

Акумулација метала и толеранција одабраних биљних врста на јаловишту азбеста (Страгари)

Снежана Р. Бранковић¹, Радмила М. Глишић¹, Вера Р. Ђекић², Марија А. Марин³

¹Универзитет у Крагујевцу, Природно–математички факултет, Институт за биологију и екологију, Крагујевац, Србија

²Истраживачко–развојни Центар, Центар за стрна жица, Крагујевац, Србија

³Универзитет у Београду, Биолошки факултет, Београд, Србија

Извод

Циљ овог рада био је да се одреди концентрација 11 метала у земљишту и одабраним врстама биљака на јаловишту азбеста код Страгара, као и да се утврди која врста показује најбољу акумулацију и толеранцију на испитиване метале. Садржај метала у биљкама био је различит, зависио је од биљне врсте и врсте метала. Концентрације Ni и Cr у истраживаном земљишту прелазиле су прописане ремедијационе вредности, као и максимално дозвољене концентрације ових метала у земљишту, а концентрације Cd и Co граничне вредности за дате метале у земљишту сагласно уредби и правилнику Републике Србије. Код врсте *Sanguisorba minor* утврђена је толеранција на више метала. Код врсте *Euphorbia cyparissias* биолошки апсорпциони коефицијенти били су већи од један за Zn и Cu, а код врста *Eryngium serbicum* и *Sanguisorba minor* већи од два за Cu.

Кључне речи: акумулација метала, толеранција, јаловиште азбеста, биљке.

Доступно на Интернету са адресе часописа: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Земљиште представља смешу стена различитог минералног састава и хумуса (органике компоненте земљишта која представља биљне и животињске остатке минерализоване у различитом степену). На образовање земљишта утичу бројни фактори, при чему климатски фактори и матична стена од кога земљиште настаје имају пресудну улогу у педогенетским процесима. Минерални састав земљишта се непосредно наслеђује из материнске стене, или се формира трансформацијом у њему, уз пресудан утицај изворних минерала из супстрата. Геолошка подлога и на њој настала земљишта, као скуп еколошких фактора утичу на дивергенцију биљних облика и вегетацијских јединица. Поред хемијског састава геолошке подлоге, на вегетацију која се на њој развија значајан утицај имају физичка структура и квантитативан однос појединих елемената и њихових соли у земљишту.

Биолошки мониторинг подразумева примену живих организама као биоиндикатора промена у животној средини у простору и времену. Биоиндикатори су биљне заједнице, врсте или поједини делови биљака који могу да пруже информације о квалитету животне средине [1]. Поједина земљишта су природно или антропогено обогаћена тешким

металима или другим полутантима, на њима се развијају специјализоване биљне врсте (генетички диференцирани хемоекотипови) које се биохемијско–физиолошким, морфо–анатомским адаптацијама, као и општим хабитусом, прилагођавају изменицима услова средине. Биљке представљају важну карику у кружењу елемената у природи, могу бити поуздан показатељ недостатка и/или сувишка појединих елемената. Захваљујући способности виших биљака да апсорбују метале и друге полутанте из земљишта, да их транспортују кроз свој организам и акумулирају, заснива се њихова примена у фиторемедијацији.

Село Котража код Страгара, у централном делу уже Србије, је локалитет серпентинске жице на коме је процесом метаморфозе настао серпентинисани азбест. У перидотитском масиву у непосредној близини Страгара налази се веће тектонизовано лежиште азбеста које је формирано у контакту са кредним седиментима, а на коме лежи велико јаловиште флотације азбеста (сл. 1) у виду његових свежих наслага [2,3]. Страгарачки азбест (хризотилски тип, „кожасти азбест“) је сребрнастоснежне боје и формуле $8\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а среће се у виду сочивастих тела и азбестних влакана која се међусобно густо преплићу, топи се на $1550\text{ }^\circ\text{C}$, није отпоран према киселинама, има велику адсорпциону моћ, и слаб је проводник топлоте, електрицитета и звука.

Експлоатација овог азбеста вршена је површинским копом у току четрдесет година, до обустав-

Преписка: С.Р. Бранковић, Универзитет у Крагујевцу, Природно–математички факултет, Институт за биологију и екологију, Радоја Домановића 12, 34000 Крагујевац, Србија.

Е-пошта: ravsnez@yahoo.co.uk

Рад примљен: 17. октобар, 2013

Рад прихваћен: 20. мај, 2014

НАУЧНИ РАД

УДК 504.5(497.11):58:54:679.867

Нem. Ind. 69 (3) 313–321 (2015)

doi: 10.2298/HEMIND131017045B



Слика 1. Локалитет Кошража, јаловиште азбеста.
Figure 1. Kotraž locality, asbestos tailings.

љања производње и затварања фабрике, тако да је надомак копа формирано јаловиште на коме су одлагане велике количине материјала насталог после процеса прераде азбеста.

Циљ овог рада био је да се одреде концентрације 11 метала у земљишту на поменутом јаловишту азбеста, као и у одабраним врстама биљака које на њему расту, и испита која од њих показује најбољу акумулацију испитиваних метала, односно толеранцију.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Узорковање

Теренски рад, прикупљање и узорковање земљишта и биљног материјала за истраживање обављени су током вегетацијских сезона 2009–2011. године. Локалитет Котража је јако стрм и претежно го, избраздан дубоким јаругама и смештен у оквиру координата 74° 74' 761" Е, 48° 90' 490" N, N експозиције и на 283–311 m надморске висине (очитано помоћу апарата GPS Garmin-etrex, vista HCx). Земљиште је сакупљано у близини кореновог система биљака на дубини од 1 до 10 cm, што одговара кореновој зони већине зељастих биљака и жбунастих форми [4]. Истраживање је рађено на четири биљне врсте: *Alyssum murale* Waldst. et Kit., *Eryngium serbicum* Pančić, *Euphorbia cyparissias* L. и *Sanguisorba minor* Scop. Аутори су се определили за ове врсте јер су литературни подаци показали да је врста *Alyssum*

murale хиперакумулатор Ni [5]; врста *Eryngium serbicum* је ендемична биљка са малим ареалом распрострањења; док су врсте *Euphorbia cyparissias* и *Sanguisorba minor* еколошки широке врсте и постоји индиција да имају способност добре акумулације више метала. Одабране биљне врсте су по узорковању са поменутих локалитета идентификоване у лабораторији Института за биологију и екологију Природно-математичког факултета у Крагујевцу, уз помоћ стандардних кључева за детерминацију биљака: Jávorka и Csarody [6], Флора Републике Србије [7] и Флора Европе [8] и испиране дестилованом водом.

Методe анализе

На местима где су сакупљане проучаване биљке узиман је и узорак земљишта. Земљиште је након узорковања мешано, сушено на ваздуху до ваздушно-сувог стања, при чему су из земљишта одстрањени делови стена и крупне фракције, а затим је са њим спроведена процедура узимања средње пробе. Средња проба земљишта је затим просејавана на ситима промера 2 mm, а мањи узорци масе 10 g су поново просејавани и сушени 24 h на температури од 105 °C (у сушници марке Binder/Ed15053). Идентификован биљни материјал припремљен од целе биљке је осушен на собној температури, самлевен до праха, након чега је сушен у сушници (Binder/Ed15053), 24 h на температури од 105 °C до константне масе, чиме је припремљен за

даљу хемијску процедуру. После сушења биљних и узорака земљишта, одређена количина припремљеног материјала за хемијске анализе (3 g земљишта и 2 g биљног материјала) је мерена на аналитичкој ваги са тачношћу $\pm 0,1$ mg. Дигестија земљишта и биљног материјала рађена је са HNO_3 и HClO_4 [9,10]. Одмерени узорак је пренет у балон по Кјелдалу и преливен са 10–20 ml концентроване HNO_3 . Реакциона смеша је загревана пажљиво пламеном, све док раствор није упарен скоро до сува. Поступак је понављан све док раствор није постао бистар, а азотове паре нису престале да се ослобађају. После хлађења, садржај у Кјелдаловом суду је преливен са 6 ml концентроване HClO_4 и суд је даље загреван. Загревање је прекидано када је запремина у Кјелдаловом суду била око 3 ml, а раствор био бистар и безбојан. Охлађеним растворима додавана је дестилована вода, а потом су садржаји из Кјелдаловог суда филтрирани у нормални суд од 50 ml и овако припремљени раствори су коришћени за одређивање садржаја метала.

Одређиване су концентрације једанаест метала (Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Pb, Cd, Co и Cr) у земљишту и узорцима припремљеним од целих биљака (корен стабло, лист и цваст). Очитавање концентрације испитиваних метала у биљном материјалу и земљишту рађено је у Институту за јавно здравље, сектор Хигијена и медицинска екологија у Крагујевцу, коришћењем Оптичке емисионе спектрометрије са индуковано спрегнутом плазмом (ISPOES iCAP 6500), директно из раствора. Детекциони лимити при одређивању концентрација метала у биљном материјалу за Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Pb, Cd, Co и Cr су: 0,0087; 0,007; 0,0053; 0,0051; 0,0056; 0,0055; 0,006; 0,003; 0,0027; 0,0054 и 0,0053 mg kg^{-1} , по наведеном реду. Детекциони лимити при одређивању концентрација метала у земљишним узорцима за Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Pb, Cd, Co и Cr су:

0,009; 0,007; 0,0056; 0,0065; 0,0076; 0,0051; 0,0059; 0,0089; 0,003; 0,0079 и 0,0092 mg kg^{-1} , по наведеном реду. Сваки узорак је прочитан у шест понављања, након чега је израчуната средња вредност, стандардна девијација и биолошки апсорпциони коефицијент (однос садржаја метала у биљци и његовог садржаја у земљишту) [11]. Концентрације метала у биљном материјалу и земљишту изражене су у mg kg^{-1} суве материје (mg kg^{-1} d.m.). Сви резултати су приказани табеларно.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Средње вредности концентрација испитиваних метала у земљишту и одабраним биљкама на локалитету Котража приказане су у Табели 1. Резултати истраживања показују да су се средње вредности концентрација испитиваних метала у земљишту на локалитету Котража кретале у распону од 1,14 mg Cd kg^{-1} до 70425,19 mg Mg kg^{-1} . Средња вредност концентрација испитиваних елемената у земљишту градирана је у следећем поретку: $\text{Mg} > \text{Fe} > \text{Ca} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Mn} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$. Садржај испитиваних метала у биљкама био је различит, зависио је од биљне врсте и врсте метала, и имао је поредак: $\text{Mg} > \text{Ca} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Mn} > \text{Cr} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$.

Резултати овог истраживања су показали да је средња вредност концентрације Ca у земљишту била 830,53 mg kg^{-1} , Mg 70425,19 mg kg^{-1} , а Fe 31798,03 mg kg^{-1} . Добијене вредности су у сагласности са литературним подацима неких аутора [4,12,13], такође су у сагласности са тврдњом да земљишта настала на серпентинској геолошкој подлози садрже Fe у високим концентрацијама [4,13]. Средње вредности концентрације Ca у биљкама су се кретале од 5790 mg kg^{-1} , забележене у врсти *A. murale*, до 9835,83 mg kg^{-1} у врсти *E. serbicum*. Дефицијенција овог елемента може бити

Табела 1. Средње вредности концентрација испитиваних метала (mg kg^{-1} , средња вредности ($n = 6$) \pm стандардна девијација) у земљишту и одабраним биљним врстама на локалитету Котража

Table 1. The mean concentration of investigated metals (mg kg^{-1}) in soil and selected plant species on locality Kotraža

Метал	Земљиште	<i>Alyssum murale</i>	<i>Eryngium serbicum</i>	<i>Euphorbia cyparissias</i>	<i>Sanguisorba minor</i>
Ca	830,53 \pm 1,50	5790 \pm 54,22	9835,83 \pm 28,88	9374,17 \pm 49,26	7850,83 \pm 89
Mg	70425,19 \pm 162,54	9844,58 \pm 80,35	4454,58 \pm 53,51	6368,33 \pm 21,66	39108,33 \pm 244,27
Fe	31798,03 \pm 199,14	638,21 \pm 6,3	243 \pm 2,45	320 \pm 7,15	3310,42 \pm 32,65
Mn	276,06 \pm 3	54,1 \pm 0,34	52,63 \pm 0,70	52,14 \pm 0,49	147 \pm 0,62
Cu	1,91 \pm 0,01	0,69 \pm 0,02	6,95 \pm 0,23	3,81 \pm 0,05	3,87 \pm 0,02
Zn	17,81 \pm 0,19	5,16 \pm 0,04	15,51 \pm 0,21	22,34 \pm 0,15	11,91 \pm 0,05
Ni	740,93 \pm 19,96	615,25 \pm 11,44	39,98 \pm 0,42	40,4 \pm 0,3	441,08 \pm 2,71
Pb	11,51 \pm 0,12	7,26 \pm 0,09	0,42 \pm 0,01	0,39 \pm 0,01	9,38 \pm 0,07
Cd	1,14 \pm 0,01	0,08 \pm 0	0,04 \pm 0	0,06 \pm 0	0,3 \pm 0
Co	36,34 \pm 0,2	11,2 \pm 0,08	1,01 \pm 0,01	4,22 \pm 0,04	20,57 \pm 0,09
Cr	652,27 \pm 1,5	44,91 \pm 0,64	6,04 \pm 0,15	22,8 \pm 0,3	315,21 \pm 5,71

условљена сувишком К, Mg, В или NH_4^+ [14,15], као и антагонистичким усвајањем између елемената, пре свега у антагонизму између Са и Mg, обзиром на малу доступност Са у односу на Mg на оваквом типу земљишта. Земљишта настала на серпентину се карактеришу ниском вредношћу односа Са/Mg (због ниске вредности Са и високе Mg, која по некима представља главни узрок "серпентинског синдрома"), малом доступношћу Са у односу на Mg, недостатком есенцијалних макронутријената (P, N, K), као и високим садржајем потенцијално токсичних елемената (Fe, Ni, Cr, Co, и понекад Mn и/или Cu) [16].

Код врсте *S. minor* утврђен је највиши садржај Mg ($39108,33 \text{ mg kg}^{-1}$), а најнижи код врсте *E. serbicum* ($4454,58 \text{ mg kg}^{-1}$). Биљке које расту на серпентинским земљиштима су највише погођене ниским садржајем Са, и високим садржајем Mg, који компетитивно инхибира усвајање Са од стране биљака, али и антагонистички делује на понашање и усвајање других елемената. Серпентиофите које су прилагођене оваквом типу земљишта имају могућност да апсорбују одређене количине Са, без усвајања сувишне количине Mg [17].

Концентрације Fe су се кретала у распону од 243 (у врсти *E. serbicum*) до $3310,42 \text{ mg kg}^{-1}$ (у врсти *S. minor*). Према Маркету (Market) [18], концентрације Fe у биљкама се крећу у распону $5\text{--}200 \text{ mg kg}^{-1}$. Показано је, такође, да вегетација која расте на земљиштима насталим на серпентинима, као и представници фамилије Роасеае, садрже Fe од 2127 до 3580 mg kg^{-1} [11].

У испитиваном земљишту забележено је $276,06 \text{ mg Mn kg}^{-1}$, а његов садржај у земљиштима широм света варира $411\text{--}550 \text{ mg kg}^{-1}$ [11]. Према Адриану (Adriano) [19], нормалне вредности Mn за већину типова земљишта су у границама $500\text{--}1000 \text{ mg kg}^{-1}$. Код врсте *S. minor* утврђен је највиши садржај овог елемента (147 mg kg^{-1}), а код врсте *A. murale* најнижи ($54,1 \text{ mg kg}^{-1}$). Према неким ауторима, за потпуну метаболичку функцију биљака Mn је потребан у ниским концентрацијама (20 mg kg^{-1}), и у већини биљака он је присутан у концентрацијама $20\text{--}300 \text{ mg kg}^{-1}$, док је токсична вредност Mn процењена на $300\text{--}500 \text{ mg kg}^{-1}$ суве материје [20,21].

Према Kabata-Pendias [11], у земљиштима широм света концентрације Cu се крећу у распону $14\text{--}109 \text{ mg kg}^{-1}$. Према неким ауторима, садржај Cu у земљишту Србије је променљив, тако да се његов укупни садржај налази у опсегу од 20 до 120 mg kg^{-1} , а лакоприступачни од 2 до 7 mg kg^{-1} [20]. Добијени резултати ове студије показују да је садржај Cu у земљишту ($1,91 \text{ mg kg}^{-1}$) испод граница горе наведених вредности, што указује да матични супстрат и педогенетски процеси одређују његов земљишни статус. Садржај Cu у биљкама варирао је од $0,69 \text{ mg}$

kg^{-1} у врсти *A. murale* до $6,95 \text{ mg kg}^{-1}$ у врсти *E. serbicum*. Према неким ауторима, концентрација Cu у биљкама се креће у просеку $5\text{--}30 \text{ mg kg}^{-1}$, док је токсична вредност Cu процењена на $20\text{--}100 \text{ mg kg}^{-1}$ суве материје [20]. На усвајање Cu утиче његова концентрација и присуство других јона у земљишту (посебно тешких метала Zn, Mn и Fe) [20]. Неке биљне врсте и генотипови су толерантни на присуство Cu у ткивима, тако да га могу акумулирати нарочито у кореновима и ткивима за складиштење. Такође, протени малих молекулских маса који могу да везују Cu, имају велику улогу у његовој хомеостази омогућавајући многим биљкама и бактеријама да развију резистентност на повећане концентрације Cu [22].

Средња концентрација Zn у земљиштима широм света варира од 60 до 80 mg kg^{-1} [11]. Укупни садржај Zn у земљиштима широм Србије се креће у опсегу $5\text{--}1070 \text{ mg kg}^{-1}$, док лакоприступачни варира $1\text{--}3 \text{ mg kg}^{-1}$ [20]. Резултати овог истраживања показују да је садржај Zn ($17,81 \text{ mg kg}^{-1}$) у проучаваном земљишту нешто нижи од литературних података неких аутора [13,14,23], што може бити условљено природом матичне стене, процесима педогенезе и садржајем органске материје у земљишту. Добијени резултати указују да је врста *E. cyparissias* садржала највише Zn ($22,34 \text{ mg kg}^{-1}$), а врста *A. murale* најмање ($5,16 \text{ mg Zn kg}^{-1}$). Према неким ауторима концентрација Zn у биљкама је $27\text{--}150 \text{ mg kg}^{-1}$, док је токсична вредност процењена на $200\text{--}400 \text{ mg Zn kg}^{-1}$ суве материје [20]. Према Brunetti [24], нормалан садржај Zn у биљкама је $15\text{--}150 \text{ mg kg}^{-1}$, а максимална вредност достиже $300 \text{ mg Zn kg}^{-1}$.

Земљиште на локалитету Котража садржало је $740,93 \text{ mg Ni kg}^{-1}$. Садржај Ni у земљишту зависи од његовог садржаја у матичној стени, али и од педогенетских процеса и антропогене активности. Земљишта широм света садрже Ni у широким опсезима, међутим његова концентрација је процењена на $13\text{--}37 \text{ mg kg}^{-1}$ [11]. Његов укупни садржај у земљишту Србије варира $4\text{--}500 \text{ mg kg}^{-1}$ [20]. Према неким ауторима, у земљиштима формираним на серпентинима садржај Ni се креће $500\text{--}600 \text{ mg kg}^{-1}$ (због адсорпције двовалентног катјона (Ni^{2+}) на колоиде глине) [25]. Ghaderian и други аутори [26] наводе да је укупна концентрација Ni у серпентинским земљиштима у границама $500\text{--}8000 \text{ mg kg}^{-1}$. Највиши садржај Ni забележен је у врсти *A. murale* ($615,25 \text{ mg kg}^{-1}$), а најнижи у *E. serbicum* ($39,98 \text{ mg kg}^{-1}$) и *E. cyparissias* ($40,4 \text{ mg kg}^{-1}$). Садржај Ni у биљкама које расту на незагађеним земљиштима Србије значајно варира (што је узроковано биолошким и факторима спољашње средине), тако да је његов просечан садржај у биљкама износио $0,1\text{--}5,0 \text{ mg kg}^{-1}$, док је токсична вредност Ni процењена на $10\text{--}100 \text{ mg kg}^{-1}$ суве мате-

рије [20]. Неки аутори наводе да већина биљака садржи 1–5 mg Ni kg⁻¹, док се појава токсичности за биљке везује за концентрације више од 100 mg Ni kg⁻¹ [15,27]. Такође, природна вегетација на серпентинским земљиштима садржи Ni и до 19000 mg kg⁻¹ [11].

У истраживаном земљишту забележено је 11,51 mg Pb kg⁻¹, а његов садржај у земљиштима широм света варира од 18–32 mg kg⁻¹ [11]. Према неким истраживањима садржај Pb у земљишту Србије је варијабилан (што проистиче од варијабилности матичног супстрата) и варира у широком опсегу, 0–44 mg kg⁻¹ [20]. Садржај Pb у биљкама се кретао од 0,39 mg kg⁻¹ у врсти *E. cyparissias*, до 9,38 mg kg⁻¹ у врсти *S. minor*. Kabata-Pendias [11], наводи да се садржај Pb у биљкама које расту на незагађеним земљиштима налази у опсегу 0,05–3,0 mg kg⁻¹, док су Carranza-Álvarez и други аутори [28] утврдили концентрације Pb у биљкама у границама 10–25 mg kg⁻¹. Порекло Pb у земљишту је углавном из матичног супстрата, али због све присутнијег антропогеног загађења (рударство, индустријска активност, саобраћај), земљишта постају богатија овим металом. Олово се нарочито акумулира у површинским хоризонтима земљишта. Оно је јако везано за готово све типове земљишта, и само 0,005–0,13% Pb у земљишном раствору је доступно биљкама [29]. Упркос чињеници да је Pb слабо доступно биљкама, постоје неке биљке које могу да га акумулирају у великим количинама, нарочито у корену. Различит садржај Pb у проучаваним биљкама се може приписати различитом афинитету саме биљке за његову акумулацију, својству земљишта, као и количини приступачног облика овог елемента.

У истраживаном земљишту утврђено је 1,14 mg Cd kg⁻¹. У земљиштима широм света процењује се да је садржај Cd око 0,41 mg kg⁻¹ (0,2–1,1 mg kg⁻¹) [11]. У незагађеним земљиштима садржај Cd је у вези са земљишном текстуром, тако да према неким истраживањима садржај Cd у земљиштима Србије варира 0,01–2,0 mg kg⁻¹ [20]. Одабране врсте на локалитету Котража су садржале најмање Cd од свих испитиваних метала. Садржај овог метала се кретао од 0,04 mg kg⁻¹ у врсти *E. serbicum* до 0,3 mg kg⁻¹ врсти *S. minor*. Према наводима Кастори [20] садржај Cd у биљкама које расту на незагађеним земљиштима Србије је значајно варирао, тако да је његов просечан садржај у биљкама износио 0,05–0,2 mg kg⁻¹, док је токсична вредност Cd процењена на 3–30 mg kg⁻¹ суве материје. Усвајање овог елемента зависи од pH вредности земљишта, концентрације Cd²⁺ у земљишном раствору, концентрације приступачног фосфора, присуства Ca²⁺ и Zn²⁺ (они инхибирају његово усвајање) и др. [11]. Низак садржај Cd у истраживаним биљкама је последица ниске

концентрације овог елемента у земљишту, као и у могућности да се Cd везује за чврсту фазу земљишта, што смањује његову концентрацију у земљишном раствору и његову биодоступност.

Порекло Co у земљишту је већином од матичног супстрата. Измерени садржај Co у проучаваном земљишту био је 36,34 mg kg⁻¹. Средња вредност концентрације Co у површинским хоризонтима земљишта широм света је 11,3 mg kg⁻¹. Повишене концентрације Co забележене су у иловачастим и органским земљиштима, а у земљиштима око рудних наслага концентрације достижу и до 85 mg kg⁻¹ [11]. Такође, серпентинска земљишта имају повишене концентрације појединих елемената (попут Ni, Cr и Co), што потврђују и добијени резултати. У врсти *S. minor* забележена је највиша концентрација Co (20,57 mg Co kg⁻¹), а у врсти *E. serbicum* најнижа (1,01 mg Co kg⁻¹). Према неким ауторима, концентрација Co у биљкама се креће у просеку 0,02–1 mg kg⁻¹, док је токсична вредност Co процењена на 15–50 mg kg⁻¹ суве материје [20]. Садржај Co у биљкама зависи од својстава земљишта, као и од апсорбционе способности биљака, која је генетски предиспонирана. Такође, акумулација Co и његово усвајање од стране биљака зависи од мобилних фракција Co, његове концентрације у земљишном раствору, као и од интеракције Co са другим елементима (најчешће са елементима који су геохемијски и биохемијски повезани са Fe).

Просечан садржај Cr у земљиштима широм света је процењен на 60 mg kg⁻¹. Према Brunetti и другим ауторима [24], истраживана загађена земљишта су садржала 36,18–115,15 mg Cr kg⁻¹. Већи садржај овог метала је пронађен у земљиштима насталим на базним стенама, тако да земљишта настала на серпентинима садрже понекад и више од 100 000 mg kg⁻¹ [11]. Садржај Cr у земљишту Србије креће су у широком опсегу од 5 до 100 mg kg⁻¹, ретко од 500 до 1000 mg kg⁻¹, док је његов садржај код земљишта образованих на серпентину 0,1–6,2% [20]. Хром је углавном пореклом из стена, и његове високе концентрације утврђене су у габроидним и ултрабазичним стена које су генерално богате Fe, Ni и Cr [13], на шта указују и резултати овог истраживања (652,27 mg Cr kg⁻¹). Највећи садржај Cr констатован је код врсте *S. minor* (315,21 mg Cr kg⁻¹), а најмањи код врсте *E. serbicum* (6,04 mg Cr kg⁻¹). Reeves и Baker [30] наводе да су нормалне вредности Cr у биљкама 2–5 mg kg⁻¹. Према неким ауторима биљке га просечно садрже 0,2–4 mg kg⁻¹, док су код биљака које расту на серпентину утврђени садржаји и до 100 mg Cr kg⁻¹ [11]. Према Кастори [20], просечан садржај Cr у биљкама је износио 0,01–0,5 mg kg⁻¹, док је токсична вредност Cr процењена на 5–30 mg kg⁻¹ суве материје. Показано је да биодоступност неког

елемента зависи и од минералног састава земљишта. Већина земљишта садржи значајну количину Cr, али његова доступност биљкама је лимитирана, што зависи од типа земљишта и биљних фактора. Хром је полутант са великим укупним садржајем у земљишту, али само око 0,008% хрома биљке могу да усвоје, обзиром да се готово целокупан његов садржај у земљишту налази у резистентној (мало доступној) фази [31]. Велики садржај Cr у серпентинским земљиштима је често у форми хромита, специфичног непроменљивог минерала, и самим тим недоступног за биљке. Међутим, неке биљке које расту на серпентинским подручјима и онима са наслагама Cr, могу да акумулирају 0,3–3,4% Cr. Такође, Cr је неесенцијалан елемент за биљке, и оне не поседују специфичан механизам којим га усвајају, тако да могући начин његове апсорпције укључује транспортере везане за усвајање неког од есенцијалних елемената за биљке. Велика разлика у садржају хрома у проучаваним врстама може се приписати и различитој апсорпционој способности биљака која је генетски предиспонирана.

Резултати овог истраживања указују да су концентрације Ni и Cr у испитиваном земљишту више од прописаних ремедијационих вредности [32], као и од њихових максимално дозвољених концентрација у земљишту [33], док концентрације Cd и Co прелазе прописане граничне вредности [32] за дате метале у земљиштима Републике Србије.

Код врсте *S. minor* је утврђен највећи садржај више метала (Mg, Fe, Mn, Pb, Cd, Co и Cr). У врсти *E. serbicum* констатоване су највише концентрације Ca и Cu; Ni је највише нађено у *A. murale*, а Zn у врсти *E. cyparissias*.

Биолошки апсорпциони коефицијент (биоцентрациони фактор) метала се користи да би се одредила количина метала усвојена од стране

биљака из земљишта, и представља однос концентрације једног метала у биљкама (цела биљка/орган) и његове концентрације у земљишту. Он је широко коришћен и за поређење различитих биљних врста и њихових генотипова [34]. Код свих истраживаних врста биљака показано је да је однос концентрације Ca у биљкама у односу на земљиште већи од један (табела 2). Код врсте *E. cyparissias* утврђени су биолошки апсорпциони коефицијенти већи од 1 за Zn и Cu, а за Cu већи од 2 код врста: *E. serbicum* и *S. minor*. Велика вредност биолошког апсорпционог коефицијента појединих биљака указује на могућност њихове примене у фитоекстракцији, а његова вредност већа од 2 сматра се значајно великом [35].

Биљна толеранција се односи, како на присуство популација у областима са високом контаминацијом, тако и на присуство појединачних биљака или врста које подносе виши ниво токсичности него друге врсте. Толеранција биљака на метале је фенотипски и генотипски стечена. Утврђено је око 450 врста биљака и/или генотипова имају способност толеранције и акумулације метала и других полутанта много више од њихових уобичајних концентрација [36,37]. Резултати ове студије наглашавају висок садржај више метала у врсти *S. minor*, показују способност врсте *E. cyparissias* у акумулацији Zn и Cu, као и врста *E. serbicum* и *S. minor* у акумулацији Cu. Добијени резултати дају тренутну слику проучаваног локалитета, отварају бројна питања везана за однос земљиште-биљка, садржаја елемената у оба система, њихове узајамне везе и утицаје, и представљају основу за даља истраживања.

ЗАКЉУЧАК

Концентрације испитиваних елемената у земљишту локалитета Котража имале су поредак: Mg >

Табела 2. Биолошки апсорпциони коефицијенти за одабране биљке локалитета Котража
Table 2. The biological absorption coefficient for selected plants on locality Kotraž

Елемент	Биљка			
	<i>Alyssum murale</i>	<i>Eryngium serbicum</i>	<i>Euphorbia cyparissias</i>	<i>Sanguisorba minor</i>
Ca	<u>6,97</u>	<u>11,84</u>	<u>11,29</u>	<u>9,45</u>
Mg	0,14	0,06	0,09	0,56
Fe	0,02	0,01	0,01	0,10
Mn	0,20	0,19	0,19	0,53
Cu	0,36	<u>3,63</u>	<u>1,99</u>	<u>2,02</u>
Zn	0,29	0,87	<u>1,25</u>	0,67
Ni	0,83	0,05	0,06	0,60
Pb	0,63	0,04	0,03	0,82
Cd	0,07	0,03	0,05	0,24
Co	0,31	0,03	0,12	0,57
Cr	0,07	0,01	0,04	0,48

> Fe > Ca > Ni > Cr > Mn > Co > Zn > Pb > Cu > Cd. У испитиваном земљишту концентрације Ni и Cr су биле више од њихових максималних концентрација у земљишту, које не смеју да буду прекорачене у циљу спречавања озбиљних неповратних последица по екосистем. Концентрације ових метала у испитиваном земљишту су биле и изнад концентрација за које постоји ризик по екосистем, здравље људи и животиња. Такође, забележене концентрације Cd и Co у овом земљишту су биле више од граничне вредности за дате метале у земљишту. Све ово указује да испитивано земљиште припада категорији контаминираниог земљишта.

Садржај испитиваних метала у биљкама био је различит, зависио је од биљне врсте и врсте метала, и градиран је у поретку: Mg > Ca > Fe > Ni > Mn > Cr > Zn > Co > Pb > Cu > Cd. Код врсте *S. minor* је утврђен највећи садржај више метала (Mg, Fe, Mn, Pb, Cd, Co и Cr); док је врста *E. serbicum* садржала највише Ca и Cu; Ni је највише нађено у *A. murale*, а Zn у врсти *E. cyparissias*.

Врста *E. cyparissias* је садржала Zn и Cu у својим ткивима више од њиховог садржаја у земљишту, док су врсте *E. serbicum* и *S. minor* садржале два пута више Cu од његовог садржаја у земљишту. Такође, код свих истраживаних врста биљака утврђен је већи садржај Ca од његовог садржаја у испитиваном земљишту.

Резултати ове студије наглашавају толеранцију на више метала врсте *S. minor*, показују способност врсте *E. cyparissias* у акумулацији Zn и Cu, као и врста *E. serbicum* и *S. minor* у акумулацији Cu. Добијени резултати дају тренутну слику проучаваног локалитета, отварају бројна питања везана за однос земљиште–биљка, садржаја елемената у оба система, њихове узајамне везе и утицаје, и представљају основу за даља истраживања.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] B. Markert, From biomonitoring to integrated observation of the environment - the multi-markered bioindication concept, *Ecol. Chem. Eng. S.* **15**(3) (2008) 315–333.
- [2] J. Ђурић, Флора брда Чукаре у Котражи код Страгара, Дипломски рад, Природно-математички факултет, Универзитет у Крагујевцу, 1979.
- [3] Б. Татић, В. Вељовић, А. Марковић, Б. Петковић, Прилог проучавању серпентинске флоре Југославије, *Биосистематика* **7** (1981) 123–135.
- [4] R.D. Reeves, A.J. M. Baker, T. Becquer, G. Echevarria, Z. J.G. Miranda, The flora and biogeochemistry of the ultramafic soils of Goiás state, Brazil, *Plant. Soil* **293** (2007) 107–119.
- [5] C.L. Broadhurst, R.L. Chaney, J.A. Angle, E.F. Erbe, T.K. Maugel, Nickel localization and response to increasing Ni soil levels in leaves of the Ni hyperaccumulator *Alyssum murale*, *Plant. Soil* **265** (2004) 225–242.
- [6] S. Javorka, V. Csapody, *Iconographia Florae parties Austro-Orientalis Europae Centralis, Academiai kido*, Budapest, 1979.
- [7] M. Josifović, *Flora of Serbia I*, SAAS, Beograd, 1970–1980, str. 286–311.
- [8] T.G. Tutin, *Flora Europaea*, u: T.G. Tutin, V.H. Heywood, N.A. Burges, D.H. Valentine, S.M. Walters, D.A. Webb (Eds.), *Flora Europaea*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, 1964–1980.
- [9] N.J. Ince, Assessment of toxic interaction of heavy metals in binary mixtures: a statistical approach, *Arch. Environ. Con. Tox.* **36** (1999) 365–372.
- [10] Sh. Wei, Q. Zhou, X. Wang, Identification of weed plants excluding the uptake of heavy metals, *Environ. Int.* **31** (2005) 829–834.
- [11] A. Kabata-Pendias, *Trace Elements in Soil and Plants*, 4th ed., CRC press, Boca Raton, FL, 2011.
- [12] B.H. Robinson, A. Chiarucci, R.R. Brooks, D. Petit, J.H. Kirkman, P.E.H. Gregg, V. De Dominicis, The nickel hyperaccumulator plant *Alyssum bertolonii* as a potential agent for phytoremediation and phytomining of nickel, *J. Geochem. Explor.* **59** (1997) 75–86.
- [13] S. Shallari, C. Schwartz, A. Hasko, J.L. Morel, Heavy metals in soils and plants of serpentine and industrial sites of Albania, *The Sci. Total. Environ.* **209** (1998) 133–142.
- [14] J. Bech, P. Tume, L. Longan, F. Reverter, J. Bech, L. Tume, M. Tempio, Concentration of Cd, Cu, Pb, Zn, Al, and Fe in soils of Manresa, NE Spain, *Environ. Monit. Assess.* **145** (2008) 257–266.
- [15] R.L. Chaney, K.Y. Chen, Y. M. Li, J.S. Angle, A.J.M. Baker, Effects of calcium on nickel tolerance and accumulation in *Alyssum* species and cabbage grown in nutrient solution, *Plant. Soil* **311** (2008) 131–140.
- [16] K.U. Brady, A.R. Kruckeberg, H.D. Bradshaw, Evolutionary ecology of plant adaptation to serpentine soils, *Annu. Rev. Ecol. Evol. S.* **36** (2005) 243–266.
- [17] R.B. Walker, The ecology of serpentine soils: A symposium, II. Factors affecting plant growth on serpentine soils, *Ecology* **35** (1954) 259–266.
- [18] B. Markert, Presence and significance of naturally occurring chemical elements of the periodic system in the plant organism and consequences for future investigations on inorganic environmental chemistry in ecosystems, *Vegetatio* **103** (1992) 1–30.
- [19] D.C. Adriano, *Trace element in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability and risks of metals*, Springer, New York, 2001.
- [20] Р. Кастори, Тешки метали и пестициди у земљишту - Тешки метали и пестициди у земљишту Војводине, Пољопривредни факултет, Институт за ратарство и повртарство, Нови Сад, 1993.
- [21] I. Pais, J.B. Jones, *The Handbook of Trace Elements*, St. Luice Press, Boca Raton, FL, 2000.
- [22] S. Puig, H. Mira, E. Dorcey, Higher plants possess two different types of ATX1-like copper cheperones, *Biochem. Bioph. Res. Co.* **365** (2007) 385–390.

- [23] D. Obratov-Petković, I. Popović, S. Belanović, R. Kadović, Ecobiological study of medicinal plants in some regions of Serbia, *Plant Soil Environ.* **52**(10) (2006) 459–467.
- [24] G. Brunetti, P. Soler-Rovira, K. Farrag, N. Senesi, Tolerance and accumulation of heavy metals by wild plant species grown in contaminated soils in Apulia region, Southern Italy, *Plant. Soil* **318** (2009) 285–298.
- [25] Р. Кастори, Неопходни микроелементи – физиолошка улога и значај у биљној производњи, Научна књига, Београд, 1990.
- [26] A.M. Ghaderian, A. Mohtadi, R. Rahiminejad, R.D. Reeves, A.J.M. Baker, Hyperaccumulation of nickel by two *Alyssum* species from the serpentine soils of Iran, *Plant. Soil* **293** (2007) 91–97.
- [27] R.D. Reeves, The hyperaccumulation of nickel by serpentine plants, in: A.J.M. Baker, J. Proctor, R.D. Reeves (Eds.), *The vegetation of ultramafic (serpentine) soils*, Intercept Ltd. Andover, Hampshire, 1992, pp. 253–277.
- [28] C. Carranza-Álvarez, A. J. Alonso-Castro, M. C. Alfaro-De La Torre, R. F. Garcíá De La Cruz, Accumulation and Distribution of Heavy Metals in *Scirpus americanus* and *Typha latifolia* from an Artificial Lagoon in San Luis Potosí, Mexico, *Water Air Soil Poll.* **188** (2008) 297–309.
- [29] B.E. Davies, Lead, in: *Heavy metals in soils*, B.J. Alloway, (Ed.), Blackie Acad., London, 1995, pp. 206–223.
- [30] R.D. Reeves, A.J.M. Baker, Phytoremediation of toxic metals, in: I. Raskin, B.D. Ensley (Eds.), *Using plants to clean up the environment*, Wiley and Sons Inc., New York, 2000.
- [31] A. Zayed, N. Terry, Chromium in the environment: factors affecting biological remediation, *Plant. Soil* **249** (2003) 139–156.
- [32] Уредба о програму системског праћена квалитета земљишта, индикаторима за оцену ризика од деградације земљишта и методологији за израду ремедијационих програма, Службени гласник РС, бр. 88/2010, прилог 3.
- [33] Правилник о дозвољеним количинама опасних и штетних материја у земљишту и води за наводњавање и методама њиховог испитивања, Службени гласник РС, бр. 23/94, 1994.
- [34] S.P. McGrath, F.J. Zhao, Phytoextraction of metals and metalloids from contaminated soils. *Curr. Opin. Biotech.* **14** (2003) 277–282.
- [35] P. Pandey, K. Tripathi, Bioaccumulation of heavy metal in soil and different plant parts of *Albizia procera* (Roxb.) seedling, *Bioscan* **5** (2010) 263–266.
- [36] M.N.V. Prasad, H.M.O. Freitas, Metal hyperaccumulation in plants – Biodiversity prospecting for phytoremediation technology, *Electron. J. Biotechnol.* **6** (2003) 285–321.
- [37] H. Freitas, M.N.V. Prasad, J. Pratas, Analysis of serpentinophytes from north-east of Portugal for trace metal accumulation-relevance to the management of mine environment, *Chemosphere* **54** (2004) 1625–1642.

SUMMARY**METAL ACCUMULATION AND TOLERANCE OF SELECTED PLANTS OF ASBESTOS TAILINGS (STRAGARI)****Snežana R. Branković¹, Radmila M. Glišić¹, Vera R. Đekić², Marija A. Marin³**¹*University of Kragujevac, Faculty of Science, Institute of Biology and Ecology, Kragujevac, Serbia*²*Research and Development Centre, Small Grains Research Center, Kragujevac, Serbia*³*University of Belgrade, Faculty of Biology, Belgrade, Serbia*

(Scientific paper)

The aim of this study was to determine the concentrations of 11 metals in the soil of asbestos tailings in Stragari, Serbia, and in the selected plant species that grow on it, to determine the ability of the plant species in accumulation and tolerance of researched metals. Concentrations of elements researched in the soil had this order: Mg > Fe > Ca > Ni > Cr > Mn > Co > Zn > Pb > Cu > Cd. Concentrations of the metals in plants was variable, dependent on the plant species and types of metals, and graded in the order: Mg > Ca > Fe > Ni > Mn > Cr > Zn > Co > Pb > Cu > Cd. The concentrations of Ni and Cr in the investigated soil were above remediation values, as well as the maximum allowable concentration of substances in the soil according to regulation of Republic of Serbia, and the concentration of Cd and Co were above limit values for a given metals in the soil. The metal uptake does not necessarily correlate with metal content in the soil. Metal uptake by plants depends on the bioavailability of the metal in soils, which in turn depends on the retention time of the metal, as well as the interaction with other elements and substances. However, the most Mg, Fe, Mn, Pb, Cd, Co and Cr were found in species *Sanguisorba minor*, Ca and Cu in *Eryngium serbicum*, Ni in *Alyssum murale*, and Zn in *Euphorbia cyparissias*. In the *Euphorbia cyparissias*, it were determined the biological absorption coefficients greater than 1 for Zn and Cu, and in the species *Eryngium serbicum* and *Sanguisorba minor* greater than 2 for Cu. The results of this study emphasize the tolerance of several metal by species *Sanguisorba minor*, present the ability of *Euphorbia cyparissias* in accumulation of Zn and Cu, as well as of *Eryngium serbicum* and *Sanguisorba minor* in accumulation of Cu. Obtained results present the momentary picture of investigated locality, open a lot of questions connected with relationships soil/plant, contents of elements in both systems, their interactions and influences and represented the base for further research.

Keywords: Accumulation of metals • Tolerance • Asbestos tailings • Plants