

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNIČKI FAKULTET U BORU

Ana A. Radojević

**BIOMONITORING VAZDUHA I
FITOREMEDIJACIJA ZEMLJIŠTA
UPOTREBOM
HRASTA, SMREKE I LEŠNIKA**

doktorska disertacija

Bor, 2017

UNIVERSITY OF BELGRADE
TECHNICAL FACULTY IN BOR

Ana A. Radojević

**BIOMONITORING OF AIR
AND SOIL PHYTOREMEDIATION USING
OAK, SPRUCE AND HAZEL**

Doctoral Dissertation

Bor, 2017

MENTOR

Dr Snežana Šerbula, redovni profesor
Tehnički fakultet u Boru Univerziteta u Beogradu

ČLANOVI KOMISIJE

Dr Mile Dimitrijević, vanredni profesor
Tehnički fakultet u Boru Univerziteta u Beogradu

Dr Jasmina Stevanović, naučni savetnik
Institut za Hemiju, Tehnologiju i Metalurgiju Beograd

Dr Branka Kaluđerović, viši naučni saradnik
Institut za nuklearne nauke „Vinča” Beograd

Dr Miroslav Pavlović, naučni saradnik
Institut za Hemiju, Tehnologiju i Metalurgiju Beograd

Datum odbrane: _____

Zahvalnica

Želela bih da se zahvalim svom mentoru, prof. dr Snežani M. Šerbula, na savetima, stručnoj i ličnoj podršci tokom izrade ove doktorske disertacije, kao i tokom naše celokupne saradnje.

Takođe, želela bih da se zahvalim članovima komisije, prof. dr Miletu Dimitrijeviću, dr Jasmini Stevanović, dr Branki Kaluđerović i dr Miroslavu Pavloviću, na pomoći, primedbama i korisnim sugestijama tokom izrade doktorske disertacije.

Veliku zahvalnost dugujem koleginicama dr Tanji Kalinović i Jeleni Kalinović na razumevanju, podršci i velikoj pomoći tokom celokupnog procesa izrade doktorske disertacije, kao i koleginci Jeleni Milosavljević na korisnim sugestijama i pomoći.

Srdačno se zahvaljujem prof. engleskog jezika Mari Manzalović sa Tehničkog fakulteta u Boru na savetima i sugestijama vezanim za stručni prevod.

Zahvalnost dugujem i koleginicama iz Instituta za rudarstvo i metalurgiju u Boru, Jeleni Petrović i Mirjani Šteharnik, na pomoći oko rastvaranja i hemijske analize uzoraka, bez čije pomoći potpuna izrada ove disertacije ne bi bila moguća.

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

Posebnu zahvalnost dugujem svojoj porodici, pre svega suprugu Ivanu i ćerki Mili, koji su me uvek podržavali i verovali u mene.

Ova doktorska disertacija je urađena na Tehničkom fakultetu u Boru Univerziteta u Beogradu, u okviru projekta Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije pod nazivom „Razvoj novih inkapsulacionih i enzimskih tehnologija za proizvodnju biološki aktivnih susptanci i drugih komponenti hrane u cilju povećanja njene konkurentnosti, kvaliteta i bezbednosti“ (III46010, PP7).

...Autor

Biomonitoring vazduha i fitoremedijacija zemljišta upotrebom hrasta, smreke i lešnika

Sažetak

Doktorska disertacija nastala je kao rezultat istraživanja sposobnosti bioindikacije zagađenja metalima i metaloidima i fitoremedijacije zemljišta upotrebom *Quercus*, *Picea* i *Corylus* roda. U okviru 6 zona, na području Bora i okoline, izvršeno je uzorkovanje zemljišta i biomaterijala u kojima je određivan sadržaj Al, As, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb i Zn. Kao pasivni bioindikatori, hrast, lešnik i smreka su različite uslove zagađenja, koji su vladali u okviru zona uzorkovanja, reflektovali odgovarajućim sadržajem metala i metaloida u biljnom materijalu, vrlo često u fitotoksičnim količinama. Značajano obogaćenje zemljišta i biomaterijala, u najvećoj meri sa As, Cd, Cu, Mo, Pb i Zn, posledica je blizine izvorima zagađenja, topionici bakra i flotacijskim jalovištima, i transporta zagađujućih supstanci dominantnim vetrovima. Mogućnost utvrđivanja aerodepozicije upotrebom lišća hrasta i lešnika potvrđena je za većinu ispitivanih elemenata (izuzev za Cd, Co, Mn i Ni), dok se upotreba iglica smreke ne preporučuje u iste svrhe usled postojanja zaštitnog sloja voska. Hrast i lešnik imaju potencijal indikacije Mo, ali pri niskim koncentracijama u zemljištu, dok su pri srednjem sadržaju u zemljištu, hrast i smreka su iskazali potencijal indikacije Pb. Osim potvrđene akumulacije Pb u iglicama smreke, ali na manje zagađenim mestima uzorkovanja, sposobnost hiperakumulacije metala i metaloida nije potvrđena, već su se biljne vrste ponašale uglavnom kao ekskluderi. Hrast i lešnik su pokazali potencijal fitoekstrakcije molibdena, a smreka olova. Sposobnost fitostabilizacije uočena je kod korena hrasta prema Cd i korena smreke prema Cd, Mo i Zn. Na osnovu sprovedenih analiza, može se zaključiti da su hrast, lešnik i smreka opstali na zagađenom zemljištu usled razvijanja mehanizama restriktivnog usvajanja zagađujućih supstanci korenovim sistemom (što ih klasifikuje u grupu metalofita), kao i kontrolom translokacije zagađujućih supstanci iz korena prema nadzemnim organima. Takođe, njihova sposobnost adaptacije u uslovima atmosferskog zagađenja životne sredine svrstava ih u grupu tolerantnih biljnih vrsta, usled nedostatka vidljivih znakova oštećenja lišća na ispitivanom području.

Ključne reči: Životna sredina • Biomonitoring vazduha • Fitoremedijacija zemljišta • *Quercus* spp. • *Picea* spp. • *Corylus* spp. • Topionica bakra • Metali • Metaloidi • Biološki faktori

Naučna oblast: Tehničko-tehnološke nauke

Uža naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

UDK brojevi: 502/504(043.3)

502.175(043.3)

504.61(043.3)

Bimonitoring of air and soil phytoremediation using oak, spruce and hazel

Abstract

The doctoral dissertation was a result of the research for determining bioindication ability of the genera *Quercus*, *Picea* and *Corylus* for metal and metalloid pollution and phytoremediation of soil. Sampling of soil and plant material was carried out in 6 zones in the area of Bor and its surroundings, in which the content of Al, As, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb and Zn was determined. As a passive bioindicators, oak, hazel and spruce have reflected different conditions of pollution of the sampling zones, by appropriate content of metals and metalloids in the plant material, often in the phytotoxic amounts. The significant enrichment of soil and plant material, mainly with arsenic, cadmium, copper, molybdenum, lead and zinc, was a result of the proximity of the pollution sources (the copper smelter and flotation tailing ponds), and transport of polluting substances by the dominant winds. The possibility of determining airborne depositions, by using oak and hazel leaves, was confirmed for most of the studied elements (except for Cd, Co, Mn and Ni), while the use of spruce needles is not recommended for the same purposes due to the existence of the protective wax layer. Oak and hazel have shown the potential for Mo indication, but at low soil content, while at the medium soil content, oak and spruce have shown potential for Pb indication. Except confirmed Pb accumulation in spruce needles, at the less polluted sampling sites, none of the plants has shown the hyperaccumulating ability of metal and metalloid, and they behaved mainly as excluding plants. Oak and hazel have shown potential for Mo phytoextraction, and spruce for Pb phytoextraction. Potential ability of phytostabilization was observed for Cd by oak roots and for Cd, Mo and Zn by spruce roots. Based on the analysis, it can be concluded that oak, hazel and spruce have survived on metal contaminated soil, probably due to the development of mechanisms of restricted uptake of polluting substances by roots (which classifies them into a group of metallophytes) and due to control of translocation of polluting substances from roots to aboveground parts. Also, their ability to adapt to the conditions of atmospheric pollution of the environment classifies them as group-tolerant plant species, due to the lack of visible signs of damage of leaves in the study area.

Key words: Environment • Biomonitoring of air • Phytoremediation of soil • *Quercus* spp. • *Picea* spp. • *Corylus* spp. • Copper smelter • Metals • Metalloids • Biological factors

Scientific field: Technical-technological sciences

Scientific subfield: Technological engineering

UDC numbers: 502/504(043.3)

502.175(043.3)

504.61(043.3)

Sadržaj:

| | <i>str.</i> |
|--|-------------|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DEO | 3 |
| 2.1. Osnovni principi biomonitoringa i fitoremedijacije | 3 |
| 2.1.1. Upotreba biološkog materijala u naučne svrhe | 3 |
| 2.1.2. Uticaj atmosferskog zagađenja na vegetaciju | 5 |
| 2.1.3. Usvajanje metala i metaloida iz zemljišta | 8 |
| 2.1.4. Elementi prisutni u biljkama: podela, značaj i opsezi | 13 |
| 2.1.5. Kriterijumi akumulacije metala i metaloida u biljkama | 18 |
| 2.1.6. Fitoremedijacija zemljišta zagađenog metalima i metaloidima | 23 |
| 3. LITERATURNI PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA | 27 |
| 3.1. Literaturni pregled istraživanja vezanih za hrast | 28 |
| 3.2. Literaturni pregled istraživanja vezanih za smreku | 45 |
| 3.3. Literaturni pregled istraživanja vezanih za lešnik | 52 |
| 3.4. Rudarstvo i metalurgija kao izvori zagađenja životne sredine | 57 |
| 3.5. Saobraćaj kao izvor zagađenja životne sredine | 59 |
| 4. OSNOVNE HIPOTEZE I CILJ RADA | 60 |
| 5. MATERIJALI I METODE RADA | 63 |
| 5.1. Opis ispitivanog područja | 63 |
| 5.1.1. Meteorološki podaci | 63 |
| 5.1.2. Dominantni izvori zagađenja | 64 |
| 5.1.3. Podaci o aerozagađenju | 71 |
| 5.1.4. Podaci o biomonitoringu na ispitivanom području | 75 |
| 5.2. Uzorkovanje biljnog materijala i zemljišta | 76 |
| 5.2.1. Opis ispitivanih biljnih vrsta | 76 |
| 5.2.2. Zone i mesta uzorkovanja | 79 |
| 5.2.3. Procedura uzorkovanja | 82 |
| 5.3. Priprema uzorkovanog materijala za analizu | 83 |
| 5.4. Fizičko–hemijska analiza uzorkovanog materijala | 84 |
| 5.4.1. Određivanje pH vrednosti zemljišta | 84 |
| 5.4.2. Određivanje sadržaja ogranske materije u zemljištu | 84 |
| 5.4.3. Digestija uzorkovanog materijala | 85 |
| 5.4.4. Hemijska analiza uzorkovanog materijala | 86 |
| 5.5. Statistička obrada podataka | 87 |
| 5.6. Analiza bioloških faktora | 88 |

| | | |
|-------------|--|-----------|
| 5.6.1. | Analiza bioloških faktora u svojstvu fitoremedijacije zemljišta | 91 |
| 6. | REZULTATI I DISKUSIJA | 92 |
| 6.1. | Karakteristike zemljišta sa kog su uzorkovane ispitivane biljne vrste | 92 |
| 6.1.1. | pH vrednost zemljišta | 92 |
| 6.1.2. | Sadržaj organske materije u zemljištu | 94 |
| 6.1.3. | Koncentracija metala i metaloida u zemljištu | 96 |
| 6.1.3.1. | <i>Koncentracija aluminijuma u zemljištu</i> | 96 |
| 6.1.3.2. | <i>Koncentracija arsena u zemljištu</i> | 97 |
| 6.1.3.3. | <i>Koncentracija kadmijuma u zemljištu</i> | 98 |
| 6.1.3.4. | <i>Koncentracija kobalta u zemljištu</i> | 100 |
| 6.1.3.5. | <i>Koncentracija hroma u zemljištu</i> | 100 |
| 6.1.3.6. | <i>Koncentracija bakra u zemljištu</i> | 101 |
| 6.1.3.7. | <i>Koncentracija gvožđa u zemljištu</i> | 102 |
| 6.1.3.8. | <i>Koncentracija mangana u zemljištu</i> | 103 |
| 6.1.3.9. | <i>Koncentracija molibdena u zemljištu</i> | 104 |
| 6.1.3.10. | <i>Koncentracija nikla u zemljištu</i> | 104 |
| 6.1.3.11. | <i>Koncentracija olova u zemljištu</i> | 105 |
| 6.1.3.12. | <i>Koncentracija cinka u zemljištu</i> | 106 |
| 6.1.4. | Obogaćenje zemljišta metalima i metaloidima | 107 |
| 6.1.4.1. | <i>Obogaćenje zemljišta korenovog sistema hrasta</i> | 107 |
| 6.1.4.2. | <i>Obogaćenje zemljišta korenovog sistema lešnika</i> | 110 |
| 6.1.4.3. | <i>Obogaćenje zemljišta korenovog sistema smreke</i> | 113 |
| 6.1.5. | Zavisnost između koncentracija metala i metaloida u zemljištu | 116 |
| 6.1.5.1. | <i>Zavisnost između koncentracija metala i metaloida u zemljištu korenovog sistema hrasta</i> | 116 |
| 6.1.5.2. | <i>Zavisnost između koncentracija metala i metaloida u zemljištu korenovog sistema lešnika</i> | 117 |
| 6.1.5.3. | <i>Zavisnost između koncentracija metala i metaloida u zemljištu korenovog sistema smreke</i> | 118 |
| 6.1.6. | Međusobna zavisnost koncentracija metala i metaloida u zemljištu prema mestima uzorkovanja | 120 |
| 6.1.6.1. | <i>Zavisnost između mesta uzorkovanja zemljišta korenovog sistema hrasta</i> | 120 |
| 6.1.6.2. | <i>Zavisnost između mesta uzorkovanja zemljišta korenovog sistema lešnika</i> | 121 |
| 6.1.6.3. | <i>Zavisnost između mesta uzorkovanja zemljišta korenovog sistema smreke</i> | 122 |
| 6.1.7. | Zbirna zavisnost između koncentracija metala i metaloida prema mestima uzorkovanja zemljišta na ispitivanom području | 123 |

| | |
|--|------------|
| 6.2. Karakteristike biljnog materijala ispitivanih vrsta | 125 |
| 6.2.1. Koncentracija metala i metaloida u biljnom materijalu | 125 |
| 6.2.1.1. <i>Koncentracija metala i metaloida u biljnom materijalu hrasta</i> | 125 |
| 6.2.1.2. <i>Koncentracija metala i metaloida u biljnom materijalu lešnika</i> | 131 |
| 6.2.1.3. <i>Koncentracija metala i metaloida u biljnom materijalu smreke</i> | 135 |
| 6.2.2. Obogaćenje biljnog materijala metalima i metaloidima | 140 |
| 6.2.2.1. <i>Obogaćenje biljnog materijala hrasta metalima i metaloidima</i> | 140 |
| 6.2.2.2. <i>Obogaćenje biljnog materijala lešnika metalima i metaloidima</i> | 144 |
| 6.2.2.3. <i>Obogaćenje biljnog materijala smreke metalima i metaloidima</i> | 148 |
| 6.2.3. Razlika koncentracija metala i metaloida u opranim i neopranim folijarnim delovima | 152 |
| 6.2.3.1. <i>Razlika koncentracija metala i metaloida u opranom i neopranom lišću hrasta</i> | 152 |
| 6.2.3.2. <i>Razlika koncentracija metala i metaloida u opranom i neopranom lišću lešnika</i> | 155 |
| 6.2.3.3. <i>Razlika koncentracija metala i metaloida u opranim i neopranim iglicama smreke</i> | 157 |
| 6.2.4. Korelacije između koncentracija metala i metaloida u biljnom materijalu | 159 |
| 6.2.4.1. <i>Korelacije između koncentracija metala i metaloida u biljnom materijalu hrasta</i> | 159 |
| 6.2.4.2. <i>Korelacije između koncentracija metala i metaloida u biljnom materijalu lešnika</i> | 162 |
| 6.2.4.3. <i>Korelacije između koncentracija metala i metaloida u biljnom materijalu smreke</i> | 165 |
| 6.3. Korelacije između koncentracija metala i metaloida u biljnom materijalu i zemljištu | 168 |
| 6.3.1. Korelacije između koncentracija metala i metaloida u zemljištu i biljnom materijalu hrasta | 168 |
| 6.3.2. Korelacije između koncentracija metala i metaloida u zemljištu i biljnom materijalu lešnika | 169 |
| 6.3.3. Korelacije između koncentracija metala i metaloida u zemljištu i biljnom materijalu smreke | 170 |
| 6.4. Biološki faktori | 171 |
| 6.4.1. Biokoncentracioni faktor (BCF) | 171 |
| 6.4.1.1. <i>Biokoncentracioni faktor za hrast</i> | 172 |
| 6.4.1.2. <i>Biokoncentracioni faktor za lešnik</i> | 174 |
| 6.4.1.3. <i>Biokoncentracioni faktor za smreku</i> | 175 |
| 6.4.2. Translokacioni faktor (TF) | 177 |
| 6.4.2.1. <i>Translokacioni faktor za hrast</i> | 177 |
| 6.4.2.2. <i>Translokacioni faktor za lešnik</i> | 179 |
| 6.4.2.3. <i>Translokacioni faktor za smreku</i> | 180 |
| 6.4.3. Bioakumulacioni faktor (BAC) | 181 |

| | | |
|-------------|---|------------|
| 6.4.3.1. | <i>Bioakumulacioni faktor za hrast</i> | 182 |
| 6.4.3.2. | <i>Bioakumulacioni faktor za lešnik</i> | 183 |
| 6.4.3.3. | <i>Bioakumulacioni faktor za smreku</i> | 185 |
| 6.4.4. | Uticaj koncentracija metala i metaloida na vrednost bioloških faktora | 190 |
| 6.4.4.1. | <i>Zavisnost bioloških faktora od koncentracija metala i metaloida u zemljištu i delovima hrasta</i> | 190 |
| 6.4.4.2. | <i>Zavisnost bioloških faktora od koncentracija metala i metaloida u zemljištu i delovima lešnika</i> | 193 |
| 6.4.4.3. | <i>Zavisnost bioloških faktora od koncentracija metala i metaloida u zemljištu i delovima smreke</i> | 196 |
| 6.5. | Upotreba hrasta, lešnika i smreke u svrhe fitoekstrakcije i fitostabilizacije | 199 |
| 6.5.1. | Upotreba hrasta, lešnika i smreke u svrhe fitoekstrakcije | 200 |
| 6.5.2. | Upotreba hrasta, lešnika i smreke u svrhe fitostabilizacije | 200 |
| 7. | ZAKLJUČAK | 202 |
| 8. | LITERATURA | 208 |
| 9. | PRILOZI | 222 |

1. UVOD

Industrijalizacija, ubrzani rast svetske populacije, sagorevanje energenata fosilnog porekla itd. doveli su do narušavanja prirodnog balansa u životnoj sredini, pre svega emisijom značajnih količina otpadnih gasova koji izazivaju efekat „staklene bašte”, emisijom metala i metaloida, pesticida i brojnih drugih supstanci u tečnom, čvrstom i gasovitom agregatnom stanju koje zagađuju vazduh, vodu i zemljište. Metali i metaloidi („metal(oid)i”) zbog svoje naučno dokazane mutagenosti i kancerogenosti, predstavljaju grupu zagađujućih supstanci koja negativno utiče na ljudsko zdravlje zbog čega je kontinualni monitoring metala i metaloida u životnoj sredini neophodan. Sa razvojem znanja o intenzitetu antropogenog uticaja na biosferu, pre više od 20 godina, uveden je način poslovanja održivog razvoja, koji objedinjuje interdisciplinarni ekološki, ekonomski i društveni (socijalni) pristup u cilju smanjivanja štetnog uticaja zagađujućih supstanci po životnu sredinu i uštede prirodnih resursa za buduće generacije (Markert i sar., 2003; Ma, 2011).

Monitoring životne sredine potrebno je sprovoditi kako bi se obezbedio uvid u izvore, distribuciju i tokove zagađujućih supstanci kroz biosferu. Mikroorganizmi, biljke i životinje uspešno se koriste dugi niz godina kao monitori organskih i neorganskih zagađujućih supstanci. Jedna od glavnih prednosti monitoringa upotrebom biološkog materijala ogleda se u relativno jeftinoj i pre svega neinvazivnoj metodi, kao i u jednostavnoj primeni na velikim područjima gde nije omogućen pristup tradicionalnim tehnikama i instrumentima konvencionalnog monitoringa iz tehničkih ili ekonomskih razloga. Takođe, upotrebom prirodno rasprostranjenih biljnih vrsta moguće je odrediti njihovo ponašanje u realnim uslovima životne sredine (koji su znatno kompleksniji od laboratorijskih uslova), kumulativni efekat zagađujućih supstanci kao i adaptaciju u datim uslovima zagađenja. Jednostavna identifikacija i uzorkovanje biološkog materijala predstavljaju dodatne prednosti biomonitoringa (Falla i sar., 2000; Markert, 2007; Wolterbeek, 2002; Lin, 2015).

Drvenaste biljne vrste mogu se koristiti kao indikatori i akumulatori zagađujućih supstanci koje potiču iz vazduha radi detekcije, indikacije (prepoznavanja) i monitoringa istih, povezujući prostornu raspodelu zagađenja sa određenim vremenskim

periodom (Posthumus, 1983). Zagađujuće supstance u vidu čvrstih čestica, deponovane na folijarnim površinama, mogu imati direktan i indirektan uticaj na vegetaciju, prvenstveno zbog hemizma. Direktan uticaj na vegetaciju posebno je vidljiv u neposrednoj blizini izvora zagađenja, dok indirektan uticaj može izazvati dugoročne posledice, a ogleda u menjanju sastava i osobina zemljišta u kojem biljke rastu (prvenstveno u promeni pH vrednosti) povećavajući biodostupnost metala i metaloida u zemljištu (Grantz i sar., 2003).

Transfer elemenata na relaciji zemljište–biljka deo je ciklusa kruženja elemenata u prirodi, koji predstavlja veoma kompleksan proces uslovljen brojnim prirodnim i antropogenim faktorima geohemijskog, klimatskog i biološkog porekla. Imajući u vidu da biljke istovremeno usvajaju metale i metaloide iz zemljišta i ambijentalnog vazduha, biomonitoring vazduha potrebno je razmatrati komplementarno sa analizom sastava zemljišta kako bi se isključilo usvajanje iz zemljišta i obrnuto (Kabata–Pendias, 2004). Brojne pretpostavke proistekle su iz opsežnih naučnih istraživanja kako bi se objasnila visoka koncentracija metala i metaloida u folijarnim delovima biljaka (Rascio i Navari–Izzo, 2011). Upravo neki od prirodnih mehanizama restrikcije usvajanja metala i metaloida iz zemljišta mogu se iskoristiti za fitoremedijaciju zagađenog zemljišta, jer se brojne biljne vrste „štite” od visokih koncentracija metala i metaloida u zemljištu akumulacijom istih u korenu, što otvara mogućnost upotrebe ovih biljaka u svrhe fitostabilizacije (Padmavathiamma i Li, 2007) ili fitorudarstva (Chaney i sar., 2007).

Zagađenje i zaštita životne sredine vezani su uzročno–posledičnom vezom. Što je efekat zagađenja veći, potrebno je odgovoriti novim, ekološkim i po pitanju ulaganja jeftinim metodama monitoringa. Ako se problem zagađenja životne sredine posmatra sa aspekta ulaska metala i metaloida u lanac ishrane ljudi (putem biljaka i životinja), potreban je interdisciplinarni pristup ovoj problematici.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Osnovni principi biomonitoringa i fitoremedijacije

2.1.1. Upotreba biološkog materijala u naučne svrhe

Multidisciplinarnost problema indikacije zagađujućih supstanci u životnoj sredini zahteva angažovanje i znanje iz oblasti biologije, ekologije, toksikologije, epidemiologije, hemije i drugih naučnih oblasti u cilju globalnih interesa, edukacije i pronalaženja odgovarajućih rešenja. U vrlo kratkom roku biološki pristup, koji se u početku uglavnom primenjivao za utvrđivanje biodiverziteta, doveo je do razvoja mnogobrojnih unapređenih metoda i tehnika indikacije zagađujućih supstanci u različitim biološkim uzorcima (Markert, 2007; Wolterbeek, 2002).

Markert (2007) je istakao da postoji jasna razlika između definisanih kvalitativnih i kvantitativnih kriterijuma biomonitoringa i bioindikacije zagađujućih supstanci u životnoj sredini, čiji su rezultati uporedivi sa ustanovljenim instrumentalnim metodama. Bioindikator je organizam (ili deo organizma, ili deo zajednice organizama) koji sadrži informaciju o kvalitetu životne sredine, dok je biomonitor organizam (ili deo organizma, ili deo zajednice organizama) koji sadrži informaciju o kvantitativnom aspektu kvaliteta životne sredine. Biomonitor je uvek bioindikator, ne uvek i obrnuto. Takođe, instrumenti bioindikacije zagađujućih supstanci u životnoj sredini su i biomarkeri i biosenzori (Markert, 2007), koji nisu predmet istraživanja ove doktorske disertacije.

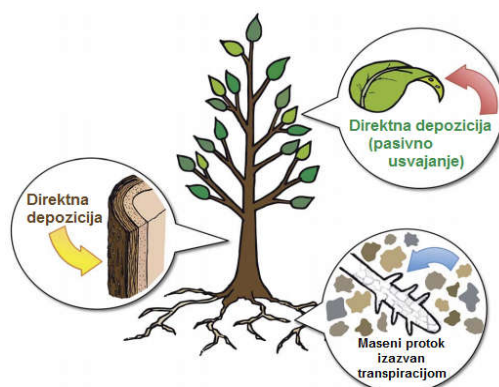
Kako bi se obezbedila kvantitativna procena neke zagađujuće supstance potrebno je utvrditi i definisati vezu između doze i odgovora, što predstavlja jedan od najvažnijih zadataka upotrebe biološkog materijala u svrhe monitoringa i indikacije zagađenja (Wolterbeek, 2002). Međutim, kako su Suchara i saradnici (2011) ukazali, ne postoji univerzalni bioindikator koji ima sposobnost da reflektuje antropogeni uticaj na životnu sredinu u odnosu 1:1.

Prema načinu upotrebe (odnosno poreklu), biljke se mogu klasifikovati u pasivne i aktivne bioindikatore. Pasivni bioindikator su biljke koje prirodno rastu na ispitivanom području, ne zahtevaju nikakvo održavanje i koriste se u slučajevima kada

je potrebno pokriti veliku površinu u cilju analize zagađenja. Sa druge strane, ove biljke trpe određene heterogenosti u vidu sastava zemljišta u kome rastu, klimatskih uslova, neravnomerne prostorne raspodele i sl. Aktivni bioindikatori predstavljaju biljke koje su donešene na ispitivano područje ili se u laboratorijskim uslovima vrši ispitivanje prilikom izlaganja ovih biljaka zagađujućim supstancama određenim koncentracijama tokom određenog vremenskog perioda (Falla i sar., 2000; Markert i sar., 2003). U pasivne bioindikatore spadaju lišajevi i drveće, primer aktivnog biomonitoringa je upotreba duvana, dok se mahovina može koristiti i kao pasivni i kao aktivni bioindikator (Falla i sar., 2000). Jedna od važnih karakteristika izabrane biljne vrste za pasivni biomonitoring jeste njena rasprostranjenost na ispitivanom području, koja treba da zadovolji dovoljan broj uzoraka (minimalno od tri do pet na određenom mestu uzorkovanja), a samim tim i statističku značajnost ispitivanja i analiza (Markert i sar., 2003). Najveći nedostatak metode pasivnog biomonitoringa jeste što se svi prirodni procesi odvijaju simultano i ne postoji način na koji se mogu razdvojiti i pratiti odvojeno (Szczepaniak i Biziuk, 2003).

Prilikom definisanja načina rada sa biološkim indikatorima ili monitorima, prema Markertu i saradnicima (2003) potrebno je razlikovati istraživanje, koje predstavlja kvalitativnu i kvantitativnu analizu sprovedenu standardnim procedurama bez ponavljanja i monitoring koji predstavlja sistematičnu upotrebu biološkog materijala u cilju određivanja kvaliteta životne sredine.

Biljke, kao što je drveće, istovremeno usvajaju materije iz vazduha, vode i supstrata u kome rastu (slika 1.), što ih čini vrlo pogodnim za ispitivanja u svrhu monitoringa životne sredine.



Slika 1. Šematski prikaz puteva usvajanja zagađujućih supstanci iz okruženja od strane drvenastih biljaka (Lin, 2015)

Zagađujuće supstance koje potiču iz vazduha, kao što su na primer aerosoli, isparljiva organska jedinjenja (VOCs)¹ i suspendovane čestice, biljke mogu pasivnim mehanizmom usvojiti preko folijarnih delova tokom respiracije i razmene gasova putem stoma². Metali rastvorni u vodi, jonske vrste, pesticidi iz zemljišnog rastvora itd. mogu biti aktivno usvojeni iz zemljišta preko korenovog sistema biljaka procesima transpiracije (Rothpfeffer i Karlton, 2007; Lin, 2015).

U cilju unapređenja postojećih metoda biomonitoringa, neophodno je razmotriti parametre kao što su: toksičnost zagađujuće supstance prema samom monitoru/indikatoru, biohemijsku degradaciju zagađujuće supstance, sposobnost akumulacije kod različitih biljnih vrsta, pristup biomonitorima iz sredina koje nisu izložene ispitivanoj zagađujućoj supstanci (kontrolni uzorci), kao i uniformnost prilikom uzimanja uzoraka za analizu (koja uključuje vreme uzorkovanja/sezonu, starost biomonitora i sl.) (Lin, 2015).

2.1.2. Uticaj atmosferskog zagađenja na vegetaciju

Pored utvrđivanja kvaliteta životne sredine, glavna uloga analize sastava i monitoringa vazduha jeste da se obezbedi pouzdana informacija o izvorima zagađenja, procena dometa emitovanog zagađenja, dalja sudbina zagađujućih supstanci u životnoj sredini, odredi ekotoksičnost zagađujućih supstanci i sl. Takođe, jedna od uloga monitoringa konvencionalnim instrumentalnim metodama jeste unapređenje postojećih regulativa, pravilnika i zakona u ovoj oblasti. Do sada su razvijene brojne metode monitoringa kvaliteta vazduha, uključujući merne stanice na Zemlji i satelitsko praćenje zagađenja, dok su poslednjih godina sve više u upotrebi mobilne merne stanice (Marć i sar., 2015). Informaciju o količini metala i metaloida iz aerosola i atmosferske depozicije moguće je utvrditi analizom atmosferske disperzije (na osnovu poznatih izvora zagađenja i meteoroloških karakteristika područja, distribucije čestica različite veličine, hrapavosti površine čestica itd.) i direktnim dugoročnim monitoringom na većem broju mernih mesta, što zahteva značajna novčana ulaganja (Wolterbeek, 2002).

¹ engl. volatile organic compounds

² otvori u površinskom sloju naličja listova putem kojih se vrši razmena gasova

Regulative i zakoni koji uređuju propise vezane za dozvoljenu koncentraciju suspendovanih čestica (PM)³ u vazduhu radne i životne sredine vođeni su pre svega njihovim štetnim uticajem po ljudsko zdravlje, zatim prema uticaju na vidljivost i na kraju prema štetnom uticaju koji ispoljavaju po različite ekosisteme. Iako su prva dva aspekta neosporno važna, najmanja pažnja posvećuje se trećem kriterijumu. Štetan uticaj PM na vegetativni omotač (počev od individualnih organizama, preko populacije, zajednice i na kraju ekosistema) može imati indirektno veliki uticaj na ljude, jer može doći do značajnih promena prirodnih procesa u biljkama. Procesi koji se odvijaju u biljkama, a vezani su za fotosintezu, transpiraciju, kruženje nutrijenata, kruženje vode, proizvodnju biomase, stabilizaciju zemljišta, raspodelu ugljenika i sl. mogu biti značajno narušeni u uslovima zagađenog supstrata (preko korenovog sistema) i/ili u uslovima povećanog aerozagađenja (preko folijarnih delova) (Grantz i sar., 2003; Rai, 2016).

Suspendovane čestice predstavljaju heterogenu mešavinu čestica koje se razlikuju po veličini, poreklu i hemijskom sastavu. Heterogenost postoji na nivou: svake pojedinačne čestice, određenog mesta uzorkovanja i različitih izvora emitovanja, zbog čega se PM ne mogu definisati prema izvoru, sastavu i strukturi već samo prema veličini frakcije (Grantz i sar., 2003). Prema Američkoj Agenciji za zaštitu životne sredine (US EPA), definisana su dva opsega čestica: fine čestice prečnika 0–2,5 µm (PM_{2,5}) i grube čestice prečnika 2,5–10 µm (PM_{2,5–10}) (U.S. EPA, NAAQS). Važeći pravilnik u Republici Srbiji (Uredba br. 63/13) usklađen je sa navedenim EPA kategorijama. Takođe, čestice prečnika > 100 µm definisane su kao ukupne taložne materije (TSP)⁴. Kategorizacija prema veličini čestice neophodna je sa aspekta štetnog uticaja koji ispoljavaju čestice najmanjeg prečnika, jer kod ljudi mogu inhalacijom dospeti u bronhije i alveole (Schelle i sar., 2008), dok kod biljaka, preko stoma, mogu ući u tkiva (Pinto i sar., 2014; Kroukamp i sar., 2016). Sastav PM često je uslovljen veličinom čestica, pa tako postoje podaci koji ukazuju da se sumpor i azot, VOCs, isparljivi metali i produkti nepotpunog sagorevanja koncentrišu u finoj frakciji, dok katjoni metala i metaloida, Fe, Si, Al, polen, pepeo koncentrišu u gruboj frakciji suspendovanih čestica (Grantz i sar., 2003).

³ engl. particulate matter

⁴ engl. total suspended particles

Nakon emitovanja u atmosferu, PM reaguju sa drugim zagađujućim supstancama i ozonom i podležu promenama pod uticajem vlažnosti vazduha i atmosferskih precipitacija menjajući sastav i veličinu. Način na koji će atmosferske čestice biti deponovane na površinu zemlje i vegetacije, zavisi od brojnih faktora. U donjim slojevima atmosfere, fine čestice se prenose vrtložnim kretanjima; u laminarnom sloju atmosfere oko pojedinačnih površina dominira Braunova difuzija, dok u neposrednoj blizini površine deponovanja i pri kontaktu čestica sa površinom proces je vođen impakcijom (Grantz i sar., 2003).

Mokra depozicija gasova i čestica odvija se putem atmosferskih precipitacija i u najvećoj meri zavisi od proseka lokalnih godišnjih padavina i topografije. Osobine površine čestica u manjoj meri utiču na mokru depoziciju. Suva depozicija je znatno sporija, efekat je kontinualan i vrlo teško je odrediti udeo suve u odnosu na ukupnu depoziciju, za razliku od mokre depozicije. Stabilnost atmosferskih uslova, hrapavost površine i prečnik čestica, samo su neki od faktora koji imaju preovlađujući uticaj na proces suve depozicije. Za čestice na submikronskom nivou, lokalni meteorološki uslovi (naročito turbulencija vazduha), gotovo potpuno utiču na depoziciju. Jedan od mogućih načina određivanja količine suve depozicije na vegetaciji je spiranjem sa folijarnih delova. Osobine površine lista (kvašljivost, hrapavost itd.) u značajnoj meri utiču na količinu i vreme zadržavanja depovanih čestica, bilo suvom ili mokrom depozicijom. Padavinama se istovremeno prethodno deponovane materije suvom depozicijom spiraju i/ili rastvaraju na površini lišća, premeštaju na niže grane u krošnji da bi na kraju dospele do zemljišta. U cilju prikupljanja pouzdanih podataka o količini mokre depozicije upotreba veštačkih materijala nije preporučljiva jer ne mogu u potpunosti oponašati osobine prirodnih površina (Grantz i sar., 2003).

Upadhyay i Kobayashiu (2007) su ukazali da biljke imaju veliku ulogu u migraciji zagađujućih supstanci u atmosferi (uključujući CO₂, metale i metaloide), naročito u urbanim i industrijskim oblastima, gde je moguće poboljšati kvalitet vazduha upotrebom biljaka. Uklanjanje zagađujućih supstanci iz atmosfere, od strane biljaka, vrši se procesima respiracije i fotosinteze, usvajanjem CO₂ (i simulatnim usvajanjem SO₂, NO_x, komponenata smoga i gasova koji izazivaju efekat „staklene bašte”) putem stoma. Prema nekim podacima, drveće može smanjiti godišnju emisiju CO₂ za 2–3%. Takođe, koncentracija aerosedimenata i aerosola u vazduhu se smanjuje zadržavanjem

na folijarnim delovima. [Kocić i saradnici \(2014\)](#) su potvrdili da se drvenaste biljne vrste mogu koristiti kao prirodna barijera zagađenju poreklom iz urbanog okruženja.

Podobnost biljaka kao indikatora aerozagađenja zavisi od njihove osetljivosti prema aerozagađenju ([Rai, 2016](#)). [Cañas i saradnici \(1997\)](#) su ukazali na postojanje dva tipa biljaka. Osetljive biljne vrste reflektuju zagađenje u vidu vidljivog oštećenja, i njihovo prisustvo može biti korisno u slučajevima indikacije akutnog zagađenja životne sredine, dok tolerantne (relativno rezistentne biljne vrste) apsorbuju i akumuliraju zagađujuće supstance i njihovo postojanje je značajno sa aspekta primene u biomonitoringu. Takođe, tolerantne biljne vrste mogu se koristiti za formiranje „zelenog pojasa” u cilju smanjenja zagađenja ([Cañas i sar., 1997](#)). Naime, [Hijano i saradnici \(2005\)](#) su utvrdili da su zimzelene biljne vrste osetljivije od drvenastih, a žbunaste osetljivije od drvenastih vrsta u uslovima povećanog zagađenja sumpor–dioksidom. Upravo u uslovima povećanog aerozagađenja, metaboličke, fiziološke, biohemijske i genotoksične reakcije biljaka na prisustvo suspendovanih čestica u vazduhu mogu dovesti do potencijalno adaptivnih promena kod biljaka, a same promene ukazuju na razliku tolerantnih od osetljivih biljnih vrsta ([Rai, 2016](#)).

2.1.3. Usvajanje metala i metaloida iz zemljišta

Usvajanje metala i metaloida iz supstrata u kojima biljke rastu i njihova translokacija kroz biljku sprovodi se u nekoliko faza koje su šematski prikazane na slici 2. Na početku procesa usvajanja, metali bivaju mobilisani lučenjem helatora i/ili zakišeljavanjem rizosfere⁵. Kada postanu biodostupni, u vidu hidratiranih jona ili helatnih kompleksa, usvajanje metala je posredovano putem različitih sistema koji se nalaze u plazma membrani⁶. Unutar ćelije, metali se nalaze u obliku helatnih kompleksa dok se višak metala sekvstrira⁷ transportom u vakuole⁸. Iz korena, metali se transportuju do nadzemnih delova putem ksilema⁹ (pretpostavlja se da veća količina metala dolazi do ksilema preko simplasta korena¹⁰, dok je apoplasični prolazak¹¹ metala

⁵ sloj zemljišta u neposrednoj blizini korena

⁶ ćelijska membrana

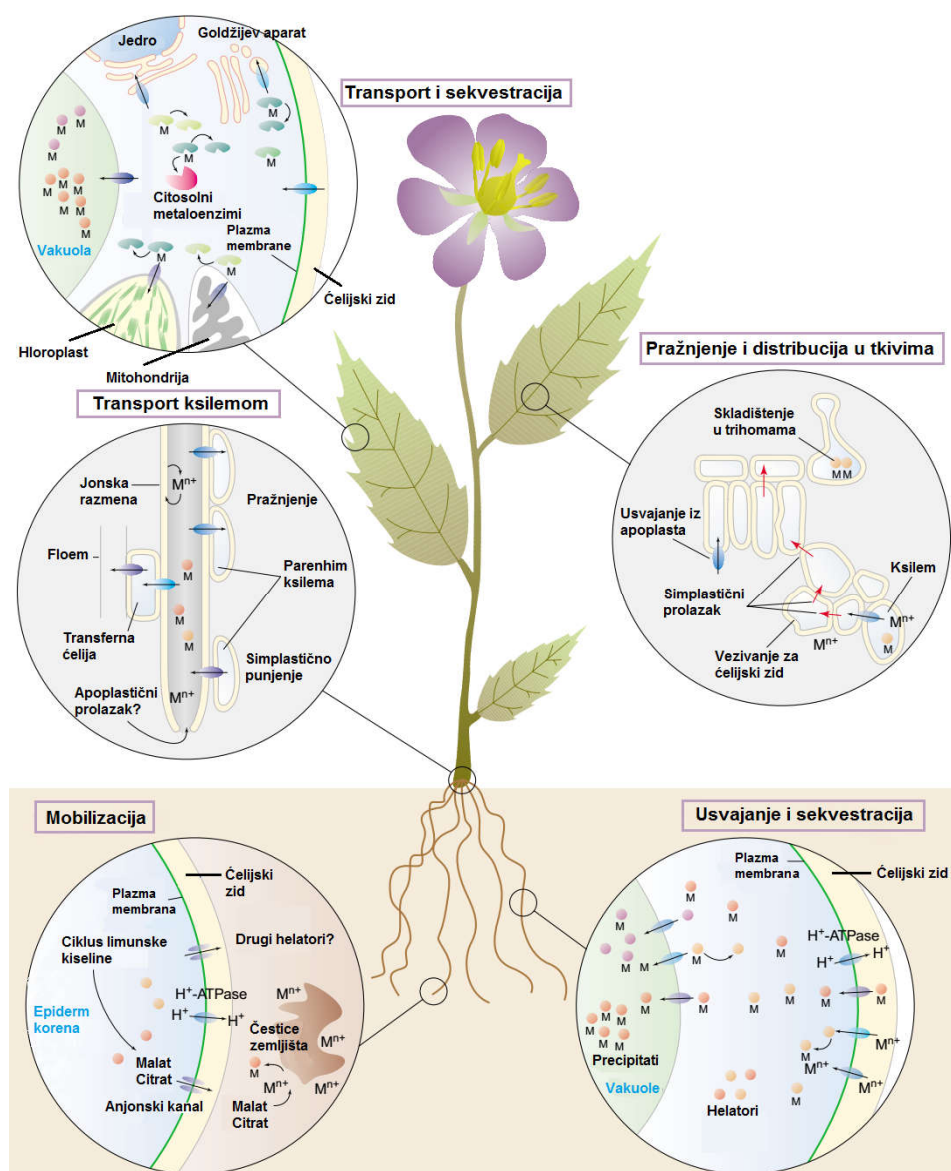
⁷ akumulacija neke supstance

⁸ prostori u ćelijama ispunjeni vodom sa rastvorenim mineralnim i organskim supstancama

⁹ jedno od dva transportna tkiva kod vaskularnih biljaka, drugo je floem

¹⁰ funkcionalna celina u kojoj su povezane unutrašnjosti ćelija i ćelijske membrane većeg broja ćelija

moгуć na vrhovima korena), gde se metali se nalaze u formi hidratiranih jona ili kao helatni kompleksi. Nakon transporta do apoplasta lista, metali bivaju „uhvaćeni” u ćelijama različitog tipa, pri čemu se prolazak iz ćelije u ćeliju vrši kroz plasmodezme¹², dok se skladištenje metala vrši prvenstveno u trihomama¹³. Distribucija esencijalnih prelaznih metala u ćelijama lišća posredovana je transporterima koji se nalaze u endomembranama¹⁴ (Clemens i sar., 2002).



Slika 2. Šematski prikaz molekularnog mehanizma usvajanja metala i metaloida iz zemljišta i njihove translokacije kroz biljku (Clemens i sar., 2002)

¹¹ transport kroz ćelijske zidove povezane u neprekidnoj celini

¹² produžeci citoplazme koji predstavljaju kanale i povezuju susedne ćelije

¹³ dlake na nadzemnom delu biljke

¹⁴ membrane koje se nalaze u citoplazmi (unutrašnjosti) ćelije

Yang i saradnici (2005) su potvrdili prisustvo metala u vakuolama (Zn, Cd), mezofilu¹⁵ (Zn, Cd), epidermu¹⁶ (Zn, Ni), trihomama (Zn, Cd, Ni) i na ćelijskom zidu¹⁷ (Ni, Cu, Zn, Pb) određenih biljaka, što potvrđuje molekularne mehanizme usvajanja i translokacije kroz biljku date slikom 2. Brunner i saradnici (2008) detektovali su u korenu smreke (*Picea abies*) prečnika ≤ 2 mm veću količinu Cu i Zn u ćelijskom zidu epidermalnih ćelija, u poređenju sa ćelijama korteksa¹⁸. Pretpostavlja se da se skaldištenje metala u lišću vrši na mestima na kojima može doći do najmanjeg oštećenja ćelijskih procesa, a to su epidermis i trihome na nivou tkiva, odnosno vakuole i hloroplasti na ćelijskom nivou (Pinto i sar., 2014), ili u mrtvim tkivima (Rothpfeffer i Karlton, 2007).

Usvajanje elemenata od strane biljaka regulisano je nizom faktora koji zavise od same biljke i uslova životne sredine i zemljišta koji se međusobno preklapaju. Neki od najvažnijih faktora koji utiču na usvajanje elemenata (Kabata-Pendias, 2004; Đogo i Ražić, 2006; Pinto i sar., 2014) jesu:

- ✓ genetička specifičnost (ispoljava se u nejednakoj osetljivosti prema nedostatku ili višku nekog elementa, različitom sadržaju, raspodeli i sposobnosti za akumuliranje pojedinih elemenata);
- ✓ osobine korenovog sistema (sposobnost biljke da usvoji nutrijente iz zemljišta zavisi od morfologije korena, a to podrazumeva veličinu, broj i dužinu korenovih dlačica, koje aktivnu površinu korena mogu povećati i do 10 puta);
- ✓ osobine lista (lišće može obavljati neke od funkcija korena, usvajati vodu, minerale i organsku materiju, dok su kod vodenih biljaka listovi glavno mesto usvajanja mineralnih materija);
- ✓ ontogenetski razvoj (intenzitet usvajanja jona nije isti u svim fazama razvoja biljke, ali u većini slučajeva biljke najintenzivnije usvajaju mineralne materije na početku rasta);
- ✓ sastav zemljišta (zemljište predstavlja heterogeni sistem sačinjen iz tri faze – čvrste, tečne i gasovite; u tečnoj fazi se odvija transport nutrijenata i biljke jedino odatle mogu uzeti hranljive, ali i štetne materije; zemljišni vazduh je

¹⁵ tkivo koje ispunjava prostor između dva epidermska sloja

¹⁶ primarno pokorično tkivo, jednoslojno tkivo koje pokriva list sa obe strane

¹⁷ okružuje ćelijsku membranu i daje čvrstinu ćeliji

¹⁸ sloj ćelija ispod epidermisa

rastvoren u tečnoj fazi kao proizvod razmene gasova između živih organizama u zemljištu i atmosferskog vazduha);

- ✓ koncentracija elemenata u zemljištu (joni prolaze kroz procese mobilizacije kada postaju dostupni biljkama i imobilizacije kada se nalaze u oblicima koji su nepristupačni biljkama; biljke mogu usvajati znatno veću količinu jona nego što im je potrebno za optimalno odvijanje procesa);
- ✓ uzajamno dejstvo prisutnih jona (može se uočiti prilikom njihovog usvajanja korenovim sistemom i u metabolizmu biljaka; ispoljava se na dva načina, kao antagonizam i sinergizam);
- ✓ sadržaj kiseonika u zemljištu (prisustvo kiseonika u zemljištu je važno za mnoge metaboličke procese uključujući i aktivno usvajanje jona; oksidacijom se C, H, N, S, Fe, i Mn prevode u forme odgovarajućih oksida ili anjonskih vrsta);
- ✓ kiselost zemljišta (ima veliki uticaj na mobilnost jona i na njihovo usvajanje od strane biljaka; postoji aktivna kiselost, koja predstavlja koncentraciju H^+ -jona u zemljišnom rastvoru, i potencijalna kiselost koja podrazumeva i H^+ -jone adsorbovane na koloidnim česticama zemljišta; pri $pH < 3$ membrane ćelija bivaju oštećene i postaju propustljivije što dovodi do gubitka nutrijenata);
- ✓ redoks potencijal (utiče na oblik jonske vrste koji će biti zastupljen i biodostupan);
- ✓ sadržaj organske materije (organska materija ima veliki kapacitet skladištenja metala i metaloida, utiče na rast biljaka i služi kao nezamenljiv izvor nutrijenata i energije);
- ✓ temperatura (pri višoj temperaturi sinteza jedinjenja je brža, pa se brže oslobađaju mesta za koja se mogu vezivati novi joni; posrednim putem utiče na usvajanje jona, jer se sa porastom temperature ubrzavaju procesi fotosinteze i ćelijskog disanja u kojima se obrazuju energetske bogata jedinjenja);
- ✓ svetlost (svojim intenzitetom, kvalitetom i trajanjem utiče, ne samo na usvajanje jona, nego i na njihovo uključivanje u metabolizam biljaka kroz procese fotosinteze i transpiracije).

Prema [Kabata–Pendias \(2004\)](#), potencijalni rizik od metala i metaloida po životnu sredinu i zdravlje ljudi direktna je funkcija mobilnosti i biodostupnosti istih. Dostupnost metala biljkama iz zemljišta zavisi i od njihove asocijacije, pa tako:

rastvoreni katjoni su lako dostupni; metali vezani za organsku materiju imaju visoku ili srednju dostupnost (u zavisnosti od stepena raspadanja ili oksidacije organske materije); metali koji su vezani za Fe–Mn okside imaju srednju dostupnost; metali vezani za sulfidne minerale imaju promenljivu dostupnost u zavisnosti od uslova sredine (dostupnost se povećava u sredinama bogatim kiseonikom); dok metali vezani za kristalnu fazu imaju slabu dostupnost (Sheoran i sar., 2016).

Kao što je već navedeno, redoks potencijal i pH vrednost zemljišnog rastvora imaju preovlađujući uticaj na biodostupnost metala i metaloida i formu u kojoj će biti prisutni u zemljištu. U tabeli 1. prikazana je biodostupnost nekih metala u zavisnosti od uslova sredine (Kabata–Pendias, 2004). Uopšteno, visoka pH vrednost zemljišta utiče na smanjenu biodostupnost i mobilnost metala i metaloida (Rosselli i sar., 2003).

Tabela 1. Biodostupnost nekih metala u zavisnosti od uslova koji vladaju u zemljištu (Kabata–Pendias, 2004)

| Uslovi u zemljištu | | Biodostupnost | |
|---|-----|--------------------|--------------------|
| Redoks potencijal | pH | Velika | Srednja |
| Oksidirajući uslovi | < 3 | Cd, Zn, Co, Cu, Ni | Mn |
| Oksidirajući uslovi | > 5 | Cd, Zn | Mo |
| Oksidirajući uslovi (zemljište bogato Fe) | > 5 | – | Cd, Zn |
| Redukujući uslovi | > 5 | Mo | Cd, Zn, Cu, Mn, Pb |
| Redukujući uslovi (sa H ₂ S) | > 5 | – | Mn |

„–” ne postoji podatak u datoj literaturi.

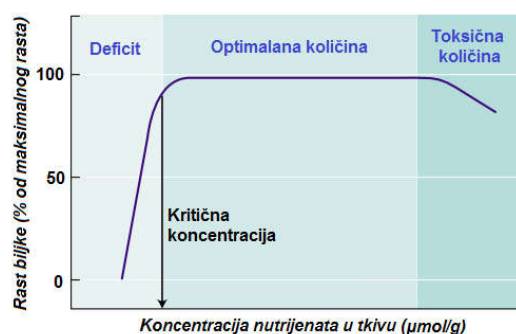
Osim što se proces usvajanja materija iz zemljišta vrši korenovim sistemom, koren može značajno i da izmeni hemijske, biološke pa i fizičke osobine rizosfere. Koren u spoljašnju sredinu izlučuje organske kiseline, jone H⁺, HCO₃⁻ i OH⁻, šećere, amino kiseline itd. Na ovaj način može doći do promene pH vrednosti rizosfere i do stvaranja kompleksnih jedinjenja sa neorganskim jonima koji značajno utiču na remobilizaciju jona u zemljištu (Kabata–Pendias, 2004; Đogo i Ražić, 2006). Izlučevine, koje mogu da potiču i od mikroorganizama vezanih za koren, u zavisnosti od ostalih uslova sredine, mogu povećati ili smanjiti biodostupnost metala i metaloida u zemljištu (Pinto i sar., 2014). Površinski slojevi zemljišta predstavljaju biološki najaktivniji deo zbog čega je ovaj sloj zemljišta najosetljiviji na zagađenje metalima (van Nevel i sar., 2011).

2.1.4. Elementi prisutni u biljkama: podela, značaj i opsezi

Mineralne materije, posredno ili neposredno, učestvuju u svim životnim procesima biljaka, ulaze u sastav brojnih organskih jedinjenja, direktno utiču na osmotski potencijal ćelija, učestvuju u katalizi biohemijskih procesa, imunitetu i zaštiti biljaka od virusa itd. U biljnim tkivima utvrđeno je prisustvo oko 70 elemenata različite zastupljenosti koja zavisi od niza unutrašnjih i spoljašnjih faktora. Na osnovu kriterijuma zastupljenosti u biljkama, elementi se često grupišu u makroelemente (N, K, Ca, Mg, P i S), čiji je sadržaj u suvoj materiji u opsegu 2–60 mg/g ne računajući C (45%), H (6%) i O (45%), i mikroelemente (Cl, B, Fe, Mn, Cu, Ni i Mo) sa sadržajem od 1 µg/g do 1 mg/g u suvoj materiji biljaka. Podela na makroelemente i mikroelemente ne označava njihovu ulogu u metabolizmu. Tako na primer, iako su potrebni biljkama u malim količinama, Cu, Mn i Zn imaju nezamenljivu ulogu kao činoci enzima i koenzima, neophodni su za rast biljaka i procese transpiracije i fotosinteze. Iz navedenih razloga, najčešće se primenjuje podela elemenata u biljkama prema značaju na neophodne (esencijalne), korisne i nevažne (neesencijalne). U esencijalne elemente spada 17 elemenata bez kojih biljka ne može zaokružiti životni ciklus jer im je uloga specifična i ne mogu biti zamenjeni drugim elementima (C, H, O, N, P, K, Ca, Mg, S, F, B, Mn, Cu, Zn, Cl, Mo i Ni). Korisni elementi su elementi bez kojih biljke mogu zaokružiti životni ciklus, ali deluju stimulatивно na rast i razvoj (npr. Na, Si, Co, Se i Al), dok u neesencijalne elemente spadaju svi ostali elementi koji se nalaze u biljkama i koji u malim koncentracijama ne utiču na metabolizam, ali u većoj koncentraciji mogu imati fitotoksičan efekat (npr. Pb, Cd i Hg). Međutim, ni podela prema značaju nema opštu važnost za biljke jer usled specifičnog metabolizma različitih biljnih vrsta i značaj pojedinih elemenata je drugačiji, odnosno elementi koji su za jednu biljku esencijalni za drugu su samo korisni i obrnuto (Đogo i Ražić, 2006; Hopkins i Huner, 2009).

Termin „teški metali” vezan je za prelazne metale sa relativnom atomskom masom preko 20 i gustinom preko 5 g/cm³, dok se u biološkim naukama termin odnosi na metale i metaloide koji imaju toksično dejstvo po biljke, životinje i ljude, čak i u niskim koncentracijama. Neki od teških metala su esencijalni za biljke jer su potrebni za normalan rast i metabolizam biljka, dok većina nije esencijalna jer nemaju fiziološku funkciju u biljkama. Međutim, koncentracija esencijalnih elemenata može pri

određenim uslovima da dostigne značajno viši nivo u biljkama od normalnog (Taiz i Zeiger, 2002; Nešković i sar., 2003; DalCorso i sar., 2013). Na slici 3., šematski je prikazano kako koncentracija nutrijenata u biljnom tkivu utiče na rast i razvoj biljke, definisano kroz tri opsega: deficitarnog, optimalnog i toksičnog. Kritičnom koncentracijom nutrijenata označena je granica na prelasku iz optimalnog u deficitarni opseg, definisana kao minimalni sadržaj nutrijenata u tkivu pri kome biljka ostvaruje maksimalan prinos. Ispod kritične koncentracije nutrijenata rast i razvoj biljke se smanjuju, što je primetno i u okviru toksičnog opsega sadržaja nutrijenata. Ako se akumulacija metala i metaloida vrši u folijarnim delovima biljaka, ovi delovi mogu postati toksični, odnosno, u slučaju da se upotrebljavaju za ishranu može doći do ulaska metala i metaloida u lanac ishrane ljudi i životinja (Taiz i Zeiger, 2002; Rascio i Navari-Izzo, 2011). Međutim, postoje i pozitivni aspekti akumulacije metala u lišću usled smanjenja populacije insekata koji se hrane istim (Chaney i sar., 2007).



Slika 3. Veza između stepena rasta biljke (prinos izražen preko mase ili dužine izdanaka biljke) i sadržaja nutrijenata u tkivu biljaka (Taiz i Zeiger, 2002)

Kao i kod ljudi, i biljke mogu reagovati na akutni i hronični stres (Posthumus, 1983), koji nastaje u slučaju različitog vremena izlaganja zagađujućim supstancama (kratko ili dugo vreme) i različitih koncentracija zagađujućih supstanci (visoke ili niske koncentracije).

U tabeli 2. dat je literaturni pregled koncentracija 12 metala i metaloida u biljkama datim u okviru deficitarnog, normalnog i toksičnog opsega. Treba naglasiti da se definisani opsezi u velikom broju slučajeva ne odnose isključivo na više biljke, već i na zeljasto i krmno bilje, zbog čega treba sa oprežnošću vršiti poređenja sa datim vrednostima.

Tabela 2. Literaturni pregled tri opsega koncentracija metala i metaloida u folijarnim delovima biljaka

| Metal(oid) | Koncentracija ($\mu\text{g/g sm}^*$) | | | Referenca |
|------------|--|------------|-----------------------|---------------------------|
| | Deficitarne | Normalne | Toksične ^a | |
| Al | – | 0,1–500,0 | – | Taiz i Zeiger (2002) |
| | – | 80,0 | – | Dunn (2007) |
| As | – | – | > 20,0 | Vamerali i sar. (2010) |
| | – | 1,0–1,7 | 5,0–20,0 | Kabata–Pendias (2011) |
| | – | 0,1 | – | Van der Ent i sar. (2013) |
| Cd | – | 0,05–2,0 | 5,0–700,0 | Pugh i sar. (2002) |
| | – | – | 5,0–10,0 | Vamerali i sar. (2010) |
| | – | – | 5,0 | Cicek i Koparal (2004) |
| | – | 0,05–0,2 | 5,0–30,0 | Kabata–Pendias (2011) |
| | – | 0,05 | – | Van der Ent i sar. (2013) |
| Co | – | – | 60,0–170,0 | Vamerali i sar. (2010) |
| | – | 0,02–1,0 | 15,0–50,0 | Kabata–Pendias (2011) |
| | – | 0,2 | – | Van der Ent i sar. (2013) |
| Cr | – | – | 1,0–2,0 | Vamerali i sar. (2010) |
| | – | – | 5,0–10,0 | Cicek i Koparal (2004) |
| | – | 0,1–0,5 | 5,0–30,0 | Kabata–Pendias (2011) |
| | – | 1,5 | – | Van der Ent i sar. (2013) |
| Cu | – | 6,0 | – | Taiz i Zeiger (2002) |
| | < 1,0–5,0 | 3,0–30,0 | 20,0–100,0 | Pugh i sar. (2002) |
| | – | 6,0–12,0 | – | Karolewski i sar. (2005) |
| | – | – | 5,0–20,0 | Vamerali i sar. (2010) |
| | – | – | 100,0 | Cicek i Koparal (2004) |
| | 2,0–5,0 | 5,0–30,0 | 20,0–100,0 | Kabata–Pendias (2011) |
| | – | 10,0 | – | Van der Ent i sar. (2013) |
| Fe | – | 100,0 | – | Taiz i Zeiger (2002) |
| | < 30,0–50,0 | 30,0–300,0 | 400,0–1.000,0 | Pugh i sar. (2002) |
| | – | – | 50,0–200,0 | Cicek i Koparal (2004) |
| | – | 150,0 | – | Dunn (2007) |
| Mn | – | 50,0 | – | Taiz i Zeiger (2002) |
| | – | 35,0–150,0 | – | Karolewski i sar. (2005) |
| | – | – | 170,0–2.000,0 | Vamerali i sar. (2010) |
| | 10,0–30,0 | 30,0–300,0 | 400,0–1.000,0 | Kabata–Pendias (2011) |
| | – | 200,0 | – | Van der Ent i sar. (2013) |
| Mo | – | 0,1 | – | Taiz i Zeiger (2002) |
| | 0,1–0,3 | 0,2–5,0 | 10,0–50,0 | Kabata–Pendias (2011) |
| Ni | – | 0,1 | – | Taiz i Zeiger (2002) |
| | – | – | 20,0–30,0 | Vamerali i sar. (2010) |
| | – | – | 25,0–40,0 | Cicek i Koparal (2004) |
| | – | 0,1–5,0 | 10,0–100,0 | Kabata–Pendias (2011) |
| | – | 1,5 | – | Van der Ent i sar. (2013) |

Nastavak tabele 2.

| | | | | |
|-----------|-----------|------------|---------------------------|---------------------------|
| Pb | – | 0,5–10,0 | 30,0–300,0 | Pugh i sar. (2002) |
| | – | – | 10,0–20,0 | Vamerali i sar. (2010) |
| | – | – | 30,0 | Cicek i Koparal (2004) |
| | – | 5,0–10,0 | 30,0–300,0 | Kabata–Pendias (2011) |
| | – | 1,0 | – | Van der Ent i sar. (2013) |
| Zn | < 10,0 | 10,0–150,0 | > 100,0 | Pugh i sar. (2002) |
| | – | 20,0 | – | Taiz i Zeiger (2002) |
| | – | 15,0–50,0 | – | Karolewski i sar. (2005) |
| | – | – | 150,0–200,0 | Vamerali i sar. (2010) |
| | – | – | 80,0–200,0 | Cicek i Koparal (2004) |
| | 10,0–20,0 | 27,0–150,0 | 100,0–400,0 | Kabata–Pendias (2011) |
| – | 50,0 | – | Van der Ent i sar. (2013) | |

* – sm suve mase potpuno razvijenih listova;

„–“ ne postoji podatak u datoj literaturi ili ne postoji definisana vrednost jer je element neesencijalan;

^a prema Cicek i Koparal (2004) su kritične koncentracije.

Tabelom 3. data je uloga 12 metala i metaloida u biljkama i oštećenja koja nastaju u slučaju deficita istih. Makroskopski i mikroskopski simptomi koje izaziva višak metala i metaloida su kompleksniji od simptoma koji nastaju njihovim nedostatkom i uključuju ne samo poremećaj mineralne ishrane biljaka, već i odvijanje specifičnih reakcija. Hloroza je najčešći vid oštećenja koje nastaje viškom Cd, Co, Cu, Pb, Ni, Zn, i drugih metala i metaloida, dok nedostatak Al i Mn može nastati kao posledica viška prethodno navedenih elemenata, ali i N, P, K, Ca i Mg. Slabije mobilni elementi mogu direktno da oštete koren biljke a indirektno lišće, dok mobilniji elementi oštećuju direktno lišće stvarajući specifične vidljive simptome (Günthardt–Goerg i Vollenweider, 2007).

Tabela 3. Funkcija metala i metaloida u biljkama i oštećenja koja nastaju usled njihovog deficita (Taiz i Zeiger, 2002; Nešković i sar., 2003; DalCorso i sar., 2013)

| Metal(oid) | Funkcija metal(oid)a | Oštećenja izazvana deficitom metal(oid)a |
|-----------------|---|--|
| Al ^a | U malim količinama ako je prisutan u rastvoru nutrijenata može da stimuliše rast. | Intervenzna hloroza i pojava sitnih mrlja nekroze i na mladim i na starim listovima u zavisnosti od biljne vrste. |
| As ^a | – | – |
| Cd ^a | – | – |
| Co ^b | Komponenta nekoliko enzima u azotofiksirajućim mikroorganizmima. | – |
| Cr ^a | – | – |
| Cu | Učestvuje u redoks reakcijama kao deo enzima; sastavni deo mitohondrija i hloroplasta. | Pojava tamno zelenih listova sa nekrotičnim mrljama; hloroza; izlučivanje smole kod limuna, šljive, kruške i jabuke; kod mladih biljaka izumire stablo; mladi listovi imaju naboranu površinu. |
| Fe | Transport elektrona u hloroplastu i mitohondrijama, fiksacija azota, biosinteza hormona, aktivator enzima. | Hloroza na mladim listovima izazvana zaustavljanjem sinteze hlorofila. |
| Mn | Mn ²⁺ aktivira nekoliko enzima u ćeliji; učestvuje u fotosintezi prilikom proizvodnje kiseonika iz vode. | Pojava hlorotičnih i nekrotičnih pega u mezofilu i mladim i u starijim listovima u zavisnosti od biljke. |
| Mo | Deo enzima kao što su nitratne reduktaze, sulfite oksidaze; učestvuje u asimilaciji nitrata i fiksaciji azota. | Uopštena hloroza između žila; nekroza na starijim listovima; može doći do uvijanja listova; izostanak cvetanja. |
| Ni ^a | Kofaktor enzima ureaze kod viših biljaka; učestvuje u metabolizmu azota. | Nekroza na vrhu lista. |
| Pb ^a | – | – |
| Zn | Kofaktor enzima koji učestvuju u transportu elektrona i antioksidativnom metabolizmu, deo mnogih transkripcionih faktora; biosinteza hlorofila. | Intervenzna hloroza na starijim listovima sa mogućnošću nastajanja nekroze; smanjeni rast; listovi su manji i uvijeni sa pojavom hloroze i nekroze. |

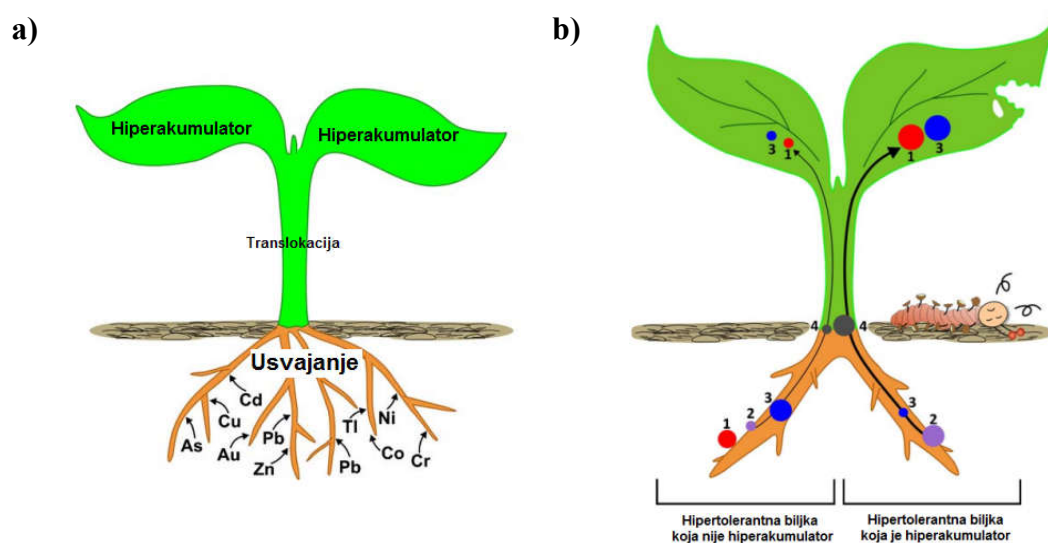
„–” ne postoji podatak u datoj literaturi;

^a prema nekim autorima Ni ne spada u esencijalne elemente;

^b esencijalni element za manji broj biljaka.

2.1.5. Kriterijumi akumulacije metala i metaloida u biljkama

Biljke koriste različite odbrambene mehanizme kojima se kontroliše usvajanje, akumulacija, translokacija metala i metaloida i detoksifikacija istih (slika 4.). Jedna od najčešćih strategija koju biljke primenjuju jeste sprečavanje usvajanja metala i metaloida korenovim sistemom putem vezivanja u apoplastu za izlučene organske kiseline ili za anjone u ćelijskom zidu. To ukazuje da većina metala koji se apsorbiraju ostaju vezani u korenu, nakon čega biljka vrši njihovu detoksifikaciju na dva načina: (a) kompleksiranjem sa amino ili organskim kiselinama, ili peptidima koji vezuju metale, i/ili (b) se vrši njihova sekvestracija u vakuole. Navedenim procesima značajno se smanjuje translokacija metala u nadzemne delove biljaka i štiti lišće od oštećenja, a pre svega štite metabolički aktivne ćelije koje učestvuju u procesu fotosinteze. Većina biljnih vrsta koje su tolerantne prema metalima u koncentracijama koje su toksične za druge vrste ponašaju se kao ekskluderi (biće objašnjeno u narednom delu), oslanjajući se na strategije restriktivnog usvajanja (Rascio i Navari-Izzo, 2011; Pinto i sar., 2014).

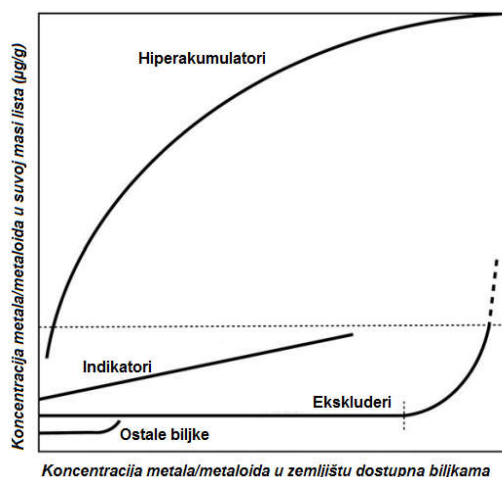


Slika 4. Šematski prikaz mehanizma usvajanja metala i metaloida iz zemljišta i translokacije **a)** biljka hiperakumulator; **b)** razlika između hipertolerantnih biljaka (brojevi na slici označavaju procese: 1–vezivanje metala i metaloida za ćelijski zid i/ili izlučevine, 2–usvajanje preko korena, 3–helacija u citosolu¹⁹ i/ili sekvestracija u vakuole, 4–translokacija iz korena u izdanke; Tačkama je označen organ u kome se odvija proces 1–4; Veličina tačke označava intenzitet procesa 1–4) (Rascio i Navari-Izzo, 2011)

¹⁹ deo citoplazme

Naime, postoje i biljne vrste koje su takođe tolerantne prema toksičnim koncentracijama metala i metaloida, a koje se oslanjaju na suprotnim mehanizmima usvajanja, odnosno brzom i efektivnoj distribuciji kroz biljku (Rascio i Navari-Izzo, 2011).

Biljke se međusobno značajno razlikuju u količini i načinu usvajanja metala i metaloida, ali se najčešće kategorišu u tri grupe: ekskludere, indikatore i (hiper)akumulatore. Na slici 5. prikazan je dijagram kojim je objašnjen osnovni koncept usvajanja biodostupnih metala i metaloida iz zemljišta od strane navedenih tipova biljaka u odnosu na ostale biljke koje ne ispoljavaju nijedno od navedenih svojstava i mogu da tolerišu samo niske koncentracije metala i metaloida u supstratu u kom rastu (Baker, 1981; van der Ent i sar., 2013).



Slika 5. Usvajanje metala i metaloida od strane biljaka u odnosu na koncentraciju u zemljištu reflektovanu preko koncentracije u lišću (*horizontalna tačkasta linija – koncentracija metala i metaloida koja ukazuje na graničnu vrednost koja se koristi za definisanje sposobnosti hiperakumulacije*) (van der Ent i sar., 2013)

Biljke ekskluderi mogu da rastu na zemljištu u kome su biodostupni metali i metaloidi prisutni u širokom opsegu (fito)toksičnih koncentracija, pri čemu se koncentracija u nadzemnim delovima održava relativno konstantnom sve dok fiziološki mehanizmi biljke mogu kontrolisati neregularno usvajanje. Biljke indikatori usvajaju širi opseg biodostupnih koncentracija metala i metaloida iz zemljišta u odnosu na „normalne” biljke, pri čemu interna koncentracija u lišću reflektuje eksternu koncentraciju u zemljištu sve dok biljka može da podnese visoke koncentracije u zemljištu. Biljke (hiper)akumulatori mogu podneti mnogo veće koncentracije

biodostupnih metala i metaloida u zemljištu u odnosu na sve navedene tipove biljaka, pri čemu se akumulacija vrši isključivo u nadzemnim delovima (Baker, 1981; van der Ent i sar., 2013).

Termin „hiperakumulator” pojavljuje se po prvi put sedamdesetih godina prošlog veka prilikom otkrića izvanredne sposobnosti *Sebertia acuminata*²⁰ da akumulira velike količine Ni. Usledile su preciznije definicije termina, kako bi se usvojila formulacija koja danas ukazuje na akumulaciju metala i metaloida u nadzemnim delovima, odnosno lišću (ne u specifičnim tkivima ili organelama) i aktivnu akumulaciju iz zemljišta preko korena (ne pasivnu preko lišća usvajanjem iz deponovanih čestica) (Reeves, 2006; van der Ent i sar., 2013). Hiperakumulatori su prirodno rasprostranjene biljke koje aktivno usvajaju jedan ili više metala i metaloida iz zemljišta u značajnim količinama, vrše translokaciju u nadzemne organe pri čemu dolazi do akumulacije u folijarnim delovima bez pojave simptoma fitotoksičnosti. Akumulirane koncentracije treba da budu najmanje 2–3 reda veličine veće u odnosu na biljke koje nisu hiperakumulatori i makar za jedan red veličine veće od biljaka koje rastu na zemljištu zagađenom metalima. Preko 450 vrsta skrivenosemenica²¹ su do sada definisane kao hiperakumulatori metala i metaloida i njihova identifikacija se nastavlja. Budući da to čini svega 0,2% od ukupnog broja biljnih vrsta, hiperakumulacija predstavlja retku sposobnost biljaka. Biljke hiperakumulatori spadaju u podgrupu metalofita²². Granične vrednosti koje se koriste za definisanje hiperakumulacionih sposobnosti biljaka date su za metale i metaloide pojedinačno usled specifične toksičnosti koju mogu da izazovu (Reeves, 2006; Rascio i Navari-Izzo, 2011; Pollard i sar., 2014). U literaturi, postoje različite vrednosti kojima se uspešno definišu kriterijumi hiperakumulacije. Najčešće se govori o sledećim koncentracijama metala i metaloida u suvoj masi lišća (Pollard i sar., 2014; Sheoran i sar., 2016):

- ✓ 100 µg/g za Cd;
- ✓ 300 µg/g za Co, Cr i Cu;
- ✓ 1.000 µg/g za As, Ni i Pb;
- ✓ 3.000 µg/g za Zn;
- ✓ 10.000 µg/g za Mn.

²⁰ danas *Pycnantha acuminata*

²¹ najbolje prilagođene kopnene biljne vrste

²² biljke koje rastu na zemljištu bogatom metalima

[Metali i saradnici \(2012\)](#) su ukazali da je količina od 1.000 µg Al/g suve mase lišća dovoljna da potvrdi hiperakumulaciju aluminijuma. Međutim, ta vrednost se razlikuje kod biljaka koje rastu u tropskim uslovima (granica koja određuje hiperakumulaciju u opsegu od 2.300 do 3.900 µg/g) u odnosu na biljke iz umerenih klimatskih uslova (1.100 µg/g), što je utvrđeno na osnovu analize koncentracija Al u 986 biljnih vrsta, uključujući paprat, mahovinu, lišajevе i golosemenice. [Van der Ent i saradnici \(2013\)](#) su naglasili da je teško porediti akumulaciju metala u tragovima sa akumulacijom elemenata koji su sastavni deo zemljišta.

Prema [Chaney i saradnicima \(2007\)](#), hiperakumulatori su biljke koje akumuliraju 100 puta veće koncentracije u izdancima od normalnih biljaka, dok su [Cui i saradnici \(2007\)](#) dali preciznije kriterijume koji ukazuju na akumulaciju metala i metaloida u suvoj masi izdanaka:

- ✓ ako je koncentracija Pb i Cu > 1.000 µg/g; Zn > 10.000 µg/g; Cd > 100 µg/g;
- ✓ ako je koncentracija 10–500 puta veća nego kod normalnih biljaka (> 5 µg Pb/g, > 100 µg Zn/g, > 10 µg Cu/g);
- ✓ ako je koncentracija u izdancima bez izuzetaka veća od koncentracije u korenu;
- ✓ ako je faktor obogaćenja²³ > 1.

[McGrath i Zhao \(2003\)](#) upotpunjuju navedene kriterijume hiperakumulacije u izdancima biljaka sledećim vrednostima:

- ✓ 1.000 µg/g za Co, Ni i As;
- ✓ 10.000 µg/g za Mn.

U tabeli 4. dat je pregled određenih biljaka sa hiperakumulacionim sposobnostima prema 12 metala i metaloida. [Van der Ent i saradnici \(2013\)](#) i [Pollard i saradnici \(2014\)](#) naveli su da treba razlikovati dve glavne kategorije biljaka prema doslednosti hiperakumulacije: (a) biljke koje su endemične na određenom zemljištu obogaćenom metalima i koje uvek ispoljavaju akumulaciju²⁴ u definisanim okvirima hiperakumulacije i (b) biljke koje sporadično pokazuju sposobnost hiperakumulacije²⁵ usled genetičkih razlika izdvojenih populacija u okviru jedne vrste i različitih uslova koji vladaju u supstratu u kome rastu (npr. različita biodostupnost metala, pH vrednost zemljišta, poroznost zemljišta, količina padavina itd.).

²³ objašnjeno u poglavlju 5.6.

²⁴ engl. obligate hyperaccumulators

²⁵ engl. facultative hyperaccumulators

Tabela 4. Pregled biljaka koje imaju sposobnost hiperakumulacije metala i metaloida

| Metal(oid) | Biljna vrsta | Koncentracija u lišću (mg/kg) | Referenca |
|------------------------------|--|-------------------------------|----------------------------|
| Al | <i>Anisophyllea corneri</i> | 8.140 | Metali i sar. (2012) |
| | <i>Xanthophyllum rufum</i> | 9.100 | |
| | <i>Aporosa lucida</i> | 25.900 | |
| As | <i>Pteris vittata</i> | 27.000 | Padmavathiamma i Li (2007) |
| | | 8.331 | Ali i sar. (2013) |
| | <i>Corrigiola telephiifolia</i> | 2.110 | Ali i sar. (2013) |
| | <i>Pteris ryukyuensis</i> | 3.647 | |
| Cd | | 1.800 | Padmavathiamma i Li (2007) |
| | <i>Thlaspi caerulescens</i> | 2.130 | Reeves (2006) |
| | | 263 | Ali i sar. (2013) |
| | <i>Azolla pinnata</i> | 740 | Ali i sar. (2013) |
| | <i>Eleocharis acicularis</i> | 239 | |
| Co | <i>Haumaniastrum robertii</i> | 10.200 | Padmavathiamma i Li (2007) |
| | | 10.230 | Reeves (2006) |
| | <i>Cyanotis longifolia</i> | 4.197 | Reeves (2006) |
| | <i>Aeollanthus subacaulis</i> | 5.176 | |
| | <i>Crotalaria cobalticola</i> | 3.100 | |
| Cr | <i>Brassica juncea</i> | > 20.000 | Vamerali i sar. (2010) |
| | <i>Brassica napus</i> | | |
| | <i>Vallisneria americana</i> | | |
| | <i>Pteris vittata</i> | 20.675 | Mahar i sar. (2016) |
| Cu | <i>Ipomea alpine</i> | 12.300 | Padmavathiamma i Li (2007) |
| | <i>Brassica juncea</i> | > 1.000 | Vamerali i sar. (2010) |
| | <i>Vallisneria americana</i> | | |
| | <i>Aeollanthus subacaulis</i> | 13.700 | Reeves (2006) |
| | <i>Vigna dolomitica</i> | 3.000 | |
| | <i>Pandiaka metallorum</i> | 6.270 | |
| Mn | <i>Agrostis castellana</i> | > 10.000 | Vamerali i sar. (2010) |
| | <i>Macadamia neurophylla</i> | 55.200 | Reeves (2006) |
| | <i>Maytenus bureaviana</i> | 33.750 | |
| | <i>Austromyrtus bidwillii</i> | 19.200 | |
| Ni | <i>Berkheya coddii</i> | 5.500 | Padmavathiamma i Li (2007) |
| | <i>Peltaria emarginata</i> | 34.400 | Reeves (2006) |
| | <i>Stackhousia tryonii</i> | 21.500 | |
| | <i>Alyssum</i> spp. <i>Thlaspi</i> spp. | > 1.000 | Vamerali i sar. (2010) |
| Pb | <i>Thlaspi caerulescens</i> | > 1.000 | Vamerali i sar. (2010) |
| | <i>Minuartia verna</i> | 20.000 | Reeves (2006) |
| | <i>Agrostis tenuis</i> | 13.490 | |
| | <i>Festuca ovina</i> | 11.750 | |
| | <i>Brassica juncea</i> | 10.300 | Mahar i sar. (2016) |
| <i>Thlaspi rotundololium</i> | 8.200 | | |
| Zn | <i>Thlaspi caerulescens</i> | 39.600 | Padmavathiamma i Li (2007) |
| | | 43.710 | Reeves (2006) |
| | <i>Thlaspi</i> spp. | > 10.000 | Vamerali i sar. (2010) |
| | <i>Minuartia verna</i> | 11.400 | Reeves (2006) |
| | <i>Dichapetalum gelonioides</i> | 30.000 | |

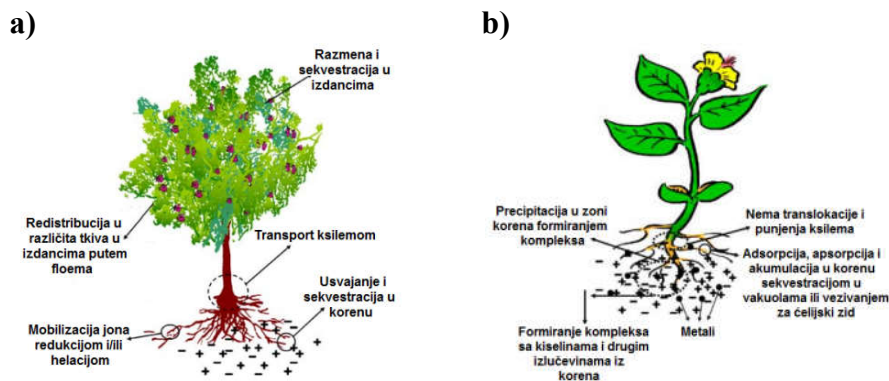
Prema grubim procenama iz 2014. godine, svega 10–15% biljaka analiziranih u naučnim publikacijama pripadale su grupi fakultativnih hiperakumulatora koje rastu na normalnom i zemljištu bogatom metalima, dok je velika većina biljaka (85–96%) pripadala grupi obligatnih hiperakumulatora, odnosno bile su endemične na zemljištu bogatom metalima (Pollard i sar., 2014).

2.1.6. Fitoremedijacija zemljišta zagađenog metalima i metaloidima

Nekoliko glavnih metoda bioremedijacije (rizoremedijacije i fitoremedijacije) razvijene su u cilju prečišćavanja zagađenog zemljišta, sedimenta ili vode. Tehniku fitostabilizacije moguće je primeniti prvenstveno u slučaju imobilizacije zagađujućih supstanci zadržavanjem u korenu. Fitofiltracija, odnosno rizofiltracija, se upotrebljava u slučaju prečišćavanja zagađujućih supstanci iz vodenih medijuma uz pomoć korena određene biljne vrste. Procesom fitovolatilizacije biljna vrsta usvaja zagađujuću supstancu iz zemljišta i oslobađa je u atmosferu u vidu gasova ili para. Fitoekstrakciju je moguće primeniti kada biljne vrste poseduju sposobnost apsorpcije zagađujućih supstanci iz zemljišta i translokacije prema delovima u kojima se vrši njihova akumulacija. Nakon fitoekstrakcije potrebno je izvršiti uklanjanje nastale biomase. Fitodegradacija predstavlja metodu razgradnje zagađujućih supstanci iz rizosfernog zemljišta uz pomoć mikroba (Pulford i Watson, 2003; Yang i sar., 2005; Padmavathiamma i Li, 2007; Vamerali i sar., 2010; Ma i sar., 2011; Rascio i Navari-Izzo, 2011; van Nevel i sar., 2011; Pinto i sar., 2014). Gerhardt i saradnici (2017) ukazuju na značajan porast naučnih publikacija, u periodu 1995–2015. godina, koje su imale za cilj ispitivanje mogućnosti fitoremedijacije zagađenog zemljišta metalima, upravo zbog pozitivnog ekološkog i ekonomskog aspekta metode.

Brojne biljne vrste su sposobne da (hiper)akumuliraju metale i metaloide u svojim delovima, sa određenom tolerantnošću koja se ogleda u nesmetanom rastu biomase. Značajnu ulogu u primeni fitoremedijacije imaju metal-tolerantni mikroorganizmi, budući da mogu da utiču na ubrzavanje biljnog rasta tokom procesa akumulacije ili stabilizacije metala, kao i na unapređenje sposobnosti biljaka ka razvijanju mehanizama za prilagođavanje, mobilizaciju i imobilizaciju metala. Sinergistički efekat biljaka i mikroba, bakterija i gljiva od velike je važnosti za

prečišćavanje zemljišta zagađenog metalima (Ma i sar., 2011; Luo i sar., 2014). Na slici 7. prikazana su dva mehanizma fitoremedijacije sa glavnim osobenostima.



Slika 7. Šematski prikaz mehanizama **a)** fitoekstrakcije; **b)** fitostabilizacije (Padmavathiamma i Li, 2007)

Fitoremedijacija je ekološka i po pitanju troškova ulaganja jeftina metoda remedijacije zagađenih zemljišta (tabela 5.). Prema procenama US EPA, ovom metodom moguće je uštedeti i do 80% troškova za uklanjanje organskih zagađujućih supstanci iz zemljišta (U.S. EPA, 2000), ali kako Li i saradnici (2012) ukazuju, potrebno dodatno smanjiti troškove ulaganja kako bi se povećala konkurentnost.

Tabela 5. Troškovi ulaganja u različite remedijacione tehnike zagađenog zemljišta (Padmavathiamma i Li, 2007)

| Tehnika | Cena (US \$/t) | Drugi faktori |
|------------------|----------------|------------------------------------|
| Vitrifikacija | 75–425 | Dugoračan monitoring |
| Deponija | 100–500 | Transport/iskopavanje/monitoring |
| Hemijski tretman | 100–500 | Recikliranje zagađujućih supstanci |
| Elektrokinetika | 20–200 | Monitoring |
| Fitoekstrakcija | 5–40 | Odlaganje biomase |

Biljne vrste koje su pogodne za fitoremedijaciju zemljišta treba da poseduju određene karakteristike: brz rast, veliku biomasu, dubok koren, mogućnost lakog uklanjanja biomase, toleranciju na visoke koncentracije metala i metaloida, kao i da vrše akumulaciju u nadzemnim delovima, što je i najbitnija karakteristika ovih biljaka. Međutim, do sada je definisan vrlo mali broj biljaka koje mogu zadovoljiti sve navedene uslove (Clemens i sar., 2002; Pulford i Watson, 2003; Vamerali i sar., 2010; Pinto i sar., 2014; Gerhardt i sar., 2017). Biljke kao što su *Thlaspi caerulescens* i *Alyssum bertolonii* imaju sposobnost da usvajaju jedan (ili nekoliko) metala koji se akumuliraju

u maloj biomasi u visokim koncentracijama, dok sa druge strane postoje biljke koje proizvode veliku biomasu u kojoj se akumulira mala koncentracija više metala (Vamerali i sar., 2010).

Glavna karakteristika, koja drveće čini pogodnim za fitoremedijaciju zemljišta, jeste velika biomasa nadzemnih i podzemnih delova. Sveobuhvatno, brojne su prednosti sadnje drvenastih biljnih vrsta na zagađenom zemljištu: kod listopadnih vrsta, kontinualno se stvara značajna količina organske materije na površini zemljišta koja promovise ciklus kruženja nutrijenata, agregaciju zemljišta i povećava kapacitet zadržavanja vode; zatim tokom procesa transpiracije drveće sprečava oticanje velikih količina vode iz zemljišta; sprečava se erozija zemljišta vetrom itd. (Pulford i Watson, 2003; Pinto i sar., 2014; Rai, 2016; Gerhardt i sar., 2017). Chaney i saradnici (2007) su predložili jedan od mogućih pristupa u razvoju komercijanih tehnologija fitoekstrakcije zagađujućih supstanci zasnovan na tome da se biljake koje imaju veliku biomasu genetički modifikuju u cilju hiperakumulacije metala.

Kada se govori o količinama metala i metaloida u zemljištu, treba razmotriti njihovu opštu toksičnost, fitotoksičnost i rizik po ljude u zavisnosti od namene zemljišta. Uopšteno, ukupna koncentracija elemenata u tragovima u zemljišnom rastvoru nezagađenog zemljišta varira u opsegu 1–100 µg/l (Kabata–Pendias, 2004).

U tabeli 6. prikazane su prosečne koncentracije 12 metala i metaloida u nekoliko prirodnih zemljišnih medijuma prema Kabata–Pendias (2011), kao i koncentracije metala i metaloida u zemljištu koje su kritične po biljke. Tabelom 7. prikazane su granične vrednosti koje se koriste za definisanje nivoa zagađenja zemljišta u Republici Srbiji, kao i status zemljišta na osnovu zagađenja (Uredba br. 88/10). Definisane remedijacione vrednosti, za date metale i metaloide, ukazuju da su osnovne funkcije zemljišta ugrožene (ili ozbiljno narušene) i zahtevaju primenu remedijacionih, sanacionih i drugih mera u cilju unapređenja kvaliteta zemljišta.

U okviru različitih evropskih regulativa, kako Toth i saradnici (2016) ukazuju, propisi u Finskoj predstavljaju odličnu aproksimaciju svih zakonom dozvoljenih vrednosti metala i metaloida u zemljištu. Prema ovom pravilniku postoje tri vrednosti kojima se opisuje stanje zemljišta. Koncentracije (izražene u µg/g) ukazuju na graničnu vrednost, donju i gornju granicu praćenja za: As 5, 50 i 100; Cd 1, 10, 20; Co 20, 100, 250; Cr 100, 200, 300; Cu 100, 150, 200; Pb 60, 200, 750; i za Zn 200, 250 i 400.

Takođe, prema finskom pravilniku, As i Co su elementi čiju koncentraciju je neophodno pratiti u zemljištu jer postoji opasnost od zagađenja podzemnih voda (Toth i sar., 2016). Poređenjem sa vrednostima propisanim u Srbiji (tabela 7.), mogu se uočiti vrlo slične granične vrednosti.

Tabela 6. Prosečne i kritične koncentracije metala i metaloida u zemljištu (Kabata–Pendias, 2011)

| Metal(oid) | Koncentracija (mg/kg)* | | | |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------------|-----------------------|
| | Kora ^a | Zemljište ^b | Površinski sloj ^c | Kritične ^d |
| Al | 8,20% | 1,0–5,0% | – | – |
| As | 1,80 | 6,83 | 11,60 | – |
| Cd | 0,10 | 0,41 | 0,28 | 3,0 |
| Co | 10,0 | 11,30 | 10,40 | – |
| Cr | 100,0 | 59,50 | 94,80 | 50,0–200,0 |
| Cu | 55,0 | 38,90 | 17,30 | 50,0–125,0 |
| Fe | 4,50–5,0% | 3,50% | – | 50,0 |
| Mn | 900,0 | 488,0 | 542,0 | – |
| Mo | 1,50 | 1,10 | 0,94 | – |
| Ni | 20,0 | 29,0 | 37,0 | 50,0 |
| Pb | 15,0 | 27,0 | 32,0 | 100,0 |
| Zn | 70,0 | 70,0 | 68,10 | 300,0 |

* osim ako nije drugačije naznačeno;

„–“ ne postoji podatak u datoj literaturi;

^a prosek za Zemljinu koru;

^b svetski prosek na osnovu WRB (World Reference Base) iz 2006. godine;

^c srednje vrednosti u Evropi nakon sistematizacije podataka 2005. godine;

^d prema Cicek i Koparal (2004).

Tabela 7. Granične i remedijacione koncentracije metala i metaloida u zemljištu prema pravilniku u Republici Srbiji (Uredba br. 88/10)

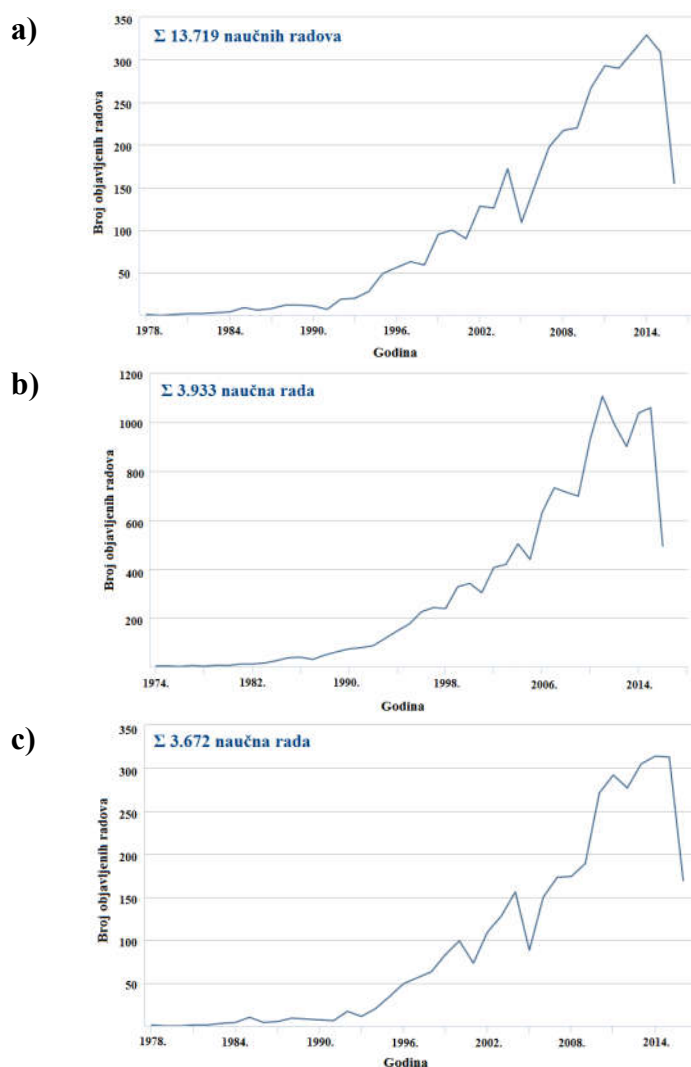
| Metal(oid) | Koncentracija ^a (µg/g) | | Status zemljišta | | |
|------------|-----------------------------------|------------------------|----------------------|-----------------------|--------------------|
| | Granična vrednost | Remedijaciona vrednost | Nezagađeno zemljište | Potencijalno zagađeno | Alarmatno zagađeno |
| Al | – | – | – | – | – |
| As | 29,0 | 55,0 | < 29,0 | 29,0–55,0 | > 55,0 |
| Cd | 0,8 | 12,0 | < 0,8 | 0,8–12,0 | > 12,0 |
| Co | 9,0 | 240,0 | < 9,0 | 9,0–240,0 | > 240,0 |
| Cr | 100,0 | 380,0 | < 100,0 | 100,0–380,0 | > 380,0 |
| Cu | 36,0 | 190,0 | < 36,0 | 36,0–190,0 | > 190,0 |
| Fe | – | – | – | – | – |
| Mn | – | – | – | – | – |
| Mo | 3,0 | 200,0 | < 3,0 | 3,0–200,0 | > 200,0 |
| Ni | 35,0 | 210,0 | < 35,0 | 35,0–210,0 | > 210,0 |
| Pb | 85,0 | 530,0 | < 85,0 | 85,0–530,0 | > 530,0 |
| Zn | 140,0 | 720,0 | < 140,0 | 140,0–720,0 | > 720,0 |

„–“ nije definisano Uredbom br. 88/10.

^a koncentraciju je potrebno prilagoditi u zavisnosti od tipa i svojsva zemljišta (sadržaja gline i organske materije) osim za Mo.

3. LITERATURNI PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

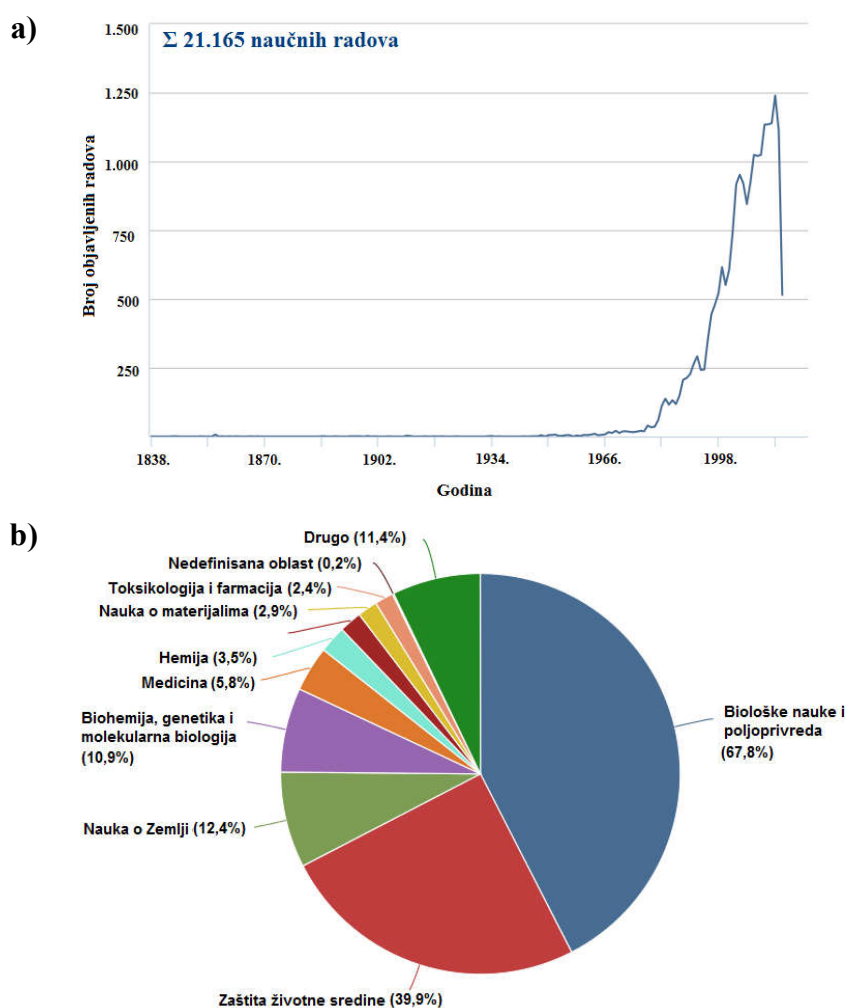
Slikom 8. prikazan je broj objavljenih naučnih publikacija na temu biomonitoringa vazduha i zemljišta u poslednjih 40 godina istraživanja. Naučna istraživanja na temu biomonitoringa, započinju sedamdesetih godina XX veka, u periodu koji se poklapa sa definisanjem sposobnosti hiperakumulacije metala od strane biljaka. Nakon većeg porasta broja istraživanja početkom XXI veka, poslednjih godina beleži se manji pad u broju objavljenih naučnih publikacija u datim oblastima.



Slika 8. Broj naučnih publikacija prema ključnim rečima pretraživanja **a)** „*biomonitoring*” u periodu 1978–2016.god; **b)** „*air pollution*” u okviru pretrage „*biomonitoring*” u periodu 1974–2016.god; **c)** „*soil pollution*” u okviru pretrage „*biomonitoring*” u periodu 1978–2016.god. (izvor: naučna baza Scopus)

3.1. Literaturni pregled istraživanja vezanih za hrast

Široka rasprostranjenost i veliki broj vrsta (oko 600) u okviru roda *Quercus* (Euro Med Plant Base) doprineli su velikom broju istraživanja koje uključuju hrast, počev od 1838. godine do danas (slika 9.a). Međutim, veliki broj objavljenih naučnih publikacija imali su težište u okviru bioloških nauka i poljoprivrede (oko 68%), dok su publikacije sa temom zaštite životne sredine druge po redosledu, sa oko 40% učešća u ukupnom broju objavljenih publikacija (slika 9.b).



Slika 9. a) Broj naučnih publikacija prema ključnoj reči pretraživanja „*Quercus* spp.” u periodu 1838–2016.god; **b)** udeo prema oblastima istraživanja u ukupnom broju naučnih publikacija do avgusta 2016. godine (izvor: naučna baza Scopus)

Na osnovu literaturnog pregleda relevantnih publikacija, može se uočiti da je deo publikacija bio vezan za istraživanja koja pokrivaju velika područja sa mešovitim izvorima zagađenja, kao i za analizu nezagađenih područja koja su imala za cilj utvrđivanje prirodnog nivoa metala i metaloida u biljnom materijalu i zemljištu *Quercus* spp. u cilju formiranja referentnih vrednosti (Santamaría i Martín, 1998; Aboal i sar., 2004; Opydo i sar., 2005; Yildiz i sar., 2010; Dogan i sar., 2014). Veliki broj naučnih publikacija bio je vezan za analizu biljnog materijala (najčešće lišća hrasta) u cilju procene uticaja zagađenja poreklom iz saobraćaja, te su ispitivane urbane sredine (Monaci i Bargagli, 1997; Monaci i sar., 2000; Ugolini i sar., 2013; Arena i sar., 2014), ili razni industrijski procesi i operacije (Godzik i sar., 1979; Bussotti i sar., 1997; Anderson i sar., 2000; Bargagli i sar., 2003; Karolewski i sar., 2005; Madejón i sar., 2006; Casado i sar., 2007; Migeon i sar., 2009; De la Fuente i sar., 2010; Larios i sar., 2012; Anawar i sar., 2013; Zhao i sar., 2014). Neki autori (Madejón i sar., 2006; Casado i sar., 2007; Larios i sar., 2012; Anawar i sar., 2013; Zhao i sar., 2014) vršili su istovremeno uzorkovanje biljnog materijala i zemljišta *Quercus* spp. kako bi utvrdili poreklo metala i metaloida. Vrlo retko je uzorkovan koren *Quercus* spp. u svrhe utvrđivanja bioakumulacije i translokacije metala i metaloida preko korena u nadzemne delove (Larios i sar., 2012; Zhao i sar., 2014). Naučne studije u kojima je vršena analiza opranog i neopranog lišća *Quercus* spp. nisu takođe brojne (Godzik i sar., 1979; Ugolini i sar., 2013).

Rezultati eksperimentalnih analiza biljnog materijala i zemljišta *Quercus* spp. iz literaturnog pregleda, prema godini objavljivanja, dati su u tabelama 10–12. na kraju poglavlja 3.1.

Godzik i saradnici (1979) upoređujući koncentracije Fe, Pb i Zn u opranom i neopranom lišću *Q. robur* L. (tabela 10.), uzorkovanom u blizini Pb–Zn topionice, došli su do zaključka da se pranjem lišća značajno umanjuje koncentracija ispitivanih metala. Koncentracije Fe, Zn i Pb sa kontrolnog (ruralnog) mesta uzorkovanja, nalazile su se u okviru normalnih opsega. Odnos koncentracija u neopranom lišću sa kontrolnog prema zagađenom području bio je vrlo nizak²⁶ (0,190 za Fe; 0,044 za Zn i 0,020 za Pb), što je prema Godziku i sar. bio pokazatelj antropogenog uticaja. Detektovane koncentracije Pb

²⁶ Godzik i sar. (1979) su primenili odnos koncentracija kontrolno/zagađeno područje što nije čest slučaj, jer se uglavnom koristi zagađeno/nezagađeno, te niska vrednost ovog odnosa koncentracija ukazuje na zagađenje.

i Zn u opranom lišću, sa mesta uzorkovanja u blizini Pb–Zn topionice, bile su veće od normalnih vrednosti.

Monaci i Bargagli (1997) su neoprano lišće *Q. ilex* analizirali kako bi utvrdili sposobnost detekcije zagađenja iz urbanog okruženja, te su uzorkovanje vršili na lokacijama pod uticajem emisije iz saobraćaja različitog intenziteta (tabela 10.). Lišće sa grana prosečne starosti dve godine, uzorkovali su u septembru i oktobru mesecu. Nakon utvrđene minimalne razlike u koncentracijama između termina, izvršeno je usrednjavanje vrednosti. Na urbanom mestu uzorkovanja, gde se odvijao spori saobraćaj velikog intenziteta (oko 10.000 vozila/dan uključujući saobraćaj autobusa i kamiona), koncentracija Pb bila je oko 50 puta veća nego na kontrolnom mestu. Monaci i Bargagli su ukazali da, je opterećenje životne sredine metalima postojalo iako je bezolovni benzin bio u upotrebi. Takođe, utvrdili su statistički značajne korelacije ($p < 0,01$) u neoprano lišću *Q. ilex* uzorkovanom u urbanoj zoni između sledećih parova elemenata: Zn–Cu ($r = 0,53$), Fe–Cr ($r = 0,59$), Fe–Pb ($r = 0,62$) i Fe–Al ($r = 0,67$). Korelacije metala sa Al i Fe najverovatnije bile su posledica prirodnog sastava zemljišta, dok je nedostatak korelacija sa Ni, Cd i Zn ukazivao na nepostojanje drugih izvora zagađenja izuzev saobraćaja, odnosno prirodnog sastava zemljišta.

Anderson i saradnici (2000) analizirali su uticaj zagađenja poreklom iz dve topionice olova, aktivne i zatvorene. U lišću *Q. nigra* L. i *Q. velutina* Lam., uzorkovanim u blizini topionica i na kontrolnom mestu (tabela 10.), određivan je samo sadržaj Pb. Lišće je uzorkovano sa donjih grana krošnje tokom oktobra meseca. Samo u uzorcima opranog lišća *Q. velutina* iz oblasti aktivne topionice detektovano je Pb. Koncentracija Pb u zemljištu pokazivala je jasan trend opadanja sa udaljenjem od aktivne ($R^2 = 0,8516$; $p < 0,0004$) i zatvorene topionice ($R^2 = 0,6789$; $p < 0,003$). Takođe, pH vrednost zemljišta u blizini aktivne topionice bila je niža za dve jedinice u poređenju sa zemljištem u blizini zatvorene topionice (tabela 12.). Anderson i sar. utvrdili su jaku korelaciju između koncentracija Pb u opranom lišću i zemljištu *Q. nigra* L. u oblasti aktivne topionice ($R^2 = 0,7811$), što su objasnili mogućom translokacijom Pb iz zemljišta, folijarnim usvajanjem i/ili nedovoljnim spiranjem aerosedimenata sa površine lišća hrasta.

Monaci i saradnici (2000) su poredili zagađenje urbane sredine, izazvano intenzivnim saobraćajem, sa kontrolnim područjem (tabela 10.) istovremenim merenjem

nivoa zagađenja vazduha klasičnim instrumentalnim metodama kao i pomoću biomonitora. Lišće *Q. ilex*, uzorkovano je preko leta nakon sušnog perioda od 20–ak dana. Postojanje statistički značajnih korelacija ($p < 0,01$) između Pb, Cu, Zn, Fe i Mn u uzorcima PM₁₀, sa mernog mesta pod uticajem saobraćaja, ukazivalo je na njihov isti izvor. [Monaci i sar.](#) uočili su značajne statističke korelacije ($p < 0,01$) između metala i metaloida u PM₁₀ i neopranom lišću *Q. ilex* (nedefinisane starosti): Cr–Al ($r = 0,85$), Cu–Al ($r = 0,89$), Cu–Cr ($r = 0,78$), Fe–Al ($r = 0,85$), Fe–Cr ($r = 0,87$), Fe–Cu ($r = 0,85$), Mn–Cr ($r = 0,58$), Mn–Cu ($r = 0,50$), Mn–Fe ($r = 0,72$), Pb–Al ($r = 0,77$), Pb–Cr ($r = 0,73$), Pb–Cu ($r = 0,76$), Pb–Fe ($r = 0,86$), Pb–Mn ($r = 0,71$), Zn–Al ($r = 0,67$), Zn–Cr ($r = 0,59$), Zn–Cu ($r = 0,71$), Zn–Fe ($r = 0,79$), Zn–Mn ($r = 0,72$), i između Zn–Pb ($r = 0,68$). Rezultati [Monaci i sar.](#) su potvrdili mogućnost upotrebe lišća hrasta u cilju detekcije čvrstih čestica, sa naglaskom na finu frakciju, kao i relevantnu upotrebu Zn umesto Pb u cilju detektovanja zagađenja poreklom iz saobraćaja.

[Bargagli i saradnici \(2003\)](#) analizirali su tri oblasti definisane prema izvoru zagađenja: oblast napuštenog rudnika polimetalične sulfidne rude (FeS₂, Ag, Cu, Pb, Zn), industrijsku (insineratori otpada, hemijska industrija) i nezagađenu oblast. Sa manjih grana *Q. pubescens* (tokom juna i jula nakon suvog perioda, na visini od 2–2,5 m), uzorkovano je oko 1.000 listova homogenih karakteristika (tabela 10.) i kompozitnih uzoraka zemljišta (tabela 12.). Koncentracije metala i metaloida u neopranom lišću *Q. pubescens* sa kontrolnog mesta odgovarale su nivou nezagađenih područja. Poredeći dve zagađene i jednu nezagađenu oblast, statistički značajna razlika postojala je u koncentracijama As. U poređenju sa lišćem, zemljište se razlikovalo prema nivou zagađenja, odnosno koncentracije As, Cd, Cu, Mn, Pb i Zn sa mesta napuštenog rudnika bile su statistički značajno različite u poređenju sa kontrolnim mestom. Takođe, u industrijskoj oblasti uočen je veći nivo As u zemljištu, najverovatnije kao posledica emisije iz obližnjeg postrojenja za proizvodnju sumporne kiseline iz pirita i arsenopirita. Uopšteno, koncentracije metala i metaloida u lišću nisu zavisile od koncentracija istih u zemljištu, osim za As, na osnovu čega su [Bargagli i sar.](#) pretpostavili da je koren *Q. pubescens* razvio mehanizam restriktivnog usvajanja toksičnih metala (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb), i selektivnog usvajanja katjona iz sredine sa velikom varijabilnošću esencijalnih elemenata. [Bargagli i sar.](#) uočili su vrlo niske koncentracije litogenih elemenata Al, Fe i Cr kao posledicu nezatnog zagađenja lišća

resuspenzijom zemljišta, što su potvrdili negativnom korelacijom između Al (kao glavnog litogenog elementa) i As, Cu i Ni, i pozitivnom korelacijom sa Cd, Fe i Pb, što je ukazivalo da se lišće *Q. pubescens* može koristiti za biomonitoring antropogenog zagađenja.

Aboal i saradnici (2004) su utvrdili nivo metala i metaloida u lišću *Q. robur* u ruralnoj oblasti na 55 mesta uzorkovanja (tabela 10.). Oko 50 listova ubrano je sa grane prečnika 4 cm na visini od 5 m i oprano pre analize radi utvrđivanja sposobnosti bioakumulacije. S' obzirom da se utvrđeni nivo metala i metaloida u ruralnoj oblasti nije značajnije razlikovao od prirodnog nivoa u ispitivanoj oblasti, Aboal i sar. ukazuju da *Q. robur* nije odgovarajuća biljna vrsta za monitoring manje zagađenih oblasti.

Sagorevanjem uglja, kao primarnog energenta, u životnu sredinu emituju se velike količine letećeg pepela sa visokim sadržajem metala i metaloida. Cicek i Koparal (2004) analizirali su uticaj pravca vetra na emisiju zagađujućih supstanci iz termoelektrane (lignit) u prečniku od 10 km. U jesen, lišće je uzorkovano na visini od 1,5–2 m; a zemljište sa dubine 0–30 cm. Na osnovu podataka, Cicek i Koparal ukazali su na visoku akumulaciju metala u biljnom materijalu, ali i na trend opadanja koncentracija nakon 5 km u pravcu dominantnih vetrova. Sa udaljenjem, od 10 i više kilometara od izvora zagađenja, koncentracije metala i metaloida vratile su se na prirodan nivo. Takođe, biodostupna koncentracija metala i metaloida u zemljištu zanačajno je bila niža sa udaljenjem od termoelektrane (> 5 km), ali je i dalje predstavljala rizik po lokalno stanovništvo jer su prekoračivale normalne vrednosti. Koncentracije Fe, Cd, Pb, Cr, Ni, Cu, i Zn u zemljištu bile su i do nekoliko puta veće od odgovarajućih koncentracija u neopranoj lišću *Q. infectoria* L. do udaljenosti od 5 km od termoelektrane.

Karolewski i saradnici (2005) analizirali su uticaj zagađenja životne sredine poreklom iz fabrike veštačkih đubriva. Uzorkovanje lišća *Q. robur* i *Q. petraea* vršeno je u septembru, sa grana izloženih suncu, bez podataka o pranju lišća. Rezultate su poredili sa nezagađenom oblašću i prosečnim vrednostima karakterističnim za vrstu hrast (tabela 10.). Sadržaj metala Cr, Cu, Ni, Pb, Zn u lišću obe vrste hrasta iz zagađene oblasti nije se značajnije razlikovao od kontrolnih ili prosečnih vrednosti, dok su koncentracije Fe i Mn bile slične vrednostima sa kontrolnog mesta uzorkovanja, a niže od prosečnih vrednosti za *Quercus* spp.

Oblast jugozapadne Španije, nakon ekološke katastrofe koja se dogodila 1998. godine, izlivanjem jalovine sa površinskog kopa piritna na površini od 55 km², postala je pogodno područje za ispitivanje biomonitoringa i analizu rezultata. [Madejón i saradnici \(2006\)](#) uzorkovali su lišće i zemljište *Q. ilex* L. (tabele 10. i 12.) sa 10 individualnih stabala u trogodišnjem periodu (1999–2001.god.). Zagađenje zemljišta sa Zn, As, Pb i Cu bilo je očekivano, ukupne koncentracije datih elemenata bile su 7, 5, 5 i 3 puta više u odnosu na kontrolno područje. Koncentracije metala i metaloida u lišću sa zagađenog područja bile su nešto više u poređenju sa kontrolnim. Uopšteno, koncentracija metala i metaloida u biljnom materijalu opadala je sa vremenom (varijacije su postojale kod Ni i Cd u lišću), osim za Mn čija je koncentracija rasla sa godinom uzorkovanja. Biodostupne frakcije ispitivanih metala i metaloida u zemljištu razlikovale su se između područja, što je najverovatnije bila posledica niže pH vrednosti zagađenog zemljišta (pH = 4,1) u odnosu na nezagađeno (pH = 5,6). Biodostupna koncentracija Cd bila je 26 puta veća, Zn 25 puta, As 5 puta, i po 4 puta veća za Cu, Fe i Pb na zagađenom u odnosu na nezagađeno područje, što je svedočilo o velikom uticaju kiselosti zemljišta na biodostupne količine metala i metaloida.

[Migeon i saradnici \(2009\)](#) analizirali su uticaj emisije zagađujućih supstanci iz topionice Pb–Zn na bioakumulaciju Cd, Cr i Cu u lišću i grani *Q. robur* i *Q. rubra*. Grana i potpuno razvijeni listovi, uzorkovani su na visini od 2 m u dva termina, junu i oktobru. Prema prikazanim rezultatima, postojala je velika varijabilnost koncentracija metala između dve vrste hrasta i dva perioda uzorkovanja. Bez statističke potvrde, koncentracije u lišću i grani *Q. robur* bile su veće u oktobru, osim za Cu u lišću, i Cu i Pb u grani. Koncentracije u lišću i grani *Q. rubra* takođe su pokazivale istu pravilnost akumulacije metala. [Migeon i sar.](#) utvrdili su slabu translokaciju ispitivanih metala iz zemljišta u oprano lišće, vrednosti BAC²⁷ za *Q. robur* i *Q. rubra* iznosile su: 0,03 i 0,04 za Cd; 0,04 i 0,02 za Zn i 0,02 i < 0,01 za Pb.

[De la Fuente sa saradnicima \(2010\)](#) ispitivali su akumulaciju metala sa područja polimetaličnog rudnika u velikoj naučnoj studiji koja je uključivala 97 biljnih vrsta, između ostalih i *Q. rotundifolia* i *Q. suber* (tabela 10.). Informacije o sezoni i načinu uzorkovanja biljnog materijala i zemljišta nisu navedeni. Poređenjem koncentracija između dve vrste hrasta, veće koncentracije As, Fe i Pb detektovane su u nadzemnim

²⁷ bioakumulacioni faktor, biće objašnjeno u poglavlju 5.6.

delovima *Q. suber*, a Cu, Mn i Zn u *Q. rotundifolia*. De la Fuente i sar. su ukazali da su se obe vrste hrasta ponašale kao akumulatori Mn. U poređenju sa ostalim metalima i metaloidima, Zn je pokazao nešto veću akumulaciju iz zemljišta u oprane nadzemne delove (tabela 8.).

Tabela 8. Vrednosti bioakumulacionog faktora (BAC) (de la Fuente i sar., 2010)

| Vrsta | BAC | | | | | | |
|------------------------|------|------|-------|-------------|------|-------|------|
| | As | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn |
| <i>Q. suber</i> | | 0,19 | | 6,01 | 0,16 | 0,05 | 0,48 |
| | 0,03 | ± | 0,005 | ± | ± | ± | ± |
| | | 0,07 | | 5,89 | 0,04 | 0,01 | 0,03 |
| <i>Q. rotundifolia</i> | 0,09 | 0,16 | | 2,72 | 0,11 | 0,12 | 0,72 |
| | ± | ± | 0,01 | ± | ± | ± | ± |
| | 0,03 | 0,07 | | 2,56 | 0,09 | 0,151 | 0,32 |

vrednosti BAC > 1 su naglašene.

Yildiz i saradnici (2010) prikazali su podatke iz nezagađene šumske oblasti na 1.600 m nadmorske visine. Koncentracije Fe, Mn, Ni, Pb i Zn u neopranom lišću *Q. cerris* bile su vrlo niske (tabela 10.).

Larios i saradnici (2012) ispitivali su sadržaj As u uzorcima lišća, korena i zemljišta *Q. robur* L. (tabele 10–12.) na području napuštenog rudnika žive bogatog mineralima cinobaritom, piritom, arsenopiritom, sfaleritom i halkopiritom. Larios i sar. su uočili da je koncentracija As u opranom lišću i korenu bila niska (32 i 44 mg/kg) iako je koncentracija u zemljištu bila značajno veća (4.452 mg/kg), što je ukazivalo na određene restiktivne karakteristike vrste *Q. robur* prema As. Ukupna biodostupna koncentracija As iznosila je oko 9% od ukupne koncentracije, što je najverovatnije bio uzrok slabog usvajanja As. Larios i sar. su analizom sadržaja As u opranom nadzemnom biljnom materijalu i zemljištu *Q. robur*, utvrdili slabu akumulaciju za ukupnu koncentraciju As (BAC = 0,0071), i nešto višu za biodostupni As (BAC = 0,082).

Anawar i saradnici (2013) ispitivali su područje rudnika u kome je vršena eksploatacija prvenstveno sulfidnih ruda Cu za proizvodnju pirita, sumpora i bakra. Na tri mesta, koja su se nalazila na rubu kopa, uzorkovana je grana *Q. ilex* (oprana pre analize) i zemljište koje je bilo pomešano sa rudničkim otpadom. Prema rezultatima *Q. ilex* je pokazao mali potencijal akumulacije različitih metala i metaloida u grani (tabela 11.). Analizom zemljišta (tabela 12.), Anawar i sar. su došli do zaključka da loš kvalitet zemljišta i visok sadržaj metala i metaloida imaju presudan uticaj na usporeni rast

vegetacije. U nekim slučajevima, vrlo dobar kvalitet zemljišta i visok sadržaj metala i metaloida predstavljali su pogodno tlo za razvoj i rast vegetacije, što može biti od koristi u remedijaciji i rekultivaciji zagađenog zemljišta.

Ugolini i saradnici (2013) ispitivali su sposobnost lišća *Q. ilex* L. za biomonitoring urbanog zagađenja. Uzorkovanje je vršeno u neposrednoj blizini saobraćajnice, a dobijene vrednosti upoređivane sa vrednostima iz gradskog parka, gde je uzorkovanje vršeno na različitim udaljenostima od manje prometne saobraćajnice. Uzorkovanje lišća vršeno je iz donje trećine krošnje u julu mesecu, nakon 46 sušnih dana. Koncentracija Cu, Pb i Mn u neopranom lišću bila je i do nekoliko puta veća nego u opranom (tabela 10.). Efekat pranja lišća bio je najočigledniji na zagađenom mestu, sa naglaskom na Cr, Cu, Fe i Zn. Koncentracije Pb, Cu, Fe i Mn bile su i do četiri puta veće na mestu uzorkovanja koje se nalazilo pod direktnim uticajem saobraćaja, dok u većini slučajeva, udaljenost od manje prometne saobraćajnice u gradskom parku (5, 35 ili 65 m), nije imala presudan značaj na koncentraciju ispitivanih metala.

Arena i saradnici (2014) su na lišću *Q. ilex* L pratili efekte zagađenja poreklom iz saobraćaja sa morfološkog, biohemijskog i fiziološkog aspekta. Lišće, uzorkovano u novembru mesecu na četiri lokacije na visini od 2 m, nije prano pre analize (tabela 10.). U uzorcima sa lokacija koje su bile direktno izložene zagađenju, zabeležen je veći sadržaj metala, uz smanjenje površine, sadržaja vode, pigmenta i smanjene fotosinteze. Arena i sar. su ukazali da je faktor obogaćenja za Cd, Cr, Cu, Ni i Pb u neopranom lišću *Q. ilex* L. bio značajno manji u uzorcima iz gradskih parkova u poređenju sa uzorcima u blizini saobraćajnica. Vrednost $EF > 4$ za Pb zabeležena je na mestu uzorkovanja pored autoputa, dok su u parkovima zabeležili prirodan nivo analiziranih elemenata u lišću. Antropogeni uticaj ($EF > 1$) bio je primetan i u slučaju Cd i Cu, dok su Cr i Ni bili u opsegu prirodnog obogaćenja na svim mestima uzorkovanja. Arena i sar. su prikazali Pirsonove korelacije ($p < 0,05$) između vrednosti faktora obogaćenja za lišće *Q. ilex*: $EF_{Cd}-EF_{Ni}$ ($r = 0,957$), $EF_{Cr}-EF_{Pb}$ ($r = 0,985$) i $EF_{Ni}-EF_{Pb}$ ($r = 0,980$).

Dogan sa saradnicima (2014) su analizirali nezagađeni šumski ekosistem *Q. cerris* L. Lišće je uzorkovano na 600 i 1.100 m nadmorske visine na udaljenosti od 40 km od urbanog zagađenja, u cilju utvrđivanja prirodnog nivoa metala i metaloida u 25 biljnih vrsta, kako bi se koristile kao referentne vrednosti (tabela 10.). Uzorkovanje je vršeno od jula do avgusta, a uzorci lišća nisu prani pre analize. U odnosu na sve biljne

vrste, uzorkovane na obe nadmorske visine, lišće *Q. cerris* sadržalo je najveću količinu Mn.

Zhao i saradnici (2014) uzorkovali su *Q. fabri* na području zagađenom emisijom iz rudarstva i topionice Pb–Zn rude. U septembru mesecu, lišće je uzorkovano sa cele površine krošnje i oprano pre analize (tabela 10.). Rezultati analize opranog korena i zemljišta (tabele 11. i 12.) korišćeni su za proračun bioloških faktora. Na osnovu vrednosti BAC, Zhao i sar. su uvideli nešto značajniju akumulaciju Cd ($BCF^{28} \sim 1,2$) u poređenju sa Cu ($BCF \sim 0,7$), dok akumulacija Zn i Pb iz zemljišta u koren nije bila potpuno zanemarljiva ($BCF \sim 0,4$). Na osnovu datih vrednosti, Zhao i sar. zaključili su da *Q. fabri* ima potencijal sveobuhvatne sposobnosti akumulacije metala što može biti iskorišćeno u svrhu fitoremedijacije zemljišta.

Andraš i saradnici (2016) analizirali su akumulacione i translokacione sposobnosti *Q. robur* i *Q. rotundifolium* prema nekoliko metala i metaloida uzorkovanih na mestima zatvorenih rudnika bakra i srebra. Na osnovu rezultata prikazanim u tabeli 9. zaključili su da je *Q. robur* pokazao akumulacionu sposobnost prema Pb (BAC = 1,19) i Mn (BAC = 3,54), a translokacionu prema As, Co, Mn, Ni i Zn ($TF^{29} \geq 1$).

Tabela 9. Bioakumulacioni (grana/zemljište) i translokacioni (grana/koren) faktor za tri vrste hrasta (Andraš i sar., 2016)

| Vrsta hrasta | As | Cd | Co | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn |
|--------------------------------------|-------------|------|-------------|------|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | BAC | | | | | | | | |
| <i>Q. robur</i> ^a | 0,0 | 0,60 | 0,02 | 0,16 | 0,0 | 0,17 | 0,12 | 1,19 | 0,51 |
| <i>Q. rotundifolium</i> ^b | 0,52 | 0,07 | 0,15 | 0,01 | 0,006 | 0,14 | 0,03 | 0,05 | 0,08 |
| <i>Q. rotundifolium</i> ^c | 0,01 | 0,27 | 0,11 | 0,24 | 0,004 | 3,54 | 0,16 | 0,01 | 0,41 |
| Vrsta hrasta | TF | | | | | | | | |
| <i>Q. robur</i> ^a | 1,54 | 0,60 | 0,29 | 0,87 | 0,77 | 0,99 | 0,31 | 0,50 | 0,50 |
| <i>Q. rotundifolium</i> ^b | 1,0 | 0,23 | 3,60 | 0,11 | 0,40 | 3,82 | 1,27 | 0,94 | 1,36 |
| <i>Q. rotundifolium</i> ^c | 0,45 | 0,41 | 0,51 | 0,21 | 0,30 | 5,56 | 0,99 | 0,32 | 1,36 |

vrednosti faktora BAC i TF ≥ 1 su naglašene;

^a uzorkovani u Slovačkoj;

^b uzorkovani u Italiji;

^c uzorkovani u Portugalu.

²⁸ biokoncentracioni faktor, biće objašnjeno u poglavlju 5.6.

²⁹ translokacioni faktor, biće objašnjeno u poglavlju 5.6.

Tabela 10. Literaturni pregled koncentracija metala i metaloida u opranom i neoprano lišću *Quercus* spp.

| Referenca | Biljna vrsta, izvor zagađenja | Oprano dest. H ₂ O | Koncentracija (µg/g sm) | | | | | | | | | | |
|---|--|-------------------------------------|-------------------------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | Al | As | Cd | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn | |
| Godzik i sar. (1979) | <i>Q. robur</i> L., Zn–Pb topionica | Da ^a | | | | | | 500 | | | | 359 | 2.157 |
| | | | | | | | | ± | | | ± | ± | |
| | | | | | | | | 24 | | | 20 | 70 | |
| | <i>Q. robur</i> L., Zn–Pb topionica | Ne | | | | | | 2.562 | | | | 2.489 | 3.706 |
| | | | | | | | | ± | | | ± | ± | |
| | | | | | | | | 72 | | | 92 | 117 | |
| <i>Q. robur</i> L., kontrolno mesto | Ne | | | | | | 486 | | | | 46,5 | 141 | |
| | | | | | | | ± | | | ± | ± | | |
| | | | | | | | 34 | | | | 9,2 | 16 | |
| Bussotti i sar. (1997) | <i>Q. cerris</i> L., 4 geotermalne elektrane | Ne | | | | | | | | | | | |
| Monaci i Bargagli (1997) | <i>Q. ilex</i> , suburbana zona, saobraćaj | Ne | 388 | | | | 2,84 | 16,70 | 340 | 95,10 | 1,16 | 3,16 | 77,90 |
| | | | ± | | | | ± | ± | ± | ± | ± | ± | |
| | 157 | | | 0,06 | 1,78 | 11,70 | 172 | 88,70 | 0,64 | 1,22 | 21,40 | | |
| | <i>Q. ilex</i> , urbana zona, saobraćaj | Ne | 376 | | | | 3,21 | 15,80 | 619 | 157 | 1,45 | 25,20 | 33,30 |
| | | | ± | | | 0,04 | ± | ± | ± | ± | ± | ± | |
| | 289 | | | | 2,10 | 7,30 | 307 | 96 | 1 | 9,60 | 14,40 | | |
| <i>Q. ilex</i> , kontrolna zona | Ne | 27,50 | | | | 0,79 | 10,20 | 48,30 | 52,90 | 0,69 | 0,48 | 29,40 | |
| | | ± | | | 0,01 | ± | ± | ± | ± | ± | ± | | |
| 16,70 | | | | 0,31 | 2,30 | 9,50 | 7,40 | 0,32 | 0,20 | 4,40 | | | |
| Santamaria i Martín (1998) | <i>Q. robur</i> , antropogono zag. | Ne | | | | 0,50 | | 10 | 163 | 977 | | 1,50 | 27 |
| | <i>Q. robur</i> , antropogono zag. | Ne | | | | 0,05 | | 8,60 | 143 | 622 | | 1,30 | 16 |
| | <i>Q. ilex</i> , antropogono zag. | Ne | | | | 0,07 | | 5,70 | 160 | 344 | | 1,10 | 28 |
| | <i>Q. ilex</i> , antropogono zag. | Ne | | | | 0,11 | | 5,30 | 148 | 988 | | 1,20 | 25 |
| | <i>Q. faginea</i> , antropogono zag. | Ne | | | | 0,01 | | 6,90 | 112 | 815 | | 0,70 | 23 |

Nastavak tabele 10.

| | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------|
| Anderson i sar. (2000) | <i>Q. nigra</i> L., aktivna topionica Pb | Da (N.D.) | | | | | | | | 6,10 ± 2,70 | | |
| | <i>Q. nigra</i> L., kontrolno mesto | Da (N.D.) | | | | | | | | < 2 | | |
| | <i>Q. velutina</i> Lam., zatvorena topionica Pb | Da (N.D.) | | | | | | | | < 2 | | |
| | <i>Q. velutina</i> Lam., kontrolno mesto | Da (N.D.) | | | | | | | | < 2 | | |
| Monaci i sar. (2000) | <i>Q. ilex</i> , saobraćaj | Ne | 39,10 | 0,05 | 0,66 | 8,62 | 50,80 | 502 | 1,74 | 0,90 | 22,60 | |
| | | | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | |
| | <i>Q. ilex</i> , nezagđeno područje | Ne | 23,10 | 0,02 | 0,33 | 1,09 | 6,40 | 8,67 | 0,19 | 0,33 | 4 | |
| | | | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | |
| Bargagli i sar. (2003) | <i>Q. pubescens</i> , napušteni rudnik metaličnih sulfidnih ruda | Ne | 44,20 | 0,02 | 0,60 | 6,68 | 74,80 | 44,30 | 0,97 | 1,15 | 20,40 | |
| | | | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | |
| | <i>Q. pubescens</i> , industrijsko zagadenje | Ne | 14,10 | 0,01 | 0,63 | 2,05 | 6,75 | 15,70 | 0,80 | 0,64 | 2,60 | |
| | | | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | |
| | <i>Q. pubescens</i> , nezagđeno područje | Ne | 84,90 | 0,42 | 0,04 | 0,91 | 6,41 | 1.143 | 280 | 3,09 | 0,52 | 22,70 |
| | | | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| <i>Q. pubescens</i> , nezagđeno područje | Ne | 25,10 | 0,24 | 0,02 | 0,52 | 1,38 | 83,30 | 107 | 2,04 | 0,23 | 6,87 | |
| | | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | |
| Aboal i sar. (2004) | <i>Q. robur</i> , ruralna oblast | Da | 107 | 0,43 | 0,05 | 1,27 | 6,02 | 151 | 188 | 8,21 | 0,61 | 19,70 |
| | | | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| | <i>Q. robur</i> , ruralna oblast | Da | 18,50 | 0,25 | 0,04 | 0,63 | 0,67 | 34,60 | 112 | 3,99 | 0,15 | 1,84 |
| | | | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| | <i>Q. robur</i> , ruralna oblast | Da | 121 | 0,17 | 0,05 | 1,44 | 5,74 | 127 | 260 | 4,81 | 0,39 | 20,40 |
| | | | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| <i>Q. robur</i> , ruralna oblast | Da | 97 | 0,11 | 0,04 | 0,86 | 1,02 | 46,50 | 135 | 3,74 | 0,20 | 5,59 | |
| | | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | |
| <i>Q. robur</i> , ruralna oblast | Da | 54,40 | 0,20 | 0,01 | 0,17 | 6,40 | 88,90 | 304,70 | 2,52 | 0,15 | 12,25 | |
| | | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | |
| <i>Q. robur</i> , ruralna oblast | Da | 37,90 | 0,19 | 0,007 | 0,08 | 1,32 | 29,60 | 54,60 | 2,05 | 0,06 | 2,93 | |
| | | (11,40- 212,40) ^d | (0,056- 0,819) ^d | (0,01- 0,045) ^d | 0,034- 0,430) ^d | (3,03- 10,73) ^d | (50,90- 199,10) ^d | (109,60- 372,10) ^d | (0,37- 11,24) ^d | (0,056- 0,456) ^d | (4,69- 17,97) ^d | |
| <i>Q. robur</i> , prirodan nivo u datoj oblasti | N.D. | 37 | 0,09 | 0,01 | 0,08 | 5,83 | 76 | 277 | 1,55 | 0,12 | 11 | |

Nastavak tabele 10.

| | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------------|---|-----------------|----------------|---------------|-----------------|-----------------|---------------|------------|-----------------|-----------------|---------|
| Karolewski i sar. (2005) | <i>Q. robur</i> L., đubrivo na bazi N | N.D. | | | 0,85 | 3,32 | 80,40 | 335,50 | 2,82 | 1,30 | 20,20 |
| | <i>Q. robur</i> L., kontrolno područje | N.D. | | | 0,70 | 3,15 | 62 | 296,60 | 2,53 | 1,47 | 15,30 |
| | <i>Q. robur</i> , tipičan nivo ^c | N.D. | | | 2,40 | ± 2 | ± 167 | ± 850 | 2,30 | ± 0,90 | ± 16 |
| | <i>Q. petraea</i> Liebl., đubrivo na bazi N | N.D. | | | 0,83 | 1,56 | 78 | 477,40 | 3,45 | 1,36 | 18,80 |
| | <i>Q. petraea</i> Liebl., kontrolno područje | N.D. | | | 2,15 | 1,92 | 56,70 | 427,60 | 2,94 | 1,91 | 15,20 |
| | <i>Q. petraea</i> , tipičan nivo ^c | N.D. | | | | 7 | ± 51 | ± 7.793 | | 1,20 | ± 8 |
| Madejón i sar. (2006) | <i>Q. ilex</i> L., rudnik pirita, 1999. god. | Da ^e | 9,42- 31,20 | 0,14- 0,19 | 11,30- 25,40 | 1.100- 3.160 | 451- 1.450 | | 21- 93 | 56,80- 76,60 | |
| | <i>Q. ilex</i> L., rudnik pirita, 2000. god. | Da ^e | 4,40- 7,10 | 0,21- 0,37 | 11,90- 17,50 | 627- 1.140 | 495- 1.460 | | 9,60- 15 | 26,20- 87,20 | |
| | <i>Q. ilex</i> L., rudnik pirita, 2001. god. | Da ^e | 1,60- 3,58 | 0,13- 0,25 | 8,60- 11,90 | 319- 764 | 318- 2.000 | | 4,70- 20,50 | 44- 113 | |
| | <i>Q. ilex</i> L., kontrolno područje, 1999. god. | Da ^e | 5,41- 23,60 | 0,09- 0,23 | 11,60- 25,30 | 798- 2.760 | 754- 2.400 | | 18,70- 48,50 | 32,80- 59,90 | |
| | <i>Q. ilex</i> L., kontrolno područje, 2000. god. | Da ^e | 3,30- 4,20 | 0,16- 0,25 | 12,40- 18,40 | 623- 745 | 583- 1.990 | | 9,50- 31,10 | 39,90- 55,60 | |
| | <i>Q. ilex</i> L., kontrolno područje, 2001. god. | Da ^e | 1,33- 1,96 | 0,02- 0,05 | 9,20- 16,40 | 330- 715 | 602- 1.990 | | 3,80- 7,60 | 26,70- 45,30 | |
| De la Fuente i sar. (2010) | <i>Q. suber</i> ^b , rudarsvo, | Da ^f | 10,70 | | 17,10 | 636 | 1.129 | | 13,40 | 45,80 | |
| | polimetalna ruda | (N.D.) | ± 3,92 | | ± 5 | ± 514 | ± 1.004 | | ± 18,50 | ± 24,10 | |

Nastavak tabele 10.

| | | | | | | | | | | |
|--------------------------------------|---|---------------------------|--------------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|------|
| De la Fuente i sar. (2010) | <i>Q. rotundifolia</i> ^b , rudarstvo, polimetalna ruda | Da ^f (N.D.) | 5,78 | 23,10 | 227 | 1.853 | 7,98 | 54,50 | | |
| | | | | ± | ± | ± | ± | ± | | |
| | | | | 1,28 | 63,90 | 1.804 | 5,28 | 8,93 | | |
| Yildiz i sar. (2010) | <i>Q. cerris</i> L., nezagađeno šumsko područje | Ne | | | 1,10 | 0,53 | 0,08 | 0,37 | 0,64 | |
| Larios i sar. (2012) | <i>Q. robur</i> , napušteni Hg rudnik | Da | 32 ± 2 | | | | | | | |
| Ugolini i sar. (2013) | <i>Q. ilex</i> L., saobraćaj | Ne | 0,07 | 1,30 | 12,20 | 218,40 | 87,80 | 1,40 | 29,30 | |
| | | | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | |
| | | | | 0,01 | 0,03 | 0,08 | 2,90 | 1,20 | 0,09 | 0,29 |
| | <i>Q. ilex</i> L., manje zagađeno | Ne | 0,08 | 0,50 | 7,20 | 120,60 | 95 | 1,20 | 21,60 | |
| | | | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | |
| | | | | 0,01 | 0,01 | 0,08 | 0,90 | 0,90 | 0,11 | 0,27 |
| | <i>Q. ilex</i> L., saobraćaj | Da | 0,07 | 0,62 | 7,30 | 114,80 | 70,98 | 1,20 | 0,95 | |
| | | | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | |
| | | | 0,01 | 0,01 | 0,07 | 1 | 1,10 | 0,08 | 0,28 | |
| <i>Q. ilex</i> L., manje zagađeno | Da | 0,11 | 0,30 | 6,10 | 68,90 | 68,90 | 0,90 | 23,72 | | |
| | | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | | |
| | | | 0,002 | 0,01 | 0,10 | 0,60 | 0,60 | 0,08 | 1,36 | |
| Arena i sar. (2014) | <i>Q. ilex</i> L., gradski park OB | Ne | | 0,04 | 0,22 | 7,47 | | 0,11 | 1,52 | |
| | <i>Q. ilex</i> L., gradski park BC | Ne | | 0,04 | 0,57 | 11,83 | | 0,06 | 1 | |
| | <i>Q. ilex</i> L., pored saobraćajnice | Ne | | 0,06 | 0,65 | 20,31 | | 0,23 | 2,84 | |
| | <i>Q. ilex</i> L., pored autoputa | Ne | | 0,07 | 1,45 | 16,77 | | 0,30 | 4,78 | |
| Dogan i sar. (2014) | <i>Q. cerris</i> L., nezagađeno, 600 m n.v. | Ne | | | | 2,73 | 2,82 | 0,17 | 0,50 | 0,31 |
| | <i>Q. cerris</i> L., nezagađeno, 1.100 m n.v. | Ne | | | | 1,83 | 4,78 | 0,19 | 0,42 | 0,32 |

Nastavak tabele 10.

| | | | | | | |
|---------------------------|--|----|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------|
| Zhao i sar. (2014) | <i>Q. fabri</i> Hance, Pb–Zn rudarstvo i topionica | Da | 20,54 | 64,67 | 179,53 | 791 |
| | | | (18,24- 22,61) ^d | (59,75- 69,37) ^d | (162,86- 184,69) ^d | (698- 824) ^d |

koncentracije prikazane kao: srednja vrednost, srednja vrednost ± standardna devijacija ili opseg (min–max);

^a oprano rastvorom hlороформа;^b vazdušni delovi, pretpostavlja se da je u pitanju lišće;^c na osnovu 36 objavljenih studija sa nezagađenih područja;^d srednja vrednost u datom opsegu;^e oprano deterdžentom bez fosfata i isprano sa 0,1 N HCl i destilovanom vodom;^f oprano i sonikacijom očišćeno;

sm – suve mase;

N.D. – nije definisano kako je oprano ako je prano ili da li je uopšte oprano;

n.v. – nadmorska visina;

OB i BC – skraćeni nazivi gradskih parkova.

Tabela 11. Literaturni pregled koncentracija metala i metaloida u grani i korenu *Quercus* spp.

| Referenca | Biljna vrsta, deo, izvor zagađenja | Oprano | Koncentracija (µg/g sm) | | | | |
|--------------------------------|---|--------|-------------------------|--------|-------------------|------------------|---------------------|
| | | | As | Cd | Cr | Fe | Zn |
| van Nevel i sar. (2011) | <i>Q. robur</i> , <i>Q. petraea</i> , grana, Zn topionica | Ne | | < 15,8 | | | 2.701 ± 1.395 |
| Larios i sar. (2012) | <i>Q. robur</i> , koren, napušteni Hg rudnik | Da | 44 ± 1 | | | | |
| Anawar i sar. (2013) | <i>Q. ilex</i> L., grana, rudnik pirita | Da | 1,20 ± 0,40 | | 7,50 ± 0,50 | 549 ± 6,90 | 58 ± 4,70 |

koncentracije prikazane kao srednja vrednost ± standardna devijacija;

sm – suve mase.

Tabela 12. Literaturni pregled pH vrednosti, sadržaja organske materije (OM) i koncentracija metala i metaloida u zemljištu korenovog sistema *Quercus* spp.

| Referenca | Biljna vrsta, dubina uzorkovanja, izvor zagađenja | pH ^{b,c,d} | OM (%)* | Koncentracija (µg/g) | | | | | | | | | | |
|---------------------------|---|--------------------------------|------------|--------------------------------|---------------------|-------------------|----|---------------------|---------------------|--------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | | | | Al | As | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn |
| Anderson i sar. (2000) | <i>Q. nigra</i> L., 5–10 cm, aktivna topionica Pb | 5,33 ± 0,82 ^d | | | | | | | | | | | | 119 ± 35 |
| | <i>Q. nigra</i> L., 5–10 cm, kontrolno područje | 5,38 ± 0,56 ^d | | | | | | | | | | | | 22 ± 12 |
| | <i>Q. velutina</i> Lam., 5–10 cm, zatvorena topionica Pb | 7,52 ± 0,19 ^d | | | | | | | | | | | | 564 ± 150 |
| | <i>Q. velutina</i> Lam., 5–10 cm, kontrolno područje | 6,19 ± 0,25 ^d | | | | | | | | | | | | 52 ± 13 |
| Bargagli i sar. (2003) | <i>Q. pubescens</i> , 10 cm, napušteni rudnik metalnih sulfidnih ruda | | | 3,58 ± 1,37 ^a | 73,30 ± 58 | 1,23 ± 1,39 | | 48,10 ± 21,10 | 81,80 ± 55,20 | 3,89 ± 1,57 ^a | 5.922 ± 4.142 | 118 ± 78,40 | 145 ± 130 | 618 ± 900 |
| | <i>Q. pubescens</i> , 10 cm, industrijsko zagađenje | | | 3,46 ± 1,67 ^a | 79,70 ± 65,60 | 0,18 ± 0,16 | | 77,60 ± 29,50 | 29,60 ± 21,90 | 3,56 ± 1,76 ^a | 1.783 ± 1.264 | 52,20 ± 11,60 | 30,50 ± 16,90 | 139 ± 143 |
| | <i>Q. pubescens</i> , 10 cm, nezagađeno područje | | | 3,50 ± 1,50 ^a | 9,85 ± 7,09 | 0,23 ± 0,20 | | 57,80 ± 35,70 | 31,50 ± 17,50 | 3,74 ± 1,52 ^a | 2.427 ± 3.159 | 104 ± 99,90 | 29,90 ± 16,40 | 92,10 ± 80,50 |
| Opydo i sar. (2005) | <i>Q. robur</i> L., 20–25 cm, nezagađeno područje | 4,80 ^d | | | | 0,60 | | | 5,70 | | | 4,60 | 97 | 35 |

Nastavak tabele 12.

| | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|--|--------------------------------|--------------------|-------------------|--------------------|----------------------|-------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| Opydo i sar. (2005) | <i>Q. robur</i> , 0–20 cm, nedefinisano područje | 4,31 ^b | | | 1,10 ± 0,40 | 3,10 ± 3,36 | | | 17,60 ± 3,76 | 17 ± 2,27 |
| | <i>Q. petraea</i> , 0–20 cm, nedefinisano područje | 3,70 ^c | | | 1,30 ± 0,43 | 11,50 ± 2,74 | | | 8,50 ± 4,16 | 17,20 ± 2,08 |
| Madejón i sar. (2006) | <i>Q. ilex</i> L., 0–25 cm, rudnik pirita | 4,10 ± 0,20 ^b | 82 ± 24 | 3,46 ± 1,24 | 146 ± 23 | 35.930 ± 2.301 | 1.079 ± 130 | 26,20 ± 1,60 | 201 ± 62 | 618 ± 119 |
| | <i>Q. ilex</i> L., 0–25 cm, kontrolno područje | 5,60 ± 0,10 ^b | 14,80 ± 1 | 1,19 ± 0,03 | 43,80 ± 9,50 | 26.97 ± 506 | 968 ± 46 | 20,60 ± 1,60 | 41,90 ± 3,40 | 833,30 ± 3,30 |
| | <i>Q. pyrenaica</i> , 0–10 cm, rudnik W i Au, deponija otpada iz rudnika | 4,84- 5,37 ^b | 3,0- 9,82 | 440- 1.540 | | | | | | |
| Casado i sar. (2007) | <i>Q. pyrenaica</i> , 0–10 cm, antički rudnik W i Au | 5,34 ^b | 1,80 | 50 | | | | | | |
| | <i>Q. pyrenaica</i> , 0–10 cm, manji napušteni rudnik W i Au | 4,63- 4,98 ^b | 1,57- 3,96 | 128- 130 | | | | | | |
| Migeon i sar. (2009) | <i>Q. robur</i> , <i>Q. rubra</i> , 0–20 cm, bivše polj.zemljište u blizini topionice Zn- Pb | 7,58 ± 0,22 ^b | 48,40 ^c | 10 ± 2,11 | 23 ± 1,32 | 27,50 ± 7,02 | 143 ± 27,80 | 492 ± 102 | 742 ± 174 | |

Nastavak tabele 12.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|-------------------|--------------------|-------------------|-----------------------|--------------------|-------------------|
| van Nevel i sar. (2011) | <i>Q. robur, Q. petraea</i> , 10–20 cm, Zn topionica | 4,5 ± 0,3 ^c | | 1,96 ± 0,92 | | | | 109 ± 68 |
| | Larios i sar. (2012) | <i>Q. robur</i> , 25 cm, napušteni Hg rudnik | | 4.452 ± 40 | | | | |
| | Anawar i sar. (2013) | <i>Q. ilex</i> , 0–15 cm šljaka+zemljište, rudnik pirita 1 | 4,80 ^b | 1.372 ± 105 | 2,40 ± 0,10 | 137 ± 2,10 | 66.335 ± 389 | |
| <i>Q. ilex</i> , 0–15 cm šljaka+zemljište, rudnik pirita 2 | | 6,50 ^b | 360 ± 5,20 | 1,70 ± 0,30 | 143 ± 7,50 | 42.780 ± 990 | | 246 ± 15 |
| <i>Q. ilex</i> , 0–15 cm šljaka+zemljište, rudnik pirita 3 | | 6,80 ^b | 771 ± 308 | 11,40 ± 1,50 | 83 ± 38 | 61.305 ± 20.145 | | 433 ± 8,60 |
| Zhao i sar. (2014) | <i>Q. fabri</i> Hance, 0–20cm, Pb–Zn rudarstvo i topionica | 5,69 ± 0,31 ^b | | 17,72 ± 0,75 | | 97,10 ± 8,40 | | 459 ± 76,40 |
| | | | | | | | | 1.934 ± 217 |

koncentracije prikazane kao: srednja vrednost ili srednja vrednost ± standardna devijacija;

* osim ako nije drugačije naglašeno;

^a vrednost izražena u %;

^b pH određena sa H₂O;

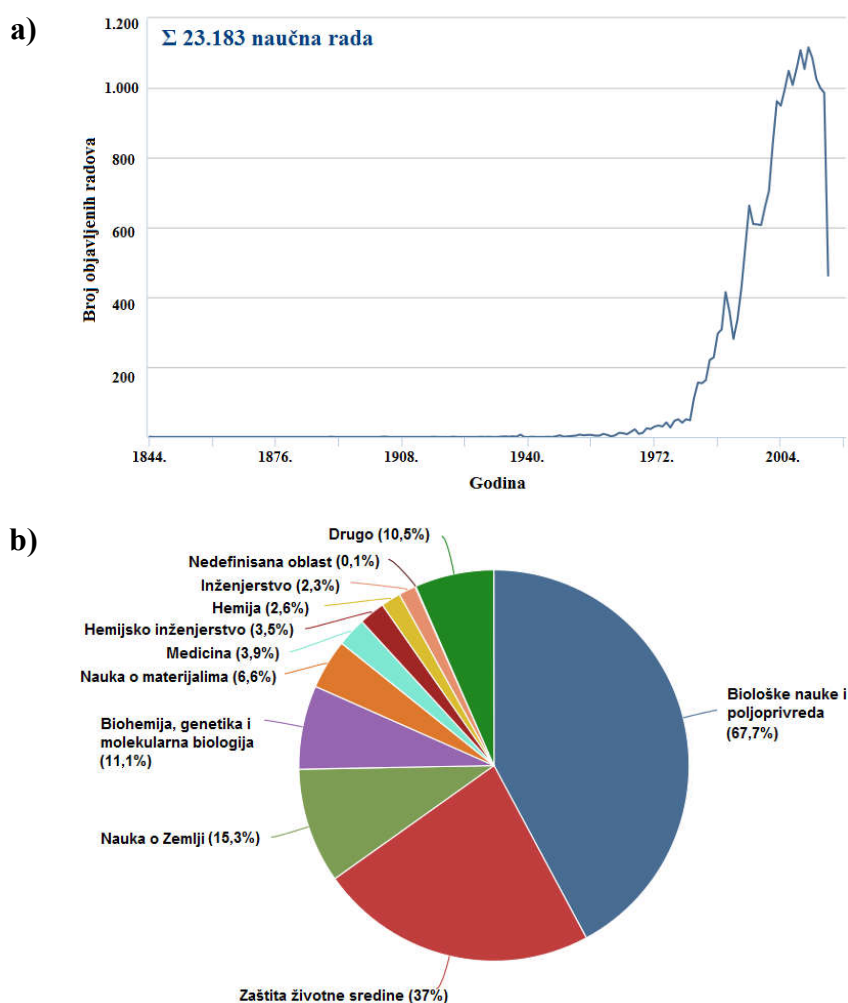
^c pH određena sa KCl;

^d pH određena sa CaCl₂;

^e koncentracija izražena u g/kg.

3.2. Literaturni pregled istraživanja vezanih za smreku

Iako je manje rasprostranjena od *Quercus* spp. sa manjim brojem vrsta (oko 35), rod *Picea* (smreka) ([Pub Med Plant Base](#)) takođe je zastupljen u velikom broju naučnih publikacija još od 1844. godine (slika 10.a). Udeo istraživanja vezanih za poljoprivredne i biološke nauke bio je oko 68%, dok se 37% naučnih publikacija bavilo zaštitom životne sredine upotrebom *Picea* spp. (slika 10.b).



Slika 10. a) Broj naučnih publikacija prema ključnoj reči pretraživanja „*Picea* spp.” u periodu 1844–2016.god; **b)** udeo prema oblastima istraživanja u ukupnom broju naučnih publikacija do avgusta 2016. godine (izvor: naučna baza Scopus)

Pregledom dostupnih naučnih publikacija može se uvideti da je veliki deo publikacija bio vezan za istraživanja koja pokrivaju područja sa mešovitim izvorima

zagađenja, bez definisanog izvora sa dominantin uticajem na određenom mestu uzorkovanja (Maňkovská, 1998; Čeburnis i Steinnes, 2000; Reimann i sar., 2001; Reimann i sar., 2007; Rothpfeffer i Karlton, 2007; Suchara i sar., 2011; Staszewski i sar., 2012). Lindroos i sar. (2007), Brunner i sar. (2008), Berger i sar. (2009), i Staszewski i sar. (2012) vršili su istovremeno uzorkovanje biljnog materijala i zemljišta smreke, u cilju analize porekla određenih metala i metaloida, dok je mali broj publikacija bio vezan za analizu jednogodišnjih iglica (Lindroos i sar., 2007; Suchara i sar., 2011; Staszewski i sar., 2012). Koren je vrlo retko uzorkovan (Brunner i sar., 2008). Godzik i saradnici (1979) su ukazali da je vrlo teško ukloniti čestice prečnika $< 1 \mu\text{m}$ sa površine iglica četinara pranjem usled vezivanja za kristale voska kojima su prekrivene. Takođe, količina zagađenja iz vazduha koja uđe preko stoma kod četinara zanemarljiva prema ovim autorima, što može biti jedan od razloga slabe uporedne analize sadržaja metala i metaloida u opranim i neopranim iglicama *Picea* spp pregledom publikacija.

Rezultati eksperimentalnih analiza biljnog materijala i zemljišta *Picea* spp. iz literaturnog pregleda, prema godini objavljivanja, dati su u tabelama 14–16. na kraju poglavlja 3.2.

Andersen i saradnici (2004) ispitivali su karakteristike nekadašnjeg poljoprivrednog zemljišta na kojima je izvršeno pošumljavanje. Nakon više od tri decenije od pošumljavanja, uočili su nižu pH vrednost zemljišta, kao i veći sadržaj organske materije u zemljištu *P. abies* (tabela 16.) u poređenju sa zemljištem bukve, hrasta i jele. Povećana kiselost zemljišta uticala je na povećano rastvaranje, a samim tim i na biodostupnost Cu, Ni i Pb u A–horizontu zemljišta (od 0–25 cm). Korelacije između pH vrednosti, organske materije i rastvorljivosti ispitivanih metala u zemljištu nisu postojale.

Lindroos i saradnici (2007) ispitivali su zemljište šumskog ekosistema bogatog sulfatima, što je predstavljalo odličnu podlogu za analizu sadržaja metala zbog pretpostavke veće biodostupnosti i mobilnosti metala usled niže pH vrednosti zemljišta (tabela 16.). Uzorkovanje jednogodišnjih iglica, kao i zemljišta *P. abies* vršeno je u novembru mesecu. Lindroos i sar. uočili su jasan trend porasta biodostupnih koncentracija Ni i Zn sa snižavanjem pH vrednosti zemljišta ($R^2 = 0,87$; $R^2 = 0,91$). Iako je biodostupna koncentracija metala u zemljištu bila visoka, manje posledice zagađenja

su bile primetne jer smreka ima plitak koren. Lindroos i sar. su na osnovu podataka korelacione matrice (tabela 13.) između parametara zemljišta uvideli da je postojala jaka negativna korelacija biodostupnih koncentracija metala i pH vrednosti zemljišta *P. abies* za ispitivane metale i metaloide, osim za Cu.

Tabela 13. Pirsonova korelaciona matrica između parametara zemljišta *P. abies* za statistički značajne korelacije ($p < 0,05$) (Lindroos i sar., 2007)

| | pH | Al | Cd | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Zn |
|----|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----|
| pH | 1 | | | | | | | | |
| Al | -0,780 | 1 | | | | | | | |
| Cd | -0,540 | 0,870 | 1 | | | | | | |
| Cr | -0,470 | 0,85 | 0,950 | 1 | | | | | |
| Cu | / | / | / | / | 1 | | | | |
| Fe | -0,500 | 0,600 | 0,580 | 0,530 | / | 1 | | | |
| Mn | -0,770 | 0,970 | 0,870 | 0,850 | 0,330 | 0,500 | 1 | | |
| Ni | -0,820 | 0,990 | 0,830 | 0,800 | / | 0,580 | 0,970 | 1 | |
| Zn | -0,820 | 0,990 | 0,850 | 0,820 | / | 0,610 | 0,970 | 0,990 | 1 |

„/” nije statistički značajna korelacija.

Rothpfeffer i Karlun (2007) su na devet različitih lokacija, koje su se nalazile pod uticajem nedefinisanih izvora zagađenja predominantnog urbanog porekla, uzorkovali granu (tabela 15.) iz donjeg, srednjeg i gornjeg dela krošnje *P. abies* u novembru i januaru. Iglice su predstavljale kompozitni uzorak jednogodišnjih (C) i višegodišnjih (C+n) iglica, tako da nisu korišćene za poređenja u disertaciji. Koncentracije As, Mo i Co bile su ispod granice određivanja u svim uzorcima grane.

Brunner i saradnici (2008) vršili su eksperimente u kontrolisanim laboratorijskim uslovima, pri čemu su ispitivali mogućnost akumulacije i fitostabilizacije Cu, Zn, Cd i Pb upotrebom *P. abies* (tabela 15.). U zemljište, sa određenim prirodnim sadržajem metala, dodavan je oksid Cd i mešavina prašine iz elektrofiltera poreklom iz topionice obojenih metala, krajnjeg sastava: 170 g/kg Cu; 800 g/kg Zn; 0,27 g/kg Cd; i 15,5 g/kg Pb. Nakon četvorogodišnjeg perioda, Brunner i sar. uočili su porast pH vrednosti zemljišta za oko 0,3 jedinice; dok se ukupna koncentracija metala Cu, Zn, Cd i Pb uvećala za 23, 30, 100 i 2 puta. Biodostupne koncentracije Cu i Zn bile su za tri reda veličine veće u odnosu na kontrolno zemljište. Biodostupne koncentracije Al, Cd i Pb nisu bile detektovane ni u jednom zemljištu. Dodatak Cu, Zn, Cd i Pb uticao je na povećanje koncentracija za 20, 14, 7 i 2 puta u korenu prečnika ≤ 2

mm, za navedene metale. Vreme izlaganja nije imalo veći uticaj na akumulaciju u korenu sa zagađenog zemljišta, dok je u kontrolnom bio primećen trend porasta koncentracija metala sa vremenom. Metali koji nisu dodavani (Al, Cr, Mn i Ni) takođe su pokazali u oba eksperimenta akumulaciju u korenu sa vremenom, sa konačnim vrednostima od: 10.000 mg/kg za Al; 650 mg/kg za Mn; < 30 mg/kg za Cr i Ni. Kada su dobijene rezultate preveli na kapacitet adsorpcije, Brunner i sar. su dobili vrednosti u opsegu 0,1–0,2% za Cu; 0,04–0,2% za Cd i 0,03–0,1% za Pb. Brunner i sar. su zaključili da je ovaj vid fitostabilizacije/ekstrakcije moguće primeniti kod zemljišta koja su u manjoj meri zagađena ispitivanim metalima.

Suchara i saradnici (2011) uzorkovali su jednogodišnje iglice *P. abies* (L.) Karls. sa grana na visini od 3 m (pre analize nisu oprane), u području sa mešovitim izvorima zagađenja (tabela 14.). Prema njihovim rezultatima, kao galvni izvori Al, As, Co, Cr, Cu, Fe, Mo i Ni identifikovani su kop lignita, elektrane i hemijska industrija, dok su iz metalne industrije, procesa reciklaže akumulatora, podzemne eksploatacije uglja i sa deponija rudničkog otpada emitovani Cd, Cr, Fe, Mo, Pb i Zn. Emisija iz topionice olova uticala je na povećanje sadržaja Cd i Pb u iglicama smreke, dok je uticaj emisija iz industrije stakla i elektrane bio uočen na osnovu povećanih koncentracija Al, As, Cd, Cr, Cu, Mo, Pb i Zn. Suchara i sar. su došli do rezultata da je urbano zagađenje, takođe bilo dobro reflektovano iglicama u poređenju sa uzorkovanom travom i mahovinom, što sa druge strane može biti i rezultat usvajanja iz zemljišta koje nisu analizirali.

Staszewski i saradnici (2012) analizirali su sadržaj metala u jednogodišnjim iglicama *P. abies* (tabela 14.) uzorkovanim u 23 nacionalna parka kako bi odredili prirodan nivo Cd, Cu, Pb i Zn i potencijalni uticaj aerozagađenja. Uzorkovanje je vršeno u septembru mesecu. Rezultati su pokazali uticaj lokalnih i prekograničnih izvora zagađenja u pravcima dominantnih vetrova, najviše metalurške prerade u poređenju sa mešovitim industrijskim regionom, bez štetnog uticaja. Staszewski i sar. prikazali su značajne korelacije ($p < 0,05$) između Cd i Pb u opranim jednogodišnjim iglicama *P. abies* sa odgovarajućim koncentracijama metala u zemljištu $Cd_{zemljište}-Cd_{iglice}$ (0,690) i $Pb_{zemljište}-Pb_{iglice}$ (0,670). Na osnovu prikazanih korelacija, Staszewski i sar. su ukazali da se Cd može koristiti kao marker industrijskog zagađenja šumskih ekosistema, jer je ostvarena statistički značajna korelacija između sadržaja Cd u aerosedimentima i sadržaja u opranim iglicama *P. abies*.

Tabela 14. Literaturni pregled koncentracija metala i metaloida u opranim i neopranim jednogodišnjim iglicama *Picea* spp.

| Referenca | Biljna vrsta, deo, izvor zagađenja | Oprano | Koncentracija (µg/g sm) | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|--|-----------------|-------------------------|---------------|-------------------|---------------|---------------|------------|-------------------|--------------------|-------------------|-------------|---------------|-------------------|---------------------|
| | | | Al | As | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Mn | Mo | Ni | Pb | Zn | |
| Lindroos i sar. (2007) | <i>P. abies</i> ^a , šumsko kiselo zemljište | Ne | 57,20 ± 4,48 | | | | | | 2,04 ± 0,40 | 30,80 ± 2,42 | 396 ± 45,80 | | | | 28,35 ± 0,61 |
| Suchara i sar. (2011) | <i>P. abies</i> , mešoviti izvori zagađenja | Ne | 11- 175 | 0,01- 0,30 | 0,01- 0,66 | 0,03- 1,10 | 0,04- 0,90 | 1,70- 6 | 20- 133 | 22- 2.276 | 0,006- 0,13 | 0,26- 14 | 0,05- 1,10 | 15- 54 | |
| Staszewski i sar. (2012) | <i>P. abies</i> , nacionalni parkovi | Da ^b | | | 0,18 ± 0,17 | | | | 4,19 ± 0,82 | | | | | 1,73 ± 1,54 | 31,48 ± 10,23 |

koncentracije prikazane kao: srednja vrednost ± standardna devijacija ili opseg (min–max);

sm – suve mase;

^a srednje vrednosti za period 1996–2001.god;

^b iglice oprane hloroformom.

Tabela 15. Literaturni pregled koncentracija metala u grani i korenu *Picea* spp.

| Referenca | Biljna vrsta, deo, izvor zagađenja | Oprano | Koncentracija (µg/g sm) | | | | | | | | |
|---|---|--------|-------------------------|-----|-------|------|-----|------|-------|-------|-------|
| | | | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn |
| Rothpfeffer i Karlton (2007) | <i>P. abies</i> , grana, mešoviti izvori zagađenja | Ne | 390 | 270 | 1,90 | 6,30 | 200 | 2,90 | 5,10 | 6,90 | 130 |
| Brunner i sar. (2008) | <i>P. abies</i> , koren, kontrolno zemljište, 2000.god. | Da | 0,90 | | 4,30 | 28 | | 46 | 3,40 | 2 | 152 |
| | <i>P. abies</i> , koren, kontrolno zemljište, 2001.god. | Da | 1,90 | | 16,40 | 35 | | 146 | 8,60 | 6,40 | 136 |
| | <i>P. abies</i> , koren, kontrolno zemljište, 2002.god. | Da | 5,70 | | 18,80 | 213 | | 168 | 13,10 | 13,80 | 916 |
| | <i>P. abies</i> , koren, kontrolno zemljište, 2003.god. | Da | 2,10 | | 13,60 | 46 | | 195 | 9 | 6,10 | 230 |
| | <i>P. abies</i> , koren, zagađeno zemljište ^a , 2000.god. | Da | 13,80 | | 2 | 740 | | 23 | 2,30 | 44,20 | 2.854 |
| | <i>P. abies</i> , koren, zagađeno zemljište ^a , 2001.god. | Da | 9,80 | | 9,60 | 503 | | 145 | 6,10 | 39,90 | 1.507 |
| | <i>P. abies</i> , koren, zagađeno zemljište ^a , 2002.god. | Da | 8,80 | | 16,30 | 534 | | 199 | 11 | 25,60 | 1.679 |
| | <i>P. abies</i> , koren, zagađeno zemljište ^a , 2003.god. | Da | 11,10 | | 13,90 | 908 | | 211 | 10,30 | 36,40 | 3.009 |

koncentracije prikazane kao srednja vrednost;

sm – suve mase;

^a laboratorijski uslovi.

Tabela 16. Literaturni pregled pH vrednosti i koncentracija metala i metaloida u zemljištu korenovog sistema *Picea* spp.

| Referenca | Biljna vrsta, dubina uzorkovanja, izvor zagađenja | pH ^{a,b} | Koncentracija (µg/g) [*] | | | | | | | |
|---------------------------------|---|--|-----------------------------------|------|------|----|------|------|------|-------|
| | | | Al | Cd | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn |
| Andersen i sar. (2004) | <i>Q. robur</i> L., 20–25 cm, nezagađeno područje | 4,70 ^b | | 0,60 | 8,10 | | | 6,30 | 129 | 27 |
| Lindroos i sar. (2007) | <i>P. abies</i> , 10–20 cm, šumsko zemljište ^c | 3,50 ^a 3,40 ^b | 280 | 0,01 | 0,13 | 94 | 1,53 | 0,98 | | 1,82 |
| Brunner i sar. (2008) | <i>P. abies</i> , 0–15 cm, kontrolno zemljište | 6,06 ^{b,d} | 41.880 | 0,10 | 28 | | 772 | | 37 | 97 |
| | <i>P. abies</i> , 0–15 cm, veštački zagađeno zemljište | 6,40 ^{b,d} | | 10 | 640 | | | | 90 | 3.000 |
| Staszewski i sar. (2012) | <i>P. abies</i> , 0–25 cm, nacionalni parkovi | 3,77 | | 0,07 | 0,10 | | | | 0,30 | 2,85 |
| | | ± | | ± | ± | | | | ± | ± |
| | | 0,42 ^a | | 0,10 | 0,09 | | | | 0,54 | 2,68 |

koncentracije prikazane kao: srednja vrednost, ili srednja vrednost ± standardna devijacija;

^a pH određena sa H₂O;

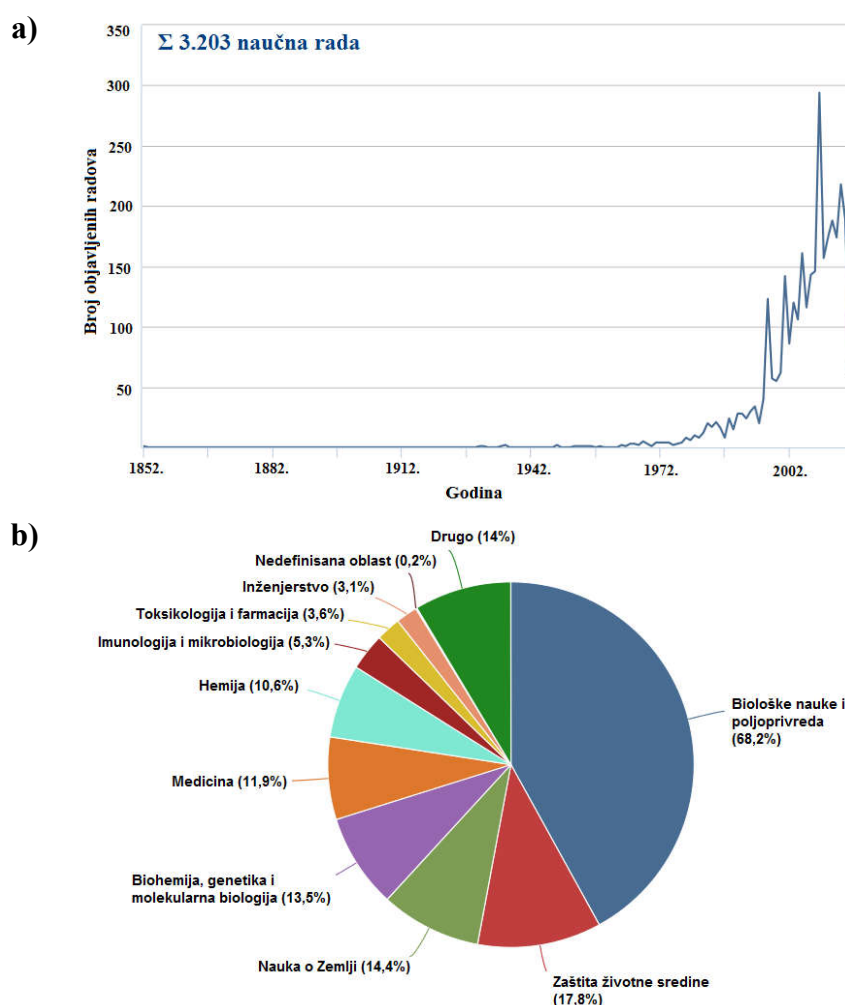
^b pH određena sa CaCl₂;

^c biodostupne koncentracije dobijene ekstrakcijom sa BaCl₂,

^d prosek za tri godine ispitivanja.

3.3. Literaturni pregled istraživanja vezanih za lešnik

Sa nešto manje od 20 vrsta u okviru roda *Corylus*, lešnik je manje zastupljen u naučnim publikacijama, iako se spominje još od 1852. godine u istraživanjima (slika 11.a). Kao i u prethodnim istraživanjima vezanim za *Quercus* spp. i *Picea* spp., najzastupljenije oblasti istraživanja vezanih za *Corylus* spp. bile su poljoprivreda i biološke nauke (oko 68%), dok su istraživanja u cilju zaštite životne sredine bila zastupljena sa manje od 18% od ukupnog broja publikacija (slika 11.b).



Slika 11. a) Broj naučnih publikacija prema ključnoj reči pretraživanja „*Corylus* spp.” u periodu 1852–2016.god; **b)** udeo prema oblastima istraživanja u ukupnom broju naučnih publikacija do avgusta 2016. godine
(izvor: naučna baza Scopus)

Mali broj objavljenih naučnih publikacija otežava upoređenje i analizu sposobnosti akumulacije i translokacije metala i metaloida u okviru roda *Corylus*. Takođe, ograničen broj mesta uzorkovanja sa različitim izvorima zagađenja, ne daje jasnu sliku ponašanja ove biljne vrste u uslovima zagađenja. Iz nekoliko objavljenih publikacija može se uvideti nivo metala i metaloida u lišću iz nezagađene sredine (Santamaría i Martín, 1998) i urbane sredine (Tomašević i sar., 2005; Tomašević i sar., 2008; Huseinova i sar., 2009), kao i u okruženju topionice obojenih metala (Migeon i sar., 2009). Migeon i saradnici (2009) su jedini koji su komplementarno analizirali biljni materijal (granu i lišće) i zemljište, dok ne postoje literaturni podaci o koncentraciji metala i metaloida u korenu ove vrste. Bratakos i saradnici (2002) su u uzorcima ploda utvrdili da je lešnik sadržao veće koncentracije Cr u odnosu na druge koštunjave plodove koji se koriste za ishranu (badem, pistače i orahe). Jochner i saradnici (2015) ukazali su na vezu između aerozagađenja (O_3 , NO_x , $PM_{2,5}$, PM_{10}) u urbanim i ruralnim sredinama i smanjenja količine polena u fazi potpunog cvetanja *Corylus avellana* L. ($p < 0,01$; $p < 0,05$ za Pirsonov koeficijent korelacije u opsegu od 0,341 do 0,634).

Rezultati eksperimentalnih analiza biljnog materijala i zemljišta *Corylus* spp. iz literaturnog pregleda, prema godini objavljivanja, dati su u tabelama 17. i 18. na kraju poglavlja 3.3.

Santamaría i Martín (1998) su uzorkovali *C. avellana* u cilju određivanja nutritivnog statusa šuma. Pošto je uzorkovanje izvršeno sa prisutnim biljnim vrstama jasena (*Fraxinus excelsior*) i kljena (*Acer campestre*) u nedefinisanoj udelu vrsta, detektovane koncentracije Cd, Cu, Fe, Mn, Pb i Zn u neopranoj lišću *C. avellana* predstavljale su okvirne vrednosti zbog čega nisu korišćenje za poređenja u okviru disertacije.

Tomašević i saradnici (2005, 2008) su za cilj imali analizu zagađenja u Beogradu poreklom iz saobraćaja. Dvogodišnje ispitivanje radili su u dva perioda (na početku i na kraju vegetativnog ciklusa lešnika) uzorkovanjem *C. colurna* L. u neposrednoj blizini prometne saobraćajnice. U tabeli 17. prikazani su rezultati uzorkovanja u septembru mesecu. Po deset pojedinačnih listova uzorkovani su na visini od 2 m. Za razliku od lišća, zemljište je uzorkovano samo jednom godišnje i to u junu mesecu (tabela 18.). Tomašević i sar. (2008) su ukazali da se koncentracija metala i metaloida u folijarnim delovima povećala sa periodom vegetativnog rasta, odnosno da

je sadržaj Pb, Cu i Zn bio veći u septembru u poređenju sa uzorkovanjem u maju. Imajući u vidu da je bilo manjih oštećenja na listovima, [Tomašević i sar.](#) su smatrali da je ova vrsta stekla sposobnost adaptacije u uslovima povećanog aerozagađenja. Zbirne korelacije elemenata u zemljištu *C. colurna* L., sa tri mesta i u dva perioda uzorkovanja, pokazale su korelacije: (a) na nivou značajnosti od $p < 0,05$ između Cu–Pb (0,670), Cr–Pb (0,690), Zn–Pb (0,680) i (b) na nivou značajnosti od $p < 0,01$ između između Cr–Cu (0,790), Zn–Cu (0,860), Zn–Cr (0,870). SEM³⁰ analizom individualanih suspendovanih čestica deponovanih na površinu lišća *C. colurna*, [Tomašević i saradnici \(2005\)](#) su utvrdili da se 50–60% od ukupne mase čestica nalazilo u frakciji D_p ³¹ $< 2 \mu\text{m}$.

[Huseinova i saradnici \(2009\)](#) su ispitivali sadržaj metala u lišću *C. avellana* L., uzorkovanom na visini ≥ 2 m, kao posledicu zagađenja većim delom iz saobraćaja i manjim delom iz fabrike za preradu drvne građe (tabela 17.). Koncentracije ispitivanih metala uopšteno su bile veće na zagađenom u poređenju sa kontrolnim mestom uzorkovanja, zbog čega [Huseinova i sar.](#) su ukazali na mogućnost primene *C. avellana* u svrhe biomonitoringa urbanog aerozagađenja. Takođe, uočili su trend opadanja koncentracija metala u neoprano lišću, prema sledećem redosledu: Zn > Fe > Cu.

[Migeon i saradnici \(2009\)](#) ispitivali su biljni material i zemljište *C. avellana* L. u blizini zatvorene Zn–Pb topionice (tabela 18.). Mesto uzorkovanja nalazilo se oko 1 km od topionice, na području rekultivisanog odlagališta šljake. Uzorkovanje je izvršeno u dva vegetativna perioda (jun i oktobar), biljni materijal je uzorkovan na visini od 2 m, uzorkovane grane su bile starosti jedne godine. Koncentracije Cd, Pb i Zn u zemljištu ukazivale su na visok nivo zagađenja ispitivanim metalima, i na nešto niži nivo zagađenja bakrom. Koncentracije Cr i Mn nisu se značajno razlikovale od koncentracija sa referentnog mesta. Pored ukupnih koncentracija, [Migeon i sar.](#) prikazali su i biodostupne koncentracije metala u zemljištu koje su bile vrlo niske, do par procenata od ukupnih, najverovatnije zbog uslova slabo baznog zemljišta ($\text{pH} = 7,80 \pm 0,12$). Rezultati [Migeon i sar.](#) ukazali su i na značajno veću koncentraciju Cr, Mn i Pb u biljnim uzorcima iz oktobra meseca. Poređenjem koncentracija u lišću i grani, jasna razlika u koncentracijama postojala je samo za Pb, nešto manja za Cd, dok su koncentracije Zn bile slične za granu i lišće. [Migeon i sar.](#) utvrdili su nisku vrednost BAC, i to 0,09 za Pb; 0,04 za Cd i 0,11 za Zn.

³⁰ engl. scanning electron microscope

³¹ prečnik čestice

Tabela 17. Literaturni pregled koncentracija metala u neoprano lišću *Corylus* spp.

| Referenca | Biljna vrsta, deo, izvor zagađenja | Oprano | Koncentracija (µg/g sm) | | | | |
|---------------------------------------|---|--------|-------------------------|-------------|-------------|------------|-------------|
| | | | Cd | Fe | Mn | Pb | Zn |
| Santamaría i Martín (1998) | <i>C. avellana</i> ^a , nutritivni status šuma | Ne | 0,04 | 139 | 74 | 1,10 | 31 |
| Tomašević i sar. (2008) | <i>C. colurna</i> L., saobraćaj, 1996.god. | Ne | | | | 16,50 ± | 22 ± |
| | <i>C. colurna</i> L., saobraćaj, 1997.god. | Ne | | | | 6,80 ± | 7,80 ± |
| Huseinova i sar. (2009) | <i>C. avellana</i> L., saobraćaj (autoput) | Ne | | 326,10 ± | | | 70,30 ± |
| | <i>C. avellana</i> L., kontrolna zona | Ne | | 67,60 ± | 110,20 ± | | 150,60 ± |
| | | | | 34,90 | | | 6,50 |

koncentracije prikazane kao: srednja vrednost ili srednja vrednost ± standardna devijacija;

^a pomešano sa *Acer campestre* i *Fraxinus excelsior*;

sm – suve mase.

Tabela 18. Literaturni pregled sadržaja organske materije i koncentracija metala i metaloida u zemljištu korenovog sistema *Corylus* spp.

| Referenca | Biljna vrsta, dubina uzorkovanja, izvor zagađenja | pH ^a | OM (g/kg) | Koncentracija (µg/g) | | | | | | | |
|----------------------------|---|--------------------------------|--------------|----------------------|------|---------------------|--------------------|-------------------|-----|-------------------|-------------------|
| | | | | Cd | Co | Cr | Cu | Mn | Ni | Pb | Zn |
| Tomašević i sar. (2008) | <i>C. colurna</i> L., 0–15 cm, saobraćaj, 1996.god. | 7,6 - 8,1 | | | 14 | 81 | 34 | | 119 | 81 | 80 |
| | <i>C. colurna</i> L., 0–15 cm, saobraćaj, 1997.god. | (N.D.) | | | n.d. | 104 | 36 | | 29 | 147 | 255 |
| Migeon i sar. (2009) | <i>C. avellana</i> L., 0–20 cm, odlagalište šljake iz Zn– Pb topionice | 7,80 ± 0,12 ^a | 251 | 8,14 ± 3,02 | | 21,40 ± 1,57 | 50,80 ± 5,64 | 292 ± 63,60 | | 433 ± 102 | 415 ± 115 |
| | <i>C. avellana</i> L., 0–20 cm, biodostupna frakcija ^b | | | 0,25 ± 0,20 | | 0,001 ± 0,001 | 0,16 ± 0,04 | 0,17 ± 0,13 | | 0,20 ± 0,12 | 6,37 ± 6,30 |
| | | | | | | | | | | | |

koncentracije prikazane kao: srednja vrednost ili srednja vrednost ± standardna devijacija;

OM – sadržaj organske materije;

n.d. – nije detektovano;

N.D. – nije definisano;

^apH određena sa H₂O;

^bbiodostupne koncentracije dobijene ekstrakcijom sa CaCl₂.

3.4. Rudarstvo i metalurgija kao izvori zagađenja životne sredine

Drenažne (procedne) vode obogaćene metalima i metaloidima potiču od spiranja i luženja naslaga otpadnog rudničkog materijala (raskrivke, jalovine, flotacijske jalovine itd.) i pod dejstvom atmosferskih prilika dospevaju u prirodne vodotokove i zemljište (Dimitrijević i sar., 2009). Marqués i saradnici (2001) potvrdili su da su sa flotacijskog jalovišta polimetalične rude (sadržaja 0,9% Pb; 11,2% Zn; 0,2% Cu) metali Zn, Cd, Mn dospeli u obližnje tekuće vode, a Fe, Pb, Cu i Cr u sedimente, procesima luženja i procednim vodama. Primeri akcidenata popuštanja brana i izlivanja jalovine na nezagađeno područje nisu izuzetak (Moreno–Jiménez i sar., 2011).

Prema istraživanjima, tokom procesa usitnjavanja i mlevenja metalne rude formiraju se grube čestice ($D_p > 1 \mu\text{m}$), dok fine čestice nastaju uglavnom tokom topljenja ($D_p > 0,1 \mu\text{m}$) i rafinacije ($0,1 < D_p < 1,0 \mu\text{m}$) metala kondenzacijom para visoke temperature i koagulacijom (Barcan, 2002; Csavina i sar., 2011). Csavina i saradnici (2011) su na osnovu rezultata uzorkovanja na mestu udaljenom 2 km od jalovišta i 1 km od topionice bakra, ukazali da su se As, Cd i Pb koncentrisali u frakciji suspendovanih čestica prečnika $0,32 \mu\text{m}$. Jedan od načina procene količine prašine koja potiče sa jalovišta, naročito u suvim i polu–suvim klimatskim oblastima, jeste razvijanje kompjuterskih modela. Međutim, modelovanje transporta i depozicije prašine izazvane erozijom vetrom je kompleksan problem jer uključuje heterogenost površinskog sloja zemljišta, prekrivenost zemljišta vegetacijom, dinamične meteorološke uslove i uticaj topografije (Stovern i sar., 2016).

Oblast oko grada Mončegorsk (Rusija) na granici sa Norveškom, predmet je brojnih istraživanja sa temom zagađenja životne sredine upravo zbog postojanja brojnih topionica i rudnika Cu–Ni sulfidnih ruda, sa visokim sadržajem Cu od 0,6–10% i Ni od 0,3–5,5%. Monitoringom vazduha, Barcan (2002) je utvrdio da su se otpadni gasovi sastojali uglavnom iz SO_2 , NO_x i Cl_2 , dok su čvrste čestice bile obogaćene elementima koji formiraju šljaku (Fe, Al, Mg, Ca, Si), sulfidima Cu, Ni i Fe, kao i pratećim elementima As, Pb i Zn. Prema zvaničnim podacima, 1994. godine iz topionice u Mončegorsku emitovano je 1.619 t Ni, 934 t Cu, 81,5 t Co i 98.000 t SO_2 u životnu sredinu (Boyd i sar., 2009). Koptsik i saradnici (2003) utvrdili su promene, kako u statusu šuma tako i u promeni sastava zemljišta, u prečniku od 40 km od izvora

zagađenja u navedenoj oblasti. U organskom sloju zemljišta u blizini topionica, detektovali su 11 ± 2 mmol Ni/kg i 16 ± 3 mmol Cu/kg u poređenju sa udaljenim oblasima gde je detektovano < 1 mmol/kg zemljišta. Broj, visina i prečnik stabla, kao i gustina krošnje bili su manji na gradijentu zagađenja. Broj biljnih vrsta i ukupna nadzemna biomasa smanjivali su se sa povećanjem količine atmosfere depozicije.

Aznar i saradnici (2007) utvrdili su da je period intenzivnog topljenja rude bakra uticao na smanjeni rast šumske populacije u krugu od 25 km od topionice, naročito u pravcu dominantnih vetrova, metodom merenja intervala između prstenova u stablu. Moreno–Grau sa saradnicima (2002) su nakon šestogodišnjeg monitoringa zaključili da je zemljište u blizini rudarsko–metalurške prerade Zn–Pb sulfidne rude bilo obogaćeno Pb, Zn, Cd i Cu. Glavni izvor metala bila je fugalna prašina poreklom sa flotacijskog jalovišta, jer usled manje efikasnog procesa flotacije rude, prašina je bila obogaćena metalima. Ghaderian i Ravandi (2012) su u blizini nekoliko rudnika i topionica bakra detektovali Cu, Zn, Pb i Ni u zemljištu u koncentracijama od 1.300, 1.500, 700 i 35 $\mu\text{g/g}$, dok su u biljnom materijalu preko 146 vrsta detektovali širok opseg koncentracija ($\mu\text{g/g}$) ispitivanih metala: Cu 1–4.012; Zn 2–1.074; Pb 0,4–76 i Ni 0,1–22. Larios i saradnici (2012) su detektovali visoke koncentracije As u podzemnim i nadzemnim delovima šest biljnih vrsta (u opsegu od 6–1.371 mg/kg) koje su rasle na tlu dva napuštena rudnika žive. Akumulacija As zavisila je od stepena zagađenja zemljišta i same biljne vrste. Arsen u zemljištu bio je prisutan u veoma visokom koncentracionom opsegu 1.260–25.901 mg/kg. Gruszecka i Wdowin (2013) su analizom zemljišta u blizini flotacijskog jalovišta Pb–Zn rudnika, uočili najveće obogaćenje sa As, Cd, Pb i Zn u zemljištu od 60 do 90 cm dubine. Takođe, utvrdili su da je $> 90\%$ Cd, 80% Pb, 60% Zn i 20% As prisutno u biomobilnom obliku, što je odgovaralo koncentracijama od: 10, 922, 694 i < 5 mg/kg, za navedene metale i metaloide. Liu i saradnici (2013) su utvrdili da je blizina rudnika i topionice obojenih metala uticala na povećano zagađenje zemljišta, pri čemu su Cd i Cu bile glavne zagađujuće supstance (0,52–5,55 mg/kg za Cd i 27,87–426,15 mg/kg za Cu), ali da su antropogenog porekla bili i Pb (125,32 mg/kg) i Zn (171,48 mg/kg). Zhang i saradnici (2013) su na mestu uzorkovanja udaljenom oko 8 km od topionice bakra, detektovali sledeće koncentracije metala (mg/kg) u zemljištu: Cd $6 \pm 0,16$; Cr $18,5 \pm 4,31$; Cu $542 \pm 55,2$; Ni $18,9 \pm 0,89$; Pb 895

± 24 i Zn $4.043 \pm 39,08$. Takođe, ovi autori su uočili da su se metali i metaloidi koncentrisali u finoj frakciji zemljišta, uglavnom vezani za okside Mn.

U tabeli 19. dat je pregled koncentracija metala i metaloida u zemljištu koje je zagađeno emisijom štetnih materija sa napuštenih i aktivnih rudnika. Na osnovu prikupljenih podataka, Li Z. i saradnici (2014) utvrdili su niz elemenata: Cd > Pb > Cu \approx Zn > 1 > As \approx Ni > Cr koji je ukazivao na stepen zagađenja životne sredine i opasnost po zdravlje ljudi. Li W. i saradnici (2014) su naveli da je stepen zagađenja zemljišta i biljaka, koje se koriste u ishrani, u Kini povećan zbog velikog antropogenog zagađenja poreklom iz rudarstva, saobraćaja i reciklaže metala i elektronskog otpada. Ettler (2016) u svom revijalnom radu navodi veliki broj topionica obojenih metala koje su bile glavni uzrok zagađenja zemljišta, ali i pozitivne primere fitoremedijacije zemljišta.

Tabela 19. Srednje koncentracije metala i metaloida u zemljištu u blizini rudnika u nekoliko država u svetu (Li Z. i sar., 2014)

| Država (broj rudnika) | Koncentracija (mg/kg) | | | | | | |
|--------------------------|-----------------------|-------|---------|--------|---------|----------|---------|
| | As | Cd | Cr | Cu | Ni | Pb | Zn |
| Kina (72) | 195,50 | 11,0 | 84,28 | 211,90 | 106,60 | 641,30 | 1.163,0 |
| Iran (3) | 146,20 | 1,49 | – | 88,40 | – | 1.002,0 | 363,40 |
| Španija (16) | 191,60 | 6,59 | 63,20 | 120,80 | 28,35 | 881,80 | 465,80 |
| Južna Korea (70) | 70,08 | 1,99 | – | 79,09 | 22,0 | 111,10 | 183,20 |
| Vijetnam (3) | 3.144,0 | 135,0 | 1.501,0 | 271,40 | 2.254,0 | 30.635,0 | 41.094 |
| Indija (5) | 18,62 | 3,82 | 1.509,0 | 63,49 | 1.069,0 | 304,70 | 338,80 |

„–” ne postoji podatak u datoj literaturi.

3.5. Saobraćaj kao izvor zagađenja životne sredine

Bitan aspekt zagađenja životne sredine u urbanim sredinama predstavlja emisija zagađujućih supstanci iz saobraćaja. Elementi koji se emituju abrazijom kočionog sistema motornih vozila su Fe, Cu, kao i Zn, Cr, Pb, Ni i Mo; potrošnjom pneumatika i lubrikanata emituju se Mn, Fe, Cd, Cu, Pb, Zn, Co i Ni u životnu sredinu; dok As može da potiče iz aditiva koji se dodaju pogonskom gorivu (Spada i sar., 2012). Monaci i saradnici (2000) ukazuju da Zn nastaje kao produkti abrazije pneumatika, Cu i Mn kočionog sistema, dok Cd može biti produkt sagorevanja goriva (kao i Ni) i potrošnje pneumatika. Prema Çeliku i saradnicima (2005), emisija metala Cu, Zn i Pb direktno je povezana sa gustinom saobraćaja.

4. OSNOVNE HIPOTEZE I CILJ RADA

Osnovnom hipotezom definisan je glavni predmet istraživanja ove doktorske disertacije, a to je da biljke imaju veoma bitnu ulogu u procesima kruženja materije u biosferi te predstavljaju značajan faktor koji utiče i na raspodelu zagađujućih supstanci. Istovremenim usvajanjem materija iz zemljišta (korenovim sistemom) i iz vazduha (putem stoma na folijarnim delovima), višegodišnje biljke poseduju sposobnost reflektovanja stanja i kumulativnog zagađenja životne sredine. Drvenaste vrste zauzimaju značajan deo prostora u kome rastu, jer imaju široku krošnju i razgranat korenov sistem, tako da je biomonitoringom moguće obezbediti podatke o prostornoj raspodeli i koncentraciji određene zagađujuće supstance u životnoj sredini. Upravo usled nemogućnosti razdvajanja prirodnih puteva usvajanja iz dva medijuma, pretpostavka je da je, komplementarnom analizom sastava zemljišta, moguće utvrditi poreklo zagađujuće supstance. Analizom puteva usvajanja i translokacije zagađujućih supstanci, može se pretpostaviti njihova dalja sudbina u okviru biljke, a samim tim i definisati mehanizam (akumulacija, ekskluzija ili indikacija) kome ispitivane biljne vrste pribegavaju suočavajući se sa povećanim zagađenjem u kome opstaju. U slučaju da se akumulacija zagađujuće supstance iz zemljišta vrši u korenu biljke, bez dalje translokacije u nadzemne delove, pretpostavka je da se biljna vrsta može koristiti u svrhe fitostabilizacije, dok se biljka u kojoj se odvija efektivna translokacija zagađujuće supstance iz korena u nadzemne delove može koristiti u svrhe fitoekstrakcije.

Na osnovu prethodnih razmatranja, iz teorijskog dela kao i rezultata datih u literaturnom pregledu, istraživanja u okviru ove doktorske disertacije sprovedena su u cilju upotrebe hrasta, smreke i lešnika radi:

- ✓ utvrđivanja sposobnosti bioindikacije i biomonitoringa zagađenja životne sredine metalima i metaloidima koji prvenstveno potiču iz operacija i procesa eksploatacije i pirometalurške proizvodnje bakra;
- ✓ utvrđivanja mogućnosti fitoremedijacije (fitostabilizacije ili fitoekstrakcije) zemljišta zagađenog metalima i metaloidima;
- ✓ utvrđivanja sposobnosti adaptacije biljnih vrsta na uslove povećanog zagađenja životne sredine, u kojima date vrste opstaju, putem bioloških faktora.

Na osnovu postavljene hipoteze i izvedenih pretpostavki, očekivani rezultati doktorske disertacije jesu da se, analizom sadržaja 12 metala i metaloida u pojedinačnim uzorcima lišća/iglica, grane, korena i zemljišta iz okoline korenovog sistema hrasta, smreke i lešnika, uzorkovanih u šest zona sa različitim nivoom i izvorima zagađenja utvrdi:

- ✓ statistički značajna razlika detektovanih koncentracija metala i metaloida iz kontrolne zone uzorkovanja u poređenju sa urbanom, industrijskom, ruralnom, turističkom zonom, i zonom uzorkovanja koja se nalazila pod uticajem emisija iz saobraćaja, u cilju odabira adekvatnog biomonitora,
- ✓ ponašanje izabranih biljnih vrsta u neposrednoj blizini izvora zagađenja koji su direktno povezani sa rudarsko–metalurškom proizvodnjom bakra, prvenstveno topionice bakra, kopova i flotacijskih jalovišta,
- ✓ statistički značajna razlika koncentracija metala i metaloida u uzorcima opranog i neopranog lišća i iglica iz tekuće godine uzorkovanja u cilju definisanja sposobnosti određivanja aerodepozicije,
- ✓ mogućnost upotrebe izabranih biljnih vrsta u monitoringu/indikaciji određenih metala i metaloida na osnovu sposobnosti akumulacije istih u određenim delovima biljnih vrsta, prvenstveno u lišću/iglicama,
- ✓ poreklo metala i metaloida u biljnom materijalu (vazduh i/ili zemljište) komplementarnom analizom sastava zemljišta i analizom bioloških faktora,
- ✓ ponašanje izabranih biljnih vrsta u datim uslovima zagađenja putem definisanja mehanizma akumulacije, ekskluzije ili indikacije metala i metaloida,
- ✓ sposobnost izabranih biljnih vrsta za upotrebu u svrhe fitostabilizacije i/ili fitoekstrakcije metala i metaloida, na osnovu odnosa detektovanih koncentracija u korenu i zemljištu,
- ✓ adaptacija uslovima povećanog zagađenja dve listopadne vrste (hrast i lešnik) i jedne zimzelene (smreka).

Rezultati ove doktorske disertacije imaju naučni doprinos prilikom utvrđivanja višedecenijskog zagađenja životne sredine Bora i okoline pre potpune primene mera za sprečavanje emitovanja aerozagađenja prelaskom proizvodnje bakra na pogon nove topionice i proizvodnje sumporne kiseline u novom postrojenju.

Postoji neprestana potreba za pronalaženjem novih biljnih vrsta i utvrđivanju njihovog ponašanja u karakterističnim uslovima zagađenja, što ova disertacija takođe pruža. Sve tri biljne vrste se na prostoru Republike Srbije koriste u lekovite svrhe ili ishranu, te je potrebno, kako sa aspekta zaštite životne sredine tako i sa stanovišta zdravlja ljudi, posvetiti im dodatnu pažnju.

Prema pregledu 86 naučnih publikacija, koje su objavljene u periodu od 2004. do 2012. godine sa temom upotrebe drveća kao pasivnih bioindikatora, [Tariccone i saradnici \(2015\)](#) ukazuju da je: u svega 10 publikacija upoređena mogućnost upotrebe iglica i lišća; u samo tri publikacije uzorkovana grana; *Picea abies* korišćena sedam puta, *Quercus ilex* 5 puta, a *Corylus* spp. nijednom; analiza jednogodišnjih iglica obavljena samo u jednoj naučnoj publikaciji. Iz datih podataka može se uvideti da, iako često korišćena za procenu zagađenja životne sredine, biomonitoring kao metoda, i dalje daje mogućnost unapređenja.

5. MATERIJALI I METODE RADA

5.1. Opis ispitivanog područja

Opština Bor nalazi se u istočnom delu Republike Srbije, blizu graničnog pojasa sa Bugarskom i Rumunijom. Sa površinom od 856 km² i brojem stanovnika od 48.615 (prema popisu stanovništva iz 2011. godine) spada u red prostranijih i srednje–gusto naseljenih opština u Republici Srbiji (Popis, 2014). Opštinu Bor čini 13 seoskih mesnih zajednica (Brestovac, Zlot, Oštrelj, Krivelj, Šarbanovac, Šarbanovac Timok, Metovnica, Gornjane, Bučje, Slatina, Donja Bela Reka, Tanda i Luka) i grad Bor kao administrativni centar opštine (44°04'25" severne geografske širine, 22°05'26" istočne geografske dužine) koji je sačinjen od 13 gradskih mesnih zajednica (u koje spadaju Brezonik i Brestovačka banja). Veći broj stanovnika (34.160) živi u samom gradu. Od Beograda, Bor je udaljen vazdušnom linijom oko 160 km.

Opština Bor nalazi se u Karpatskoj zoni, na području pobrđa u slivu reke Crni Timok i planinskog rejona sa vrhovima Crni Vrh (1.137 m n.v.), Veliki i Mali Krš (1.148 m i 929 m), Deli Jovan (1.137 m), Stol (1.155 m) i Malinik (1.158 m). Planinski rejon zahvata 2/3, a rejon pobrđa 1/3 površine opštine. Teritorija opštine Bor ispresecana je dolinama manjih reka koje pripadaju Dunavskom slivu.

5.1.1. Meteorološki podaci

Pravac i brzina vetra bitni su meteorološki parametri koji mogu da ukažu na oblasti koje su pod većim uticajem i rizikom od atmosferskog zagađenja.

Prosečne vrednosti meteoroloških parametara date su u tabeli 20. za merno mesto *Institut* u periodu od 2003. godine do godine uzorkovanja, dok su prikazane ruže vetrova, za period od 2005. godine do godine uzorkovanja, date slikom 12. Kao što se slike može uočiti, dominantni pravci vetrova na ispitivanom području su bili zapadnog pravca (Z, ZSZ, SZ), učestalosti do 12%, dok su manje učestalosti bili istočnog (I, ISI, IJI) i južnog pravca. Intenzitet vetrova nije bio veliki (prosečna brzina iznosila je 0,6 m/s), ali su se sporadično javljali udari vetra do 17,6 m/s. Takođe, postojao je značajan

period bez vetra koja je u periodu od 2003–2013. godine prosečno iznosila 54% od ukupnog vremena.

Tabela 20. Prosečne godišnje vrednosti meteoroloških parametara u periodu 2003–2013. godina za Bor (IRM, godišnji izveštaji)

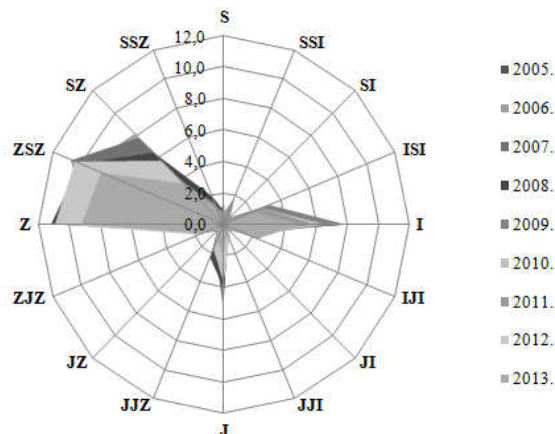
| Godina | Temperatura vazduha (°C) | Relativna vlažnost vazduha (%) | Atmosferski pritisak (mbar) | Vetar | | |
|--------------------|--------------------------|--------------------------------|-----------------------------|--------------|----------------|-------------------------|
| | | | | Brzina (m/s) | Max udar (m/s) | Tišina ^c (%) |
| 2003. | 10,6 | 71,0 | 973,2 | 0,4 | 23,6 | 62,3 |
| 2004. | 10,8 | 74,0 | 972,3 | 0,7 | 18,0 | 51,7 |
| 2005. | 10,0 | 75,0 | 971,9 | 0,5 | 17,0 | 54,3 |
| 2006. | 11,7 | 73,0 | 971,0 | 0,5 | 17,0 | 53,6 |
| 2007. | 11,7 | 68,0 | 971,6 | 0,6 | 18,4 | 49,8 |
| 2008. ^a | 15,1 | 63,9 | 967,1 | 0,7 | 15,1 | 46,9 |
| 2009. | 11,3 | 67,0 | 971,0 | 0,5 | 19,4 | 58,2 |
| 2010. | 10,5 | 76,0 | 969,4 | 0,8 | 16,8 | 53,6 |
| 2011. | 11,4 | – | 973,5 | 0,5 | 18,1 | – |
| 2012. | 11,4 | – | 971,6 | 0,6 | 18,1 | – |
| 2013. ^b | 12,3 | – | 970,2 | 0,5 | 12,4 | – |

„–“ nema podataka;

^a vrednosti prikazane za period januar–septembar;

^b vrednosti prikazane za period januar–novembar;

^c period bez vetra.



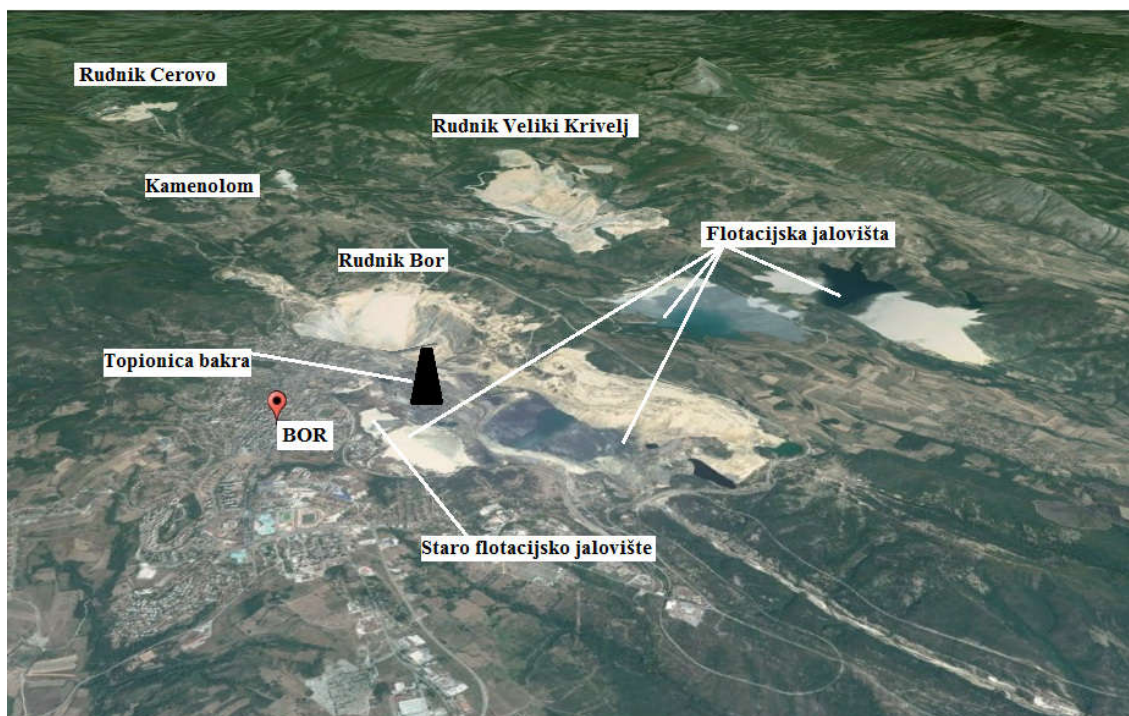
Slika 12. Ruža vetrova (učestalost vetra, %) na ispitivanom području u periodu 2005–2013. godina (IRM, godišnji izveštaji)

5.1.2. Dominantni izvori zagađenja

Bor i okolina poznati su više od 100 godina po značajnim nalazištima rude bakra koja su procenjivana među najvećim u Evropi. Na početku eksploatacije rudnih ležišta, procenat bakra u rudi kretao se oko 5%, sa velikim sadržajem plemenitih metala (Au, Ag, Pt itd.), da bi tokom vremena sadržaj bakra opao na oko 2%. Danas, udeo bakra u

rudi je znatno manji (< 0,5%), što za posledicu ima stvaranje velikih količina rudničkog otpada – raskrivke i jalovine. Eksploatisana ruda u najvećoj meri sastoji se od sulfidnih minerala pirita (FeS_2), halkopirita (CuFeS_2), halkozina (Cu_2S), kovelina (CuS), dok su u manjoj meri prisutni minerali bornit (Cu_5FeS_4) i azurin ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) (Antonijević i sar., 2008; Dimitrijević i sar., 2009; IEA Study, 2010; Šerbula i sar., 2010).

Dominantni izvori zagađenja životne sredine nedvosmisleno su vezani za eksploataciju i pirometaluršku preradu rude bakra (Šerbula i sar., 2010; Šerbula i sar., 2013a; Šerbula i sar., 2014a; Šerbula i sar., 2015; Šerbula i sar., 2017), što predstavlja primarnu delatnost stanovništva Bora i okoline već dugi niz godina (slika 13.).



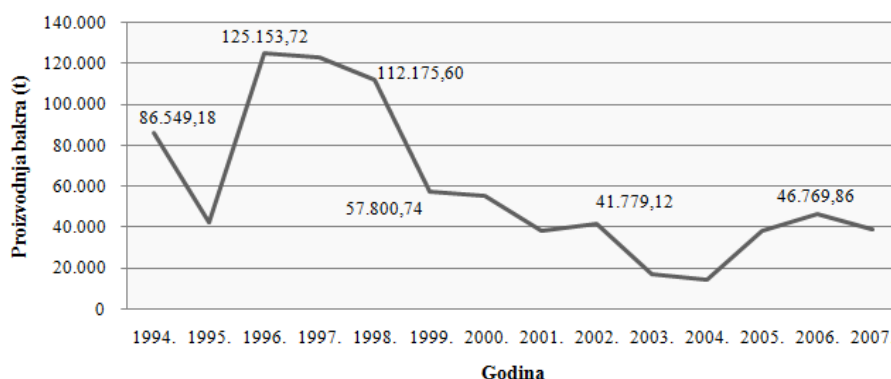
Slika 13. Izvori zagađenja na ispitivanom području Bora i okoline

U sklopu rudarsko–metalurške proizvodnje operativna su dva kopa (Cerovo i Veliki Krivelj) i jedna jama („Jama”), dok je kop u Boru zatvoren. Topionica bakra, u okviru Rudarsko–topioničarskog Basena Bor (RTB Bor), koji se nalazi na severo–istočnoj granici urbanog dela grada Bora, predstavljala je primarni izvor zagađenja životne sredine. U sekundarne izvore zagađenja spadaju odlagališta rudničkog otpada (raskrivke i jalovine), zatim kamenolom, gradska i prigradska toplana koje rade na ugalj, saobraćaj, individualna ložišta u domaćinstvima u prigradskim i seoskim naseljima koja nisu pokrivena mrežom centralnog grejanja. Prema Antonijeviću i

saradnicima (2008), tokom 2002. godine, na teritoriji opštine Bor odloženo je 207 Mt flotacijske jalovine, 450 Mt raskrivke i 23 Mt šljake, što predstavlja količinu od preko 100 t po stanovniku opštine Bor.

Prva topionica bakra, u kojoj se topio koncentrat sulfidne rude, sa radom je krenula 1906. godine. Druga topionica, počela je sa radom 1961. a prestala početkom 2016. godine i bila je deo proizvodne linije koja je uključivala: prženje koncentrata u fluosolid reaktorima, topljenje prženca u plamenoj peći, konvertovanje bakrenca u konvertoru, plamenu rafinaciju blister bakra, elektrolitičku rafinaciju anodnog do katodnog bakra.

Na slici 14. prikazana je srednja godišnja proizvodnja anodnog bakra u periodu od 1994. do 2007. godine. Od 1994. do 1998. godine bilo je proizvedeno u proseku 98.000 t anodnog bakra. Maksimalna proizvodnja, od oko 125.000 t, postignuta je tokom 1996. godine, ali je u narednim godinama bio primetan konstantan pad godišnje proizvodnje, tako da je u periodu 1999–2007. prosečna proizvodnja anodnog bakra u RTB–u iznosila 39.000 t (Šerbula i sar., 2010).



Slika 14. Srednja godišnja proizvodnja anodnog bakra u periodu od 1994–2007. godine u RTB–u Bor (Šerbula i sar., 2010)

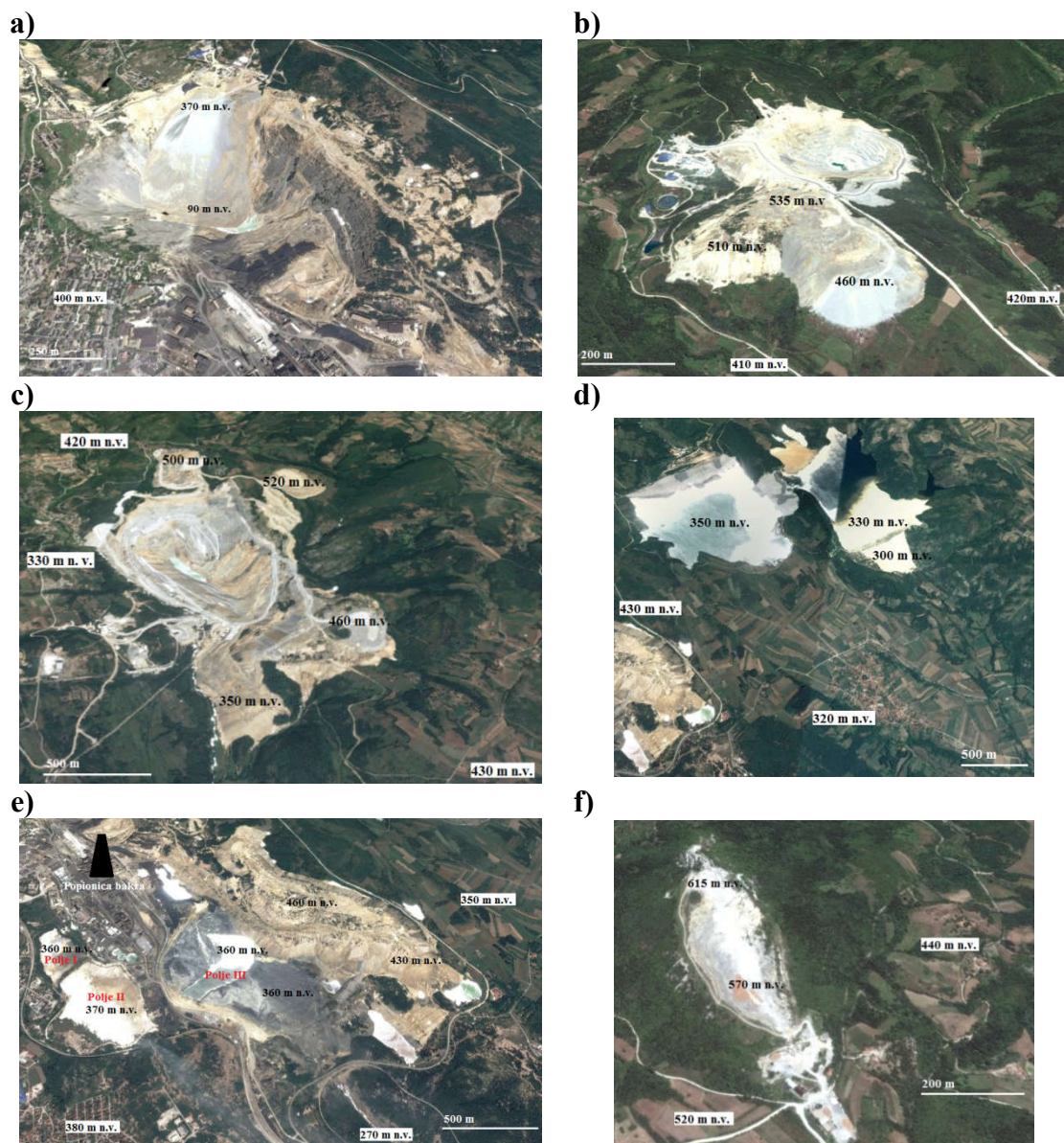
Otpadni gasovi koji su nastali u toku procesa prženja i konvertovanja koristili su se za proizvodnju tehničke sumporne kiseline (93,0–98,4% H_2SO_4) u fabrici sumporne kiseline jer su sadržali znatno veći udeo SO_2 gasa (15,0–17,0%) u otpadnim gasovima u poređenju sa otpadnim gasovima koji su nastali tokom faze topljenja. Prva fabrika za proizvodnju H_2SO_4 , počela je sa radom 1971. godine, i prema tadašnjoj tehnologiji jednostepene katalize, bilo je moguće iskoristiti < 60% sumpora iz otpadnih gasova, dok je neprerađena količina gasova ispuštana u atmosferu. Godišnji kapacitet fabrike iznosio

je 475.000 t kiseline. Otpadni topionički gas, kao što je navedeno nije bio podoban za proizvodnju H_2SO_4 (jer je sadržao oko 0,5–1,5% SO_2) zbog čega je nakon otprašivanja u elektrofilterima emitovan u atmosferu preko dimnjaka visine > 100 m. Usled nepotpunog otprašivanja otpadnih gasova u elektrofilterima, u atmosferu Bora i okoline dospevale su čvrste čestice, različitog prečnika, obogaćene Cu i ostalim pratećim metalima i metaloidima poreklom iz osnovne rude (kao npr. Fe, Zn, Ni, Cd, Co, Pb, As, Cd itd.) (Šerbula i sar., 2010; Šerbula i sar., 2013a; Šerbula i sar., 2014a; Šerbula i sar., 2015; Šerbula i sar., 2017). Treba naglasiti da je početkom 2016. godine, jedna od dve linije plamenih peći deaktivirana, a na njenom mestu sagrađena nova topionica bakra (na bazi autogene fleš–smelting tehnologije) i nova fabrika sumporne kiseline, koje imaju za cilj smanjenje aerozagađenja unapređenjem procesa proizvodnje bakra i većim iskorišćenjem sumpora (EIA Study, 2010). Međutim, sa stanovišta izvršenog uzorkovanja za potrebe analize biomonitoringa zagađenja životne sredine, rad nove topionice i fabrike sumporne kiseline nemaju nikakav značaj na diskusiju rezultata u okviru ove doktorske disertacije.

Na slici 15. prikazani su glavni izvori zagađenja životne sredine koji su direktno povezani sa eksploatacijom rudnih nalazišta i odlaganjem rudničkog otpada u okviru RTB–a Bor.

Površinska eksploatacija u Boru obustavljena je 1993. godine. Eksploatacija ovog nalazišta trajala je od 1924. godine. Od 2010. godine koristi se za deponovanje raskrivke sa kopa Veliki Krivelj, jer predstavlja prostor dubok oko 300 m i širok > 1.000 m pri vrhu (slika 15.a). Podzemna eksploatacija u Jami se vrši kontinualno od 1902. godine. Preostale overene rudne rezerve u ova dva rudna tela imaju srednji sadržaj Cu od oko 1,2% odnosno 5,1% sa visokim sadržajem Au u iznosu od 2,621 g po toni rude. Površinska eksploatacija nalazišta Cerovo (slika 15.b) započeta je 1991. godine i trajala je do 2002. Glavni nosilac proizvodnje bio je mineral halkopirit praćen bornitom, dok su u manjoj meri bili zastupljeni su halkozin, kovelin i azurit. Do 2002. godine, otkopano je oko 20 miliona tona rude, proizvedeno 97,5 hiljada tona bakra u koncentratu, preko 1 tone zlata i 8,3 tona srebra. Nakon stvaranja povoljnih tržišnih uslova i povećanja cene bakra na svetskoj berzi, rudnik Cerovo vraćen je u funkciju 2011. godine. Površinska eksploatacija nalazišta Veliki Krivelj (slika 15.c) započeta je 1983. godine, nakon godinu dana raskrivanja ležišta. Do 2012. godine otkopano je oko

194,6 miliona tona rude sa prosečnim sadržajem Cu od 0,34% što ukupno čini 665.000 t bakra primarno iz halkopirita i bornita (www.rtb.rs).



Slika 15. Pojedinačni izvori zagađenja na ispitivanom području Bora i okoline **a)** kop Bor; **b)** kop Cerovo i odlagališta raskrivke; **c)** kop Veliki Krivelj i odlagališta raskrivke; **d)** flotacijska jalovišta Veliki Krivelj; **e)** flotacijska jalovišta Bor; **f)** kamenolom (nadmorske visine date su na osnovu satelitskog osmatranja, Google Earth[®], Google Inc.)

Na ispitivanom području rade dva flotacijska postrojenja. Jedno postrojenje se nalazi u okviru kopa Veliki Krivelj, u kome se vrši priprema i obogaćivanje rude, uključujući drobljenje, usitnjavanje i mlevenje, flotacijsku koncentraciju rude,

odvodnjavanje koncentrata, transport i finalno odlaganje otpada. Godišnji kapacitet postrojenja je 10,5 Mt rude bakra. Drugo postrojenje se nalazi u Boru, i u njemu se obavlja priprema i koncentracija rude bakra iz Jame, sa godišnjim kapacitetom od 2,5 Mt rude. Flotacijsko postrojenje u Boru prima rudu i sa kopa Cerovo, gde se obavlja samo usitnjavanje i mlevenje rude nakon čega se transportuje do flotacije u Boru.

Na području ispitivanja postoji nekoliko flotacijskih jalovišta koja se nalaze između stambenog dela grada Bora na zapadu i odlagališta raskrivke na istoku (slika 15.e) i u dolini Kriveljske reke jugo–istočno od samog rudnika (slika 15.d). Jalovina iz flotacije u Boru se odlaže na flotacijskom jalovištu koje je nastalo na prostoru rudnog tela „H”. Do 1987. godine, flotacijska jalovina odlagana je na „starom flotacijskom jalovištu” koje se nalazi najbliže gradu, ali nakon akcidenta koji je nastao 1950. godine, popuštanjem brane i izlivanjem jalovine u korito Borske reke, ovo jalovište je zatvoreno za upotrebu. U sušnim periodima (naročito u letnjim mesecima) dolazi do erozije naslaga otpadnog materijala vetrom. Sa flotacijskog jalovišta, vetar podigne i do 4,5 kg/s prašine, što značajno ugrožava ruralne oblasti koje se nalaze na pravcu transporta zagađujućih supstanci (Šerbula i sar., 2010). Na slici 16. prikazan je oblak fugitivne prašine sa flotacijskog jalovišta u Boru koji je jakim vetrom pravca severo–zapad, nošen ka ruralnim naseljima Slatina i Oštrej. Karakterizacijom flotacijske jalovine sa starog flotacijskog jalovišta, Antonijević i saradnici (2008) su predočili sledeći sastav uzorkovane jalovine: 8,690% Fe; 0,200% Cu; 0,014% As; 0,003% Zn i 8,520% Al₂O₃.

Na ispitivanom području postoji nekoliko odlagališta raskrivke. Kao što je već navedeno, raskrivka sa kopa Veliki Krivelj se transportuje do kopa u Boru, ali se u blizini kopa Veliki Krivelj nalaze dva odlagališta. U neposrednoj blizini kopa Cerovo formirano je jedno odlagalište raskrivke.

U kamenolomu (slika 15.f), vrši se eksploatacija i drobljenje tehnološkog krečnjaka (EIA Study, 2010), što predstavlja značajan izvor prašine i ima negativan uticaj na okolinu i domaćinstva.



Slika 16. Oblak prašine sa flotacijskog jalovišta (Polje III) nošen vetrom severo-zapadnog pravca (snimljeno dana 24.05.2016. godine)

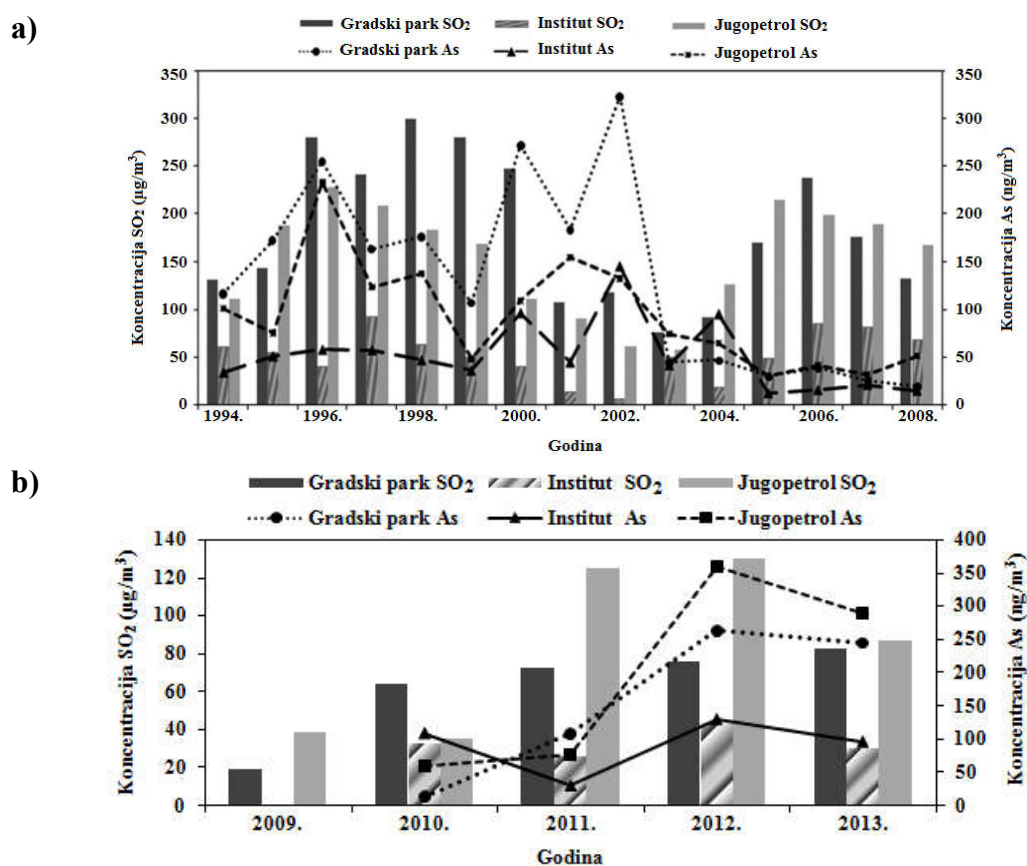
5.1.3. Podaci o aerozagađenju

Primarne zagađujuće supstance na ispitivanom području bile su: sumpor–dioksid (SO_2) i ostali otpadni gasovi iz procesa prerade rude bakra, čvrste suspendovane čestice različitog prečnika obogaćene metalima i metaloidima koji se nalaze kao osnovni ili prateći elementi u rudi (Cu, Fe, Pb, As, Ni, Cd, Cr, Zn), čađ itd. Emisijom zagađujućih supstanci došlo do direktnog i indirektnog zagađenja vazduha, podzemnih i površinskih voda i zemljišta, kao i do štetnog uticaja na ljudsko zdravlje jer brojni prisutni metali i metaloidi spadaju u dokazane kancerogene supstance.

Monitoring kvaliteta vazduha u Boru i okolini sprovodi se dugi niz godina. Pre uvođenja mreže automatskih mernih stanica od strane Agencije za zaštitu životne sredine (SEPA), Institut za rudarstvo i metalurgiju u Boru vršio je kontinualna merenja zagađenja vazduha i meteorološka osmatranja. Na sajtu Agencije za zaštitu životne sredine (www.amskv.sepa.gov.rs) moguće je pratiti podatke o koncentraciji SO_2 u realnom vremenu na mernom mestu *Institut* u okviru automatskog monitoringa kvaliteta vazduha u Republici Srbiji (AMSKV), i na četiri automatske SEPA stanice, od kojih su *Gradski park* i *Brezonik* u funkciji, dok stanice *Krivelj* i *Slatina* trenutno nisu. Opština Bor, u saradnji sa Institutom za rudarstvo i metalurgiju u Boru, mesečno objavljuje izveštaje o kvalitetu vazduha na mernim mestima opremljenim automatskim i/ili mobilnim mernim stanicama: *Gradski park*, *Institut*, *Tehnički fakultet*, *Bolnica*, *Jugopetrol*, *Šumska sekcija*, *Brezonik*, *Slatina* i *Oštrelj* (www.opstinabor.rs/ekologija). Monitoring kvaliteta vazduha uključuje određivanje koncentracije SO_2 , čađi, PM_{10} i ukupnih taložnih materija. U uzorcima PM_{10} i ukupnim taložnim materijama vrši se određivanje koncentracija sledećih metala i metaloida: As, Pb, Cd, Hg, Mn, Zn i Ni, dok se iz ukupnih taložnih materija određuju i tečna (koncentracija SO_4^{2-} , pH, rastvorne materije) i čvrsta faza (nerastvorne i sagorive materije, pepeo). Međutim, dinamika i doslednost merenja se razlikuju prema kalendarskim godinama.

Područje Bora i okoline, nalazilo se pod višegodišnjim uticajem emisije SO_2 i As. Značajna prekoračenja graničnih vrednosti (GV) propisanih za ove zagađujuće supstance (Uredba br. 75/10, 63/13) zabeležena su poslednjih godina. Na slici 17. uporedno su prikazani podaci o emisiji SO_2 i As na mernim mestima *Gradski park*, *Institut* i *Jugopetrol* u petnaestogodišnjem periodu (Serbula i sar., 2013a). Prosečno

veće koncentracije obe zagađujuće supstance, zabeležene su u periodu do 2000. godine, kada je bila ostvarena veća proizvodnja bakra (slika 14.), ukazujući na isti izvor zagađenja. Primetan je bio veći nivo aerozagađenja na mernim mestima *Gradski park* i *Jugopetrol*, usled neposredne blizine topionici bakra i poziciji na pravcu dominantnih vetrova, u poređenju sa mernim mestom *Institut*, koje se ne nalazi na pravcu dominantnih vetrova.



Slika 17. Srednje godišnje koncentracije SO₂ (μg/m³) i As (ng/m³) na mernim mestima u Boru **a)** u periodu 1994–2008. god. (Serbula i sar., 2013a); **b)** u periodu 2009–2013. god. (koncentracija As nije određivana tokom 2009. god.) (prema podacima iz Serbula i sar., 2017)

Podaci o aerozagađenju tokom godine uzorkovanja na mernim mestima u Boru i okolini prikazani su narednim tabelama.

Koncentracija SO₂, određivana je na pet mernih mesta, tokom cele kalendarske godine, osim na mestu *Slatina* gde je merenje vršeno 269 dana (tabela 21.). Na osnovu podataka može se zaključiti da je do značajnih prekoračenja došlo na mestima *Gradski park*, *Jugopetrol* i *Tehnički fakultet*. Na mestima *Institut* i *Slatina*, iako srednja godišnja

koncentracija SO₂ nije prešla zakonom definisanu graničnu vrednost, broj dana iznad GV bio je 74, odnosno 20. Visoke standardne devijacije ukazuju na veliki opseg detektovanih koncentracija, odnosno variranja sadržaja SO₂ u ambijentalnom vazduhu Bora.

Tabela 21. Pregled podataka vezanih za monitoring SO₂ tokom 2013. godine na pet mernih mesta u Boru i okolini (*IRM, godišnji izveštaji*)

| Parametar | Gradski park | Institut | Jugopetrol | Tehnički fakultet | Slatina |
|------------------------------------|-----------------|-----------------|--------------------|--------------------|------------------|
| Broj dana merenja | 365 | 364 | 365 | 365 | 269 |
| Koncentracija (µg/m ³) | 237,0 | 85,0 | 249,0 | 190,0 | 90,0 |
| Standardna devijacija | 302,0 | 128,0 | 226,0 | 177,0 | 105,0 |
| Opseg (min–max) | 5,0– 2.006,0 | 1,0– 1.241,0 | < 30,0– 2.153,0 | < 30,0– 1.110,0 | < 30,0– 821,0 |
| Medijana ^a | 122,0 | 41,0 | 191,0 | 127,0 | 56,0 |
| Broj dana iznad GV ^b | 172 | 74 | 194 | 129 | 20 |

^a 50% svih merenja;

^b granična vrednost za SO₂ na dnevnom nivou od 125 µg/m³ (*Uredba br. 75/10, 63/13*).

Tabelom 22. prikazani su podaci o koncentraciji TSP i PM₁₀ u atmosferi Bora i okoline, kao i sadržaj Pb, Cd, Ni i As u PM₁₀, na mernim mestima *Gradski park, Institut, Jugopetrol, Tehnički fakultet* i *Slatina*. Ono što je bilo zajedničko svim mernim mestima jeste mali broj uzoraka tokom 2013. godine (u opsegu od 6 do 66). U poređenju sa podacima vezanim za prekoračenja GV za SO₂, uzorci TSP i PM₁₀ nisu potpuno reprezentativni za datu godinu po pitanju broja dana u kojima je došlo do prekoračenja graničnih vrednosti upravo zbog malog broja ukupnih merenja.

Tabelom 23. prikazani su podaci o ukupnim taložnim materijama (UTM) tokom 2013. godine na mernim mestima *Bolnica, Šumska sekcija, Institut* i *Oštrelj*. Granična vrednost je definisana samo za UTM (*Uredba br. 75/10*) i prema podacima iz navedene tabele može se uočiti da od četiri mesta uzorkovanja, na tri mesta je došlo do prekoračenja GV za UTM. Imajući u vidu da je koncentracija UTM određivana tokom cele kalendarske godine na svim mestima uzorkovanja, rezultati su u potpunosti reprezentativni za razliku od rezultata vezanih za TSP i PM₁₀. Koncentracija metala i metaloida sadržanim u UTM nije definisana *Uredbom br. 75/10*. Očigledno prisustvo Pb, As i Cd u uzorcima UTM ukazuje na kontinualno taloženje određenih količina ovih (i drugih) zagađujućih supstanci. Aerodepozicija je bila izraženija na mernim mestima koja se nalaze na maloj udaljenosti od topionice bakra (*Bolnica* i *Šumska sekcija*), kao i

na mestu koje se nalazi dalje od topionice ali na pravcu dominantnih vetrova (*Oštrelj*). Takođe, usled umerene kiselosti aerodepozicije najverovatnije dolazi do delimičnog zakišeljavanja zemljišta.

Tabela 22. Pregled podataka vezanih za monitoring suspendovanih čestica tokom 2013. godine na nekoliko mernih mesta u Boru i okolini ([IRM, godišnji izveštaji](#))

| Merno mesto | Parametar | TSP ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | PM ₁₀ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | Pb* ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | Cd* ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | Ni* ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | As* ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) |
|-------------------|--|-------------------------------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Gradski park | Broj dana merenja | 60 | 14 | 74 | 74 | 74 | 74 |
| | Koncentracija ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | 58,4 | 42,3 | 0,966 | 0,012 | 0,007 | 85,9 |
| | Standardna devijacija | 33,4 | 29,4 | 1,168 | 0,018 | 0,006 | 80,8 |
| | Opseg (min–max) | 7,1– 196,0 | 3,8– 90,1 | 0,024– 6,008 | 0,0004– 0,102 | 0,002– 0,025 | 1,0– 369,0 |
| | Medijana ^a | 50,8 | 30,4 | 0,462 | 0,007 | 0,005 | 53,2 |
| | Granična vrednost (GV) ^b | 120 | 50 | 1 | – | – | – |
| | Broj dana iznad GV | 4 | 5 | 19 | – | – | – |
| Institut | Broj dana merenja | 66 | 7 | 73 | 73 | 73 | 73 |
| | Koncentracija ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | 53,6 | 28,1 | 0,314 | 0,005 | 0,008 | 33,8 |
| | Standardna devijacija | 32,5 | 15,6 | 0,573 | 0,012 | 0,011 | 46,6 |
| | Opseg (min–max) | 8,2– 152,0 | 14,0– 58,8 | 0,034– 3,797 | 0,0001– 0,082 | 0,002– 0,030 | 0,9– 223,0 |
| | Medijana ^a | 43,0 | 25,3 | 0,180 | 0,002 | 0,003 | 12,9 |
| | Granična vrednost (GV) ^b | 120 | 50 | 1 | – | – | – |
| | Broj dana iznad GV | 4 | 1 | 3 | – | – | – |
| Jugopetrol | Broj dana merenja | 55 | 12 | 67 | 67 | 67 | 67 |
| | Koncentracija ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | 63,0 | 62,7 | 0,838 | 0,008 | 0,110 | 101,0 |
| | Standardna devijacija | 32,2 | 38,9 | 0,670 | 0,070 | 0,439 | 97,4 |
| | Opseg (min–max) | 14,7– 141,0 | 11,1– 116,0 | 0,052– 2,543 | 0,0002– 0,035 | 0,002– 1,868 | 1,3– 367,0 |
| | Medijana ^a | 54,7 | 64,2 | 0,709 | 0,008 | 0,006 | 68,7 |
| | Granična vrednost (GV) ^b | 120 | 50 | 1 | – | – | – |
| | Broj dana iznad GV | 5 | 7 | 22 | – | – | – |
| Tehnički fakultet | Broj dana merenja | 56 | 6 | 62 | 62 | 62 | 62 |
| | Koncentracija ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | 54,0 | 30,8 | 0,463 | 0,006 | 0,019 | 101,0 |
| | Standardna devijacija | 33,2 | 13,1 | 0,400 | 0,006 | 0,010 | 105,0 |
| | Opseg (min–max) | 11,1– 172,0 | 11,1– 43,1 | 0,015– 1,393 | 0,0001– 0,0384 | 0,007– 0,039 | 3,4– 576,0 |
| | Medijana ^a | 48,7 | 36,1 | 0,292 | 0,004 | 0,018 | 75,1 |
| | Granična vrednost (GV) ^b | 120 | 50 | 1 | – | – | – |
| | Broj dana iznad GV | 2 | 0 | 9 | – | – | – |
| Slatina | Broj dana merenja | 35 | 20 | 55 | 55 | 55 | 55 |
| | Koncentracija ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | 58,6 | 42,4 | 0,332 | 0,007 | 0,005 | 36,8 |
| | Standardna devijacija | 32,3 | 16,8 | 0,195 | 0,006 | 0,007 | 34,4 |
| | Opseg (min–max) | 12,1– 167,0 | 12,5– 76,7 | 0,086– 0,928 | 0,0002– 0,026 | 0,002– 0,018 | 0,3– 165,0 |
| | Medijana ^a | 46,6 | 41,9 | 0,284 | 0,005 | 0,002 | 26,3 |
| | Granična vrednost (GV) ^b | 120 | 50 | 1 | – | – | – |
| | Broj dana iznad GV | 2 | 5 | 0 | – | – | – |

^{*,**} granična vrednost nije definisana za Cd, Ni i As ([Uredba br. 75/10](#));

^{*} poreklom iz PM₁₀;

^a 50% svih merenja;

^b granična vrednost na dnevnom nivou.

Tabela 23. Pregled podataka vezanih za monitoring ukupnih taložnih materija (UTM) tokom 2013. godine na četiri merna mesta (IRM, godišnji izveštaji)

| Parametar | Merno mesto | | | |
|--|-------------|----------------|----------|---------|
| | Bolnica | Šumska sekcija | Institut | Oštrelj |
| pH vrednost | 5,4 | 5,8 | 6,1 | 6,3 |
| Nerastvorne materije (mg/m ² /dan) | 208,0 | 177,0 | 75,3 | 119,0 |
| Pepeo (mg/m ² /dan) | 168,0 | 128,0 | 58,9 | 76,3 |
| Sagorljive materije (mg/m ² /dan) | 43,0 | 47,1 | 15,8 | 37,6 |
| Rastvorne materije (mg/m ² /dan) | 202,0 | 195,0 | 64,7 | 128,0 |
| SO ₄ ²⁻ (mg/m ² /dan) | 43,3 | 27,4 | 12,5 | 13,0 |
| Pb (µg/m ² /dan) | 216,0 | 113,0 | 23,0 | 23,5 |
| Cd (µg/m ² /dan) | 11,1 | 3,5 | 0,6 | 0,5 |
| As (µg/m ² /dan) | 157,0 | 109,0 | 5,9 | 29,3 |
| Ni (µg/m ² /dan) | 0,5 | 1,0 | 0,3 | < 1,0 |
| UTM* (mg/m ² /dan) | 410,0 | 372,0 | 118,0 | 246,0 |

*granična vrednost za UTM iznosi 200 mg/m²/dan (Uredba br. 75/10).

5.1.4. Podaci o biomonitoringu na ispitivanom području

U poslednjih par godina, na teritoriji Bora i okoline sprovedeno je nekoliko istraživanja na temu utvrđivanja zagađenja životne sredine metalima i metaloidima upotrebom biološkog materijala: bagrema, bora, lipe, breze, smreke, zove, breskve, topole, kupine, jabuke, grožđa, nekoliko vrsta trava (Antonijević i sar., 2012; Serbula i sar., 2012; Alagic i sar., 2013; Serbula i sar., 2013b; Serbula i sar., 2014b; Alagic i sar., 2015; Dimitrijević i sar., 2016; Kalinović i sar., 2016; Nujkić i sar., 2016; Tošić i sar., 2016; Kalinović i sar., 2017). Osim smreke, hrast i lešnik predstavljaju vrste koje su se po prvi put koristile u cilju ispitivanja sposobnosti biomonitoringa i fitoremedijacije na ovim prostorima.

5.2. Uzorkovanje biljnog materijala i zemljišta

5.2.1. Opis ispitivanih biljnih vrsta

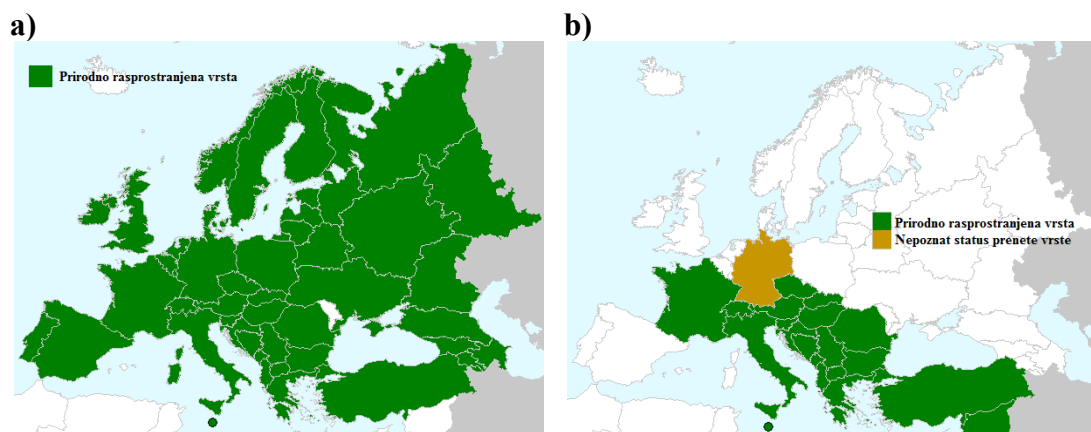
Biljne vrste koje su korišćene u doktorskoj disertaciji uključuju tri višegodišnje drvenaste vrste: hrast (*Quercus* spp., predominantno *Q. robur*), smreku (*Picea* spp., predominantno *P. abies*) i lešnik (*Corylus* spp., predominantno *C. avellana*). Izbor biljnih vrsta napravljen na osnovu njihove rasprostranjenosti na ispitivanom području Bora i okoline, lake identifikacije rodova *Quercus*, *Picea* i *Corylus*, i jednostavne procedure uzorkovanja biljnog materijala i zemljišta. Imajući u vidu da se radi o višegodišnjim vrstama, njihovo prilagođavanje uslovima zagađenja životne sredine se najverovatnije odigralo u prethodnim fazama rasta i razvoja. Takođe, postoji i pretpostavka genetičkog, odnosno epigenetičkog, nasleđivanja sposobnosti akumulacije i/ili restrikcije usvajanja metala i metaloida iz različitih medijuma (Mirouze i Paszkowski, 2011). Mali broj naučnih radova koji se bave biomonitoringom industrijskog zagađenja, posebno iz operacija eksploatacije i pirometalurške prerade bakra, upotrebom navedenih biljnih vrsta bio je dodatan motiv njihovog odabira.

Švedski prirodnjak Line³² klasifikovao je rod *Quercus* 1753. godine (Euro Med Plant Base). Glavne osobenosti ove listopadne vrste jesu: široka krošnja, dubok koren, jake i debele grane; debeli goli listovi okruglastog ili ušastog oblika, dužine 8–12 cm i širine 3–10 cm, nesimetrični pri osnovi (Banić i Janev Hutinec, 2006). Jedna od prednosti jeste da, iako spada u listopadne vrste, pojedine vrste hrasta mogu zadržati suve listove i više godina pri određenim uslovima, te se analize aerodepozicije mogu uporediti sa zimzelenim vrstama. Hrast je zastupljen u šumskim ekosistemima Republike Srbije, dok se u urbanim sredinama i parkovima često sadi zbog svoje velike krošnje i dugovečnosti. Na slikama 18. i 19. prikazana je rasprostranjenost dve najčešće vrste hrasta u Evropi, koje su prisutne i na teritoriji Republike Srbije, kao i njihov izgled. Nemački botaničar Ditrich³³ klasifikovao je rod *Picea* 1824. godine (Euro Med Plant Base). Glavne osobenosti ove zimzelene vrste, karakteristične za brdska i planinska područja, jesu: vitko i ravno stablo, sa širokom kupolastom krošnjom (koja može biti i stubasta) sa granama pršljensto raspoređenim i sabljasto zakrivljenim; iglice

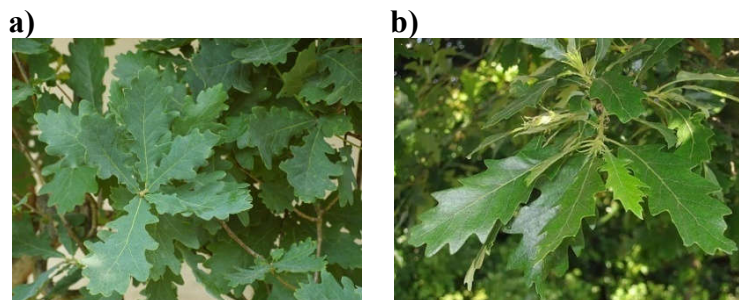
³² Carl von Linné

³³ Albert Gottfried Dietrich

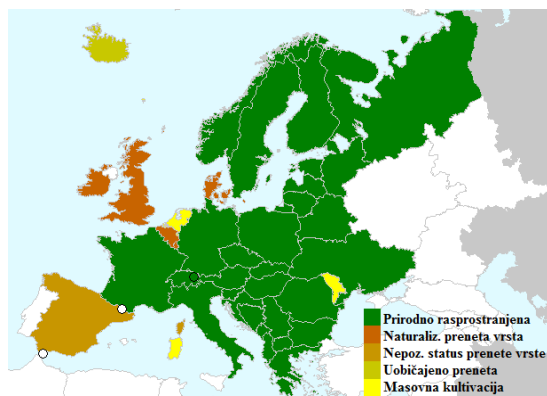
su ravnomerno spiralno raspoređene, rombičnog poprečnog preseka dužine 2,5 cm i širine 0,1 cm (Banić i Janev Hutinec, 2006). Smreka ima površinski koren, usled čega može opstati u manje povoljnim uslovima. Igljice su prekrivene slojem voska koji ih štiti od spoljašnjih uslova i smanjuje usvajanje deponovanih čestica putem stoma. Na slikama 20. i 21. prikazana je rasprostranjenost najčešće vrste smreke u Evropi, prisutne i na teritoriji Republike Srbije, kao i izgled mladih iglica. Line je takođe klasifikovao rod *Corylus* 1753. godine (Euro Med Plant Base). Lešnik je listopadni grm koji se ponekad može razviti u manje drvo. Lišće mu je dvostruko nazubljeno, tamno zeleno bez sjaja, dužine 6–10 cm, širine 5–9 cm, na naličju svetlije sa dlačicama. Proste cvasti (muški cvet) sačinjene su od resa dužine 10 cm u grupi od 2–4 rese, za razliku od ženskih cvetova koji liče na pupoljke (Banić i Janev Hutinec, 2006). Prisustvo dlačica na listovima čini lešnik podobnim za biomonitoring aerosedimenata. Na slikama 22. i 23. prikazana je rasprostranjenost dve najčešće vrste lešnika u Evropi, prisutnih i na teritoriji Republike Srbije, kao i izgled lišća.



Slika 18. Rasprostranjenost u Evropi a) *Quercus robur* (hrast lužnjak); b) *Quercus cerris* (cer) (Euro Med Plant Base)



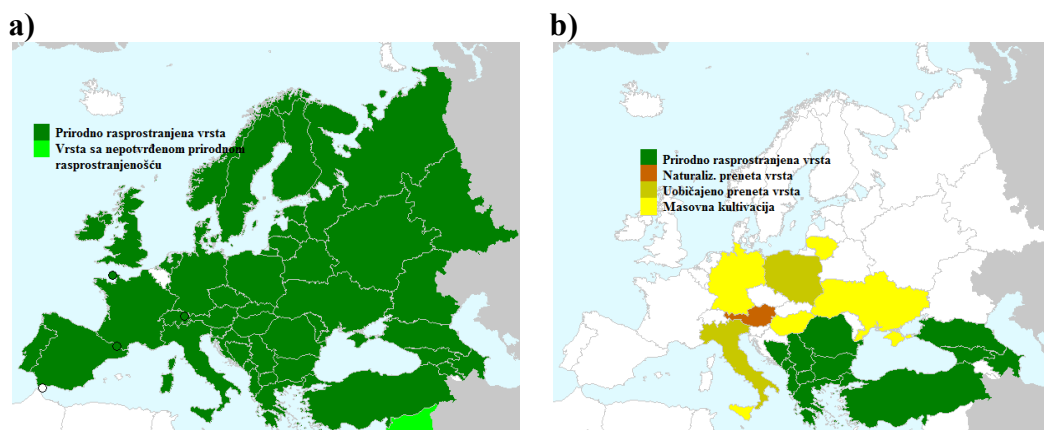
Slika 19. Lišće a) *Q. robur* (hrast lužnjak); b) *Q. cerris* (cer) (Trees Planet)



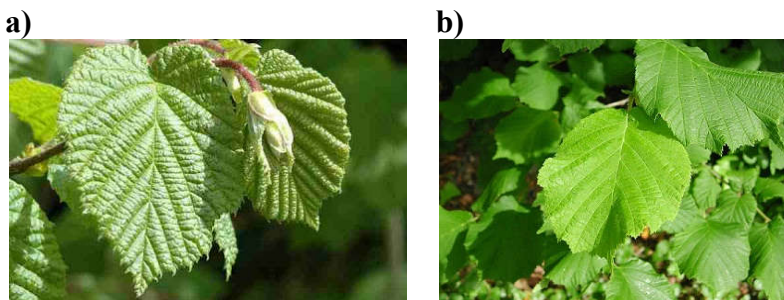
Slika 20. Rasprostranjenost *Picea abies* (Evropska smreka) u Evropi (Euro Med Plant Base)



Slika 21. Igljice *Picea abies* (Evropska smreka) (Trees Planet)



Slika 22. Rasprostranjenost u Evropi a) *Corylus avellana* (običan lešnik); b) *Corylus colurna* (Turski lešnik) (Euro Med Plant Base)



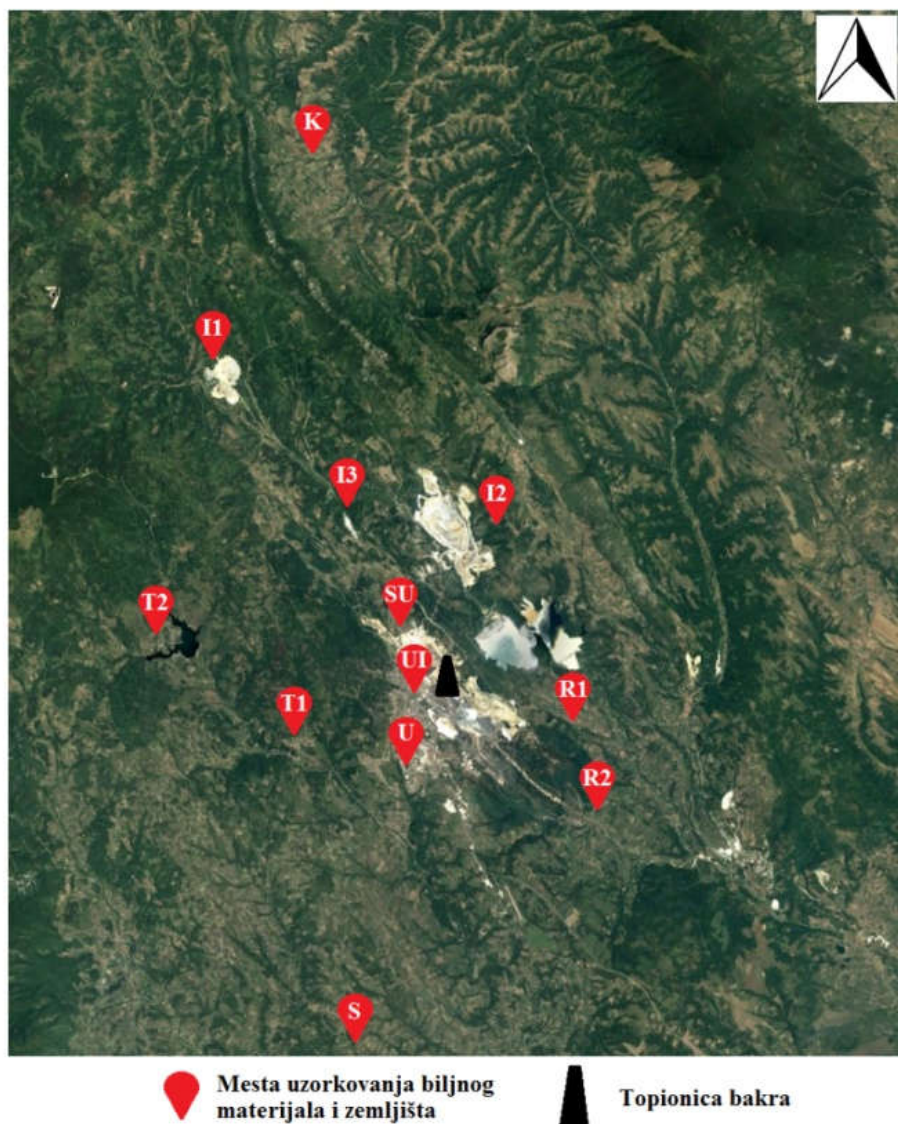
Slika 23. Lišće a) *C. avellana* (običan lešnik); b) *C. colurna* (Turski lešnik) (Trees Planet)

5.2.2. Zone i mesta uzorkovanja

Suspendovane čestice prečnika $> 100 \mu\text{m}$ nemaju veliki domet, i uglavnom se nakon emitovanja talože u blizini izvora, dok se finije čestice prečnika $1\text{--}2 \mu\text{m}$ ponašaju kao gasovi pri transportu vetrom (Barcan, 2002), zbog čega je izbor mesta uzorkovanja obuhvatao područja koja su se nalazila na manjoj ili većoj udaljenosti od karakterističnog izvora zagađenja.

Uzorkovanje biljnog materijala i zemljišta hrasta, smreke i lešnika izvršeno je u okviru šest zona na 12 mesta uzorkovanja (slika 24.) na teritoriji opštine Bor. Izbor mesta uzorkovanja određen je prethodnom analizom aerozagađenja područja i položaja u odnosu na dominantne izvore zagađenja, odnosno topionicu bakra, odlagališta raskrivke, flotacijska odlagališta, kopove i kamenolom. Takođe, bitan faktor pri izboru mesta uzorkovanja činili su meteorološki parametri, prvenstveno pravac vetra i nadmorska visina. Ako se uzme u obzir da se mesta uzorkovanja Slatina (oko 230 m) i Oštrej (oko 320 m) nalaze na nižoj nadmorskoj visini u odnosu na topionicu bakra (oko 370 m) i flotacijska jalovišta (oko 360 m), distribucija zagađujućih supstanci do ovih područja je nesmetana. Izbor kontrolnog mesta uzorkovanja izvršen je na osnovu dovoljno velike udaljenosti od navedenih izvora zagađenja kao i zbog topografije područja. Usled postojanja fizičke barijere, u vidu planinskog venca koji čine Veliki i Mali Krš, vazdušni transport zagađenja do datog mesta bio je onemogućen.

U tabeli 24. dat je kratak opis mesta uzorkovanja na području ispitivanja, u okviru šest zona, sa kratkim opisom mesta i izvora zagađenja koji imaju dominantan uticaj na datom mestu.



Slika 24. Položaj mesta uzorkovanja u Boru i okolini

(UI – urbano–industrijsko mesto u gradu Boru, U – urbano mesto u gradu Boru, SU – suburbano mesto u prigradskom naselju Brezovik, I1 – industrijsko mesto oko kopa Cerovo, I2 – industrijsko mesto oko kopa Veliki Krivelj, I3 – industrijsko mesto oko kamenoloma, R1 – ruralno mesto Oštrelj, R2 – ruralno mesto Slatina, T1 – turističko mesto Brestovačka banja, T2 – turističko mesto Borsko jezero, S – zona pod uticajem zagađenja iz saobraćaja, K – kontrolna zona u ruralnom mestu Gornjane)

Tabela 24. Zone uzorkovanja i opis mesta uzorkovanja (Radojevic i sar., 2017)

| Zona uzorkovanja | Mesto uzorkovanja | Udaljenost (km)* / kratak opis mesta |
|------------------|-------------------|--|
| Urbana | UI | Urbano–industrijsko mesto uzorkovanja, nalazi se u blizini topionice bakra (oko 0,5–2,5 km u pravcu jugo–zapad vazdušnom linijom) i u blizini mernog mesta aerozagađenja <i>Gradski park</i> ; preklapanje nekoliko izvora zagađenja: topionica, gradska toplana (radi na uglj), flotacijska jalovišta, saobraćaj. |
| | U | Urbano mesto uzorkovanja, nalazi se na udaljenosti > 2,5 km u pravcu jugo–zapad od topionice bakra u gradu <i>Boru</i> ; manji uticaj emisije iz topionice i saobraćaja. |
| | SU | Sub–urbano mesto uzorkovanja, nalazi se 2,5 km u pravcu severo–zapad od topionice u prigradskom naselju <i>Brezonik</i> ; uticaj emisije iz topionice i flotacijskih jalovišta. |
| Industrijska | I1 | Oblast oko kopa <i>Cerovo</i> 11 km u pravcu severo–zapad od topionice; emisija čestica iz procesa pripreme rude i sa odlagališta raskrivke. |
| | I2 | Oblast oko kopa <i>Veliki Krivelj</i> 5,5 km severno od topionice; uticaj emisija iz topionice, čestice prašine iz procesa pripreme rude i sa odlagališta raskrivke. |
| | I3 | Oblast oko kamenoloma 6 km u pravcu sever–severozapad od topionice; emisija čestica iz procesa eksploatacije i usitnjavanja krečnjaka. |
| Ruralna | R1 | Ruralno naselje <i>Oštrelj</i> koje se nalazi 4,5 km u pravcu istok–jugostok od topionice; emisija iz topionice i dva flotacijska jalovišta, individualna ložišta. |
| | R2 | Ruralno naselje <i>Slatina</i> koje se nalazi 6,5 km u pravcu jugo–istok od topionice; emisija iz topionice, flotacijska jalovišta u <i>Boru</i> i individualna ložišta. |
| Turistička | T1 | Oblast <i>Brestovačke banje</i> udaljena 4,5 km u pravcu zapad–jugozapad od topionice; periodični uticaj emisije iz topionice, uticaj prigradske toplane, manji uticaj saobraćaja i individualnih ložišta. |
| | T2 | Oblast <i>Borskog jezera</i> udaljena 7 km u pravcu zapad–severozapad od topionice; periodični uticaj emisije iz topionice, manji uticaj saobraćaja i individualnih ložišta. |
| Saobraćaja | S | Oblast duga oko 10 km duž puta <i>Bor–Selište</i> južno od topionice; uticaj emisije iz saobraćaja bez uticaja emisije iz topionice. |
| Kontrolna | K | Ruralno naselje <i>Gornjane</i> koje se nalazi 17 km severno od topionice; mesto uzorkovanja bez emisije iz topionice, manji uticaj individualnih ložišta. |

* udaljenost mesta uzorkovanja vazdušnom linijom od dominantnog izvora zagađenja – topionice bakra.

5.2.3. Procedura uzorkovanja

Uzorkovanje je vršeno prema standardnoj proceduri opisanoj u naučnoj literaturi. Biljni materijal i zemljište uzorkovani su u jesen 2013. godine, tokom septembra i prve polovine oktobra meseca, pre faze opadanja lišća kako bi se ostvarila maksimalna akumulacija metala i metaloida u biljnom materijalu. Uzorkovanje je vršeno nakom određenog sušnog perioda, bez atmosferskih padavina, kao bi se utvrdila sposobnost utvrđivanja aerodepozicije upotrebom folijarnih delova. Na određenom mestu uzorkovanja, u zavisnosti od dostupnosti, uzorci su uzimani sa tri do pet individualnih stabala svake biljne vrste slične starosti, kako bi se obezbedila statistička značajnost rezultata. Uzorkovanje nije vršeno sa bolesnih stabala ili sa stabala koja su nastanili insekti. U uslovima ekstremno velikog aerozagađenja koje je bilo primetno na mestu uzorkovanja I3, uzorkovano je lišće sa delimičnim oštećenjem. Grana debljine oko 2 cm uzorkovana je na visini od 1,5 do 2 m od zemljišta, kako bi se isključio efekat resuspenzije čestica prašine i zemljišta, i sa nekoliko strana krošnje kako bi se isključio uticaj mikroklimе mesta uzorkovanja. Sa iste grane, *in situ* vršeno je odvajanje uzoraka lišća/iglica i prostih cvasti (u slučaju lešnika), kako bi se zaustavili prirodni procesi između grane i ostalih delova koji bi mogli proisteći u suprotnom. Radi upoređenja lišća hrasta i lešnika sa iglicama smreke, uzorkovane su iglice tekuće godine, koje su jasno bile uočljive prema boji od iglica veće starosti. Koren, debljine oko 2 cm, i zemljište iz neposredne okoline korena mase 0,5 kg uzimani sa iste dubine od oko 20 do 30 cm, sa dva mesta.

Svi uzorci zemljišta i biljnog materijala (lišće/iglice, grana, koren, proste cvasti) svake biljne vrste predstavljali su kompozitne uzorke sačinjene od tri do pet stabala sa određenog mesta uzorkovanja (Piczak i sar., 2003; Oliva i Mingorance 2004; Casado i sar., 2007).

Uzorkovanje je vršeno alatima i opremom od nerđajućeg čelika, dok je transport biljnog materijala do laboratorije vršen u papirnim označenim kesama, a zemljišta u označenim kesama od polietilena.

Ispitivane biljne vrste su uzorkovane na predviđenim mestima uzorkovanja, osim prostih cvasti lešnika, koje nisu uzorkovane na mestima I1, T2, S i K.

5.3. Priprema uzorkovanog materijala za analizu

Priprema uzoraka vršena je na Tehničkom fakultetu u Boru, u hemijskoj laboratoriji i u laboratoriji za pripremu mineralnih sirovina.

Po prijemu u laboratoriju, kompozitni uzorci lišća/iglica podeljeni su na dva dela. Jedan deo opran je destilovanom vodom u laboratorijskoj čaši (intenzivnim mešanjem u toku 1 minuta) koji je predstavljao uzorak opranog lišća/iglica, za razliku od drugog dela koji je ostao neopran i predstavljao neoprano lišće/iglice. Uzorci lišća/iglica su ostavljeni da se osuše na sobnoj temperaturi u zatvorenoj prostoriji tokom 30 dana.

Uzorci korena detaljno su očišćeni četkom sa plastičnom čekinjama kako bi se uklonile čestice zemljišta, zatim oprani pod tekućom vodom i na kraju isprani sa većom količinom destilovane vode. Koren nije ljušten, jer bi se na taj način uklonile sitne korenove dlačice koje imaju bitnu ulogu u procesu usvajanja materija iz zemljišta.

Uzorci grane nisu prani i nije vršeno skidanje kore.

Mlevenje, prethodno usitnjenih biljnih delova vršeno je u mlinu sa nerđajućim sečivima, namenjenim za biljne materijale. Nakon mlevenja određenog uzorka, mlin je očišćen i obrisan alkoholom kako bi se izbegla kontaminacija narednih uzoraka.

Uzorci zemljišta su takođe sušeni na sobnoj temperaturi, više od 30 dana. Proces pripreme sastojao se u sledećem: nakon usitnjavanja i uklanjanja biološkog materijala iz uzoraka, zemljište je usitnjeno valjcima, prosejano kroz sito veličine otvora 2 mm (*Impact Test Equipment Ltd., Stevenson Industrial Estate*); iz prosejanog uzorka šahovskom metodom uzet je reprezentativni poduzorak mase oko 300 g koji je samleven u vibracionom mlinu sa prstenovima (*Siebtechnik*) do finog praha. Nakon svakog mlevenja, mlin je očišćen i obrisan, kako bi se izbegla kontaminacija narednih uzoraka.

Svi samleveni uzorci biljnog materijala čuvani su do rastvaranja u obeleženim papirnim kesama, a zemljišta u plastičnim kesama, na mestu zaštićenom od spoljašnjeg uticaja.

5.4. Fizičko–hemijaska analiza uzorkovanog materijala

5.4.1. Određivanje pH vrednosti zemljišta

Određivanje pH vrednosti zemljišta vršeno je prema ISO standardu 10390:2005 (ISO, 2005) na Tehničkom fakultetu u Boru. Aktivna i potencijalna kiselost zemljišta određivana je u suspenziji zemljišta i destilovane vode, odnosno u rastvoru KCl koncentracije 1 mol/dm^3 , u zapreminskom odnosu 1:5. Za merenje kiselosti zemljišta korišćen je pH–metar sa kombinovanom staklenom elektrodom (model 700, *Eutech*) čija je kalibracija vršena puferskim rastvorima na nekoliko tačaka (pH3, pH7, pH12) i specijalna kašičica merne zapremine 5 cm^3 . Pre određivanja pH vrednosti, suspenzija je mešana u poklopljenim laboratorijskim čašama zapremine 50 cm^3 na magnetnoj mešalici (model Rotamix SHP–10, *Tehtnica*) tokom 30 min na sobnoj temperaturi. Nakon određenog perioda izdvajanja tečne faze iznad čvrste, merenje pH vrednosti vršeno je u temperaturnom opsegu suspenzije od $20 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$. U slučaju izmerene veće temperature (usled zagrevanja prilikom mešanja) suspenzija je ostavljena da se prohladi do navedenog opsega. Diskusija pH vrednosti zemljišta vršena je prema kategorizaciji koju je dao Sparks (2003) (tabela 25.).

Tabela 25. Kategorizacija zemljišta prema pH vrednosti (Sparks, 2003)

| Kategorija zemljišta | pH opseg |
|---------------------------|----------|
| Ekstremno kiselo | < 4,5 |
| Jako kiselo | 4,5–5,0 |
| Kiselo | 5,1–5,5 |
| Umereno kiselo | 5,6–6,0 |
| Slabo kiselo do neutralno | 6,1–7,3 |
| Slabo alkalno | 7,4–7,8 |

5.4.2. Određivanje sadržaja organske materije u zemljištu

Određivanje sadržaja organske materije vršeno je na Tehničkom fakultetu u Boru, u hemijskoj laboratoriji, gravimetrijskom metodom gubitka mase žarenjem

(LOI)³⁴ (Salehi i sar., 2011). Prethodno osušeni uzorci u sušnici do konstantne mase na temperaturi od 105 °C, žareni su u peći (model EDP-05, *Elektron*) na temperaturi od 450 °C tokom 2 h. Lončići sa uzorcima zemljišta čuvani su u eksikatoru. Merenje mase vršeno je na analitičkoj vagi (model PW2014, *Adam Equipment*) sa tačnošću od 0,0001 g. Nakon jedne serije žarenja, lončići su očišćeni i žareni prazni na temperaturi većoj od temperature žarenja uzorka tokom 2 h. Čisti lončići takođe su čuvani u eksikatoru.

Proračun sadržaja organske materije (OM) vršen je prema izrazu 1:

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

gde su:

OM – sadržaj organske materije u zemljištu (%),

m_1 – masa zemljišta pre žarenja (g),

m_2 – masa zemljišta nakon žarenja (g).

Prema standardu [ISO 14688-2](#), izvršena je klasifikacija zemljišta prema sadržaju organske materije na:

- ✓ zemljišta sa niskim sadržajem OM (2–6%),
- ✓ zemljišta sa srednjim sadržajem OM (6–20%),
- ✓ zemljišta visokim sadržajem OM (> 20%).

5.4.3. Digestija uzorkovanog materijala

Digestija uzoraka biljnog materijala i zemljišta vršena je u Institutu za rudarstvo i metalurgiju u Boru u akreditovanoj laboratoriji za hemijska ispitivanja prema metodi 3050B Američke agencije za zaštitu životne sredine ([U.S. EPA, 1996](#)).

Digestija biljnog materijala izvršena u mikrotalasnoj pećnici (*Ethos One, Microwave Milestone*). Digestija uzorka mase 0,50 g vršena je u smeši 10 cm³ HNO₃ (65%, *p.a.*, Baker) i 2 cm³ H₂O₂ (30%, *p.a.*, Merc). Digestija zemljišta izvršena je u mikrotalasnoj pećnici (model Mars5, *CEM*). Uzorak zemljišta mase 0,25 g rastvaran je u 13 cm³ carske vode, smeši HNO₃ (65%, *p.a.*, Baker) i HCl (36%, *p.a.*, Baker) u zapreminskom odnosu 1:3.

³⁴ engl. loss-on-ignition

Uslovi u mikrotalasnoj pećnici bili su kontrolisani. Digestija svih uzoraka je vršena na 180 °C. Nakon hlađenja uzoraka, vršeno je njihovo kompletiranje u normalnim sudovima zapremine 50 cm³ sa ultračistom destilovanom vodom.

5.4.4. Hemijska analiza uzorkovanog materijala

Određivanje koncentracija Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Mn, Ni, Pb i Zn u biljnom materijalu i zemljištu vršeno je u Institutu za rudarstvo i metalurgiju u Boru u akreditovanoj laboratoriji za hemijska ispitivanja na uređaju ICP–AES³⁵ (*Spectro model Blue*). Sve koncentracije metala i metaloida izražene su u µg/g suve mase. Neki od parametara analize metala i metaloida navedenom metodom prikazani su tabelom 26. Za analizu, korišćene su preporučene talasne dužine koje su istovremeno i najosetljivije za analizirane elemente, kako bi se smanjile interference od spektara drugih elemenata prisutnih u analiziranom matriksu. Kontrola kvaliteta analiza vršena je u odnosu na slepe probe, dok je reproduktivnost analiza proveravana tokom 3 ili više merenja i pri odstupanju ne većem od 15%.

Tabela 26. Donja granica određivanja i talasna dužina određivanja metala i metaloida u biljnom materijalu i zemljištu metodom ICP–AES

| Parametar | Metal(oid) | | | | | |
|----------------------|------------|---------|----------------------|---------|---------|---------|
| | Al | As | Cd | Co | Cr | Cu |
| Talasna dužina (nm) | 369,152 | 189,042 | 214,438 ^a | 228,616 | 267,716 | 324,754 |
| Donja granica (µg/l) | 0,5 | 1,0 | 0,2 ^b | 0,2 | 0,2 | 0,5 |
| Parametar | Fe | Mn | Mo | Ni | Pb | Zn |
| Talasna dužina (nm) | 259,941 | 257,611 | 202,095 | 231,604 | 220,353 | 213,856 |
| Donja granica (µg/l) | 0,1 | 0,02 | 0,3 | 0,2 | 1,0 | 0,02 |

^a za biljne uzorke, za zemljište korišćena je talasna dužina 228,802;

^b za biljne uzorke, za zemljište donja granica je 0,15 µg/l.

³⁵ engl. inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy

5.5. Statistička obrada podataka

Statistička obrada podataka je od velike važnosti za analizu koncentracija metala i metaloida. Brojne statističke metode koriste se za tumačenje veza između detektovanih koncentracija u zemljištu, podzemnim i nadzemnim delovima biljka.

Statistička obrada podataka vršena je upotrebom softvera SPSS 17.0 za računare sa *Windows* operativnim sistemom.

Nakon testiranja normalne raspodele skupa podataka, upotrebom *Shapiro–Wilk Testa*, utvrđeno je da distribucija većine skupova podataka nema normalnu raspodelu i pristupljeno je upotrebi metoda neparametarske statističke analize. Takođe, mali skupovi podataka koji su uključivali rad sa 12 mesta uzorkovanja i 12 analiziranih metala i metaloida, ukazivali su na upotrebu metoda neparametrijske analize. Za utvrđivanje statistički značajne razlike između koncentracija metala i metaloida u opranom i neoprano lišću/iglicama, kao i između mesta uzorkovanja, korišćen je *Wilcoxon Signed–Ranks Test*, pri čemu je smatrano da postoji statistički značajna razlika ako je nivo značajnosti $p < 0,05$.

Za utvrđivanje povezanosti između koncentracija metala i metaloida u različitim uzorcima biološkog materijala i zemljišta korišćene su korelacione matrice dobijene na osnovu Spirmanovog koeficijenta korelacije³⁶ (ρ). Tumačenje jačine korelacije vršeno je prema sledećoj skali:

- 1) $0 < \rho < 0,3$ zanemarljiva korelacija,
- 2) $0,3 < \rho < 0,6$ korelacija slabe jačine,
- 3) $0,6 < \rho < 0,8$ korelacija srednje jačine,
- 4) $0,8 < \rho < 1,0$ jaka korelacija.

Imajući u vidu da je opseg Spirmanovog koeficijenta $-1 < \rho < +1$, korelacije mogu imati pozitivan ili negativan nagib, uz odgovarajući predznak (+ ili -).

Međutim, u retkim slučajevima kada je skup podataka za analizu činio uzorak veći od 100 (kod zbirnih analiza), korišćen je Pirsonov koeficijent korelacije³⁷ (r) za analizu međusobnih korelacija.

³⁶ engl. Spearman's correlation coefficient

³⁷ engl. Pearson's correlation coefficient

Statistički značajne korelacije između skupova podataka postojale su u slučaju nivoa obostrane značajnosti³⁸ od $p < 0,01$ (označeno sa **) i $p < 0,05$ (označeno sa *), u slučaju i Spirmanovog i Pirsonovog koeficijenta korelacije.

Hijerarhijska klaster analiza korišćena je u cilju utvrđivanja međusobnog homogeniteta (sličnosti) između klastera³⁹. Kao mera homogeniteta između klastera korišćen je hi-kvadrat⁴⁰ (χ^2). Jedinice posmatranja⁴¹ bile su u vidu detektovanih koncentracija metala i metaloida u uzorcima zemljišta i biljnog materijala i mesta uzorkovanja. Rezultati hijerarhijske klaster analize prikazani su dendrogramima.

5.6. Analiza bioloških faktora

Kako ne bi došlo do pogrešnih zaključaka vezanih za poreklo metala i metaloida u zemljištu i biljnom materijalu, potrebno je analizirati određene odnose između detektovanih koncentracija. Biološki faktori uspešno se primenjuju prilikom tumačenja veza između koncentracija metala i metaloida u zemljištu, podzemnim i nadzemnim delovima biljaka, kao i za analizu translokacije metala i metaloida kroz samu biljku. Odnosi koncentracija u zemljištu (ili supstratu u kome rastu) i biljnom materijalu dati su ponekad pod različitim nazivima ali to značajnije ne otežava njihovo tumačenje.

Prilikom analize translokacije zagađujućih supstanci na relaciji zemljište–biljka, neophodno je koristiti opran biljni materijal, kako ne bi došlo do pogrešnih zaključaka (Markert, 1995; Ugolini i sar., 2013).

Biokoncentracioni faktor (BCF) korišćen je za utvrđivanje akumulacije metala i metaloida iz zemljišta u korenu biljaka (Yoon i sar., 2006; Malik i sar., 2010). Izračunava se na osnovu izraza 2 i smatra se da akumulacija postoji ako je vrednost $BCF > 1$.

$$BCF = \frac{C_{\text{koren}}}{C_{\text{zemljište}}} \quad (2)$$

gde su:

C_{koren} – koncentracija metala ili metaloida u korenu ($\mu\text{g/g sm}$),

$C_{\text{zemljište}}$ – koncentracija metala ili metaloida u zemljištu ($\mu\text{g/g sm}$).

³⁸ engl. 2-tailed

³⁹ engl. average linkage between groups

⁴⁰ engl. Chi-squared measure

⁴¹ engl. labels

Bioakumulacioni faktor (BAC) korišćen je za proračun akumulacije iz zemljišta u nadzemne organe (Mingorance i sar., 2007; Oliva i Espinosa, 2007) i izračunava se prema izrazu 3.

$$BAC = \frac{C_{\text{nadzemni deo}}}{C_{\text{zemljište}}} \quad (3)$$

gde su:

$C_{\text{nadzemni deo}}$ – koncentracija metala ili metaloida u lišću/iglicama ($\mu\text{g/g sm}$),

$C_{\text{zemljište}}$ – koncentracija metala ili metaloida u zemljištu ($\mu\text{g/g sm}$).

Intenzitet usvajanja metala i metaloida iz zemljišta u nadzemne delove biljaka može se definisati putem pet kategorija (Nagaraju i Karimulla, 2002):

- 1) veoma slaba apsorpcija (vrednost BAC u opsegu 0,001–0,01);
- 2) slaba apsorpcija (0,01–0,1);
- 3) srednja apsorpcija (0,1–1,0);
- 4) jaka apsorpcija (1–10);
- 5) intenzivna apsorpcija (10–100).

Takođe, na osnovu vrednosti BAC, prema Bakeru (1981), moguće je proceniti način na koji se biljka ponaša u odnosu na povećane koncentracije metala i metaloida u zemljištu na osnovu tri mehanizma:

- 1) ako je vrednost BAC > 1 biljka se ponaša kao akumulator zagađujuće supstance,
- 2) ako je vrednost BAC \approx 1 biljka se ponaša kao indikator zagađujuće supstance,
- 3) ako je vrednost BAC < 1 biljka se ponaša kao ekskluder zagađujuće supstance.

Navedeni princip, šematski je prikazan slikom 5. u okviru poglavlja 2.1.5.

Translokacioni faktor (TF) korišćen je u svojstvu analize translokacije metala i metaloida iz korena u lišće (Li i sar., 2007; Malik i sar., 2010). Izračunava se prema izrazu 4. Pretpostavlja se da se efikasna translokacija metala ili metaloida odvija u slučaju vrednosti TF > 1.

$$TF = \frac{C_{\text{nadzemni deo}}}{C_{\text{koren}}} \quad (4)$$

gde su:

C_{koren} – koncentracija metala ili metaloida u korenu ($\mu\text{g/g sm}$),

$C_{\text{nadzemni deo}}$ – koncentracija metala ili metaloida u lišću/iglicama ($\mu\text{g/g sm}$).

Za procenu stepena zagađenja biljnog materijala i zemljišta sa ispitivanog područja korišćen je faktor obogaćenja (EF)⁴², koji predstavlja poređenje sa nezagađenom oblašću (Mingorance i sar., 2007; Oliva i Espinosa, 2007; Fagbote i Olanipekun, 2010). Određeni autori (Mingorance i sar., 2007; Singh i sar., 2010) su predložili odnos koncentracija sa zagađenog područja prema nezagađenom području (izrazi 5 i 7), dok su drugi (Sardans i Penuelas, 2006; Berlizov i sar., 2007; Ahiamadjie i sar., 2011; Zhu i sar., 2011; Likuku i sar., 2013) koristili standardizaciju sa određenim referentnim elementima (Al, Fe, Ti, Si, Sr, Sc, K, od kojih najčešće su korišćeni Al i Fe) kako bi se eliminisao uticaj resuspendovane prašine sa površine zemljišta (izrazi 6 i 8).

$$EF_{\text{biljka}} = \frac{C_{x(\text{zagađeno})}}{C_{x(\text{kontrolno})}} \quad (5)$$

$$EF_{\text{biljka, Al}} = \frac{\left[\frac{C_x}{C_{ref}} \right]_{\text{biljka sa zagađenog}}}{\left[\frac{C_x}{C_{ref}} \right]_{\text{zemljište sa kontrolnog}}} \quad (6)$$

$$EF_{\text{zemljište}} = \frac{C_{x(\text{zagađeno})}}{C_{x(\text{kontrolno})}} \quad (7)$$

$$EF_{\text{zemljište, Al}} = \frac{\left[\frac{C_x}{C_{ref}} \right]_{\text{zagađeno}}}{\left[\frac{C_x}{C_{ref}} \right]_{\text{kontrolno}}} \quad (8)$$

gde su:

C_x – koncentracija metala ili metaloida u biljnom uzorku ili zemljištu na zagađenom i kontrolnom području ($\mu\text{g/g sm}$),

C_{ref} – koncentracija referentnog elementa u biljnom uzorku ili zemljištu na zagađenom i kontrolnom području ($\mu\text{g/g sm}$).

⁴² engl. enrichment factor

U doktorskoj disertaciji, kao referentni element, korišćena je koncentracija Al sa lokalnog kontrolnog mesta. Koncentracija Fe u svrhe normalizacije podataka o obogaćenju uzoraka nije razmatrana, usled prirodno većeg nivoa Fe zbog postojanja ruda koje u svom sastavu imaju Fe, kao i zbog potencijalne emisije usled čega ne bi bilo moguće prikazati realno stanje zagađenja životne sredine Bora i okoline.

Što je vrednost $EF \approx 1$ to je verovatnoća da je ispitivani element poreklom iz prirodnih procesa i zemljišta a ne posledica antropogenog delovanja (Sardans i Penuelas, 2006; Nowrouzi i Pourkhabbaz, 2014). Pet kategorija prema kojima je vršeno tumačenje faktora obogaćenja su sledeće (Ahiamadjie i sar., 2011):

- 1) minimalno obogaćenje ($EF < 2$),
- 2) umereno obogaćenje ($EF = 2-5$),
- 3) značajno obogaćenje ($EF = 5-20$),
- 4) veoma visoko obogaćenje ($EF > 20$),
- 5) ekstremno visoko obogaćenje ($EF > 40$).

5.6.1. Analiza bioloških faktora u svojstvu fitoremedijacije zemljišta

Vrednosti $BAC > 1$ za metale i metaloide ukazuju na potencijalnu sposobnost primene biljne vrste u svrhu fitoekstrakcije, dok su biljne vrste za koje se istovremeno utvrdi vrednost $BCF > 1$ pri $TF < 1$, za određene metale i metaloide, pogodne za upotrebu u svrhu fitostabilizacije zagađujućih supstanci (Yoon i sar., 2006).

6. REZULTATI I DISKUSIJA

6.1. Karakteristike zemljišta sa kog su uzorkovane ispitivane biljne vrste

6.1.1. pH vrednost zemljišta

Na osnovu klasifikacije zemljišta prema kiselosti (tabela 25.), pH vrednost većine uzoraka nalazila se u opsegu od slabo kiselog do slabo alkalnog zemljišta (Sparks, 2003). Tabelom 27. prikazani su podaci o aktivnoj i potencijalnoj kiselosti zemljišta korenovog sistema analiziranih biljnih vrsta prema mestima uzorkovanja, kao i prosečne vrednosti prema zonama uzorkovanja, dok je slikom 25. prikazana samo aktivna kiselost zemljišta. Na osnovu prikazanih podataka može se uvideti da se pH vrednost zemljišta razlikovala prema biljnim vrstama, kao i prema mestima uzorkovanja. Zabeležena je jedna vrednost ekstremno kiselog zemljišta (zemljište korenovog sistema smreke na mestu uzorkovanja T2), tri vrednosti jako kiselog zemljišta korenovog sistema hrasta, kao i nekoliko kiselih i umereno kiselih uzoraka zemljišta iz oblasti korena hrasta, lešnika i smreke.

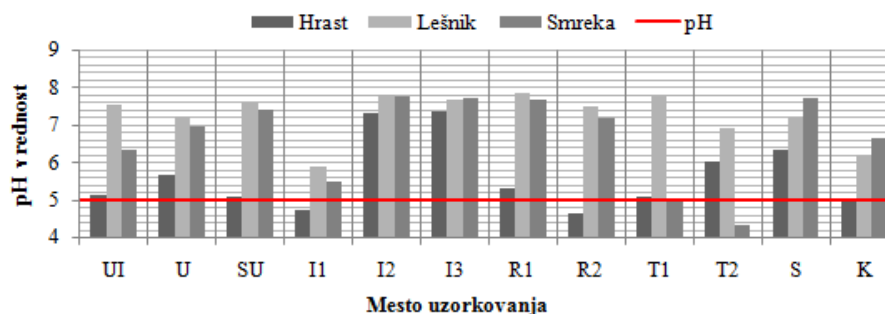
U poređenju sa lešnikom i smrekom, zemljište korenovog sistema hrasta odlikovalo se prosečno najvećom kiselošću, na svim mestima uzorkovanja kao i na kontrolnom mestu, što je uočljivo sa slike 25. Razmatrajući kiselost zemljišta korenovog sistema lešnika, osim pH vrednosti na mestu uzorkovanja I1 (u iznosu od 5,91), ostale vrednosti bile su ≥ 7 , što se može uočiti i iz najvećih prosečnih pH vrednosti prema zonama uzorkovanja lešnika (tabela 27.).

Poredeći mesta uzorkovanja, prosečno više pH vrednosti zemljišta korenovog sistema hrasta, lešnika i smreke zabeležene su na mestima uzorkovanja I2 i I3, a niže na mestima I1 i T1. Na većini mesta uzorkovanja, prema kiselosti zemljišta korenovog sistema analiziranih biljnih vrsta, uočena je sledeća pravilnost: lešnik > smreka > hrast, izuzev na kontrolnom mestu (K) i mestu pod uticajem emisije iz saobraćaja (S), na kojima je zabeležen drugačiji trend u vidu: smreka > lešnik > hrast. Naime, na kontrolnom mestu uzorkovanja, pH vrednosti zemljišta iz oblasti korena ispitivanih biljnih vrsta bile su prosečno niže od ostalih zona uzorkovanja.

Tabela 27. pH vrednost zemljišta korenovog sistema analiziranih biljnih vrsta prema mestima uzorkovanja

| Mesto uzorkovanja | pH (H ₂ O) | | | pH (KCl) | | | ΔpH ^a | | |
|------------------------------------|-----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------------|--------------|--------------|
| | H | L | S | H | L | S | H | L | S |
| UI | 5,15 | 7,52 | 6,34 | 4,15 | 6,90 | 5,73 | -1,00 | -0,62 | -0,61 |
| U | 5,69 | 7,24 | 6,98 | 4,62 | 6,39 | 6,28 | -1,07 | -0,85 | -0,70 |
| SU | 5,08 | 7,58 | 7,41 | 3,96 | 7,16 | 7,01 | -1,12 | -0,42 | -0,40 |
| <i>Prosek za urbanu zonu</i> | <i>5,31</i> | <i>7,45</i> | <i>6,91</i> | <i>4,24</i> | <i>6,82</i> | <i>6,34</i> | <i>-1,07</i> | <i>-0,63</i> | <i>-0,57</i> |
| I1 | 4,73 | 5,91 | 5,49 | 3,47 | 4,85 | 4,35 | -1,26 | -1,06 | -1,14 |
| I2 | 7,32 | 7,80 | 7,77 | 6,85 | 7,34 | 7,23 | -0,47 | -0,46 | -0,54 |
| I3 | 7,37 | 7,68 | 7,71 | 7,19 | 7,21 | 7,19 | -0,18 | -0,47 | -0,52 |
| <i>Prosek za industrijsku zonu</i> | <i>6,47</i> | <i>7,13</i> | <i>6,99</i> | <i>5,84</i> | <i>6,47</i> | <i>6,26</i> | <i>-0,63</i> | <i>-0,66</i> | <i>-0,73</i> |
| R1 | 5,32 | 7,84 | 7,68 | 4,11 | 7,33 | 7,39 | -1,21 | -0,51 | -0,29 |
| R2 | 4,66 | 7,50 | 7,18 | 3,53 | 7,11 | 6,69 | -1,13 | -0,39 | -0,49 |
| <i>Prosek za ruralnu zonu</i> | <i>4,99</i> | <i>7,67</i> | <i>7,43</i> | <i>3,82</i> | <i>7,22</i> | <i>7,04</i> | <i>-1,17</i> | <i>-0,45</i> | <i>-0,39</i> |
| T1 | 5,07 | 7,78 | 5,05 | 3,81 | 7,00 | 3,96 | -1,26 | -0,78 | -1,09 |
| T2 | 6,04 | 6,94 | 4,34 | 4,85 | 6,06 | 3,49 | -1,19 | -0,88 | -0,85 |
| <i>Prosek za turističku zonu</i> | <i>5,56</i> | <i>7,36</i> | <i>4,70</i> | <i>4,33</i> | <i>6,53</i> | <i>3,73</i> | <i>-1,23</i> | <i>-0,83</i> | <i>-0,97</i> |
| S | 6,36 | 7,18 | 7,71 | 5,12 | 6,09 | 7,14 | -1,24 | -1,09 | -0,57 |
| K | 4,96 | 6,20 | 6,66 | 3,79 | 5,05 | 5,34 | -1,17 | -1,15 | -1,32 |

H – hrast; L – lešnik; S – smreka;

^a ΔpH = pH(KCl) - pH(H₂O).**Slika 25.** Aktivna kiselost zemljišta iz oblasti korena prema mestima uzorkovanja hrasta, lešnika i smreke (crvena linija označava pH = 5 ispod koje se pretpostavlja da je većina metala i metaloida prisutna u biodostupnom obliku)

Analiziranjem potencijalne i aktivne kiselosti zemljišta moguće je proceniti ukupno naelektrisanje koloidnog sistema zemljišta, odnosno čestica. Razlika u vrednostima kiselosti, označena sa pH, ogleda se u mogućnosti izmene jona OH⁻ jonima Cl⁻ i predstavlja sposobnost acidifikacije zemljišta. U slučaju negativne razlike, koloidni rastvor zemljišta ima ukupno negativno naelektrisanje (de Almeida i sar., 2014) pri čemu je favorizovan proces zadržavanja katjona, kao i fizičke i hemijske zaštite organske materije zemljišta (da Rocha Junior i sar., 2014). Vrednosti pH na ispitivanom području ukazivale su na ukupno negativno naelektrisanje uzorkovanog zemljišta iz oblasti korena sve tri biljne vrste (tabela 27.).

Mali broj mesta uzorkovanja ukupnih taložnih materija (UTM) u Boru i okolini umanjuje mogućnost analize uticaja izvora aerozagađenja na proces acidifikacije zemljišta. Na osnovu opsega pH vrednosti za UTM od 5,4 do 6,3 (tabela 23.), za tri mesta uzorkovanja UTM, koja se poklapaju sa mestima u okviru urbane zone na kojima je vršeno uzorkovanje i jednim mestom u okviru ruralne zone, može se zaključiti da su u godini uzorkovanja UTM bile umereno kiselog karaktera.

Podaci o kiselosti zemljišta imaju veliki značaj prilikom analize sadržaja metala i metaloida u biljnom materijalu, prvenstveno u korenu, i kod analize bioloških faktora, jer pH vrednost zemljišta višestruko utiče na biodostupnu količinu metala i metaloida u zemljištu pri vrednostima $\text{pH} < 5$ (Kabata–pendias, 2004). Madejón sa saradnicima (2006) je potvrdio značajno veću biodostupnu koncentraciju As, Cd, Cu, Fe, Pb i Zn u zemljištu korenovog sistema *Q. ilex* prilikom smanjenja kiselosti za 1,5 jedinice. Lindroos i saradnikaci (2007) su uočili u zemljištu iz oblasti korena *P. abies* povećanje biodostupnih koncentracija Ni i Zn. Migeon i saradnici (2009) su procenili biodostupnu koncentraciju metala, u blizini zatvorene Pb–Zn topionice, na svega par procenata od ukupnih koncentracija, upravo zbog slabo–baznog karaktera zemljišta iz oblasti korena *C. avellana*. Sezonske varijacije kiselosti zemljišta mogu uticati na biodostupnost metala i metaloida, ali prema Wuestu (2015) sezonske varijacije pH vrednosti zemljišta razlikuju se za $< 10\%$, čak i za različite dubine na kojima je vršeno uzorkovanje.

6.1.2. Sadržaj organske materije u zemljištu

Sadržaj organske materije (OM) u zemljištu korenovog sistema uzorkovanih biljnih vrsta na ispitivanom području razmatran je prema kategorizaciji datoj u standardu ISO 14688–2.

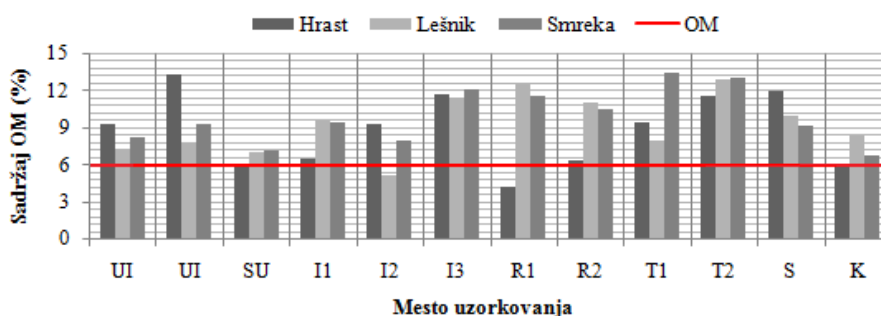
Udeo OM u uzorcima zemljišta iz oblasti korenovog sistema ispitivanih biljnih vrsta kretao se u opsegu od 4,13% do 13,36% (tabela 28.). Osim zabeležena dva uzorka zemljišta sa niskim sadržajem OM (hrast na mestu uzorkovanja R1, i lešnik na mestu uzorkovanja I2), ostale vrednosti klasifikovale su uzorkovano zemljište u grupu zemljišta sa srednjim sadržajem OM (slika 26.), od 6% do 20% OM.

U poređenju kontrolnog mesta sa ostalim mestima uzorkovanja sadržaj OM bio je: u zemljištu korenovog sistema hrasta veći na osam mesta, dok je na jednom mestu

vrednost bila identična; u slučaju zemljišta korenovog sistema lešnika veći na šest mesta; dok je u zemljištu korenovog sistema smreke sadržaj OM bio veći na svim mestima uzorkovanja u poređenju sa kontrolnim mestom. Sadržaj OM u zemljištu je pokazao znatno veću varijabilnost u poređenju sa kiselošću zemljišta. Na kontrolnom mestu uzorkovanja, prema sadržaju OM u zemljištu trend smanjenja bio je sledeći: lešnik > smreka > hrast, dok je na osnovu prosečnih vrednosti sa svih ostalih mesta uzorkovanja, trend smanjenja sadržaja OM bio: smreka > lešnik \approx hrast.

Tabela 28. Sadržaj organske materije (OM) u zemljištu korenovog sistema tri biljne vrste prema mestima uzorkovanja

| Mesto uzorkovanja | OM (%) | | |
|------------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| | Hrast | Lešnik | Smreka |
| UI | 9,25 | 7,24 | 8,11 |
| U | 13,26 | 7,82 | 9,28 |
| SU | 6,09 | 6,96 | 7,05 |
| <i>Prosek za urbanu zonu</i> | <i>9,53</i> | <i>7,34</i> | <i>8,15</i> |
| I1 | 6,49 | 9,48 | 9,40 |
| I2 | 9,29 | 5,06 | 7,84 |
| I3 | 11,59 | 11,39 | 12,07 |
| <i>Prosek za industrijsku zonu</i> | <i>9,12</i> | <i>8,64</i> | <i>9,77</i> |
| R1 | 4,13 | 12,46 | 11,58 |
| R2 | 6,35 | 10,95 | 10,47 |
| <i>Prosek za ruralnu zonu</i> | <i>5,24</i> | <i>11,71</i> | <i>11,03</i> |
| T1 | 9,38 | 7,90 | 13,36 |
| T2 | 11,58 | 12,90 | 13,01 |
| <i>Prosek za turističku zonu</i> | <i>10,48</i> | <i>10,40</i> | <i>13,19</i> |
| S | 11,98 | 9,97 | 9,09 |
| K | 6,09 | 8,29 | 6,76 |



Slika 26. Sadržaj organske materije (OM) u zemljištu korenovog sistema prema mestima uzorkovanja hrasta, lešnika i smreke (crvena linija označava granicu između niskog i srednjeg sadržaja OM u zemljištu u iznosu od 6% prema standardu ISO 14688-2)

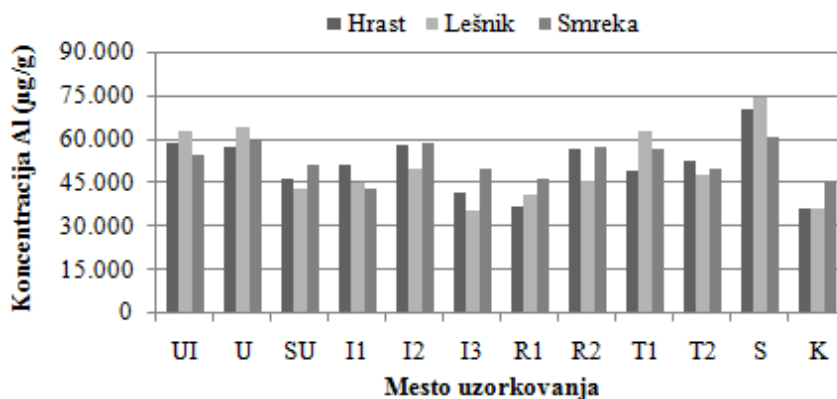
Određivanje sadržaja organske materije zemljišta, kao i pH vrednosti, ima veliki značaj prilikom analize sadržaja metala i metaloida u zemljištu i kod korelacione analize, jer može da ukaže na vezu metala i metaloida sa oksidima i oksihidroksidima Fe i Mn koji regulišu njihov fitodostupni oblik u zemljištu (Kabata–Pendias, 2011). Hernandez–Soriano i Jimenez–Lopez (2012) su pokazali da je biodostupnost Cd, Cu, Pb i Zn u zemljištu uveliko zavisila od rastvaranja organske materije, pri čemu su nastajali odgovarajući metalo–organski kompleksi. Ovi autori su utvrdili da je biodostupnost metala u zemljištu opadala prema sledećem redosledu: $Pb > Cu > Cd \geq Zn$.

6.1.3. Koncentracija metala i metaloida u zemljištu

U ovom poglavlju disertacije uporedno su prikazane koncentracije ispitivanih elemenata (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb i Zn) u zemljištu korenovog sistema prema mestima uzorkovanja hrasta, lešnika i smreke na ispitivanom području Bora i okoline. Ostvarene koncentracije upoređene su sa odgovarajućim graničnim (GV) i remedijacionim vrednostima (RV) za metale i metaloide u zemljištu definisane važećim pravilnikom u Republici Srbiji (Uredba br. 88/10).

6.1.3.1. Koncentracija aluminijuma u zemljištu

Koncentracije Al u zemljištu korenovog sistema ispitivanih biljnih vrsta sa istih mesta uzorkovanja nisu se razlikovale u većoj meri, dok su se u odnosu na zone uzorkovanja mogle primetiti manje varijacije, pri čemu je prosečno najveći sadržaj zabeležen u zoni saobraćaja. Svetski prosek za Al u zemljištu je oko 5,0% (Kabata–Pendias, 2011), koliko je i bilo zabeleženo na ispitivanom području Bora i okoline (5,12%), posmatrano za sve tri biljne vrste. Detektovane koncentracije Al u uzorcima zemljišta prvenstveno su korišćene za proračun obogaćenja zemljišta ($EF_{zemljište,Al}$) i biljnog materijala ($EF_{biljka,Al}$) hrasta, lešnika i smreke. Na slici 27. prikazane su koncentracije Al u zemljištu iz oblasti korena prema mestima uzorkovanja analiziranih biljnih vrsta na ispitivanom području.

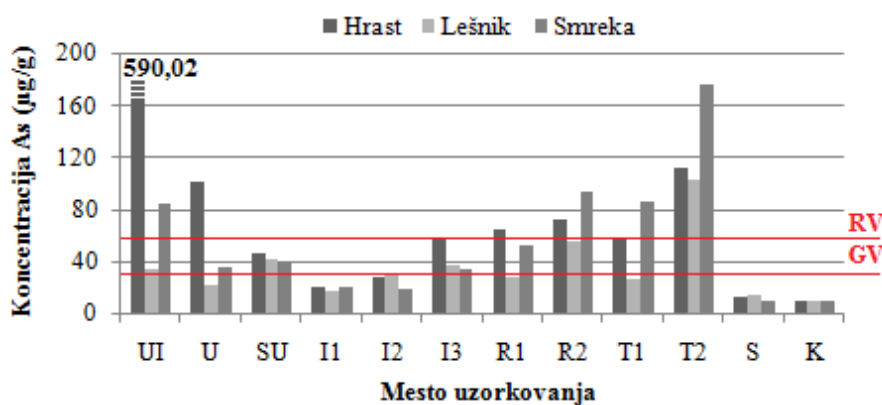


Slika 27. Koncentracija Al u zemljištu ($\mu\text{g/g}$) korenovog sistema prema mestima uzorkovanja hrasta, lešnika i smreke

6.1.3.2. Koncentracija arsena u zemljištu

Arsen, kao jedan od pratećih elemenata rude bakra koja se prerađuje u topionici u Boru, bio je sadržan u analiziranom zemljištu u količinama koje su prekoračivale propisane granične ($29 \mu\text{g/g}$) i remedijacione vrednosti ($55 \mu\text{g/g}$) u zemljištu. Mesta uzorkovanja na kojima nije došlo do nijednog prekoračenja GV ni RV bila su I1, I2, S i K, i prema [Uredbi br. 88/10](#) zemljište sa ovih mesta spada u nezagađena. Kopovi i odlagališta Cerovo (mesto uzorkovanja I1) i Veliki Krivelj (I2), očigledno nisu predstavljali značajne izvore As, kao ni saobraćaj (S). Na kontrolnom mestu uzorkovanja, koncentracija As u zemljištu korenovog sistema nije prelazila $10 \mu\text{g/g}$ ni za jednu biljnu vrstu, što je predstavljalo neznatno veću koncentraciju od svetskog proseka za arsen u iznosu od $6,83 \mu\text{g/g}$ ([Kabata–Pendias, 2011](#)). Između GV i RV, definisano je potencijalno zagađeno zemljište arsenom, dok koncentracije As preko RV ukazuju na alarmantno zagađeno zemljište prema [Uredbi br. 88/10](#). Najmanje jedno mesto uzorkovanja zemljišta u okviru urbane, ruralne i turističke zone bilo je kategorije alarmantno zagađenog zemljišta. Ekstremno visoka koncentracija As zabeležena je u zemljištu korenovog sistema hrasta na mestu uzorkovanja UI, koja je ukazivala na značajan nivo zagađenja u neposrednoj blizini topionice bakra. Poznato je da topionice obojenih metala predstavljaju značajnije antropogene izvore As ([Sánchez de la Campa i sar., 2008](#); [Šerbula i sar., 2010](#)). Usled nepovoljne ruže vetrova, ruralna i turistička zona nalazile su se pod velikim uticajem emisije iz topionice u Boru. Na mestu uzorkovanja T2, zemljište korenovog sistema ispitivanih biljnih vrsta bilo je iz kategorije alarmantno

zagađenih, dok je makar jedan uzorak zemljišta iz urbane i ruralne zone bio iz date kategorije. Poređenjem biljnih vrsta sa istih mesta uzorkovanja, mogle su se uočiti niže koncentracije As u zemljištu korenovog sistema lešnika, naročito na mestima na kojima je zabeleženo alarmantno zagađenje, dok je zemljište korenovog sistema hrasta i smreke naizmenično sadržalo As u visokim koncentracijama. Na slici 28. prikazane su koncentracije As u zemljištu iz oblasti korena prema mestima uzorkovanja biljnih vrsta.



Slika 28. Koncentracija As u zemljištu ($\mu\text{g/g}$) korenovog sistema prema mestima uzorkovanja hrasta, lešnika i smreke (*GV* – granična vrednost, *RV* – remedijaciona vrednost)

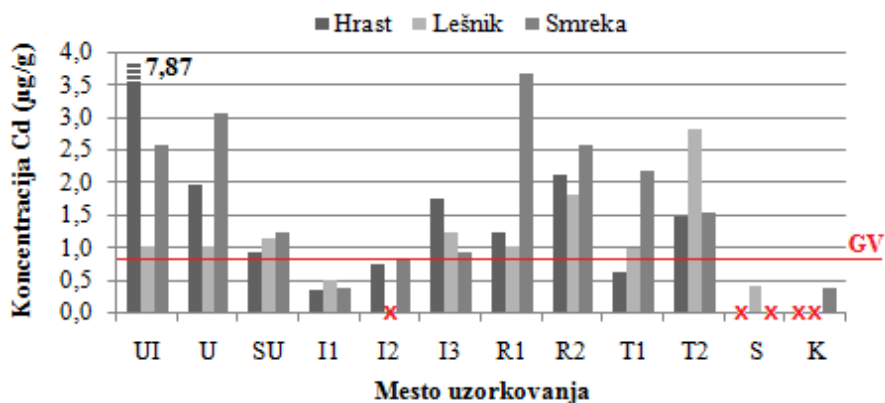
Pregledom podataka o As poreklom iz UTM iz godine uzorkovanja (tabela 23.), i detektovanih koncentracija As u zemljištu, može se uvideti negativan uticaj topionice bakra, naročito na količinu As u zemljištu na mestu uzorkovanja UI.

Bargagli i saradnici (2003) su uočili značajno veću koncentraciju u zemljištu korenovog sistema *Q. pubescens* u blizini industrijskih postrojenja koja prerađuju pirit i arsenopirit (oko $80 \mu\text{g As/g}$) u poređenju sa kontrolnim mestom uzorkovanja, koje je bilo u rangu kontrolnog mesta sa ispitivanog područja Bora i okoline. Izrazito visoke koncentracije As u zemljištu korenovog sistema *Q. ilex* ($360\text{--}1.372 \mu\text{g/g}$), u okolini rudnika pirita, bile su posledica mešanja zemljišta sa šljakom, kako ukazuju Anawar i saradnici (2013).

6.1.3.3. Koncentracija kadmijuma u zemljištu

Koncentracije Cd u uzorkovanom zemljištu uglavnom su bile iznad definisane GV za Cd, u iznosu od $0,8 \mu\text{g/g}$ prema Uredbi br. 88/10. Iako je na mestu uzorkovanja

UI bila detektovana najveća koncentracija Cd u zemljištu korenovog sistema hrasta, RV u iznosu od 12,0 $\mu\text{g/g}$ nije bila prekoračena u datom slučaju. U nekoliko uzoraka zemljišta korenovog sistema hrasta, lešnika i smreke, na mestima uzorkovanja I2, S i K, kadmijum nije detektovan. Kao i u slučaju As, na mestima I1 i I2 zemljište je bilo nezagađeno. Jedina koncentracija Cd koja je bila iznad limita detekcije ($> \text{LD}$) na kontrolnom mestu uzorkovanja detektovana je u zemljištu korenovog sistema smreke (0,37 $\mu\text{g/g}$), što je u opsegu svetskog proseka za Cd od 0,41 $\mu\text{g/g}$ (Kabata–Pendias, 2011). Kritična koncentracija kadmijuma u zemljištu u iznosu od 3,0 $\mu\text{g/g}$ (Cicek i Koparal, 2004), prekoračena svega tri puta na ispitivanom području Bora i okoline. Poređenjem biljnih vrsta sa istih mesta uzorkovanja, na mestima UI i U mogle su se uočiti manje koncentracije Cd u zemljištu korenovog sistema lešnika, u poređenju sa zemljištem korenovog sistema hrasta i smreke, što nije bio slučaj na mestu uzorkovanja T2. Zemljište korenovog sistema smreke uglavnom je sadržalo veće količine Cd u poređenju sa zemljištem korenovog sistema hrasta, izuzev na mestima uzorkovanja UI i I3. Na slici 29. prikazane su koncentracije Cd u zemljištu iz oblasti korena ispitivanih biljnih vrsta, prema mestima uzorkovanja.

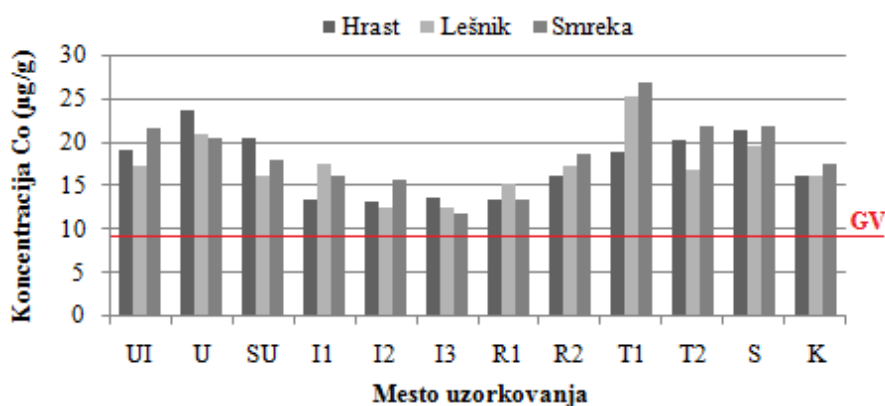


Slika 29. Koncentracija Cd u zemljištu ($\mu\text{g/g}$) korenovog sistema prema mestima uzorkovanja hrasta, lešnika i smreke (GV – granična vrednost, x – koncentracija Cd bila je $< \text{LD}$)

Podaci o kadmijumu poreklom iz UTM tokom godine uzorkovanja (tabela 23.), ukazuju na negativan uticaj topionice bakra na sadržaj Cd u zemljištu na mestu uzorkovanja UI, na kome su uzorkovane UTM. To ukazuje da je sadržaj Cd u zemljištu bio veći na mestima uzorkovanja na kojima je bio izraženiji efekat zagađenja poreklom iz topionice, a to su mesta u okviru ruralne i turističke zone, pored urbane.

6.1.3.4. Koncentracija kobalta u zemljištu

Do prekoračenja GV za Co u zemljištu ($9 \mu\text{g/g}$), došlo je na celom ispitivanom području, ali su detektovane koncentracije bile daleko ispod RV ($240 \mu\text{g/g}$) prema Uredbi br. 88/10. Na kontrolnom mestu uzorkovanja, koncentracije Co u uzorkovanom zemljištu korenovog sistema ispitivanih biljnih vrsta takođe su bile iznad GV (u opsegu $15,95\text{--}17,40 \mu\text{g/g}$), ali se sadržaj značajnije nije razlikovao od svetskog proseka za Co u zemljištu u iznosu od $11,3 \mu\text{g/g}$ (Kabata–Pendias, 2011). Poredeći mesta uzorkovanja, prosečno niži nivo zagađenja zemljišta kobaltom zabeležen je na mestima I2, I3 i R1, što ukazuje da površinska eksploatacija u kamenolomu i kopovima rude bakra nije predstavljala značajan izvor Co na ispitivanom području. U poređenju zemljišta korenovog sistema biljnih vrsta sa istih mesta uzorkovanja, detektovane koncentracije Co se nisu značajnije razlikovale. Na slici 30. prikazane su koncentracije Co u zemljištu korenovog sistema ispitivanih biljnih vrsta prema mestima uzorkovanja.

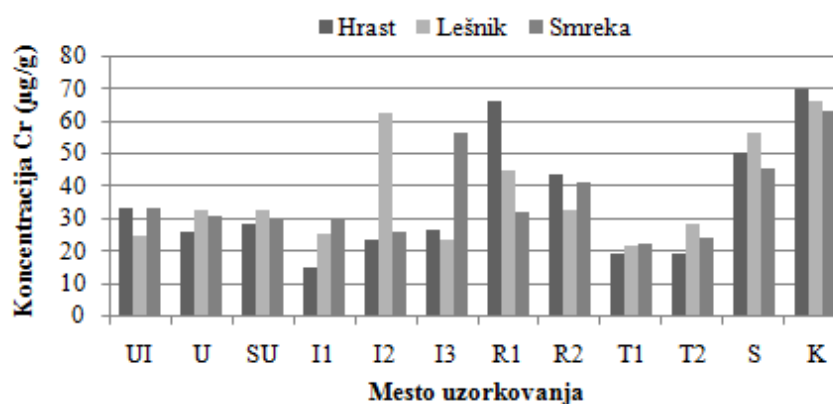


Slika 30. Koncentracija Co u zemljištu ($\mu\text{g/g}$) korenovog sistema prema mestima uzorkovanja hrasta, lešnika i smreke (GV – granična vrednost)

6.1.3.5. Koncentracija hroma u zemljištu

Granična vrednost za Cr od $100 \mu\text{g/g}$ nije prekoračena ni na jednom mestu u okviru područja ispitivanja, što prema Uredbi br. 88/10, uzorkovano zemljište svrstava u kategoriju nezagađenog. Svetska prosečna koncentracija Cr u zemljištu iznosi oko $60 \mu\text{g/g}$ (Kabata–Pendias, 2011), što u poređenju sa opsegom detektovanih koncentracija Cr ($63,10\text{--}69,33 \mu\text{g/g}$) ukazuje na njegov prirodni sadržaj u zemljištu ispitivanog

područja. Širok opseg koncentracija Cr u zemljištu, od 50 do 200 $\mu\text{g/g}$, smatra se kritičnim (Cicek i Koparal, 2004) i na ispitivanom području Bora i okoline nije bilo značajnijeg prekoračenja datog opsega. Interesantno je da je koncentracija Cr u zemljištu sa kontrolnog mesta uzorkovanja za sve tri biljne vrste, bila veća u poređenju sa koncentracijama iz urbane, turističke i delimično industrijske zone, ukazujući na preovlađujuće prirodno poreklo na datom mestu. Na slici 31. prikazane su koncentracije Cr u zemljištu korenovog sistema analizirane tri biljne vrste prema mestima uzorkovanja.

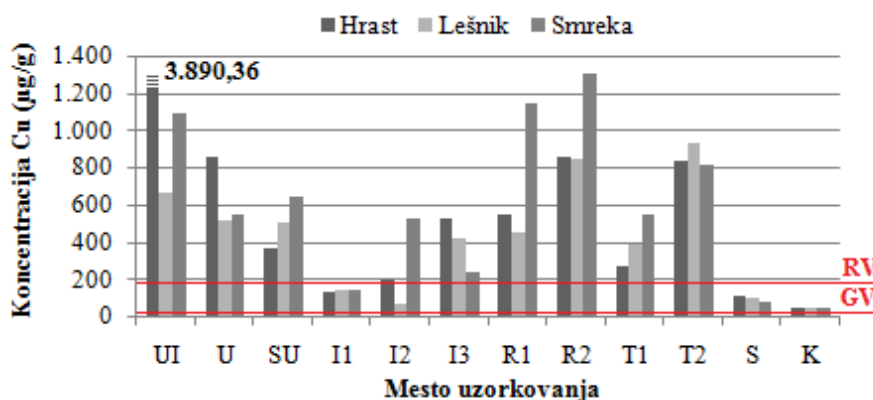


Slika 31. Koncentracija Cr u zemljištu ($\mu\text{g/g}$) korenovog sistema prema mestima uzorkovanja hrasta, lešnika i smreke

6.1.3.6. Koncentracija bakra u zemljištu

Zakonom propisane granične (36 $\mu\text{g/g}$) i remedijacione vrednosti (190 $\mu\text{g/g}$) za Cu u zemljištu bile su višestruko prekoračene na mestima uzorkovanja u okviru urbane, industrijske, ruralne i turističke zone, što je jasan pokazatelj da je zemljište u okolini topionice bakra bilo alarmatno zagađeno bakrom. Prekoračenja su uočena na većem broju mesta uzorkovanja u poređenju sa prikazanim prekoračenjima za arsen. Mesta uzorkovanja na kojima je došlo do prekoračenja GV, ali ne i RV, bila su I1, S i K i prema Uredbi br. 88/10 smatraju se potencijalno zagađenim zemljištem, dok se u svim ostalim slučajevima radilo o alarmantno zagađenom zemljištu bakrom. Ekstremno visoka koncentracija Cu detektovana je u zemljištu korenovog sistema hrasta na mestu uzorkovanja UI. Ako se koncentracije Cu na preostalim mestima uporede sa svetskim prosekom od 38,9 $\mu\text{g/g}$ (Kabata–Pendias, 2011), jasno je da je postojalo značajno

zagađenje životne sredine Bora i okoline poreklom iz topionice (urbana i turistička zona), ali i sa flotacijskih jalovišta (ruralna zona). Na kontrolnom mestu uzorkovanja, koncentracije Cu u zemljištu bile su u opsegu od 38,96 $\mu\text{g/g}$ do 46,14 $\mu\text{g/g}$, što spada u kategoriju zemljišta sa prosečnim sadržajem Cu. Gornja kritična granica za Cu, u iznosu od 125 $\mu\text{g/g}$ (Cicek i Koparal, 2004), na ispitivanom području Bora i okoline značajno je premašena. Poređenjem biljnih vrsta na mestu uzorkovanja UI, mogu se uočiti manje koncentracije Cu u zemljištu korenovog sistema lešnika u odnosu na druge dve vrste. Na mestima S i K, koja su bila izvan uticaja rudarsko–metalurške proizvodnje, sadržaj Cu u zemljištu korenovog sistema ispitivanih biljnih vrsta bio sličan. Na slici 32. prikazane su koncentracije Cu u zemljištu korenovog sistema hrasta, lešnika i smreke prema mestima uzorkovanja.

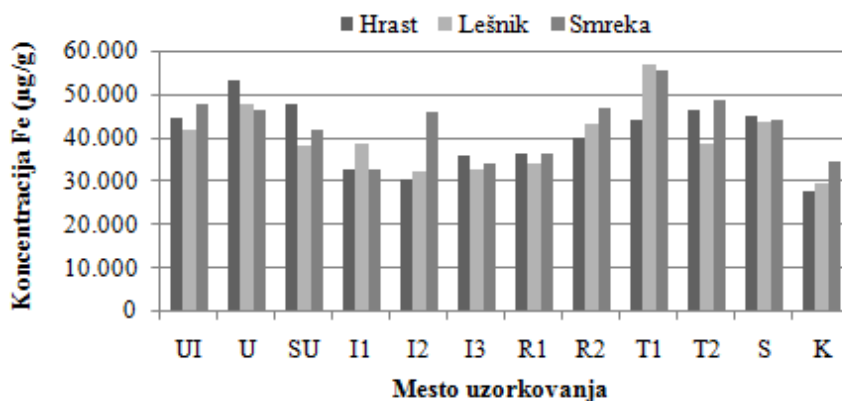


Slika 32. Koncentracija Cu u zemljištu ($\mu\text{g/g}$) korenovog sistema prema mestima uzorkovanja hrasta, lešnika i smreke (*GV* – granična vrednost, *RV* – remedijaciona vrednost)

6.1.3.7. Koncentracija gvožđa u zemljištu

Uredbom br. 88/10 nisu definisane granična i remedijaciona vrednost za Fe u zemljištu. Svetski prosek ukazuje na sadržaj od oko 3,5% (Kabata–Pendias, 2011), što je u saglasnosti sa ostvarenim rezultatima na ispitivanom području, budući da je prosečan sadržaj Fe u zemljištu bio 4,06% posmatrano za sve tri vrste. Gvožđe predstavlja jedan od glavnih litogenih elemenata, zbog čega bi trebalo da je sadržaj ujednačen u zemljištu sa manjih površina uzorkovanja. Prema podacima, može se govoriti o prirodnom sadržaju Fe u zemljištu sa ispitivanog područja ili o neznatnom zagađenju, imajući u vidu da je postojala razlika u koncentracijama Fe u zemljištu iz

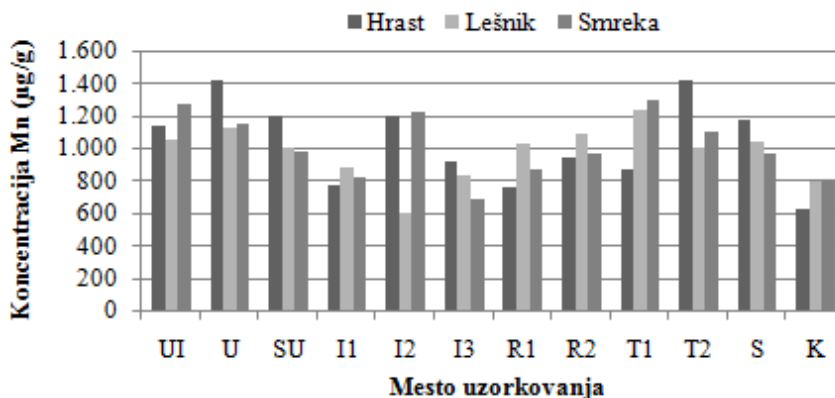
kontrolne i industrijske u poređenju sa ostalim zonama uzorkovanja. Kao što je ranije navedeno, ispitivano područje bogato je rudama koje u svom sastavu sadrže Fe i koje se prerađuju u topionici bakra. Koncentracije Fe u zemljištu iz oblasti korena ispitivanih biljnih vrsta, prema mestima uzorkovanja prikazane su na slici 33.



Slika 33. Koncentracija Fe u zemljištu ($\mu\text{g/g}$) korenovog sistema prema mestima uzorkovanja hrasta, lešnika i smreke

6.1.3.8. Koncentracija mangana u zemljištu

Na slici 34. prikazane su koncentracije Mn u zemljištu iz oblasti korena biljnih vrsta prema mestima uzorkovanja.



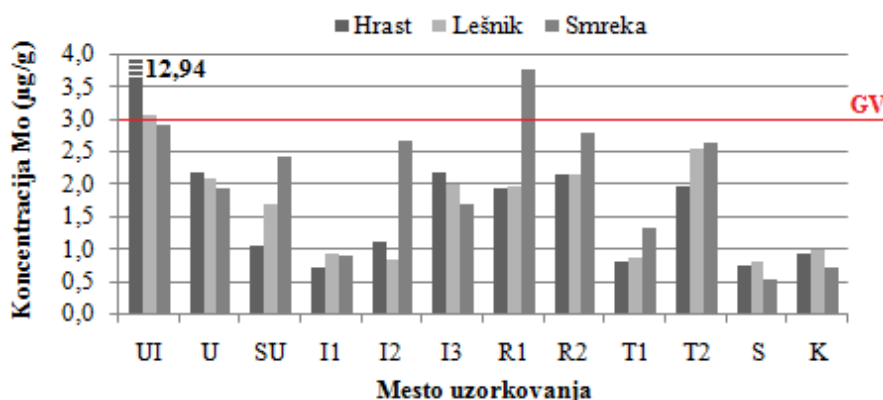
Slika 34. Koncentracija Mn u zemljištu ($\mu\text{g/g}$) korenovog sistema prema mestima uzorkovanja hrasta, lešnika i smreke

Granična i remedijaciona vrednost za Mn u zemljištu nisu definisane [Uredbom br. 88/10](#). Svetski proseki ukazuje na koncentraciju od $490 \mu\text{g/g}$ u zemljištu ([Kabata-Pendias, 2011](#)), što je skoro dvostruko manji sadržaj u odnosu na detektovane

koncentracije Mn na ispitivanom području Bora i okoline. Na svim mestima uzorkovanja, zabeležen je sličan trend koncentracija Mn, Fe i Co u zemljištu, čak i na nivou biljnih vrsta u velikom broju uzoraka.

6.1.3.9. Koncentracija molibdena u zemljištu

Granična vrednost u iznosu od 3 $\mu\text{g/g}$ definisana Uredbom br. 88/10, prekoračena je svega tri puta, što većinu uzoraka zemljišta na ispitivanom području svrstava u kategoriju nezagađenog. U poređenju sa ostalim uzorcima, zemljište iz korenovog sistema hrasta na mestu uzorkovanja UI sadržalo je najveću količinu Mo, koja je bila znatno ispod RV (200,0 $\mu\text{g/g}$). Koncentracija Mo u zemljištu od 1,10 $\mu\text{g/g}$ smatra se svetskim prosekom (Kabata–Pendias, 2011), koliko je i detektovano u zemljištu korenovog sistema ispitivanih biljnih vrsta na kontrolnom mestu uzorkovanja (0,71–0,91 $\mu\text{g/g}$), što ukazuje na prirodni sadržaj Mo u zemljištu. Nešto veće koncentracije Mo zabeležene su u urbanoj, ruralnoj, i delimično industrijskoj i turističkoj zoni, što nagoveštava antropogeni uticaj. Koncentracije Mo u zemljištu iz oblasti korena ispitivanih biljnih vrsta prikazane su slikom 35.

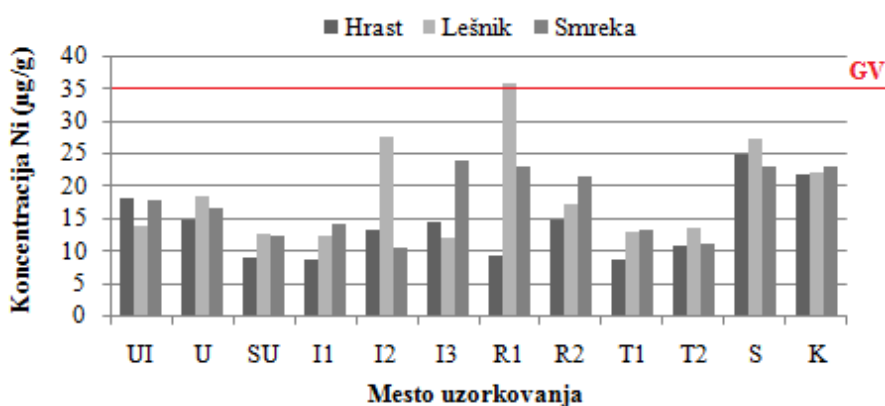


Slika 35. Koncentracija Mo u zemljištu ($\mu\text{g/g}$) korenovog sistema prema mestima uzorkovanja hrasta, lešnika i smreke (GV – granična vrednost)

6.1.3.10. Koncentracija nikla u zemljištu

Samo jedna detektovana koncentracija Ni u zemljištu korenovog sistema lešnika (mesto uzorkovanja R1) bila je iznad GV (u iznosu od 35 $\mu\text{g/g}$) definisane Uredbom br.

88/10, što je ukazivalo na nezagađeno zemljište sa ispitivanog područja. Poredeći mesta uzorkovanja, nešto veće koncentracije Ni detektovane su na mestima uzorkovanja S i K u odnosu na ostale, ali u opsegu svetskog proseka od 29 $\mu\text{g/g}$ (Kabata–Pendias, 2011). Kritična koncentracija Ni u zemljištu, u iznosu od od 50 $\mu\text{g/g}$ (Cicek i Koparal, 2004), na ispitivanom području nije prekoračena nijednom. Poređenjem biljnih vrsta sa istih mesta uzorkovanja, zemljište korenovog sistema lešnika je na nekoliko mesta pokazivalo prosečno najveći sadržaj Ni. Na slici 36. prikazane su koncentracije Ni u zemljištu korenovog sistema hrasta, lešnika i smreke prema mestima uzorkovanja.



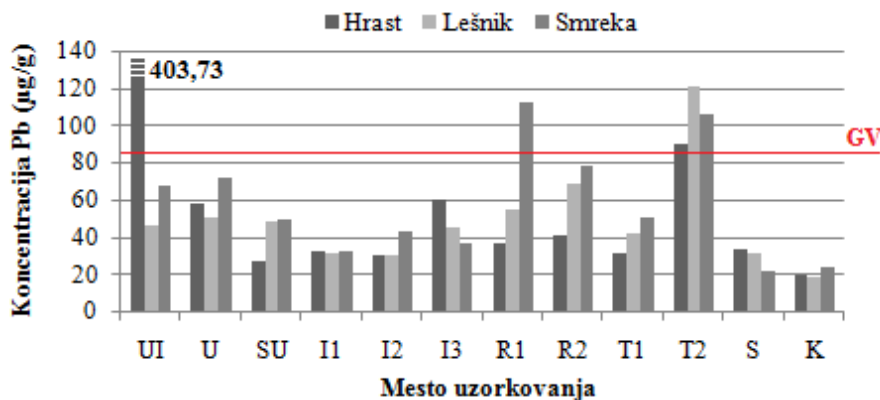
Slika 36. Koncentracija Ni u zemljištu ($\mu\text{g/g}$) korenovog sistema prema mestima uzorkovanja hrasta, lešnika i smreke (*GV* – granična vrednost)

Podaci o zagađenju vazduha iz godine uzorkovanja (tabela 23.), ukazivali su da je količina Ni, poreklom iz UTM, bila neznatna na ispitivanom području.

6.1.3.11. Koncentracija olova u zemljištu

Granična vrednost za Pb u iznosu od 85 $\mu\text{g/g}$, definisana Uredbom br. 88/10, prekoračena je pet puta na ispitivanom području, od toga tri puta na mestu uzorkovanja T2. Iako je detektovana ekstremno visoka koncentracija Pb u zemljištu korenovog sistema hrasta na mestu UI, bila je ispod RV (530 $\mu\text{g/g}$). Koncentracije Pb u zemljištu sa kontrolnog mesta uzorkovanja bile su ujednačene za sve tri vrste i kretale su se oko 20 $\mu\text{g/g}$, što je ispod svetskog proseka za Pb u zemljištu (Kabata–Pendias, 2011). Kritična koncentracija Pb u zemljištu od 100 $\mu\text{g/g}$ (Cicek i Koparal, 2004) prekoračena je četiri puta na ispitivanom području Bora i okoline. Na slici 37. prikazane su

koncentracije Pb u zemljištu iz oblasti korena ispitivanih biljnih vrsta, prema mestima uzorkovanja.



Slika 37. Koncentracija Pb u zemljištu ($\mu\text{g/g}$) korenovog sistema prema mestima uzorkovanja hrasta, lešnika i smreke (*GV* – *granična vrednost*)

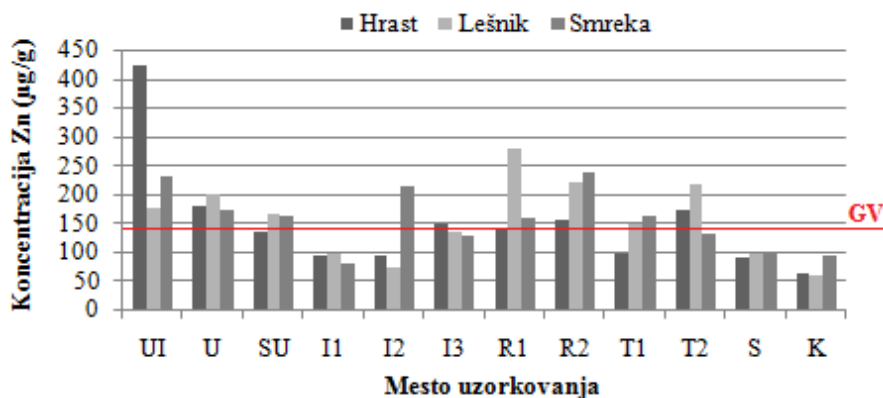
Na osnovu podataka o sadržaju Pb poreklom iz UTM tokom godine uzorkovanja (tabela 23.), može se zaključiti da je topionica bakra imala negativan uticaj na sadržaj Pb u zemljištu u urbanoj zoni uzorkovanja, dok je na T2 mestu moguć uticaj topionice, kao i prirodno veći sadržaj Pb u zemljištu.

Anderson i saradnici (2000) su zabeležili akumulaciji Pb u zemljištu iz okoline zatvorene topionice olova ($564 \mu\text{g/g}$) u poređenju sa aktivnom topionicom ($119 \mu\text{g/g}$). Koncentracije Pb sa kontrolnog područja ($22 \mu\text{g/g}$) bile su slične vrednostima sa K mesta uzorkovanja. Ovi autori su takođe uočili pad koncentracija Pb u zemljištu sa udaljenjem od izvora zagađenja, što se može primetiti i na ispitivanom području Bora i okoline imajući u vidu niže koncentracije Pb na mesta uzorkovanja S i K u poređenju sa UI.

6.1.3.12. Koncentracija cinka u zemljištu

Na ispitivanom području, granična vrednost za Zn, u iznosu od $140 \mu\text{g/g}$ (Uredba br. 88/10), bila je prekoračena najmanje u jednom uzorku zemljišta (izuzev na mestima I1, S i K), ali prekoračenja nisu bila značajna. Iako je koncentracija Zn na mestu UI, u zemljištu iz oblasti korena hrasta, bila znatno veća od ostalih, nije došlo do prekoračenja propisane RV u iznosu od $720 \mu\text{g/g}$. Na kontrolnom mestu uzorkovanja, koncentracije Zn u zemljištu korenovog sistema hrasta i lešnika iznosile su $60,28 \mu\text{g/g}$ i

58,42 $\mu\text{g/g}$ što je u okviru svetskog proseka za Zn od 70 $\mu\text{g/g}$ (Kabata–Pendias, 2011), za razliku od zemljišta korenovog sistema smreke u kome je detektovano 91,52 $\mu\text{g/g}$. Na ispitivanom području, kritična koncentracija Zn u zemljištu od 300 $\mu\text{g/g}$ (Cicek i Koparal, 2004) prekoračena je samo na mestu uzorkovanja UI (hrast). Koncentracije Zn u zemljištu korenovog sistema prema mestima uzorkovanja za ispitivane biljne vrste prikazane su na slici 38.



Slika 38. Koncentracija Zn u zemljištu ($\mu\text{g/g}$) korenovog sistema prema mestima uzorkovanja hrasta, lešnika i smreke (*GV* – granična vrednost)

6.1.4. Obogaćenje zemljišta metalima i metaloidima

6.1.4.1. Obogaćenje zemljišta korenovog sistema hrasta

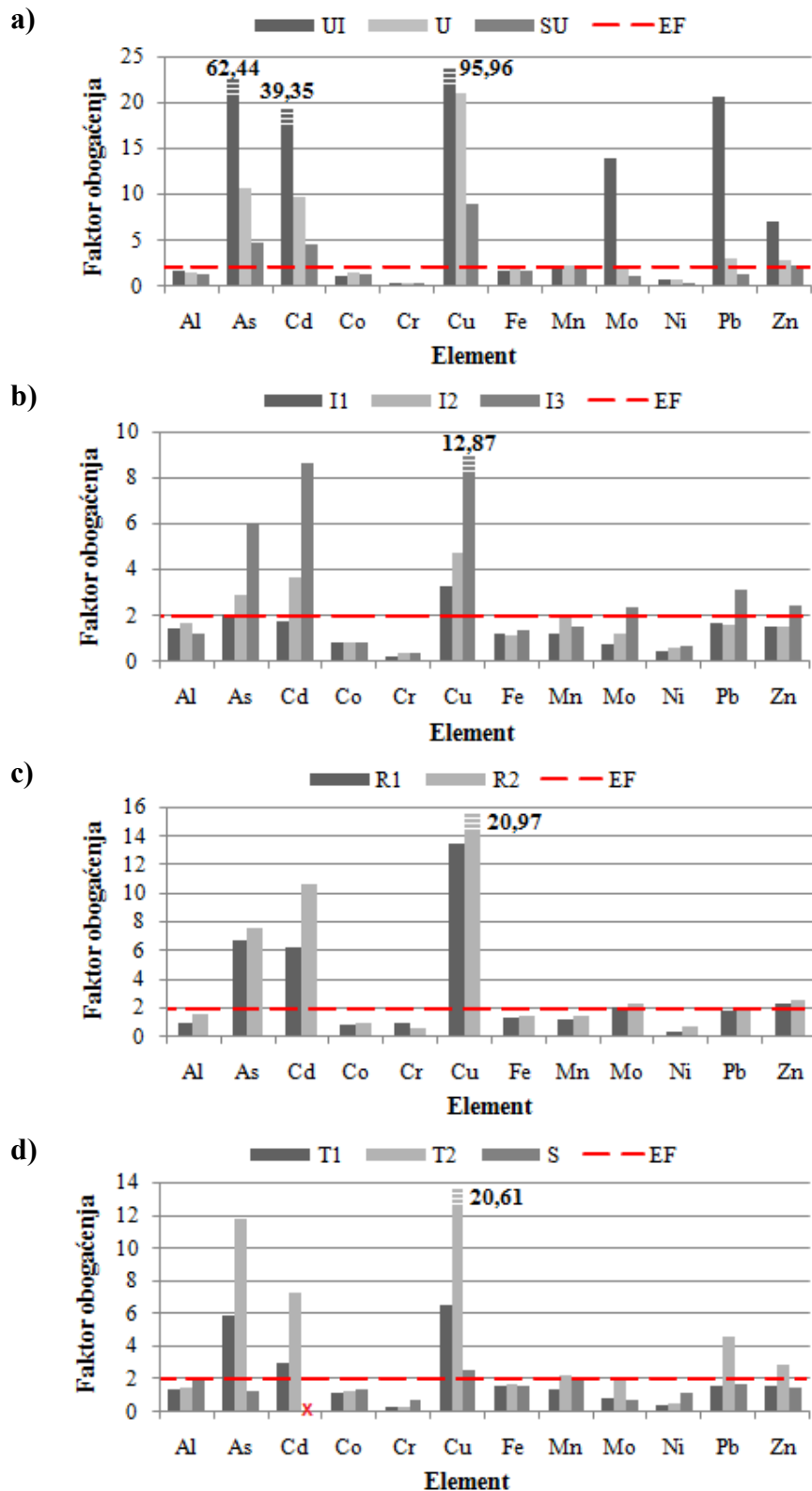
Slikom 39. prikazani su podaci o obogaćenju zemljišta ($EF_{\text{zemljište}}$) ispitivanim metalima i metaloidima prema zonama uzorkovanja hrasta u odnosu na kontrolno mesto. U tabeli 29. dati su podaci o obogaćenju zemljišta dobijeni normalizacijom sa odgovarajućom koncentracijom Al ($EF_{\text{zemljište,Al}}$). Vrednosti faktora obogaćenja $EF < 2$, u oba slučaja, ukazivali su na prirodni sastav i minimalno obogaćenje zemljišta metalima ili metaloidima (poglavlje 5.6.).

Na ispitivanom području Bora i okoline, u svim uzorcima zemljišta korenovog sistema hrasta, obogaćenje aluminijumom, kobaltom, hromom, gvoždem i niklom bilo je minimalno. Umereno obogaćenje manganom zabeleženo je samo na mestima U i T2. Obogaćenje molibdenom na mestu uzorkovanja UI bilo je značajno, na mestima U, I3, R1, R2 i T2 umereno, a na ostalim minimalno. Na području ispitivanja, obogaćenje

zemljišta olovom i cinkom bilo je slično: na mestu UI bilo je značajno, na U, I3, R2 i T2 umereno, a na ostalim mestima uzorkovanja zabeleženo je minimalno obogaćenje datim metalima. Najveće obogaćenje zemljišta korenovog sistema hrasta na ispitivanom području bilo je arsenom, kadmijumom i bakrom. Obogaćenje zemljišta arsenom kretalo se od minimalnog (na mestu S), preko umerenog (SU, I1, I2) i značajnog (U, I3, R1, R2, T1, T2) do ekstremno visokog obogaćenja (UI). Obogaćenje kadmijumom kretalo se od minimalnog (I1), preko umerenog (SU, I2, T1) i značajnog (U, I1, I3, R1, R2, T2) do veoma visokog obogaćenja zemljišta (UI). Obogaćenje zemljišta bakrom kretalo se od umerenog (I1, I2, S) i značajnog (SU, I3, R1, T1), preko veoma visokog obogaćenja (U, R2, T2) do ekstremno visokog obogaćenja (UI) (slika 39.).

Analizom faktora obogaćenja zemljišta korenovog sistema hrasta, datih u tabeli 29. došlo se do sličnih zaključaka. Na ispitivanom području, nije bilo obogaćenja zemljišta kobaltom, hromom, gvožđem i niklom, ali ni manganom, jer su na svim mestima uzorkovanja vrednosti $EF_{zemljište,Al} < 2$. Imajući u vidu da je na dva mesta uzorkovanja vrednost $EF_{zemljište}$ za Mn iznosila 2,28 (što ne predstavlja značajno obogaćenje), razlika u proceni obogaćenja zemljišta na osnovu dva načina proračuna nije velika. Najveće obogaćenje zemljišta arsenom, kadmijumom i bakrom zabeleženo je na mestu uzorkovanja UI, što je u skladu sa rezultatima prikazanim slikom 39. Takođe, uočeno je da je jedino mesto uzorkovanja na kom nije zabeležena vrednost $EF > 2$, za ispitivane metale i metaloide, bilo mesto S.

Kako bi se utvrdio stepen korelacije između zbirnih vrednosti dva faktora obogaćenja zemljišta metalima i metaloidima na svim mestima uzorkovanja ($EF_{zemljište}$ i $EF_{zemljište,Al}$), određen je Pirsonov koeficijent korelacije ($N > 100$). Vrednost koeficijenta od 0,996 ($p < 0,01$) ukazivao je na veoma visoku korelaciju između dva faktora obogaćenja i na podjednaku mogućnost korišćenja oba načina proračuna obogaćenja zemljišta korenovog sistema hrasta metalima i metaloidima. U naučnim publikacijama za procenu nivoa zagađenja zemljišta koriste se oba načina proračuna (Sardans i Penuelas, 2006; Berlizov i sar., 2007; Singh i sar., 2010), sa nešto većim udelom radova u kojima se koristi neki od litogenih elemenata za standardizaciju vrednosti.



Slika 39. Faktor obogaćenja zemljišta ($EF_{\text{zemljište}}$) korenovog sistema hrasta prema zonama uzorkovanja **a)** urbana zona; **b)** industrijska zona; **c)** ruralna zona; **d)** turistička i zona saobraćaja (crvena isprekidana linija označava obogaćenje određenim metal(oid)om, $EF > 2$; x – koncentracija Cd na mestu uzorkovanja S bila je $< LD$)

Tabela 29. Faktor obogaćenja zemljišta ($EF_{\text{zemljište,Al}}$) korenovog sistema hrasta prema mestima uzorkovanja

| Mesto uzorkovanja | Metal(oid) | | | | | | | | | | |
|-------------------|--------------|--------------|------|------|--------------|------|------|-------------|------|--------------|-------------|
| | As | Cd* | Co | Cr | Cu | Fe | Mn | Mo | Ni | Pb | Zn |
| UI | 37,84 | 23,85 | 0,72 | 0,29 | 58,18 | 0,98 | 1,10 | 8,43 | 0,50 | 12,55 | 4,27 |
| U | 6,62 | 6,04 | 0,91 | 0,23 | 13,05 | 1,21 | 1,41 | 1,45 | 0,42 | 1,85 | 1,84 |
| SU | 3,66 | 3,48 | 0,98 | 0,31 | 6,89 | 1,33 | 1,47 | 0,84 | 0,31 | 1,03 | 1,70 |
| I1 | 1,43 | 1,22 | 0,58 | 0,15 | 2,29 | 0,82 | 0,85 | 0,54 | 0,28 | 1,15 | 1,07 |
| I2 | 1,79 | 2,24 | 0,51 | 0,20 | 2,92 | 0,68 | 1,18 | 0,72 | 0,38 | 0,96 | 0,95 |
| I3 | 5,22 | 7,45 | 0,73 | 0,32 | 11,09 | 1,13 | 1,27 | 2,00 | 0,57 | 2,66 | 2,13 |
| R1 | 6,60 | 6,05 | 0,81 | 0,93 | 13,08 | 1,28 | 1,19 | 2,02 | 0,41 | 1,80 | 2,30 |
| R2 | 4,79 | 6,69 | 0,64 | 0,40 | 13,23 | 0,92 | 0,95 | 1,45 | 0,43 | 1,31 | 1,62 |
| T1 | 4,29 | 2,18 | 0,85 | 0,20 | 4,70 | 1,16 | 1,00 | 0,62 | 0,29 | 1,14 | 1,14 |
| T2 | 7,94 | 4,93 | 0,86 | 0,19 | 13,93 | 1,14 | 1,54 | 1,41 | 0,33 | 3,11 | 1,94 |
| S | 0,63 | – | 0,67 | 0,37 | 1,29 | 0,83 | 0,95 | 0,40 | 0,57 | 0,86 | 0,76 |

proračun faktora obogaćenja zemljišta je izvršen na osnovu koncentracija Al sa kontrolnog mesta; naglašene vrednosti $EF > 2$;

* na osnovu LD za Cd jer nije detektovan u uzorku zemljišta na kontrolnom mestu uzorkovanja; „–“ Cd nije detektovan u uzorku zemljišta na mestu uzorkovanja S.

6.1.4.2. Obogaćenje zemljišta korenovog sistema lešnika

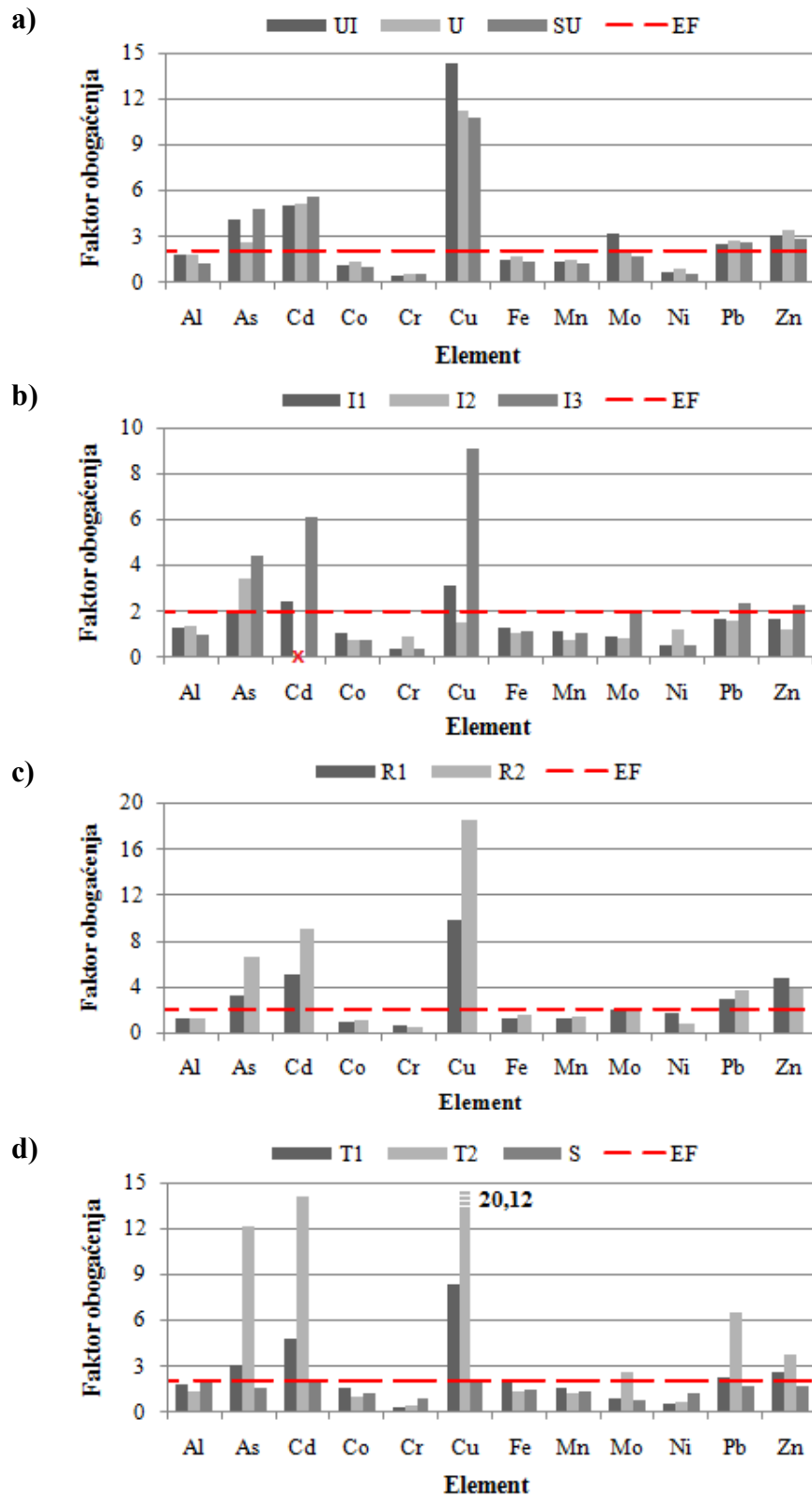
Slikom 40. prikazano je obogaćenje zemljišta korenovog sistema lešnika ispitivanim metalima i metaloidima, prema zonama uzorkovanja na osnovu vrednosti sa kontrolnog mesta uzorkovanja ($EF_{\text{zemljište}}$). U tabeli 30. prikazani su podaci o obogaćenju zemljišta dobijeni normalizacijom sa Al ($EF_{\text{zemljište,Al}}$). Vrednosti faktora obogaćenja $EF < 2$ ukazivali su na prirodni sastav i minimalno obogaćenje zemljišta metalima ili metaloidima u oba slučaja (poglavlje 5.6.).

Na ispitivanom području, u svim uzorcima zemljišta korenovog sistema lešnika, obogaćenje aluminijumom, kobaltom, hromom, gvožđem, manganom i niklom bilo je minimalno ($EF < 2$). Obogaćenje molibdenom na mestima uzorkovanja UI, U, I3, R1, R2 i T2 bilo je umereno, a na ostalim mestima minimalno. Obogaćenje zemljišta olovom i cinkom bilo je umereno na mestima uzorkovanja UI, U, SU, I3, R1, R2, T1 i T2 (za Pb značajno na T2), dok je na ostalim mestima bilo minimalno. Najveće obogaćenje zemljišta korenovog sistema lešnika na ispitivanom području bilo je arsenom, kadmijumom i bakrom, ali u manjoj meri u odnosu na zemljište korenovog sistema hrasta. Obogaćenje zemljišta arsenom kretalo se od minimalnog (S), preko umerenog (UI, U, SU, I1, I2, I3, R1, T1) do značajnog obogaćenja (R2, T2). Obogaćenje zemljišta kadmijumom bilo je umereno (I1, R1) i značajno (UI, U, SU, I3, R2, T2), dok se obogaćenje bakrom kretalo od minimalnog (I2, S), preko umerenog (I1)

do značajnog (UI, U, SU, I3, R1, R2, T1) i veoma visokog obogaćenja zemljišta (T2) (slika 40.).

Podaci o faktoru obogaćenja iz tabele 30. ukazuju da na ispitivanom području, zemljište iz oblasti korena lešnika nije bilo obogaćeno kobaltom, hromom, gvožđem, manganom i niklom. Najveće obogaćenje zemljišta arsenom, kadmijumom i bakrom zabeleženo je na mestu uzorkovanja T2, što je u skladu sa rezultatima datih slikom 40. Takođe, jedino mesto uzorkovanja na kom nije zabeležena vrednost $EF > 2$ bilo je mesto pod uticajem saobraćaja (S).

Pirsonov koeficijent korelacije između zbirnih vrednosti faktora obogaćenja zemljišta metalima i metaloidima, na svim mestima uzorkovanja lešnika ($N > 100$), iznosio je 0,976 ($p < 0,01$) i ukazivao na veoma visoku korelaciju između $EF_{zemljište}$ i $EF_{zemljište,Al}$, što daje podjednaku mogućnost korišćenja oba načina proračuna faktora za procenu obogaćenja zemljišta korenovog sistema lešnika.



Slika 40. Faktor obogaćenja zemljišta ($EF_{\text{zemljište}}$) korenovog sistema lešnika prema zonama uzorkovanja **a)** urbana zona; **b)** industrijska zona; **c)** ruralna zona; **d)** turistička i zona saobraćaja (crvena isprekidana linija označava obogaćenje određenim metal(oid)om, $EF > 2$; x – koncentracija Cd na mestu uzorkovanja I2 bila je $< LD$)

Tabela 30. Faktor obogaćenja zemljišta ($EF_{\text{zemljište,Al}}$) korenovog sistema lešnika prema mestima uzorkovanja

| Mesto uzorkovanja | Metal(oid) | | | | | | | | | | |
|-------------------|------------|-------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|
| | As | Cd* | Co | Cr | Cu | Fe | Mn | Mo | Ni | Pb | Zn |
| UI | 2,27 | 2,83 | 0,60 | 0,21 | 8,14 | 0,80 | 0,76 | 1,62 | 0,36 | 1,37 | 1,70 |
| U | 1,44 | 2,85 | 0,72 | 0,27 | 6,26 | 0,91 | 0,80 | 1,09 | 0,47 | 1,49 | 1,91 |
| SU | 3,97 | 4,70 | 0,83 | 0,41 | 8,98 | 1,09 | 1,06 | 1,30 | 0,48 | 2,11 | 2,33 |
| I1 | 1,59 | 1,95 | 0,85 | 0,30 | 2,46 | 1,04 | 0,88 | 0,68 | 0,44 | 1,29 | 1,32 |
| I2 | 2,42 | – | 0,54 | 0,67 | 1,06 | 0,78 | 0,54 | 0,55 | 0,89 | 1,13 | 0,88 |
| I3 | 4,39 | 6,13 | 0,77 | 0,35 | 9,14 | 1,13 | 1,06 | 1,87 | 0,54 | 2,39 | 2,31 |
| R1 | 2,77 | 4,32 | 0,82 | 0,58 | 8,50 | 1,00 | 1,13 | 1,61 | 1,41 | 2,51 | 4,11 |
| R2 | 5,02 | 7,04 | 0,83 | 0,38 | 14,33 | 1,14 | 1,07 | 1,56 | 0,60 | 2,83 | 2,94 |
| T1 | 1,75 | 2,75 | 0,89 | 0,18 | 4,75 | 1,11 | 0,90 | 0,46 | 0,33 | 1,27 | 1,45 |
| T2 | 8,95 | 10,57 | 0,78 | 0,32 | 15,07 | 0,98 | 0,95 | 1,79 | 0,45 | 4,82 | 2,77 |
| S | 0,74 | 0,97 | 0,58 | 0,41 | 0,95 | 0,71 | 0,63 | 0,35 | 0,59 | 0,80 | 0,79 |

proračun faktora obogaćenja zemljišta je izvršen na osnovu koncentracija Al sa kontrolnog mesta; naglašene vrednosti $EF > 2$;

* na osnovu LD za Cd jer nije detektovan u uzorku zemljišta na kontrolnom mestu uzorkovanja; „–“ Cd nije detektovan u uzorku zemljišta na mestu uzorkovanja I2.

6.1.4.3. Obogaćenje zemljišta korenovog sistema smreke

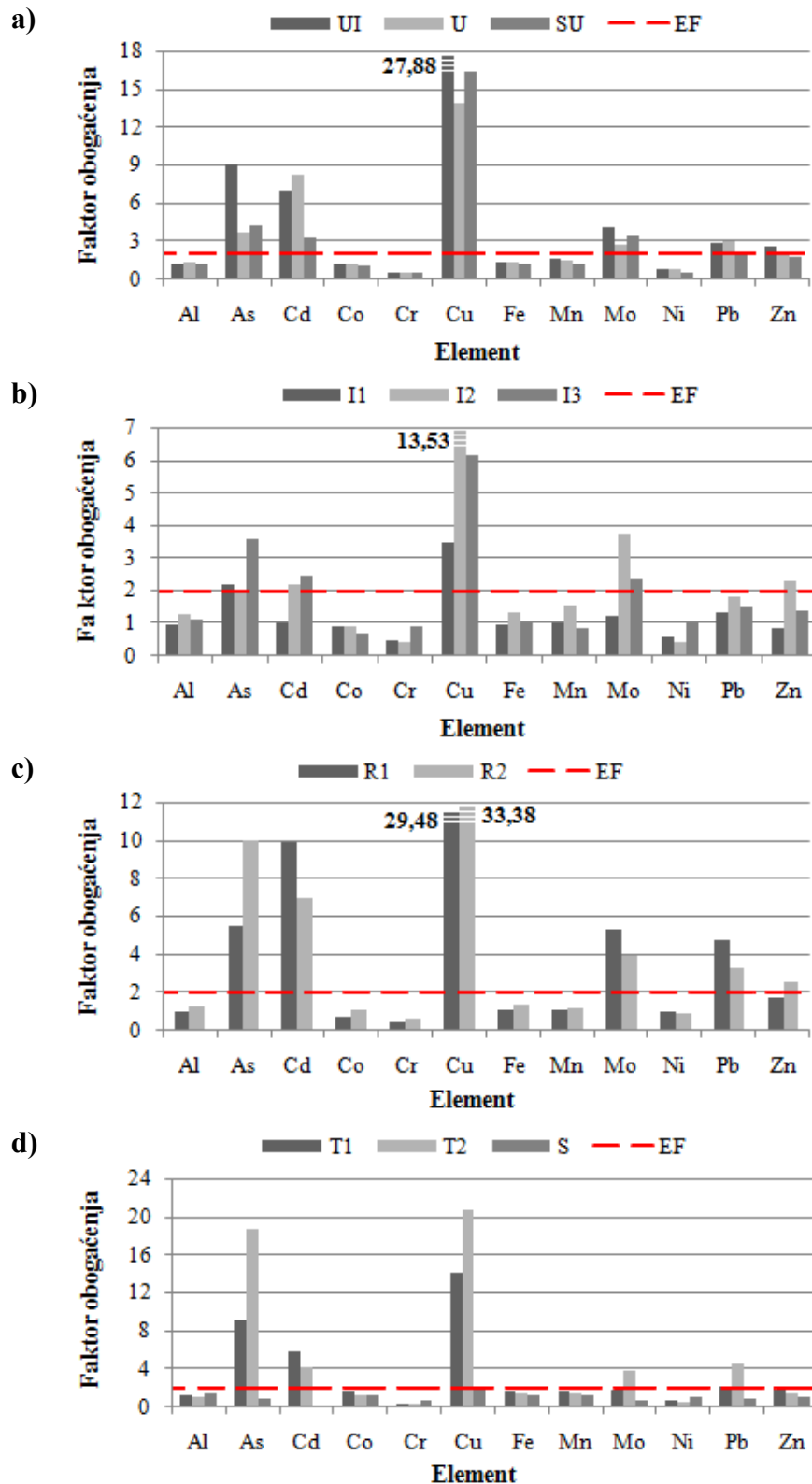
Podaci o obogaćenju zemljišta korenovog sistema smreke ispitivanim metalima i metaloidima, prema zonama uzorkovanja, dati su na slici 41. i u tabeli 31. Proračun i kategorizacija faktora obogaćenja zemljišta ($EF_{\text{zemljište}}$ i $EF_{\text{zemljište,Al}}$) izvršeni su kao i u prethodnim razmatranjima vezanih za hrast i lešnik.

Na ispitivanom području, u svim uzorcima zemljišta iz oblasti korena smreke, obogaćenje aluminijumom, kobaltom, hromom, gvožđem, manganom i niklom bilo je minimalno ($EF < 2$). Obogaćenje molibdenom na mestima uzorkovanja UI, U, SU, I2, I3, R2 i T2 bilo je umereno, na R1 značajno, a na ostalim mestima minimalno. Trend obogaćenja zemljišta olovom i cinkom, za razliku od zemljišta korenovog sistema hrasta i lešnika, nije bio isti prema mestima uzorkovanja. Obogaćenje olovom bilo je minimalno na mestima I1, I2, I3 i S, a umereno na ostalim mestima uzorkovanja, dok je minimalno obogaćenje zemljišta cinkom bilo zabeleženo na mestima U, SU, I1, I3, R1, T1, T2 i S, a umereno na ostalim mestima uzorkovanja. Na ispitivanom području, najznačajnija obogaćenja zemljišta korenovog sistema smreke bila su arsenom, kadmijumom i bakrom, ali u manjoj meri u odnosu na zemljište korenovog sistema hrasta. Obogaćenje zemljišta arsenom kretalo se od minimalnog (I2, S), preko umerenog (U, SU, I1, I3) do značajnog obogaćenja (UI, R1, R2, T1, T2). Obogaćenje zemljišta kadmijumom kretalo se od minimalnog (I1) i umerenog (SU, I2, I3) do značajnog (UI,

U, R1, R2, T1, T2), dok je obogaćenje zemljišta bakrom bilo minimalno (S), umereno (I1), značajno (U, SU, I2, I3, T1), kao i veoma visoko (UI, R1, R2, T2).

Poređenjem vrednosti faktora obogaćenja zemljišta korenovog sistema smreke (slika 41. i tabela 31.), dolazi se do sličnih zaključaka: uzorkovano zemljište iz oblasti korena smreke nije bilo obogaćeno kobaltom, hromom, gvožđem, manganom i niklom budući da su na svim mestima uzorkovanja vrednosti EF bile < 2 ; najveće obogaćenje zemljišta arsenom zabeleženo je na mestu uzorkovanja T2, kadmijumom na R1, a bakrom na UI, R1 i R2 (rezultati potpuno usaglašeni sa rezultatima $EF_{zemljište}$); dok je jedino mesto uzorkovanja na kom nije zabeležena vrednost $EF > 2$ bilo mesto S.

Pirsonov koeficijent korelacije između zbirnih faktora obogaćenja zemljišta ($EF_{zemljište}$ i $EF_{zemljište,Al}$) metalima i metaloidima na ispitivanom području ($N > 100$) iznosio je 0,994 ($p < 0,01$), što je ukazivalo na veoma visoku korelaciju i na podjednaku mogućnost korišćenja oba faktora za procenu obogaćenja zemljišta korenovog sistema smreke.



Slika 41. Faktor obogaćenja zemljišta ($EF_{\text{zemljište}}$) korenovog sistema smreke prema zonama uzorkovanja **a)** urbana zona; **b)** industrijska zona; **c)** ruralna zona; **d)** turistička i zona saobraćaja (crvena isprekidana linija označava obogaćenje određenim metal(oid)om, $EF > 2$)

Tabela 31. Faktor obogaćenja zemljišta ($EF_{\text{zemljište,Al}}$) korenovog sistema smreke prema mestima uzorkovanja

| Mesto uzorkovanja | Metal(oid) | | | | | | | | | | |
|-------------------|--------------|-------------|------|------|--------------|------|------|-------------|------|-------------|-------------|
| | As | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Mn | Mo | Ni | Pb | Zn |
| UI | 7,43 | 5,70 | 1,01 | 0,43 | 22,86 | 1,15 | 1,30 | 3,37 | 0,63 | 2,34 | 2,07 |
| U | 2,74 | 6,11 | 0,87 | 0,36 | 10,38 | 1,00 | 1,07 | 2,00 | 0,53 | 2,26 | 1,40 |
| SU | 3,69 | 2,92 | 0,91 | 0,41 | 14,48 | 1,08 | 1,08 | 3,02 | 0,47 | 1,84 | 1,57 |
| I1 | 2,32 | 1,08 | 0,97 | 0,49 | 3,68 | 1,00 | 1,08 | 1,29 | 0,64 | 1,42 | 0,91 |
| I2 | 1,46 | 1,69 | 0,68 | 0,31 | 10,33 | 1,02 | 1,17 | 2,85 | 0,34 | 1,39 | 1,77 |
| I3 | 3,25 | 2,19 | 0,60 | 0,80 | 5,52 | 0,89 | 0,78 | 2,12 | 0,93 | 1,37 | 1,27 |
| R1 | 5,38 | 9,64 | 0,74 | 0,49 | 28,63 | 1,03 | 1,06 | 5,16 | 0,97 | 4,61 | 1,68 |
| R2 | 7,85 | 5,48 | 0,84 | 0,51 | 26,30 | 1,08 | 0,95 | 3,09 | 0,74 | 2,61 | 2,03 |
| T1 | 7,33 | 4,69 | 1,23 | 0,28 | 11,19 | 1,29 | 1,28 | 1,47 | 0,46 | 1,68 | 1,39 |
| T2 | 17,06 | 3,78 | 1,14 | 0,34 | 18,81 | 1,29 | 1,24 | 3,38 | 0,43 | 4,05 | 1,31 |
| S | 0,67 | – | 0,92 | 0,53 | 1,40 | 0,95 | 0,90 | 0,53 | 0,74 | 0,67 | 0,78 |

proračun faktora obogaćenja zemljišta je izvršen na osnovu koncentracija Al sa kontrolnog mesta;

naglašene vrednosti $EF > 2$;

„–“ Cd nije detektovan u uzorku zemljišta na mestu uzorkovanja I2.

6.1.5. Zavisnost između koncentracija metala i metaloida u zemljištu

6.1.5.1. Zavisnost između koncentracija metala i metaloida u zemljištu korenovog sistema hrasta

Vrednosti Spirmanovog koeficijenta korelacije između koncentracija metala i metaloida u zemljištu korenovog sistema hrasta prikazane su u tabeli 32. Korelacije sa parametrima zemljišta (aktivnom i potencijalnom kiselošću i sadržajem organske materije) nisu prikazane jer je ostvareno svega nekoliko statistički značajnih korelacija, i to: između aktivne i potencijalne kiselosti zabeležena je jaka pozitivna korelacija ($\rho = 0,986$; $p < 0,01$), između OM i pH_{H_2O} pozitivna korelacija je bila slaba ($\rho = 0,594$; $p < 0,05$), dok je korelacija između OM i pH_{KCl} bila takođe pozitivna ali srednje jačine ($\rho = 0,622$; $p < 0,05$). Analizirajući ostale statistički značajne korelacije, može se uvideti njihov pozitivan predznak, kao i srednja i jaka povezanost između koncentracija metala i metaloida u zemljištu korenovog sistema hrasta (izuzev u slučaju slabe korelacije Al–Mn). Prema podacima o obogaćenju, zemljište korenovog sistema hrasta bilo je obogaćeno u najvećoj meri sa As, Cu, Cd i delimično sa Mo, Pb i Zn. Upravo između navedenih elemenata su utvrđene korelacije koje ukazuju na njihovo antropogeno poreklo. Korelacije između parova elemenata Mn–Al i Fe–Mn ukazivale su na vezu

između oksida datih elemenata u obliku kojih se načešće javljaju u zemljištu (Kabata–Pendias, 2011). Korelacije Fe i Mn sa Co i Cr, kao i korelacija Cr–Ni, ostvarene su između metala koji nisu bili prisutni u visokim koncentracijama u zemljištu korenovog sistema hrasta, najverovatnije kao posledica prirodnog sastava.

Tabela 32. Spirmanova korelaciona matrica između koncentracija metala i metaloida u zemljištu korenovog sistema hrasta

| | Al | As | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Mn | Mo | Ni | Pb | Zn |
|----|----|------|---------------|------|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Al | 1 | ,238 | ,382 | ,392 | -,182 | ,252 | ,385 | ,594* | ,175 | ,392 | ,364 | ,252 |
| As | | 1 | ,855** | ,266 | -,151 | ,972** | ,517 | ,420 | ,839** | -,021 | ,839** | ,979** |
| Cd | | | 1 | ,394 | ,626 | ,939** | ,418 | ,345 | ,952** | ,903** | ,758* | ,927** |
| Co | | | | 1 | ,028 | ,287 | ,888** | ,615* | ,161 | ,322 | ,245 | ,322 |
| Cr | | | | | 1 | -,056 | -,123 | -,343 | ,123 | ,630* | -,116 | -,137 |
| Cu | | | | | | 1 | ,531 | ,413 | ,881** | ,042 | ,790** | ,986** |
| Fe | | | | | | | 1 | ,734** | ,301 | ,028 | ,392 | ,552 |
| Mn | | | | | | | | 1 | ,357 | ,098 | ,329 | ,476 |
| Mo | | | | | | | | | 1 | ,322 | ,741** | ,895** |
| Ni | | | | | | | | | | 1 | ,224 | ,042 |
| Pb | | | | | | | | | | | 1 | ,832** |
| Zn | | | | | | | | | | | | 1 |

naglašene su statistički značajne korelacije;

* korelacije značajne na nivou $p < 0,05$ (dvostrano);

** korelacije značajne na nivou $p < 0,01$ (dvostrano).

6.1.5.2. Zavisnost između koncentracija metala i metaloida u zemljištu lešnika

Vrednosti Spirmanovog koeficijenta korelacije između koncentracija metala i metaloida u zemljištu korenovog sistema lešnika prikazane su tabelom 33. U tabeli nisu date korelacije između parametara zemljišta i koncentracija metala i metaloida jer su ostvarene svega dve statistički značajne korelacije. Pozitivna korelacija između aktivne i potencijalne kiselosti zemljišta lešnika bila je jaka ($\rho = 0,937$; $p < 0,01$), dok je negativna korelacija između Co i pH_{KCl} bila srednje jačine ($\rho = -0,601$; $p < 0,05$). Ostale statistički značajne korelacije, između detektovanih koncentracija metala i metaloida u zemljištu korenovog sistema lešnika, imale su pozitivan predznak i bile su uglavnom srednje i jake, izuzev u slučaju slabih korelacija između parova elemenata Al–Mn i As–Zn. Korelacije između elemenata As, Cd, Cu, Pb, Zn, i delimično Mo, u zemljištu korenovog sistema lešnika bile su povezane upravo sa njihovim povećanim

obogaćenjem, što ukazuje na isti izvor ovih metala i metaloida u zemljištu. Ostale zabeležene korelacije između Al, Fe, Mn, Co i Ni, vezane su za metale koji su bili prisutni u zemljištu korenovog sistema lešnika u količinama koje nisu ukazivale na njihovo antropogeno, već prirodno poreklo.

Tabela 33. Spirmanova korelaciona matrica između koncentracija metala i metaloida u zemljištu korenovog sistema lešnika

| | Al | As | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Mn | Mo | Ni | Pb | Zn |
|----|----|-------|---------------|--------------|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Al | 1 | -,168 | -,073 | ,671* | -,049 | ,140 | ,755** | ,580* | -,091 | ,273 | ,042 | ,035 |
| As | | 1 | ,936** | -,385 | -,357 | ,755** | -,014 | ,035 | ,622* | -,329 | ,706* | ,587* |
| Cd | | | 1 | -,327 | -,364 | ,873** | ,045 | ,109 | ,745** | -,364 | ,836** | ,673** |
| Co | | | | 1 | -,364 | ,133 | ,881** | ,755** | -,042 | -,140 | ,035 | ,084 |
| Cr | | | | | 1 | -,448 | -,455 | -,406 | -,385 | ,762** | -,280 | -,308 |
| Cu | | | | | | 1 | ,420 | ,497 | ,867** | -,245 | ,930** | ,874** |
| Fe | | | | | | | 1 | ,909** | ,112 | -,112 | ,364 | ,378 |
| Mn | | | | | | | | 1 | ,252 | ,000 | ,483 | ,566 |
| Mo | | | | | | | | | 1 | -,217 | ,741** | ,713** |
| Ni | | | | | | | | | | 1 | -,063 | ,021 |
| Pb | | | | | | | | | | | 1 | ,951** |
| Zn | | | | | | | | | | | | 1 |

naglašene su statistički značajne korelacije;

* korelacije značajne na nivou $p < 0,05$ (dvostrano);

** korelacije značajne na nivou $p < 0,01$ (dvostrano).

Tomašević sa saradnicima (2008) ukazuju na značajne korelacije u zemljištu korenovog sistema *C. colurna* između Cr, Cu, Pb i Zn u uslovima povećanog zagađenja poreklom iz saobraćaja.

6.1.5.3. Zavisnost između koncentracija metala i metaloida u zemljištu korenovog sistema smreke

U tabeli 34. prikazane su vrednosti Spirmanovog koeficijenta korelacije između koncentracija metala i metaloida u zemljištu korenovog sistema smreke, bez korelacija između parametara zemljišta. Između aktivne i potencijalne kiselosti zemljišta očekivano je ostvarena jaka pozitivna korelacija ($\rho = 0,949$; $p < 0,01$), između OM i As slaba korelacija je bila na gornjoj granici ($\rho = 0,594$; $p < 0,05$), kao i između Co i $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ ($\rho = -0,592$; $p < 0,05$) samo negativnog predznaka, dok je između Co i pH_{KCl} ostvarena

negativna korelacija srednje jačine ($\rho = -0,650$; $p < 0,05$). Razmatrajući ostale korelacije, zabeležene su jake i srednje jake korelacije, od kojih između As, Cd, Cu, Mo, delimično Pb i Zn, kao i između parova elemenata Fe–As, Fe–Zn i Zn–Mn, su bile povezane sa antropogenim obogaćenjem uzorkovanog zemljišta datim metalima i metaloidima, dok su korelacije između Fe, Co, Mn, Ni rezultat geohemijskih procesa i prirodnog sastava zemljišta ispitivanog područja. Sve zabeležene korelacije imale su pozitivan predznak, izuzev parova elemenata Cr–Mn i Mn–Ni, što je ukazivalo da se sadržaj Mn smanjuje sa povećanjem Cr i Ni u zemljištu korenovog sistema smreke.

Tabela 34. Spirmanova korelaciona matrica između koncentracija metala i metaloida u zemljištu korenovog sistema smreke

| | Al | As | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Mn | Mo | Ni | Pb | Zn |
|----|----|-------|--------------|------|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Al | 1 | -,070 | ,428 | ,406 | -,063 | ,063 | ,510 | ,559 | ,014 | -,049 | -,007 | ,559 |
| As | | 1 | ,656* | ,413 | -,448 | ,867** | ,671* | ,385 | ,615* | -,301 | ,846** | ,510 |
| Cd | | | 1 | ,319 | -,050 | ,802** | ,506 | ,396 | ,679* | ,205 | ,884** | ,560 |
| Co | | | | 1 | -,364 | ,168 | ,804** | ,657* | -,168 | -,294 | ,161 | ,175 |
| Cr | | | | | 1 | -,301 | -,503 | -,671* | -,210 | ,874** | -,378 | -,231 |
| Cu | | | | | | 1 | ,538 | ,350 | ,874** | -,182 | ,902** | ,713** |
| Fe | | | | | | | 1 | ,839** | ,336 | -,441 | ,531 | ,622* |
| Mn | | | | | | | | 1 | ,287 | -,629* | ,329 | ,615* |
| Mo | | | | | | | | | 1 | -,196 | ,811** | ,727** |
| Ni | | | | | | | | | | 1 | -,224 | -,308 |
| Pb | | | | | | | | | | | 1 | ,573 |
| Zn | | | | | | | | | | | | 1 |

naglašene su statistički značajne korelacije;

* korelacije značajne na nivou $p < 0,05$ (dvostrano);

** korelacije značajne na nivou $p < 0,01$ (dvostrano).

Lindroos i saradnici (2007) su uočili u zemljištu korenovog sistema *P. abies* negativnu korelaciju biodostupnih koncentracija Cd, Cr, Fe, Mn, Ni i Zn sa pH vrednošću, ali ne i za Cu.

6.1.6. Međusobna zavisnost koncentracija metala i metaloida u zemljištu prema mestima uzorkovanja

6.1.6.1. Zavisnost između mesta uzorkovanja zemljišta korenovog sistema hrasta

U tabeli 35. prikazane su vrednosti Spirmanovog koeficijenta korelacije između mesta uzorkovanja na osnovu koncentracija 12 detektovanih metala i metaloida u zemljištu iz oblasti korena hrasta. Visoke pozitivne vrednosti koeficijenta korelacije ($\rho > 0,7$), između mesta uzorkovanja u urbanoj, industrijskoj, ruralnoj, turističkoj i zoni saobraćaja, ukazivale su na značajnu povezanost mesta uzorkovanja u okviru ispitivanog područja, odnosno uticaj antropogenog zagađenja na sastav i obogaćenje zemljišta korenovog sistema hrasta. Kontrolna zona ostvarila je najjaču korelaciju ($\rho = 0,955$; $p < 0,01$) sa zonom saobraćaja koja je, prema detektovanim koncentracijama, bila zona sa najnižim stepenom zagađenja zemljišta, pored kontrolne.

Tabela 35. Spirmanova korelaciona matrica između koncentracija metala i metaloida u zemljištu korenovog sistema hrasta prema mestu uzorkovanja

| | UI | U | SU | I1 | I2 | I3 | R1 | R2 | T1 | T2 | S | K |
|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---|
| UI | 1 | | | | | | | | | | | |
| U | ,986** | 1 | | | | | | | | | | |
| SU | ,972** | ,986** | 1 | | | | | | | | | |
| I1 | ,972** | ,993** | ,972** | 1 | | | | | | | | |
| I2 | ,965** | ,986** | ,965** | ,993** | 1 | | | | | | | |
| I3 | ,965** | ,986** | ,965** | ,993** | 1,00** | 1 | | | | | | |
| R1 | ,958** | ,979** | ,986** | ,972** | ,965** | ,965** | 1 | | | | | |
| R2 | ,979** | ,993** | ,993** | ,979** | ,972** | ,972** | ,993** | 1 | | | | |
| T1 | ,986** | 1,00** | ,986** | ,993** | ,986** | ,986** | ,979** | ,993** | 1 | | | |
| T2 | ,979** | ,993** | ,972** | ,986** | ,972** | ,972** | ,958** | ,979** | ,993** | 1 | | |
| S | ,836** | ,891** | ,891** | ,918** | ,927** | ,927** | ,936** | ,900** | ,891** | ,864** | 1 | |
| K | ,718* | ,791** | ,818** | ,809** | ,827** | ,827** | ,882** | ,827** | ,791** | ,745** | ,955** | 1 |

* korelacije značajne na nivou $p < 0,05$ (dvostrano);

** korelacije značajne na nivou $p < 0,01$ (dvostrano).

Poređenjem rezultata korelacione matrice sa vrednostima faktora obogaćenja zemljišta korenovog sistema hrasta (tabela 29.), može se uvideti da je jedino mesto sa najnižim vrednostima faktora obogaćenja ($EF < 2$), za analizirane metale i metaloide, upravo bilo mesto uzorkovanja S. Najslabija korelacija mesta K ostvarena je sa mestom

UI ($\rho = 0,718$; $p < 0,01$), koje se nalazilo pod direktnim uticajem zagađenja poreklom iz topionice bakra. Interesantno je to, da je prema rezultatima korelacione matrice, potpuno isti stepen zagađenja zemljišta zabeležen je na mestima uzorkovanja I2 i I3, odnosno na mestima U i T1 ($\rho = 1,000$; $p < 0,01$).

6.1.6.2. Zavisnost između mesta uzorkovanja zemljišta korenovog sistema lešnika

Visoke pozitivne vrednosti koeficijenta korelacije između mesta uzorkovanja zemljišta u urbanoj, industrijskoj, ruralnoj, turističkoj i zoni saobraćaja ($\rho > 0,7$) takođe su ukazivale na njihovu značajnu povezanost na ispitivanom području, kao i na objedinjeni uticaj prirodnih i antropogenih faktora. Najveća vrednost Spirmanovog koeficijenta ostvarena je između mesta K i S ($\rho = 0,946$; $p < 0,01$), dok su niže vrednosti ostvarene između mesta K i mesta uzorkovanja U, SU, I3, R2, T1 i T2. Imajući u vidu da je isti nivo zagađenja zemljišta zabeležen je na brojnim mestima uzorkovanja (UI i SU, I3 i R2, zatim na SU i I3, kao i na R2, SU i I3), dati rezultati ukazuju na prilično ujednačen sastav zemljišta korenovog sistema lešnika na ispitivanom području. U tabeli 36. prikazane su vrednosti Spirmanovog koeficijenta korelacije između mesta uzorkovanja na osnovu detektovanih koncentracija 12 metala i metaloida u zemljištu iz oblasti korena lešnika.

Tabela 36. Spirmanova korelaciona matrica između koncentracija metala i metaloida u zemljištu korenovog sistema lešnika prema mestu uzorkovanja

| | UI | U | SU | I1 | I2 | I3 | R1 | R2 | T1 | T2 | S | K |
|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---|
| UI | 1 | | | | | | | | | | | |
| U | ,993** | 1 | | | | | | | | | | |
| SU | 1,00** | ,993** | 1 | | | | | | | | | |
| I1 | ,979** | ,993** | ,979** | 1 | | | | | | | | |
| I2 | ,955** | ,973** | ,955** | ,955** | 1 | | | | | | | |
| I3 | 1,00** | ,993** | 1,00** | ,979** | ,955** | 1 | | | | | | |
| R1 | ,965** | ,979** | ,965** | ,972** | ,973** | ,965** | 1 | | | | | |
| R2 | 1,00** | ,993** | 1,00** | ,979** | ,955** | 1,00** | ,965** | 1 | | | | |
| T1 | ,986** | ,972** | ,986** | ,965** | ,918** | ,986** | ,937** | ,986** | 1 | | | |
| T2 | ,993** | ,986** | ,993** | ,972** | ,955** | ,993** | ,958** | ,993** | ,993** | 1 | | |
| S | ,930** | ,958** | ,930** | ,965** | ,979** | ,930** | ,979** | ,930** | ,902** | ,923** | 1 | |
| K | ,809** | ,864** | ,809** | ,873** | ,927** | ,809** | ,909** | ,809** | ,764** | ,809** | ,964** | 1 |

** korelacije značajne na nivou $p < 0,01$ (dvostrano).

6.1.6.3. Zavisnost između mesta uzorkovanja zemljišta korenovog sistema smreke

Analiza zemljišta korenovog sistema smreke, ukazuje na vrlo slične rezultate koji su ostvareni sa biljnim vrstama hrasta i lešnika, budući da su dobijene visoke pozitivne korelacije ($\rho > 0,7$) između mesta uzorkovanja na ispitivanom području Bora i okoline. Kontrolna zona je ostvarila jaku korelaciju sa manje zagađenim mestima uzorkovanja I1, I2, I3 i S, a nešto slabiju sa mestom UI, koje je bilo pod najvećim uticajem emisije iz topionice bakra. Na mestima uzorkovanja I1 i I2, zabeležen je isti stepen zagađenja, odnosno vladali su vrlo slični geohemijski uslovi. Imajući u vidu da se vrši površinska eksploatacija rude bakra sličnog mineraloškog sastava na kopovima Cerovo i V. Krivelj, rezultati nisu iznenađujući. U tabeli 37. prikazane su vrednosti Spirmanovog koeficijenta korelacije između mesta uzorkovanja na osnovu koncentracija 12 detektovanih metala i metaloida u zemljištu iz oblasti korena smreke.

Tabela 37. Spirmanova korelaciona matrica između koncentracija metala i metaloida u zemljištu korenovog sistema smreke prema mestu uzorkovanja

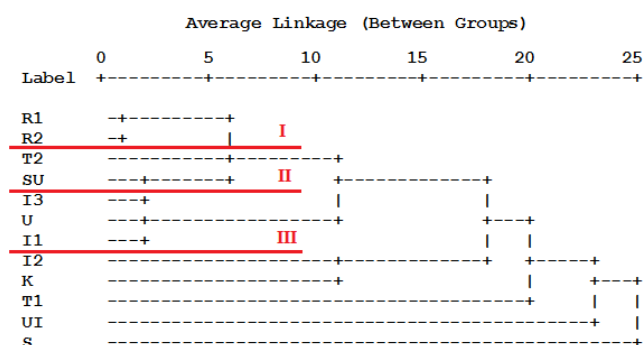
| | UI | U | SU | I1 | I2 | I3 | R1 | R2 | T1 | T2 | S | K |
|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---|
| UI | 1 | | | | | | | | | | | |
| U | ,986** | 1 | | | | | | | | | | |
| SU | ,993** | ,993** | 1 | | | | | | | | | |
| I1 | ,979** | ,986** | ,993** | 1 | | | | | | | | |
| I2 | ,979** | ,986** | ,993** | 1,00** | 1 | | | | | | | |
| I3 | ,965** | ,965** | ,972** | ,986** | ,986** | 1 | | | | | | |
| R1 | ,979** | ,979** | ,986** | ,979** | ,979** | ,972** | 1 | | | | | |
| R2 | ,986** | ,972** | ,979** | ,965** | ,965** | ,965** | ,993** | 1 | | | | |
| T1 | ,986** | ,986** | ,979** | ,958** | ,958** | ,930** | ,958** | ,965** | 1 | | | |
| T2 | ,993** | ,972** | ,979** | ,958** | ,958** | ,944** | ,965** | ,979** | ,979** | 1 | | |
| S | ,836** | ,845** | ,845** | ,882** | ,882** | ,918** | ,836** | ,827** | ,818** | ,782** | 1 | |
| K | ,881** | ,895** | ,902** | ,937** | ,937** | ,958** | ,888** | ,867** | ,846** | ,839** | ,964** | 1 |

** korelacije značajne na nivou $p < 0,01$ (dvostrano).

6.1.7. Zbirna zavisnost između koncentracija metala i metaloida prema mestima uzorkovanja zemljišta na ispitivanom području

Na osnovu prethodnih rezultata korelacione analize, mogla se uočiti velika povezanost između detektovanih koncentracija metala i metaloida u zemljištu na području ispitivanja, zbog čega je sprovedena hijerahijska klaster analiza na osnovu zbirnih koncentracija metala i metaloida u zemljištu korenovog sistema sve tri biljne vrste na svim mestima uzorkovanja.

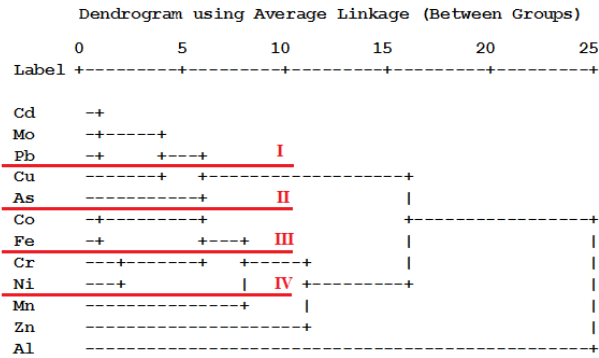
Ako se skup podataka razmatra sa aspekta mesta uzorkovanja (slika 42), klaster analiza ukazuje na formiranje najmanje tri klastera, i to: klaster I sačinjen je od mesta iz ruralne zone (R1 i R2), klaster II čine mesta T2 i SU, dok se u klasteru III nalaze mesta uzorkovanja I3, U i I1. Formirani klasteri ukazuju na sličan nivo zagađenja zemljišta korenovog sistema, na izdvojenim mestima uzorkovanja. Preostala mesta uzorkovanja se nalaze na velikoj udaljenosti od formiranih klastera i mogu se posmatrati kao individualni klasteri, iako to suštinski nisu.



Slika 42. Sumarna zavisnost koncentracija metala i metaloida u zemljištu korenovog sistema sve tri biljne vrste prema mestima uzorkovanja

Ako se isti skup podataka transformiše prema analiziranim metalima i metaloidima, dobija se dendrogram na slici 43. Prema klaster analizi, najmanje četiri formirana klastera ukazivala su na međusobnu povezanost elemenata. Elementi Mo i Pb čine klaster I (detektovani u sličnim opsezima koncentracija); kao glavne zagađujuće supstance, Cu i As su se grupisali u klasteru II; u okviru klastera III, sa Co i Fe povezanost pokazuje i Mn (trend ova tri elementa u zemljištu bio je vrlo sličan na ispitivanom području) i delom Zn; dok je sličan trend i sadržaj Cr i Ni u zemljištu

ispitivanog područja dat klasterom IV (obogaćenje zemljišta nije bilo značajno ovim metalima). Jedino se Al nalazio na suviše velikoj udaljenosti od formiranih klastera, označavajući najmanju povezanost sa analiziranim elementima, što sa aspekta odabira ovog elementa za normalizaciju podataka pri proračunu faktora obogaćenja zemljišta i biljnog materijala ($EF_{\text{zemljište,Al}}$ i $EF_{\text{biljni,Al}}$), predstavlja dobar rezultat.



Slika 43. Sumarna zavisnost koncentracija između metala i metaloida u zemljištu korenovog sistema sve tri biljne vrste na ispitivanom području

6.2. Karakteristike biljnog materijala ispitivanih vrsta

6.2.1. Koncentracija metala i metaloida u biljnom materijalu

6.2.1.1. Koncentracija metala i metaloida u biljnom materijalu hrasta

Na slici 44. prikazane su koncentracije analiziranih metala i metaloida u delovima hrasta, korenu, grani i opranom lišću, prema mestima uzorkovanja. Koncentracija Al je isključena iz analize biljnog materijala svih ispitivanih vrsta, jer je korišćena za proračun vrednosti faktora obogaćenja. Takođe, postoji malo literaturnih podataka o normalnim i kritičnim koncentracijama Al u biljnom materijalu, kao i konkretnim koncentracijama Al u analiziranim biljnim vrstama.

Normalne koncentracije arsena u biljkama su vrlo niske i kreću se do nekoliko $\mu\text{g/g}$, dok se za kritične, odnosno fitotoksične, smatraju koncentracije As u suvoj masi biljaka $> 20 \mu\text{g/g}$ (tabela 2.). Sa slike 44.a, može se uočiti da je na šest mesta uzorkovanja, na kojima je As detektovan u svim delovima hrasta (ili makar u dva uzorka), koncentracija As bila najveća u uzorcima opranog lišća. Sadržaj As je bio iznad normalnih vrednosti, ali ne i preko fitotoksičnih. Najveća detektovana koncentracija As zabeležena je na mestu uzorkovanja UI i to u opranom lišću hrasta.

Kadmijum je u biljkama prisutan u vrlo niskim koncentracijama (do $2 \mu\text{g/g}$), dok se za toksične smatraju koncentracije Cd $> 5 \mu\text{g/g}$ u suvoj masi biljaka (tabela 2.). Sa slike 44.b, može se uočiti da je koncentracija Cd u biljnom materijalu hrasta, bila u opsegu normalnih vrednosti, pri čemu je prosečno veći sadržaj Cd zabeležen u korenu, u poređenju sa granom i opranim lišćem, na mestima uzorkovanja na kojima je bilo moguće izvršiti poređenje.

Normalne koncentracije kobalta u biljkama su takođe vrlo niske (do $1 \mu\text{g/g}$), dok se fitotoksičnim smatraju koncentracije Co $> 15 \mu\text{g/g}$ (tabela 2.). Sa slike 44.c, uviđa se da na ispitivanom području, Co nije detektovan u velikom broju uzoraka biljnog materijala hrasta. Detektovane koncentracije bile su u opsegu normalnog sadržaja za biljke. Na mestu uzorkovanja I1, sadržaj Co je bio izraženiji u korenu u odnosu na granu hrasta, ali neki uopšteni zaključak se ne može izvesti samo na osnovu pomenutih vrednosti.

Biljkama je hrom potreban u malim količinama, do nekoliko $\mu\text{g/g}$ u suvoj masi, dok se koncentracije $> 5 \mu\text{g/g}$ (tabela 2.) uglavnom smatraju fitotoksičnim. Hrom je bio određen u svim uzorcima biljnog materijala hrasta (osim u uzorku grane na mestima T1 i K) u opsegu normalnih koncentracija. Uopšteno posmatrano, koncentracije Cr u grani hrasta bile su prosečno manje (iako uzorci grane nisu prani), izuzev na mestu uzorkovanja UI (slika 44.d), koje se nalazilo najbliže topionici bakra.

Deficitarne koncentracije bakra u biljkama su do $5 \mu\text{g/g}$; za normalne se smatra sadržaj Cu u opsegu $3\text{--}10 \mu\text{g/g}$; dok se prema brojnim autorima normalni i fitotoksični opseg preklapaju, ali se uopšteno, koncentracije $\text{Cu} > 20 \mu\text{g/g}$ u suvoj masi biljaka, mogu smatrati toksičnim (tabela 2.). Koncentracije Cu u analiziranim delovima hrasta, izuzev na mestima uzorkovanja I2, S i K, bile su u okviru toksičnih vrednosti (slika 44.e). Na mestu UI, zabeležena je ekstremno visoka koncentracija u korenu, dok su u grani i opranom lišću hrasta koncentracije Cu bile prosečno manje u poređenju sa ostalim mestima uzorkovanja. Na mestima koja su se nalazila pod većim uticajem zagađenja poreklom iz topionice i sa flotacijskih jalovišta, koncentracije Cu u uzorcima korena bile su prosečno najveće.

Prema brojnim autorima, deficitarne, normalne i fitotoksične koncentracije gvožđa se preklapaju (tabela 2.). [Pugh sa saradnicima \(2002\)](#) su ukazali na sva tri opsega, i prema ovim autorima koncentracije $\text{Fe} < 50 \mu\text{g/g}$ smatraju se deficitarnim, a $> 400 \mu\text{g/g}$ toksičnim za biljke. Na osnovu detektovanih koncentracija Fe u biljnom materijalu hrasta na ispitivanom području (slika 44.f), jedino u grani hrasta na kontrolnom mestu koncentracija Fe bila je u deficitu (iako je predstavljala zbirnu koncentraciju Fe iz aerodepozicije i koncentracije u samoj grani), dok su na ostalim mestima koncentracije bile u opsegu normalnih vrednosti.

U slučaju mangana, definisani su različiti opsezi vezani za deficitarne, normalne i toksične koncentracije u biljkama (tabela 2.). [Kabata–Pendias \(2011\)](#) daje sva tri opsega: koncentracije $\text{Mn} < 30 \mu\text{g/g}$ smatraju se deficitarnim, dok koncentracije $> 400 \mu\text{g/g}$ izazivaju toksične efekte u biljkama. Kao što se sa slike 44.g može uočiti, Mn je bio detektovan u opranom lišću hrasta u fitotoksičnim koncentracijama skoro na svim mestima uzorkovanja (izuzev na UI, I2, I3), kao i u korenu i grani na mestu I1. Zapaženo je od strane par autora ([Kozlov i sar., 1995](#); [Piczak i sar., 2003](#)), da je koncentracija Mn u biljnom materijalu bila manja u oblastima sa većim stepenom

aerozagađenja. Budući da su koncentracije Mn u opranom lišću hrasta u okviru urbane zone (UI < U < SU) rasle sa porastom udaljenosti od topionice bakra i da je u okviru ruralne zone uzorkovanja koncentracija Mn bila je veća na mestu R1 u odnosu na R2, gde je zagađenje zemljišta bilo izraženije, prethodne tvrdnje [Kozlova i saradnika \(1995\)](#) i [Piczaka i saradnika \(2003\)](#) su potvrđene. Takođe, posmatrajući uzorkovane delove hrasta, trend porasta koncentracija Mn je bio gotovo identičan na svim mestima i pratio je sledeću pravilnost: koren < grana < oprano lišće. Mangan spada u mobilne elemente koji se akumuliraju u folijarnim delovima biljaka, naročito mladom lišću ([Nešković i sar., 2003](#)), što je potvrđeno analizama na ispitivanom području Bora i okoline.

Koncentracije molibdena do 5 µg/g u biljkama su normalne, za fitotoksične uglavnom se smatraju koncentracije > 10 µg/g u suvoj masi (tabela 2.), dok se deficit Mo ispoljava pri koncentracijama < 0,2 µg/g. Usled malog broja uzoraka hrasta u kojima je Mo bio detektovan na ispitivanom području, nije moguće izvesti preciznije zaključke o akumulaciji u biljnom materijalu (slika 44.h), osim da su detektovane koncentracije Mo bile u okviru normalnih.

Normalne i toksične koncentracije nikla u biljnom materijalu, kao i za Mo, su do 5 µg/g, odnosno > 10 µg/g (tabela 2.). Nikl je detektovan u svim uzorcima hrasta u opsegu normalnih koncentracija, sa najvećom tendencijom akumulacije u lišću, zatim u korenu, a najmanjom u grani (slika 44.i).

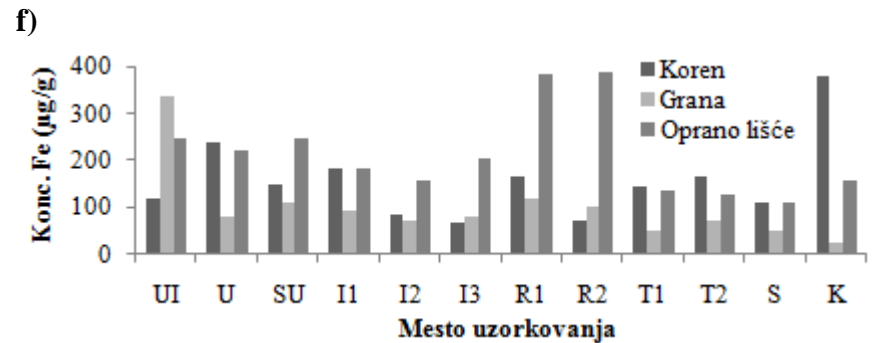
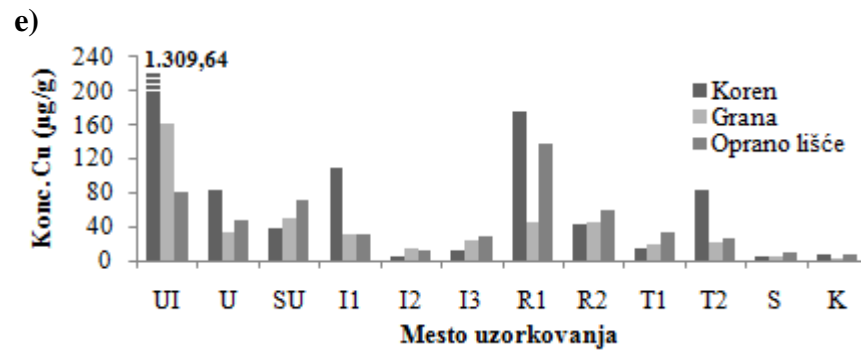
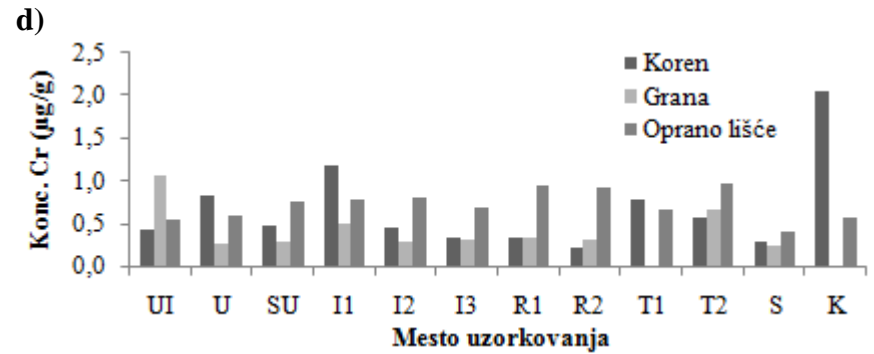
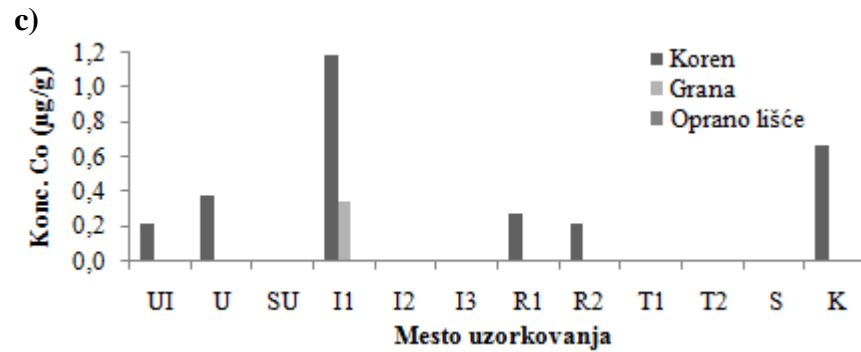
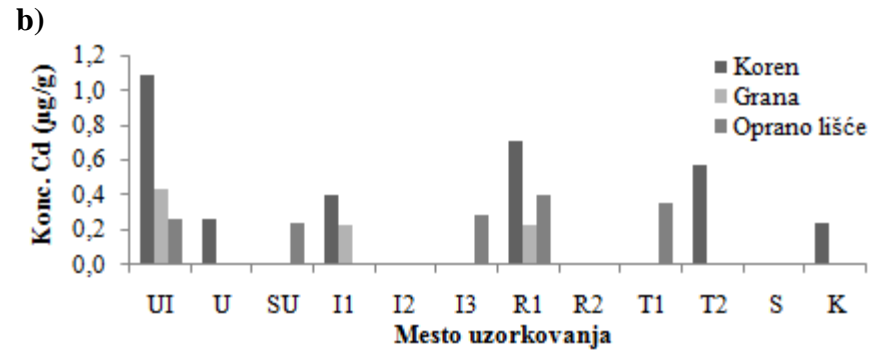
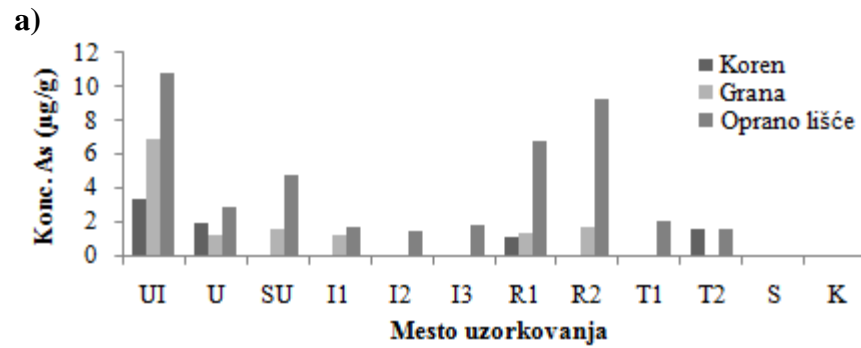
Prilikom razmatranja sadržaja olova u biljkama, prema brojnim autorima, koncentracije od 10 µg/g ukazuju na normalan sadržaj, dok se koncentracije od 30 µg/g u suvoj masi biljaka smatraju toksičnim (tabela 2.). Sa slike 44.j, može se uočiti da su koncentracije Pb na ispitivanom području, bile uglavnom u okviru normalnog opsega, osim u uzorku grane na mestu UI i uzorku opranog lišća na mestu T1. Takođe, Pb je prema dobijenim rezultatima pokazalo tendenciju akumulacije u nadzemnim delovima u poređenju sa korenom. Na kontrolnom mestu uzorkovanja, zabeležene su veoma niske koncentracije Pb u korenu i opranom lišću, dok je u grani hrasta koncentracija Pb bila ispod granice detekcije, što ukazuje da poreklo Pb nije bila aerodepozicija.

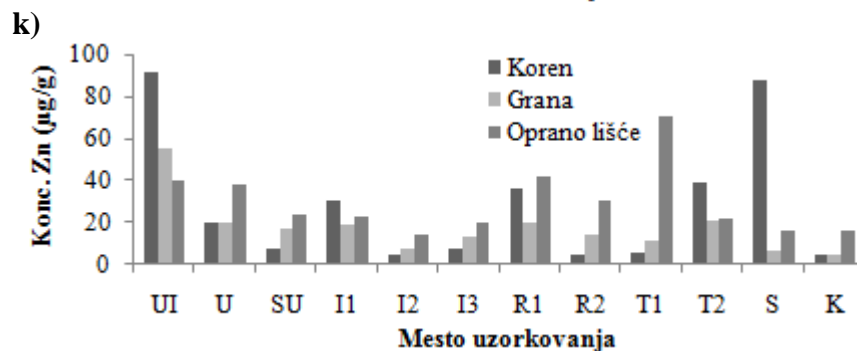
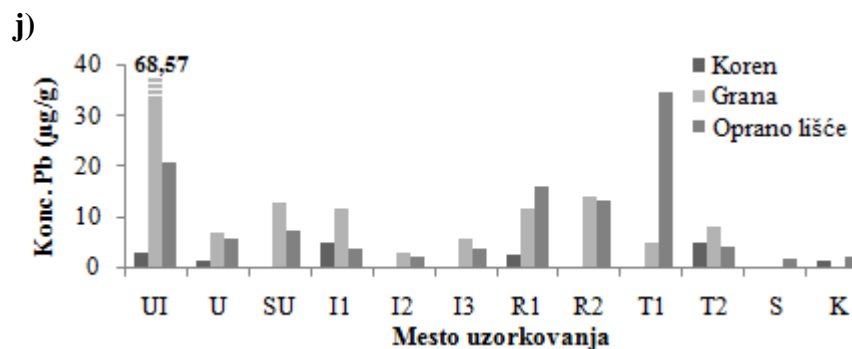
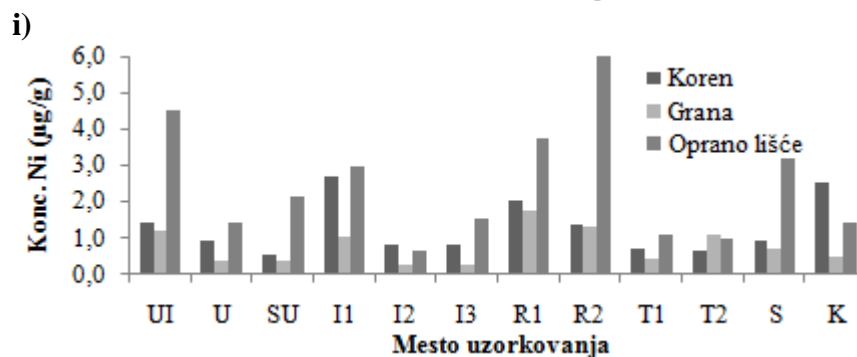
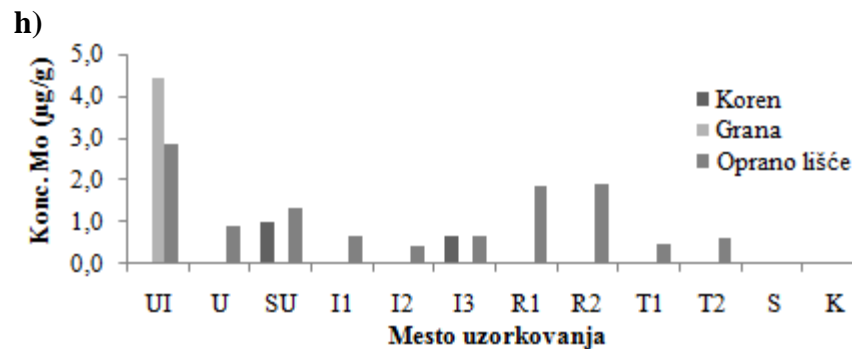
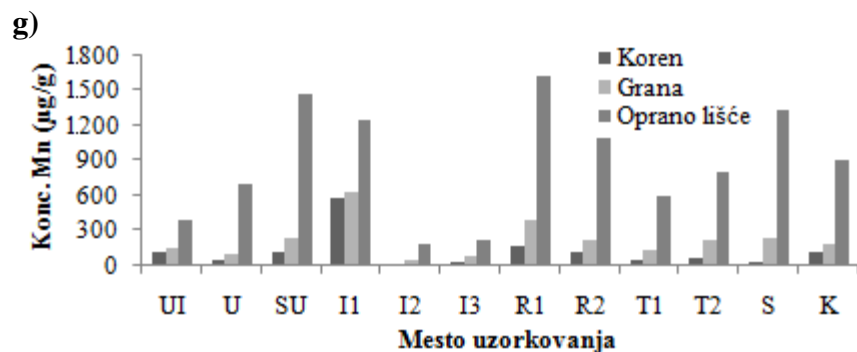
Prema brojnim autorima, deficitarne, normalne i fitotoksične koncentracije cinka u biljkama se preklapaju (tabela 2.). [Pugh i saradnici \(2002\)](#) i [Kabata-Pendias \(2011\)](#) ukazali su na slične opsege: koncentracije Zn ≈ 20 µg/g su deficitarne, do 150 µg/g normalne, a > 100 µg/g toksične po biljke. Imajući u vidu da su detektovane

koncentracije Zn na ispitivanom području niže od 100 $\mu\text{g/g}$, nepostojanje jasne granice između normalnog i toksičnog opsega ne predstavlja problem diskusije rezultata. Prosečno veći sadržaj Zn u svim delovima hrasta zabeležen je na mestu UI, u poređenju sa ostalim mestima uzorkovanja. Koncentracija Zn u opranom lišću na mestu T1 i u korenu na mestu S bile su prosečno veće u odnosu na ostale koncentracije Zn sa područja ispitivanja (slika 44.k).

Treba naglasiti da prilikom uzorkovanja na području ispitivanja, lišće hrasta nije pokazivalo vildljive znake oštećenja, što su zapazili i [McGrath i Zhao \(2003\)](#), iako je u oba slučaja ukazano na visoke koncentracije analiziranih metala i metaloida u lišću hrasta. [McGrath i Zhao \(2003\)](#) su zaključili da usvojeni metali najverovatnije podležu mehanizmima detoksifikacije unutar biljnih tkiva.

Mesta uzorkovanja na kojima je primećen veći sadržaj analiziranih metala i metaloida u biljnom materijalu hrasta bila su UI, R1, R2, kao i U, SU, T1 i T2, što je posledica neposredne blizine topionice bakra i flotacijskih jalovišta, ali i transporta zagađenja vetrom. [Godzik i saradnici \(1979\)](#) su prikazali koncentracije Pb i Zn u opranom lišću *Q. robur*, u blizini Zn–Pb topionice, u preko 20 puta većim opsezima od prikazanih (slika 43.). Međutim, koncentracija Pb je u uzorcima opranog lišća *Q. nigra* u blizini aktivne topionice olova ([Anderson i sar., 2000](#)) bila čak tri puta niža u poređenju sa mestom uzorkovanja UI. [Monaci i Bargagli \(1997\)](#) ukazuju na veliko opterećenje životne sredine olovom u blizini saobraćajnica, u uzorcima neopranog lišća *Q. ilex*, koje nije zabeleženo na mestu uzorkovanja S u toj meri, najverovatnije zbog pranja lišća, manjeg broja vozila i gustine saobraćaja. [Larios i saradnici \(2012\)](#) prikazuju značajno veću koncentraciju As u korenu *Q. robur* sa napuštenog rudnika žive, dok su [Anawar i saradnici \(2013\)](#) dali koncentracije u opranoj grani *Q. ilex* sa područja rudnika pirita u sličnim opsezima kao sa ispitivanog područja Bora i okoline.





Slika 44. Koncentracija ($\mu\text{g/g}$ sm) u korenu, grani i opranom lišću hrasta prema mestima uzorkovanja **a)** As; **b)** Cd; **c)** Co; **d)** Cr; **e)** Cu; **f)** Fe; **g)** Mn; **h)** Mo; **i)** Ni; **j)** Pb; **k)** Zn (u slučaju nedostatka podataka na slici koncentracija metal(oid)a bila je $< LD$)

6.2.1.2. Koncentracija metala i metaloida u biljnom materijalu lešnika

Pregled koncentracija metala i metaloida u delovima lešnika (koren, grana, proste cvasti, oprano lišće) na ispitivanom području Bora i okoline dat je na slici 45.

Sa slike 45.a može se uočiti da su detektovane koncentracije arsena u delovima lešnika bile u okviru normalnih vrednosti, iako su zabeležene dve povećane koncentracije u opranom lišću (UI, R2) koje nisu prekoračile toksičnu koncentraciju u biljnom materijalu za As (tabela 2.). Proste cvasti nisu uzorkovane na mestima II, T1, S i K (kao što je navedeno u poglavlju 5.2.3.), ali na mestima gde jesu uzorkovane, koncentracije As su bile u opsegu detektovanih koncentracija u korenu ili grani lešnika.

Na slikama 45.b i 45.c prikazane su koncentracije kadmijuma i kobalta u delovima lešnika i kao što se može uočiti, Cd i Co su detektovani u vrlo malom broju uzoraka u normalnim količinama (tabela 2.). U uzorcima prostih cvasti, Cd i Zn nisu detektovani zbog čega ovi podaci nisu prikazani na navedenim slikama.

Koncentracije hroma date su slikom 45.d i za razliku od Cd i Co, hrom je bio sadržan u svim uzorcima lešnika na ispitivanom području Bora i okoline. Zabeležene koncentracije Cr nalazile su se u okviru normalnog opsega za biljke (tabela 2.).

Detektovane koncentracije bakra u biljnom materijalu lešnika (slika 45.e), nalazile su se na gornjoj granici normalnog opsega za biljke u većini uzorka, dok su određene koncentracije Cu bile u okviru fitotoksičnog opsega (tabela 2.). Na većini mesta uzorkovanja, koncentracija Cu bila je manja u korenu nego u nadzemnim delovima. Najveće koncentracije Cu zabeležene su u opranom lišću na mestima UI i R2, kao očigledan rezultat uticaja dominantnih izvora zagađenja. Na kontrolnom mestu uzorkovanja, koncentracije Cu u korenu i opranom lišću bile su sličnog reda veličine (proste cvasti nisu uzorkovane), ali manje od koncentracije u grani jer sa grane nije uklanjana aerodepozicija.

Koncentracije gvožđa u biljnom materijalu lešnika na ispitivanom području Bora i okoline (slika 45.f) bile su u opsegu normalnih, osim dve detektovane koncentracije u opranom lišću (mesto R2) i korenu (S) koje su prešle toksičnu granicu za Fe u iznosu od 400 µg/g (tabela 2.).

Na slici 45.g prikazane su koncentracije mangana u biljnom materijalu lešnika. Detektovane koncentracije kretale su se od deficitarnih, u korenu, grani i cvastima, do

toksičnih, u opranom lišću lešnika. Poredeći sadržaj Mn u uzorkovanim delovima, Mn je pokazao najveću tendenciju akumulacije u nadzemnim delovima lešnika, naročito u lišću, a najmanju u korenu.

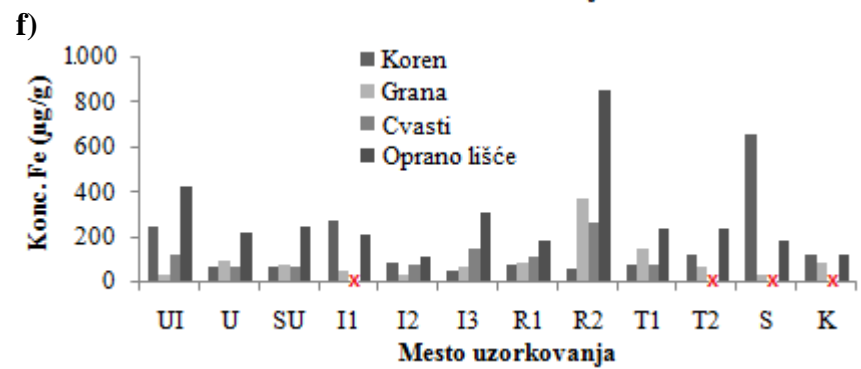
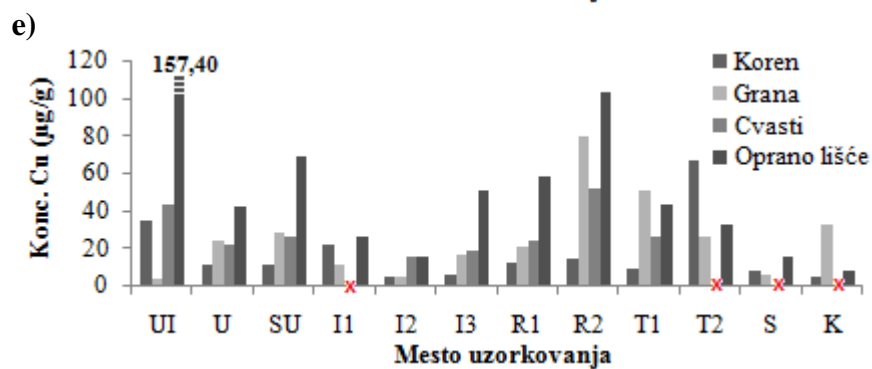
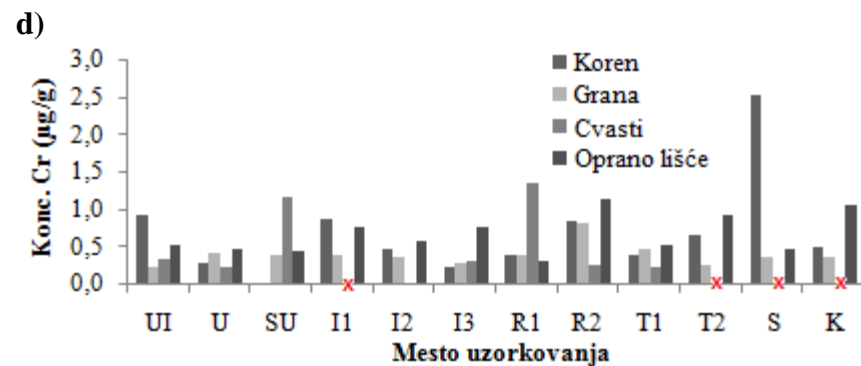
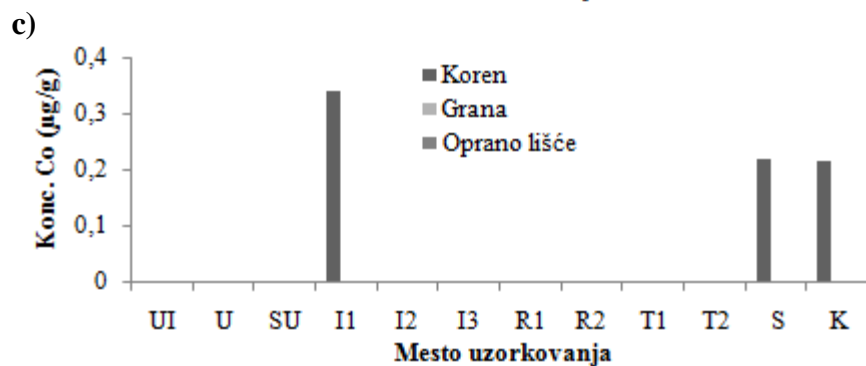
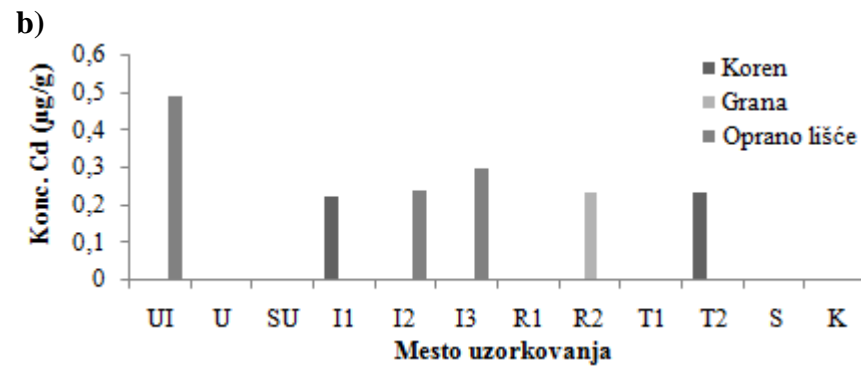
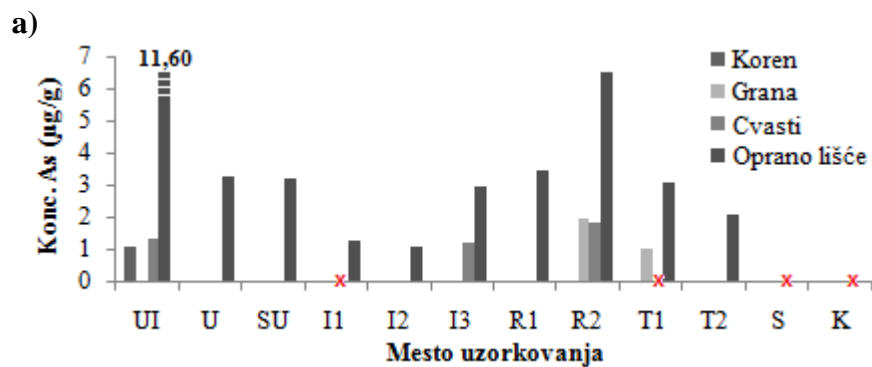
Molibden je detektovan u manjem broju uzoraka u normalnim količinama, dok je u ostalim uzorcima Mo bio u deficitu (tabela 2.). Na osnovu malog broja mesta uzorkovanja gde je Mo detektovan u svim delovima lešnika ili makar u dva (UI, R2 i T1), može se zaključiti da je u korenu, grani i cvastima koncentracija Mo bila istog reda veličine, ali prosečno manja od koncentracije u opranom lišću. Tendencija akumulacije Mo u lišću može se takođe uvideti i iz nedostatka koncentracija u ostalim delovima lešnika. Molibden nije detektovan na kontrolnom mestu uzorkovanja u biljnom materijalu lešnika (slika 45.h).

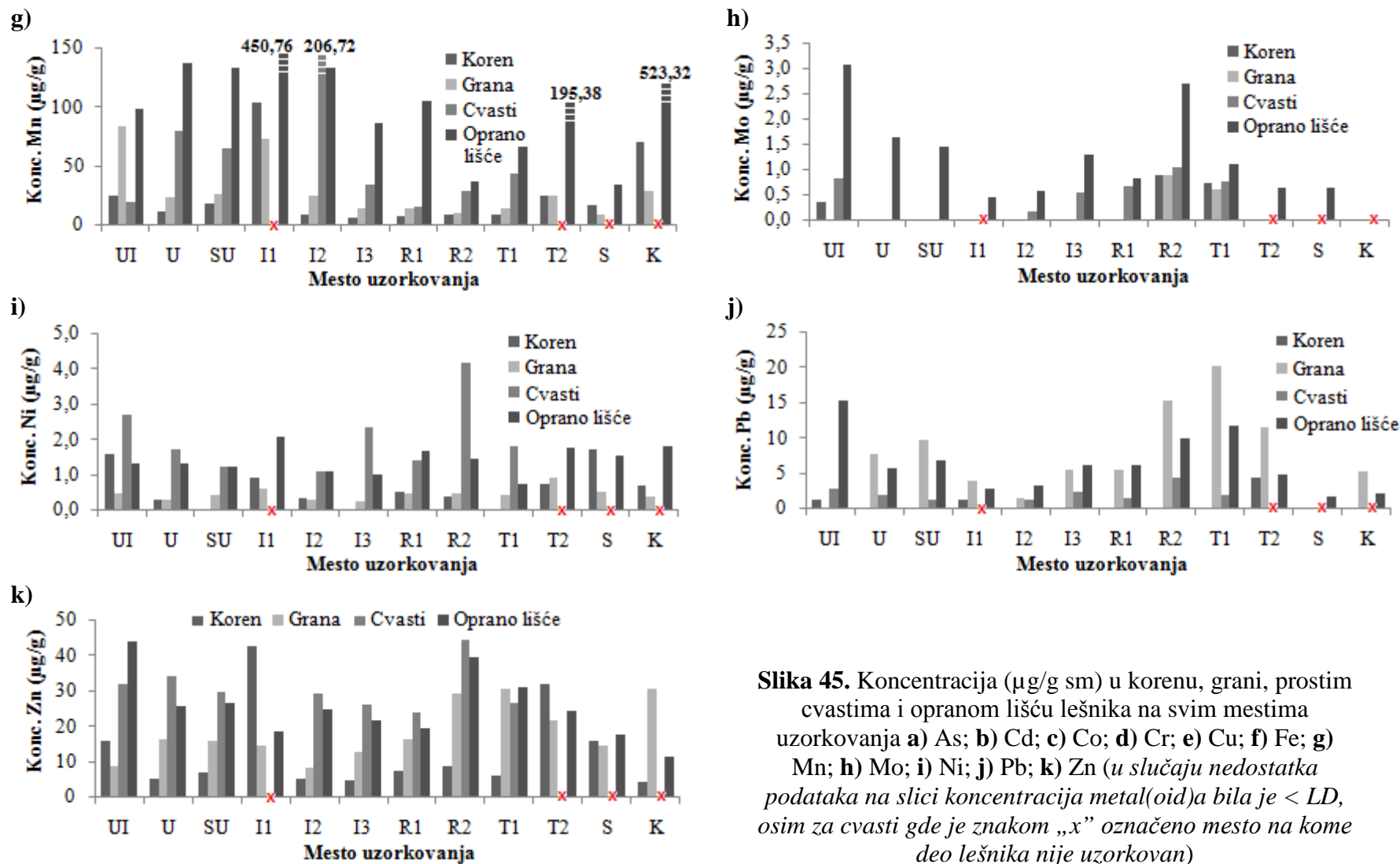
Na slici 45.i prikazane su koncentracije nikla u analiziranim delovima lešnika. Na ispitivanom području Bora i okoline, detektovane koncentracije bile su u opsegu normalnih vrednosti za biljke (tabela 2.), sa blagom tendencijom akumulacije u korenu i opranom lišću lešnika.

Koncentracije olova u biljnom materijalu lešnika nalazile su se u okviru normalnog opsega (tabela 2.), sa prosečno nižim sadržajem u okviru industrijske zone, zone sobračaja i kontrolnog mesta uzorkovanja u poređenju sa ostalim zonama (slika 45.j). Na ispitivanom području, Pb je detektovano u malom broju uzoraka korena, a primetna je i tendencija akumulacije u lišću i grani, sa određenom rezervom u slučaju grane jer postoji mogućnost porekla Pb iz aerodepozicije.

Na području ispitivanja, cink je bio sadržan u uzorcima biljnog materijala lešnika od deficitarnog (koren) do normalnog opsega. Na većini mesta uzorkovanja, Zn je pokazao tendencija akumulacije u nadzemnim delovima lešnika: koren < grana < oprano lišće < cvast (slika 45.k).

Tomašević sa saradnicima (2008) su zaključili na osnovu nedostatka vidljivog oštećenja na listovima *C. colurna* da je došlo do razvijanja sposobnosti adaptacije u uslovima urbanog zagađenja, što je takođe bilo primetno na celokupnom ispitivanom području Bora i okoline. Migeon i saradnici (2009) su utvrdili porast koncentracija Cr, Mn i Pb u biljnom materijalu *C. avellana* u poređenju dva perioda uzorkovanja (jun i oktobar) čime je opravdano uzorkovanje krajem vegetativnog rasta u okviru ove doktorske disertacije.





Slika 45. Koncentracija ($\mu\text{g/g}$ sm) u korenu, grani, prostim cvastima i opranom lišću lešnika na svim mestima uzorkovanja **a)** As; **b)** Cd; **c)** Co; **d)** Cr; **e)** Cu; **f)** Fe; **g)** Mn; **h)** Mo; **i)** Ni; **j)** Pb; **k)** Zn (u slučaju nedostatka podataka na slici koncentracija metal(oid)a bila je $< LD$, osim za cvasti gde je znakom „x” označeno mesto na kome deo lešnika nije uzorkovan)

6.2.1.3. Koncentracija metala i metaloida u biljnom materijalu smreke

Slikom 46. prikazane su koncentracije metala i metaloida u biljnom materijalu smreke (korenu, grani i opranim iglicama), na mestima uzorkovanja u okviru ispitivanog područja Bora i okoline.

Detektovane koncentracije arsena u delovima smreke većinom su bile u okviru normalnog opsega (slika 46.a), ali je zabeleženo i par koncentracija u okviru fitotoksičnog opsega (tabela 2.) i to u uzorcima grane, opranih iglica (UI, R2) i korena (T2). Na kontrolnom mestu uzorkovanja i u zoni saobraćaja, As nije detektovan u biljnom materijalu, dok je na ostalim mestima makar u jednom uzorku smreke bilo potvrđeno njegovo prisustvo. Na mestu UI, koje je najbliže topionici bakra, koncentracija As rasla je u delovima smreke prema sledećem nizu: koren < grana < oprane iglice. Na mestu uzorkovanja T2, koncentracija As bila je najveća u korenu u poređenju sa granom i iglicama. Međutim, mali broj mesta na kojima je As istovremeno detektovan u korenu, grani i iglicama ne može dati pravi uvid raspodele As u delovima smreke.

Na slikama 46.b i 46.c prikazane su koncentracije kadmijuma i kobalta u uzorcima biljnog materijala smreke. Kao što se može uočiti, Cd i Co su detektovani u vrlo malom broju uzoraka. Detektovane koncentracije nalazile su se u okviru normalnih vrednosti za biljke (tabela 2.). Ni na jednom mestu uzorkovanja, Cd i Co nisu detektovani u svim uzorkovanim delovima smreke, tako da je o raspodeli ovih metala u biljnom materijalu smreke teško izvesti pouzdan zaključak.

Na ispitivanom području, hrom je bio detektovan u svim delovima smreke, izuzev u uzorku korena na mestu S (slika 46.d). Zabeležene koncentracije Cr u korenu smreke (izuzev na mestu I2) i opranim iglicama nalazile su se u okviru normalnih vrednosti, dok su u uzorcima grane, koncentracije Cr bile nešto više, ali i dalje u okviru normalnih vrednosti (tabela 2.). Budući da grana nije prana, najverovatniji uzrok povećanih koncentracija Cr u ovim uzorcima jeste prisustvo aerodepozicije.

Detektovane koncentracije bakra u biljnom materijalu smreke, prikazane su na slici 46.e. U većini uzorka, Cu se nalazio na granici između normalnog i toksičnog opsega za biljke (tabela 2.), pri čemu su koncentracije Cu bile prosečno veće u uzorcima grane (izuzev na T2), što je bilo jasno uočljivo na mestima UI, SU i R2 na kojima je bio

izražen uticaj emisije poreklom iz topionice, odnosno sa flotacijskih jalovišta. Na kontrolnom mestu uzorkovanja, koncentracije Cu u grani i opranim iglicama smreke bile su sličnog reda veličine, ali veće od koncentracije u korenu.

Koncentracije gvožđa u biljnom materijalu smreke na ispitivanom području (slika 46.f) bile su u opsegu od normalnih do fitotoksičnih (tabela 2.). Najveće koncentracije Fe zabeležene su u grani, dok su se, u zavisnosti od mesta uzorkovanja smreke, smenjivale visoke koncentracije u korenu i opranim iglicama. Očigledno je da je na kontrolnom mestu uzorkovanja i na mestu UI, raspodela Fe u svim delovima smreke bila slična, ali različitog reda veličine, usled većeg uticaja zagađenja poreklom iz topionice bakra na mestu UI.

Na slici 46.g prikazane su koncentracije mangana u delovima smreke sa ispitivanog područja Bora i okoline. Koncentracije Mn su se kretale od deficitarnih do normalnih za biljke (tabela 2.). Poređenjem uzorkovanih delova smreke, Mn je pokazao najmanju tendenciju akumulacije u grani, dok je u korenu i opranim iglicama zabeležen približno sličan nivo Mn (izuzev na mestu uzorkovanja U).

Molibden je detektovan u normalnim količinama (tabela 2.), u nešto većem broju uzoraka smreke (slika 46.h) u poređenju sa uzorcima hrasta i lešnika. Na osnovu podataka sa mesta uzorkovanja UI, SU i R2, gde je Mo detektovan u svim delovima smreke, može se zaključiti da je u korenu zabeležen prosečno manji sadržaj u poređenju sa opranim iglicama i granom, u kojoj je koncentracija Mo bila najviša, iz ranije navedenih razloga. Međutim, na mestu uzorkovanja U, trend akumulacije bio je nešto drugačiji. Na kontrolnom mestu uzorkovanja i u zoni saobraćaja, Mo nije detektovan što ukazuje da je značajniji izvor Mo topionica bakra u odnosu na saobraćaj.

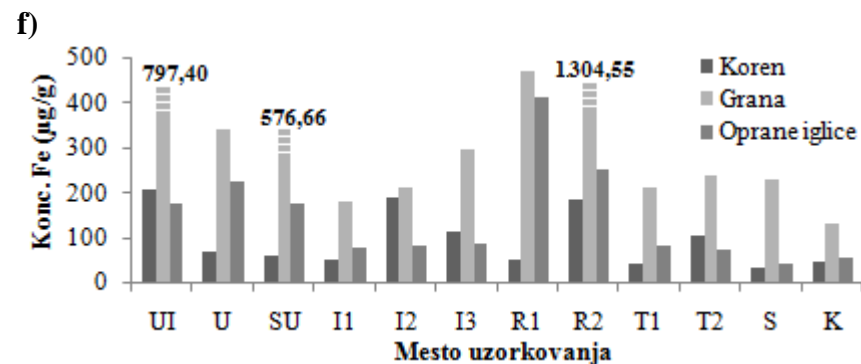
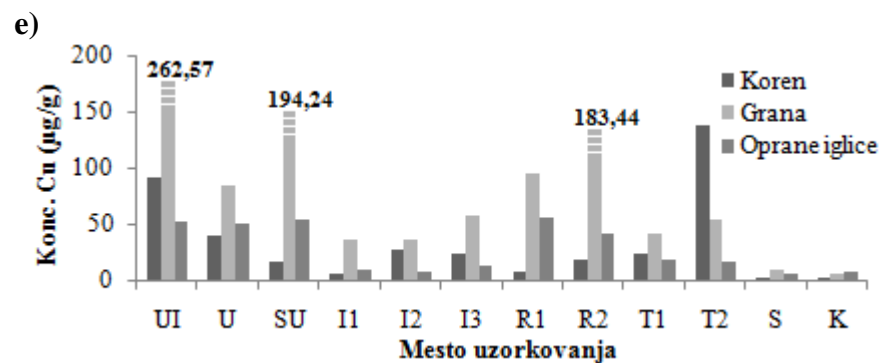
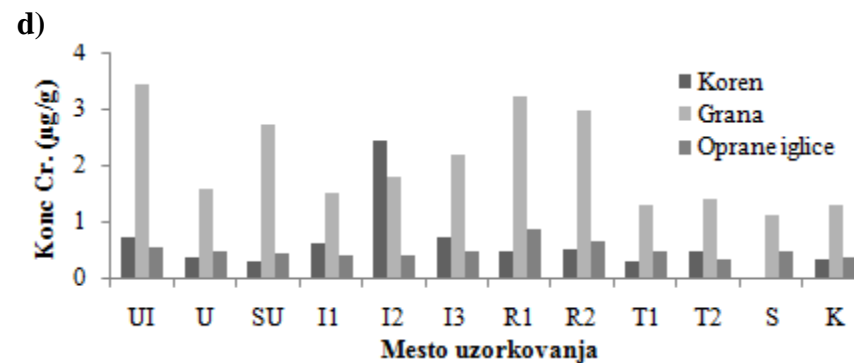
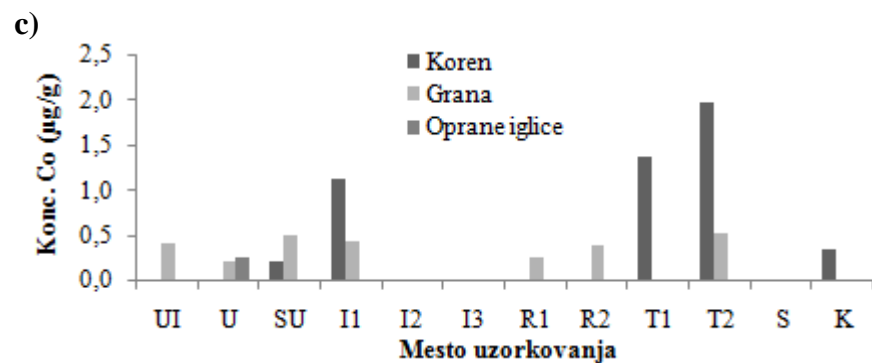
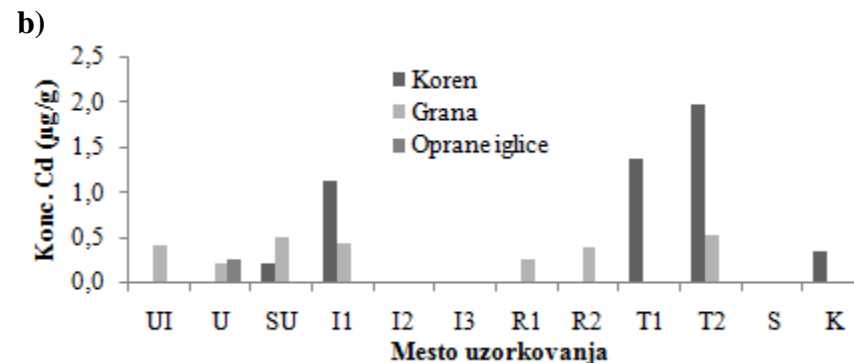
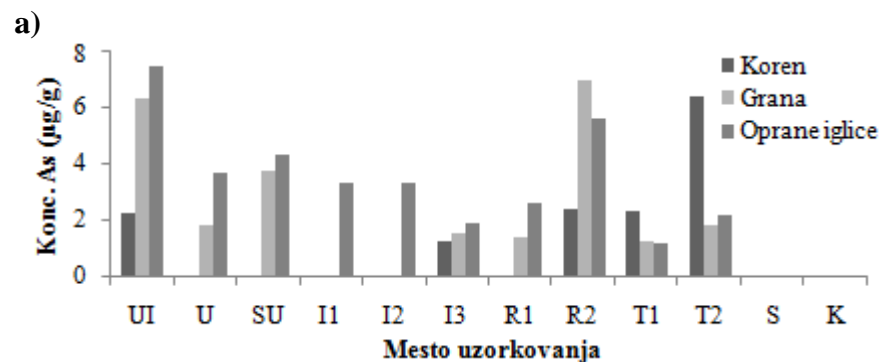
Detektovane koncentracije nikla u delovima smreke na ispitivanom području bile su u opsegu normalnih za biljke (tabela 2.). Sa slike 46.i može se uvideti vrlo različit trend akumulacije Ni prema mestima uzorkovanja, sa tendencijom akumulacije u grani, ali budući da uzorci grane nisu prani, ne može se govoriti o udelu Ni koji ne potiče iz aerodepozicije. Na mestima uzorkovanja u okviru urbane (UI i U) i turističke (T1 i T2) zone bio je primetan isti trend raspodele Ni u delovima smreke.

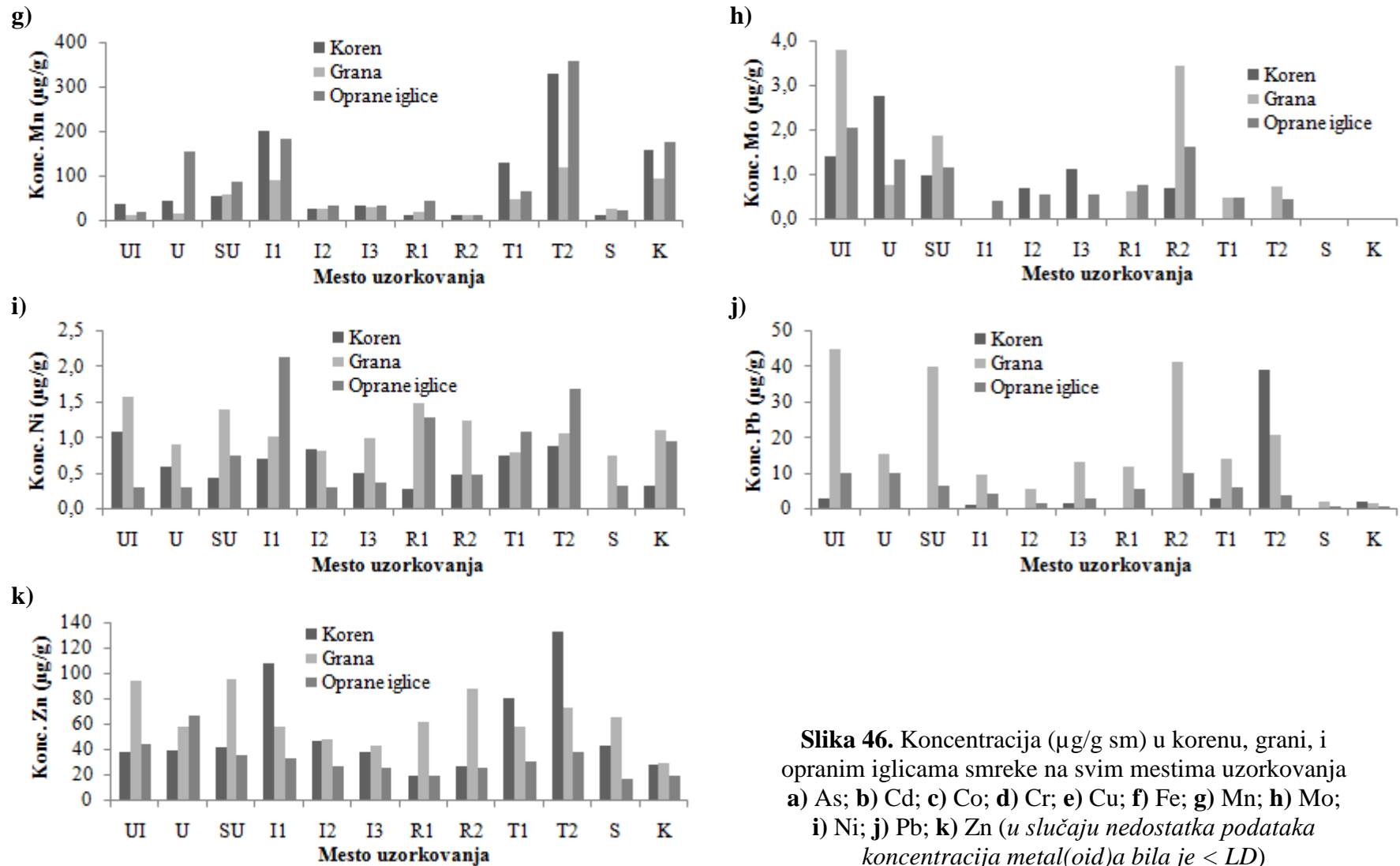
Na ispitivanom području, koncentracije olova u korenu i opranim iglicama smreke bile su u okviru normalnog opsega za biljke (tabela 2.), dok su koncentracije Pb u grani bile u okviru toksičnog opsega (slika 46.j). U značajnom broju uzoraka korena,

Pb nije detektovano (U, SU, I2, R1, R2, S), dok je na mestu T2 distribucija Pb u delovima smreke bila nešto drugačija. Na kontrolnom mestu uzorkovanja, Pb je bilo sadržano u svim uzorcima smreke u približno istim koncentracijama.

Na slici 46.k prikazane su koncentracije cinka u uzorcima biljnog materijala smreke i prema dobijenim vrednostima, može se zaključiti da je Zn bio sadržan u svim uzorcima u normalnom opsegu (tabela 2.). Tendencija akumulacije Zn u delovima smreke na mestima uzorkovanja iz istih zona, industrijske, ruralne i turističke, bila je slična. Na kontrolnom mestu uzorkovanja, u uzorkovanim delovima smreke, koncentracije Zn bile su sličnog reda veličine.

Iglice četinara prekrivene su debelim slojem voska, međutim, kako [Reimann i saradnici \(2001\)](#) ukazuju, taj zaštitni sloj može biti narušen u uslovima izuzetno visokog zagađenja vazduha. Takođe, ovi autori ukazuju da je koncentracija Mn bila niža u iglicama *P. abies* sa područja u kojima je bilo veće zagađenje vazduha sumpor–dioksidom, što se jasno može uočiti poređenjem koncentracija Mn sa mesta uzorkovanja UI i K (slika 46.), znajući prethodno prikazane podatke o zagađenju vazduha na ispitivanom području Bora i okoline (poglavlje 5.1.3.). [Sucakra i saradnici \(2011\)](#) su naveli da se zagađenje poreklom iz topionice olova odrazilo na sadržaj Pb i Cd u jednogodišnjim iglicama *P. abies*, ali i da postoji mogućnost indikacije urbanog zagađenja iglicama *P. abies*.





Slika 46. Koncentracija ($\mu\text{g/g}$ sm) u korenu, grani, i opranim iglicama smreke na svim mestima uzorkovanja
a) As; **b)** Cd; **c)** Co; **d)** Cr; **e)** Cu; **f)** Fe; **g)** Mn; **h)** Mo;
i) Ni; **j)** Pb; **k)** Zn (u slučaju nedostatka podataka koncentracija metal(oid)a bila je $< LD$)

6.2.2. Obogaćenje biljnog materijala metalima i metaloidima

6.2.2.1. Obogaćenje biljnog materijala hrasta metalima i metaloidima

Podaci o obogaćenju delova hrasta analiziranim metalima i metaloidima na ispitivanom području Bora i okoline prikazani su na slici 47. i u tabeli 38. Vrednosti EF_{biljka} i $EF_{\text{biljka,Al}}$ dobijene su na osnovu odgovarajućih koncentracija u biljnom materijalu hrasta i razmatrane prema klasifikaciji datoj u poglavlju 5.6..

Na osnovu podataka o koncentracijama u korenu hrasta (slika 47.a) može se uočiti da su, za većinu metala i metaloida, vrednosti faktora obogaćenja EF_{biljka} bile u opsegu umerenog obogaćenja ($EF < 5$), osim za Cu i Zn čije obogaćenje je bilo značajno, a u slučaju Cu i veoma visoko (mesto uzorkovanja R1) i ekstremno visoko (UI). Na mestu uzorkovanja S, u korenu hrasta primetno je značajno obogaćenje cinkom, za razliku od ostalih analiziranih metala i metaloida.

Podaci o obogaćenju neoprane grane hrasta (slika 47.b) takođe su ukazivali na umereno obogaćenje analiziranim metalima i metaloidima, izuzev za Cu i Pb. Međutim, na mestu uzorkovanja UI, bilo je primetno značajno obogaćenje arsenom, hromom, gvožđem, molibdenom i cinkom, kao i ekstremno visoko obogaćenje bakrom i olovom što je posledica uticaja aerodepozicije poreklom iz topionice bakra. U zoni saobraćaja, obogaćenje grane bilo je minimalno za analizirane metale i metaloide, osim za Pb koje nije detektovano, suprotno očekivanjima.

Podaci o obogaćenju opranog lišća hrasta (slika 47.c) ukazivali su na značajno obogaćenje bakrom i olovom, ali i arsenom i molibdenom, na određenim mestima uzorkovanja u okviru urbane, ruralne i turističke zone. U industrijskoj zoni (I1, I2, I3), u poređenju sa ostalim zonama uzorkovanja, zabeleženo je najmanje obogaćenje opranog lišća hrasta analiziranim metalima i metaloidima.

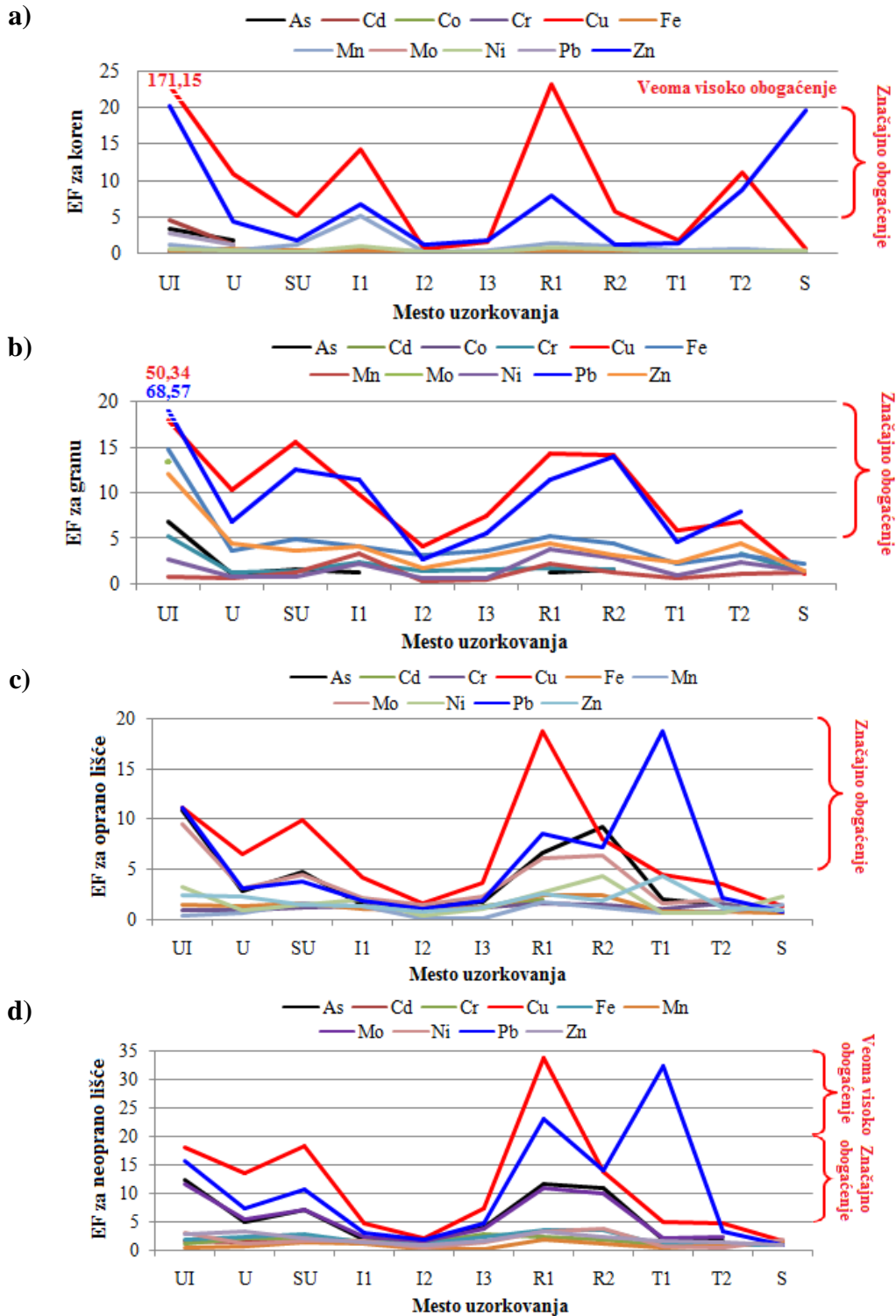
Obogaćenje neoprano lišća hrasta (slika 47.d) može se posmatrati sa aspekta količine aerodepozicije, jer pored sadržaja u samom tkivu lišća, postoji udeo metala i metaloida iz deponovanih čestica na površini lišća, kao i u slučaju uzoraka grane. Analizom obogaćenja opranog i neoprano lišća bakrom može se uočiti isti trend prema mestima uzorkovanja. Na mestu uzorkovanja UI, vrednosti faktora obogaćenja za Cu su se razlikovale za sedam jedinica između opranog i neoprano lišća, dok su se na mestu

uzorkovanja R1 razlikovale za 15 jedinica, što je jasno ukazivalo da se veća količina zagađenja vetrom transportuje do sela Oštrej (mesto R1) prvenstveno sa flotacijskih jalovišta kao i iz topionice bakra. Obogaćenje opranog i neopranog lišća hrasta olovom bilo je izraženo na mestima uzorkovanja R1, R2 i T1, sa očekivano većim vrednostima u uzorcima neopranog lišća usled udela Pb poreklom iz aerodepozicije. Na ispitivanom području, mesta UI i S odlikovala su se najvećim, odnosno najmanjim obogaćenjem neopranog lišća hrasta analiziranim metalima i metaloidima.

Na osnovu podataka iz tabele 38. može se uočiti određena razlika u stepenu obogaćenja biljnog materijala hrasta, jer su vrednosti $EF_{\text{biljka,Al}}$ nešto veće od EF_{biljka} , ali je trend obogaćenja na mestima uzorkovanja isti. Obogaćenje gvožđem, nakon normalizacije sa aluminijumom, ukazivalo je na prirodan sadržaj u korenu, dok je u ostalim delovima hrasta obogaćenje takođe bilo minimalno, osim na mestima uzorkovanja u urbanoj, ruralnoj i turističkoj zoni, gde je obogaćenje bilo umereno, što je ukazivalo da je Fe bilo poreklom iz aerodepozicije ili resuspendovane prašine sa površine zemljišta. Obogaćenje hromom, kretalo se od minimalnog (u uzorcima korena na svim mestima), preko umerenog do značajnog u ostalim delovima hrasta. Kobalt je detektovan u svega nekoliko uzoraka, a obogaćenje hrasta ovim metalom kretalo se od minimalnog do značajnog. Obogaćenje delova hrasta ostalim analiziranim metalima i metaloidima, ukazivalo je na negativni antropogeni uticaj, pri čemu je prema stepenu obogaćenja najizraženije obogaćenje bilo bakrom, naročito na mestu uzorkovanja UI.

Pirsonov koeficijent korelacije ($N > 300$) između faktora obogaćenja EF_{biljka} i $EF_{\text{biljka,Al}}$ za Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn u biljnom materijalu hrasta iznosio je 0,828 ($p < 0,01$). Jaka pozitivna korelacija ukazivala je na mogućnost korišćenja oba načina proračuna faktora obogaćenja za procenu antropogenog uticaja na sadržaj datih metala u biljnom materijalu hrasta. Elementi As, Cd, Co i Mo bili su isključeni usled malog broja podataka za analizu.

Godzik i saradnici (1979) su zabeležili značajno obogaćenje neopranog lišća *Q. robur* sa Fe, Pb i Zn u blizini Zn–Pb topionice.



Slika 47. Obogaćenje delova hrasta metalima i metaloidima (EF_{biljni}) **a)** koren; **b)** grana; **c)** oprano lišće; **d)** neoprano lišće (EF za As, Cd i Mo na određenim mestima uzorkovanja dobijeni su deljenjem sa odgovarajućim LD usled nepostojanja koncentracija na kontrolnom mestu uzorkovanja)

Tabela 38. Faktor obogaćenja delova hrasta ($EF_{\text{biljka,A1}}$) dobijen normalizacijom koncentracija metala i metaloida sa Al

| Deo | Mesto | Metal(oid) | | | | | | | | | | |
|--------------|----------------|------------|-----------------|--------|------|---------|---------|--------|---------|---------|--------|---------|
| | | As | Cd ^a | Co | Cr | Cu | Fe | Mn | Mo | Ni | Pb | Zn |
| Koren | UI | 43,53 | 387,20 | 1,75 | 0,80 | 4.078,6 | 0,54 | 24,86 | – | 8,36 | 19,05 | 191,01 |
| | U | 13,79 | 53,64 | 1,67 | 0,85 | 146,10 | 0,62 | 5,14 | – | 2,98 | 4,29 | 23,08 |
| | SU | – | – | – | 0,74 | 104,78 | 0,60 | 21,92 | 116,46 | 2,76 | – | 14,19 |
| | I1 | – | 78,99 | 5,20 | 1,19 | 187,63 | 0,46 | 66,17 | – | 8,77 | 16,79 | 34,97 |
| | I2 | – | – | – | 1,43 | 28,38 | 0,71 | 7,25 | – | 8,31 | – | 19,44 |
| | I3 | – | – | – | 1,48 | 97,66 | 0,79 | 16,41 | 235,44 | 11,79 | – | 39,89 |
| | R1 | 12,69 | 217,83 | 1,86 | 0,51 | 478,38 | 0,66 | 28,81 | – | 10,43 | 12,82 | 65,21 |
| | R2 | – | – | 3,50 | 0,84 | 280,88 | 0,67 | 51,18 | – | 16,71 | – | 21,91 |
| | T1 | – | – | – | 1,75 | 51,90 | 0,82 | 13,45 | – | 5,24 | – | 15,68 |
| | T2 | 15,07 | 154,73 | – | 0,78 | 198,12 | 0,58 | 10,14 | – | 2,91 | 22,95 | 61,69 |
| | S | – | – | – | 0,98 | 27,25 | 0,95 | 10,14 | – | 10,34 | – | 350,31 |
| | K | – | 36,85 | 2,32 | 1,63 | 10,43 | 0,77 | 10,08 | – | 6,52 | 2,96 | 4,12 |
| | Grana | UI | 248,96 | 427,31 | – | 5,25 | 1.376,9 | 4,26 | 86,00 | 1.658,1 | 19,58 | 1.223,2 |
| U | | 89,39 | – | – | 2,91 | 605,40 | 2,23 | 133,09 | – | 12,16 | 266,03 | 250,98 |
| SU | | 96,96 | – | – | 2,54 | 731,10 | 2,43 | 231,08 | – | 10,74 | 384,31 | 168,20 |
| I1 | | 56,85 | 277,78 | 9,44 | 3,12 | 338,58 | 1,52 | 444,15 | – | 20,57 | 257,40 | 140,33 |
| I2 | | – | – | – | 1,74 | 137,44 | 1,10 | 40,51 | – | 5,47 | 57,53 | 56,77 |
| I3 | | – | – | – | 1,88 | 244,88 | 1,24 | 62,29 | – | 5,19 | 119,35 | 94,24 |
| R1 | | 70,78 | 330,55 | – | 2,49 | 569,89 | 2,16 | 324,91 | – | 40,48 | 294,13 | 169,88 |
| R2 | | 197,52 | – | – | 5,17 | 1.281,1 | 4,27 | 408,93 | – | 70,91 | 824,05 | 277,11 |
| T1 | | – | – | – | – | 589,28 | 2,38 | 266,15 | – | 24,87 | 306,08 | 236,65 |
| T2 | | – | – | – | 8,60 | 484,94 | 2,31 | 313,72 | – | 45,15 | 361,51 | 306,63 |
| S | | – | – | – | 1,29 | 34,31 | 0,66 | 136,98 | – | 11,51 | – | 38,10 |
| K | | – | – | – | – | 143,94 | 1,51 | 539,65 | – | 38,99 | – | 138,82 |
| Oprano lišće | | UI | 621,95 | 414,71 | – | 4,28 | 1.107,0 | 4,98 | 340,21 | 1.685,4 | 114,51 | 577,56 |
| | U | 133,32 | – | – | 3,83 | 530,90 | 3,60 | 503,89 | 440,06 | 29,65 | 129,94 | 282,78 |
| | SU | 135,23 | 180,29 | – | 2,91 | 480,18 | 2,45 | 637,42 | 388,31 | 26,58 | 96,06 | 106,60 |
| | I1 | 30,25 | – | – | 2,04 | 139,32 | 1,20 | 361,41 | 124,90 | 24,51 | 31,84 | 68,61 |
| | I2 | 24,66 | – | – | 1,91 | 48,53 | 0,94 | 48,68 | 77,68 | 4,84 | 16,62 | 38,61 |
| | I3 | 22,32 | 95,06 | – | 1,17 | 80,60 | 0,89 | 43,21 | 85,98 | 8,32 | 20,61 | 39,84 |
| | R1 | 101,75 | 163,51 | – | 1,94 | 489,94 | 2,04 | 377,46 | 286,43 | 25,04 | 117,78 | 100,67 |
| | R2 | 529,88 | – | – | 7,15 | 794,07 | 7,75 | 965,31 | 1.121,3 | 153,14 | 372,05 | 279,84 |
| | T1 | 109,09 | 497,68 | – | 4,86 | 409,50 | 2,49 | 493,13 | 266,29 | 25,17 | 897,72 | 594,85 |
| | T2 | 80,99 | – | – | 6,99 | 323,82 | 2,37 | 654,23 | 336,35 | 22,98 | 100,11 | 180,45 |
| | S | – | – | – | 2,57 | 111,05 | 1,74 | 945,98 | – | 65,21 | 32,28 | 120,23 |
| | K | – | – | – | 2,70 | 59,71 | 1,91 | 478,51 | – | 21,62 | 31,23 | 88,22 |
| | Neoprano lišće | UI | 531,15 | 369,56 | – | 4,36 | 1.294,1 | 5,04 | 244,41 | 1.546,9 | 79,38 | 450,14 |
| U | | 93,09 | 132,76 | – | 3,26 | 419,79 | 2,75 | 203,42 | 308,08 | 13,47 | 90,77 | 158,00 |
| SU | | 89,58 | 107,67 | – | 2,23 | 382,13 | 2,11 | 252,09 | 277,89 | 11,91 | 89,56 | 72,25 |
| I1 | | 33,14 | – | – | 2,35 | 144,11 | 1,43 | 308,87 | 126,07 | 19,01 | 36,20 | 68,40 |
| I2 | | 22,74 | – | – | 1,52 | 45,31 | 0,98 | 35,95 | 60,94 | 3,21 | 16,21 | 29,82 |
| I3 | | 27,72 | – | – | 1,57 | 84,94 | 1,03 | 25,73 | 81,65 | 6,06 | 22,13 | 30,73 |
| R1 | | 173,39 | 265,22 | – | 2,87 | 842,47 | 3,19 | 398,08 | 502,20 | 29,25 | 231,41 | 127,71 |
| R2 | | 422,97 | – | – | 6,51 | 885,36 | 8,14 | 651,19 | 1.182,5 | 89,27 | 362,48 | 237,87 |
| T1 | | 84,50 | – | – | 3,49 | 383,90 | 2,59 | 366,06 | 293,02 | 21,36 | 983,08 | 207,53 |
| T2 | | 54,10 | – | – | 2,49 | 258,06 | 2,06 | 389,82 | 246,69 | 8,24 | 70,68 | 115,89 |
| S | | – | – | – | 2,73 | 96,77 | 1,74 | 689,09 | – | 38,95 | 23,51 | 78,17 |
| K | | – | – | – | 2,05 | 41,01 | 1,48 | 333,38 | – | 14,87 | 16,47 | 64,37 |

„–“ metal(oid) nije detektovan u uzorku;

^a Cd nije detektovan u uzorku zemljišta na kontrolnom mestu, pa su sve vrednosti EF dobijene deljenjem sa LD.

6.2.2.2. Obogaćenje biljnog materijala lešnika metalima i metaloidima

Na slici 48. i u tabeli 39. prikazani su podaci o obogaćenju uzorkovanih delova lešnika na području Bora i okoline. Podaci o obogaćenju prostih cvasti nisu prikazani, jer cvasti nisu uzorkovane na kontrolnom mestu, što je onemogućilo proračun EF_{biljka} .

Na osnovu podataka sa slike 48.a može se uočiti da je obogaćenje korena lešnika, većinom analiziranih metala i metaloida bilo u opsegu od minimalnog do umerenog, sa određenom sličnom pravilnošću u odnosu na mesta uzorkovanja, izuzev za značajno obogaćenje bakrom (UI i T2) i cinkom (II i T2). Pored navedenih mesta uzorkovanja, na mestu uzorkovanja u zoni saobraćaja, zabeleženo je značajno obogaćenje korena lešnika hromom, gvožđem i cinkom.

Podaci o obogaćenju neoprane grane lešnika (slika 48.b) ukazivali su na minimalno i umereno obogaćenje analiziranim metalima i metaloidima. Mesto uzorkovanja R2 se izdvojilo po nešto većem stepenu obogaćenja u poređenju sa ostalim mestima, usled zagađenja poreklom sa flotacijskog jalovišta. Na mestu uzorkovanja S, obogaćenje grane lešnika bilo je minimalno za analizirane metale i metaloide. Uopšteno manji stepen obogaćenja grane lešnika u poređenju sa hrastom najverovatnije je posledica površine grane, jer je kora hrasta hrapavija i gruba za razliku od glatke kore lešnika.

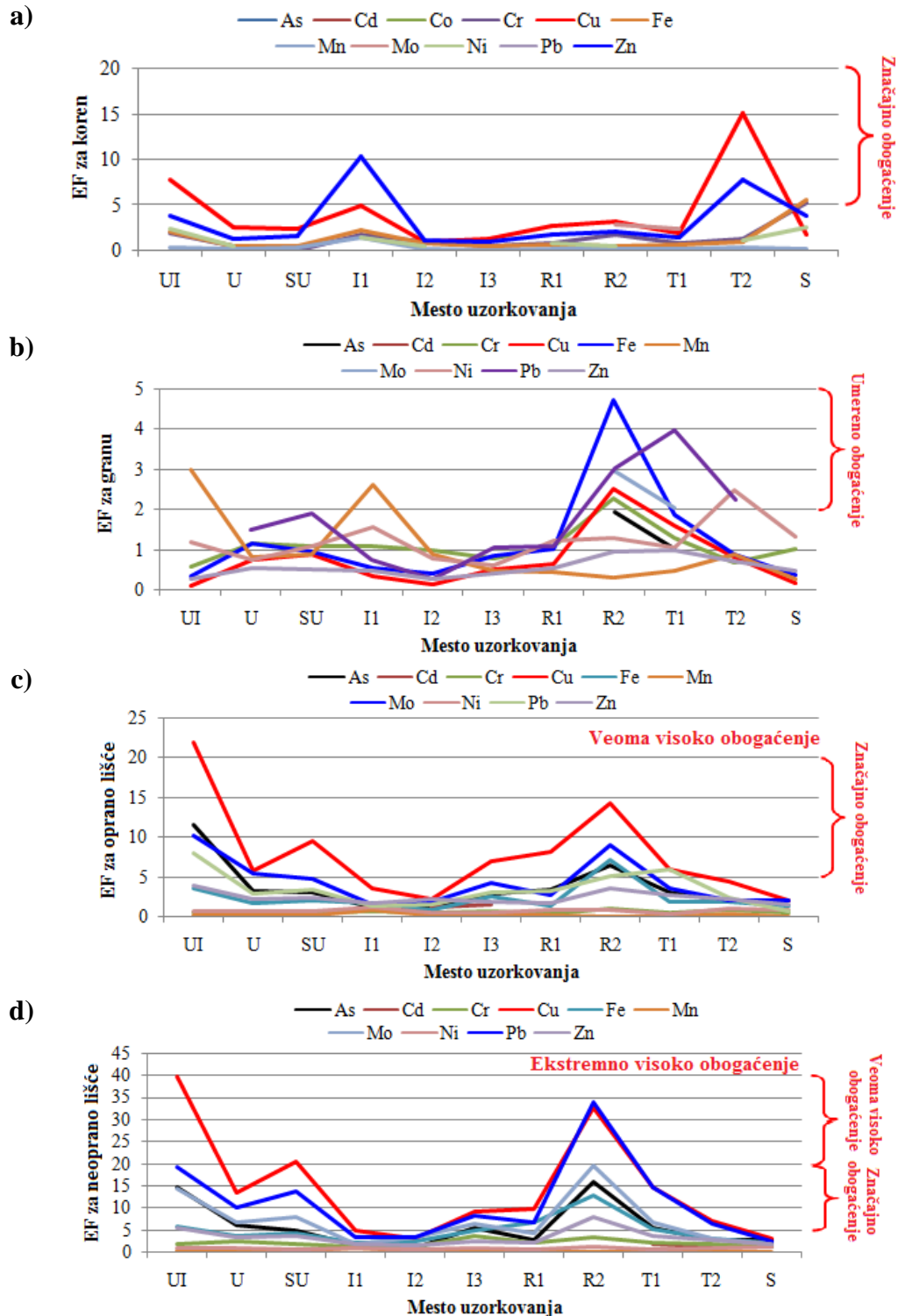
Podaci o obogaćenju opranog lišća lešnika (slika 48.c) ukazivali su na značajno obogaćenje bakrom na mestima uzorkovanja u okviru urbane i ruralne zone ispitivanog područja, tačnije na mestima UI i R2, u poređenju sa ostalim mestima uzorkovanja. U zoni saobraćaja S, zabeleženo je prosečno najmanje obogaćenje opranog lišća lešnika.

Obogaćenje neoprano lišća lešnika (slika 48.d) očekivano je bilo veće od obogaćenja opranog, naročito na mestima UI i R2, gde je zabeleženo veoma visoko obogaćenje bakrom i olovom. Za većinu analiziranih metala i metaloida, obogaćenje neoprano lišća bilo je u opsegu umerenog do značajnog, osim za Cr, Mn i Ni, u čijem slučaju je zabeleženo uglavnom minimalno obogaćenje, što ukazuje na manji udeo ovih metala poreklom iz aerodepozicije.

Prema podacima iz tabele 39. obogaćenje biljnog materijala lešnika gvožđem, kao i u slučaju hrasta, ukazivalo je na prirodan nivo u korenu i grani na svim mestima uzorkovanja, dok se u opranom i neoprano lišću lešnika obogaćenje gvožđem kretalo

od minimalnog, preko umerenog, do značajnog obogaćenja na mestima UI i R2, najverovatnije kao posledica resuspendovane prašine ili aerodepozicije poreklom iz topionice. Obogaćenje hromom u svim delovima lešnika, kretalo se od minimalnog (u pet uzoraka), preko umerenog do značajnog. S' obzirom na to da je Co detektovan u svega tri uzorka, nije moguće razmatrati stepen obogaćenja delova lešnika ovim metalom. Obogaćenje ostalim analiziranim metalima i metaloidima, ukazivalo je na antropogeni uticaj na ispitivanom području, pri čemu je obogaćenje delova lešnika bakrom bilo znatno niže nego u slučaju obogaćenja delova hrasta.

Pirsonov koeficijent korelacije ($N > 300$) između faktora obogaćenja EF_{biljka} i $EF_{\text{biljka,Al}}$ za Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn u biljnom materijalu lešnika iznosio je 0,601 ($p < 0,01$). Elementi As, Cd, Co i Mo bili su isključeni iz analize usled malog broja uzoraka u kojima su bili određeni. Pozitivna korelacija bila je srednje jačine i ukazivala na nešto manju zavisnost između faktora obogaćenja u poređenju sa rezultataima vezanim za hrast. Faktor obogaćenja, kao mera antropogenog uticaja na sadržaj metala i metaloida u biljnom materijalu lešnika, moguće je proračunati na jedan ili drugi način jer se u oba slučaja jasno uočava razlika između određenih mesta i zona uzorkovanja.



Slika 48. Obogaćenje delova lešnika metalima i metaloidima (EF_{biljni}) **a)** koren; **b)** grana; **c)** oprano lišće; **d)** neoprano lišće (EF za As, Cd i Mo na određenim mestima uzorkovanja dobijeni su deljenjem sa odgovarajućim LD usled nepostojanja koncentracija na kontrolnom mestu uzorkovanja)

Tabela 39. Faktor obogaćenja delova lešnika ($EF_{\text{biljka,AI}}$) dobijen normalizacijom koncentracija metala i metaloida sa AI

| Deo | Mesto | Metal(oid) | | | | | | | | | | |
|----------------|-------|------------|-----------------|------|-------|---------|------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | As | Cd ^a | Co | Cr | Cu | Fe | Mn | Mo | Ni | Pb | Zn |
| Koren | UI | 5,56 | – | – | 6,73 | 9,46 | 1,06 | 4,29 | 20,19 | 20,64 | 4,41 | 16,21 |
| | U | – | – | – | 5,90 | 15,73 | 0,98 | 7,12 | – | 11,09 | – | 18,01 |
| | SU | – | – | – | – | 14,49 | 1,05 | 11,83 | – | – | – | 27,84 |
| | I1 | – | 65,39 | 2,22 | 4,59 | 19,85 | 0,92 | 15,70 | – | 9,88 | 4,82 | 57,97 |
| | I2 | – | – | – | 3,53 | 29,76 | 1,30 | 7,10 | – | 5,31 | – | 32,53 |
| | I3 | – | – | – | 6,40 | 9,21 | 1,0 | 4,46 | – | – | – | 21,30 |
| | R1 | – | – | – | 3,85 | 12,10 | 1,02 | 3,28 | – | 6,48 | – | 11,70 |
| | R2 | – | – | – | 21,73 | 13,82 | 1,07 | 5,86 | 346,56 | 18,09 | – | 32,37 |
| | T1 | – | – | – | 10,59 | 13,38 | 0,79 | 4,19 | 506,21 | – | – | 24,55 |
| | T2 | – | 133,86 | – | 6,38 | 19,73 | 0,85 | 6,73 | – | 14,59 | 9,85 | 40,34 |
| | S | – | – | 0,52 | 3,58 | 6,80 | 1,20 | 1,25 | – | 5,05 | – | 12,89 |
| | K | – | – | 2,32 | 1,27 | 16,62 | 0,69 | 15,23 | – | 5,15 | – | 12,18 |
| Grana | UI | – | – | – | 27,68 | 16,26 | 1,06 | 264,45 | – | 104,07 | – | 160,90 |
| | U | – | – | – | 13,40 | 48,99 | 0,98 | 22,06 | – | 15,36 | 164,38 | 87,18 |
| | SU | – | – | – | 12,34 | 58,78 | 1,05 | 26,38 | – | 32,73 | 215,26 | 101,33 |
| | I1 | – | – | – | 24,27 | 116,98 | 0,92 | 132,87 | – | 73,38 | 195,50 | 232,44 |
| | I2 | – | – | – | 9,79 | 119,84 | 1,30 | 74,09 | – | 18,02 | 82,33 | 196,36 |
| | I3 | – | – | – | 7,89 | 25,61 | 1,00 | 10,59 | – | 12,02 | 78,58 | 62,65 |
| | R1 | – | – | – | 6,27 | 33,41 | 1,02 | 9,27 | – | 9,10 | 73,97 | 42,79 |
| | R2 | 14,95 | 217,51 | – | 10,45 | 40,0 | 1,07 | 3,48 | 178,04 | 11,53 | 94,67 | 55,88 |
| | T1 | 32,21 | – | – | 17,50 | 107,92 | 0,79 | 8,81 | 575,56 | 24,14 | 391,55 | 166,64 |
| | T2 | – | – | – | 10,47 | 34,19 | 0,85 | 29,97 | – | 81,89 | 114,37 | 121,29 |
| | S | – | – | – | 29,73 | 273,68 | 1,20 | 36,69 | – | 83,33 | – | 703,12 |
| | K | – | – | – | 5,94 | 781,94 | 0,69 | 39,77 | – | 18,44 | 306,76 | 590,43 |
| Oprano lišće | UI | 203,55 | 464,18 | – | 12,65 | 142,28 | 6,10 | 55,24 | 602,65 | 55,63 | 200,10 | 51,83 |
| | U | 89,96 | – | – | 8,83 | 48,99 | 2,72 | 73,78 | 472,95 | 42,93 | 66,67 | 16,72 |
| | SU | 30,60 | – | – | 5,28 | 54,09 | 2,44 | 51,87 | 338,62 | 38,05 | 54,45 | 15,86 |
| | I1 | 16,86 | – | – | 6,83 | 41,48 | 1,20 | 116,82 | 111,87 | 38,45 | 19,86 | 6,27 |
| | I2 | 11,38 | 148,15 | – | 2,78 | 70,80 | 1,04 | 69,55 | 215,89 | 12,14 | 31,86 | 13,14 |
| | I3 | 12,91 | 136,0 | – | 5,29 | 19,38 | 1,49 | 16,65 | 103,91 | 13,25 | 21,53 | 7,15 |
| | R1 | 53,19 | – | – | 2,86 | 54,34 | 2,20 | 43,13 | 171,47 | 19,55 | 47,64 | 9,35 |
| | R2 | 37,61 | – | – | 11,08 | 38,19 | 6,26 | 10,48 | 400,41 | 26,55 | 45,56 | 14,13 |
| | T1 | 66,97 | – | – | 13,96 | 63,43 | 2,36 | 32,06 | 715,39 | 31,81 | 156,16 | 43,83 |
| | T2 | 5,96 | – | – | 9,49 | 10,05 | 1,76 | 57,32 | 70,88 | 38,18 | 11,57 | 6,47 |
| | S | – | – | – | 5,46 | 107,37 | 2,73 | 21,95 | 521,26 | 37,97 | 31,39 | 10,26 |
| | K | – | – | – | 5,47 | 54,18 | 1,41 | 230,20 | – | 27,98 | 35,74 | 11,41 |
| Neoprano lišće | UI | 278,90 | 275,63 | – | 2,69 | 1.020,7 | 4,00 | 25,14 | 656,09 | 11,20 | 183,12 | 168,58 |
| | U | 88,92 | – | – | 2,46 | 259,79 | 1,92 | 18,58 | 227,74 | 8,32 | 72,83 | 81,15 |
| | SU | 70,91 | 110,36 | – | 2,01 | 379,41 | 2,11 | 17,94 | 261,84 | 6,73 | 94,89 | 81,77 |
| | I1 | 25,04 | – | – | 1,57 | 104,05 | 1,31 | 83,04 | 73,10 | 10,44 | 26,27 | 50,73 |
| | I2 | 10,33 | – | – | 0,96 | 40,02 | 0,92 | 19,95 | 82,85 | 4,17 | 16,76 | 23,08 |
| | I3 | 31,48 | – | – | 1,46 | 68,10 | 0,97 | 4,24 | 86,20 | 3,25 | 22,61 | 21,05 |
| | R1 | 28,82 | – | – | 1,51 | 128,74 | 2,31 | 2,45 | 99,71 | 4,82 | 31,89 | 31,01 |
| | R2 | 218,98 | – | – | 3,27 | 603,29 | 6,24 | 7,82 | 643,29 | 10,56 | 231,58 | 181,48 |
| | T1 | 74,25 | 109,57 | – | 2,02 | 258,10 | 2,42 | 11,15 | 208,34 | 5,74 | 94,78 | 81,26 |
| | T2 | 42,54 | 78,57 | – | 2,06 | 137,92 | 1,56 | 16,68 | 100,22 | 7,53 | 45,97 | 62,70 |
| | S | 58,23 | – | – | 2,09 | 80,75 | 1,57 | 7,26 | 86,75 | 13,89 | 23,50 | 54,61 |
| | K | – | – | – | 2,77 | 50,30 | 1,30 | 193,13 | – | 22,50 | 18,46 | 61,69 |

„–“ metal(oid) nije detektovan u uzorku;

^a Cd nije detektovan u uzorku zemljišta na kontrolnom mestu, pa su sve vrednosti EF dobijene deljenjem sa LD.

6.2.2.3. Obogaćenje biljnog materijala smreke metalima i metaloidima

Podaci o obogaćenju uzorkovanih delova smreke analiziranim metalima i metaloidima na ispitivanom području Bora i okoline prikazani su na slici 49. i u tabeli 40.

Obogaćenje korena smreke (slika 49.a) za većinu metala i metaloida bilo je u opsegu od minimalnog do umerenog, osim u slučaju Cu, čije je obogaćenje bilo veoma visoko i ekstremno visoko (na mestima UI i T2), kao i za olovo, gde je na mestu T2 zabeleženo veoma visoko obogaćenje korena. Na mestu uzorkovanja S, bilo je primetno minimalno obogaćenje korena smreke bakrom, gvožđem, cinkom i manganom.

Podaci o obogaćenju neoprane grane smreke (slika 49.b) ukazivali su na obogaćenje analiziranim metalima i metaloidima u opsegu od minimalnog do ekstremno visokog (samo u slučaju obogaćenja bakrom). Mesta uzorkovanja UI, SU i R2 su se izdvojila prema većem stepenu obogaćenja u poređenju sa ostalim, dok je na mestu uzorkovanja S, obogaćenje grane bilo minimalno za analizirane metale i metaloide. Naime, zabeležen je veći stepen obogaćenja grane smreke u poređenju sa granom lešnika, a sličan sa granom hrasta usled međusobne sličnosti u hrapavim površinama kora.

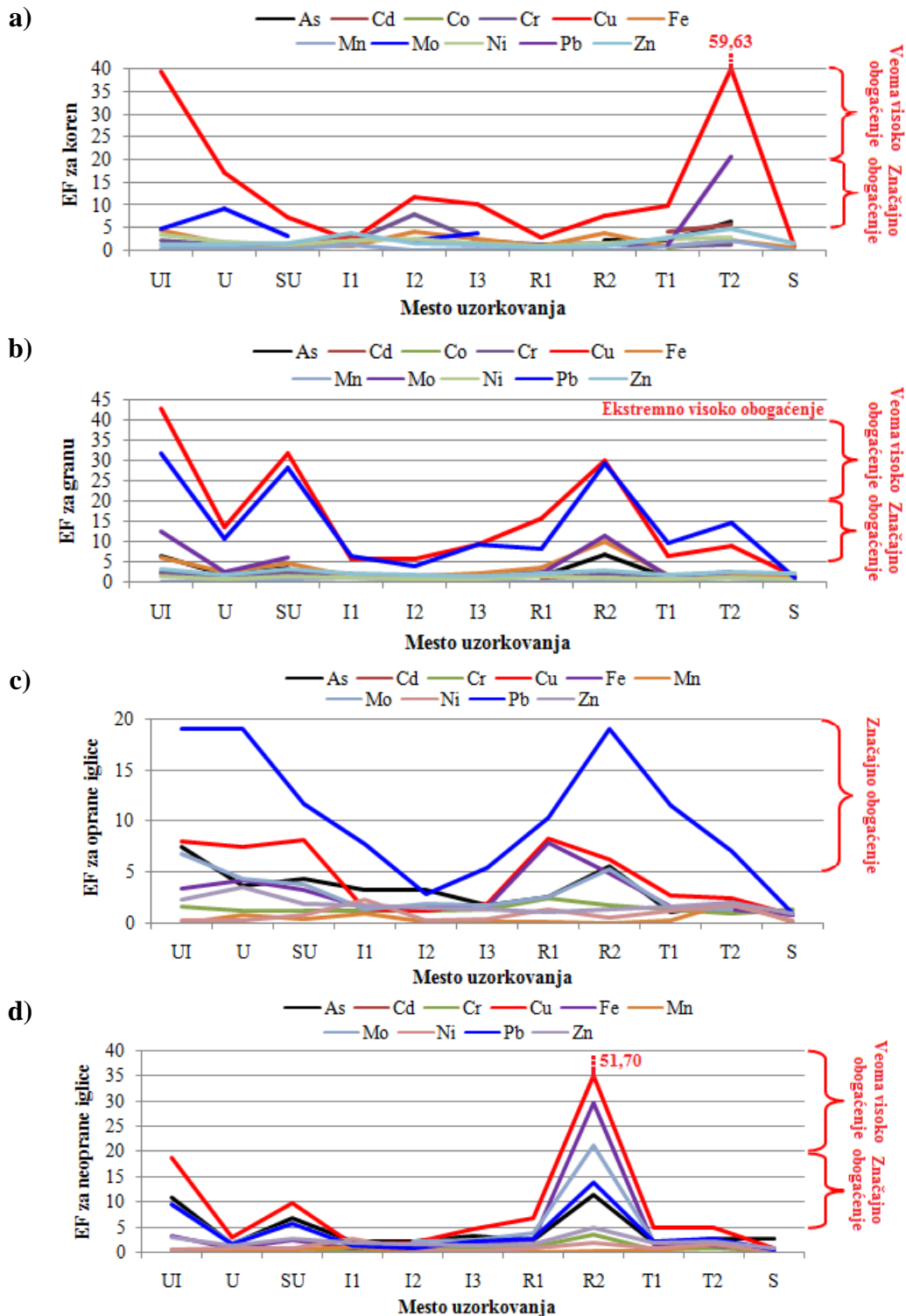
Podaci o obogaćenju opranih iglica smreke (slika 49.c) ukazivali su na značajno obogaćenje olovom na mestima uzorkovanja u okviru urbane, ruralne i turističke zone. Takođe, postojalo je povećano obogaćenje arsenom, bakrom i gvožđem. U zoni saobraćaja i u industrijskoj zoni, zabeleženo je prosečno manje obogaćenje opranih iglica, dok su mesta UI i R2 bila mesta sa prosečno najvećim vrednostima EF_{biljka} za analizirane metale i metaloide na ispitivanom području.

Podaci o obogaćenju neopranih iglica smreke (slika 49.d) ukazivali su na sličan trend obogaćenja opranih iglica na ispitivanom području. Na mestu uzorkovanja R2 zabeleženo je ekstremno visoko obogaćenje bakrom, veoma visoko obogaćenje gvožđem i molibdenom. Značajno obogaćenje analiziranim metalima i metaloidima bilo je primetno i na mestima uzorkovanja UI i SU. Minimalno obogaćenje zabeleženo je u zoni saobraćaja i uglavnom u industrijskoj zoni.

Prema podacima iz tabele 40. obogaćenje biljnog materijala smreke gvožđem, kao i u prethodnim slučajevima, ukazivalo je uglavnom na prirodan nivo Fe u korenu,

dok se u ostalim delovima smreke obogaćenje kretalo od minimalnog do umerenog na mestima u urbanoj, ruralnoj i turističkoj zoni, a na mestima uzorkovanja UI i R2 i do značajnog, što je ukazivalo na postojanje antropogenog izvora gvožđa ili uticaja resuspendovane prašine na obogaćenje gvoždem. Obogaćenje hromom, kretalo se od minimalnog (u pet uzoraka korena), preko umerenog i značajnog u ostalim delovima smreke. Imajući u vidu da je Cr detektovan u svega nekoliko uzoraka korena i grane, vrlo je malo podataka potrebnih za diskusiju vezanu za ovaj metal. Obogaćenje ostalim analiziranim metalima i metaloidima, ukazivalo je na očigledan antropogeni uticaj u biljnom materijalu smreke na ispitivanom području Bora i okoline, pri čemu je obogaćenje delova smreke bakrom bilo dominantno.

Pirsonov koeficijent korelacije ($N > 300$) između faktora obogaćenja EF_{biljka} i $EF_{\text{biljka,Al}}$ za Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn u biljnom materijalu smreke iznosio je 0,499 ($p < 0,01$), što je najniža vrednost u poređenju sa prethodnim analizama vezanim za hrast i lešnik. Pozitivna korelacija bila je slabe jačine najverovatnije zbog nepotpunog efekta pranja iglica smreke. Elementi As, Cd, Co i Mo bili su isključeni iz analize usled malog broja podataka. Imajući u vidu da su vrednosti faktora obogaćenja EF_{biljka} ukazale na postojanje obogaćenja biljnog materijala na ispitivanom području u poređenju sa kontrolnom zonom, to nam ukazuje na očigledan uticaj rudarsko–metalurških operacija na sadržaj metala i metaloida u delovima smreke. Prema drugom načinu proračuna, $EF_{\text{biljka,Al}}$, razmatrajući npr. obogaćenje opranih iglica bakrom i arsenom kao glavnih zagađujućih supstanci na ispitivanom području, uočava se značajna razlika u vrednostima ostalih elemenata. Obogaćenje opranih iglica bakrom bilo je osam puta veće na mestu uzorkovanja UI u poređenju sa kontrolnim mestom, dok As nije detektovan na kontrolnom mestu a na mestu UI bilo je zabeleženo ekstremno visoko obogaćenje. Zaključak je da se korišćenjem jednog ili drugog načina proračuna može proceniti stepen antropogenog uticaja na sadržaj metala i metaloida u biljnom materijalu smreke.



Slika 49. Obogaćenje delova smreke metalima i metaloidima (EF_{biljni}) **a)** koren; **b)** grana; **c)** oprane iglice; **d)** neoprane iglice (EF za As i Mo na određenim mestima uzorkovanja dobijeni su deljenjem sa odgovarajućim LD usled nepostojanja koncentracija na kontrolnom mestu uzorkovanja)

Tabela 40. Faktor obogaćenja delova smreka ($EF_{\text{biljka,Al}}$) dobijen normalizacijom koncentracija metala i metaloida sa Al

| Deo | Mesto | Metal(oid) | | | | | | | | | | |
|-----------------|-------|------------|---------|-------|-------|--------|------|--------|---------|--------|--------|--------|
| | | As | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Mn | Mo | Ni | Pb | Zn |
| Koren | UI | 31,93 | – | – | 1,52 | 196,71 | 0,83 | 6,19 | 268,02 | 6,32 | 15,21 | 56,83 |
| | U | – | – | – | 1,74 | 187,31 | 0,59 | 15,67 | 1.149,7 | 7,43 | – | 124,13 |
| | SU | – | 202,51 | – | 1,91 | 118,39 | 0,77 | 28,98 | 594,93 | 8,03 | – | 200,61 |
| | I1 | – | 1.286,8 | 15,43 | 5,09 | 44,91 | 0,73 | 129,18 | – | 15,59 | 22,56 | 607,47 |
| | I2 | – | – | – | 5,67 | 62,64 | 0,80 | 4,26 | 139,63 | 5,18 | – | 73,41 |
| | I3 | 31,72 | – | – | 2,72 | 89,26 | 0,79 | 9,60 | 375,60 | 5,16 | 12,52 | 97,39 |
| | R1 | – | – | – | 4,52 | 65,64 | 0,91 | 8,05 | – | 7,36 | – | 129,03 |
| | R2 | 36,14 | – | – | 1,17 | 39,47 | 0,77 | 1,76 | 140,09 | 2,93 | – | 41,33 |
| | T1 | 110,17 | 1.385,9 | 8,41 | 2,00 | 162,72 | 0,55 | 72,85 | – | 14,69 | 47,89 | 398,25 |
| | T2 | 159,23 | 1.029,4 | 15,20 | 1,67 | 510,18 | 0,71 | 96,46 | – | 8,92 | 383,43 | 339,25 |
| | S | – | – | – | – | 54,77 | 1,64 | 26,36 | – | – | – | 789,07 |
| | K | – | 439,62 | 19,00 | 2,90 | 21,36 | 0,79 | 115,50 | – | 7,86 | 46,30 | 178,38 |
| Grana | UI | 116,41 | 160,64 | 2,17 | 9,44 | 726,51 | 4,07 | 2,20 | 930,01 | 11,88 | 330,11 | 178,32 |
| | U | 41,20 | 98,43 | – | 5,40 | 285,10 | 2,13 | 3,47 | 227,35 | 8,35 | 137,96 | 134,12 |
| | SU | 57,07 | 156,98 | – | 6,21 | 442,91 | 2,42 | 10,50 | 379,98 | 8,68 | 241,93 | 148,41 |
| | I1 | – | 232,36 | – | 5,85 | 136,91 | 1,29 | 27,96 | – | 10,70 | 95,56 | 156,23 |
| | I2 | – | – | – | 4,44 | 87,49 | 0,95 | 5,18 | – | 5,42 | 35,33 | 79,95 |
| | I3 | 27,80 | – | – | 5,97 | 155,62 | 1,50 | 5,90 | – | 7,42 | 95,86 | 81,43 |
| | R1 | 15,31 | 58,31 | – | 5,52 | 162,66 | 1,48 | 2,24 | 92,84 | 7,04 | 52,89 | 71,62 |
| | R2 | 89,67 | 102,65 | 2,02 | 5,73 | 353,22 | 4,63 | 1,66 | 585,34 | 6,51 | 211,85 | 115,59 |
| | T1 | 36,15 | – | – | 5,75 | 182,82 | 1,75 | 16,50 | 192,17 | 9,69 | 165,36 | 177,96 |
| | T2 | 45,62 | 270,17 | – | 5,24 | 204,97 | 1,65 | 35,57 | 242,03 | 10,90 | 209,38 | 190,86 |
| | S | – | – | – | 3,12 | 25,50 | 1,20 | 5,78 | – | 5,80 | 12,10 | 126,58 |
| | K | – | – | – | 4,97 | 23,58 | 0,91 | 28,54 | – | 11,48 | 14,57 | 76,72 |
| Oprane iglice | UI | 847,15 | – | – | 9,34 | 891,59 | 5,44 | 21,76 | 3.070,7 | 14,01 | 445,40 | 509,78 |
| | U | 125,46 | 177,27 | – | 2,29 | 253,35 | 2,09 | 62,35 | 596,83 | 4,07 | 134,27 | 232,98 |
| | SU | 397,21 | – | – | 6,15 | 743,59 | 4,37 | 94,21 | 1.394,8 | 27,47 | 223,19 | 335,58 |
| | I1 | 255,84 | – | – | 4,73 | 101,73 | 1,59 | 167,80 | 423,00 | 68,05 | 123,71 | 256,58 |
| | I2 | 210,21 | – | – | 3,85 | 76,00 | 1,42 | 24,77 | 471,89 | 7,38 | 36,45 | 176,77 |
| | I3 | 130,52 | – | – | 4,83 | 131,79 | 1,61 | 27,17 | 500,92 | 10,01 | 78,29 | 180,58 |
| | R1 | 53,32 | – | – | 2,66 | 169,27 | 2,35 | 10,34 | 211,55 | 10,85 | 44,15 | 41,11 |
| | R2 | 496,47 | – | – | 8,40 | 546,91 | 6,14 | 9,31 | 1.876,6 | 17,04 | 346,13 | 231,37 |
| | T1 | 129,36 | – | – | 7,95 | 291,34 | 2,49 | 85,00 | 671,86 | 49,45 | 264,72 | 343,37 |
| | T2 | 285,82 | – | – | 6,53 | 319,77 | 2,64 | 560,71 | 743,41 | 91,02 | 193,25 | 509,16 |
| | S | – | – | – | 12,07 | 130,12 | 1,92 | 43,20 | – | 21,83 | 32,03 | 295,65 |
| | K | – | – | – | 5,47 | 102,51 | 1,50 | 217,53 | – | 39,85 | 21,67 | 201,83 |
| Neoprane iglice | UI | 697,22 | – | – | 6,21 | 970,98 | 5,01 | 17,99 | 2.475,9 | 14,74 | 476,92 | 345,56 |
| | U | 165,15 | – | – | 7,55 | 259,88 | 2,33 | 42,75 | 838,59 | 44,69 | 125,23 | 285,89 |
| | SU | 336,10 | 279,15 | – | 7,28 | 396,25 | 2,97 | 63,53 | 1.159,3 | 17,96 | 219,19 | 255,60 |
| | I1 | 162,86 | – | – | 4,49 | 97,28 | 1,64 | 184,41 | – | 100,24 | 90,22 | 264,73 |
| | I2 | 101,91 | – | – | 6,84 | 70,52 | 1,36 | 22,57 | 437,41 | 10,92 | 31,04 | 144,14 |
| | I3 | 102,60 | – | – | 6,30 | 120,73 | 1,42 | 12,75 | 320,80 | 5,81 | 57,97 | 86,27 |
| | R1 | 86,01 | – | – | 6,86 | 194,53 | 2,02 | 10,55 | 535,52 | 12,28 | 71,46 | 110,25 |
| | R2 | 145,37 | – | – | 7,12 | 536,64 | 8,79 | 6,94 | 1.082,0 | 11,22 | 138,07 | 119,25 |
| | T1 | 120,84 | – | – | 5,76 | 278,47 | 2,67 | 62,19 | 603,36 | 29,11 | 112,55 | 234,74 |
| | T2 | 196,66 | 354,98 | – | 10,58 | 287,94 | 2,33 | 258,35 | 605,43 | 51,33 | 148,85 | 288,35 |
| | S | 369,54 | – | – | 9,24 | 85,98 | 2,00 | 29,80 | – | 16,17 | 54,48 | 200,21 |
| | K | – | – | – | 9,37 | 49,37 | 1,41 | 124,09 | – | 28,95 | 47,68 | 117,55 |

„–” metal(oid) nije detektovan u uzorku.

6.2.3. Razlika koncentracija metala i metaloida u opranim i neopranim folijarnim delovima

Jedan od načina utvrđivanja količine aerodepozicije jeste pranjem nadzemnih delova biljaka, najčešće lišća. Koncentracije metala i metaloida u opranom lišću bitne su za proračun bioloških faktora. [Ugolini sa saradnicima \(2013\)](#) podsećaju da drveće ima značajnu ulogu u urbanim sredinama jer upravo poseduje mogućnost zadržavanja zagađenja poreklom iz vazduha na površini lišća i grana. Međutim, predmet diskusije u naučnoj zajednici je način i dužina pranja lišća, jer primenjena metoda pranja direktno utiče na koncentraciju metala. Kako su [Tomašević i saradnici \(2011\)](#) ukazali, za pranje je moguće koristiti destilovanu, bidestilovanu, dejonizovanu vodu, ili vodu sa česme. Dužina pranja (od nekoliko sekundi spiranjem do 30–ak min intenzivnim mešanjem, ili sonikacijom), takođe može dovesti do različitih rezultata i interpretacije istih. Ako je vreme pranja suviše kratko, deponovane čestice neće biti uklonjene u potpunosti, dok sa druge strane, ako je vreme pranja suviše dugo, neki od prisutnih metala i metaloida u aerosedimentima mogu se rastvoriti i ući kroz stome u lišće. Prema podacima, rastvorljivost metala, koji su se nalazili na površini lišća sadržani u finoj frakciji aerosedimentata (Cd, Cu, Pb, Zn), značajno se povećala u blago kiseloj sredini u poređenju sa rastvorljivošću u destilovanoj vodi ([Tomašević i sar., 2011](#)). Imajući u vidu da je pH vrednost ukupnih taložnih materija na mernim mestima najbližim topionici bakra – *Bolnica* i *Šumska sekcija*, iznosila 5,4 i 5,8 u godini uzorkovanja (tabela 23.), postoji mogućnost da tokom kišnih perioda dođe do rastvaranja metala i metaloida iz aerodepozicije na lišću i usvajanja određene količine metala putem stoma.

6.2.3.1. Razlika koncentracija metala i metaloida u opranom i neopranom lišću hrasta

Efekat pranja lišća hrasta bio je očigledniji na mestima uzorkovanja na kojima je bilo izraženo zagađenje poreklom sa flotacijskih jalovišta (mesta R1 i R2), iz kamenoloma (I3) ili iz topionice bakra (UI) usled taloženja suspendovanih čestica iz vazduha. Na ovim, ali i na ostalim mestima uzorkovanja, uočljivo je da je koncentracija metala i metaloida u neopranom lišću bila > 50%, naročito u slučaju koncentracije Cu

(> 60%). Na slici 50. prikazan je udeo koncentracija analiziranih metala i metaloida u uzorcima opranog i neopranog lišća hrasta na svim mestima uzorkovanja.

Statistički značajna razlika u koncentracijama⁴³ ostvarena je za većinu metala i metaloida (tabela 41.) nakon pranja lišća hrasta destilovanom vodom u trajanju od 1 minuta, izuzev za Mn (čija je razlika u koncentracijama bila negativna na nekoliko mesta uzorkovanja usled mogućeg rastvaranja na površini lišća), Ni (iz razloga niskih koncentracija u uzorcima) i Zn (mala razlika u koncentracijama u uzorcima). Rezultati ukazuju da je pranjem moguće ukloniti značajnu količinu većine analiziranih metala i metaloida sadržanim u aerosedimentima na površini lišća hrasta.

Tabela 41. Razlika u koncentracijama metala i metaloida u uzorcima opranog i neopranog lišća hrasta na svim mestima uzorkovanja

| Značajnost | As | Cr | Cu | Fe | Mn | Mo | Ni | Pb | Zn |
|------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $p < 0,05$ | ,009 | ,028 | ,003 | ,002 | ,158 | ,005 | ,289 | ,005 | ,084 |

naglašene su statistički značajne razlike u koncentracijama.

Statistički značajne jake pozitivne korelacije ($\rho > 0,800$) ostvarene su između koncentracija As, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni i Zn u opranom i neopranom lišću hrasta, izuzev za Cr u čijem slučaju korelacija nije bila statistički značajna (tabela 42.).

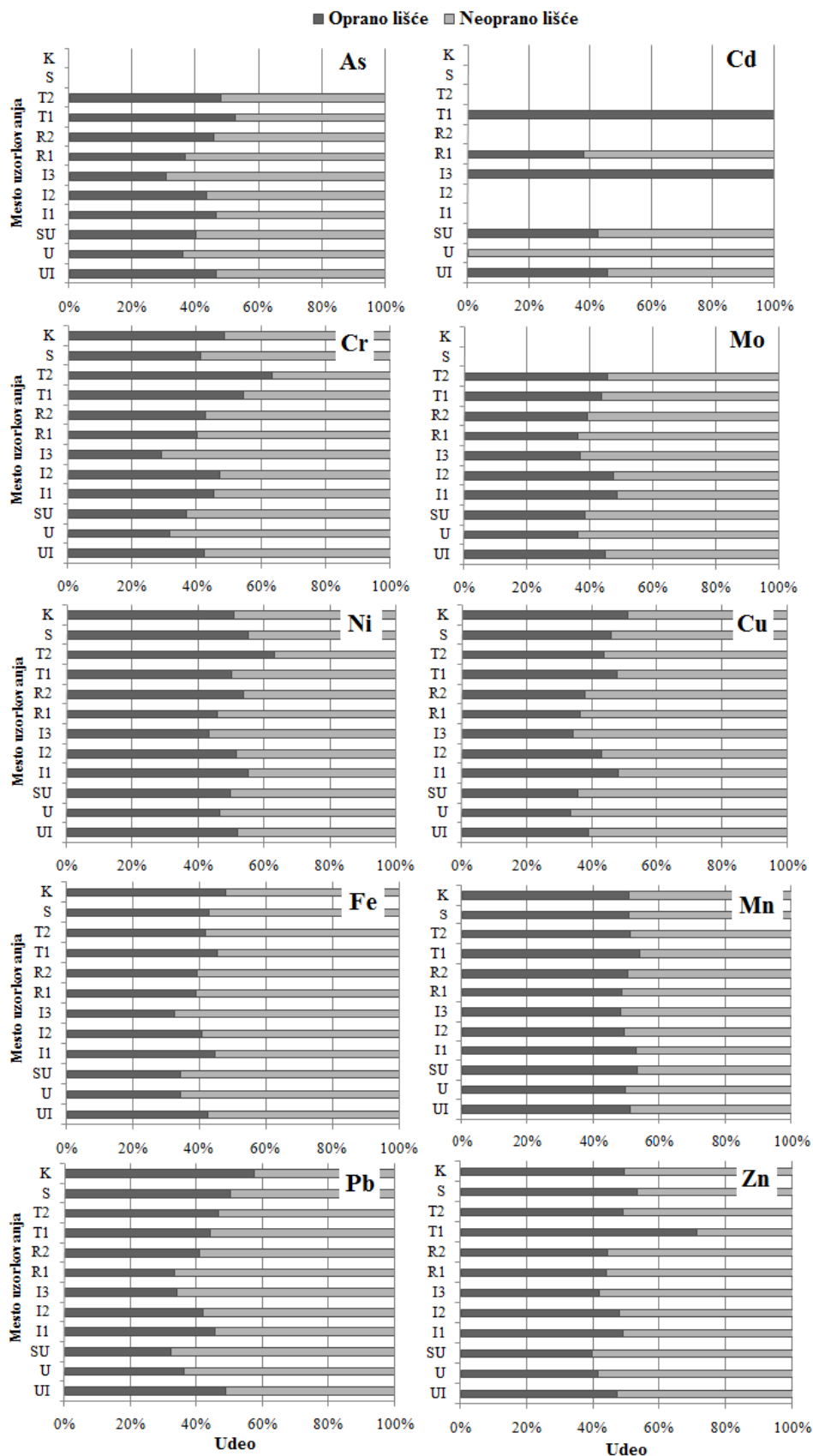
Tabela 42. Spirmanov koeficijent korelacije (ρ) između koncentracija u opranom i neopranom lišću hrasta na svim mestima uzorkovanja

| Parametar | As | Cr | Cu | Fe | Mn | Mo | Ni | Pb | Zn |
|-----------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| ρ | ,954** | ,203 | ,972** | ,930** | ,993** | ,976** | ,986** | ,965** | ,832** |
| p | ,000 | 0,527 | ,000 | ,000 | ,000 | ,000 | ,000 | ,000 | ,001 |

** $p < 0,01$.

Ugolini i saradnici (2013) su statistički potvrdili razliku između koncentracija Cr, Cu, Fe, Mn i Zn u opranom i neopranom lišću *Q. ilex* sa područja pod uticajem emisije iz saobraćaja, dok za Cd i Pb to nije bio slučaj. Godzik i saradnici (1979) su zabeležili značajno smanjenje koncentracija Fe, Pb i Zn nakon pranja lišća *Q. robur*, ali su i detektovane koncentracije u blizini Zn–Pb topionice i kontrolnog područja bile višestruko veće u poređenju sa mestima uzorkovanja UI i K.

⁴³ na osnovu rezultata Wilcoxon Signed–Ranks Test–a



Slika 50. Uporedni prikaz koncentracija metala i metaloida u opranom i neoprano lišću hrasta (do 100%) na svim mestima uzorkovanja

6.2.3.2. Razlika koncentracija metala i metaloida u opranom i neopranom lišću lešnika

Na slici 51. prikazan je udeo koncentracija analiziranih metala i metaloida u uzorcima opranog i neopranog lišća lešnika na području ispitivanja. Efekat pranja razlikovao se za kontrolno mesto uzorkovanja u poređenju sa ostalim mestima, kao i za metale i metaloide koji su bili detektovani u većim i manjim koncentracijama. Statistički značajna razlika u koncentracijama ostvarena je za većinu metala i metaloida (tabela 43.) nakon pranja lišća lešnika, osim za Mn i Ni. Rezultati testa ukazivali su da je pranjem lišća destilovnom vodom moguće ukloniti značajnu količinu većine analiziranih metala i metaloida koji su se nalazili na lišću lešnika u vidu aerosedimenata.

Tabela 43. Razlika u koncentracijama metala i metaloida u uzorcima opranog i neopranog lišća lešnika na svim mestima uzorkovanja

| Značajnost | As | Cr | Cu | Fe | Mn | Mo | Ni | Pb | Zn |
|------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $p < 0,05$ | ,017 | ,010 | ,002 | ,002 | ,433 | ,004 | ,480 | ,005 | ,012 |

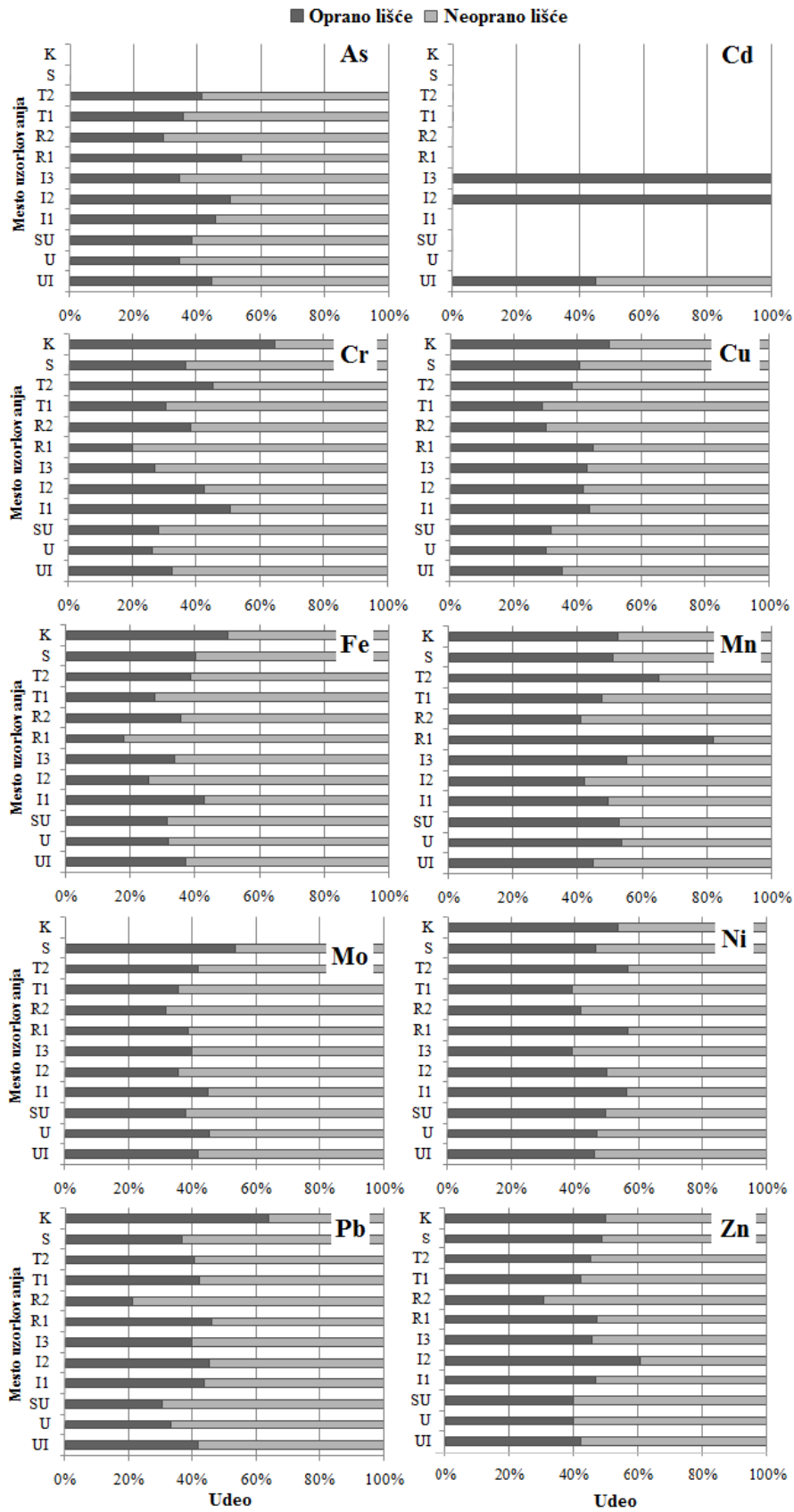
naglašene su statistički značajne razlike u koncentracijama.

Statistički značajne pozitivne korelacije između koncentracija u opranom i neopranom lišću lešnika ostvarene su za: Fe i Mn (srednje jačine), As, Cu, Mo, Pb i Zn (jaka korelacija), dok za Cr i Ni nisu potvrđene statistički značajne korelacije (tabela 44.).

Tabela 44. Spirmanov koeficijent korelacije (ρ) između koncentracija metala i metaloida u opranom i neopranom lišću lešnika na svim mestima uzorkovanja

| Parametar | As | Cr | Cu | Fe | Mn | Mo | Ni | Pb | Zn |
|-----------|--------|-------|--------|-------|--------|--------|------|--------|--------|
| ρ | ,818** | -,112 | ,944** | ,664* | ,734** | ,900** | ,538 | ,944** | ,888** |
| p | ,004 | ,729 | ,000 | ,018 | ,007 | ,000 | ,071 | ,009 | ,001 |

* $p < 0,05$;
** $p < 0,01$.



Slika 51. Uporedni prikaz koncentracija metala i metaloida u opranom i neoprano lišću lešnika (do 100%) na svim mestima uzorkovanja

6.2.3.3. Razlika koncentracija metala i metaloida u opranim i neopranim iglicama smreke

Na mestu uzorkovanja U, udeo koncentracija u neopranim iglicama bio je najmanji za većinu analiziranih elemenata, za razliku od mesta R2 gde je efekat zagađenja bio najveći (slika 52.). Sam efekat pranja iglica smreke razlikovao se u odnosu na listopadne biljne vrste budući da statistički značajna razlika u koncentracijama (tabela 45.) nije ostvarena za većinu analiziranih metala i metaloida, izuzev za Cr i Ni. Razlog ovakvih rezultata može biti postojanje negativne razlike u koncentracijama As, Cu, Fe, Mn i Zn u uzorcima opranih i neopranih iglica na dva (ili tri u slučaju Mn) mesta uzorkovanja. Takođe, rezultate najverovatnije remeti postojanje sloja voska na četinama koji ili zadržava aerosedimente koji se ne mogu oprati destilovanom vodom ili ne dozvoljava zadržavanje čestica iz vazduha pri čemu je ostavljena razlika u koncentracijama metala i metaloida nije statistički značajna. Na nivou individualnih mesta uzorkovanja, sa slike 52. može se uočiti da postoji razlika u koncentracijama analiziranih metala i metaloida u uzorcima opranih i neopranih iglica.

Tabela 45. Razlika u koncentracijama metala i metaloida u uzorcima opranih i neopranih iglica smreke na svim mestima uzorkovanja

| Značajnost | As | Cr | Cu | Fe | Mn | Mo | Ni | Pb | Zn |
|------------|------|-------------|------|------|------|------|-------------|------|------|
| $p < 0,05$ | ,386 | ,008 | ,480 | ,158 | ,875 | ,066 | ,045 | ,239 | ,099 |

naglašene su statistički značajne razlike u koncentracijama.

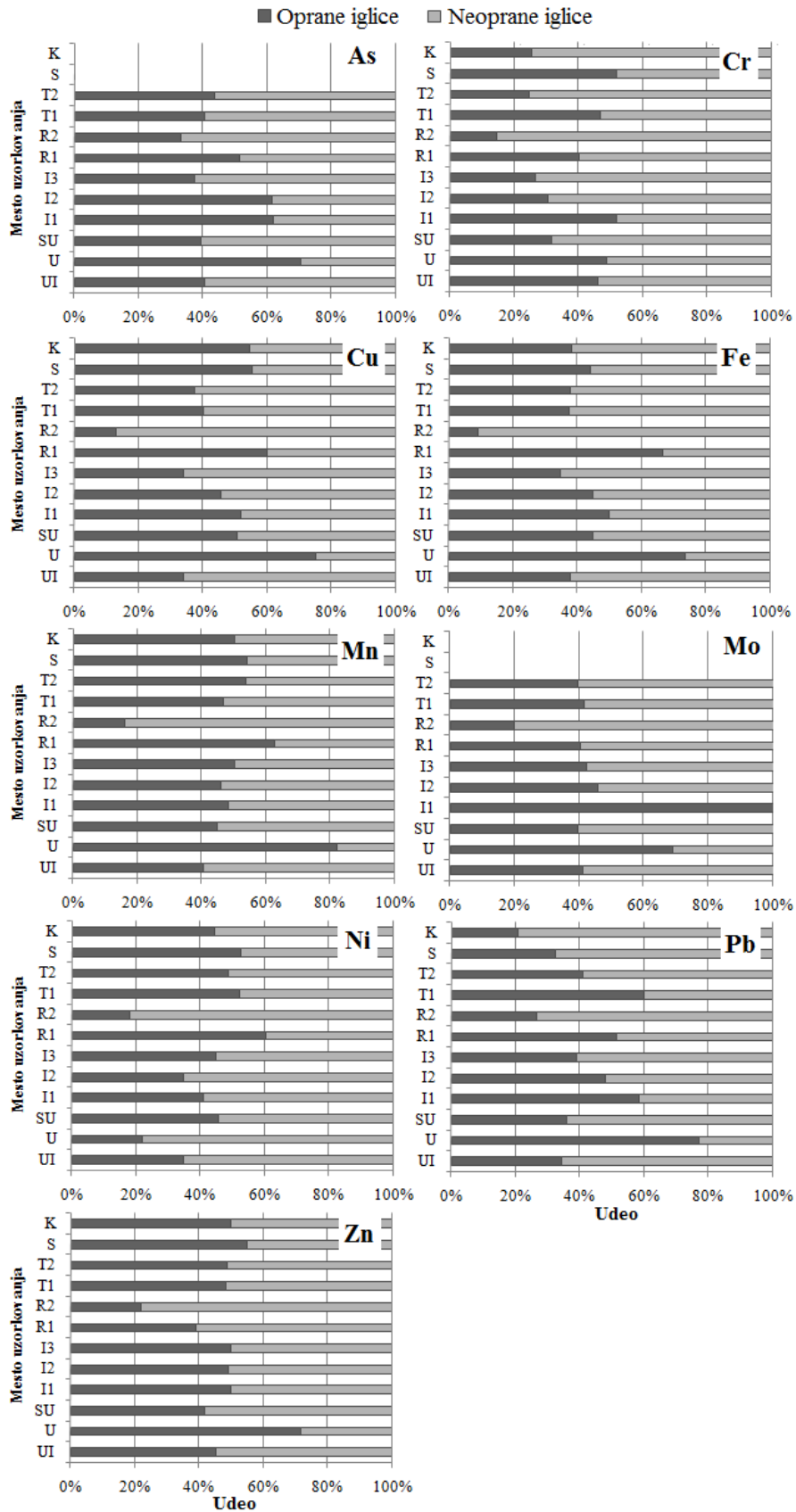
Statistički značajne pozitivne korelacije su ostvarene između koncentracija Cu (jaka korelacija), Fe, Mn i Pb (srednje jačine), Ni (slabe jačine) u opranim i neopranim iglicama smreke, dok u slučaju As, Cr, Mo i Zn nije potvrđena korelacija (tabela 46.)

Tabela 46. Spirmanov koeficijent korelacije (ρ) između koncentracija metala i metaloida u opranim i neopranim iglicama smreke na svim mestima uzorkovanja

| Parametar | As | Cr | Cu | Fe | Mn | Mo | Ni | Pb | Zn |
|-----------|------|------|--------|--------|--------|------|-------|-------|------|
| ρ | ,500 | ,207 | ,825** | ,699** | ,748** | ,600 | ,594* | ,692* | ,559 |
| p | ,141 | ,519 | ,001 | ,011 | ,005 | ,088 | ,042 | ,013 | ,059 |

* $p < 0,05$;

** $p < 0,01$.



Slika 52. Uporedni prikaz koncentracija metala i metaloida u opranim i neopranim iglicama smreke (do 100%) na svim mestima uzorkovanja

6.2.4. Korelacije između koncentracija metala i metaloida u biljnom materijalu

6.2.4.1. Korelacije između koncentracija metala i metaloida u biljnom materijalu hrasta

Kako se uzorkovani materijal hrasta sastojao od opranih (koren i oprano lišće) i neopranih (grana i neoprano lišće) uzoraka, tako je i zavisnost između analiziranih metala i metaloida ispitivana u okviru datih grupa (tabele 47. i 48.) za celokupno ispitivano područje. Kako ne bi došlo do pogrešnih zaključaka, usled malog broja koncentracija Cd, Co i Mo u biljnom materijalu, navedeni metali su izuzeti iz analize. Uočene korelacije između elementa u okviru opranih delova (tabela 47.) bile su iz kategorije pozitivnih srednje jakih do jakih korelacija, izuzev korelacije između As u korenu i Mn u lišću hrasta koja je ukazivala na značajan antagonizam. Jake korelacije, veće statističke značajnosti ($p < 0,01$), ostvarene između As, Cu, Fe, Pb i Zn u opranom lišću, ukazivale su na isto poreklo elemenata, dok korelacije u uzorcima korena između Cu, Fe i Mn najverovatnije su posledica sličnih mehanizama usvajanja korenom. Pozitivna korelacija postojala je između Cu u uzorcima korena i opranog lišća, kao i Mn, usled aktivnog transporta između podzemnih i nadzemnih delova hrasta. Iz tabele 48. može se uočiti nešto veći broj pozitivnih korelacija između metala i metaloida u neopranim delovima, srednje i jake povezanosti. Arsen i bakar u uzorcima neoprano lišća hrasta bili su u korelaciji sa svim ostalim analiziranim elementima iz uzoraka grane i lišća, izuzev sa Mn. Zabeležene korelacije u neopranim delovima hrasta ukazivale su na prisustvo metala i metaloida u aerodepoziciji.

Prema [Monaci i Bargagli \(1997\)](#) nedostatak korelacija Ni, Cd, i Zn sa Al i Fe, u neoprano lišću *Q. ilex*, ukazivalo je na nepostojanje dugog izvora zagađenja osim saobraćaja. Vezu između koncentracija metala u uzorcima PM₁₀ i neoprano lišća *Q. ilex*, [Monaci i saradnici \(2000\)](#) navode kao mogućnost upotrebe lišća hrasta za detekciju čvrstih čestica poreklom iz saobraćaja, dok [Bargagli i saradnici \(2003\)](#) potvrđuju upotrebu lišća *Q. pubescens* u svrhe biomonitoringa metala. Korelacije između EF za Cd–Ni, Cr–Pb, Ni–Pb bile su potvrda njihove povezanosti i na nivou sadržaja u lišću *Q. ilex* na mestima uzorkovanja pod uticajem emisije iz saobraćaja ([Arena i sar., 2014](#)). Naime, date korelacije nisu uočene na ispitivanom području Bora i okoline najverovatnije usled dominantnog industrijskog porekla zagađenja.

Tabela 47. Spirmanova korelaciona matrica između koncentracija metala i metaloida u korenu i opranom lišću hrasta

| | As_K | As_OL | Cr_K | Cr_OL | Cu_K | Cu_OL | Fe_K | Fe_OL | Mn_K | Mn_OL | Ni_K | Ni_OL | Pb_K | Pb_OL | Zn_K | Zn_OL |
|-------|------|-------|-------|-------|------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|-------|---------------|-------|---------------|-------|---------------|
| As_K | 1 | ,400 | ,400 | -,800 | ,200 | -,200 | -,200 | -,200 | -,400 | -1,00** | -,200 | ,400 | ,000 | ,400 | ,400 | -,200 |
| As_OL | | 1 | -,442 | -,309 | ,491 | ,927** | -,139 | ,830** | ,442 | ,345 | ,345 | ,830** | -,600 | ,758* | ,164 | ,697* |
| Cr_K | | | 1 | -,105 | ,105 | -,245 | ,839** | -,280 | ,196 | -,070 | ,091 | -,559 | -,314 | -,070 | -,182 | -,028 |
| Cr_OL | | | | 1 | ,329 | ,224 | -,035 | ,245 | ,287 | ,168 | -,189 | -,119 | ,543 | ,203 | -,133 | ,063 |
| Cu_K | | | | | 1 | ,741** | ,322 | ,524 | ,741** | ,196 | ,294 | ,427 | ,486 | ,664* | ,503 | ,671* |
| Cu_OL | | | | | | 1 | -,056 | ,804** | ,615* | ,266 | ,035 | ,587* | ,029 | ,853** | ,280 | ,839** |
| Fe_K | | | | | | | 1 | -,091 | ,406 | ,343 | ,280 | -,245 | -,543 | -,028 | ,084 | ,105 |
| Fe_OL | | | | | | | | 1 | ,587* | ,273 | ,252 | ,643* | -,257 | ,524 | -,119 | ,483 |
| Mn_K | | | | | | | | | 1 | ,601* | ,441 | ,531 | ,257 | ,483 | ,189 | ,483 |
| Mn_OL | | | | | | | | | | 1 | ,266 | ,497 | -,029 | ,035 | ,224 | ,182 |
| Ni_K | | | | | | | | | | | 1 | ,524 | -,257 | -,119 | ,056 | ,021 |
| Ni_OL | | | | | | | | | | | | 1 | -,029 | ,315 | ,336 | ,399 |
| Pb_K | | | | | | | | | | | | | 1 | ,143 | ,714 | ,029 |
| Pb_OL | | | | | | | | | | | | | | 1 | ,140 | ,937** |
| Zn_K | | | | | | | | | | | | | | | 1 | ,259 |
| Zn_OL | | | | | | | | | | | | | | | | 1 |

K – koren; OL – oprano lišće;

označene su značajne korelacije;

* $p < 0,05$;** $p < 0,01$.

Tabela 48. Spirmanova korelaciona matrica između koncentracija metala i metaloida u uzorcima grane i neoprano lišća hrasta

| | As_G | As_NL | Cr_G | Cr_NL | Cu_G | Cu_NL | Fe_G | Fe_NL | Mn_G | Mn_NL | Ni_G | Ni_NL | Pb_G | Pb_NL | Zn_G | Zn_NL |
|-------|------|-------|------|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|-------|---------------|--------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| As_G | 1 | ,771 | ,486 | -,371 | ,771 | ,429 | ,771 | ,143 | -,143 | -,257 | ,486 | ,600 | ,943** | ,600 | ,029 | -,200 |
| As_NL | | 1 | ,050 | ,430 | ,830** | ,903** | ,806** | ,721* | ,164 | ,212 | ,430 | ,758* | ,588 | ,879** | ,309 | ,818** |
| Cr_G | | | 1 | -,127 | ,418 | ,321 | ,503 | ,103 | ,188 | -,091 | ,515 | ,127 | ,467 | ,418 | ,745* | ,188 |
| Cr_NL | | | | 1 | ,552 | ,643* | ,629* | ,860** | ,070 | ,119 | -,182 | ,455 | ,067 | ,580* | ,175 | ,531 |
| Cu_G | | | | | 1 | ,937** | ,951** | ,797** | ,301 | ,168 | ,371 | ,594* | ,867** | ,944** | ,776** | ,825** |
| Cu_NL | | | | | | 1 | ,888** | ,846** | ,238 | ,196 | ,301 | ,573 | ,624 | ,951** | ,650* | ,881** |
| Fe_G | | | | | | | 1 | ,832** | ,301 | ,133 | ,378 | ,650* | ,806** | ,909** | ,699* | ,706* |
| Fe_NL | | | | | | | | 1 | ,210 | ,189 | ,210 | ,559 | ,491 | ,860** | ,490 | ,727** |
| Mn_G | | | | | | | | | 1 | ,916** | ,657* | ,552 | ,673* | ,231 | ,238 | ,063 |
| Mn_NL | | | | | | | | | | 1 | ,552 | ,538 | ,527 | ,161 | ,056 | ,070 |
| Ni_G | | | | | | | | | | | 1 | ,594* | ,661* | ,448 | ,476 | ,266 |
| Ni_NL | | | | | | | | | | | | 1 | ,758* | ,601* | ,238 | ,448 |
| Pb_G | | | | | | | | | | | | | 1 | ,733* | ,612 | ,442 |
| Pb_NL | | | | | | | | | | | | | | 1 | ,776** | ,860** |
| Zn_G | | | | | | | | | | | | | | | 1 | ,657* |
| Zn_NL | | | | | | | | | | | | | | | | 1 |

G – grana; NL – neoprano lišće;

označene su značajne korelacije;

* $p < 0,05$;** $p < 0,01$.

6.2.4.2. Korelacije između koncentracija metala i metaloida u biljnom materijalu lešnika

Kako se uzorkovani biljni materijal lešnika takođe sastojao od opranih (koren i oprano lišće) i neopranih (grana, neoprano lišće, proste cvasti) delova, tako su i korelacije ispitivane između metala i metaloida datim u okviru navedenih grupa, što je prikazano tabelama 49. i 50. Koncentracije As, Cd, Co i Mo bile su izuzete iz korelacione analize usled malog broja uzoraka u kojima su detektovani navedeni elementi. Slično rezultatima korelacione matrice za hrast, vrednosti Spirmanovog koeficijenta korelacije ukazivale su na jaku pozitivnu povezanost u uzorcima korena lešnika između Cr, Cu, Fe, Ni i Zn, najverovatnije kao posledicu sličnog mehanizma usvajanja korenovim sistemom, kao i između Cu, Fe, Pb i Zn u uzorcima opranog lišća lešnika (tabela 49.). Korelacije između neopranih delova lešnika (tabela 50.), ukazale su na postojanje značajnog broja pozitivnih jakih i srednje jakih korelacija u uzorcima neoprano lišća (između elemenata As, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) i grane (Fe, Cr, Cu, Zn), dok u uzorcima prostih cvasti, koje nisu uzorkovane na svim mestima, postojao je manji broj statistički značajnih korelacija (Fe, Ni, Pb). Jedina negativna korelacija ostvarena je između Mn i Cr u uzorku neoprano lišća lešnika, ukazujući na potencijalni antagonizam. Korelacije između metala i metaloida u neoprano delovima lešnika, ukazivali su na njihovo očigledno prisutvo u aerosedimentima na ispitivanom području Bora i okoline.

Tabela 49. Spirmanova korelaciona matrica između koncentracija metala u korenu i opranom lišću lešnika

| | Cr_K | Cr_OL | Cu_K | Cu_OL | Mn_K | Mn_OL | Fe_K | Fe_OL | Ni_K | Ni_OL | Pb_OL | Zn_K | Zn_OL |
|-------|------|-------|------|-------|-------|--------------|---------------|---------------|---------------|--------------|---------------|---------------|---------------|
| Cr_K | 1 | ,027 | ,409 | -,136 | ,591 | -,109 | ,800** | ,036 | ,867** | ,482 | -,255 | ,700* | -,091 |
| Cr_OL | | 1 | ,014 | -,196 | ,154 | ,182 | -,105 | ,182 | -,117 | ,203 | -,147 | -,091 | -,042 |
| Cu_K | | | 1 | ,490 | ,301 | ,119 | ,224 | ,469 | ,383 | ,399 | ,371 | ,832** | ,350 |
| Cu_OL | | | | 1 | -,406 | -,385 | -,503 | ,797** | -,133 | -,392 | ,916** | ,210 | ,769** |
| Mn_K | | | | | 1 | ,671* | ,692* | -,217 | ,550 | ,608* | -,413 | ,406 | -,259 |
| Mn_OL | | | | | | 1 | ,210 | -,420 | -,183 | ,531 | -,392 | -,056 | -,357 |
| Fe_K | | | | | | | 1 | -,455 | ,900** | ,566 | -,503 | ,559 | -,413 |
| Fe_OL | | | | | | | | 1 | ,150 | -,378 | ,741** | ,252 | ,713** |
| Ni_K | | | | | | | | | 1 | ,367 | -,283 | ,650 | -,333 |
| Ni_OL | | | | | | | | | | 1 | -,559 | ,455 | -,601* |
| Pb_OL | | | | | | | | | | | 1 | ,070 | ,867** |
| Zn_K | | | | | | | | | | | | 1 | ,119 |
| Zn_OL | | | | | | | | | | | | | 1 |

K – koren; OL – oprano lišće;
 označene su značajne korelacije;

* $p < 0,05$;

** $p < 0,01$.

Tabela 50. Spirmanova korelaciona matrica između koncentracija metala i metaloida u uzorcima grane, neoprano lišća i prostih cvasti lešnika

| | As_NL | As_C | Cr_G | Cr_NL | Cr_C | Cu_G | Cu_NL | Cu_C | Mn_G | Mn_NL | Mn_C | Fe_G | Fe_NL | Fe_C | Ni_G | Ni_NL | Ni_C | Pb_G | Pb_NL | Pb_C | Zn_G | Zn_NL | Zn_C |
|-------|-------|-------|-------|---------------|-------|-------|---------------|---------------|-------|---------------|-------|---------------|----------------|-------|--------------|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-------|
| As_NL | 1 | -,619 | ,264 | ,791** | -,536 | ,391 | ,855** | ,643 | -,136 | -,255 | -,333 | ,445 | ,764** | ,476 | -,318 | ,327 | ,905** | ,567 | ,891** | ,905** | ,336 | ,873** | ,690 |
| As_C | | 1 | -,262 | -,476 | ,486 | -,286 | -,619 | -,143 | -,048 | ,262 | -,143 | -,214 | -,214 | ,536 | ,548 | ,048 | -,214 | -,643 | -,548 | -,214 | -,333 | -,524 | -,464 |
| Cr_G | | | 1 | ,336 | -,571 | ,636* | ,308 | ,405 | -,364 | -,238 | ,167 | ,755** | ,259 | -,190 | ,000 | ,056 | ,119 | ,515 | ,343 | ,119 | ,517 | ,343 | ,381 |
| Cr_NL | | | | 1 | -,357 | ,294 | ,657* | ,048 | -,559 | -,664* | -,286 | ,503 | ,790** | ,429 | -,315 | -,063 | ,524 | ,467 | ,727** | ,524 | ,070 | ,650* | ,000 |
| Cr_C | | | | | 1 | -,393 | ,000 | ,000 | ,036 | -,107 | -,607 | -,536 | ,321 | ,000 | ,429 | -,071 | -,357 | -,429 | -,321 | -,357 | -,571 | -,321 | -,536 |
| Cu_G | | | | | | 1 | ,224 | ,476 | -,252 | -,154 | ,048 | ,888** | ,231 | -,143 | ,000 | ,000 | ,190 | ,794** | ,294 | ,190 | ,902** | ,350 | ,286 |
| Cu_NL | | | | | | | 1 | ,929** | ,014 | -,238 | -,405 | ,322 | ,860** | ,095 | -,028 | -,098 | ,595 | ,794** | ,972** | ,595 | ,035 | ,951** | ,619 |
| Cu_C | | | | | | | | 1 | -,095 | -,238 | -,548 | ,405 | ,762* | ,262 | ,762* | ,524 | ,667 | ,929** | ,929** | ,667 | ,500 | ,929** | ,476 |
| Mn_G | | | | | | | | | 1 | ,909** | ,381 | -,378 | -,294 | -,524 | -,049 | -,140 | -,333 | -,527 | -,098 | -,333 | -,161 | -,077 | ,190 |
| Mn_NL | | | | | | | | | | 1 | ,619 | -,294 | -,531 | -,429 | -,189 | -,077 | -,381 | -,564 | -,287 | -,381 | -,070 | -,287 | ,286 |
| Mn_C | | | | | | | | | | | 1 | -,048 | -,905** | -,619 | -,643 | -,595 | -,571 | -,250 | -,333 | -,571 | -,143 | -,333 | ,214 |
| Fe_G | | | | | | | | | | | | 1 | ,420 | -,024 | -,147 | -,098 | ,262 | ,758* | ,392 | ,262 | ,818** | ,378 | ,238 |
| Fe_NL | | | | | | | | | | | | | 1 | ,643 | -,035 | -,126 | ,690 | ,661* | ,874** | ,690 | ,049 | ,790** | ,024 |
| Fe_C | | | | | | | | | | | | | | 1 | ,310 | ,690 | ,714* | -,179 | ,238 | ,714* | -,095 | ,238 | ,024 |
| Ni_G | | | | | | | | | | | | | | | 1 | ,385 | ,286 | ,309 | -,126 | ,286 | ,119 | ,084 | ,238 |
| Ni_NL | | | | | | | | | | | | | | | | 1 | ,857** | -,055 | -,119 | ,857** | ,098 | ,007 | ,476 |
| Ni_C | | | | | | | | | | | | | | | | | 1 | ,464 | ,762* | 1,00** | ,333 | ,762* | ,381 |
| Pb_G | | | | | | | | | | | | | | | | | | 1 | ,806** | ,464 | ,600 | ,903** | ,393 |
| Pb_NL | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 1 | ,762* | ,070 | ,958** | ,643 |
| Pb_C | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 1 | ,333 | ,762* | ,381 |
| Zn_G | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 1 | ,175 | ,167 |
| Zn_NL | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 1 | ,643 |
| Zn_C | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 1 |

G – grana; NL – neoprano lišće, C – proste cvasti;
označene su značajne korelacije;

* $p < 0,05$;

** $p < 0,01$.

6.2.4.3. Korelacije između koncentracija metala i metaloida u biljnom materijalu smreke

Korelaciona analiza je sprovedena i između metala i metaloida u okviru uzoraka opranih (koren, oprane iglice) i neopranih (grana, neoprane iglice) delova smreke, što je prikazano tabelama 51. i 52. Iz korelacione analize izuzeti su samo Cd i Co.

Prema podacima iz tabele 51. može se uočiti nešto manji broj korelacija veće statističke značajnosti ($p < 0,01$) između analiziranih metala i metaloida u opranim delovima smreke. Razlog tome može biti slabiji efekat pranja iglica smreke, kako je navedeno u poglavlju 6.2.3.3.

Veliki broj statistički značajnih korelacija potvrdio je, slično prethodnim podacima, prisustvo analiziranih metala i metaloida u neopranim uzorcima smreke (tabela 52.) poreklom iz aerosedimanata. Sadržaj Cu u uzorcima grane i neopranih iglica smreke pokazao je jaku i srednje jaku pozitivnu korelaciju sa sadržajem ostalih analiziranih elemenata u delovima smreke, izuzev sa Mn.

Tabela 51. Spirmanova korelaciona matrica između koncentracija metala i metaloida u korenu i opranim iglicama smreke

| | As_K | As_OI | Cr_K | Cr_OI | Cu_K | Cu_OI | Fe_K | Fe_OI | Mn_K | Mn_OI | Mo_K | Mo_OI | Ni_K | Ni_OI | Pb_K | Pb_OI | Zn_K | Zn_OI |
|-------|------|---------------|------|-------|-------|-------|---------------|---------------|----------------|---------------|-------|---------------|---------------|--------------|-------|---------------|---------------|---------------|
| As_K | 1 | ,905** | ,238 | ,000 | ,143 | ,214 | ,738* | ,333 | -,310 | -,357 | -,500 | ,786* | ,071 | -,476 | ,600 | ,643 | -,167 | ,405 |
| As_OI | | 1 | ,042 | ,188 | -,006 | ,394 | ,467 | ,442 | -,273 | -,345 | ,143 | ,758* | -,030 | -,321 | ,100 | ,636* | -,297 | ,406 |
| Cr_K | | | 1 | ,018 | ,355 | -,345 | ,718* | -,027 | -,373 | -,445 | -,371 | -,055 | ,455 | -,355 | -,257 | -,273 | ,000 | -,055 |
| Cr_OI | | | | 1 | -,112 | ,524 | ,049 | ,678* | -,713** | -,699* | ,257 | ,564 | -,245 | -,126 | -,029 | ,455 | -,566 | -,182 |
| Cu_K | | | | | 1 | ,343 | ,734** | ,294 | ,154 | ,000 | ,543 | ,188 | ,764** | -,301 | ,714 | ,420 | ,231 | ,734** |
| Cu_OI | | | | | | 1 | ,315 | ,867** | -,175 | -,091 | ,486 | ,636* | -,191 | ,077 | ,657 | ,811** | -,357 | ,490 |
| Fe_K | | | | | | | 1 | ,462 | -,266 | -,392 | -,200 | ,552 | ,445 | -,469 | ,200 | ,364 | -,182 | ,441 |
| Fe_OI | | | | | | | | 1 | -,503 | -,364 | ,371 | ,794** | -,300 | -,161 | ,029 | ,804** | -,594* | ,294 |
| Mn_K | | | | | | | | | 1 | ,860** | ,600 | -,612 | ,282 | ,510 | ,200 | -,091 | ,629* | ,448 |
| Mn_OI | | | | | | | | | | 1 | ,486 | -,636* | -,027 | ,608* | ,029 | -,119 | ,462 | ,294 |
| Mo_K | | | | | | | | | | | 1 | ,314 | ,257 | -,086 | 1,000 | ,600 | -,200 | ,600 |
| Mo_OI | | | | | | | | | | | | 1 | -,176 | -,624 | ,300 | ,709* | -,685* | ,176 |
| Ni_K | | | | | | | | | | | | | 1 | -,182 | ,714 | ,045 | ,682* | ,645* |
| Ni_OI | | | | | | | | | | | | | | 1 | -,200 | -,084 | ,210 | -,084 |
| Pb_K | | | | | | | | | | | | | | | 1 | ,314 | ,314 | ,543 |
| Pb_OI | | | | | | | | | | | | | | | | 1 | -,210 | ,678* |
| Zn_K | | | | | | | | | | | | | | | | | 1 | ,406 |
| Zn_OI | | | | | | | | | | | | | | | | | | 1 |

K – koren; OI – oprane iglice;

označene su značajne korelacije;

* $p < 0,05$;** $p < 0,01$.

Tabela 52. Spirmanova korelaciona matrica između koncentracija metala i metaloida u uzorcima grane i neopranih iglica smreke

| | As_G | As_NI | Cr_G | Cr_NI | Cu_G | Cu_NI | Fe_G | Fe_NI | Mn_G | Mn_NI | Mo_G | Mo_NI | Ni_G | Ni_NI | Pb_G | Pb_NI | Zn_G | Zn_NI |
|-------|------|-------|-------|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| As_G | 1 | -,100 | -,300 | ,100 | -,300 | ,500 | -,100 | -,300 | ,500 | ,800 | -,400 | -,100 | ,100 | ,900* | ,300 | ,300 | ,300 | ,500 |
| As_NI | | 1 | ,573 | ,600 | ,591 | ,682* | ,700* | ,727* | -,245 | -,118 | ,750 | ,917** | ,600 | -,136 | ,573 | ,745** | ,645* | ,555 |
| Cr_G | | | 1 | ,497 | ,846** | ,755** | ,762** | ,783** | -,573 | -,315 | ,643 | ,867** | ,769** | -,091 | ,587* | ,706* | ,434 | ,566 |
| Cr_NI | | | | 1 | ,357 | ,524 | ,406 | ,671* | -,063 | ,035 | ,143 | ,617 | ,531 | ,049 | ,203 | ,531 | ,007 | ,196 |
| Cu_G | | | | | 1 | ,909** | ,937** | ,832** | -,559 | -,266 | ,857* | ,733* | ,664* | -,042 | ,881** | ,874** | ,664* | ,692* |
| Cu_NI | | | | | | 1 | ,853** | ,937** | -,392 | -,035 | ,714 | ,817** | ,692* | ,154 | ,888** | ,965** | ,657* | ,839** |
| Fe_G | | | | | | | 1 | ,776** | -,664* | -,399 | ,857* | ,783* | ,580* | -,091 | ,825** | ,832** | ,720** | ,594* |
| Fe_NI | | | | | | | | 1 | -,378 | -,112 | ,643 | ,933** | ,699* | -,007 | ,741** | ,895** | ,483 | ,706* |
| Mn_G | | | | | | | | | 1 | ,797** | -,607 | -,417 | -,175 | ,343 | -,378 | -,280 | -,294 | -,168 |
| Mn_NI | | | | | | | | | | 1 | -,321 | -,250 | ,056 | ,783** | ,007 | ,063 | -,077 | ,294 |
| Mo_G | | | | | | | | | | | 1 | ,714 | ,571 | -,071 | ,929** | ,750 | ,786* | ,714 |
| Mo_NI | | | | | | | | | | | | 1 | ,767* | -,083 | ,500 | ,817** | ,600 | ,667* |
| Ni_G | | | | | | | | | | | | | 1 | ,245 | ,510 | ,741** | ,517 | ,608* |
| Ni_NI | | | | | | | | | | | | | | 1 | ,210 | ,259 | ,098 | ,462 |
| Pb_G | | | | | | | | | | | | | | | 1 | ,902** | ,706* | ,825** |
| Pb_NI | | | | | | | | | | | | | | | | 1 | ,664* | ,832** |
| Zn_G | | | | | | | | | | | | | | | | | 1 | ,727** |
| Zn_NI | | | | | | | | | | | | | | | | | | 1 |

G – grana; NI – neoprane iglice;

označene su značajne korelacije;

* $p < 0,05$;** $p < 0,01$.

6.3. Korelacije između koncentracija metala i metaloida u biljnom materijalu i zemljištu

Korelacije između koncentracija metala i metaloida u zemljištu i biljnom materijalu bitne su sa stanovišta analize podataka u okviru bioloških faktora (biće objašnjeno u narednom poglavlju). U cilju razumevanja puteva usvajanja, raspodele i akumulacije metala i metaloida, u ovom poglavlju dat je pregled samo statistički značajnih korelacija između koncentracija u zemljištu i odgovarajućih koncentracija u korenu i opranom lišću/iglicama analiziranih biljnih vrsta, usled velikih korelacionih matrica sa statistički nepotvrđenim korelacijama.

Prema kritičkom mišljenju [Mertensa i saradnika \(2005\)](#), uzorkovanje folijarnih delova biljaka za procenu zagađenja vazduha metalima ima dobru osnovu, ali dobijene koncentracije ne mogu predstavljati duži vremenski period zagađenja. Sa druge strane, veza između koncentracija u zemljištu korenovog sistema i folijarnim delovima nije pravolinijska jer koncentracije u nadzemnim organima predstavljaju složene procese vođene akumulacijom, antagonizmom, resorpcijom, usvajanjem i izlučivanjem metala i metaloida, zbog čega [Mertens i sar.](#) ukazuju na razmatranje koncentracija u korenu i drugih parametara vezanih za zemljište iz oblasti korena kao i biomasu ispitivanih biljaka.

6.3.1. Korelacije između koncentracija metala i metaloida u zemljištu i biljnom materijalu hrasta

Prema rezultatima Spirmanove korelacione matrice (nije prikazana u doktorskoj disertaciji), ostvarene su sledeće statistički značajne korelacije između koncentracija metala u uzorcima zemljišta, korena i opranog lišća hrasta:

- ✓ Cu: zemljište–koren ($\rho = 0,671$; $p < 0,05$);
- ✓ Cu: zemljište–oprano lišće ($\rho = 0,699$; $p < 0,05$);
- ✓ Cu: koren–oprano lišće ($\rho = 0,741$; $p < 0,01$);
- ✓ Mn: koren–oprano lišće ($\rho = 0,601$; $p < 0,05$).

Srednje jake pozitivne korelacije između koncentracija Cu u uzorcima, počev od zemljišta, preko korena do opranog lišća, ukazuju da nivo zagađenja na ispitivanom

području očigledno ima uticaj na usvajanje i mobilnost bakra u okviru hrasta, budući da nisu zabeležene korelacije ostalih esencijalnih elementa u navedenim uzorcima. Akumulacija Mn u lišću ranije je navedena kao jedna od glavnih osobina ovog elementa. Koncentracije Cd, Co i Mo nisu analizirane zbog malog broja podataka u biljnom materijalu hrasta (u svim uzorcima zemljišta navedeni metali su detektovani), dok između odgovarajućih koncentracija As, Cr, Fe, Ni, Pb i Zn u biljnom materijalu i zemljištu nisu ostvarene statistički značajne korelacije.

Za razliku od prikazanih podataka, [Anderson i saradnici \(2000\)](#) su uočili jaku korelaciju između Pb u opranom lišću *Q. nigra* i zemljištu u blizini aktivne topionice olova. [Bargagli i saradnici \(2003\)](#) porast sadržaja As u lišću *Q. pubescens* sa porastom koncentracija As zemljištu predstavljaju kao rezultat usvajanja iz zemljišta i vazduha, dok su za Cd, Cr, Cu, Ni, Pb uočili nepostojanja jasne korelacije između visokih koncentracija u zemljištu i neoprano lišću.

6.3.2. Korelacije između koncentracija metala i metaloida u zemljištu i biljnom materijalu lešnika

Prema rezultatima Spirmanove korelacione matrice (takođe nije prikazana u disertaciji), ostvarene su sledeće statistički značajne korelacije između koncentracija metala u uzorcima zemljišta, korena i opranog lišća lešnika na ispitivanom području:

- ✓ Cu: zemljište–koren ($\rho = 0,783$; $p < 0,01$);
- ✓ Cu: zemljište–oprano lišće ($\rho = 0,720$; $p < 0,01$);
- ✓ Mn: koren–oprano lišće ($\rho = 0,671$; $p < 0,05$).

Srednje jake pozitivne korelacije za Cu i Mn uočene su i u slučaju lešnika, slično podacima vezanih za hrast, ukazujući na slično ponašanje ove dve vrste u uslovima zagađenja. Koncentracije Cd, Co i Mo zbog malog broja podataka u biljnom materijalu lešnika (ne u uzorcima zemljišta korenovog sistema) nisu bile uvrštene u analizu, dok između odgovarajućih koncentracija As, Cr, Fe, Ni, Pb i Zn, u uzorcima zemljišta, korena i opranog lišća, nisu ostvarene statistički značajne korelacije.

6.3.3. Korelacije između koncentracija metala i metaloida u zemljištu i biljnom materijalu smreke

Prema rezultatima Spirmanove korelacione matrice (nije prikazana), pojedinačno je ostvareno više statistički značajnih korelacija između koncentracija metala u uzorcima zemljišta, korena i opranih iglica smreke, u poređenju sa hrastom i lešnikom:

- ✓ As: koren–oprane iglice ($\rho = 0,905$; $p < 0,01$);
- ✓ Cu: zemljište–oprane iglice ($\rho = 0,818$; $p < 0,01$);
- ✓ Mn: koren–oprane iglice ($\rho = 0,860$; $p < 0,01$);
- ✓ Mo: zemljište–oprane iglice ($\rho = 0,636$; $p < 0,05$);
- ✓ Pb: zemljište–koren ($\rho = 0,829$; $p < 0,05$);
- ✓ Pb: zemljište–oprane iglice ($\rho = 0,651$ $p < 0,05$).

Ostvarene korelacije pozitivnog predznaka, bile su iz kategorije jakih (za As, Cu, Mn i za Pb u zemljištu i korenu) i srednje jakih (Mo i Pb u zemljištu i opranim iglicama) ukazujući na nešto drugačije ponašanje smreke u uslovima zagađenja. Imajući u vidu da je smreka zimzelena vrsta, za razliku od hrasta i lešnika, mehanizmi usvajanja i translokacije metala i metaloida su očigledno drugačiji.

Koncentracije Cd i Co zbog malog broja podataka u biljnom materijalu smreke nisu analizirane, dok između odgovarajućih koncentracija As, Cr, Fe, Ni, i Zn u biljnom materijalu i zemljištu korenovog sistema nisu ostvarene statistički značajne korelacije.

[Staszewski sa saradnicima \(2012\)](#) su prikazali vezu između sadržaja Cd i Pb u iglicama *P. abies* sa odgovarajućim koncentracijama u zemljištu iz oblasti korena, ali pri niskim koncentracijama u zemljištu.

6.4. Biološki faktori

U cilju razumevanja puteva usvajanja i translokacije metala i metaloida iz zemljišta, preko korenovog sistema, do nadzemnih delova biljaka, analiza bioloških faktora predstavlja jednu od metoda procene ponašanja određene biljne vrste u uslovima povećanog zagađenja životne sredine. Takođe, na jednostavan i pristupačan način, moguće je pretpostaviti poreklo metala i metaloida u biljnom materijalu, odnosno da li je biljka preko korena usvojila određeni element iz zemljišta, i/ili preko stoma na lišću iz vazduha. Kako ne bi došlo do pogrešnog tumačenja rezultata, biološki faktori koji uključuju biljni material razmatrani su na osnovu koncentracija metala i metaloida u delovima koji su oprani, odnosno u korenu, lišću i iglicama analiziranih biljnih vrsta.

Jedan od načina procene bioloških faktora, u slučaju nedostatka određenih koncentracija metala i metaloida u uzorcima zemljišta i/ili biljnog materijala, jeste zamena tih vrednosti odgovarajućim koncentracijama koje predstavljaju donji limit detekcije metode određivanja (Kalinovic i sar., 2016; Kalinovic i sar., 2017; Radojevic i sar., 2017). Prilikom analize bioloških faktora, u ovoj doktorskoj disertaciji, data mogućnost je delimično korišćena. U slučaju kada je nedostajala koncentracija metala ili metaloida na mestu imenioca pri proračunu vrednosti translokacionog faktora, date vrednosti translokacionog faktora bile bi sa znakom „>” (uglavnom $\gg 1$), što je neophodno poznavati sa aspekta diskusije rezultata. U slučajevima proračuna biokoncentracionog i bioakumulacionog faktora (manjim delom za translokacioni faktor), uglavnom su nedostajale koncentracije metala ili metaloida na mestu brojioca, i deljenjem sa vrednostima limita detekcije, vrednosti navedenih faktora bile bi $\ll 1$, što nisu značajne vrednosti za analizu te nisu prikazane.

Vrednosti bioloških faktora za analizirane metale u metaloide (biokoncentracionog, translokacionog i bioakumulacionog faktora) za sve tri biljne vrste dati su u tabelama 53–55. nakon potpoglavlja 6.4.3.3.

6.4.1. Biokoncentracioni faktor (BCF)

Niske vrednosti biokoncentracionog faktora (jednačina 2, poglavlje 5.6.) mogu biti posledica nekoliko parametara. Kao što je navedno, bitnu ulogu u procesu usvajanja

metala i metaloida korenovim sistemom ima pH vrednost zemljišta. U zemljištu čija je pH vrednost > 5 smatra se da većina metala i metaloida nije u biodostupnom (fitodostupnom) obliku, u poređenju sa zemljištem pH vrednosti < 5 . Takođe, sadržaj organske materije u zemljištu (usled vezivanja metala i metaloida u određenoj meri), kao i fizičko–hemijaska veza metala i metaloida sa oksidima Fe i Mn u zemljištu, imaju bitnu ulogu u procesima usvajanja metala i metaloida iz zemljišta u neposrednoj blizini korena.

6.4.1.1. Biokoncentracioni faktor za hrast

Vrednosti biokoncentracionog faktora za metale i metaloide, prema mestima uzorkovanja hrasta, date su u tabeli 53. Niske vrednosti BCF ukazivale su da je biodostupna koncentracija većine analiziranih metala i metaloida, u zemljištu ispitivanog područja, najverovatnije bila veoma mala. pH vrednost zemljišta, iz kategorije umereno kiselog do slabo alkalnog zemljišta (tabela 27.), kao i srednji sadržaj organske materije u zemljištu (tabela 28.) najverovatniji su razlog uglavnom niskih vrednosti BCF za hrast. Pojedinačno, zabeleženi su sledeći rezultati za analizirane metale i metaloide:

✓ Jedine vrednosti BCF za As, na mestima uzorkovanja UI, U, R1 i T2, ukazivale su na veoma nizak stepen usvajanja ovog metaloida korenovim sistemom hrasta, iako je As bio detektovan u svim uzorcima zemljišta (slika 28.), a pH vrednost zemljišta na određenim mestima uzorkovanja hrasta bila < 5 (tabela 27.);

✓ Usvajanje Cd je bilo nešto intenzivnije u poređenju sa As, ali je samo na mestu uzorkovanja I1 vrednost BCF bila > 1 . Mali broj BCF vrednosti, usled nedostataka koncentracija Cd u korenu hrasta, ukazuje na eventualno razvijanje mehanizma restriktivnog usvajanja, iako je pH vrednost zemljišta korenovog sistema hrasta bila < 5 na nekoliko mesta uzorkovanja (tabela 27.). Naime, male koncentracije Cd u uzorcima zemljišta (slika 29.) mogu biti takođe razlog niskih vrednosti BCF;

✓ Na ispitivanom području, stepen usvajanja Co i Cr takođe je bio nizak, pri čemu nije postojala velika razlika u vrednostima BCF između kontrolnog i ostalih mesta uzorkovanja na kojima je bilo moguće izračunati BCF. U zemljištu korenovog sistema hrasta, na svim mestima uzorkovanja detektovana su oba metala (slike 30. i 31.), dok je

u uzorcima korena Cr bio prisutan u malim koncentracijama u svim uzorcima, za razliku od Co čiji sadržaj nije potvrđen u velikom broju uzoraka (slike 42.c i 42.d);

✓ Vrednosti BCF za Cu kretale su se u opsegu od 0,024 (na mestu I3) do 0,816 (I1). Na mestu uzorkovanja UI, koncentracija Cu u zemljištu iznosila je 3.890,36 µg/g a u korenu 1.309,64 µg/g što je ukazivalo da je više od trećine od ukupne koncentracije Cu u zemljištu najverovatnije bilo u biodostupnom obliku ($BCF = 0,337$) pri pH_{H_2O} od 5,15. Međutim, na kontrolnom mestu uzorkovanja, BCF je iznosio 0,189 za znatno niže koncentracije Cu u zemljištu i korenu (40,540 µg/g i 7,652 µg/g), što je rezultiralo nešto nižim stepenom usvajanja Cu ($BCF = 0,189$) u poređenju sa izrazito zagađenim zemljištem na mestu UI. Takođe, pH vrednost na mestu K bila je nešto veća i iznosila je 6,09 (tabela 28.) što je verovatno bio razlog slabijeg usvajanja Cu. Podaci sa mesta UI i K ukazuju da je oko trećine ukupne količine Cu u zemljištu bilo je usvojeno korenom, bez obzira na stepen zagađenja zemljišta;

✓ U okviru ispitivanog područja Bora i okoline stepen usvajanja Fe iz zemljišta korenom hrasta bio je izrazito nizak, u opsegu 0,002–0,014;

✓ Vrednosti BCF za Mn kretale su se u opsegu od 0,017 (na mestu I2) do 0,771 (I1). Veća razlika u vrednostima BCF sa mesta uzorkovanja UI i K nije primećena. Koncentracije Mn u korenu bile su istog reda veličine (slika 42.g) iako je u zemljištu koncentracija Mn bila dvostruko manja na mestu K u poređenju sa UI (slika 34.);

✓ Vrednost $BCF \approx 1$ na mestu uzorkovanja SU ukazivala je na potencijalnu sposobnost akumulacije Mo iz zemljišta, ali je reč o vrlo malim koncentracijama Mo u zemljištu, na nivou nekoliko µg/g (slika 35.);

✓ Na ispitivanom području, najveća vrednost BCF za Ni zabeležena je na mestu I1 u iznosu od 0,316. Na datom mestu uzorkovanja koncentracija Ni u zemljištu nije bila najveća u poređenju sa ostalim mestima (slika 36.), ali je pH vrednost bila < 5 (tabela 27.), što je uzrok najintenzivnijeg usvajanja Ni korenom hrasta na datom mestu uzorkovanja;

✓ Takođe, najveća vrednost BCF za Pb zabeležena je na mestu uzorkovanja I1 (u iznosu od 0,145), na kome je bio prosečno niži sadržaj Pb u zemljištu (slika 37.). Data vrednost BCF bila je < 1 , odnosno sposobnost akumulacije Pb u korenu hrasta nije potvrđena;

✓ Akumulacija Zn u korenu hrasta sa ispitivanog područja bila je niska, osim na mestu uzorkovanja S, na kome je $BCF \approx 1$, iako je pH vrednost zemljišta iznosila 6,36 (tabela 27.). Nešto veći stepen usvajanja Zn iz zemljišta primećen je na mestu uzorkovanja UI u poređenju sa kontrolnim mestom. Koncentracija Zn u zemljištu korenovog sistema hrasta bila je osam puta veća (slika 38.) na mestu UI, dok se kiselost zemljišta razlikovala svega za 0,2 jedinice (tabela 27.), u korist kiselijeg zemljišta na kontrolnom mestu.

Zhao i saradnici (2014) su uočili akumulaciju Cd u korenu *Q. fabri*, dok su za Cu, Pb i Zn vrednosti BCF bile $< 0,7$ u oblasti Pb–Zn topionice, što se delimično poklapa sa podacima vezanim za Cu i Zn. Kako Zhao i sar. (2014) ukazuju, postoji uopšteni potencijal hrasta ka fitoremedijaciji zemljišta zagađenog metalima. Andraš i saradnici (2016) potvrdili su akumulaciju Pb u korenu *Q. robur* i akumulaciju Mn u korenu *Q. rotundifolium* na području zatvorenih rudnika bakra i srebra.

6.4.1.2. Biokoncentracioni faktor za lešnik

Vrednosti biokoncentracionog faktora za analizirane metale i metaloide prema mestima uzorkovanja lešnika dati su u tabeli 54. Kao i u slučaju hrasta, dobijene su uglavnom niske vrednosti BCF, što je takođe ukazivalo na malu biodostupnu koncentraciju analiziranih metala i metaloida u zemljištu korenovog sistema lešnika. Na ispitivanom području, pH vrednost zemljišta (tabela 27.) bila je > 7 (izuzev na I1, T2 i K), što je bio uzrok niskih vrednosti BCF. Pojedinačno, zabeleženi su sledeći rezultati za analizirane metale i metaloide:

✓ Mali broj vrednosti BCF za As, Cd i Co bio je nedovoljan kako bi se stvorila jasnija slika o usvajanju ovih metala i metaloida iz zemljišta korenovim sistemom lešnika, iako su sva tri elementa bila sadržana u zemljištu ispitivanog područja (Cd nije detektovan samo na mestima S i K). Međutim, mali broj uzoraka korena lešnika u kojima su detektovani As, Cd i Co može ukazati na njihove manje biodostupne koncentracije u zemljištu iz oblasti korena kao i na mehanizam restriktivnog usvajanja;

✓ Vrednosti BCF za Cr ukazivale su na vrlo nizak stepen usvajanja iz zemljišta putem korena ($BCF < 0,045$);

✓ Iako su koncentracije Cu u zemljištu bile povišene, ni na jednom mestu uzorkovanja nije potvrđena akumulacija u korenu lešnika. Na mestu I1, u poređenju sa ostalim mestima uzorkovanja, ostvaren je nešto veći stepen usvajanja Cu ($BCF = 0,149$), ali i dalje značajno ispod definisane granice akumulacije, najverovatnije kao posledica slabo baznog zemljišta;

✓ Na ispitivanom području, Fe se odlikovalo vrlo niskim stepenom usvajanja ($BCF < 0,015$), kao i u slučaju hrasta;

✓ Usvajanje Mn iz zemljišta nije bilo intenzivno i najveća ostvarena vrednost bila je na mestu uzorkovanja I1 u iznosu od 0,118;

✓ Na osnovu tri vrednosti BCF za Mo, koje nisu ukazivale na akumulaciju u korenu, može se govoriti o slabom intenzitetu usvajanja Mo iz zemljišta;

✓ Usvajanje Ni bilo je najintenzivnije na mestu uzorkovanja UI ($BCF = 0,112$) u poređenju sa ostalim mestima, ali i dalje ispod definisanog kriterijuma akumulacije;

✓ Vrednosti BCF za Pb izračunate su svega za nekoliko mesta uzorkovanja lešnika (UI, I1, T2) i na osnovu prikazanih vrednosti može se uočiti vrlo nizak stepen akumulacije u korenu iz zemljišta;

✓ Usvajanje Zn na mestima uzorkovanja UI i K bilo je sličnog intenziteta (0,088; 0,070), iako se radilo o većim koncentracijama i u zemljištu i korenu na mestu UI, što ukazuje da biodostupna koncentracija Zn nije u potpunosti zavisila od stepena zagađenja. Na mestu I1 vrednost BCF bila je najveća (0,436) zbog zabeležene nešto niže pH vrednosti zemljišta korenovog sistema lešnika (tabela 27.).

6.4.1.3. Biokoncentracioni faktor za smreku

Vrednosti biokoncentracionog faktora za ispitivane metale i metaloide prema mestima uzorkovanja smreke prikazani su tabelom 55. Kao i u slučaju prethodnih biljnih vrsta, dobijene su prosečno niske vrednosti BCF, a pojedinačno su zabeleženi sledeći rezultati za analizirane metale i metaloide:

✓ Podaci o usvajanju As i Co iz zemljišta bili su dostupni za svega nekoliko mesta uzorkovanja, na osnovu kojih se može zaključiti da je akumulacija iz zemljišta, za oba elementa, bila vrlo niska ($BCF < 0,094$) usled mogućeg razvijanja mehanizma restriktivnog usvajanja od strane smreke;

✓ Upravo na mestima na kojima je zabeležena niža pH vrednost (I1 i T2), vrednosti BCF za Cd bile su > 1 , dok je na kontrolnom mestu uzorkovanja bila zabeležena vrednost ≈ 1 , ali pri koncentracijama Cd u zemljištu na nivou od nekoliko $\mu\text{g/g}$;

✓ Na osnovu vrednosti BCF za Cr, mogao se uvideti nizak stepen usvajanja iz zemljišta na svim mestima uzorkovanja. Naime, vrednosti nisu prelazile 0,094;

✓ Vrednosti BCF za Cu na ispitivanom području bile su $< 0,170$ pri čemu se na mestima uzorkovanja UI i K stepen usvajanja nije značajnije razlikovao (0,083; 0,059), iako su u zemljištu i korenu smreke na mestu UI zabeležene 30 puta veće koncentracije Cu, ukazujući na slične biodostupne koncentracije Cu u zemljištu, kao i na potencijalni mehanizam restriktivnog usvajanja Cu iz zagađenog zemljišta;

✓ Fe se odlikovalo veoma niskim stepenom usvajanja iz ispitivanog zemljišta (BCF $< 0,004$), slično prethodno analiziranim biljnim vrstama;

✓ Usvajanje Mn iz zemljišta razlikovalo se na mestu uzorkovanja UI u poređenju sa kontrolnim. Iako je koncentracija Mn u zemljištu na mestu UI bila značajno veća, zabeležen je niži stepen usvajanja. Na mestima uzorkovanja I1 i T2 zabeležen je prosečno veći stepen usvajanja, u poređenju sa ostalim, ali ispod definisane granice za akumulaciju;

✓ Vrednosti BCF za Mo bile su prosečno veće u poređenju sa ostalim analiziranim metalima i metaloidima. Na mestu uzorkovanja U, zabeležana je vrednost BCF > 1 koja je ukazivala na potencijalnu akumulaciju Mo iz zemljišta u korenu smreke, ali pri malim koncentracijama u zemljištu;

✓ Na ispitivanom području, Ni i Pb su se odlikovali slabim usvajanjem iz zemljišta. Vrednosti BCF za Ni bile su $< 0,080$; dok su izuzev vrednosti BCF u iznosu od 0,367 na mestu T2, ostale vrednosti za Pb bile $< 0,079$;

✓ Na dva mesta uzorkovanja, I1 i T2, vrednosti BCF su za Zn bile > 1 zbog niže pH vrednosti zemljišta korenovog sistema smreke na ovim mestima, iako sadržaj Zn u zemljištu nije bio među najvećim. Na mestima uzorkovanja UI i R2, koncentracije Zn bile su najveće (oko 230 $\mu\text{g/g}$), ali vrednosti BCF nisu ukazivale na akumulaciju u korenu.

Brunner i saradnici (2008) su u laboratorijskim uslovima primetili značajno povećanje koncentracija Cd, Cu, Pb i Zn u korenu malog prečnika *P. abies* sa

povećanjem koncentracija ovih metala u zemljištu, ali sa krajnjim efektom kapaciteta akumulacije manjem od 0,2% za date elemente. Prema ostvarenim rezultatima, akumulacija u korenu je postojala na određenim mestima, na ispitivanom području Bora i okoline, za Cd i Zn, što je delimična potvrda rezultata [Brunnera i sar. \(2008\)](#).

6.4.2. Translokacioni faktor (TF)

Vrednosti translokacionog faktora ukazuju na prirodne procese transportovanja metala i metaloida koji se odvijaju u smeru od korena prema nadzemnim delovima biljaka. Sam proces translokacije odvija se uz pomoć enzima koji transportuju metale, sa specifičnim prenosom određenog metala ([Pinto i sar., 2014](#)). Međutim, kako ukazuju [Pinto i sar. \(2014\)](#), može doći do zamene određenog metala sa drugim metalom sličnih osobina (npr. isto oksidaciono stanje, sličan prečnik atoma itd.), što može dovesti do narušavanja prirodnih tokova kompeticijom ili akumulacijom metala u nadzemnim delovima biljaka. Sa druge strane, visoke koncentracije metala i metaloida u opranom lišću/iglicama uz niske vrednosti TF mogu da ukažu na potencijalno usvajanje iz vazduha.

Veliki broj autora translokaciju ispituje koristeći izdanke ili grane biljnih vrsta, međutim, kako grana hrasta, lešnika i smreke nije prana, rezultati analize ne bi bili merodavni, te je sposobnost translokacije u disertaciji analizirana na relaciji koren–oprano lišće/iglice (jednačina 4, poglavlje 5.6.).

6.4.2.1. Translokacioni faktor za hrast

Vrednosti translokacionog faktora, prema mestima uzorkovanja hrasta, date su u tabeli 53. Za analizirane metale i metaloide, sledeći rezultati su ostvareni:

✓ U okviru ispitivanog područja, na mestima uzorkovanja UI, U, R1 i T2 bilo je moguće odrediti vrednosti TF za As, pri čemu je na svim mestima uočena efikasna translokacija iz korena u lišće hrasta, sa najvećom vrednošću TF na mestu R1 u iznosu od 6,080. Ostale vrednosti TF, dobijene deljenjem sa LD za As sa odgovarajućom koncentracijom u korenu, takođe ukazuju na efikasnu translokaciju As;

✓ Obe vrednosti TF za Cd na mestima uzorkovanja UI i T1 ukazivale su na neefikasnu translokaciju, kao tri i vrednosti dobijene deljenjem sa LD usled nedostatka koncentracije u korenu;

✓ Vrednosti TF za Co nisu mogle biti izračunate usled nedostatka koncentracija Co u uzorcima lišća hrasta na ispitivanom području;

✓ Efikasna translokacija Cr zabeležena je na osam mesta uzorkovanja u okviru ispitivanog područja, sa najvećom vrednošću na mestu R2 (u iznosu od 4,129). Razlika u translokaciji Cr je postojala između mesta uzorkovanja UI i K, pri čemu je vrednost TF bila > 1 na mestu UI;

✓ Efikasna translokacija Cu ostvarena je na osam mesta uzorkovanja, dok je na kontrolnom mestu vrednost TF bila ≈ 1 . Razlika u translokaciji Cu bila je uočljiva između mesta UI i K, u korist kontrolnog mesta, iako je sadržaj Cu u korenu bio višestruko veći na mestu UI. Međutim, na mestu UI zabeležena je visoka koncentracija Cu u opranom lišću ($> 1.300 \mu\text{g/g}$) i niska vrednost u iznosu od 0,063 što ukazuje na potencijalno usvajanje Cu poreklom iz vazduha.

✓ Prema vrednostima TF za Fe, translokacija iz korena u oprano lišće hrasta bila je uglavnom efikasna ($\text{TF} > 1$), dok je na dva mesta zabeležena vrednost bila ≈ 1 , što je ukazivalo na intenzivne biološke procese vezane za Fe. Na kontrolnom mestu nije bila zabeležena efikasna translokacija Fe, za razliku od mesta UI;

✓ Translokacija Mn na ispitivanom području takođe je bila efikasna i slično rezultatima Fe, vrednost TF bila je veća na mestu K u poređenju sa UI. Mangan spada u grupu mobilnijih elemenata, tako da su ostvareni rezultati očekivani;

✓ Za svega dva mesta uzorkovanja, bilo je moguće izračunati vrednosti TF za Mo, i prema datim vrednostima efikasna translokacija je bila ostvarena na mestu SU, dok je na mestu I3 vrednost TF bila ≈ 1 . TF vrednosti dobijene deljenjem sa LD, takođe potvrđuju efikasnu translokaciju Mo;

✓ Na ispitivanom području, samo na mestima I2 i K, nije bila ostvarena efikasna translokacija Ni. Postojala je razlika u translokaciji na mestu UI (na kome je vrednost TF bila najviša zbog maksimalne koncentracije Ni u lišću) u poređenju sa kontrolnim mestom gde nije bila uočena efikasna translokacija Ni;

✓ Ostvarene vrednosti TF su ukazivale da je efikasna translokacija Pb bila moguća na četiri od šest mesta uzorkovanja, na kojima je Pb bilo sadržano u uzorcima korena i

oprانog lišća hrasta, dok su preostale dve vrednosti TF bile su $> 0,7$. Vrednosti TF dobijene deljenjem sa LD potvrđuju efikasnu translokaciju Pb;

✓ Translokacija Zn na kontrolnom mestu uzorkovanja bila je osam puta veća u poređenju sa mestom UI, dok je efikasna translokacija Zn uočena na još sedam mesta, od kojih je najintenzivnija bila na mestu T1 (TF = 11,793).

Andraš i saradnici (2016) su na području zatvorenih rudnika bakra i srebra potvrdili translokaciju As i Mn, iz korena u lišće *Q. robur* i translokaciju As, Co, Mn, Ni i Zn u okviru *Q. rotundifolium*. Rezultati Andraš i sar. u potpunosti potvrđuju translokaciju na područja ispitivanja, izuzev za Cd čiji podaci inače nisu prikazani.

6.4.2.2. Translokacioni faktor za lešnik

Vrednosti translokacionog faktora, prema mestima uzorkovanja lešnika, dati su u tabeli 54. Za pojedinačne metale i metaloide, ostvareni su sledeći rezultati:

✓ Na mestu uzorkovanja UI uočena efikasna translokacija As iz korena u lišće lešnika (TF = 11,233), pored ostalih vrednosti dobijenih deljenjem sa LD umesto koncentracije As u korenu, ali potpuniji zaključak nije mogao biti izveden za navedene elemente;

✓ Tri vrednosti TF dobijene na osnovu LD koncentracija za Cd ukazuju da je moguća translokacija do lišća, da je Cd bio sadržan u korenu;

✓ Vrednosti TF za Co nije bilo moguće izračunati usled nedostatka koncentracija u lišću;

✓ Na sedam mesta uzorkovanja bila je uočena efikasna translokacija Cr, kao i na mestu SU (vrednost dobijena deljenjem sa LD), dok na četiri nije potvrđena. Poredeći vrednosti TF na mestima UI i K, na kontrolnom mestu je zabeležena četiri puta veća vrednost, iako je koncentracija Cr u korenu bila dvostruko manja;

✓ Osim na mestu T2, na svim ostalim mestima uzorkovanja bila je uočena efikasna translokacija Cu. Poređenjem vrednosti sa mesta uzorkovanja UI i K, ostvarena je intenzivnija translokacija na mestu UI usled značajno većih koncentracija u lišću i korenu lešnika, iako je na oba mesta vrednost TF > 1 ;

✓ Prema vrednostima TF za Fe, na većini mesta uzorkovanja uočena je efikasna translokacija iz korena u lišće lešnika, sa najvećom vrednošću na mestu R2 (TF =

15,576), gde je i zabeležena najveća koncentracija Fe u lišću, dok je koncentracija u korenu bila prosečno niža u poređenju sa ostalim mestima;

✓ Translokacija Mn bila je uočena na svi mestima uzorkovanja na ispitivanom području, sa skoro dvostruko većom vrednošću TF na kontrolnom mestu u odnosu na mesto uzorkovanja UI;

✓ Na svega tri mesta uzorkovanja, za koja je bilo moguće izračunati TF, vrednosti su ukazivale na efikasnu translokaciju Mo iz korena u lišće, od kojih je najintenzivnija translokacija uočena na mestu UI (TF = 9,152). Ostale vrednosti dobijene deljenjem sa LD potvrđuju efikasnu translokaciju Mo;

✓ Od devet mesta uzorkovanja na ispitivanom području, na dva mesta vrednost TF bila je ≈ 1 , dok je na ostalim mestima potvrđena efikasna translokacija Ni, kao i na mestima na kojima je vrednost TF dobijena deljenjem sa odgovarajućim LD za Pb;

✓ TF za Pb bilo je moguće izračunati za tri mesta uzorkovanja, na kojima je bila uočena efikasna translokacija, sa najvećom vrednošću na mestu UI (u iznosu od 13,991), dok vrednosti dobijenih deljenjem sa LD za Pb takođe nagoveštavaju efikasnu translokaciju;

✓ Na ispitivanom području, neefikasna translokacija Zn bila je uočena samo na mestima uzorkovanja I1 i T2, dok su na preostalim mestima vrednosti TF bile > 1 .

6.4.2.3. Translokacioni faktor za smreku

Vrednosti translokacionog faktora, prema mestima uzorkovanja smreke, dati su u tabeli 55. Ostvareni su sledeći rezultati:

✓ Efikasna translokacija As primećena je na mestima uzorkovanja UI, I3 i R2, dok na preostala dva mesta u turističkoj zoni to nije bio slučaj;

✓ Podaci o translokaciji Cd i Co nisu bili dostupni, usled nedostatka potrebnih koncentracija ovih metala u iglicama smreke za proračun, izuzev jedne vrednosti u slučaju Cd dobijenu deljenjem koncentracije u iglicama sa LD koja iznosi > 1 ;

✓ Efikasna translokacija Cr uočena je na mestima U, SU, R1, R2, T1 i K (i na S), dok su vrednosti TF bile < 1 na ostalim mestima uzorkovanja;

✓ Vrednosti TF za Cu bile su dostupne za celo ispitivano područje i ukazivale su na efikasnu translokaciju na sedam mesta, između kojih je i kontrolno mesto, za razliku od mesta UI na kome nije potvrđena translokacija iz korena u iglice smreke;

✓ Na ispitivanom području, većina vrednosti TF ukazivala je na postojanje efikasne translokacije Fe iz korena u iglice smreke;

✓ U slučaju Mn, na osam mesta uzorkovanja bila je potvrđena efikasna translokacija, dok su na dva mesta vrednosti TF bile $\geq 0,9$. Translokacija je bila ostvarena na kontrolnom mestu u poređenju sa mestom uzorkovanja UI;

✓ Podaci o translokaciji Mo bili su redukovani, ali je na tri od šest mesta uzorkovanja, na kojima je bilo moguće izračunati TF, potvrđena efikasna translokacija;

✓ Vrednosti TF za Ni bile su > 1 na velikom broju mesta uzorkovanja na ispitivanom području, pri čemu je zabeležena deset puta efikasnija translokacija na UI u poređenju sa kontrolnim mestom. Na mestu uzorkovanja S gde je vrednost TF dobijena deljenjem sa LD za Ni, potvrđena je efikasna translokacija;

✓ Efikasna translokacija Pb je uočena na četiri mesta od šest, za koliko je bilo moguće proračunati vrednosti TF. Razlika u intenzitetu translokacije bila je uočljiva između mesta uzorkovanja UI i K usled većih detektovanih koncentracija Pb u korenu i iglicama na mestu UI;

✓ Na mestima uzorkovanja UI, U i R1 bila je uočena efikasna translokacija Zn, dok su na mestima SU i R2 vrednosti TF bile $> 0,85$.

6.4.3. Bioakumulacioni faktor (BAC)

Vrednosti bioakumulacionog faktora (jednačina 3, poglavlje 5.6.) moguće je analizirati sa dva aspekta: razmatrati intenzitet usvajanja metala i metaloida iz zemljišta u lišću/iglicama ispitivanih biljnih vrsta (kategorije intenziteta usvajanja date u poglavlju 5.6.), ili analizirati odgovor ispitivanih biljnih vrsta na sadržaj metala i metaloida u zemljištu na osnovu akumulacije, indikacije ili ekskluzije zagađujućih supstanci.

6.4.3.1. Bioakumulacioni faktor za hrast

Sa aspekta analize intenziteta usvajanja, za većinu metala i metaloida vrednosti BAC bile su u opsegu od veoma slabe do srednje apsorpcije u zavisnosti od mesta uzorkovanja hrasta (tabela 53.). Pojedinačno, zabeleženi su sledeći rezultati:

✓ Apсорpcija As bila je uglavnom slaba na ispitivanom području, osim na mestu uzorkovanja T2 na kome je zabeležena apсорpcija iz srednje kategorije (BAC = 0,129);

✓ Na svega pet mesta uzorkovanja, vrednosti BAC za Cd bile su uglavnom u okviru srednje kategorije, osim na mestu UI gde je apсорpcija bila slaba;

✓ Vrednosti BAC za Co nisu prikazane u tabeli 53. usled nedostatka koncentracija u lišću hrasta;

✓ Apсорpcija Cr bila je u opsegu od veoma slabe na mestima S i K, do slabe na ostalim mestima uzorkovanja;

✓ Na mestima uzorkovanja SU, II, R1, T1 i K bila je zabeležena srednja apсорpcija Cu, dok je na ostalim mestima apсорpcija bila slaba, sa razlikom između mesta uzorkovanja UI i K, odnosno apсорpcija je bila veća na kontrolnom mestu uzorkovanja, iako je koncentracija Cu u zemljištu bila oko 100 puta manja;

✓ Vrednosti BAC su za Fe bile vrlo niske na svim mestima uzorkovanja, iz kategorije veoma slabe apсорpcije;

✓ Podaci o Mn ukazivali su na slab i srednji stepen apсорpcije na podjednakom broju mesta uzorkovanja, pri čemu je najveća vrednost BAC zabeležena na kontrolnom mestu uzorkovanja, u iznosu od 0,839 (oko 10 puta veća BAC vrednost u poređenju sa vrednošću sa mesta UI);

✓ Sve vrednosti BAC za Mo nalazile su se u okviru srednje apсорpcije, osim na mestu uzorkovanja SU gde je vrednost BAC bila > 1 (jaka apсорpcija), ali pri koncentracijama u lišću i u zemljištu na nivou nekoliko $\mu\text{g/g}$;

✓ Na ispitivanom području, apсорpcija Ni bila je srednja više nego slaba. Na mestu uzorkovanja R1, zabeležena najveća vrednost BAC (u iznosu od 0,412), iako je koncentracija Ni u zemljištu bila među najnižim. Na mestu uzorkovanja UI vrednost BAC je bila četiri puta veća u poređenju sa kontrolnim mestom;

✓ Podaci o Pb ukazivali su pretežno na slabu i srednju apсорpciju, dok je na mestu uzorkovanja T1 zabeležena jaka apсорpcija. Poredeći mesta UI i K, vrednosti BAC bile

su istog reda veličine, iako je koncentracija Pb u zemljištu na mestu uzorkovanja UI bila 20 puta veća;

✓ Samo na mestu UI, apsorpcija Zn bila je slaba, dok je na ostalim mestima uzorkovanja bila srednja, sa najvećom vrednošću na mestu uzorkovanja T1 (BAC = 0,749). Poređenjem vrednosti sa mestima uzorkovanja UI i K, dobijeni rezultati su slični kao u slučaju apsorpcije Pb.

Podaci o apsorpciji metala i metaloida predstavljaju osnovu analize koja se odnosi na mehanizam na koji je hrast reflektovao stanje zemljišta. Imajući u vidu da su za sve metale i metaloide vrednosti BAC bile uglavnom < 1 (izuzev za Mo), ne može se govoriti o akumulaciji zagađenja iz zemljišta, već o ekskluziji istog. Potencijal ka indikaciji Mo upotrebom hrasta potrebno je dodatno ispitati, jer su na mestima uzorkovanja I1, R1, R2 zabeležene visoke vrednosti BAC u opsegu od 0,891 do 0,954. Na mestu SU, vrednost BAC bila je > 1 , ali je Mo bio detektovan u uzorcima zemljišta i lišća u opsegu nekoliko $\mu\text{g/g}$.

Bargagli i saradnici (2003) su pretpostavili da je koren *Q. pubescens* razvio mehanizam restriktivnog usvajanja i translokacije toksičnih metala Cd, Cr, Cu, Ni i Pb, što na većini mesta uzorkovanja u Boru i okolini i potvrđeno. Za razliku od dobijenih rezultata, de la Fuente i saradnici (2010) su utvrdili akumulaciju Mn u lišću *Q. suber* i *Q. rotundifolia* poreklom sa polimetaličnog zemljišta, dok su vrednosti BAC za As, Cu, Fe, Ni, Pb i Zn bile slične vrednostima sa ispitivanog područja datim u tabeli 53. Larios i saradnici (2012) su ukazali da je biodostupna koncentracija As bila svega 9% od ukupne u zemljištu korenovog sistema *Q. robur*, što je rezultiralo niskom vrednošću BAC, iako je koncentracija u zemljištu napuštenog rudnika bila $> 4.000 \mu\text{g/g}$, što su slični rezultati dobijenim, ali sa znatno manjom koncentracijom As u zemljištu na mestu UI.

6.4.3.2. Bioakumulacioni faktor za lešnik

Sa aspekta analize intenziteta usvajanja, apsorpcija je bila iz kategorije veoma slabe do srednje, u zavisnosti od mesta uzorkovanja lešnika, odnosno određenog metala ili metaloida (tabela 54.). Pojedinačno, zabeleženi su sledeći rezultati:

✓ Na mestima za koje je bilo moguće odrediti BAC za As, rezultati su ukazivali na polovično slabu i srednju apsorpciju, pri čemu je najveća vrednost zabeležena na mestu uzorkovanja UI (u iznosu od 0,339), pri koncentraciji As u zemljištu od 34,2 µg/g koja nije bila među najvećim na ispitivanom području;

✓ Dve vrednosti BAC za Cd, na mestima UI i I3, ukazivale su na srednju apsorpciju. Za proračun su uglavnom nedostajale koncentracije Cd u lišću, mada je i u uzorcima zemljišta Cd bio detektovan u malim koncentracijama;

✓ Usled nedostatka koncentracija u lišću, BAC vrednosti za Co nisu mogle biti određene za lešnik koji je uzorkovan na ispitivanom području;

✓ Na mestima uzorkovanja I2, R1 i S, apsorpcija Cr bila je veoma slaba, dok je na ostalim mestima bila iz kategorije slabe apsorpcije;

✓ Apсорpcija Cu kretala se od slabe (na mestima U i T2) do srednje, na ostalim mestima uzorkovanja, sa najvećom vrednošću na mestu uzorkovanja UI (BAC = 0,237). Međutim, na mestu UI nije bila detektovana najveća koncentracija Cu u zemljištu, ali zato jeste u lišću lešnika;

✓ Slično rezultatima vezanim za hrast, vrednosti BAC su za Fe bile vrlo niske na svim mestima uzorkovanja lešnika, iz kategorije veoma slabe apsorpcije;

✓ Apсорpcija Mn na četiri mesta u okviru ispitivanog područja bila je slaba, dok je na ostalim mestima bila srednja, sa najvećom vrednošću BAC na mestu I1 (u iznosu od 0,514), na kome je zemljište korenovog sistema lešnika bilo najniže pH vrednosti. Znatno veći stepen apsorpcije je bio ostvaren na mestu K, u poređenju sa UI, iako je koncentracija u zemljištu bila niža za skoro 250 µg/g;

✓ Slično analizi vezanoj za hrast, vrednosti BAC > 1 za Mo takođe su ukazivale na jaku apsorpciju na mestima uzorkovanja UI, R1, T1, što je takođe bilo povezano sa malim koncentracijama Mo u zemljištu korenovog sistema i lišću lešnika;

✓ Na deset mesta uzorkovanja, apсорpcija Ni bila je slaba, dok je na mestima I1 i T2 zabeležena srednja apсорpcija, ali su vrednosti BAC bile na donjoj granici date kategorije (0,169; 0,130), iako su koncentracije Ni u zemljištu na mestima I1 i T2 bile među najnižim na ispitivanom području;

✓ Najveća vrednost BAC za Pb zabeležena je na mestu uzorkovanja UI, u iznosu od 0,333 usled najveće detektovane koncentracije Pb u lišću lešnika na ispitivanom

području. Vrednosti apsorpcije iz srednje kategorije, na ostalim mestima, su takođe preovlađivale u poređenju sa slabom apsorpcijom;

✓ Osim mesta uzorkovanja R1, na kome je apsorpcija Zn bila slaba, na ostalim mestima zabeležena je srednja apsorpcija, sa najvećom vrednošću BAC od 0,336 na mestu uzorkovanja I2, na kome sadržaj Zn u lišću i zemljištu lešnika nije bio među najvećim.

Razmatrajući sposobnost akumulacije, indikacije ili ekskluzije metala i metaloida, vrednosti $BAC \geq 1$ za Mo (na mestima uzorkovanja UI, R2 i T1) ukazivale su na sposobnost indikacije zagađenja zemljišta molibdenom upotrebom lišća lešnika. Budući da su, za ostale analizirane metale i metaloide vrednosti $BAC \ll 1$, kao i u slučaju analize podataka za hrast, može se govoriti samo o sposobnosti ekskluzije zagađujućih supstanci na ispitivanom području.

Migeon i saradnici (2009) ukazuju na niske vrednosti BAC za *C. avellana* za Cd, Pb i Zn, pri čemu su na ispitivanom području Bora i okoline, koncentracije Pb i Zn bile značajno niže, a koncentracije Cd na istom nivou na UI mestu uzorkovanja.

6.4.3.3. Bioakumulacioni faktor za smreku

Sa aspekta analize intenziteta usvajanja, za većinu metala i metaloida vrednosti BAC bile su u opsegu od veoma slabe do srednje apsorpcije u zavisnosti od mesta uzorkovanja smreke (tabela 55.). Pojedinačno, sledeći rezultati su zabeleženi:

✓ U slučaju As, preovlađivala je slaba apsorpcija na ispitivanom području. Na mestima uzorkovanja, na kojima je bilo zabeležena srednja apsorpcija, vrednosti BAC bile su na donjoj granici kategorije, sa najvišom vrednošću u iznosu od 0,183 na mestu uzorkovanja I2, na kome detektovane koncentracije As u iglicama i u zemljištu nisu bile među najvišim, a pH vrednost zemljišta je bila iz kategorije slabo alkalnog;

✓ Pošto Co nije bio detektovan u uzorcima iglica smreke, samim tim nije bilo moguće izvršiti analizu apsorpcije, dok je u slučaju Cd bila dostupna samo jedna vrednost BAC, na mestu uzorkovanja U iz kategorije slabe apsorpcije (u iznosu od 0,081), koja nije dovoljna za diskusiju;

✓ Usled niskih koncentracija Cr u iglicama, dobijene su veoma niske vrednosti BAC, koje su ukazivale na veoma slabu i slabu apsorpciju;

✓ Osim na kontrolnom mestu, gde je zabeležena srednja apsorpcija Cu, na preostalim mestima apsorpcija je bila slaba, iako su koncentracije Cu u zemljištu na nekoliko mesta uzorkovanja prelazile vrednost od 500 µg/g, čak i 1.000 µg/g;

✓ Kao i u slučaju prethodnih biljnih vrsta, vrednosti BAC za Fe bile su vrlo niske na svim mestima uzorkovanja, iz kategorije veoma slabe apsorpcije;

✓ Apсорpcija Mn se kretala od veoma slabe (na mestu R2), preko slabe (UI, SU, I2, I3, R1, T1 i S) do srednje (U, I1 i K). Na kontrolnom mestu uzorkovanja uočen je skoro 17 puta veći stepen apsorpcije u poređenju sa mestom uzorkovanja UI, iako je koncentracija u zemljištu bila dvostruko niža, ali je koncentracija u iglicama bila veća;

✓ Prosečno veće vrednosti BAC za Mo zabeležene su i u slučaju smreke, ali iz kategorije srednje apsorpcije i na osnovu vrlo niskih koncentracija u uzorcima iglica i zemljišta na ispitivanom području;

✓ Osim dve vrednosti BAC iz kategorije srednje apsorpcije Ni, na mestima uzorkovanja I1 i T2, preostale vrednosti na ispitivanom području ukazivale su na slabu apsorpciju usled niskih koncentracija Ni u iglicama;

✓ Prosečno veća apсорpcija Pb je zabeležena u slučaju smreke u poređenju sa prethodnim analiziranim vrstama, pri čemu su vrednosti BAC sa mesta uzorkovanja I1, I3, S i K bile iz kategorije jake apсорpcije, a ostale iz srednje. Poredeći mesta UI i K, razlika u apсорpciji je postojala, pri čemu je skoro tri puta veća vrednost BAC zabeležena na kontrolnom mestu uzorkovanja, iako su koncentracije Pb u iglicama i zemljištu bile znatno niže;

✓ Sve vrednosti BAC za Zn na ispitivanom području bile su iz kategorije srednje apсорpcije, sličnih vrednosti na mestima UI i K, iako je koncentracija u zemljištu bila veća na mestu UI. Najveća apсорpcija zabeležena je na mestu uzorkovanja I1, u iznosu od 0,406. Na datom mestu uzorkovanja koncentracija Zn u zemljištu nije bila među najvećim na ispitivanom području.

Razmatrajući sposobnost akumulacije, indikacije ili ekskluzije metala i metaloida od strane biljne vrste smreka, pet vrednosti $BAC \geq 1$ za Pb (na mestima uzorkovanja I1, I2, I3, S i K) ukazivale su na sposobnost indikacije zagađenja zemljišta olovom. Imajući u vidu da su, za ostale analizirane metale i metaloide vrednosti $BAC < 1$, može se govoriti o sposobnosti ekskluzije zagađujućih supstanci na ispitivanom području od strane smreke.

Tabela 53. Biokoncentracioni (BCF), translokacioni (TF) i bioakumulacioni (BAC) faktor za metale i metaloide na svim mestima uzorkovanja hrasta

| Metal(oid) | Biološki faktor | UI | U | SU | I1 | I2 | I3 | R1 | R2 | T1 | T2 | S | K |
|------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------|--------------|
| As | BCF | 0,006 | 0,018 | – | – | – | – | 0,017 | – | – | 0,014 | – | – |
| | TF | 3,291 | 1,542 | >4,805 | >1,612 | >1,420 | >1,798 | 6,080 | >9,272 | >2,064 | 1,016 | / | / |
| | BAC | 0,018 | 0,028 | 0,106 | 0,083 | 0,052 | 0,031 | 0,105 | 0,129 | 0,037 | 0,014 | – | – |
| Cd | BCF | 0,138 | 0,137 | – | 1,140 | – | – | 0,569 | – | – | 0,392 | / | / |
| | TF | 0,247 | – | >1,186 | – | / | >1,148 | 0,569 | / | >1,744 | – | / | – |
| | BAC | 0,034 | – | 0,260 | – | – | 0,164 | 0,324 | – | 0,585 | – | / | – |
| Co | BCF | 0,012 | 0,016 | – | 0,089 | – | – | 0,020 | 0,013 | – | – | – | – |
| | TF | – | – | / | – | / | / | – | – | / | / | / | – |
| | BAC | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| Cr | BCF | 0,013 | 0,033 | 0,017 | 0,081 | 0,019 | 0,012 | 0,005 | 0,005 | 0,040 | 0,030 | 0,006 | 0,029 |
| | TF | 1,239 | 0,714 | 1,592 | 0,672 | 1,818 | 2,128 | 2,879 | 4,129 | 0,863 | 1,689 | 1,427 | 0,278 |
| | BAC | 0,017 | 0,023 | 0,027 | 0,055 | 0,035 | 0,026 | 0,014 | 0,021 | 0,035 | 0,050 | 0,008 | 0,008 |
| Cu | BCF | 0,337 | 0,098 | 0,106 | 0,816 | 0,027 | 0,024 | 0,325 | 0,051 | 0,051 | 0,100 | 0,044 | 0,189 |
| | TF | 0,063 | 0,579 | 1,866 | 0,290 | 2,320 | 2,214 | 0,776 | 1,363 | 2,452 | 0,309 | 2,225 | 0,958 |
| | BAC | 0,021 | 0,057 | 0,198 | 0,237 | 0,062 | 0,053 | 0,252 | 0,069 | 0,125 | 0,031 | 0,099 | 0,181 |
| Fe | BCF | 0,003 | 0,004 | 0,003 | 0,006 | 0,003 | 0,002 | 0,005 | 0,002 | 0,003 | 0,004 | 0,002 | 0,014 |
| | TF | 2,113 | 0,922 | 1,672 | 1,014 | 1,805 | 3,020 | 2,350 | 5,612 | 0,946 | 0,774 | 1,005 | 0,417 |
| | BAC | 0,006 | 0,004 | 0,005 | 0,006 | 0,005 | 0,006 | 0,011 | 0,010 | 0,003 | 0,003 | 0,002 | 0,006 |
| Mn | BCF | 0,108 | 0,032 | 0,104 | 0,771 | 0,017 | 0,035 | 0,215 | 0,129 | 0,062 | 0,046 | 0,022 | 0,182 |
| | TF | 0,792 | 3,017 | 1,067 | 0,766 | 6,615 | 2,661 | 0,638 | 0,297 | 1,311 | 2,957 | 1,285 | 4,602 |
| | BAC | 0,085 | 0,096 | 0,111 | 0,590 | 0,111 | 0,093 | 0,137 | 0,038 | 0,081 | 0,137 | 0,029 | 0,839 |
| Mo | BCF | – | – | 0,964 | – | – | 0,318 | – | – | – | – | – | – |
| | TF | >9,507 | >3,050 | 1,358 | >2,153 | >1,447 | 0,980 | >6,120 | >6,347 | >1,630 | >2,057 | / | / |
| | BAC | 0,220 | 0,423 | 1,309 | 0,901 | 0,399 | 0,311 | 0,954 | 0,891 | 0,620 | 0,317 | – | – |
| Ni | BCF | 0,080 | 0,061 | 0,062 | 0,316 | 0,060 | 0,056 | 0,226 | 0,093 | 0,085 | 0,062 | 0,038 | 0,118 |
| | TF | 3,156 | 1,586 | 3,926 | 1,093 | 0,791 | 1,894 | 1,820 | 4,419 | 1,493 | 1,494 | 3,443 | 0,555 |
| | BAC | 0,252 | 0,097 | 0,245 | 0,345 | 0,048 | 0,106 | 0,412 | 0,410 | 0,127 | 0,093 | 0,130 | 0,065 |
| Pb | BCF | 0,007 | 0,020 | – | 0,145 | – | – | 0,063 | – | – | 0,052 | – | 0,053 |
| | TF | 6,982 | 4,835 | >6,954 | 0,741 | >1,950 | >3,381 | 6,962 | >13,262 | >34,606 | 0,825 | >1,432 | 1,766 |
| | BAC | 0,051 | 0,098 | 0,264 | 0,107 | 0,064 | 0,056 | 0,439 | 0,328 | 1,130 | 0,043 | 0,043 | 0,094 |
| Zn | BCF | 0,215 | 0,110 | 0,058 | 0,326 | 0,056 | 0,051 | 0,252 | 0,032 | 0,064 | 0,224 | 0,974 | 0,075 |
| | TF | 0,444 | 1,954 | 3,058 | 0,767 | 2,694 | 2,679 | 1,170 | 6,158 | 11,793 | 0,553 | 0,187 | 3,581 |
| | BAC | 0,095 | 0,214 | 0,179 | 0,250 | 0,150 | 0,136 | 0,295 | 0,200 | 0,749 | 0,124 | 0,182 | 0,267 |

naglašene su vrednosti bioloških faktora > 1;

vrednosti TF sa znakom „>” dobijene su deljenjem koncentracije u opranom lišću sa odgovarajućim LD umesto koncentracije u korenu;

„–” jedna od koncentracija metal(oid)a nedostaje za proračun biološkog faktora;

„/” obe koncentracije metal(oid)a nedostaju za proračun biološkog faktora.

Tabela 54. Biokonzentracioni (BCF), translokacioni (TF) i bioakumulacioni (BAC) faktor za metale i metalloide na svim mestima uzorkovanja lešnika

| Metal(oid) | Biološki faktor | UI | U | SU | I1 | I2 | I3 | R1 | R2 | T1 | T2 | S | K |
|------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|
| As | BCF | 0,030 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| | TF | 11,233 | >3,227 | >3,170 | >1,268 | >1,048 | >2,959 | >3,426 | >6,521 | >3,077 | >2,058 | / | / |
| | BAC | 0,339 | 0,147 | 0,078 | 0,074 | 0,036 | 0,080 | 0,126 | 0,119 | 0,118 | 0,020 | – | – |
| Cd | BCF | – | – | – | 0,447 | / | – | – | – | – | 0,082 | – | / |
| | TF | >2,427 | / | / | – | >1,175 | >1,479 | / | / | / | – | / | / |
| | BAC | 0,484 | – | – | – | – | 0,243 | – | – | – | – | – | / |
| Co | BCF | – | – | – | 0,020 | – | – | – | – | – | – | 0,011 | 0,013 |
| | TF | / | / | / | – | / | / | / | / | / | / | – | – |
| | BAC | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| Cr | BCF | 0,037 | 0,008 | – | 0,035 | 0,007 | 0,010 | 0,008 | 0,026 | 0,017 | 0,023 | 0,045 | 0,007 |
| | TF | 0,576 | 1,782 | >2,200 | 0,870 | 1,239 | 3,435 | 0,804 | 1,360 | 1,415 | 1,384 | 0,183 | 2,155 |
| | BAC | 0,021 | 0,014 | 0,013 | 0,030 | 0,009 | 0,033 | 0,007 | 0,035 | 0,025 | 0,032 | 0,008 | 0,016 |
| Cu | BCF | 0,051 | 0,022 | 0,021 | 0,149 | 0,060 | 0,014 | 0,026 | 0,016 | 0,022 | 0,072 | 0,085 | 0,096 |
| | TF | 4,613 | 3,711 | 6,496 | 1,222 | 3,750 | 8,741 | 4,871 | 7,372 | 5,092 | 0,474 | 1,890 | 1,630 |
| | BAC | 0,237 | 0,080 | 0,138 | 0,183 | 0,226 | 0,120 | 0,129 | 0,121 | 0,112 | 0,034 | 0,160 | 0,156 |
| Fe | BCF | 0,006 | 0,001 | 0,002 | 0,007 | 0,003 | 0,001 | 0,002 | 0,001 | 0,001 | 0,003 | 0,015 | 0,004 |
| | TF | 1,772 | 3,314 | 4,040 | 0,757 | 1,263 | 6,204 | 2,339 | 15,576 | 3,194 | 1,931 | 0,273 | 1,020 |
| | BAC | 0,010 | 0,004 | 0,006 | 0,005 | 0,003 | 0,009 | 0,005 | 0,020 | 0,004 | 0,006 | 0,004 | 0,004 |
| Mn | BCF | 0,023 | 0,010 | 0,017 | 0,118 | 0,014 | 0,007 | 0,007 | 0,007 | 0,007 | 0,025 | 0,016 | 0,088 |
| | TF | 3,945 | 12,348 | 7,632 | 4,352 | 15,430 | 15,500 | 14,277 | 4,775 | 8,207 | 7,929 | 2,093 | 7,561 |
| | BAC | 0,092 | 0,121 | 0,132 | 0,514 | 0,222 | 0,103 | 0,102 | 0,033 | 0,056 | 0,194 | 0,033 | 0,662 |
| Mo | BCF | 0,110 | – | – | – | – | – | – | 0,410 | 0,830 | – | – | – |
| | TF | 9,152 | >5,377 | >4,797 | >1,493 | >1,893 | >4,237 | >2,667 | 3,082 | 1,517 | >2,037 | >2,033 | / |
| | BAC | 1,004 | 0,774 | 0,864 | 0,492 | 0,688 | 0,642 | 0,407 | 1,264 | 1,259 | 0,240 | 0,779 | – |
| Ni | BCF | 0,112 | 0,015 | – | 0,074 | 0,011 | – | 0,014 | 0,021 | – | 0,053 | 0,063 | 0,030 |
| | TF | 0,827 | 4,612 | >6,106 | 2,277 | 3,601 | >4,482 | 3,274 | 3,915 | >3,600 | 2,438 | 0,900 | 2,716 |
| | BAC | 0,093 | 0,070 | 0,097 | 0,169 | 0,039 | 0,082 | 0,046 | 0,084 | 0,056 | 0,130 | 0,057 | 0,081 |
| Pb | BCF | 0,024 | – | – | 0,036 | – | – | – | – | – | 0,036 | – | – |
| | TF | 13,911 | >5,497 | >6,631 | 2,409 | >3,037 | >5,922 | >6,134 | >9,853 | >11,516 | 1,094 | >1,471 | >1,919 |
| | BAC | 0,333 | 0,109 | 0,139 | 0,087 | 0,101 | 0,133 | 0,113 | 0,144 | 0,275 | 0,039 | 0,047 | 0,103 |
| Zn | BCF | 0,088 | 0,025 | 0,041 | 0,436 | 0,066 | 0,032 | 0,026 | 0,038 | 0,040 | 0,147 | 0,161 | 0,070 |
| | TF | 2,826 | 5,095 | 3,965 | 0,429 | 5,103 | 5,070 | 2,721 | 4,661 | 5,155 | 0,756 | 1,118 | 2,722 |
| | BAC | 0,249 | 0,126 | 0,162 | 0,187 | 0,336 | 0,161 | 0,070 | 0,179 | 0,207 | 0,111 | 0,180 | 0,191 |

naglašene su vrednosti bioloških faktora > 1;

vrednosti TF sa znakom „>” dobijene su deljenjem koncentracije u opranom lišću sa odgovarajućim LD umesto koncentracije u korenu;

„–” jedna od koncentracija metal(oid)a nedostaje za proračun biološkog faktora;

„/” obe koncentracije metal(oid)a nedostaju za proračun biološkog faktora.

Tabela 55. Biokonzentracioni (BCF), translokacioni (TF) i bioakumulacioni (BAC) factor za metale i metaloide na svim mestima uzorkovanja smreke

| Metal(oid) | Biološki faktor | UI | U | SU | I1 | I2 | I3 | R1 | R2 | T1 | T2 | S | K |
|------------|-----------------|--------------|------------------|------------------|------------------|------------------|--------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|--------------|
| As | BCF | 0,026 | – | – | – | – | 0,037 | – | 0,025 | 0,027 | 0,036 | – | – |
| | TF | 3,390 | >3,651 | >4,289 | >3,264 | >3,260 | 1,509 | >2,560 | 2,360 | 0,505 | 0,334 | / | / |
| | BAC | 0,088 | 0,106 | 0,110 | 0,159 | 0,183 | 0,055 | 0,049 | 0,060 | 0,013 | 0,012 | – | – |
| Cd | BCF | – | – | 0,168 | 2,929 | – | – | – | – | 0,628 | 1,281 | / | 0,909 |
| | TF | / | >1,228 | – | – | / | / | / | / | – | – | / | – |
| | BAC | – | 0,081 | – | – | – | – | – | – | – | – | / | – |
| Co | BCF | – | – | – | 0,032 | – | – | – | – | 0,012 | 0,052 | – | 0,033 |
| | TF | / | / | / | – | / | / | / | / | – | – | / | – |
| | BAC | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| Cr | BCF | 0,021 | 0,012 | 0,009 | 0,021 | 0,094 | 0,013 | 0,014 | 0,013 | 0,013 | 0,019 | – | 0,005 |
| | TF | 0,787 | 1,211 | 1,633 | 0,656 | 0,164 | 0,652 | 1,905 | 1,236 | 1,706 | 0,728 | >2,351 | 1,117 |
| | BAC | 0,017 | 0,015 | 0,015 | 0,014 | 0,015 | 0,008 | 0,027 | 0,016 | 0,022 | 0,014 | 0,010 | 0,006 |
| Cu | BCF | 0,083 | 0,073 | 0,026 | 0,040 | 0,051 | 0,098 | 0,006 | 0,013 | 0,041 | 0,170 | 0,028 | 0,059 |
| | TF | 0,579 | 1,243 | 3,193 | 1,599 | 0,293 | 0,541 | 8,359 | 2,381 | 0,770 | 0,117 | 2,481 | 2,838 |
| | BAC | 0,048 | 0,091 | 0,085 | 0,064 | 0,015 | 0,053 | 0,048 | 0,032 | 0,032 | 0,020 | 0,069 | 0,168 |
| Fe | BCF | 0,004 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,004 | 0,003 | 0,001 | 0,004 | 0,001 | 0,002 | 0,001 | 0,001 |
| | TF | 0,835 | 3,248 | 2,895 | 1,541 | 0,427 | 0,748 | 8,392 | 1,375 | 1,954 | 0,692 | 1,226 | 1,124 |
| | BAC | 0,004 | 0,005 | 0,004 | 0,002 | 0,002 | 0,002 | 0,011 | 0,005 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,002 |
| Mn | BCF | 0,029 | 0,037 | 0,054 | 0,243 | 0,019 | 0,046 | 0,012 | 0,010 | 0,100 | 0,301 | 0,013 | 0,198 |
| | TF | 0,449 | 3,654 | 1,653 | 0,917 | 1,404 | 1,038 | 4,164 | 0,909 | 0,502 | 1,082 | 1,712 | 1,114 |
| | BAC | 0,013 | 0,134 | 0,089 | 0,223 | 0,027 | 0,048 | 0,049 | 0,009 | 0,050 | 0,326 | 0,022 | 0,220 |
| Mo | BCF | 0,475 | 1,435 | 0,393 | – | 0,256 | 0,662 | – | 0,249 | – | – | – | – |
| | TF | 1,464 | 0,477 | 1,192 | >1,357 | 0,815 | 0,489 | >2,553 | 2,302 | >1,507 | >1,397 | / | / |
| | BAC | 0,695 | 0,684 | 0,469 | 0,467 | 0,209 | 0,324 | 0,203 | 0,573 | 0,344 | 0,159 | – | – |
| Ni | BCF | 0,060 | 0,035 | 0,034 | 0,049 | 0,079 | 0,021 | 0,012 | 0,022 | 0,056 | 0,080 | – | 0,013 |
| | TF | 0,283 | 0,503 | 1,740 | 3,083 | 0,344 | 0,711 | 4,776 | 1,000 | 1,448 | 1,900 | >1,550 | 2,999 |
| | BAC | 0,017 | 0,018 | 0,059 | 0,151 | 0,027 | 0,015 | 0,055 | 0,022 | 0,081 | 0,152 | 0,013 | 0,040 |
| Pb | BCF | 0,039 | – | – | 0,032 | – | 0,034 | – | – | 0,050 | 0,367 | – | 0,079 |
| | TF | 3,741 | >9,824 | >6,059 | 3,872 | >1,421 | 2,294 | >5,329 | >9,806 | 2,337 | 0,094 | >0,467 | 0,227 |
| | BAC | 0,608 | 0,571 | 0,836 | 1,287 | 0,954 | 1,143 | 0,366 | 0,525 | 0,822 | 0,389 | 1,919 | 1,736 |
| Zn | BCF | 0,164 | 0,223 | 0,256 | 1,361 | 0,217 | 0,288 | 0,118 | 0,112 | 0,503 | 1,006 | 0,442 | 0,305 |
| | TF | 1,146 | 1,724 | 0,850 | 0,298 | 0,581 | 0,680 | 1,033 | 0,962 | 0,371 | 0,279 | 0,391 | 0,669 |
| | BAC | 0,188 | 0,384 | 0,217 | 0,406 | 0,126 | 0,196 | 0,122 | 0,108 | 0,187 | 0,281 | 0,173 | 0,204 |

naglašene su vrednosti bioloških faktora > 1;

vrednosti TF sa znakom „>” dobijene su deljenjem koncentracije u opranim iglicama sa odgovarajućim LD umesto koncentracije u korenu;

„–” jedna od koncentracija metal(oid)a nedostaje za proračun biološkog faktora;

„/” obe koncentracije metal(oid)a nedostaju za proračun biološkog faktora.

6.4.4. Uticaj koncentracija metala i metaloida na vrednost bioloških faktora

Kao što je navedeno u prethodnom poglavlju, vrednosti bioloških faktora za metale i metaloide u nekim slučajevima su zavisile od odgovarajućih koncentracija u zemljištu ili korenu, dok u nekim nisu, što se ne može jasno uočiti iz prikazanih tabela. U ovom poglavlju je data zavisnost vrednosti bioloških faktora od odgovarajućih koncentracija metala i metaloida. Grafičkim prikazom ovih zavisnosti može se uvideti trend porasta ili smanjenja usvajanja, odnosno translokacije, analiziranih metala i metaloida. Takođe, moguće je pretpostaviti kako bi eventualno povećanje koncentracija u korenu i/ili zemljištu uticalo na vrednost bioloških faktora, a samim tim i na potencijalnu mogućnost upotrebe u svrhe biomonitoringa i fitoremedijacije.

6.4.4.1. Zavisnost bioloških faktora od koncentracija metala i metaloida u zemljištu i delovima hrasta

Analiza uticaja koncentracija As, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn u uzorcima zemljišta i korena hrasta na vrednosti bioloških faktora BCF, TF i BAC prikazana je na slici 53., izuzev za elemente koji su imali tri ili manje vrednosti bioloških faktora.

Na osnovu manjeg broja vrednosti bioloških faktora za As, može se uvideti da povećanje koncentracije u zemljištu do 600 $\mu\text{g/g}$ nije uticalo na povećano usvajanje u korenu hrasta (BAC), ali da se sa povećanjem sadržaja As u korenu (od $> 2 \mu\text{g/g}$) odvijala aktivnija translokacija do lišća hrasta (TF). Razmatrajući zavisnost vrednosti BAC od koncentracije As u zemljištu, može se uvideti da se akumulacija u lišću nije povećala sa porastom koncentracije u zemljištu korenovog sistema do 600 $\mu\text{g/g}$ (slika 53.a).

Prema podacima o Cr (slika 53.b), do koncentracije od oko 65 $\mu\text{g/g}$ u zemljištu, usvajanje u korenu ekponencijalno opada, ali iznad date vrednosti postoji mogućnost povećanja akumulacije u korenu hrasta. Prema podacima o translokaciji, sa povećanjem sadržaja Cr u korenu postoji afinitet akumulacije pre nego translokacije do lišća hrasta, dok porast koncentracija u zemljištu od 80 do 600 $\mu\text{g/g}$ nije uticao na sadržaj Cr u lišću.

Iako su koncentracije Cu u zemljištu na ispitivanom području bile visoke (do 1.000 $\mu\text{g/g}$), prema biološkim faktorima BCF i BAC, očigledno je da nisu značajnije

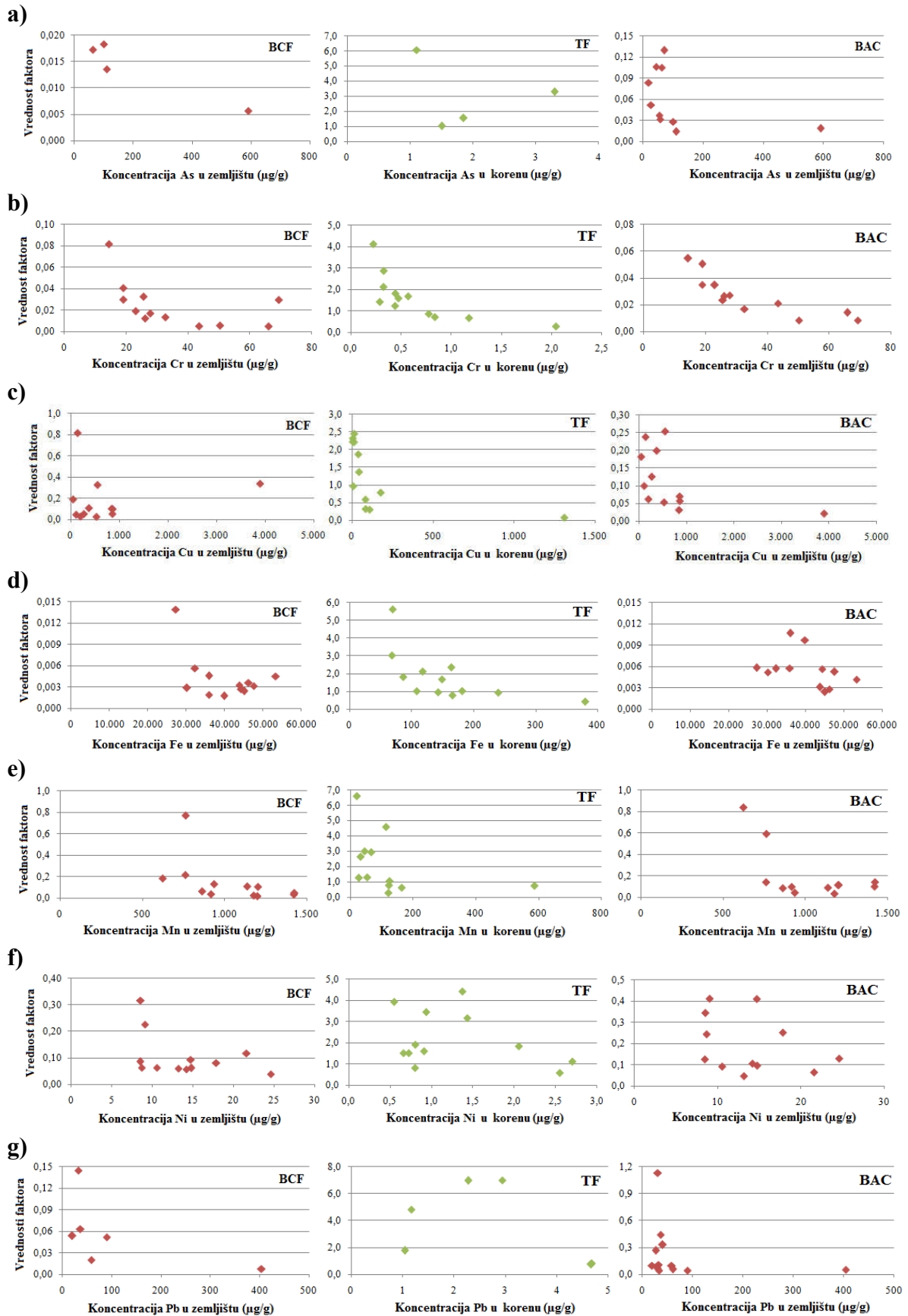
uticale na akumulaciju Cu u korenu i lišću hrasta (slika 53.c). Takođe, koncentracije Cu u korenu do 1.300 $\mu\text{g/g}$ nisu bile uzrok efikasnije translokacije do lišća. Podaci sa mesta uzorkovanja UI, koji su se značajno razlikovali od ostalih mesta, na slici 52.c prikazani su u vidu ekstremnih vrednosti, i bez obzira na vrlo visoke koncentracije Cu u zemljištu i korenu hrasta, nije bilo uočeno uvećanje vrednosti bioloških faktora.

Slikama 53.d i 53.e, prikazani su biološki faktori za Fe i Mn, koji ne predstavljaju značajne zagađujuće supstance na ispitivanom području, i prema ostvarenim zavisnostima nije uočena povećana akumulacija u korenu ili translokacija u lišću hrasta sa povećanjem odgovarajućih koncentracija u zemljištu korenovog sistema.

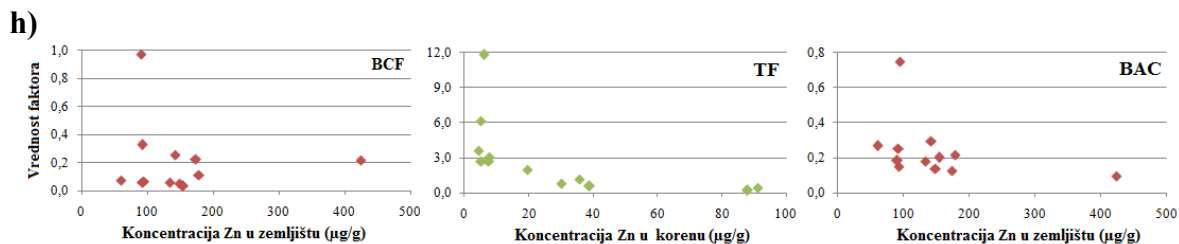
Biološki faktori za Ni, dati slikom 53.f, ukazali su da pri povećanju koncentracije u zemljištu, sa 10 na 25 $\mu\text{g/g}$, nastupa restriktivno usvajanje Ni u korenu, dok se usvojene količine iz korena u smanjenom obimu translociraju do lišća. Vrednosti BAC su ukazivale da, u koncentracionom opsegu Ni od 10–30 $\mu\text{g/g}$ u zemljištu, nije postojao značajan uticaj na sadržaj u lišću hrsta.

Na ispitivanom području za Pb ne postoji veliki broj podataka, ali na osnovu prikazanih vrednosti bioloških faktora (slika 53.g) primetan je trend restriktivnog usvajanja Pb korenom do koncentracije od oko 400 $\mu\text{g/g}$ u zemljištu. U slučaju zavisnosti koren–lišće, postoji mogućnost efikasnije translokacije pri niskim koncentracijama Pb u korenu (do 3 $\mu\text{g/g}$). Koncentracije u zemljištu korenovog sistema hrasta, do 400 $\mu\text{g/g}$, nisu značajnije uticale na sadržaj Pb u lišću.

Vrednosti bioloških faktora za Zn (slika 53.h) ukazivali su da je pri koncentracijama Zn od oko 100 $\mu\text{g/g}$ u zemljištu moguća akumulacija u korenu, ali i da je proces translokacije do lišća efikasan do koncentracija od 40 $\mu\text{g/g}$ u korenu. Osim jedne izdvojene vrednosti BAC, pri koncentraciji Zn od 100 $\mu\text{g/g}$ u zemljištu, ostali podaci su ukazivali na nepostojanje značajnijeg uticaja zemljišta korenovog sistema na sadržaj Zn u lišću hrasta.



Nastavak slike 53.



Slika 53. Uticaj koncentracije metala i metaloida na vrednosti bioloških faktora vezanih za hrast **a)** As, **b)** Cr; **c)** Cu; **d)** Fe; **e)** Mn; **f)** Ni; **g)** Pb; **h)** Zn (*BCF – biokoncentracioni faktor, TF – translokacioni faktor, BAC – bioakumulacioni faktor*)

6.4.4.2. Zavisnost bioloških faktora od koncentracija metala i metaloida u zemljištu i delovima lešnika

Na slici 54. prikazana je uporedna analiza uticaja koncentracija metala i metaloida u uzorcima zemljišta i korena na vrednosti bioloških faktora BCF, TF i BAC za lešnik. Na slici nisu prikazani svi analizirani elementi, kao ni svi faktori za određene elemente, usled malog broja vrednosti ($N \leq 3$).

Usled samo jedne koncentracije As u korenu lešnika na ispitivanom području (u iznosu od 1,03 µg/g), vrednosti BCF i TF nisu izračunate. Prema dostupnim podacima, koncentracije As do 100 µg/g u zemljištu nisu uticale na sadržaj u lišću lešnika (slika 54.a).

Biološki faktori za Cr, dati na slici 54.b, ukazivali su na vrlo slabu akumulaciju iz zemljišta u korenu i lišću lešnika do koncentracija od 65 µg/g u zemljištu. Efikasna translokacija Cr iz korena i lišće odvijala se do 1 µg/g, nakon čega translokacija opada sa porastom koncentracije Cr na 2,5 µg/g u korenu lešnika.

Na slici 54.c prikazana je zavisnost bioloških faktora od koncentracija Cu. Koncentracije u zemljištu lešnika su se kretale do 1.000 µg/g, pri čemu nakon sadržaja od oko 500 µg/g, postojala je tendencija porasta usvajanja Cu korenom iz zemljišta. Efikasna translokacija iz korena prema lišću je primetna do koncentracije od oko 20 µg/g, a pri vrednosti od oko 67 µg/g u korenu, javlja se tendencija smanjene translokacije, odnosno razvijanja mehanizama zaštite nadzemnih delova od toksičnih koncentracija Cu. Prema podacima vezanim za BAC, uočena su bila tri koncentraciona opsega u zemljištu korenovog sistema lešnika: do 200 µg/g lešnik je najviše akumulirao

Cu u lišću, od 400–600 $\mu\text{g/g}$ akumulacija se smanjila, dok je pri koncentracijama u opsegu od 700–1.000 $\mu\text{g/g}$ došlo do pada akumulacije Cu u lišću lešnika.

Uticaj koncentracije Fe u zemljištu na akumulaciju u korenu i lišću lešnika (slika 54.d) nije bio veliki, dok se sa povećanjem koncentracije u korenu stepen translokacije smanjivao, iako je efikasna translokacija do lišća uočena pri koncentracijama $< 200 \mu\text{g/g}$ u korenu.

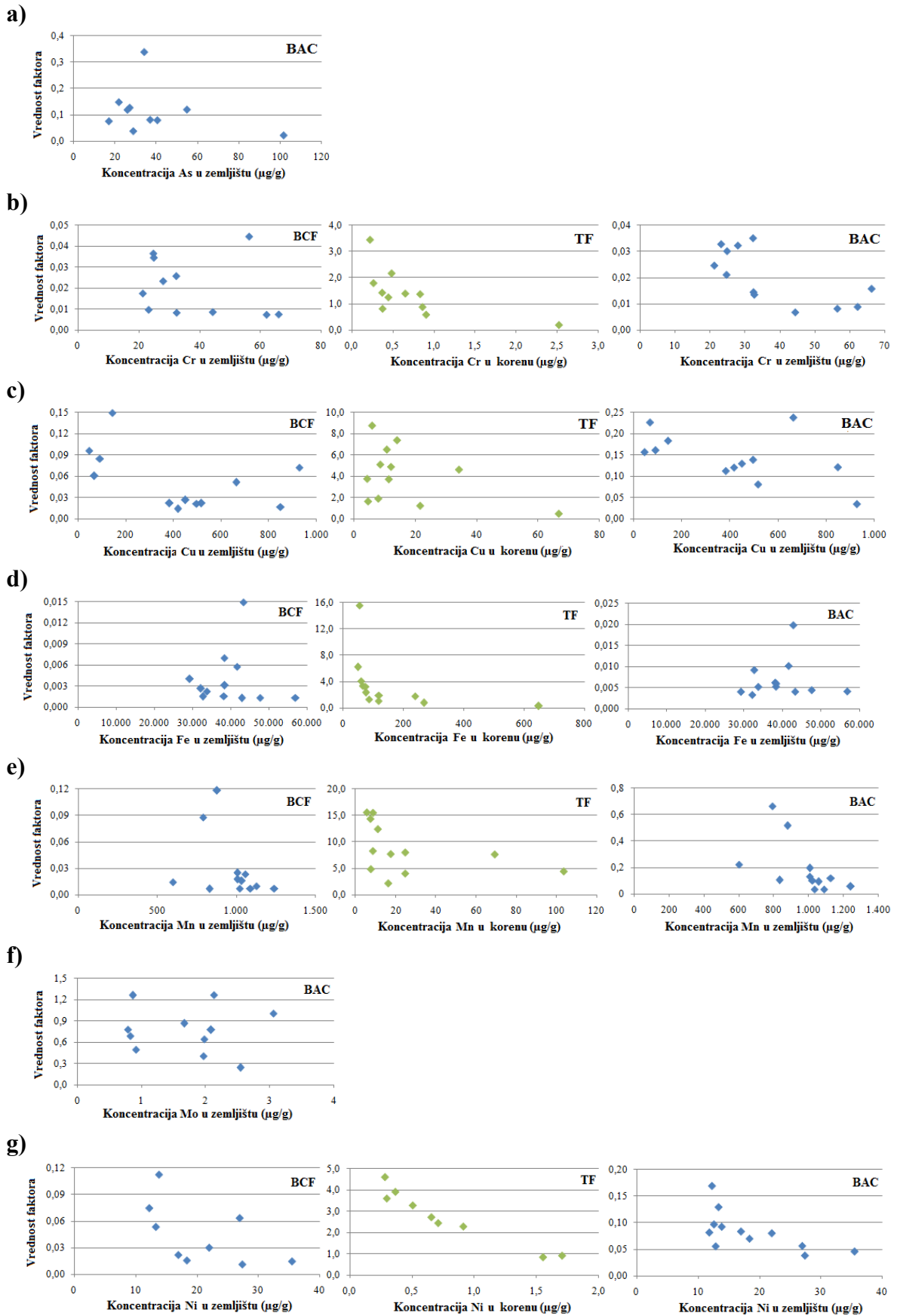
Slikom 54.e, prikazani su biološki faktori za Mn. Do koncentracija $< 1.000 \mu\text{g/g}$ usvajanje iz zemljišta u korenu lešnika raste, nakon čega opada, što se primentno i kod uticaja koncentracija Mn u zemljištu na akumulaciju u lišću lešnika. Translokacija koren–lišće bila je vrlo efikasna pri nižim koncentracijama Mn u korenu (do 30 $\mu\text{g/g}$), dok se na osnovu dve koncentracije $> 30 \mu\text{g/g}$ primećuje trend smanjene translokacije.

Podaci o biološkim faktorima vezanim za Mo bili su dostupni samo za proračun BAC vrednosti (slika 54.f), usled čega vrednosti BCF i TF nisu prikazane na slici. U koncentracionom opsegu od 1–3 $\mu\text{g/g}$, sadržaj Mo u zemljištu je imao uticaj na koncentraciju u lišću u zavisnosti od mesta uzorkovanja lešnika.

Sa porastom koncentracija Ni u zemljištu, od 10 do 40 $\mu\text{g/g}$, došlo je do smanjene akumulacije u korenu, odnosno lišću lešnika. Efikasna translokacija iz korena u lišće, vršena je pri nižim koncentracijama (do 1 $\mu\text{g/g}$), sa tendencijom smanjenja pri višim koncentracijama (slika 54.g).

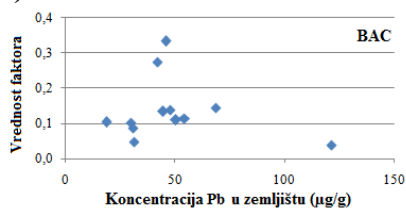
Slično podacima za Mo, usled malog broja uzorka korena u kojima je detektovano Pb, od bioloških faktora prikazan je samo BAC (slika 54.h), čije vrednosti su ukazivale na restrikciju akumulacije Pb iz zemljišta u lišću pri koncentracijama $> 50 \mu\text{g/g}$.

Porast koncentracije Zn u zemljištu, u opsegu 50–300 $\mu\text{g/g}$, imao je vrlo mali uticaj na akumulaciju u korenu lešnika (slika 54.i), jer su se vrednosti BCF kretale do 0,2 (izuzev jedne vrednosti u iznosu od 0,436). U slučaju vrednosti BAC, mogla se naslutiti određena restrikcija akumulacije u lišću sa porastom koncentracije Zn u zemljištu. Efikasna translokacija koren–lišće, odvijala se pri koncentracijama Zn $< 20 \mu\text{g/g}$ u korenu, dok je pri većim koncentracijama translokacija Zn do lišća lešnika bila slabija.

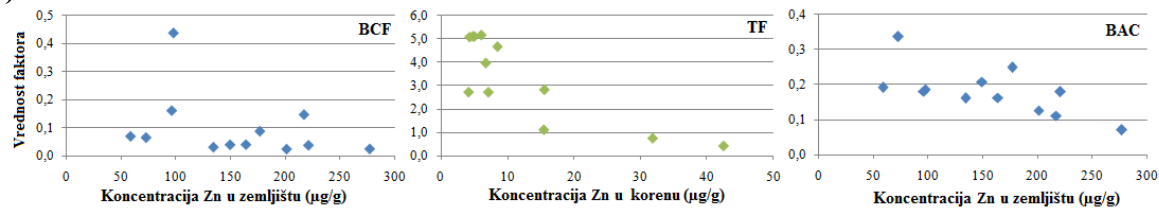


Nastavak slike 54.

h)



i)



Slika 54. Uticaj koncentracije metala i metaloida na vrednosti bioloških faktora vezanih za lešnik **a)** As (samo BAC), **b)** Cr; **c)** Cu; **d)** Fe; **e)** Mn; **f)** Mo (samo BAC); **g)** Ni; **h)** Pb (samo BAC); **i)** Zn (*BCF* – biokoncentracioni faktor, *TF* – translokacioni faktor, *BAC* – bioakumulacioni faktor)

6.4.4.3. Zavisnost bioloških faktora od koncentracija metala i metaloida u zemljištu i delovima smreke

Na slici 55. je prikazana uporedna analiza uticaja koncentracija metala i metaloida u uzorcima zemljišta i korena na vrednosti bioloških faktora za smreku, izuzev za Cd i Co.

Prema vrednostima bioloških faktora za As (slika 55.a), koncentracije u zemljištu manje od 200 µg/g nisu imale značajan uticaj na akumulaciju As u korenu, dok se akumulacija i translokacija As u iglicama smanjivala sa porastom koncentracija u zemljištu, odnosno korenu smreke, ukazujući na određene mehanizme zaštite koje je razvila ova vrsta.

Koncentracije Cr u zemljištu korenovog sistema smreke, pri porastu sa 20 na 63 µg/g, nisu uticale na akumulaciju u korenu i iglicama smreke, dok je efikasna translokacija Cr ka iglicama bila moguća pri niskim koncentracijama u korenu (slika 55.b).

Iako su se koncentracije Cu u zemljištu korenovog sistema smreke kretale u opsegu 40–1.300 µg/g, nije bila je primetna povećana akumulacije u iglicama (slika 55.c), dok je akumulacija Cu u korenu pokazala više konstantnu vrednost u datom koncentracionom opsegu. Efikasna translokacija Cu iz korena prema iglicama bila je

primetna do koncentracije od oko 25 $\mu\text{g/g}$, dok je pri većim koncentracijama dolazilo do smanjene translokacije, verovatno kao rezultat zaštite nadzemnih delova od toksičnih koncentracija Cu.

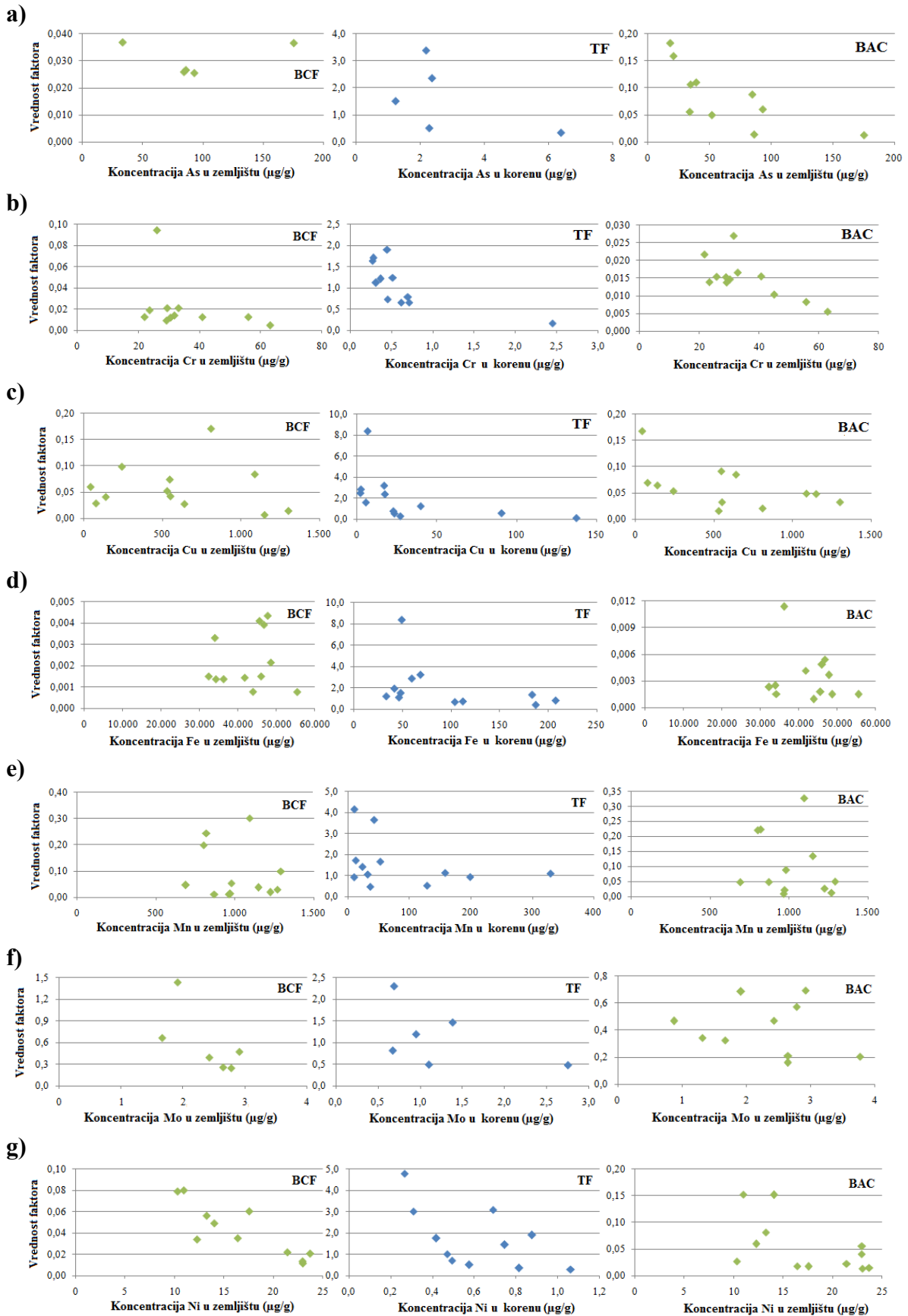
Vrlo nizak stepen usvajanja Fe iz zemljišta u korenu i iglicama bio je takođe karakterističan i za smreku (slika 55.d), dok je translokacija do iglica bila uglavnom efikasna kada je Fe bilo prisutno u korenu u koncentracionom opsegu 30–200 $\mu\text{g/g}$.

Vrednosti faktora BCF i BAC ukazale su na blagu restrikciju sa povećanjem koncentracije Mn u zemljištu korenovog sistema smreke, dok je većina vrednosti TF bila na granici efikasne translokacije ili veća (slika 55.e).

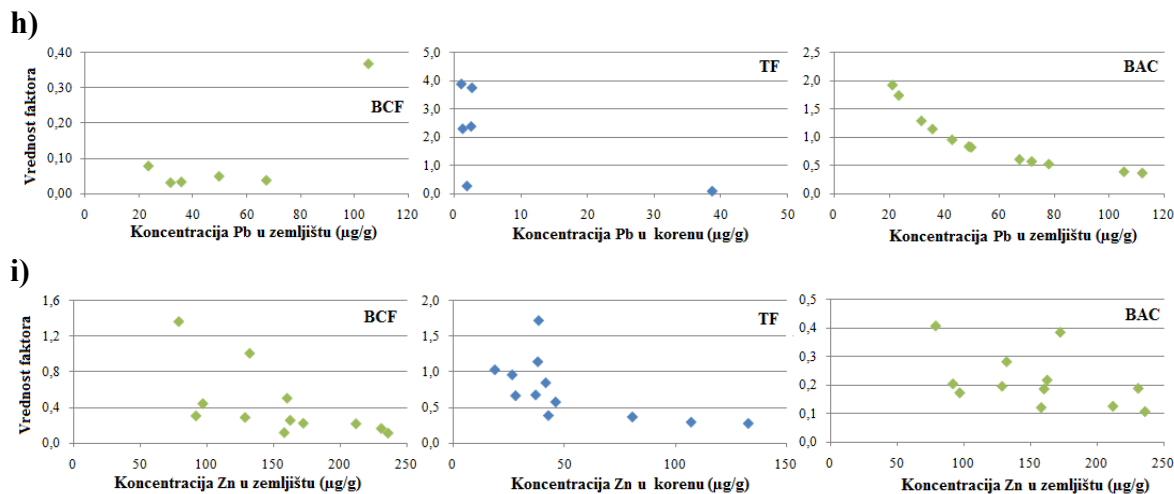
Sva tri biološka faktora za Mo (slika 55.f) ukazivala su na smanjenu akumulaciju sa povećanjem koncentracija u zemljištu smreke, kao i u slučaju Ni (slika 54.g). Translokacija do iglica smreke bila je uglavnom efikasna, ali pri manjim koncentracijama Mo i Ni u korenu.

Podaci o biološkim faktorima vezanim za Pb (slika 55.h) ukazuju na moguće aktivnije usvajanje iz zemljišta pri koncentracijama $> 100 \mu\text{g/g}$, dok je u slučaju akumulacije u iglicama smreke bio uočen jasan trend smanjenja sa povećanjem koncentracija u zemljištu. Efikasna translokacija do iglica bila je moguća pri niskim koncentracijama Pb korenu.

Sve vrednosti bioloških faktora su ukazivale da se Zn smanjeno usvaja i translocira iz zemljišta, preko korena do iglica smreke (slika 55.i).



Nastavak slike 55.



Slika 55. Uticaj koncentracije metala i metaloida na vrednosti bioloških faktora vezanih za biljnu vrstu smreka **a)** As, **b)** Cr; **c)** Cu; **d)** Fe; **e)** Mn; **f)** Mo; **g)** Ni; **h)** Pb; **i)** Zn (*BCF* – biokoncentracioni faktor, *TF* – translokacioni faktor, *BAC* – bioakumulacioni faktor)

6.5. Upotreba hrasta, lešnika i smreke u svrhe fitoekstrakcije i fitostabilizacije

Više biljke, prvenstveno zbog svoje velike biomase i dubokog razgranatog korenovog sistema, predstavljaju važnu grupu biljaka koje se ispituju u cilju potencijalne upotrebe u svrhe fitoremedijacije zagađujućih supstanci iz zemljišta.

Izradom doktorske disertacije, formiran je značajan skup podataka koji predstavlja odličnu osnovu za analizu mogućnosti upotrebe ispitivanih biljnih vrsta, pored biomonitoringa, i u svrhe fitoremedijacije zemljišta (fitoekstrakcije i/ili fitostabilizacije) analiziranim metalima i metaloidima. Podaci o raspodeli, počev od uzoraka zemljišta, preko korena, do nadzemnih delova hrasta, lešnika i smreke ukazuju na tendenciju akumulacije i translokacije metala i metaloida, kao i na ponašanje biljnih vrsta u sredini u kojoj opstaju.

Kako bi biljna vrsta bila pogodna za upotrebu u svrhe fitoekstrakcije određenog metala ili metaloida poreklom iz zemljišta, potrebno je da vrednost bioakumulacionog faktora (BAC) bude veća od 1 za određeni element, odnosno da dolazi do efikasne translokacije elemenata u nadzemne delove biljaka. Sa druge strane, za upotrebu biljne vrste u cilju fitostabilizacije određenog elementa, potrebno je da istovremeno vrednost biokoncentracionog faktora (BCF) bude veća od 1, a vrednost translokacionog faktora

(TF) manja od 1. Drugim rečima, elementi poreklom iz zemljišta aktivno se usvajaju u korenovim sistemom ali ne dolazi do njihove translokacije u nadzemne delove već se akumulacija zadržava na nivou korena.

6.5.1. Upotreba hrasta, lešnika i smreke u svrhe fitoekstrakcije

Prema podacima za hrast, u okviru ispitivanog područja, uslov fitoekstrakcije ostvaren je za Mo, na mestu uzorkovanja SU, i za Pb na mestu T1 (tabela 53.). Takođe, za Mo su na mestima uzorkovanja I1, R1 i R2 vrednosti BAC bile visoke ($\geq 0,9$), što ukazuje na mogući potencijal fitoekstrakcije Mo iz zemljišta upotrebom hrasta, ali pri malim koncentracijama Mo u zemljištu korenovog sistema. Visoke vrednosti biakumulacionog faktora za Pb nisu uočene na ostalim mestima uzorkovanja, izuzev na mestu T1, što može biti posledica karakterističnih geohemijskih uslova koji su vladali na datom mestu. Međutim, samo jedna vrednost BAC > 1 nije dovoljna za diskusiju sposobnosti fitoekstrakcije Pb iz zemljišta upotrebom hrasta.

Uslov fitoekstrakcije, prema podacima za lešnik, ostvaren je takođe za Mo, na mestima uzorkovanja UI, R2 i T1 (tabela 54.), dok su i na mestima uzorkovanja U, SU i S zabeležene povišene vrednosti BAC ($> 0,77$). Međutim, sposobnost fitoekstrakcije lešnika je razmatrana je sa koncentracijama Mo u uzorcima zemljišta koje su bile na nivou nekoliko $\mu\text{g/g}$.

Na ispitivanom području, prema podacima za smreku, uslov fitoekstrakcije ostvaren je samo za Pb, i to na mestima uzorkovanja I1, I3, S i K (tabela 55.), dok su na mestima SU, I2 i T1 vrednosti BAC bile povišene ($> 0,8$), što je dovoljno da ukaže na potencijalnu mogućnost upotrebe smreke u svrhe fitoekstrakcije Pb, ali takođe pri nižim koncentracijama u zemljištu.

6.5.2. Upotreba hrasta, lešnika i smreke u svrhe fitostabilizacije

Prema vrednostima bioloških faktora za hrast, oba uslova nisu zadovoljena na području ispitivanja ni za jedan analizirani metal ili metaloid (tabela 53.). Međutim, na mestu uzorkovanja I1, vrednost BCF za Cd bila je > 1 , dok TF vrednost nije bilo moguće izračunati usled nedostatka koncentracije Cd u opranom lišću hrasta. Kada bi,

umesto koncentracije u lišću koja je nedostajala, podelili limit detekcije za Cd ($LD = 0,2 \mu\text{g/g}$) sa koncentracijom Cd u korenu (u iznosu od $0,4 \mu\text{g/g}$) sa datog mesta, dobili bi vrednost $TF < 0,5$ čime bi uslov za fitostabilizaciju Cd bio ostvaren. Kako navedene uslove nije moguće zadovoljiti na ostalim mestima uzorkovanja hrasta, ostaje pretpostavka da su specifični geohemijski uslovi, koji su stvoreni na mestu I1, bili glavni uzrok stvaranja mogućnosti fitostabilizacije Cd upotrebom hrasta.

Prema podacima za lešnik (tabela 54.), uslovi fitostabilizacije nisu bili ispunjeni ni za jedan od analiziranih metala ili metaloda na ispitivanom području Bora i okoline.

Što se tiče podataka za smreku, potencijal fitostabilizacije primećen je na nekoliko mesta uzorkovanja na ispitivanom području, i to za Cd, Zn i delimično Mo (tabela 55.). Na mestima uzorkovanja I1 i T2, vrednosti BCF za Cd bile su > 1 , ali su nedostajale koncentracije Cd u opranim iglicama smreke za proračun TF. Ako se iskoristi donji limit detekcije za Cd, kao i u slučaju hrasta, dobijaju se vrednosti $TF < 0,18$ i $TF < 0,10$ čime bi bili ispunjeni potrebni uslovi za fitostabilizaciju Cd. Vrednost $TF \approx 0,9$ za Cd bila je zabeležena na kontrolnom mestu uzorkovanja, koja je na granici ispunjavanja uslova, što sve ukazuje na potencijalnu sposobnost fitostabilizacije Cd upotrebom smreke. Na mestima uzorkovanja I1 i T2, prema vrednostima faktora BCF i TF bila moguća fitostabilizacija Zn, dok su samo na mestu SU, bili ispunjeni uslovi za fitostabilizaciju Mo, kako je navedeno pri niskim koncentracijama u zemljištu.

7. ZAKLJUČAK

Ispitivanja u okviru doktorske disertacije imala su za cilj utvrđivanje mogućnosti korišćenja biološkog materijala hrasta (*Quercus* spp.), smreke (*Picea* spp.) i lešnika (*Corylus* spp.) u svrhe biomonitoringa zagađenja i fitoremedijacije zemljišta. Istraživanje se baziralo na analizi sadržaja metala i metaloida (Al, As, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn) u uzorcima korena, opranog i neopranog lišća/iglica, grane i prostih cvasti (u slučaju lešnika) i komplementarnoj analizi zemljišta korenovog sistema ispitivanih biljaka. Izbor elemenata za analizu je napravljen na osnovu dominantnih izvora zagađenja suspendovanim česticama, topionice u kojoj se prerađuje ruda bakra sa većinom ispitivanih metala i metaloida u vidu pratećih elemenata i tehnogenih zemljišta kao što su flotacijska jalovišta i odlagališta raskrivke. Dvanaest mesta, u okviru šest zona na kojima je vršeno uzorkovanje, predstavljala su lokacije na kojima je bilo neophodno utvrditi uticaj navedenih izvora zagađenja na ispitivanom području Bora i okoline.

Zagađenje zemljišta predstavlja dugoročan proces, pa se analizom sastava zemljišta može proceniti da li postoji kumulativni efekat atmosferskog zagađenja na određenom području. Dobijeni rezultati su ukazali da je značajan nivo obogaćenja zemljišta korenovog sistema hrasta, lešnika i smreke, pre svega bakrom i arsenom, bio posledica neposredne blizine izvora zagađenja (urbana i industrijska zona) i nesmetanog transporta zagađujućih supstanci dominantnim vetrovima (ruralna i turistička zona). Poredeći koncentracije metala i metaloida u zemljištu sa zakonom propisanim vrednostima, bila su primetna prekoračenja graničnih (GV) i remedijacionih vrednosti (RV) u zemljištu iz urbane, ruralne, turističke i delimično industrijske zone. Do najznačajnijih prekoračenja GV i RV, došlo je u slučaju Cu, As, Cd, Co, Zn, Pb, a u manjoj meri Mo i Ni. Poređenjem sa koncentracijama metala i metaloida iz kontrolne zone (na osnovu vrednosti faktora obogaćenja zemljišta), na ispitivanom području utvrđeno je obogaćenje zemljišta navedenim elementima. Vrlo mala udaljenost mesta uzorkovanja UI od topionice bakra bila je glavni razlog najvećeg zagađenja na datom mestu. Mesta uzorkovanja R1 i R2, koja su predstavljala ruralnu zonu u selima Oštrej i Slatina, bila su pod uticajem dominantnih vetrova pravca zapad–severozapad i severo–

zapad, koji su nanosili zagađenje poreklom iz topionice bakra i sa flotacijskih jalovišta. Imajući u vidu nižu nadmorsku visinu na kojima se nalaze mesta R1 i R2 u odnosu na topionicu bakra (> 70 m u slučaju Oštrelja i > 150 m u slučaju Slatine), jasno je da je dolazilo do nesmetanog transporta zagađujućih supstanci vetrom. Turistička zona, koju su činila dva mesta uzorkovanja T1 (Brestovačka banja) i T2 (Borsko jezero), u velikom broju slučajeva pokazala se podjednako zagađenom kao i urbana zona. Kao glavni uzrok može se navesti negativan uticaj vetra istočnog pravca (ISI, I, IJI pravaca), jer su se mesta uzorkovanja T1 i T2 nalazila na udaljenosti manjoj od 7 km (vazдушnom linijom) od topionice bakra bez značajnijih prirodnih prepreka. U okviru industrijske zone, prosečno niži stepen zagađenja zemljišta metalima i metaloidima zabeležen je na mestu I1 (oblast kopa Cerovo), zatim na I2 (oblast kopa Veliki Krivelj), dok je na mestu uzorkovanja I3 (oblast oko kamenoloma) zabeleženo nešto veće zagađenje zemljišta. Jedan od razloga može biti uzorkovanje zemljišta i biljnog materijala u neposrednoj blizini kamenoloma. Prilikom samog uzorkovanja u okviru industrijske zone, stekao se utisak da se sa odlagališta rudnika Cerovo i V. Krivelj nisu u velikoj meri raznosile čestice (izuzev kada su kamioni vršili istovar rudničkog otpada), dok je oblast oko kamenoloma u većoj meri bila prekrivena vrlo finim mineralnim česticama, poreklom iz procesa miniranja i iskopavanja kamena, koje se lako raznose vetrom. U kontrolnoj i zoni saobraćaja, zabeležen je znatno niži stepen zagađenja. Do prekoračenja propisanih graničnih vrednosti za analizirane metale i metaloide u zemljištu došlo je samo u slučaju Co i Cu, čiji je sadržaj bio iznad GV, ukazujući najverovatnije na prirodni sastav zemljišta. Kontrolna zona nalazila se u selu Gornjane, koje je odvojeno planinskim vencima Malog i Velikog Krša, nadmorske visine oko 1.000 m i prema dobijenim podacima zagađenja nije bilo na datom mestu. Iako se većina ispitivanih metala i metaloida može povezati sa emisijom iz saobraćaja, rezultati analize zemljišta desetak kilometara duž puta Selište–Bor, su potvrdili da je zona saobraćaja bila van uticaja zagađenja poreklom iz rudarsko–metalurških operacija. Međutim, statistički značajne pozitivne korelacije između mesta uzorkovanja zemljišta korenovog sistema analiziranih biljnih vrsta, ukazale su na veliku povezanost i opterećenje zemljišta metalima i metaloidima na celokupnom ispitivanom području.

Sadržaj metala i metaloida u biljnom materijalu hrasta, lešnika i smreke, razmatran je sa nekoliko aspekata, na osnovu kojih su izvedeni sledeći zaključci. Podaci

o obogaćenju elemenata u biljnom materijalu hrasta, lešnika i smreke, ukazali su na slične pravilnosti ponašanja u odnosu na obogaćenje zemljišta na ispitivanom području. Međutim, iako su svi metali i metaloidi bili prisutni u zemljištu pod uticajem korenovog sistema biljnih vrsta, u određenim slučajevima i u značajnim količinama, u uzorcima opranog (korenu i lišću/iglicama) i neopranog (grani i lišću/iglicama) biljnog materijala nije potvrđeno prisustvo svih elementa. Sadržaj Cd, Co i Mo (i As donekle) u korenu, opranom, neoprano lišću/iglicama i grani bilo je utvrđeno u malom broju uzoraka (i delova) usled čega su navedeni elementi bili isključeni iz određenih analiza. Obogaćenje biljnog materijala hrasta, lešnika i smreke, kretalo se od neznatnog do veoma visokog, za ostale analizirane metale i metaloide. Prema stepenu obogaćenja dominirala su mesta u okviru urbane, ruralne, turističke i delom industrijske zone uzorkovanja. Najveće obogaćenje delova hrasta arsenom, bakrom, olovom, cinkom i u manjoj meri ostalim elementima (Cd, Cr, Mo, Ni), zabeleženo je u neopranim uzorcima grane i lišća, usled kumulativnog zagađenja i udela metala i metaloida poreklom iz aerodepozicije. Niže obogaćenje navedenim elementima utvrđeno je za oprane uzorke korena i lišća hrasta, ali je obogaćenje i dalje bilo u opsegu značajnog. Obogaćenje neopranog lišća lešnika arsenom, bakrom, olovom i cinkom bilo je skoro dvostruko veće u poređenju sa opranim lišćem lešnika, najverovatnije usled prisustva velikog broja dlačica na površini lišća na kojima se zadržavala aerodepozicija. Rezultati vezani za granu lešnika ukazivali su na značajno niže obogaćenje arsenom i olovom, dok obogaćenja bakrom i cinkom gotovo da nije ni bilo, najverovatnije zbog glatke površine kore na kojoj se nije zadržavala aerodepozicija, za razliku od kore hrasta čija je površina hrapavija. Za koren lešnika je utvrđeno manje obogaćenje analiziranim elementima u poređenju sa korenom hrasta. Obogaćenje uzoraka prostih cvasti lešnika nije bilo moguće odrediti zbog nedostatka uzorka sa kontrolnog mesta, ali su koncentracije bile u rangu sa koncentracijama u korenu i grani lešnika. Podaci o obogaćenju delova smreke ukazuju na visoko obogaćenje grane, neopranih iglica (As, Cu, Pb, Zn) i korena (Cu). Ekstremno obogaćenje svih uzorkovanih delova smreke utvrđeno je za bakar, uglavnom na mestima uzorkovanja UI (koren, grana), R2 (neoprane iglice) i T2 (koren). Obogaćenje grane smreke bilo je sličnije obogaćenju grane hrasta, zbog hrapave strukture.

Mogućnost upotrebe folijarnih delova ispitivanih biljnih vrsta za utvrđivanje aerodepozicije izvršena je na osnovu razlike koncentracija metala i metaloida u

neopranom i opranom lišću, odnosno iglicama. U većini slučajeva, koncentracije metala i metaloida su bile očekivano veće u uzorcima neopranog lišća/iglica, izuzev za Mn, gde je najverovatnije došlo do rastvaranja aerodepozicije prilikom pranja lišća i ulaska kroz stome, i na par mesta za Pb i Zn, gde su dati metali bili prisutni u malim koncentracijama. Statistički značajna razlika u koncentracijama opranog i neopranog lišća hrasta potvrđena je u slučaju As, Cr, Cu, Fe, Mo i Pb, dok za Mn, Ni i Zn nije, kao ni za Cd i Co koji su izuzeti iz analize zbog malog broja uzoraka u kojima su bili sadržani. Korišćenje lišća lešnika moguće je za utvrđivanje sadržaja As, Cr, Cu, Fe, Mo, Pb i Zn poreklom iz aerodepozicije, za razliku od Mn, Ni, Cd i Co. Analiza iglica smreke dala je suprotne rezultate. Naime, samo za Cr i Ni bila je ostvarena statistički značajna razlika, iako su ovi metali bili detektovani u oba uzorka iglica u koncentracijama sa malnjom razlikom u oba uzorka iglica, tako da se na osnovu dobijenih rezultata, ne preporučuje upotreba iglica smreke u svrhe ispitivanja aerodepozicije, upravo zbog postojanja zaštitnog sloja voska na njima koji može da remetiti rezultate jer vosak može zadržavati aerodepoziciju (koju nije moguće oprati destilovanom vodom u kratkom vremenskom periodu) ili služiti kao zaštita kako se depozicija ne bi zadržavala.

Ostvarene statistički značajne pozitivne korelacije između analiziranih metala i metaloida u neopranim uzorcima hrasta, lešnika i smreke (grana i lišće/iglice), ukazuju na njihovo zajedničko poreklo, dok su korelacije u opranim delovima (koren, lišće/iglice) ukazivale na slične mehanizme usvajanja i translokacije, potpomognute antropogenim uticajem.

Razmatrajući detektovane koncentracije metala i metaloida u opranom lišću/iglicama hrasta, lešnika i smreke u odnosu na sadržaj u zemljištu korenovog sistema, nijedna od navedenih biljnih vrsta nije pokazala sposobnost hiperakumulacije i ne može se svrstati u kategoriju fakultativnih hiperakumulatora.

Imajući u vidu vrednosti bioakumulacionog faktora (BAC), u uslovima povećanog zagađenja životne sredine, biljne vrste su se ponašale uglavnom kao ekskluderi ($BAC < 1$) metala i metaloida As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo (samo smreka), Ni, Pb (samo lešnik) i Zn. Lišće hrasta i lešnika je pokazalo, na određenom broju mesta uzorkovanja, potencijal ka indikaciji Mo ($BAC \approx 1$) ali pri niskim koncentracijama u zemljištu, dok su lišće hrasta i iglice smreke pokazali potencijal ka indikaciji Pb pri

srednjem sadržaju u zemljištu. Na manje zagađenim mestima uzorkovanja, u zoni saobraćaja i kontrolnoj zoni, vrednosti BAC su ukazivale na sposobnost akumulacije Pb ($BAC > 1$) u iglicama smreke.

Niske vrednosti biokoncentracionog faktora ($BCF < 1$) za većinu analiziranih metala i metaloida ukazivale su na niske biodostupne koncentracije u zemljištu ispitivanog područja. Međutim, primer urbano–industrijskog mesta uzorkovanja je pokazao da je vrlo visoka koncentracija u korenu hrasta, od $> 1.300 \mu\text{g/g}$, bila rezultat usvajanja Cu iz zemljišta u kome je koncentracija bila $> 4.000 \mu\text{g/g}$, što nam govori da trećina ukupne koncentracije u zemljištu može biti usvojena putem korena iako je toksična po biljke. To znači da u uslovima povećanog zagađenja zemljišta, niske vrednosti BCF ne ukazuju na visoku koncentracija u korenu, zbog čega se uočava efikasna translokacija iz korena u lišće. Na osnovu analize zavisnosti bioloških faktora od koncentracija metala i metaloida u zemljištu, uočen je opšti trend smanjenog usvajanja iz zemljišta i manje efikasne translokacije sa povećanjem koncentracija analiziranih metala i metaloida, što potvrđuje pretpostavku razvijanja restriktivnih mehanizama usvajanja i zaštite nadzemnih delova biljaka od fitotoksičnih koncentracija. Međutim, niske vrednosti translokacionog faktora i istovremene visoke koncentracije u opranom lišću pokazale su da hrast može da usvoji Cu i iz vazduha, što je bio slučaj na mestu uzorkovanja UI.

Biološki faktori analizirani su u cilju ispitivanja mogućnosti upotrebe biljnih vrsta u svrhe fitoekstrakcije metala i metaloida iz zagađenog zemljišta. Naime, hrast i lešnik su pokazali određeni potencijal za fitoekstrakciju Mo, a smreka za Pb. Potencijalna sposobnost fitostabilizacije zagađujućih supstanci, uočena je kod korena hrasta prema Cd i korena smreke prema Cd, Mo i Zn.

Očigledna razlika u sadržaju metala i metaloida poreklom iz kontrolne i zone saobraćaja u poređenju sa ostalim zonama uzorkovanja, ukazuje na različit odgovor biljnih vrsta i mogućnost upotrebe u svrhe indikacije istog, pri čemu je hrast pokazao najveći odgovor na zagađenje. Sveobuhvatnom analizom može se zaključiti da su hrast, lešnik i smreka, očigledno opstale na zagađenom zemljištu (u određenim slučajevima se radilo o alarmantnom zagađenju) najverovatnije usled razvijanja određenih mehanizama restriktivnog usvajanja i translokacije, što ih klasifikuje u grupu metalofita. Ako se hrast, lešnik i smreka posmatraju sa aspekta visokog zagađenja vazduha sumpor–

dioksidom i suspendovanim česticama, može se pretpostaviti i njihova sposobnost adaptacije usled nepostojanja vidljivih znakova oštećenja, što može da ih svrsta u grupu tolerantnih biljnih vrsta, bez veće razlike između njih, iako su analizirane listopadna, zimzelena i listopadna žbunasta biljna vrsta.

Rezultati dobijeni u okviru ove doktorske disertacije predstavljaju dobru polaznu osnovu za sagledavanje sadržaja metala i metaloida u površinskom sloju zemljišta i biljnom materijalu hrasta, lešnika i smreke na području Bora i okoline, što može biti od izuzetnog značaja za primenu u oblastima koje se nalaze pod uticajem emisije iz operacija eksploatacije i prerade obojenih metala, naročito bakra. Zbog složenosti prirode istraživanja, mnogostrukih parametara i obima dobijenih podataka, dalju evaluaciju stanja životne sredine i procene uticaja izvora zagađenja na analizirane biljne vrste trebalo bi usmeriti na metale i metaloide koji su pokazali najveći sadržaj i obogaćenje zemljišta i biljnog materijala, arsena i bakra pre svega. Narednim uzorkovanjem možda bi se potvrdio pozitivan efekat primenjenih mera za sprečavanje zagađenja životne sredine izgradnjom nove topionice.

Na kraju, podatke o zagađenju životne sredine Bora i okoline treba posmatrati sa još jednog aspekta. Budući da je veliki broj građana Bora vezan administrativnim ili drugim obavezama za urbano–industrijsku oblast uzorkovanja (uključujući stambene, obrazovne i druge ustanove), koja se pokazala kao jedna od najzagađenijih, što nedvosmisleno dovodi do negativnog uticaja po zdravlje ljudi. Kao što je poznato, zemljište u ruralnoj zoni aktivno se koristi za uzgajanje poljoprivrednih kultura za ishranu ljudi i životinja, te postoji realna opasnost od bioakumulacije određenih metala ili metaloida i ulaska istih u lanac ishrane ljudi i životinja. Iako su označene kao turistička zona, što inače i jesu, podaci su ukazali da zagađenje iz topionice dopire i do Brestovačke banje i Borskog jezera. Radnici zaposleni u okviru industrijske zone uzorkovanja, u rudnicima Cerovo i Veliki Krivelj i u kamenolomu, takođe su se nalazili pod uticajem zagađenja.

Sprovoditi biomonitoring znači pokazati brigu o životnoj sredini, ali i o ljudima, jer biljke kao i ljudi trpe akutne i hronične posledice zagađenja. Jedan od neizostavnih ciljeva naučnih istraživanja treba da bude i podizanje svesti građana i njihova edukacija.

8. LITERATURA

- Aboal J.R., Fernández J.A., Carballeira A., Oak Leaves and Pine Needles as Biomonitoring of Airborne Trace Elements Pollution, *Environmental and Experimental Botany*, 51 (2004) 215–225 (DOI:10.1016/j.envexpbot.2003.11.003).
- Ahiamadjie H., Adukpo O.K., Tandoh J.B., Gyampo O., Nyarku M., Mumuni I.I., Agyemang O., Ackah M., Otoo F., Dampare S.B., Determination of the Elemental Contents in Soils Around Diamond Cement Factory, Aflao, *Research Journal of Environmental and Earth Science*, 3(1) (2011) 46–50 (DOI:10.17951/pjss.2016.49.1.15).
- Alagić S.Č., Šerbula S.S., Tošić S.B., Pavlović A.N., Petrović J.V., Bioaccumulation of Arsenic and Cadmium in Birch and Lime from the Bor Region, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 65(4) (2013) 671–682 (DOI:10.1007/s00244-013-9948-7).
- Ali H., Khan E., Sajad M.A., Phytoremediation of heavy metals – Concepts and Applications, *Chemosphere*, 91 (2013) 869–881 (DOI:10.1016/j.chemosphere.2013.01.075).
- Anawar H.M., Canha N., Santa-Regina I., Freitas M.C., Adaptation, tolerance, and evolution of plant species in a pyrite mine in response to contamination level and properties of mine tailings: sustainable rehabilitation, *Journal of Soils and Sediments*, 13 (2013) 730–741 (DOI:10.1007/s11368-012-0641-7).
- Andersen M.K., Raulund-Rasmussen K., Strobel B.W., Hansen H.C.B., The Effects of Tree Species and Site on the Solubility of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn in Soils, *Water, Air, and Soil Pollution*, 154 (2004) 357–370 (DOI:10.1023/B:WATE.0000022991.59456.01).
- Anderson S., Chappelka A.H., Flynn K.M., Odom J.W., Lead Accumulation in *Quercus nigra* and *Q. velutina* Near Smelting Facilities in Alabama, U.S.A., *Water, Air, and Soil Pollution*, 118 (2000) 1–11 (DOI:10.1023/A:1005138313978).
- Andráš P., Turisová I., Buccheri G., de Matos J.M.X., Dirner V., Comparison of heavy-metal bioaccumulation properties in *Pinus* sp. and *Quercus* sp. in selected European Cu deposits, *Web Ecology*, 16 (2016) 81–87 (DOI:10.5194/we-16-81-2016).
- Antonijević M.M., Dimitrijević M.D., Stevanović Z.O., Šerbula S.M., Bogdanović G.D., Investigation of the possibility of copper recovery from the flotation tailings by acid leaching, *Journal of Hazardous Materials*, 158 (2008) 23–34 (DOI:10.1016/j.jhazmat.2008.01.063).
- Arena C., De Maio A., De Nicola F., Santorufo L., Vitale L., Maisto G., Assessment of Eco-Physiological Performance of *Quercus ilex* L. Leaves in Urban Area by an Integrated Approach, *Water, Air and Soil Pollution*, 225 (2014) 1824–1836 (DOI:10.1007/s11270-013-1824-6).

- Aznar J.-C., Richer-Lafleche M., Bégin C., Marion J., Mining and Smelting Activities Produce Anomalies in Tree-growth Patterns (Murdochville, Québec), *Water, Air and Soil Pollution*, 186 (2007) 139–147 (DOI:10.1007/s11270-007-9472-3).
- Baker, A.J.M., Accumulators and Excluders: Strategies in the Response of Plants to Heavy Metals, *Journal of Plant Nutrition*, 3(1–4) (1981) 643–654 (DOI:10.1080/01904168109362867).
- Banić S., Janev Hutinec B., Drveće Maksimira – priručnik za određivanje vrsta (2006) Kerschoffset, Zagreb (ISBN:953-987590-4-3).
- Barcan V., Nature and origin of multicomponent aerial emissions of the copper–nickel smelter complex, *Environment International*, 28 (2002) 451–456 (PII:S0160-4120(02)00064-8).
- Bargagli R., Monaci F., Agnorelli C., Oak Leaves as Accumulators of Airborne Elements in an Area With Geochemical and Geothermal Anomalies, *Environmental Pollution*, 124 (2003) 321–329 (DOI:10.1016/S0269-7491(02)00465-7).
- Berger T.W., Inselsbacher E., Mutsch F., Pfeffer M., Nutrient cycling and soil leaching in eighteen pure and mixed stands of beech (*Fagus sylvatica*) and spruce (*Picea abies*), *Forest Ecology and Management*, 258 (2009) 2578–2592 (DOI:10.1016/j.foreco.2009.09.014).
- Berlizov A.N., Blum O.B., Filby R.H., Malyuk I.A., Tryshyn V.V., Testing applicability of black poplar (*Populus nigra* L.) bark to heavy metal air pollution monitoring in urban and industrial regions, *Science of the Total Environment*, 372 (2007) 693–706 (DOI:10.1016/j.scitotenv.2006.10.029).
- Boyd R., Barnes S.-J., De Caritat P., Chekushin V.A., Melezhik V.A., Reimann C., Zientek M.L., Emissions from the copper–nickel industry on the Kola Peninsula and at Noril'sk, Russia, *Atmospheric Environment*, 43 (2009) 1474–1480 (DOI:10.1016/j.atmosenv.2008.12.003).
- Bratakos M.S., Lazos E.S., Bratakos S.M., Chromium content of selected Greek foods, *The Science of the Total Environment*, 290 (2002) 47–58 (PII:S0048-9697Ž01.01057-9).
- Brunner I., Luster J., Gunthardt-Goerg M.S., Frey B., Heavy metal accumulation and phytostabilisation potential of tree fine roots in a contaminated soil, *Environmental Pollution*, 152 (2008) 559–568 (DOI:10.1016/j.envpol.2007.07.006).
- Bussotti F., Cenni E., Cozzi A., Ferretti M., The Impact of Geothermal Power Plants on Forest Vegetation. A Case Study at Travale (Tuscany, Central Italy), *Environmental Monitoring and Assessment*, 45 (1997) 181–194 (DOI:10.1023/A:1005790728441).
- Cañas M.S., Carreras H.A., Orellana L., Pignata M.L., Correlation Between Environmental Conditions and Foliar Chemical Parameters in *Ligustrum lucidum* Ait. Exposed to Urban Air Pollutants, *Journal of Environmental Management*, 49 (1997) 167–181 (DOI:10.1006/jema.1995.0090).
- Casado M., Anawar H.M., Garsia-Sanchez A., Santa Regina I., Arsenic Bioavailability in Polluted Mining Soils and Uptake by Tolerant Plants (El Cabaco Mine, Spain),

- Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 79 (2007) 29–35 (DOI:10.1007/s00128-007-9214-7).
- Čeburnis D., Steinnes E., Conifer needles as biomonitors of atmospheric heavy metal deposition: comparison with mosses and precipitation, role of the canopy, *Atmospheric Environment*, 34 (2000) 4265–4271 (PII:S1352-2310(00)00213-2).
- Çelik A., Kartal A.A., Akdoğan A., Kaska Y., Determining the heavy metal pollution in Denizli (Turkey) by using *Robinio pseudo-acacia* L., *Environment International*, 31 (2005) 105–112 (DOI:10.1016/j.envint.2004.07.004).
- Chaney R.L., Angle J.S., Broadhurst C.L., Peters C.A., Tappero R.V., Sparks D.L., Improved Understanding of Hyperaccumulation Yields Commercial Phytoextraction and Phytomining Technologies, *Journal of Environmental Quality*, 36 (2007) 1429–1443 (DOI:10.2134/jeq2006.0514).
- Cicek, A., Koparal, A.S., Accumulation of Sulfur and Heavy Metals in Soil and tree Leaves Sampled from the Surroundings of Tuncbilek Thermal Power Plant. *Chemosphere*, 57 (2004) 1031–1036 (DOI:10.1016/j.chemosphere.2004.07.038).
- Clemens S., Palmgren M.G., Krämer U., A Long Way Ahead: Understanding and Engineering Plant Metal Accumulation, *Trends in Plant Science*, 7(7) (2002) 309–315 (PII:S1360-1385(02)02295-1).
- Csavina J., Landázuri A., Wonaschütz A., Rine K., Rheinheimer P., Barbaris B., Conant W., Eduardo Sáez A., Betterton E.A., Metal and Metalloid Contaminants in Atmospheric Aerosols from Mining Operations, *Water, Air and Soil Pollution*, 221(1–4) (2011) 145–157 (DOI:10.1007/s11270-011-0777-x).
- Cui S., Zhou Q., Chao L., Potential hyperaccumulation of Pb, Zn, Cu and Cd in enduring plants distributed in an old smeltery, northeast China, *Environmetal Geology*, 51 (2007) 1043–1048 (DOI:10.1007/s00254-006-0373-3).
- Da Rocha Junior P.R., Lopes Soares M., Ribeiro I.G., A.S. Vieira Da Costa, G.K. Donagemma, E. De Sá Mendonça, Soil carbon stock in silvopastoral system, pasture and sugarcane culture, *IDESIA* (Chile), 32(1) (2014) 35–42 (DOI:10.4067/S0718-34292014000100005).
- DalCorso G., Manara A., Furini A., An Overview of Heavy Metal Challenge in Plants: From Roots to Shoots, *Metallomics*, 5 (2013) 1117–1132 (DOI:10.1039/c3mt00038a).
- De Almeida R.F., de Sousa Queiroz I.D., Martins F.P., Machado H.A., Rodrigues Mikhael J.E., Borges E.N., Wendling B., Cation availability and electrochemical conditions in oxisoils modified by land use and management systems in the region of Triângulo Mineiro, Brazil, *African Journal of Agricultural Research*, 9(14) (2014) 1124–1129 (DOI:10.5897/AJAR2014.8482).
- De la Fuente V., Rufo L., Rodríguez N., Amils R., Zuluaga J., Metal Accumulation Screening of the Río Tinto Flora (Huelva, Spain), *Biological Trace Element Research*, 134 (2010) 318–341 (DOI:10.1007/s12011-009-8471-1).

- Dimitrijević M., Kostov A., Tasić V., Milosević N., Influence of pyrometallurgical copper production on the environment, *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2009) 892–899 (DOI:10.1016/j.jhazmat.2008.08.099).
- Dimitrijević M.D., Nujkić M.M., Alagić S.Č., Milić S.M., Tošić S.B., Heavy metal contamination of topsoil and parts of peach-tree growing at different distances from a smelting complex, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13 (2016) 615–630 (DOI:10.1007/s13762-015-0905-z).
- Dogan Y., Baslar S., Ugulu I., A Study on Detecting Heavy Metal Accumulation through Biomonitoring: Content of Trace Elements in Plants at Mount Kazdagi in Turkey, *Applied Ecology And Environmental Research*, 12(3) (2014) 627–636 (DOI:10.15666/aer/1203_627636).
- Dogo S.M., Ražić S.S., Elementi na putu od zemljišta do biljaka, *Hemijski pregled*, 47(3) (2006) 57–61.
- Dunn C.E., New Perspectives on Biogeochemical Exploration. Paper 12. Advances in Prospect-scale Geochemical Methods. In: Milkereit B. (ed) Proceedings of Exploration 07: 5th Decennial International Conference on Mineral Exploration, (2007) 249–261.
- EIA Study (2010) Environmental Impact Assessment, New Smelter and Sulphuric Acid Plant, Volume 2–Technical Supporting Documents, Bor Copper Smelter Modernization and Reconstruction Social and Environmental Impact Assessment, Faculty of Technology and Metallurgy University of Belgrade, SNC Lavalin. Dostupno na linku: www.rtb.rs/media/dokumenti/nt/Section1.pdf.
- Ettler V., Soil contamination near non-ferrous metal smelters: A review, *Applied Geochemistry*, 64 (2016) 56–74 (DOI:10.1016/j.apgeochem.2015.09.020).
- Fagbote E.O., Olanipekun E.O., Evaluation of the Status of Heavy Metal Pollution of Soil and Plant (*Chromolaena odorata*) of Agbabu Bitumen Deposit Area, Nigeria, *American–Eurasian Journal of Scientific Research*, 5(4) (2010) 241–248 (ISSN:1818-6785).
- Falla J., Laval–Gilly P., Henryon M., Morlot D., Ferard J.–F., Biological Air Quality Monitoring: A Review, *Environmental Monitoring and Assessment*, 64 (2000) 627–644 (DOI:10.1023/A:1006385924945).
- Gerhardt K.E., Gerwing P.D., Greenberg B.M., Opinion: Taking phytoremediation from proven technology to accepted practice, *Plant Science*, 256 (2017) 170–185 (DOI:10.1016/j.plantsci.2016.11.016).
- Ghaderian S.M., Ravandi A.A.G., Accumulation of copper and other heavy metals by plants growing on Sarcheshmeh copper mining area, Iran, *Journal of Geochemical Exploration*, 123 (2012) 25–32 (DOI:10.1016/j.gexplo.2012.06.022).
- Godzik S., An Attempt to Determine the Tissue Contamination of *Quercus robur* L. and *Pinus silvestris* L. Foliage by Particulates from Zinc and Lead Smelters, *Environmental Pollution*, 18 (1979) 97–106 (DOI:10.1016/0013-9327(79)90085-5).

- Grantz D.A., Garner J.H.B., Johnson D.W., Ecological effects of particulate matter, *Environment International*, 29 (2003) 213–239 (DOI:10.1016/S0160-4120(02)00181-2).
- Gruszecka A.M., Wdowin M., Characteristics and distribution of analyzed metals in soil profiles in the vicinity of a postflotation waste site in the Bukowno region, Poland, *Environmental Monitoring and Assessment*, 185 (2013) 8157–8168 (DOI:10.1007/s10661-013-3164-9).
- Günthardt–Goerg M.S., Vollenweider P., Linking stress with macroscopic and microscopic leaf response in trees: New diagnostic perspectives, *Environmental Pollution*, 147 (2007) 467–488 (DOI:10.1016/j.envpol.2006.08.033).
- Hernandez–Soriano M.C., Jimenez–Lopez J.C., Effects of soil water content and organic matter addition on the speciation and bioavailability of heavy metals, *Science of the Total Environment*, 423 (2012) 55–61 (DOI:10.1016/j.scitotenv.2012.02.033).
- Hijano C.F., Dominguez M.D.P., Gimenez R.G., Sanchez P.H., Garcia I.S., Higher Plants as Bioindicators of Sulphur Dioxide Emissions in Urban Environments, *Environmental Monitoring and Assessment*, 111 (2005) 75–88 (DOI:10.1007/s10661-005-8140-6).
- Hopkins W.G., Huner N.P.A., (2009), Introduction to Plant Physiology, 4th ed. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken (ISBN:978-0-470-24766-2).
- Huseyinova R., Kutbay H.G., Býlgýn A., Kiliç D., Horuz A., Kirmanođlu C., Sulphur and Some Heavy Metal Contents in Foliage of *Corylus avellana* and Some Roadside Native Plants in Ordu Province, Turkey, *Ekoloji*, 18(70) (2009) 10–16 (DOI:10.5053/ekoloji.2009.702).
- IRM, godišnji izveštaji. Institut za rudarstvo i metalurgiju u Boru, Godišnji izveštaji o kontroli kvaliteta vazduha u Boru za period 2003–2013. godina.
- ISO 14688–2, Geotechnical investigation and testing – Identification and classification of soil, Part 2: Principles for a classification, 14688-2:2004(E). ISO, Geneva.
- ISO 2005, International Organisation for Standardisation, Soil Quality: Determination of pH, 10390:2005. ISO, Geneva.
- Jochner S., Markevych I., Beck I., Traidl–Hoffmann C., Heinrich J., Menzel A., The effects of short- and long-term air pollutants on plant phenology and leaf characteristics, *Environmental Pollution*, 206 (2015) 382–389 (DOI:10.1016/j.envpol.2015.07.040).
- Kabata–Pendias A., (2011), Trace Elements in Soils and Plants, 4th ed. CRC Press, Boca Raton, Florida (ISBN:978-1-4200-9368-1).
- Kabata–Pendias A., Soil–plant transfer of trace elements–An Environmental Issue, *Geoderma*, 122 (2004) 143–149 (DOI:10.1016/j.geoderma.2004.01.004).
- Kalinovic T.S., Serbula S.M., Kalinovic J.V., Radojevic A.A., Petrovic J.V., Steharnik M.M., Milosavljevic J.S., Suitability of linden and elder in the assessment of environmental pollution of Brestovac spa and Bor lake (Serbia), *Environmental Earth Sciences*, 76 (2017) 178 (DOI:10.1007/s12665-017-6485-0).

- Kalinovic T.S., Serbula S.M., Radojevic A.A., Kalinovic J.V., Steharnik M.M., Petrovic J.V., Elder, linden and pine biomonitoring ability of pollutionemitted from the copper smelter and the tailings ponds, *Geoderma*, 262 (2016) 266–275 (DOI:10.1016/j.geoderma.2015.08.027).
- Karolewski P., Giertych M.J., Oleksyn J., Zytkowskiak R., Differential Reaction of *Pinus sylvestris*, *Quercus robur* and *Q. petraea* Trees to Nitrogen and Sulfur Pollution, *Water, Air, and Soil Pollution*, 160 (2005) 95–108 (DOI:10.1007/s11270-005-3941-3).
- Kocić K., Spasić T., Aničić Urosević M., Tomasević M., Trees as Natural Barriers Against Heavy Metal Pollution and Their Role in the Protection of Cultural Heritage, *Journal of Cultural Heritage*, 15 (2014) 227–233 (DOI:10.1016/j.culher.2013.05.001).
- Koptsik S., Koptsik G., Livantsova S., Eruslankina L., Zhmelkova T., Vologdina Zh., Heavy metals in soils near the nickel smelter: chemistry, spatial variation, and impacts on plant diversity, *Journal of Environmental Monitoring*, 5 (2003) 441–450 (DOI: 10.1039/b210397b).
- Kroukamp E.M., Wondimu T., Forbes P.B.C., Metal and metalloid speciation in plants: Overview, instrumentation, approaches and commonly assessed elements, *Trends in Analytical Chemistry*, 77 (2016) 87–99 (DOI:10.1016/j.trac.2015.10.007).
- Larios R., Fernández–Martínez R., LeHecho I., Rucandio I., A methodological approach to evaluate arsenic speciation and bioaccumulation in different plant species from two highly polluted mining areas, *Science of the Total Environment*, 414 (2012) 600–607 (DOI:10.1016/j.scitotenv.2011.09.051).
- Li J.–T., Baker A.J.M., Ye Z.–H., Wang H.–B., Shu W.–S., Phytoextraction of Cd-Contaminated Soils: Current Status and Future Challenges, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42(20) (2012) 2113–2152 (DOI:10.1080/10643389.2011.574105).
- Li M.S., Luo Y.P., Su Z.Y., Heavy metal concentrations in soils and plant accumulation in a restored manganese mine land in Guangxi, South China, *Environmental Pollution*, 147 (2007) 168–175 (DOI:10.1016/j.envpol.2006.08.006).
- Li W., Xu B., Song Q., Liu X., Xu J., Brookes P.C., The identification of ‘hotspots’ of heavy metal pollution in soil–rice systems at a regional scale in eastern China, *Science of the Total Environment*, 472 (2014) 407–420 (DOI:10.1016/j.scitotenv.2013.11.046).
- Li Z., Ma Z., van der Kuijp T.J., Yuan Z., Huang L., A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment, *Science of the Total Environment*, 468–469 (2014) 843–853 (DOI:10.1016/j.scitotenv.2013.08.090).
- Likuku A.S., Mmolawa K.B., Gaboutloeloe G.K., Assessment of Heavy Metal Enrichment and Degree of Contamination Around the Copper-Nickel Mine in the Selebi Phikwe Region, Eastern Botswana, *Environment and Ecology Research*, 1 (2) (2013) 32–40 (DOI:10.13189/eer.2013.010202).

- Lin V.S., Research Highlights: Natural Passive Samplers–Plants as Biomonitors, *Environmental Science Processes & Impacts*, 17 (2015) 1137–1140 (DOI:10.1039/c5em90016f).
- Lindroos A.–J., Derome J., Raitio H., Rautio P., Heavy Metal Concentrations in Soil Solution, Soil and Needles in a Norway Spruce Stand on an Acid Sulphate Forest Soil, *Water, Air and Soil Pollution*, 180 (2007) 155–170 (DOI:10.1007/s11270-006-9258-z).
- Liu G., Tao L., Liu X., Hou J., Wang A., Li R., Heavy metal speciation and pollution of agricultural soils along Jishui River in non-ferrous metal mine area in Jiangxi Province, China, *Journal of Geochemical Exploration*, 132 (2013) 156–163 (DOI:10.1016/j.gexplo.2013.06.017).
- Luo Z.–B., Wu C., Zhang C., Li H., Lipka U., Polle A., The role of ectomycorrhizas in heavy metal stress tolerance of host plants, *Environmental and Experimental Botany*, 108 (2014) 47–62 (DOI:10.1016/j.envexpbot.2013.10.018).
- Ma Y., Prasad M.N.V., Rajkumar M., Freitas H., Plant Growth Promoting Rhizobacteria and Endophytes Accelerate Phytoremediation of Metalliferous Soils, *Biotechnology Advances*, 29 (2011) 248–258 (DOI:10.1016/j.biotechadv.2010.12.001).
- Madejón P., Marañón T., Murillo J.M., Biomonitoring of Trace Elements in the Leaves and Fruits of Wild Olive and Holm Oak Trees, *Science of Total Environment*, 355 (2006) 187–203 (DOI:10.1016/j.scitotenv.2005.02.028).
- Mahar A., Wang P., Ali A., Awasthi M.K., Lahori A.H., Wang Q., Li R., Zhang Z., Challenges and opportunities in the phytoremediation of heavy metals contaminated soils: A review, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 126 (2016) 111–121 (DOI:10.1016/j.ecoenv.2015.12.023).
- Malik R.N., Husain S.Z., Nazir I., Heavy Metal Contamination and Accumulation in Soil and Wild Plant Species from Industrial Area of Islamabad, Pakistan, *Pakistan Journal of Botany*, 42(1) (2010) 291–301 (ISSN:0556-3321).
- Maňkiovská B., The Chemical Composition of Spruce and Beech Foliage as an Environmental Indicator in Slovakia, *Chemosphere*, 36(4–5) (1998) 949–953 (PII:S0045-6535(97)10153-9).
- Maré M., Tobiszewski M., Zabiegala B., de la Guardia M., Namiesnik J., Current Air Quality Analytics and Monitoring: A review, *Analytica Chimica Acta*, 853 (2015) 116–126 (DOI:10.1016/j.aca.2014.10.018).
- Markert B., Definitions and principles for bioindication and biomonitoring of trace metals in the environment, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 21 (2007) S1, 77–82 (DOI:10.1016/j.jtemb.2007.09.015).
- Markert B., Sample preparation (cleaning, drying, homogenization) for trace element analysis in plant matrices, *The Science of the Total Environment*, 176 (1995) 45–61 (DOI:10.1016/0048-9697(95)04829-4).
- Markert B.A., Breure A.M., Zechmeiste H.G., (2003) Chapter 1 - Definitions, strategies and principles for bioindication/biomonitoring of the environment, u: Bioindicators

- and biomonitors: Principles, Concepts and Applications (editors B.A. Markert, A.M. Breure, H.G. Zechmeister), Elsevier Science Ltd., 3–39 (ISBN:0–08–044177–7).
- Marqués M.J., Martínez–Conde E., Rovira J.V., Ordóñez S., Heavy metals pollution of aquatic ecosystems in the vicinity of a recently closed underground lead–zinc mine (Basque Contry, Spain), *Environmental Geology*, 40 (2001) 1125–1137 (DOI:10.1007/s002540100314).
- McGrath S.P., Zhao F.–J., Phytoextraction of metals and metalloids from contaminated soils, *Current Opinion in Biotechnology*, 14 (2003) 277–282 (DOI:10.1016/S0958-1669(03)00060-0).
- Mertens J., Luysaert S., Verheyen K., Use and abuse of trace metal concentrations in plant tissue for biomonitoring and phytoextraction, *Environmental Pollution*, 138 (2005) 1–4 (DOI:10.1016/j.envpol.2005.01.002).
- Metali F., Salim K.A., Burslem D.F.R.P., Evidence of foliar aluminium accumulation in local, regional and global datasets of wild plants, *New Phytologist*, 193 (2012) 637–649 (DOI:10.1111/j.1469-8137.2011.03965.x).
- Migeon A., Richaud P., Guinet F., Chalot M., Blaudez D., Metal Accumulation by Woody Species on Contaminated Sites in the North of France, *Water, Air and Soil Pollution*, 204 (2009) 89–101 (DOI:10.1007/s11270-009-0029-5).
- Mingorance M.D., Valdés B., Oliva S.R., Strategies of heavy metal uptake by plants growing under industrial emissions. *Environmental International*, 33 (2007) 514–520 (DOI:10.1016/j.envint.2007.01.005).
- Mirouze M., Paszkowski J., Epigenetic contribution to stress adaptation in plants, *Current Opinion in Plant Biology*, 14 (2011) 267–274 (DOI:10.1016/j.pbi.2011.03.004).
- Monaci F., Bargagli R., Barium and Other Trace Metals as Indicators of Vehicle Emissions, *Water, Air, and Soil Pollution*, 100 (1997) 89–98 (DOI:10.1023/A:1018318427017).
- Monaci F., Moni F., Lanciotti E., Grechi D., Bargagli R., Biomonitoring of Airborne Metals in Urban Environments: New Tracers of Vehicle Emission, in Place of Lead, *Environmental Pollution*, 107 (2000) 321–327 (PII:S0269-7491(99)00175-X).
- Moreno–Grau S., Cascales–Pujalte J.A., Martínez–García M.J., Angosto J.M., Moreno J., Bayo J., García–Sánchez A., Moreno–Clavel J., Relationships between levels of lead, cadmium, zinc, and copper in soil and settleable particulate matter in Cartagena (Spain), *Water, Air and Soil Pollution*, 137 (2002) 365–383 (DOI:10.1023/A:1015541116891).
- Moreno–Jiménez E., Vázquez S., Carpena–Ruiz R.O., Esteban E., Peñalosa J.M., Using Mediterranean shrubs for the phytoremediation of a soil impacted by pyritic wastes in Southern Spain: A field experiment, *Journal of Environmental Management*, 92 (2011) 1584–1590 (DOI:10.1016/j.jenvman.2011.01.022).

- Nagaraju A., Karimulla S., Accumulation of elements in plants and soils in and around Nellore mica Belt, Andhra Pradesh, India—a biogeochemical study, *Environmental Geology*, 41 (2002) 852–860 (DOI:10.1007/s00254-001-0465-z).
- Nešković M., Konjević R., Čulafić Lj., Fiziologija biljaka, NNK–International, Beograd 2003 (ISBN:9788683635177).
- Nowrouzi M., Pourkhabbaz A., Application of geoaccumulation index and enrichment factor for assessing metal contamination in the sediments of Hara Biosphere Reserve, Iran, *Chemical Speciation and Bioavailability*, 26(2) (2014) 99–105 (DOI:10.3184/095422914X13951584546986).
- Nujkić M.M., Dimitrijević M.M., Alagić S.Č., Tošić S.B., Petrović J.V., Impact of metallurgical activities on the content of trace elements in the spatial soil and plant parts of *Rubus fruticosus* L., *Environmental Science Processes & Impacts*, 3(18) (2016) 350–360 (DOI:10.1039/c5em00646e).
- Oliva S.R., Espinosa A.J.F., Monitoring of heavy metals in topsoils, atmospheric particles and plant leaves to identify possible contamination sources, *Microchemical Journal*, 86 (2007) 131–139 (DOI:10.1016/j.microc.2007.01.003).
- Oliva S.R., Mingorance M.D., Study of the impact of industrial emission on the vegetation grown around Huelva (South of Spain) City, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 49 (2004) 291–302 (DOI:10.1007/s10874-004-1233-8).
- Opydo J., Ufnalski K., Opydo W., Heavy Metals in Polish Forest Stands of *Quercus robur* and *Q. petraea*, *Water, Air, and Soil Pollution*, 161 (2005) 175–192 (DOI:10.1007/s11270-005-3522-5).
- Padmavathiamma P.K., Li L.Y., Phytoremediation Technology: Hyper-accumulation Metals in Plants, *Water, Air and Soil Pollution*, 184 (2007) 105–126 (DOI:10.1007/s11270-007-9401-5).
- Piczak K., Leśniewicz A., Żyrnicki W., Metal concentrations in deciduous tree leaves from urban areas in Poland, *Environmental Monitoring and Assessment*, 86 (2003) 273–287 (DOI:10.1023/A:1024076504099).
- Pinto E., Aguiar A.A.R.M., Ferreira I.M.P.L.V.O., Influence of Soil Chemistry and Plant Physiology in the Phytoremediation of Cu, Mn, and Zn, *Critical Reviews in Plant Sciences*, 33 (2014) 351–373 (DOI:10.1080/07352689.2014.885729).
- Pollard A.J., Reeves R.D., Baker A.J.M., Facultative Hyperaccumulation of Heavy Metals and Metalloids, *Plant Science*, 217–218 (2014) 8–17 (DOI:10.1016/j.plantsci.2013.11.011).
- Popis 2014, Popis stanovništva, domaćinstava i stanova, Uporedni pregled broja stanovnika od 1948. do 2011. godine, podaci po naseljima, Republički zavod za statistiku, Beograd (ISBN:978-86-6161-109-4).
- Posthumus A.C., Higher Plants as Indicators and Accumulators of Gaseous Air Pollution, *Environmental Monitoring and Assessment*, 3 (1983) 263–272 (DOI:10.1007/BF00396220).
- Pugh R.E., Dick D.G., Fredeen A.L., Heavy Metal (Pb, Zn, Cd, Fe, and Cu) Contents of Plant Foliage Near the Anvil Range Lead/Zinc Mine, Faro, Yukon Territory,

- Ecotoxicology and Environmental Safety*, 52 (2002) 273–279 (DOI:10.1006/eesa.2002.2201).
- Pulford I.D., Watson C., Phytoremediation of heavy metal-contaminated land by trees—A review, *Environment International*, 29 (2003) 529–540 (DOI:10.1016/S0160-4120(02)00152-6).
- Radojevic A.A., Serbula S.M., Kalinovic T.S., Kalinovic J.V., Steharnik M.M., Petrovic J.V., Milosavljevic J.S., Metal/metalloid content in plant parts and soils of *Corylus* spp. influenced by mining–metallurgical production of copper, *Environmental Science and Pollution Research*, Article in press, 1–15 (DOI:10.1007/s11356-017-8520-9).
- Rai P.K., Impacts of particulate matter pollution on plants: Implications for environmental biomonitoring, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 129 (2016) 120–136 (DOI:10.1016/j.ecoenv.2016.03.012).
- Rascio N., Navari-Izzo F., Heavy Metal Hyperaccumulating Plants: How and why do they do it? and what makes them so interesting? *Plant Science*, 180 (2011) 169–181 (DOI:10.1016/j.plantsci.2010.08.016).
- Reeves R.D., Hyperaccumulation of trace elements by plants, u: *Phytoremediation of Metal-Contaminated Soils* (editors: Morel J.-L., Echevarria G., Goncharova N.), 68 (2006) 25–52 (ISBN(Online):978-1-4020-4688-9).
- Reimann C., Arnoldussen A., Boyd R., Finne T.E., Koller F., Nordgulen Ø., Englmaier P., Element contents in leaves of four plant species (birch, mountain ash, fern and spruce) along anthropogenic and geogenic concentration gradients, *Science of the Total Environment*, 377 (2007) 416–433 (DOI:10.1016/j.scitotenv.2007.02.011).
- Reimann C., Koller F., Kashulina G., Niskavaara H., Englmaier P., Influence of extreme pollution on the inorganic chemical composition of some plants, *Environmental Pollution*, 115 (2001) 239–252 (PII:S0269-7491(01)00106-3).
- Rosselli W., Keller C., Boschi K., Phytoextraction capacity of trees growing on a metal contaminated soil, *Plant and Soil*, 256 (2003) 265–272 (DOI:10.1023/A:1026100707797).
- Rothpfeffer C., Karlton E., Inorganic elements in tree compartments of *Picea abies* - Concentrations versus stem diameter in wood and bark and concentrations in needles and branches, *Biomass and Bioenergy*, 31 (2007) 717–725 (DOI:10.1016/j.biombioe.2007.06.017).
- Salehi M.H., Hashemi Beni O., Beigi Harchegani H., Esfandiarpour Borujeni I., Motaghian H.R., Refining Soil Organic Matter Determination by Loss-on-Ignition, *Pedosphere*, 21(4) (2011) 473–482 (DOI:10.1016/S1002-0160(11)60149-5).
- Sanchez de la Campa A.M., de la Rosa J.D., Sanchez-Rodas D., Oliveira V., Alastuey A., Querol X., Gomez Ariza J.L., Arsenic speciation study of PM_{2.5} in an urban area near a copper smelter, *Atmospheric Environment*, 42 (2008) 6487–6495 (DOI:10.1016/j.atmosenv.2008.04.016).

- Santamaría J.M., Martín A., Influence of Air Pollution on the Nutritional Status of Navarra's Forests, Spain, *Chemosphere*, 36(4–5) (1998) 943–948 (PII:S0045-6535(97)10152-7).
- Sardans J., Penuelas J., Introduction of the factor of partitioning in the lithogenic enrichment factors of trace element bioaccumulation in plant tissues, *Environmental Monitoring and Assessment*, 115 (2006) 473–498 (DOI:10.1007/s10661-006-7241-1).
- Schelle E., Rawlins B.G., Lark R.M., Webster R., Staton I., McLeod C.W., Mapping aerial metal deposition in metropolitan areas from tree bark: A case study in Sheffield, England, *Environmental Pollution*, 155 (2008) 164–173 (DOI:10.1016/j.envpol.2007.10.036).
- Sheoran V., Sheoran A.S., Poonia P., Factors Affecting Phytoextraction: A Review, *Pedosphere*, 26(2) (2016) 148–166 (DOI:10.1016/S1002-0160(15)60032-7).
- Singh R., Singh D.P., Kumar N., Bhargava S.K., Barman S.C., Accumulation and translocation of heavy metals in soil and plants from fly ash contaminated area, *Journal of Environmental Biology*, 31 (2010) 421–430.
- Šerbula S.M., Antonijević M.M., Milošević N.M., Milić S.M., Ilić A.A., Concentrations of Particulate Matter and Arsenic in Bor (Serbia), *Journal of Hazardous Materials*, 181 (2010) 43–51 (DOI:10.1016/j.jhazmat.2010.04.065).
- Serbula S.M., Miljkovic D.Dj., Kovacevic R.M., Ilic A.A., Assessment of airborne heavy metal pollution using plant parts and topsoil, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 76 (2012) 209–214 (DOI:10.1016/j.ecoenv.2011.10.009).
- Serbula S.M., Kalinovic T.S., Kalinovic J.V., Ilic A.A., Exceedance of air quality standards resulting from pyro–metallurgical production of copper: a case study, Bor (Eastern Serbia), *Environmental Earth Sciences*, 68(7) (2013a) 1989–1998 (DOI:10.1007/s12665-012-1886-6).
- Serbula S.M., Kalinovic T.S., Ilic A.A., Kalinovic J.V., Steharnik M.M., Assessment of airborne heavy metal pollution using *Pinus spp.* and *Tilia spp.*, *Aerosol and Air Quality Research*, 13(2) (2013b) 563–573 (DOI:10.4209/aaqr.2012.06.0153).
- Serbula S.M., Ilic A.A., Kalinovic J.V., Kalinovic T.S., Petrovic N.B., Assessment of air pollution originating from copper smelter in Bor (Serbia), *Environmental Earth Sciences*, 71 (2014a) 1651–1661 (DOI:10.1007/s12665-013-2569-7).
- Serbula S.M., Radojevic A.A., Kalinovic J.V., Kalinovic T.S., Indication of airborne pollution by birch and spruce in the vicinity of copper smelter, *Environmental Science and Pollution Research*, 21(19) (2014b) 11510–11520 (DOI:10.1007/s11356-014-3120-4).
- Šerbula S.M., Živković D.T., Radojević A.A., Kalinović T.S., Kalinović J.V., Emission of SO₂ and SO₄²⁻ from copper smelter and its influence on the level of total S in soil and moss in Bor, Serbia, and the surroundings, *Hemijska Industrija*, 69(1) (2015) 51–58 (DOI:10.2298/HEMIND131003018S).
- Serbula S.M., Milosavljevic J.S., Radojevic A.A., Kalinovic J.V., Kalinovic T.S., Extreme air pollution with contaminants originating from the mining–metallurgical

- processes, *Science of the Total Environment*, 586 (2017) 1066–1075 (DOI:10.1016/j.scitotenv.2017.02.091).
- Spada N., Bozlaker A., Chellam S., Multi–elemental characterization of tunnel and road dusts in Houston, Texas using dynamic reaction cell–quadrupole–inductively coupled plasma–mass spectrometry: Evidence for the release of platinum group and anthropogenic metals from motor vehicles, *Analytica Chimica Acta*, 735 (2012) 1–8 (DOI:10.1016/j.aca.2012.05.026).
- Sparks D.L., (2003), *Environmental soil chemistry*, 2nd ed., Academic Press, San Diego (ISBN:0-12-656446-9).
- Staszewski T., Łukasik W., Kubiesa P., Contamination of Polish national parks with heavy metals, *Environmental Monitoring and Assessment*, 184 (2012) 4597–4608 (DOI:10.1007/s10661-011-2288-z).
- Stovern M., Guzmán H., Rine K., Felix O., King M., Ela W.P., Betterton E.A., Eduardo Sáez A., Windblown Dust Deposition Forecasting and Spread of Contamination around Mine Tailings, *Atmosphere*, 7 (2016) 16 (DOI:10.3390/atmos7020016).
- Suchara I., Sucharova J., Hola M., Reimann C., Boyd R., Filzmoser P., Englmaier P., The performance of moss, grass, and 1- and 2-year old spruce needles as bioindicators of contamination: A comparative study at the scale of the Czech Republic, *Science of the Total Environment*, 409 (2011) 2281–2297 (DOI:10.1016/j.scitotenv.2011.02.003).
- Szczepaniak K., Biziuk M., Aspects of the biomonitoring studies using mosses and lichens as indicators of metal pollution, *Environmental Research*, 93 (2003) 221–230 (DOI:10.1016/S0013-9351(03)00141-5).
- Taiz L., Zeiger E., (2002), *Plant physiology*, 3rd ed. Sinauer Associates Inc. Sunderland, USA (ISBN:0-87893-823-0).
- Tarricone K., Wagner G., Klein R., Toward standardization of sample collection and preservation for the quality of results in biomonitoring with trees – A critical review, *Ecological Indicators*, 57 (2015) 341–359 (DOI:10.1016/j.ecolind.2015.05.012).
- Tomašević M., Aničić M., Jovanović Lj., Perić–Grujić A., Ristić M., Deciduous tree leaves in trace elements biomonitoring: A contribution to methodology, *Ecological Indicators*, 11 (2011) 1689–1695 (DOI:10.1016/j.ecolind.2011.04.017).
- Tomašević M., Vukmirović Z., Rajšić S., Tasić M., Stevanović B., Characterization of trace metal particles deposited on some deciduous tree leaves in an urban area, *Chemosphere*, 61 (2005) 753–760 (DOI:10.1016/j.chemosphere.2005.03.077).
- Tomašević M., Vukmirović Z., Rajšić S., Tasić M., Stevanović B., Contribution to biomonitoring of some trace metals by deciduous tree leaves in urban areas, *Environmental Monitoring and Assessment*, 137 (2008) 393–401 (DOI:10.1007/s10661-007-9775-2).
- Tošić S.B., Alagić S.Č., Dimitrijević M.M., Pavlović A., Nujkić M.M., Plant parts of the apple tree (*Malus* spp.) as possible indicators of heavy metal pollution, *Ambio*, 45 (2016) 501–512 (DOI:10.1007/s13280-015-0742-9).

- Tóth G., Hermann T., Da Silva M.R., Montanarella L., Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety, *Environment International*, 88 (2016) 299–309 (DOI:10.1016/j.envint.2015.12.017).
- U.S. EPA 1996, United States Environmental Protection Agency, Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Solids (3050B), Washington, DC. Dostupno na linku: <https://www.epa.gov/homeland-security-research/epa-method-3050b-acid-digestion-sediments-sludges-and-soils>
- U.S. EPA 2000, United States Environmental Protection Agency, Introduction to Phytoremediation, EPA/600/R-99/107. Dostupno na linku: www.nepis.epa.gov/EPA/html/DLwait.htm?url=/Exe/ZyPDF.cgi/30003T7G.PDF?Dockey=30003T7G.PDF
- U.S. EPA, NAAQS, United States Environmental Protection Agency, National Ambient Air Quality Standards. Dostupno na linku: www.epa.gov/criteria-air-pollutants/naaqs-table
- Ugolini F., Tognetti R., Raschi A., Bacci L., *Quercus ilex* L. as Bioaccumulator for Heavy Metals in Urban Areas: Effectiveness of Leaf Washing with Distilled Water and Considerations on the Trees Distance from Traffic, *Urban Forestry & Urban Greening*, 12 (2013) 576–584 (DOI:10.1016/j.ufug.2013.05.007).
- Upadhyay J.K., Kobayashiu N., Phytomonitoring of Air Pollutants for Environmental Quality Management (Chapter 12) in *Environmental Bioremediation Technologies* (2007), Editors: Dr. S.N. Singh, Dr. R.D. Tripathi (ISBN (Online): 978-3-540-34793-4).
- Uredba br. 63/13, Uredba o uslovima za monitoring i zahtevima kvaliteta vazduha, br. 11/10, 75/10, 63/13, "Službeni Glasnik Republike Srbije" (2013).
- Uredba br. 88/10, Uredba o programu sistemskog praćenja kvaliteta zemljišta, indikatorima za ocenu rizika od degradacije zemljišta i metodologiji za izradu remedijacionih programa, "Službeni Glasnik Republike Srbije" (2010).
- Vamerali T., Bandiera M., Mosca G., Field crops for phytoremediation of metal-contaminated land, *Environmental Chemistry Letters*, 8 (2010) 1–17 (DOI:10.1007/s10311-009-0268-0).
- Van der Ent A., Baker A.J.M., Reeves R.D., Pollard A.J., Schat H., Hyperaccumulators of metal and metalloid trace elements: Facts and fiction, *Plant and Soil*, 362 (2013) 319–334 (DOI:10.1007/s11104-012-1287-3).
- Van Nevel L., Mertens J., Staelens J., De Schrijver A., Tack F.M.G., De Neve S., Meers E., Verheyen K, *Ecological Engineering*, 37 (2011) 1072–1080. (DOI:10.1016/j.ecoleng.2010.07.010).
- Wolterbeek B., Biomonitoring of trace element air pollution: principles, possibilities and perspectives, *Environmental Pollution*, 120 (2002) 11–21 (PII:S0269-7491(02)00124-0).
- Wuest S.B., Seasonal Variation in Soil Bulk Density, Organic Nitrogen, Available Phosphorus, and pH, *Soil Science Society of America Journal*, 79 (2015) 1188–1197 (DOI:10.2136/sssaj2015.02.0066).

- Yang X., Feng Y., He Z., Stoffella P.J., Molecular mechanisms of heavy metal hyperaccumulation and phytoremediation, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 18 (2005) 339–353 (DOI:10.1016/j.jtemb.2005.02.007).
- Yildiz D., Kula I., Ay G., Baslar S., Dogan Y., Determination of Trace Elements in the Plants of Mt. Bozdag, Izmir, Turkey, *Archives of Biological Science, Belgrade*, 62(3) (2010) 731–738 (DOI:10.2298/ABS1003731Y).
- Yoon J., Cao X., Zhou Q., Ma L.Q., Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site, *Science of Total Environment*, 368 (2006) 456–464 (DOI:10.1016/j.scitotenv.2006.01.016).
- Zhang H., Luo Y., Makino T., Wu L., Nanzyo M., The heavy metal partition in size-fractions of the fine particles in agricultural soils contaminated by waste water and smelter dust, *Journal of Hazardous Materials*, 248–249 (2013) 303–312 (DOI:10.1016/j.jhazmat.2013.01.019).
- Zhao X., Liu J., Xia X., Chu J., Wei Y., Shi S., Chang E., Yin W., Jiang Z., The Evaluation of Heavy Metal Accumulation and Application of a Comprehensive Bio-concentration Index for Woody Species on Contaminated Sites in Hunan, China, *Environmental Science and Pollution Research*, 21 (2014) 5076–5085 (DOI:10.1007/s11356-013-2393-3).
- Zhu L., Xu J., Wang F., Lee B., An assessment of selected heavy metal contamination in the surface sediments from the South China Sea before 1998, *Journal of Geochemical Exploration*, 108 (2011) 1–14 (DOI:10.1016/j.gexplo.2010.08.002).

Linkovi korišćeni u doktorskoj disertaciji:

- www.amskv.sepa.gov.rs, Objedinjeni prikaz automatskog monitoringa kvaliteta vazduha u Republici Srbiji, pregled stanica, Agencija za zaštitu životne sredine Republike Srbije.
- www.opstinabor.rs/ekologija/, Zvanična stranica opštine Bor na kojoj su dostupni izveštaji o kvalitetu vazduha na području opštine.
- www.rtb.rs, Rudarsko–topioničarski basen Bor, zvanična stranica kompanije.
- www.emplantbase.org/home.html, Euro Med Plant Base, The information resource for Euro–Mediterranean plant diversity, European Union (EU), Framework V.
- www.treesplanet.blogspot.rs/, Trees Planet.

9. PRILOZI

Biografija

Ana (Aleksandar) Radojević

Ana Radojević (devojačko Ilić) rođena je 06.09.1983. godine u Boru, gde je završila osnovnu i srednju Tehničku školu. Osnovne akademske studije na Tehničkom fakultetu u Boru upisala je 2002. godine na smeru Inženjerstvo za zaštitu životne sredine. Studije je završila 2008. sa prosečnom ocenom 8,68 i ocenom 10 na završnom radu. Iste godine, na matičnom fakultetu, upisala je diplomske akademske studije na studijskom programu Tehnološko inženjerstvo, koje je završila 2010. godine sa prosečnom ocenom 9,83 i ocenom 10 na diplomskom radu, čime je stekla akademski naziv diplomirani inženjer tehnološkog inženjerstva – master. Doktorske akademske studije, upisala je 2010. na Tehničkom fakultetu u Boru, odsek Tehnološko inženjerstvo.

Od 01.10.2008. godine radi na Tehničkom fakultetu u Boru kao univerzitetski saradnik u zvanju saradnika u nastavi, a od 2010. godine u zvanju asistenta na osnovnim akademskim studijama.

Angažovana na dva projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja u projektnom ciklusu od 2011. godine (br. III46010 i TR33038) i na jednom međunarodnom projektu koji se sprovodi između naučno-obrazovnih ustanova u Republici Srbiji i Japanu u projektnom ciklusu 2014–2019.god. Bila je učesnica festivala nauke „Naučni Tornado” u 2011. i karavana nauke „Timočki Naučni Tornado – TNT” u 2012. i 2013. godini. U periodu od 24.05.2011. do 27.11.2012. godine bila je član Saveta za ekologiju u okviru Rudarsko-topioničarskog Basena Bor.

Ana Radojević je autor/koautor 11 rada publikovanih u vodećim međunarodnim časopisima iz kategorije M20, 7 radova publikovanih u časopisima nacionalnog značaja iz kategorije M50, 6 poglavlja u stranim knjigama i brojnih saopštenja sa konferencija nacionalnog i međunarodnog značaja.

Izjava o autorstvu

Ime i prezime autora: **Ana Radojević**

Broj indeksa: **02/2010**

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom „**BIOMONITORING VAZDUHA I FITOREMEDIJACIJA ZEMLJIŠTA UPOTREBOM HRASTA, SMREKE I LEŠNIKA**”:

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada;
- da disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za sticanje druge diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova;
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršila autorska prava i koristila intelektualnu svojinu drugih lica.

U Boru, 10.04.2017.

Potpis doktoranda

Ana Radojević

**Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije
doktorskog rada**

Ime i prezime autora **Ana A. Radojević**
Broj indeksa **02/2010**
Studijski program **Tehnološko inženjerstvo**
Naslov rada **BIOMONITORING VAZDUHA I FITOREMEDIJACIJA
ZEMLJIŠTA UPOTREBOM HRASTA, SMREKE I
LEŠNIKA**
Mentor **prof. dr Snežana M. Šerbula**

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predala radi objavljivanja u **Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu.**

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog naziva doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

U Boru, 10.04.2012.

Potpis doktoranda

Ana Radojević

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom: **„BIOMONITORING VAZDUHA I FITOREMEDIJACIJA ZEMLJIŠTA UPOTREBOM HRASTA, SMREKE I LEŠNIKA“**, koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim prilogima predala sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu i dostupnu u otvorenom pristupu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučila.

1. Autorstvo (CC BY)

2. Autorstvo – nekomercijalno (CC BY-NC)

3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada (CC BY-NC-ND)

4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima (CC BY-NC-SA)

5. Autorstvo – bez prerada (CC BY-ND)

6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima (CC BY-SA)

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci. Kratak opis licenci je sastavni deo ove izjave).

U Boru, 10.04.2017.

Potpis doktoranda

Aua Radojević

1. Autorstvo. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.

2. Autorstvo – nekomercijalno. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.

3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.

4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.

5. Autorstvo – bez prerada. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.

6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.