, Editor(s). *Advances in Agronomy*. Academic Press. Vol. 119, pp. 183-273.
- Bolan NS, Naidu R, Syers JK, Tillman RW (1999): Effect of anion sorption on cadmium sorption by soils. *Australian Journal of Soil Research*. Vol. 37, pp. 445–460.
- Borůvka, L., Vacek, O., Jehlička, J. (2005): Principal component analysis as a tool to indicate the origin of potentially toxic elements in soils. *Geoderma*. Vol. 128, pp. 289–300.
- Bose, S., Bhattacharyya, A.K. (2008): Heavy metal accumulation in wheat plant grown in soil amended with industrial sludge. *Chemosphere*. Vol. 70, pp. 1264–1272.
- Bostick, W.M.N., Bado, V.B., Bationo, A., Solar, C.T., Hoogenboom, G., Jones, J.W. (2007): Soil carbon dynamics and crop residue yields of cropping systems in the Northern Guinea Savanna of Burkina Faso. *Soil and Tillage Research*. Vol. 93, pp. 138–151.

- Bremner, J.M. (1996): Nitrogen-Total. In *Methods of Soil Analysis: Chemical Methods. Part 3*. D.L. Sparks, editor. Soil Science Society of America. Madison WI., pp. 1085-1122.
- Bremner, J.M. and Keeney, D.R. (1965): Steam distillation methods for determination of ammonium, nitrate and nitrite. *Analitical Chemical Acta*. Vol. 32, pp. 485-495.
- Brown, S. L., Henry, C. L., Chaney, R., Compton, H., DeVolder, P. S. (2003): Using municipal biosolids in combination with other residuals to restore metal-contaminated mining areas. *Plant and Soil*. Vol. 249, pp. 203–215.
- Brun, L.A., Maillet, J., Hunsinger, P., Pepin, M. (2001): Evaluation of copper availability to plants in copper-contaminated vineyards soils. *Environmental Pollution*. Vol. 111, pp. 293–302.
- Bulluck L.R, Brosius, M., Evanylo, G.K., Ristaino, J.B. (2002): Organic and synthetic fertility amendments influence soil microbial, physical and chemical properties on organic and conventional farms. *Applied Soil Ecology*. Vol. 19 (2), pp 147-160.
- Burgos, P., Madejón, P., Madejón, E., Girón, I., Cabrera, F., Murillo, J.M. (2013): Natural remediation of an unremediated soil twelve years after a mine accident: Trace element mobility and plant composition. *Journal of Environmental Management*. Vol. 114, pp. 36-45.
- Cang, L., Fan, G.P., Zhou, D.M., Wang, Q.Y. (2013): Enhanced-electrokinetic remediation of copper–pyrene co-contaminated soil with different oxidants and pH control. *Chemosphere*. Vol. 90 (8), pp. 2326-2331.
- Cao, X., Wahbi, A., Ma, L., Li, B., Yang, Y. (2009): Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid. *Journal of Hazardous Material*. Vol. 164, pp. 555–564.
- Cambrollé, J., García, J.L., Ocete, R., Figueroa, M.E., Cantos, M. (2013): Growth and photosynthetic responses to copper in wild grapevine. *Chemosphere*. Vol. 93 (2), pp. 294-301.
- Carbonell, G., Miralles de Imperial, R., Torrijos, M., Delgado, M., Rodriguez, J.A. (2011): Effects of municipal solid waste compost and mineral fertilizer amendments on soil properties and heavy metals distribution in maize plants (*Zea mays* L.). *Chemosphere*. Vol. 85 (10), pp. 1614-1623.
- Castaldi, P., Santona, L., Melis, P. (2005): Heavy metal immobilization by chemical amendments in a polluted soil and influence on white lupin growth. *Chemosphere*. Vol. 60, pp. 365–371.

- Cataldo DA, Garland TR, Wildung RE, Drucker H. (1978): Nickel in plants. Distribution and chemical form in soybean plants. *Journal of Plant Physiology*. Vol. 62, pp. 566 – 570.
- Cerqueira, B., Vega, F.A., Serra, C., Silva, L.F.O., Andrade, M.L. (2011): Time of flight secondary ion mass spectrometry and high-resolution transmission electron microscopy/energy dispersive spectroscopy: A preliminary study of the distribution of Cu^{2+} and $\text{Cu}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ on a Bt horizon surfaces. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 422-431, pp. 220-229.
- Cerqueira, B., Vega, F.A., Silva, L.F.O. and Andrade, L. (2012): Effects of vegetation on chemical and mineralogical characteristics of soils developed on a decantation bank from a copper mine. *Science of the Total Environment*. Vol. 421-422, pp. 220-229.
- Chaignon, V., Sanchez-Neira, I., Hermann, P., Jaillard, B., Hinsinger, P. (2003): Copper bioavailability and extractability as related to chemical properties of contaminated soils from a vine growing area. *Environmental Pollution*. Vol. 123, pp. 229-238.
- Chaney, R.L. (2012): Chapter Two - Food Safety Issues for Mineral and Organic Fertilizers. In: Donald L. Sparks, Editor(s). *Advances in Agronomy*. Academic Press. Vol. 117, pp 51-116.
- Chen, H.M., Zheng, C.R., Tu, C., Shen, Z.G. (2000): Chemical methods and phytoremediation of soil contaminated with heavy metals. *Chemosphere*. Vol. 41, pp. 229–234.
- Chlopecka, A. (1993): Forms of trace metals from inorganic sources in soils amounts found in spring barley. *Water, Air, and Soil Pollution*. Vol. 69, pp. 127-134.
- Chlopecka A., Adriano, D.C. (1997): Influence of zeolite, apatite and Fe-oxide on Cd and Pb uptake by crops. *Sci Total Environ*. Vol. 207, pp. 195–206.
- Chojnacka, K., Chojnacki, A., Górecka, H., Górecki, H. (2005): Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants. *Science of The Total Environment*. Vol. 337 (1-3), pp. 175-182.
- Chopin, E.I.B., Alloway, B.J. (2007): Distribution and mobility of trace elements in soils and vegetation around the mining and smelting areas of Tharsis, Riotinto and Huelva, Iberian Pyrite Belt, SW Spain. *Water Air & Soil Pollution*. Vol. 182, pp. 245–261.

- Chopin, E.I.B., Marin, B., Mkoungafoko, R., Rigaux, A., Hopgood, M.J., Delannoy, E., Cancès, B., Laurain, M. (2008): Factors affecting distribution and mobility of trace elements (Cu, Pb, Zn) in a perennial grapevine (*Vitis vinifera* L.) in the Champagne region of France. *Environmental Pollution*. Vol. 156 (3), pp 1092-1098.
- Cicek A, Koparal AS. (2004): Accumulation of sulphur and heavy metals in soil and tree leaves sampled from the surroundings of Tuncbilek Thermal Power Plant. *Chemosphere*. Vol. 57, pp. 1031 – 1036.
- Clevenger, T.E. (1990): Use of sequential extraction to evaluate the heavy metals in mining wastes. *Water, Air, and Soil Pollution*. Vol. 50, pp. 241-254.
- Conesa, H.M., Wieser, M., Gasser, M., Hockmann, K., Evangelou, M.W., Studer, B., Schulin, R. (2010): Effects of three amendments on extractability and fractionation of Pb, Cu, Ni and Sb in two shooting range soils. *Journal of Hazardous Material*. Vol. 181(1-3), pp. 845-850.
- Corey RB (1981): Adsorption vs precipitation. In: Anderson MA, Robin AJ (eds) *Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces*. Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, pp. 51-90.
- Cornelis, R. (2003): *Handbook of elemental speciation- Techniques and Methodology*. Wiley, England.
- Dang, Z., Liu, C., Haigh, M.J. (2002): Mobility of heavy metals associated with the natural weathering of coal mine spoils. *Environmental Pollution*. Vol. 118, pp. 419-426.
- Derkowski, A., Franus, W., Beran, E., Czimerova, A. (2006): Properties and potential applications of zeolitic materials produced from fly ash using simple method of synthesis, *Powder Technology*. Vol. 166 (1), pp. 47-54.
- Dias, C.L., Oliveira, M.L.S., Hower, J.C., Taffarel, S.R., Kautzmann, R.M., Silva, L.F.O. (2014): Nanominerals and ultrafine particles from coal fires from Santa Catarina, South Brazil. *International Journal of Coal Geology*. Vol. 122, pp. 50-60.
- Džamić. R., Stevanović, D., Jakovljević, M. (1996): *Praktikum iz agrohemije*. Poljoprivredni fakultet. Beograd.
- Đorđević-Miloradović, J., Miloradović, M., Savić, N. (2012): *Rekultivacija i oyeenjevanje jalovišta i pepelišta u Kostolcu*. Kostolac, II izdanje.
- Dugalić, G., Gajić, B. (2005): *Pedologija praktikum*, Agronomski fakultet Čačak.

- Egner, H., Riehm, H., Domingo, W.R. (1960): Untersuchungen über die chemische Bodenanalyse als Grundlage für die Beurteilung des Nährstoffzustandes der Boden, II: Chemische Extraktionsmethoden zu Phosphor und Kaliumbestimmung. *Kungliga Lantbrukshögskolans Annaler*. Vol. 26, pp. 199-215.
- Elektroprivreda Srbije, (2014): List kWh, Vol. 480, pp. 36-37.
- Epstein, M., Lapidus, I., Yariv, S. (2005): Thermo-XRD-analysis of Co-, Ni- and Cu-montmorillonite treated with anionic alizarinate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Vol. 82 (3), pp. 585-594.
- Fan, X.H., Tang, C., Rengel, Z. (2002): Nitrate uptake, nitrate reductase distribution and their relation to proton release in five nodulated grain legumes. *Annals of Botany*. Vol. 90(3), pp.315-23.
- Fendorf, S.E. (1995): Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma*. Vol. 67, pp. 55–71.
- Feng, M.H., Shan, X.Q., Zhang, S., Wen, B. (2005): A comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA, CaCl₂, and NaNO₃ extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley. *Environmental Pollution*. Vol. 137 (2), pp. 231-240
- Fernández, E., Jiménez, R., Lallena, A.M., Aguilar, J. (2004): Evaluation of the BCR sequential extraction procedure applied for two unpolluted Spanish soils. *Environmental Pollution*. Vol. 131(3), pp. 355-64.
- Filius, A., Streck, T., Richter, J. (1998): Cadmium sorption and desorption in limed topsoils as influenced by pH: Isotherms and simulated leaching. *Journal of Environmental Quality*. Vol.27, pp. 12–18.
- Gadd, G.M. (2000): Bioremediation potential of microbial mechanisms of metal mobilization and immobilization. *Current Opinion in Biotechnology*. Vol.11, pp. 271–279.
- Galani-Nikolakaki, S., Kallithrakas-Kontos, N., Katsanos, A.A. (2002): Trace element analysis of Cretan wines and wine products. *Science of The Total Environment*. Vol. 285 (1–3), pp. 155-163.
- Gee, G.W., Bauder J.W. (1986): Particle size analysis. In: A. Klute (ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 1. Physical and Mineralogical Methods*. 2nd Edition. American Society of Agronomy, Madison. Vol. 9(1), pp.383-411.
- Geebelen, W., Adriano, D.C., van der Lelie, D., Mench, M. , Carleer, R. Clijsters, H. Vangronsveld, J. (2003): Selected bioavailability assays to test the efficacy of

- amendment-induced immobilization of lead in soils. *Plant and Soil*. Vol. 249 (1), pp. 217-228.
- Ghosh, B.N., Singh, R.D. (2001): Potassium release characteristics of some soils of Uttar Pradesh hills varying in altitude and their relationship with forms of soil K and clay mineralogy. *Geoderma*. Vol. 104 (1-2), pp 135-144.
- Giacalone, A, Gianguzza, A., Orecchio, S., Piazzese, D., Dongarra, G., Sciarrino, S. and Varrica, D. (2005): Metals distribution in the organic and inorganic fractions of soil: a case study on soils from Sicily. *Chemical Speciation & Bioavailability*. Vol. 17(3), pp. 83-93.
- Gigliotti G, Businelli D, Guisquiani PL. (1966): Trace metals uptake and distribution in corn plants grown on a 6-year urban waste compost amended soil. *Agriculture, Ecosystems & Environment*. Vol. 58, pp. 199 – 206.
- Gleyzes, C., Tellier, S., Astruc M. (2002): Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trends in Analytical Chemistry*. Vol. 21 (6+7), pp. 451-467.
- Golovatyj SE, Bogatyreva EN, Golovaty SE. (1999): Effects of chromium (VI) on phosphorus fractions in developing sunflower seeds (*Helianthus annuus* L). *Crop Research Fertilizer*. Vol. 17, pp. 197 – 204.
- Gómez del Rio, J.A. Morando, P.J. Cicerone, D.S. (2004): Natural materials for treatment of industrial effluents: comparative study of the retention of Cd, Zn and Co by calcite and hydroxyapatite. Part I: batch experiments. *Journal of Environmental Management*. Vol. 71 (2), pp. 169-177.
- Gray, C.W., Dunham, S.J., Dennis, P.G., Zhao, F.J., McGrath, S.P. (2006): Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud. *Environmental Pollution*. Vol. 142 (3), pp. 530-539.
- Grant, C. (2011): Influence of Phosphate Fertilizer on Cadmium in Agricultural Soils and Crops. Agriculture and Agri-Food Canada. Brandon Research Centre, Box 1000A, R.R.#3, Brandon, MB R7A 5Y3.
- Gryschko, R., Kuhnle, R., Terytze, K., Breuer, J., Stahr, K. (2005): Soil Extraction of Readily Soluble Heavy Metals and As with 1 M NH_4NO_3 -Solution Evaluation of DIN 19730. *Journal of Soils and Sediments*. Vol. 5 (2), pp 101-106.
- Guha, H., Saiers, J.E., Brooks, S., Jardine, P., Jayachandran, K. (2001): Chromium transport, oxidation, and adsorption in manganese-coated sand. *Journal of Contaminant Hydrology*. Vol. 49 (3-4), pp. 311-334.
- Gupta, A.K., Sinha, S. (2006): Role of *Brassica juncea* (L.) Czern. (var. Vaibhav) in the

- phytoextraction of Ni from soil amended with fly ash: Selection of extractant for metal bioavailability. *Journal of Hazardous Materials* Vol. 136 (2), pp. 371-378.
- Han, F.X. and Banin, A. (2000): Long-term Transformations of Cd, Co, Cu, Ni, Zn, V, Mn and Fe in the Native Arid-zone Soils Under Saturated Conditions. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. Vol. 31, pp. 943-957.
- Hanesch, M., Scholger, R., Dekkers, M.J. (2001): The application of Fuzzy C - means cluster analysis and non-linear mapping to a soil data set for detection of polluted sites. *Physical Chemical Earth Sciences*. Vol. 26, pp. 885-891.
- Hashimoto, Y., Taki, T., Sato, T. (2009): Sorption of dissolved lead from shooting range soils using hydroxyapatite amendments synthesized from industrial by products as affected by varying pH conditions. *J. Environ. Manage.* Vol. 90, pp. 1782–1789.
- Haynes, R.J., Naidu, R. (1998): Influence of lime, fertilizer and manure applications on soil organic matter content and soil physical conditions: a review. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*. Vol. 51, pp. 123–137.
- He, Q.B., Singh B.R. (1993): Plant availability of cadmium in soils. I Extractable cadmium in newly and long-term cultivated soils. *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B - Soil & Plant Science*. Vol. 43, pp. 134-141.
- He, S., He, Z., Yang, X., Baligar, V.C. (2012): Chapter Three – Mechanisms of Nickel Uptake and Hyperaccumulation by Plants and Implications for Soil Remediation. *Advances in Agronomy*. Vol. 117, pp. 117-189.
- Hereter, A., Josa, R., Candela, X. (2002): Changes in Particle-size Distribution Influenced by Organic Matter and Mechanical or Ultrasonic Dispersion Techniques. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. Vol. 33, pp. 1351-1362.
- Hettiarachchi, G.M., Pierzynski, G.M., Ransom, M.D. (2001): In situ stabilization of soil lead using phosphorus. *Journal of Environmental Quality*. Vol. 30, pp. 1214–1221.
- Hettiarachchi, G.M. Pierzynski, M.D. (2002): In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide: influence of plant growth. *Journal of Environmental Quality*. Vol. 31, pp. 564–572.
- Hooda, P.S., Alloway, B.J. (1996): The effect of liming on heavy metal concentrations in wheat, carrot and spinach grown on previously sludge-applied soils. *Journal of Agricultural Science*. Vol. 127, pp. 289–294.

- Hopper JL, Parker DR (1999): Plant availability of selenite and selenate as influenced by the competing ions phosphate and sulfate. *Plant and Soil*. Vol. 210, pp. 199–207.
- Horton, M. (2012): Wine Proteins and Stability. www.newworldwinemaker.com/article/wine-proteins-and-stability
- Houba, V.J.G., Temminghoff, E.J.M., Gaikhorst, G.A., van Vark, W. (2008): Soil analysis procedures using 0.01 M Calcium Chloride as extraction reagent. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. Vol. 31 (9-10), pp. 1299-1396.
- Houben, D., Pircar, J., Sonnet, P. (2011): Heavy metal immobilization by cost-effective amendments in a contaminated soil: Effect on metal leaching and phytoavailability. *Journal of Geochemical Exploration*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2011.10.004>.
- Hower, J.C., O'Keefe, J.M.K., Henke, K.R., Wagner, N.J., Copley, G., Blake, D.R., Garrison, T., Oliveira, M.L.S., Kautzmann, R.M. and Silva, L.F.O. (2013): Gaseous emissions and sublimates from the Truman Shepherd coal fire, Floyd County, Kentucky: A re-investigation following attempted mitigation of the fire. *International Journal of Coal Geology*. Vol. 116, pp. 63-74.
- Impellitteri, C.A., Lu Y., Saxe, J.K., Allen, H.E., Peijnenburg, W.J.G.M. (2002): Correlation of the Partitioning of Dissolved Organic Matter Fractions with the Desorption of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn from 18 Dutch Soils. *Environment International*. Vol. 28, pp. 401-410.
- James BR (1996): The challenge of remediating chromium contaminated soil. *Environmental Science & Technology*. Vol. 30, pp. 248–251.
- Janoš, P., Vavrova, J., Herzogova, L., Pilarova, V. (2010): Effect of inorganic and organic amendments on the mobility (leachability) of heavy metals in contaminated soil: A sequential extraction study. *Geoderma*. Vol. 159, pp. 335-341.
- Jarrel, W.M., Beverly, R.B. (1981): The dilution effect in plant nutrition studies, *Advances in Agronomy* (ed. Brady) N.C. academic Press, Vol. 34, pp. 197-224.
- Jiao, W., Chen, W., Chang, A.C., Page, A.P. (2012): Environmental risks of trace elements associated with long-term phosphate fertilizers applications: A review. *Environmental Pollution*. Vol. 168, pp. 44-53.
- Jones, J. B. (1972): *Micronutrients in Agriculture*, Soil Science Society of America. Madison, WI, 319
- Jovančić, P., Tanasijević, M., Ivezić, D. (2011): Serbian energy development based on lignite production. *Energy Policy*. Vol. 39, pp. 1191-1199.

- Juneja, S., Prakash., S. (2005): The chemical form of trivalent chromium in xylem sap of maize (*Zea mays* L.). *Chemical Speciation and Bioavailability*. Vol. 17, pp.161–169.
- Kaasalainen, M., Yli-Halla, M. (2003): Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils. *Environmental Pollution*. Vol. 126 (2), pp. 225-233.
- Kabata - Pendias, A. (2011) : Trace elements in soils and plants. CRC Press, Florida.
- Kabata – Pendias, A., Mukherjee, A. (2007): Trace elements from Soil to Human. Berlin. Springer – Verlag.
- Kabata – Pendias, A., Sadurski, W. (2004): Trace elements and compounds in soil. In: Elements and their compounds in the environment, 2eds. Merian, E., Anke, M., Ihnat, M., Stoepler, M., pp. 79-99. Wiley – VCH, Weinheim.
- Kabala, C., Singh, B. R. (2001): Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. *Journal of Environmental Quality*. Vol. 30, pp. 485–492.
- Kashem, M.A., Singh, B.R. (2001): Metal availability in contaminated soils: II. Uptake of Cd, Ni and Zn in rice plants grown under flooded culture with organic matter addition. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*. Vol. 61 (3), pp. 257-266.
- Karczewska A.,Wenzel W.W., Mavrodieva R. (1994): Effect of metal sources and indigenous soil pH on metal fractions in soil. *Environmental Geochemistry and Health*. Vol. 16, pp. 487-504.
- Keller, C., Hammer, D., Kayser, A., Richner, W., Brodbeck, M., Sennhauser, M. (2003): Root development and heavy metal phytoextraction efficiency: Comparison on different plant species in the field. *Plant and Soil*. Vol. 249, pp. 67–81.
- Khan, M. J., Jones, D. L. (2009): Effect of Composts, Lime and Diammonium Phosphate on the Phytoavailability of Heavy Metals in a Copper Mine Tailing Soil. *Pedosphere*. Vol. 19(5), pp. 631-641.
- Khattak, R. A., Khan, M. J. (1996): Dilemma of using DAP vs. other phosphatic fertilizers: Illusion or reality. *Sarhad Journal of Agriculture*. Vol.1, pp. 49–55.
- Kidd P, Barcelo J, Bernal MP, Navari-Izzo F, Poschenrieder C, Shilev S, Clemente, R., Monterroso, C. (2009): Trace element behaviour at the root–soil interface: implications in phytoremediation. *Environmental and Experimental Botany*. Vol. 67, pp. 243–59.
- Kim, J.G., Dixon, J.B. (2002): Oxidation and fate of chromium in soils. *Soil Science and Plant Nutrition*. Vol. 48 (4), 483–490.

- Knox, A.S., Kaplan, D.I., Paller M.H. (2006): Phosphate sources and their suitability for remediation of contaminated soils. *Science of the Total Environment*. Vol. 357, pp. 271–279.
- Kment, P., Mihaljevic, M., Ettler, V., Sebek, O., Strnad, L., Rohlova, L. (2005): Differentiation of Czech wines using multielement composition – a comparison with vineyard soil. *Food Chemistry*. Vol. 91, pp. 157–165.
- Komárek, M., Čadková, E., Chrastný, V., Bordas, F., Bollinger, J.C. (2010): Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects, *Environment International*, Vol. 36 (1), pp. 138-151.
- Kot, A., Namiesnik, J. (2000): The role of speciation in analytical chemistry. *Trends in Analytical Chemistry*. Vol. 19, (2-3), pp. 69-79.
- Kou, Y.G., Fu, X.Y., Hou, P.Q., Zhan, Z., Bai, W., Yao, Y. (2008): The study of lead accumulation of earthworm in lead pollution soil. *Environmental Science and Management*. Vol. 33(1), pp. 62-4, 73.
- Kumpiene, J., Lagerkvist, A., Maurice, C. (2008): Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn contaminated soil using amendments – A review. *Waste Management*. Vol. 28, pp. 215-225.
- Lakhdar, A., Iannelli, M.A., Debez, A., Massacci, A., Jedidi, N., Abdelly, C., (2010): Effect of municipal solid waste compost and sewage sludge use on wheat (*Triticum aestivum*): growth, heavy metal accumulation and antioxidant activity. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. Vol. 90, pp. 965–971.
- Laperche, V., Traina, S.J. Gaddam, P., Logan., T.J. (1996): Chemical and mineralogical characterizations of Pb in a contaminated soil: Reactions with synthetic apatite. *Environmental Science & Technology*. Vol. 30, pp. 3321–3326.
- Lavado, R.S., Porcelli, C.A., Alvarez, R. (2001): Nutrient and heavy metal concentration and distribution in corn, soybean and wheat as affected by different tillage systems in the Argentine Pampas. *Soil & Tillage Research*. Vol. 62, pp. 55 – 60.
- Lavado, R.S., Zubillaga, M.S., Alvarez, R., Taboada, M.A. (2004): Baseline levels of potentially toxic elements in pampas soils. *Soil and Sediment Contamination*. Vol.13 (5), pp. 427-437.
- Lee, C.G., Chon, H.-T., Jung, M.C. (2001): Heavy metal contamination in the vicinity of the Daduk Au-Ag-Pb-Zn mine in Korea. *Applied Geochemistry*. Vol. 16, pp. 1377–1386
- Lee, T. M., Lai, H. Y., Chen, Z. S. (2004): Effect of chemical amendments on the concentration of cadmium and lead in long-term contaminated soils. *Chemosphere*. Vol. 57, pp. 1459–1471.

- Li, M.S., Luo, Y.P., Su, Z.Y. (2007): Heavy metal concentrations in soils and plant accumulation in a restored manganese mine land in Guangxi, South China. *Environmental Pollution*. Vol. 147, pp. 168–175.
- Li, J., Zhang, G.N., Li, Y. (2010): Review on the remediation technologies of POPs. *Hebei Environmental Science*. pp. 65-8.
- Liao, Y.C., Chien, S.W.C., Wang, M.C., Shen, Y., Hung, P.L., Das, B. (2006): Effect of transpiration on Pb uptake by lettuce and on water soluble lowmolecular-weight organic acids in rhizosphere. *Chemosphere*. Vol. 65, pp. 343–351.
- Ličina, V., Dzamić, R., Jakovljević, M. (1995): Dynamic of some micronutrients (B, Zn, Mn, Cu) in grapevine organs. *Review of Research Work at Faculty of Agriculture*. Vol. 40, pp. 97–103.
- Ličina, V., Antić-Mladenović S., Kresović, M. (2007): The accumulation of heavy metals in plants (*Lactuca sativa* L., *Fragaria vesca* L.) after the amelioration of coalmine tailing soils with different organo-mineral amendments. *Archives of Agronomy and Soil Science*. Vol. 53 (1) , pp. 39 – 48.
- Ličina, V., Antić-Mladenović, S., Kresović, M., Rinklebe, J. (2010): Effect of High Nickel and Chromium Background Levels in Serpentine Soil on Their Accumulation in Organs of a Perennial Plant. *Communications in soil science and plant analysis*. Vol. 41, pp. 482-496.
- Ličina, V., Jovanović, Z., Antić-Mladenović, S., Kresović, M., Nedić, M., (2004): Primena organo-mineralnih materija i đubriva u rekultivaciji kolubarskih jalovina i njihov uticaj na produktivnost i mineralni sastav ratarskih kultura. *Elektra III. Elektroprivreda Srbije, Herceg Novi, 07-11 jun, 2004. Zbornik radova*, pp. 475-480.
- Lilien-fein, J. Wilcke, W., Vilela, L. Lima, S.C.,R., Thomas, R., Zech, W. (2000): Effect of No-Tillage and Conventional Tillage Systems on the Chemical Composition of Soil Solid Phase and Soil Solution of Brazilian Savanna Oxisols. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. Vol. 163, pp. 411-419.
- Lin, Q., Chen, Y.X., He, Y.F., Tian, G.M. (2004): Root-induced changes of lead availability in the rhizosphere of *Oryza sativa* L. *Agriculture, Ecosystems & Environment*. Vol. 104, pp. 605–613.
- Lindsay, W. L., Norvell, W. A. (1978): Developemnt of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society of America Journal*. Vol. 42, pp. 421–428.
- Liu, Y., Xiao, T., Ning, Z., Li, H., Tang, J., Zhou, G. (2013): High cadmium concentra-

- tion in soil in the Three Gorges region: Geogenic source and potential bio-availability. *Applied Geochemistry*. Vol. 37, pp. 149-156
- Lopez-perez, A., Casanova, E., Chacon, L.A., Paz, P.M., Guerrero, J.R. (1990): Residual effect of three phosphate rocks from Tachina (Venezuela) in a greenhouse experiment with maize (*Zea mays* L.) as indicator plant. *Revista-Cientifica-UNET* 4 (1-2), pp. 29-48.
- Lu, A., Wang, J., Qin, X., Wang, K., Han, P., Zhang, S. (2012): Multivariate and geo-statistical analyses of the spatial distribution and origin of heavy metals in the agricultural soils in Shunyi, Beijing, China. *Science of The Total Environment*. Vol. 425, pp. 66-74.
- Lucas, S.T., D'Angelo, E.M., Williams, M.A. (2014): Improving soil structure by promoting fungal abundance with organic soil amendments. *Applied Soil Ecology*. Vol. 75, pp 13-23.
- Luo, Q.S., Zhang, X.H., Wang, H. (2004): Influence of non-uniform electrokinetic remediation technology on soil properties. *Chinese Journal of Environmental Engineering*. Vol. 5(4), pp. 40-5.
- Maenpaa, K.A., Kukkonen, J.V.K., Lydy, M.J. (2002): Remediation of Heavy Metal-Contaminated Soils Using Phosphorus: Evaluation of Bioavailability Using an Earthworm Bioassay. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. Vol. 43 (4), pp. 389-398.
- Mackenzie, D.E., Christy, A.G. (2005): The role of soil chemistry in wine grape quality and sustainable soil management in vineyards. *Water Science and Technology*. Vol. 51, pp. 27-37.
- Mahabadi, A.A., Hajabbasi, M.A., Khademi, H., Kazemian, H. (2007): Soil cadmium stabilization using an Iranian natural zeolite. *Geoderma*. Vol. 137, pp. 388-393.
- Maiz, I., Arambarri, I., Garcia, R. and Millán, E. (2000): Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis. *Environmental Pollution*. Vol. 110(1), pp. 3-9.
- Mar, S.S., Okazaki, M. (2012): Investigation of Cd contents in several phosphate rocks used for the production of fertilizer. *Microchemical Journal*. Vol. 104, pp 17-21.
- Marchi, G., Guilherme, L.R.G., Chang, A.C., do Nascimento, C.W.A. (2009): Heavy metals extractability in a soil amended with sewage sludge. *Scientia Agricola*. (Piracicaba, Braz.). Vol. 66 (5), pp. 643-649.
- Mavropoulos, E., Rocha, N.C.C., Moreira, J.C., Bertolino, L.C., Rossi, A.M. (2005):

- Pb²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ ions uptake by Brazilian phosphate rocks. *JOURNAL OF THE BRAZILIAN CHEMICAL SOCIETY*. Vol. 16, pp. 62–68.
- McBride, M B., Martinez, C.E. (2000): Copper phytotoxicity in contaminated soil: Remediation tests with adsorptive materials. *Environmental Science & Technology*. Vol.34, pp. 4386–4391.
- McBride, M.B., Sauvé, S., Hendershio, W. (1997): Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *European Journal of Soil Science*. Vol. 48 (2), pp. 337- 346.
- McGowen, S.L., Basta, N.T., Brown, G.O. (2001): Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smelter-contaminated soil. *Journal of Environmental Quality*. Vol. 30. pp. 493-500.
- McLaughlin, M. J. Zarcinas, B. A. Stevens, D. P., Cook, N. (2008): Soil testing for heavy metals. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. Vol. 31 (11-14), pp. 1661-1700
- Meers, E., Samson, R., Tack, F.M.G., Ruttens, A., Vandegheuchte, M., Vangronsveld, J., Verloo, M.G. (2007): Phytoavailability assessment of heavy metals in soils by single extractions and accumulation by *Phaseolus vulgaris*. *Environmental and Experimental Botany*. Vol. 60 (3), pp. 385-396.
- Melamed, R., Cao, X., Chen, M., Ma, L.Q. (2003): Field assessment of lead immobilization in a contaminated soil after phosphate application. *Science of The Total Environment*. Vol. 305 (1–3), pp. 117-127
- Mengel, K., Kirkby E. (2001): *Principles of plant nutrition*, Kluwer Academic Publishers.
- Micó, C., Recatalá, L., Peris, M., Sánchez, J. (2006): Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis. *Chemosphere*. Vol. 65, pp. 863–872.
- Mignardi, S., Corami, A., Ferrini, V. (2012): Evaluation of the effectiveness of phosphate treatment for the remediation of mine waste soils contaminated with Cd, Cu, Pb, and Zn. *Chemosphere*. Vol. 86(4), pp. 354-360.
- Miretzky, P., Fernandez-Cirelli, A. (2008): Phosphates for Pb immobilization in soils: a review. *Environmental Chemistry Letters*. Vol. 6 (3), pp 121-133.
- Mohamed, M.M. (2001): Heat capacities, phase transitions and structural properties of cation-exchanged H-mordenite zeolites. *Thermochimica Acta*. Vol. 372, pp. 75–83.

- Moharana, P.C., Sharma, B.M., Biswas, D.R., Dwivedi, B.S., Singh, R.V. (2012): Long-term effect of nutrient management on soil fertility and soil organic carbon pools under a 6-year-old pearl millet–wheat cropping system in an Inceptisol of subtropical India. *Field Crops Research*. Vol. 136, pp 32-41.
- Naidu, R., Bolan, N.S., Kookana, R.S., Tiller, K.G. (1994): Ionic-strength and pH effects on the adsorption of cadmium and the surface charge of soils. *European Journal of Soil Science*. Vol. 45, pp. 419–429.
- Neunhauserer, C., Berreck, M., Insam, H. (2001): Remediation of soils contaminated with molybdenum using soil amendments and phytoremediation. *Water Air Soil Pollution*. Vol. 128, pp. 85–96.
- Nissen, L.R., Lepp, N.W., Edwards, R. (2000): Synthetic zeolites as amendments for sewage sludge-based compost. *Chemosphere*. Vol. 41, pp. 265–269.
- Nziguheba, G., Smolders, E. (2008): Inputs of trace elements in agricultural soils via phosphate fertilizers in European countries. *Science of The Total Environment*. Vol. 390 (1), pp. 53-57.
- Oliveira, M.L.S., Ward, C.R., French, D., Hower, J.C., Querol, X., Silva, L.F.O. (2012a): Mineralogy and leaching characteristics of beneficiated coal products from Santa Catarina, Brazil. *International Journal of Coal Geology*. Vol. 94, pp. 314-325.
- Oliveira, M.L.S., Ward, C.R., Izquierdo, M., Sampaio, C.H., de Brum, I.A.S., Kautzmann, R.M., Sabedot, S., Querol, X., Silva, L.F.O. (2012b): Chemical composition and minerals in pyrite ash of an abandoned sulphuric acid production plant. *Science of the Total Environment*. Vol. 430, pp. 34-47.
- Oste, L.A., Lexmond, T.M., Van Riemsdijk, W.H. (2002): Metal immobilization in soils using synthetic zeolites. *J. Environ. Qual.* Vol. 31, pp. 813–821.
- Ou-Yang, X., Chen, J.W., Zhang X.G. (2010): Advance in supercritical CO₂ fluid extraction of contaminants from soil. *Geological Bulletin of China*. Vol. 29(11), pp. 1655-61.
- Overesch, M., Rinklebe, J., Broll, G., Neue, H.U. (2007): Metals and arsenic in soils and corresponding vegetation at Central Elbe river floodplains (Germany). *Environmental Pollution*. Vol. 145, pp. 800-812.
- Page, M.M., Page, C.L. (2002): Elctroremediation of contaminated soils. *Journal of Environmental Engineering*. Vol. 128(3), pp. 208-19.
- Pantsar-Kallio, M., Reinikainen, S.P., Oksanen, M. (2001): Interactions of soil components and their effects on speciation of chromium in soils. *Analytica Chimica Acta*. Vol. 439, pp. 9-17.

- Park, J.H., Bolan, N., Megharaj, M., Naidu, R. (2011): Comparative value of phosphate sources on the immobilization of lead, and leaching of lead and phosphorus in lead contaminated soils. *Science of the Total Environment*. Vol. 409(4), pp. 853-60.
- Peng, J., Song, Y., Yuan, P., Coi, X., Qiu, G. (2009): The remediation of heavy metals contaminated sediment, *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 161, pp. 633–640.
- Pérez-López, R., Álvarez-Valero, A.M., Nieto, J.M., Sáez, R., Matos, J.X. (2008): Use of sequential extraction procedure for assessing the environmental impact at regional scale of the São Domingos Mine (Iberian Pyrite Belt). *Applied Geochemistry*. Vol. 23, pp. 3452–63.
- Pinel, F., Leclerc-Cessac, E. and Staunton, S. (2003): Relative contributions of soil chemistry, plant physiology and rhizosphere induced changes in speciation on Ni accumulation in plant shoots. *Plant and Soil*. Vol. 255 (2), pp. 619-629.
- Pierzynski, G.M., Schwab, A.P. (1993): Bioavailability of zinc, cadmium and lead in a metal contaminated alluvial soil. *Journal of Environmental Quality*. Vol. 22, pp. 247–254.
- Pokrovsky, O.S., Probst, A., Leviel, E., Liao, B. (2012): Interactions between cadmium and lead with acidic soils: Experimental evidence of similar adsorption patterns for a wide range of metal concentrations and the implications of metal migration. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 199–200, 15, pp. 358–366.
- Poss, R., Smith, C.J., Dunin, F.X., Angus, J.F. (1995): Rate of soil acidification under wheat in a semi-arid environment. *Plant and Soil*. Vol. 177, pp. 85–100.
- Punshon, T., Lanzirrotti, A., Harper, S. Bertch, P.M., Burger, J. (2005): Distribution and speciation of metals in annual rings of black willow. *Journal of Environmental Quality*. Vol. 34, pp. 1165-1173.
- Puschenreiter, M., Horak, O., Friesl, W., Hartl, W. (2005): Low cost agricultural measures to reduce heavy metal transfer into the food chain – a review. *Plant, Soil and Environment*. Vol.51 (1), pp. 1–11.
- Querol, X., Alastuey, A., Moreno, N., Alvarez-Ayuso, E., Garcia-Sanchez, A., Cama, J. (2006): Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash. *Chemosphere*. Vol. 171, pp. 171–180.
- Quispe, D., Pérez-López, R., Silva, L.F.O., Nieto, J.M. (2012): Changes in mobility of hazardous elements during coal combustion in Santa Catarina power plant (Brazil). *Fuel*. Vol. 94, pp. 495-503.

- Rai, U.N., Pandey, S., Sinha, S., Singh, A., Saxena, R., Gupta, D.K. (2004): Revegetating fly ash landfills with *Prosopis juliflora* L.: impact of different amendments and *Rhizobium* inoculation. *Environment International*. Vol.30, pp. 293–300.
- Rajkumar, M., Sandhya, S., Prasad, M.N.V., Freitas, H. (2012): Perspectives of plant associated microbes in heavy metal phytoremediation. *Biotechnology Advances*. Vol. 30 (6), pp.1562-1574.
- Ramesh, K., Reddy, D.D. (2011): Chapter Four - Zeolites and Their Potential Uses in Agriculture. *Advances in Agronomy*. Vol. 113, pp. 219-241.
- Raskin, I., Smith, R.D., Salt, D.E. (1997): Phytoremediation of metals: using plants to remove pollutants from the environment. *Current Opinion in Biotechnology*. Vol. 8, pp. 221–6.
- Rasool, R., Kukal, S.S., Hira, G.S. (2008): Soil organic carbon and physical properties as affected by long-term application of FYM and inorganic fertilizers in maize–wheat system. *Soil and Tillage Research*. Vol. 101 (1–2), pp. 31-36.
- Rauret, G., Lopez-Sanchez, J.F., Sahuquillo, A., Barahona, E., Lachica, M., Ure, A.M., Davidson, C.M., Gomez, A., Luck, D., Bacon, J., Yli-Halla, M., Muntau, H., Quevauviller, Ph. (2000): Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in sewage sludge amended reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content. *Journal of Environmental Monitoring*. Vol. 2, pp. 228–233.
- Rayement, G.E., Jeffrey, A.J., Barry, G.A. (2002): Heavy metals in Australian sugarcane. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. Vol. 33, pp. 3203 – 3212.
- Remon, E., Bouchardon, J.L., Cornier, B., Guy, B., Leclerc, J.-C., Faure, O. (2005): Soil characteristics, heavy metal availability and vegetation recovery at a former metallurgical landfill: Implications in risk assessment and site restoration. *Environmental Pollution*. Vol. 137 (2), pp. 316-323.
- Rengel, Z. (2003) *Handbook of soil acidity*. Marcel Dekker Inc.
- Ribeiro, J., DaBoit, K., Flores, D., Kronbauer, M.A., Silva, L.F.O. (2013a): Extensive FE-SEM/EDS, HR-TEM/EDS and ToF-SIMS studies of micron- to nano-particles in anthracite fly ash. *Science of the Total Environment*. Vol. 452-453, pp. 98-107.
- Ribeiro, J., Taffarel, S.R., Sampaio, C.H., Flores, D., Silva, L.F.O. (2013b): Mineral speciation and fate of some hazardous contaminants in coal waste pile from an-

- thracite mining in Portugal. *International Journal of Coal Geology*. Vol. 109-110, pp. 15-23.
- Ribeiro, J., Flores, D., Ward, C.R., Silva, L.F.O. (2010): Identification of nanominerals and nanoparticles in burning coal waste piles from Portugal. *Science of the Total Environment*. Vol. 408, pp. 6032-6041.
- Rinklebe, J., Overesch, M., Neue, H.U. (2002): Mobilitäten und Bindungsformen von Schwermetallen in Auenböden der Elbe [Mobilities and bounding forms of heavy metals in floodplain soils of the Elbe River]. In *Die Elbe - neue Horizonte des Flussgebietsmanagements*. 10. Magdeburger Gewässerschutzseminar, ed. W. Geller, P.Puncochar, H. Guhr, W. Tümling, J. Medek, J. Smrta`k, H. Feldmann, and O. Uhlmann, 8–81. Teubner: Verlag.
- Roca, N., Pazos, M.S., Bech, J. (2012): Background levels of potentially toxic elements in soils: A case study in Catamarca (a semiarid region in Argentina). *Catena*. Vol. 92, pp. 55-66.
- Sahuquillo, A., López-Sánchez, J.F., Rubio, R., Rauret, G., Hatje, V. (1995): Sequential extraction of trace metals from sediments. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. Vol. 351 (2-3), pp. 197-203.
- Salt, D.E., Smith, R.D., Raskin, I. (1998): Phytoremediation. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*. Vol. 13, pp. 468–74.
- Sarkar, S., Singh, S.R., Singh, R.P. (2003): The effect of organic and inorganic fertilizers on soil physical condition and the productivity of a rice–lentil cropping sequence in India. *Journal of Agricultural Science*. Vol. 140, pp. 419–425.
- Seaman, J.C., Arey, J.S., Bertsch, P.M. (2001): Immobilization of nickel and other metals in contaminated sediments by hydroxyapatite addition. *Journal of Environmental Quality*. Vol. 30 (2), pp. 460-469.
- Sebastia, J., Labanowski, J., Lamy, I. (2007): Changes in soil organic matter chemical properties after organic amendments. *Chemosphere*. Vol 68 (7), pp. 1245-1253.
- Седлецкий, И.Д. (1945): Коллоидно-дисперсная минералогия. Академии наук СССР.
- Shacklette, H.T., Erdman, J. A., Harms, T.F. (1978): Trace elements in plant foodstuffs, in *Toxicity of Heavy Metals in the Environments*, Part I, Oehme, F. W., ed., Marcel Dekker, New York,.
- Shaheen, S., Tsadilas, C., Rinklebe, J. (2013): A review of the distribution coefficients of trace elements in soils: Influence of sorption system, element characteris-

- tics, and soil colloidal properties. *Advances in Colloid and Interface Science*. Vol. 201–202, pp. 43-56.
- Shanker AK, Cervantes C, Loza-Tavera H, Avudainayagam S. (2005): Chromium toxicity in plants. Review article. *Environment International*. Vol. 31, pp. 739 – 753.
- Sharma, S.P., Subehia, S.K., Sharma, P.K. (2002): *Research Bulletin on Long-term Effects of Chemical Fertilizers on Soil Quality. Crop Productivity and Sustainability*. Department Soil Sci., CSK HPKV, Palampur, HP, India.
- Shi, W., Shao, H., Li, H., Shao, M., Du, S. (2009): Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 170(1), pp. 1-6.
- Silva, L.F.O., Oliveira, M.L.S., da Boit, K.M., Finkelman, R.B. (2009a): Characterization of Santa Catarina (Brazil) coal with respect to human health and environmental concerns. *Environmental Geochemistry and Health*. Vol. 31, pp. 475-485.
- Silva, L.F.O., Moreno, T., Querol, X. (2009b): An introductory TEM study of Fe-nanominerals within coal fly ash. *Science of the Total Environment* Vol. 407, pp. 4972-4974.
- Silva, E., Roldan, P.S. (2009): Simultaneous flow injection preconcentration of lead and cadmium using cloud point extraction and determination by atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Material*. Vol.161, pp. 142–147.
- Singh, S., Sinha, S., Saxena, R., Pandey, K., Bhatt, K. (2004): Translocation of metals and its effects in the tomato plants grown on various amendments of tannery waste: Evidence for involvement of antioxidants. *Chemosphere*. Vol. 57, pp. 91 – 99.
- Singh, R.P., Agrawal, M. (2010): Effect of different sewage sludge applications on growth and yield of *Vigna radiata* L. field crop: metal uptake by plant. *Ecological Engineering*. Vol. 36, pp. 969–972.
- Singh, R.P., Agrawal, M. (2007): Effects of sewage sludge amendment on heavy metal accumulation and consequent responses of *Beta vulgaris* plants. *Chemosphere*. Vol. 67, pp. 2229–2240.
- Singh, A., Agrawal, M., Marshall, F. (2010): The role of organic vs. inorganic fertilizers in reducing phytoavailability of heavy metals in a wastewater-irrigated area. *Ecological Engineering*. Vol. 36 (12), pp. 1733-1740.
- Sinha, S. (1999): Accumulation of Cu, Cd, Cr, Mn and Pb from artificially contaminated soil by *Bacopa monnieri*. *Environmental Monitoring and Assessment*. Vol. 57, pp. 253– 264.

- Šljivić, M., Smiciklas, I., Plecaš, I., Mitrić, M. (2009): The influence of equilibration conditions and hydroxyapatite physico-chemical properties onto retention of Cu^{2+} ions. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 148, pp. 80–88.
- Službeni. glasnik RS 78/09 (2009): Pravilnik o uslovima za razvrstavanje i utvrđivanje kvaliteta sredstava za ishranu bilja, odstupanjima sadržaja hranjivih materija i minimalnim i maksimalnim vrednostima dozvoljenog odstupanja sadržaja hranjivih materija i o sadržini deklaracije i načinu obeležavanja sredstava za ishranu bilja.
- Službeni. glasnik RS 62/06, 65/08 i 42/09 (2009): Zakon o poljoprivrednom zemljištu.
- Simakov, V.N. (1957): The use of phenylthranilic acid in the determination of humus by Tyurins method. *Pochvovedenie* Vol. 8, pp. 72-73.
- Smičiklas, I., Onjia, A., Raičević, S., Janačković, Đ., Mitrić, M. (2008): Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 152, pp. 876–884.
- Smith, S.R. (2009): A critical review of the bioavailability and impact of heavy metals in municipal solid waste composts compared to sewage sludge. *Environment International*. Vol.35, pp. 142–156.
- Soon, Y.K., Miller, M.H. (1977): Changes in the rhizosphere due to NH_4^+ and NO_3^- fertilization and phosphorus uptake by corn seedlings (*Zea mays* L.). *Soil Science Society of America, Proceedings*. Vol. 41, pp. 77–80.
- Sparks, D. L. (2003): *Environmental Soil Chemistry*. 2nd Edition. Academic Press, London.
- Spatial Plan of the RS, (1996): The Official Gazette of the Republic of Serbia no. 13/96.
- Sposito, G. (1984): *The Surface Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York.
- Sposito, G. (1989): *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York.
- Soil Survey Laboratory Staff (1992): *Soil Survey Laboratory methods manual*. Soils Surv. Invest. Resps, 42. USDA- SCS, Washington, DC.
- Srivastava S, Srivastava S, Prakash S, Srivastava MM. (1998): Fate of trivalent chromium in presence of organic acids: A hydroponics study on the tomato plant. *Chemical Speciation and Bioavailability*. Vol. 10, pp. 147 – 150.
- Sugiyama, S., Ichii, T., Masayoshi, F., Katsuhiko, K., Tahei, T., Shigemoto, N., Hayashi, H. (2003): Heavy metal immobilization in aqueous solution using calcium phosphate and calcium hydrogen phosphates. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 259, pp. 408– 410.

- Sun, L., Niu, Z., Sun, T. (2007): Effects of amendments of N, P, Fe on phytoextraction of Cd, Pb, Cu, and Zn in soil of Zhangshi by mustard, cabbage, and sugar beet. *Environmental Toxicology*. Vol. 22 (6), pp. 565–571.
- Sunarso, J., Ismadji, S. (2009): Decontamination of hazardous substances from solid matrices and liquids using supercritical fluids extraction: a review. *Journal of Hazardous Materials*. Vol.161, pp. 1–20.
- Syers, J.K., Johnston, A.E., Curtin, D. (2008): Efficiency of soil and fertilizer phosphorus use. *FAO FERTILIZER AND PLANT NUTRITION BULLETIN*. Vol. 18.
- Tampouris, S., Papassiopi, N., Paspaliaris, I. (2001): Removal of contaminant metals from fine grained soils, using agglomeration, chloride solutions and pile leaching techniques. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 84 (2–3), pp. 297-319.
- Tanaka, H., Katsuta, A., Toyota, K., Sawada, K. (2014): Chapter 5 - Soil Fertility and Soil Microorganisms In *Research Approaches to Sustainable Biomass Systems*, edited by Tojo S. and Hirasawa, T. Academic Press, Boston, pp. 107-142.
- Tang, C., Raphael, C., Rengel, Z., Bowden, J. W. (2000): Understanding subsoil acidification: Effect of nitrogen transformation and nitrate leaching. *Australian Journal of Soil Research*. Vol. 38(4), pp. 837-849.
- Tarkalson, D., Payero, J., Hergert, G., Cassman, K. (2006): Acidification of soil in a dry land winter wheat-sorghum/cornfallow rotation in the semiarid US Great Plains. *Plant and Soil* 283(1), pp. 367–379.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., Bisson, M. (1979): Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*. Vol. 51 (7), pp. 844–851.
- Todic, S. Beslic, Z., Lakic, N., Tesic D. (2006): Lead, Mercury, and Nickel in Grapevine, *Vitis vinifera* L., in Polluted and Nonpolluted Regions. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* Vol.77, pp. 665–670.
- Tordorf, G.M., Baker, A.J.M., Willis, A.J. (2000): Current approaches to the revegetation and reclamation of metalliferous mine waste. *Chemosphere*. Vol. 41, pp. 219 – 228.
- Unterbrunner, R., Puschenreiter, M., Sommer, P., Wieshammer, G., Tlustoš, P., Zupan, M., Wenzel, W.W. (2007): Heavy metal accumulation in trees growing on contaminated sites in Central Europe. *Environmental Pollution*. Vol. 148, pp. 107–114.
- Ure, A.M. (1995): *Methods of Analysis for Heavy Metals in Soils*. In: *Heavy Metals in Soils*, 2nd ed. (B.J. Alloway ed.), pp. 58-103, Blackie Academic & Professional, Glasgow, UK.

- Uree, A.M., Davidson, C.M. (2008): Chemical speciation in the environment. Blackwell Science, Oxford.
- Uroz, S., Calvaruso, C., Turpault, M.P., Frey-Klett, P. (2009): Mineral weathering by bacteria: ecology, actors and mechanisms. *Trends in Microbiology*. Vol. 17, pp. 378–87.
- U.S. EPA. (1986): Method 3050. In test methods for evaluating solid waste. 3rd ed., IA. Washington, D.C. U.S. Environmental Protection Agency.
- Usman, A.R.A., Kuzyakov, Y., Lorenz, K., Stahr, K. (2006): Remediation of a soil contaminated with heavy metals by immobilizing compounds, *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. Vol. 169 (2), pp. 205–212.
- Vacha, R., Podlesakova, E., Nemeček, J., Poláček, O. (2002): Immobilization of As, Cd, Pb and Zn in agricultural soils by the use of organic and inorganic additive. *Rostlinna Vyroba*. Vol. 48, pp. 335–342.
- Velásquez, E., Fonte, S.J., Barot, S., Grimaldi, M., Desjardins, T., Lavelle, P. (2012): Soil macrofauna-mediated impacts of plant species composition on soil functioning in Amazonian pastures. *Applied Soil Ecology*, Vol. 56, pp 43-50.
- Virkutyte, J., Sillanpää, M., Latostenmaa, P. (2002): Electrokinetic soil remediation-critical overview. *Science of the Total Environment*. Vol. 289, pp. 97–121.
- Wang, Y.G., Zhang, S.R. (2001): *Clean Vegetable Production: Principles and Practices*. China Agriculture Press, Beijing.
- Wang, X., Shan, X., S., Zhang, S., Wen, B. (2004): A model for evaluation of the phytoavailability of trace elements to vegetables under the field conditions. *Chemosphere*. Vol. 55 (6), pp 811-822.
- Wann, S.S., Uehara, G. (1978): Surface charge manipulation in constant surface potential soil colloids. I. Relation to sorbed phosphorus. *Soil Science Society of America Journal*. Vol. 42, pp. 565–570.
- Wenzel, W.W. (2009): Rhizosphere processes and management in plant-assisted bioremediation (phytoremediation) of soils. *Plant and Soil*. Vol. 321, pp. 385-408.
- Wenzel, W.W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombi, E., Adriano, D.C. (2001): As fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*. Vol. 436, pp. 309–323.
- Westerman, R. L. (1990) *Soil testing and plant analysis*. Madison, Wisc. Soil Science Society of America.
- Wong, M.H. (2003): Ecological restoration of mine degraded soils, with emphasis on metal contaminated soils. *Chemosphere*. Vol. 50, pp. 775–780.

- Xiubin, H., Zhanbin, H. (2001): Zeolite application for enhancing water infiltration and retention in loess soil. *Resources, Conservation and Recycling*. Vol. 34 (1), pp.45-52.
- Yao, Z., Li, J., Xie, H., Yu, C. (2012): Review on Remediation Technologies of Soil Contaminated by Heavy Metals. *Procedia Environmental Sciences*. Vol. 16(0), pp. 722-729.
- Yusuf, M., Fariduddin, Q., Hayat, S., Ahmad, A. (2011): Nickel: an overview of uptake, essentiality and toxicity in plants. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. Vol. 86, pp. 1–17.
- Zayed A. M., Terry N. (2003): Chromium in the environment: factors affecting biological remediation. *Plant and Soil*. Vol. 249, pp. 139-156.
- Zeien, H., Brümmer, G.W. (1989): Chemische Extraktion zur bestimmung von Schwermetall-bindungsformen in Böden. *Mitteil. Deutsch. Bodenkun. Gesellsch.* Vol. 39, pp. 505–510.
- Žemberyová, M., Barteková J. and Hagarová, I. (2006): Utilization of modified BCR three step sequential extraction procedure for the fractionation of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in soil reference materials of different origins. *Talanta*. Vol. 70, pp. 973–978.
- Zhang, C. (2006): Using multivariate analyses and GIS to identify pollutants and their spatial patterns in urban soils in Galway. Ireland. *Environmental Pollution*. Vol. 142, pp. 501–511.
- Zhang, G., Lin, Y., Wang, M. (2011): Remediation of copper polluted red soils with clay materials. *Journal of Environmental Sciences*. Vol. 23 (3), pp. 461-467.
- Zhang, P., Ryan, J.A., Yang. J. (1998): In vitro soil Pb solubility in the presence of hydroxyapatite. *Environmental Science & Technology*. Vol. 32, pp. 2763–2768.
- Zhang, S., Wang, S., Shan, X. (2002): Distribution and Speciation of Heavy Metals in Surface Sediments from Guanting Reservoir, Beijing. *Journal of Environmental Science and Health*. Vol. 37, pp. 465-478.
- Zhou, D.M., Hao, X.Z., Xue, Y. (2004): Advances in remediation technologies of contaminated soils. *Ecology and Environmental Sciences*. Vol. 13(2), pp. 234-42.
- Zimmerman, A.J., Weindorf, D.C. (2010): Heavy Metal and Trace Metal Analysis in Soil by Sequential Extraction: A Review. *International Journal of Analytical Chemistry*. Doi:10.1155/2010/387803

BIOGRAFIJA AUTORA

Ivana Trajković je rođena 17. 7. 1982. godine u Smederevskoj Palanci, Republika Srbija. Gimnaziju je završila u Velikoj Plani.

Poljoprivredni fakultet, Univerziteta u Beogradu, Odsek za zaštitu bilja i prehrambenih proizvoda upisala je školske 2001/02. godine, a diplomirala 26.10.2006. godine sa prosečnom ocenom 9,34. Tokom studiranja je dobila nagradu za najboljeg studenta Odseka za zaštitu bilja i prehrambenih proizvoda i nagradu "Nikola Spasić" za najboljeg studenta Poljoprivrednog fakulteta, Univerziteta u Beogradu.

Školske 2007/08. godine upisala je na Poljoprivrednom fakultetu, Univerziteta u Beogradu Doktorske akademske studije, studijski program Poljoprivredne nauke, modul Zemljište i melioracije.

Tokom 2012. godine je bila na studijskom boravku u Beču na BOKU Univerzitetu kod prof. dr Walter W. Wenzela.

Od 2009. do 2013. godine je bila stipendista Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj kao i učesnik na projektu TP 21027, a kasnije i na projektu III 43007.

U dosadašnjem istraživačkom radu, Ivana Trajković se bavila problemom rekultivacije deposedla, a pored toga i istraživanjima vezana za K u vinovoj lozi.

Do sada je objavila 17 naučnih radova. Učestvovala je na brojnim međunarodnim skupovima.

Govori engleski jezik.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписана :Ивана Трајковић

Број индекса или пријаве докторске дисертације: 07/26

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом :

Акумулација Ni и Cr у органима винове лозе условљена исхраном азотом при

рекултивацији песковитих депосола

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена докторска 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/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, април, 2014.

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторске дисертације

Име и презиме аутора Ивана Трајковић

Број индекса или пријаве докторске дисертације 07/26

Студијски програм _____

Наслов докторске дисертације: Акумулација Ni и Cr у органима винове лозе условљена
исхраном азотом при рекултивацији песковитих депосола

Ментор Проф. др Владо Личина

Потписана Ивана Трајковић

Изјављујем да је штампана верзија моје докторске дисертације 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, април, 2014.

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Акумулација Ni и Cr у органима винове лозе условљена исхраном азотом при рекултивацији песковитих депосола

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 крају).

Потпис докторанда

У Београду, април, 2014.
