

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Ivana R. Milošević

**RAZVOJ METODOLOGIJE PRAĆENJA
VIŠEGODIŠNJEG ZAGADJENJA
ŽIVOTNE SREDINE PREKO
AKUMULATIVNOSTI ELEMENATA U
PRSTENOVIMA PRIRASTA I KORI
DRVETA ARIŠA
(*Larix europaea* Lam.) I DUGLAZIJE
(*Pseudotsuga menziesii* Mirb.)**

doktorska disertacija

Beograd, 2014

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Ivana R. Milošević

**DEVELOPMENT OF THE
METHODOLOGY FOR MONITORING
MULTI-ANNUAL ENVIRONMENTAL
POLLUTION THROUGH THE ELEMENTS
ACCUMULATION IN LARCH (*Larix
europaea* Lam.) AND DOUGLAS-FIR
(*Pseudotsuga menziesii* Mirb.) TREE-
RINGS AND BARK**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2014

Mentor:

dr Ljubiša Ignjatović, vanredni profesor
Fakultet za Fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

Članovi komisije:

dr Slavica Rajšić, naučni savetnik
Institut za fiziku, Univerzitet u Beogradu

dr Goran Roglić, vanredni profesor
Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu

dr Miroslav Kuzmanović, vanredni profesor
Fakultet za Fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

dr Dragica Vilotić, redovni profesor
Šumarski fakultet, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane: _____

Zahvalnica

Doktorska disertacija, “**Razvoj metodologije praćenja višegodišnjeg zagadjenja životne sredine preko akumulativnosti elemenata u prstenovima prirasta i kori drveta ariša (*Larix europaea* Lam.) i duglazije (*Pseudotsuga menziesii* Mirb.)**”, uradjena je u Laboratoriji za fiziku plazme, Instituta za fiziku u Beogradu, u okviru projekata br. III 43007 i OI 171005 odobrenih od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja

Za pruženu pomoć i konstruktivne primedbe koje su doprinele formulisanju ove doktorske disertacije, najiskrenije se zahvaljujem:

- Mentoru, dr Ljubiši Ignjatoviću, vanrednom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju
- dr Goranu Rogliču i dr Draganu Manojloviću na omogućenoj eksperimentalnoj pomoći
- dr Slavici Rajšić, višem saradniku Instituta za fiziku
- dr Dragici Vilotić, redovnom profesoru Šumarskog fakulteta kao i dr Miloradu Veselinoviću, naučnom saradniku Instituta za Šumarstvo
- dr Miroslavu Kuzmanoviću vanrednom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju

Posebnu zahvalnost dugujem mom dragom kolegi i dugogodišnjem saradniku, **dr Draganu M. Markoviću**, redovnom profesoru Fakulteta primenjene ekologije, koji mi je pokazao, omogućio i ulepšao prve naučne korake.

Za iskazanu podršku i razumevanje, zahvalnost dugujem mojoj “*novoj*” i “*staroj*” porodici (suprugu Davidu, ćerkicama Sofiji i Petri i svekru Stanoju, mami Svetlani, bratu Ivanu i sestri Bojani). Veliku zahvalnost, iako nisu više sa nama, dugujem mom tati Rajku i svekrvi Verici. Za pomoć u pribavljanju odredjenih uzoraka moram da se zahvalim mom stricu Mikašu i bratu Goranu.

**Razvoj metodologije praćenja višegodišnjeg zagadjenja
životne sredine preko akumulativnosti elemenata u
prstenovima prirasta i kori drveta ariša (*Larix europaea*
Lam.) i duglazije (*Pseudotsuga menziesii* Mirb.)**

REZIME

Biljni pokrivač, naročito šumsko drveće, se javlja kao aktivni faktor u procesu prihvatanja zagadjenja iz atmosfere, i predstavlja prvi nivo taloženja atmosferskih zagadjivača, a zemljište krajnji receptor. Kod šumskih ekosistema postoji samo jedan tip ulaska elemenata, ali postoji više puteva transfera zbog prisustva prizemne flore i spratova drveća. Drveća koja rastu u umerenoj klimatskoj zoni, gde su izražene sezonske promene, imaju osobinu da formiraju po jedan prsten prirasta godišnje. Prstenovi prirasta ili godovi su približno koncentrični slojevi drveta, koji nastaju radom kambijuma u jednoj vegetacionoj sezoni drveta. Prstenovi prirasta predstavljaju široko dostupan izvor dugogodišnjih podataka o prošlim vremenima i kao takvi su jedinstven svedok stanja životne sredine. Hemijski sastav drveta stoga može odražavati sastav sredine u kojoj je drvo raslo.

Mnoge studije u urbanim i idustrijskim sredinama, otkrile su da hemijski sadržaj drveta može ukazati na promene u životnoj sredini tokom vremena i omogućiti rekonstrukciju zagadjujućih epizoda. Malo toga se zna o koncentraciji elemenata u prstenovima prirasta drveća ruralnih sredina i šumskih ekosistema, a još manje o koncentraciji elemenata u prstenovima prirasta u SR Srbiji. U okviru ovih istraživanja koturovi dve četinarske vrste: ariša (*Larix europaea* Lam.) i duglazije (*Pseudotsuga menziesii* Mirb.) sa tri lokacije u Republici Srbiji (Avala, REIK-Kolubara i Kučevo) su uzorkovani i razvrstani u periode od po tri godine. Merene su koncentracije makro (Ca, Mg, K, P) i mikro (Fe, Mn, Cu, Zn, Al, Cd, Pb i Sr) elemenata u prstenovima prirasta, kori i zemljištu optički emisionim spektrometrom sa induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES). Uzorci zemljišta su prethodno pripremani sekvencijalnom ekstrakcijom u cilju dobijanja ukupne, dostupne i potencijalno dostupne koncentracije elemenata u zemljištu. Analiza izmerenih koncentracija makro i mikro elemenata u vegetativnim delovima drveća ima veliki značaj za procenu opterećenosti posmatranog ekosistema u

celini. Podaci izloženi u ovoj studiji navode na zaključak da je sadržaj elemenata u drvetu jedna složena slika i kompleksan odgovor drveta na okruženje tokom vremena, ali da i pored mnogo uticaja, analizom sadržaja prstenova prirasta možemo steći uvid o zagađenosti određene sredine. Na lokaciji Avala raste trend Fe, Mn, Zn, Al, Cd i Sr, dok na ostalim lokacijama taj trend je uglavnom slabiji ili dolazi do pada koncentracija u zavisnosti od ispitivanog elementa. Takođe, srednja koncentracija Pb je na ovoj lokaciji najveća i u prstenovima prirasta i u kori kod obe četinarske vrste. Može se reći da je saobraćajna aktivnost glavni izvor tragova elemenata na ovoj lokaciji. Jasnija slika uticaja stepena zagađenja u šumskim ekosistemima dobija se iz prstenova prirasta, nego posmatranjem kore. Dobijeni rezultati ispitivanih elemenata ariša i duglazije mogu poslužiti kao osnova za buduća ispitivanja hemijskog sadržaja elemenata u drveću.

Pored praćenja trendova akumulacija elemenata u četinarskim vrstama na različitim lokacijama, poredili smo i trendove usvajanja elemenata u arišu i duglaziji po lokaciji. Obe ispitivane vrste su jedričave vrste drveća sa smolnim kanalima. Od vrsta, duglazija se u literaturi preporučuje za dendrohemijska merenja. Cilj je bio procena potencijala ispitivanih vrsta drveća za korišćenje u dendrohemiji, i njihovo ponašanje na istim lokacijama. Najveća slaganja u ponašanju ariša i duglazije i slične odgovore u međusobnim trendovima dobijene su na lokaciji Avala, a najslabija na lokaciji Kučevo.

Anatomija samog drveta (širina lumena traheida i prstena prirasta) može uticati na sadržaj elemenata u prstenovima prirasta, pa je jedan od ciljeva i posmatranje tog uticaja. Jasna veza i međusobna zavisnost između širina prstena prirasta, lumena traheida i koncentracija ispitivanih elemenata u prstenovima prirasta ariša i duglazije nije uočena.

Ključne reči: prstenovi prirasta, kora, ariš, duglazija, širina prstena prirasta, širina lumena traheida, ICP-OES

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Kontrola i zaštita životne sredine

UDK:

Development of the methodology for monitoring multi-annual environmental pollution through the elements accumulation in larch (*Larix europaea* Lam.) and Douglas-fir (*Pseudotsuga menziesii* Mirb.) tree-rings and bark

ABSTRACT

Plant cover, particularly forest trees, is emerging as an active factor in the acceptance of pollution from the atmosphere, and plants form the first level of deposition of these pollutants, while soil is the ultimate receptor. In forest ecosystems, there is only one type of elements entry, but there are multiple transfer pathways due to the presence of ground flora and tree floors. Trees that grow in temperate regions, where the seasonal changes are pronounced, usually form visible annual growth ring. Growth rings or tree-rings are approximately concentric wood layers, which are the result of cambium work in one growing season. Tree-rings are widely available source of long-term data about past times and as such are unique witness of the environment condition. The chemical composition of wood may therefore reflect the environment composition in which the tree grew.

Many studies in urban and industrial areas revealed that wood chemical content can point on changes in the environment through time and allow the reconstruction of pollution episodes. Little is known about the tree-ring element concentrations in rural and forest ecosystems, and even less about the element concentrations in tree-rings in Serbia. In this study stem disks of two coniferous species: larch (*Larix europaea* Lam.) and Douglas-fir (*Pseudotsuga menziesii* Mirb.) from three locations in the Republic of Serbia (Avala, REIK-Kolubara and Kučevo) were sampled and divided into periods of three years. Macro (Ca, Mg, K, P) and micro (Fe, Mn, Cu, Zn, Al, Cd, Pb and Sr) element concentrations in tree-rings, bark and soil were measured by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-OES). Soil samples were previously prepared by a sequential extraction method in order to obtain total, available and potentially available element concentrations in soil. The analysis of the measured macro and micro element concentrations in the tree vegetative parts is of great importance for assessing observed ecosystem as a whole. The data presented in this

study suggests that the tree element content is a complex picture and complex response of wood as a result of environment influence through time, but despite a various influences by analyzing tree-ring content we can gain insight about the pollution of one particular environment. An increasing trend of Fe, Mn, Zn, Al, Sr, and Cd concentrations was observed on Avala, while at other locations such a trend was weaker or the concentration of some elements decreased. Moreover, the highest average Pb concentrations in tree-rings and bark from both coniferous species was observed at this location. Traffic activity appear to be the main source of trace elements at this site. In forest ecosystems a clearer picture of the pollution influence was obtained by observing the tree-rings rather than bark. The results could be used as preliminary baseline data for future studies of chemical element content in the trees.

In addition to monitoring of the element accumulation trends in conifer species at different sites, we also compared the trends and element adoption in larch and Douglas-fir by location. Both species are species with different colour between sapwood and heartwood with epithelium parenchyma as well. Douglas-fir trees are recommended in the literature for the dendrochemical measurements. One of the aims was estimation potential of the investigated species for the use in dendrochemistry, and their behaviour at the same location. The greatest correlation of larch and Douglas-fir trends and similar responses in mutual trends were obtained at the Avala, while the weakest were obtained at Kučevo location.

Wood anatomy (width of vessel lumen and width of tree-rings) could affect on the tree-ring element content and one of the aims was the observation of that influence. Clear mutual correlation and dependence between width of tree-ring, width of vessel lumen and element concentrations in larch and Douglas-fir tree-rings was not observed.

Keywords: tree-ring, bark, larch, Douglas-fir, width of tree-ring, width of vessel lumen, ICP-OES

Scientific field: Physical chemistry

Field of Academic Expertise: Environmental control and protection

UDK:

1. Opšti deo	1
1.1. Cilj	1
1.2. Zagadjivanje životne sredine (vazduh-zemljište-biljka)	2
1.3. Elementni sastav biljaka.....	9
1.3.1. Makroelementi	11
Kalijum-K	11
Fosfor-P.....	11
Kalcijum-Ca	11
Magnezijum-Mg.....	12
1.3.2. Esencijalni mikroelementi.....	12
Gvoždje-Fe.....	12
Bakar-Cu	13
Mangan-Mn.....	13
Cink-Zn	14
1.3.3. Neesencijalni mikroelementi.....	15
Aluminijum-Al.....	15
Kadmijum-Cd.....	15
Olovo-Pb	16
Stroncijum-Sr	17
1.4. Opšte odlike četinara.....	18
1.5. Dendroanaliza-dendrohemija	23
1.6. Kora.....	28
1.6.1. Odnos srednjih koncentracija elemenata u kori i drvetu	29
1.7. Sekvencijalna ekstrakcija.....	31
1.7.1. Metoda sekvencijalne ekstrakcije po Tesier-u	32
2. Eksperimentalni deo.....	35
2.1. Ariš i duglazija	35
2.1.1. Uzorkovanje prstenova prirasta i kore ariša i duglazije	35
2.1.2. Lokacije uzorkovanja ariša i duglazije.....	35
2.1.3. Priprema uzoraka za određivanje anatomskih parametara drveta.....	37
2.1.4. Priprema uzoraka prstenova prirasta i kore mikrotalasnom digestijom.....	39
2.2. Zemljište.....	40

2.2.1. Uzorkovanje zemljišta i njegova priprema za analizu	40
2.2.2. Priprema uzoraka zemljišta sekvencijalnom ekstrakcijom po Tesier-u.....	40
2.2.3. Rastvori i pH zemljišta.....	42
2.2.4. Kontrola pouzdanosti i kvaliteta	42
2.3. Optička emisiona spektrometrija induktivno spregnute plazme (ICP-OES)	42
2.3.1. Radiofrekventna induktivno spregnuta plazma (ICP).....	42
2.3.2. Spektrometrijska oprema	45
3. Rezultati i Diskusija	48
3.1. Makroelementi	48
3.1.1. Makroelementi u prstenovima prirasta i zemljištu.....	48
3.2. Mikroelementi	56
3.2.1. Esencijalni mikroelementi u prstenovima prirasta i zemljištu	56
3.2.2. Neesencijalni mikroelementi u prstenovima prirasta i zemljištu	65
3.2.3. Srednje vrednosti u kori ariša i duglazije.....	74
3.3. Uticaj anatomije drveta	78
3.3.1. Uticaj širine prstena prirasta i lumena traheida.....	78
4. Zaključak.....	81
5. Prilog A	85
5.1. Priprema uzorka	85
5.1.1. Mikrotalasna digestija	85
5.2. Tabela prikaz rezultata merenja.....	89
6. Literatura	96
Biografija.....	106
Изјава о ауторству.....	109
Изјава о истовестности штампане и електронске верзије докторског рада.....	110
Изјава о коришћењу	111

1. Opšti deo

Sa pojavom ljudske vrste, a posebno od industrijske revolucije, čovek je znatno uticao na prirodu biogeohemijskog ciklusa elemenata koji su se kao takvi formirali tokom evolucije. Nagli porast brojnosti svetske populacije doveo je do globalnog povećanja potrošnje energije i stvaranja različitih zagađujućih supstanci što je uticalo na promene prirodnog sastava vazduha. Takve izmene mogu dovesti do zagađjenja i progresivne degradacije životne sredine. Zagađujuće materije koje se emituju u vazduh iz prirodnih i antropogenih izvora mogu da izazovu jake poremećaje u prirodnoj ravnoteži sastavnih komponenti atmosfere i time utiču na klimatske uslove, stanje ekosistema i ljudsko zdravlje širom planete Zemlje.

Nadzemni delovi vegetacije su prvi nivo taloženja atmosferskih zagađivača, a zemljište krajnji i najznačajniji receptor i mogu poslužiti kao indikatori zagađenosti određenog područja. Biljni pokrivač, naročito šumsko drveće, se javlja kao aktivni faktor u procesu prihvatanja zagađenja iz atmosfere i tako predstavlja aerosolni filter. Šumske ekosisteme karakteriše veći stepen retencije teških metala usled njihove veće relativne površine i rapavosti tj. velike adsorptivne površine [1]. Hemijski sastav biljaka odražava elementni sastav sredine u kojoj rastu. Analizom sadržaja elemenata u bioindikatorima kao što su lišajevi, mahovine, paprati, lišće itd. može se uočiti samo ukupni odgovor korišćenih bioindikatora na nivo zagađenja životne sredine. Oni nam ne mogu pokazati periode veće ili manje zagađenosti kroz koji prolaze tj. da li su efekti zagađenja isti svake godine ili postoje periodi većeg zagađenja. Prstenovi prirasta sa druge strane nam omogućavaju vraćanje u određene periode i razumevanje trendova akumulacija metala. Stoga, prstenovi prirasta predstavljaju široko dostupan izvor dugogodišnjih podataka o prošlim vremenima i kao takvi su jedinstven svedok stanja životne sredine.

1.1. Cilj

Dendrohemijska istraživanja pružaju informacije o sadržaju analiziranih elemenata u vremenskim okvirima tako da mogu ukazati na intenzitete antropogenih uticaja na ispitivanim lokacijama. Većina studija se odnosi na urbane i idustrijske sredine, a malo toga se zna o koncentraciji elemenata u prstenovima prirasta drveća

ruralnih sredina i šumskih ekosistema, a još manje o koncentraciji elemenata u prstenovima prirasta u SR Srbiji. Jedan od ciljeva istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji je ispitivanje sadržaj makro i mikroelemenata u prstenovima prirasta i kori uzorkovanih stabala četinara (ariša i duglazije), kao i zemljištu sa tri šumske lokacije u Republici Srbiji. Na osnovu tih podataka bi se izvršilo praćenje trendova akumulacija elemenata u prstenovima prirasta kao i poredjenja usvajanja elemenata u različitim četinarskim vrstama. Dobijeni rezultati bi se iskoristili za procenu potencijala ispitivanih vrsta drveća za korišćenje u dendrohemiji kao i za identifikaciju mogućih promena u depoziciji elemenata. Na ovaj način bi prstenovi prirasta eventualno mogli poslužiti kao bioindikator stanja zagadjenosti životne sredine i predstavljali bi jedinstven, široko dostupan, jeftin i jednostavan izvor dugogodišnjih podataka. Dobijeni rezultati mogu takodje poslužiti kao osnova za buduća ispitivanja hemijskog sadržaja elemenata u drveću na ispitivanim lokacijama. Anatomija samog drveta (širina lumena traheida i prstena prirasta) utiče na sadržaj elemenata u prstenovima prirasta, pa je jedan od ciljeva posmatranje tog uticaja na usvajanje ispitivanih elemenata u prsten prirasta.

1.2. Zagadjivanje životne sredine (vazduh-zemljište-biljka)

Sve veća proizvodnja i potreba za nekim elementima i jedinjenjima kako u razvijenim tako i kod zemalja u razvoju povećava verovatnoću njihovog širenja i kontakta sa okolinom. Element u okolinu može stići od momenta njegovog vadjanja kao rude do momenta kada on postaje finalni proizvod. Tokom XX veka emisija teških metala se toliko povećala da je u nekim oblastima dostigla kritične nivoe za zdravlje ljudi i drugih organizama [2]. Antropogena emisija većine metala sada prevazilazi ili je jednaka njihovoj prirodnoj emisiji [3]. Zagadjivanje životne sredine elementima u tragovima jedan je od najznačajnijih faktora uništavanja pojedinih komponenti ekosistema ili ekosistema u celini. U toku poslednjih nekoliko decenija, šumski ekosistemi su izloženi uticaju različitih zagadjujućih supstanci [1]. Pored direktnog uticaja na drveće, štetne materije iz vazduha mogu taloženjem i reakcijama u zemljištu usmeriti određene procese u neželjenom pravcu (acidifikacija zemljišta). Kao posledica acidifikacije zemljišta, dolazi do osiromašjenja zemljišnog rastvora hranjivim materijama (npr. Ca), a povećava se sadržaj mobilnih, i biljkama lako dostupnih jona

elemenata (npr. Al), koji u određenim koncentracijama imaju nepovoljan toksičan uticaj na biljke. Stoga je praćenje prisustva i taloženja tih elemenata u ekosistemu (npr. šumskim ekosistemima) veoma bitno jer njihova akumulacija može da izazove dugoročne štetne efekte.

Emisije polutanata u atmosferu mogu se podeliti na *prirodnu* i *antropogenu* emisiju. Prirodna emisija elemenata nastaje interakcijom atmosfere sa litosferom, okeanima i kosmičkim prostorom. Emisije elemenata iz prirodnih izvora se uglavnom uključuju u spore biogeoheimijske cikluse i u dugom periodu vremena imaju ujednačene koncentracije. Prirodni izvori su: eolska erozija, morski sprej, vulkani, šumski požari, biogene čestice i isparenja sa kontinenta i mora.

Antropogena emisija nastaje različitim ljudskim aktivnostima zbog sve intenzivnije proizvodnje, rasta stanovništva i njihove potražnje. Takvi izvori emisije su brojni i najčešće su povezane sa: eksploatacijom ruda, industrijskom proizvodnjom različitih metala i njihovih legura, sagorevanjem fosilnih goriva, poljoprivrednom proizvodnjom i tretmanom otpadnih materijala (Slika 1.1). Postoje i manji izvori ovih elemenata i oni su: industrija boja i lakova, fabrike cementa, proizvodnja baterija, itd. Što se tiče gradskih sredina, koncentracije elemenata u tragovima obično su 5 do 10 puta veće nego u ruralnim sredinama, a jedan od glavnih izvora zagađenja vazduha predstavlja saobraćaj. Antropogene emisije Pb su za jedan red veličine veća od prirodne emisije; Cd su 2-3 puta veće, a Cu i Zn uporedive; emisije Mn su manje od prirodne emisije [4].

Najznačajniji antropogeni izvori elemenata u tragovima koji su razmatrani u ovoj tezi su:

1. Metalurgija: u crnoj (proizvodnja gvoždja i čelika) i obojenoj (žarenje, topljenje i postupci prečišćavanja): Mn, Pb, Cr, Ni, Cu, Zn i Cd.
2. Sagorevanje fosilnih goriva: Veliki broj elemenata u tragovima (Cd, Zn, Ba, Cu, Mn i Pb) se emituju pri sagorevanju fosilnih goriva. Uopšte uzevši sagorevanjem različitih vrsta uglja u termoelektranama, industrijskim postrojenjima, kao i domaćinstvima oslobadjaju se značajne količine Cr i Mn, a sagorevanje ulja zbog grejanja je glavni izvor Ni [4].

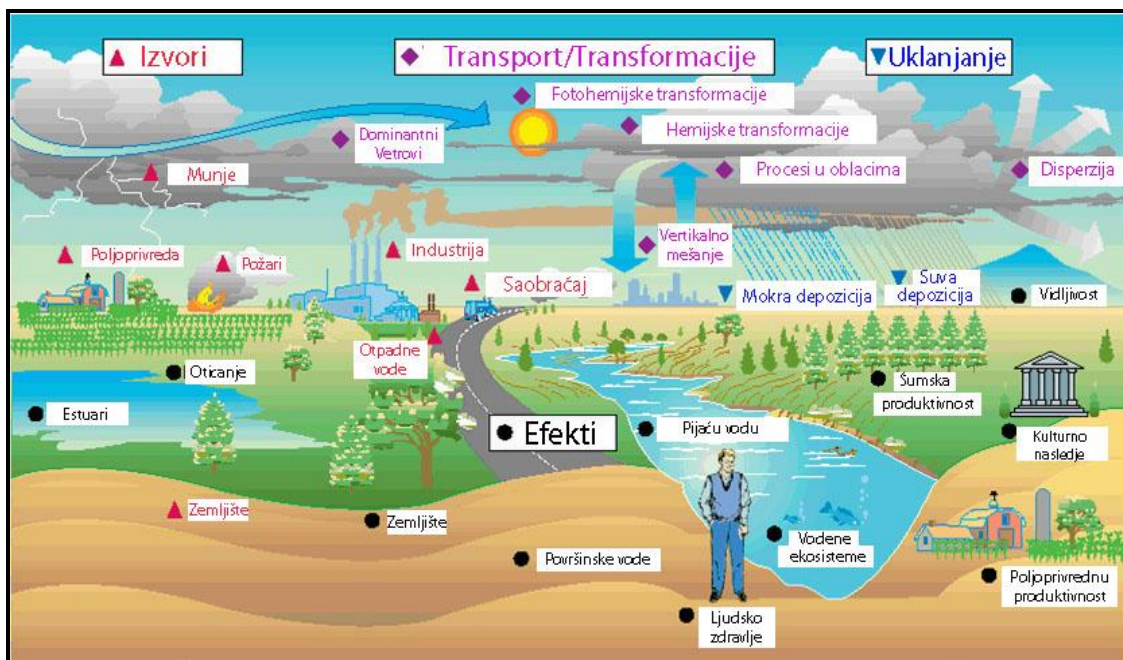
3. Saobraćaj: Kočnice (Cu, Fe i Zn), gume (Zn), drugi metalni delovi automobila i izduvni gasovi (Ni, Zn, Pb, Mn i Cd) [4-6] su izvori elemenata u tragovima. Resuspenzijom ulične prašine dodatno se povećava zagađenost vazduha. U gradskoj sredini najveći procenat emitovanih elemenata u tragovima potiče iz saobraćaja [7]. Uopšteno uzevši motori na dizel emituju više aerosola od onih koji koriste benzin, pogotovo Mn jer se Mn koristi kao aditiv [5].

4. Poljoprivredna proizvodnja: prilikom proizvodnje i korišćenja veštačkih đubriva (Cd, Cr, Pb, Zn), pesticida (Cu, Zn, Pb i Mn), sredstava za zaštitu drveta (Cu), u otpadu sa svinjskih i živinskih farmi (Cu), komposta i đubreta (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn), tečnog otpada (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) i iz metalnih uređaja (korozijom metalnih krovova i žičanih ograda- Zn, Cd i Pb) [8].

5. Industrija električnih proizvoda: Veliki broj elemenata u tragovima se emituje prilikom proizvodnje poluprovodničkih i drugih električnih komponenti (Cu, Zn, Pb, Cr), ali i ne selektivnim odlaganjem otpada (u novije vreme je u porastu reciklaža rashodovanih električnih uređaja i komponenti).

6. Ostali izvori su proizvodnja, korišćenje i odlaganje: baterija (Pb, Zn, Cd, Ni, Mn), pigmenta i boja (Pb, Cr, Cd, Ba, Zn, Cu), stabilizatora polimera (Cd, Zn, Pb), katalizatora (Ni), grafika i štampanih proizvoda (Pb, Cd, Zn, Cr, Ba, Cu), medicinskih proizvoda-zubne legure, lekovi i preparati (Cu, Zn, Ba) [8].

Nakon njihove emisije u atmosferu, zagađujuće materije se transportuju vazдушnim masama i migriraju ekosistemom, tj. uključuju u biogeohemijske cikluse. Zagađujuće materije se pored deponovanja u neposrednoj okolini konkretnog izvora emisije mogu transportovati kroz atmosferu na različite udaljenosti. Raznim hemijskim i fotohemijskim reakcijama dolazi do njihovih transformacija, a uklanjanje zagađujućih materija iz atmosfere se vrši putem vlažne i suve depozicije (Slika 1.1).



Slika 1.1. Izvori zagađenja vazduha, načini transporta i transformacije zagađujućih materija, načini njihovog uklanjanja iz atmosfere kao i njihovi različiti mogući efekti [9]

Vlažna depozicija je efikasno, ali periodično čišćenje atmosfere od gasova i čestica tako što čestice bivaju zahvaćene u procesu stvaranja kapljica kiše i pahulja snega ili jednostavno isprane tokom padavina. Kiša, sneg, rosa su kiselog karaktera jer u sebi sadrže CO_2 iz vazduha i tako stvaraju slabu ugljenu kiselinu (H_2CO_3). Ukoliko su u vazduhu pored CO_2 prisutni i drugi oksidi kao što su SO_2 i NO_x , tada se kiselost nastalih kiša povećava. Kišele kiše doprinose snižavanju pH vrednosti površinskih voda i vrše acidifikaciju zemljišta. Acidifikacija zemljišta može da promeni hemiju zemljišnog rastvora. U početku izaziva povećanje dostupnosti kako esencijalnog Ca i Mg tako i neesencijalnog Al. Ako se acidifikacija zemljišta nastavi, gubitak Ca i Mg iz zemljišta i dalje povećanje Al se može desiti. Suva depozicija predstavlja deponovanje čestica nakon različitih sudara, ali i prostom sedimentacijom (čestice većeg dijametra) usled dejstva sile gravitacije.

Deponovanjem zagađujućih materija u područjima koje okružuju izvor emisije kao i u područjima na koje se transportuju dovodi do njihove akumulacije u zemljištu. Ulaskom u životnu sredinu oni postaju dostupni raznim organizmima i mogu biti usvojeni njihovim metabolizmom.

Elementi u tragovima su prisutni u svim nezagađenim zemljištima kao rezultat raspadanja matičnog supstrata i stoga prisutni u zemljištima, biljkama i životinjama.

Zagadjivanjem se menjaju svojstva zemljišta što značajno utiče na promenu plodnosti, produktivnosti i vodnog režima. Stoga, koncentracija tragova elemenata u zemljištu je posledica matičnog supstrata i modifikuje se prirodnim i antropogenim emisijama. Maksimalno dozvoljene koncentracije Cd, Pb, Cu i Zn koje mogu da oštete ili promene plodnost poljoprivrednog zemljišta u Republici Srbiji [10] su date u Tabeli 1.1.

Tabela 1.1. Maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) Cd, Pb, Cu i Zn u zemljištu

Redni broj	Hemijski elementi	MDK u zemljištu mg/kg
1	Cd	do 3
2	Pb	do 100
3	Cu	do 100
4	Zn	do 300

Nadzemni delovi vegetacije su prvi nivo taloženja atmosferskih zagadjivača, a zemljište krajnji i najznačajniji receptor i mogu poslužiti kao indikatori zagadjenosti određenog područja. Zemljište akumulira i vrši prenos hemijskih elemenata i jedinjenja, međutim ono ima određeni kapacitet zadržavanja elemenata. Svako približavanje ili prekoračenje zemljišnog kapaciteta može dovesti do niza negativnih posledica. Elementi koji su akumulirani u zemljištu sporo se udaljavaju ispiranjem, potrošnjom biljaka, erozijom i deflacijom, pa je trajanje njihovog zadržavanja u zemljištu znatno duže nego u drugim delovima biosfere. Može se reći da je zagadjivanje zemljišta elementima praktično trajno. Veza elemenata u tragovima sa komponentama zemljišta jedan je od najvažnijih faktora koji određuju njihovu biološku dostupnost. Uopšte, njihova rastvorljivost i pristupačnost se povećava sa povećanjem aciditeta. Pored direktnog efekta, pH ima i indirektan uticaj na ravnotežu adsorpcije, stabilnost organo-mineralnih kompleksa i redoks potencijal, koji modifikuje odnose rastvorljivosti [1]. Različite vrste biljaka uključujući i drveće, povrtarske kulture, trave i korov su poznate po svojstvu da akumuliraju širok opseg koncentracija teških metala [11].

Osetljivost na različite zagadjujuće materije pokazuju mnoge biljne vrste [12-20]. Step en njihove osetljivosti jako varira, zavisno o kojoj se vrsti radi, od toga da mogu potpuno iščezavatu u prisustvu određene zagadjujuće materije pa do hiperakumulacije u biljnom tkivu [21, 22]. Nekoliko termina se u literaturi spominje, a koji definišu biološki odgovor biljne vrste na prisustvo zagadjujućih materija:

bioindikator, tj. organizam, deo organizma ili zajednica organizama koji daju informaciju o kvalitetu okoline i biomonitor, tj. organizam, deo organizma ili zajednica organizama koji kvantifikuju kvalitet okoline [22]. Posebnu vrstu odgovora na stanje zagađenosti životne sredine, predstavlja bioakumulacija. Idealan akumulativni biomonitor bi bila biljna vrsta kod koje su unutrašnje koncentracije elemenata u korelaciji sa onim u životnoj sredini. Neki autori, pod bioakumulatorima podrazumevaju one vrste koje sadrže elemente u višim koncentracijama u odnosu na okolinu. Prema drugima, to su biljke koje akumuliraju elemente u većim koncentracijama u odnosu na srednje sadržaje za iste vrste ali u nezagađenim sredinama [22]. Akumuliranje elemenata u biljkama može biti u tkivima ili na površinama vegetativnih organa i one su specifičan receptor preko kojeg elementi iz zemljišta i delom iz atmosfere prelaze u čoveka i životinje.

Glavni izvor makro i mikroelemenata za biljke je hranjiva sredina tj. zemljište. Jedan deo usvojenih elemenata može da se vrati u zemljište preko odumrlih biljnih organa. Kao i za zemljišta kapacitet biljaka da akumuliraju određeni element je ograničen. Prekoračenje određenog sadržaja, čak i u slučaju esencijalnih elemenata, rezultiraće fitotoksičnošću. Prema Balsberg-Pählsson-u [23] koncentracije teških metala u biljnim tkivima šumskog drveća, koje ne izazivaju efekte su: Pb <15 ppm, Cd <2 ppm, Zn <100 ppm i Cu <10-15 ppm, prema Watmough-u [24] vrednosti su: Pb-22 ppm, Cd-13 ppm, Zn-250 ppm i Cu-50 ppm. Za organizme koji rastu na šumskom zemljištu gde su koncentracije Cd-1 mg/kg, Pb-150 mg/kg, Zn-100 mg/kg, Cu-20 mg/kg nisu opasna, ali 4-10 puta veća koncentracija može biti [25]. Toksične koncentracije elementa u biljnim tkivima je veoma teško precizno definisati, tako da granične vrednosti za vegetativne organe, imaju vrlo uopšten i približan karakter i mogu da se značajno menjaju za različite sisteme zemljište-biljka. Količina usvojenih elemenata zavisi od: koncentracije i oblika elementa u zemljišnom rastvoru, pH zemljišta, migracije metala od čvrste faze zemljišta do korenovog sistema, transporta metala od korenovog sistema do njegove unutrašnjosti i premeštanje metala iz korena u nadzemne delove biljaka [1]. Biljke su u mogućnosti da kontrolišu u određenim granicama svoj hemijski sastav. Između različitih biljnih vrsta postoje razlike u usvajanju teških metala što zavisi od njihovih genetskih karakteristika, uticaja površine korenovog sistema, njegovog kapaciteta za adsorpciju jona, oblika korenovih

izlučevina i brzine evapotranspiracije (Allowey, 1995). Medjutim, razlike u usvajanju postoje i između biljaka iste vrste što je posledica drugačijih klimatskih uslova i režima vlaženja.

Biljni pokrivač, naročito šumsko drveće, se javlja kao aktivni faktor u procesu prihvatanja zagađenja iz atmosfere i tako predstavlja aerosolni filter. Kod šumskih ekosistema postoji samo jedan tip ulaska elemenata, a to je iz atmosfere [1], ali postoji više puteva transfera zbog prisustva prizemne flore i spratova drveća. Procesi kao što su vlažna i suva depozicija, ispiranje sa površine fotosintetičkih organa biljnog pokrivača (šumskog drveća), prolazak kroz krune stabla, slivanje vode niz stabla i taloženje na površini zemljišta (šumskoj prostirci), rezultiraju povećanjem sadržaja elemenata u tragovima na površini zemljišta. Sloj prostirke takodje prihvata i metale koji su prethodno bili akumulirani u lišću (četinama). Stanje metala u pojedinim komponentama šumskih ekosistema uslovljeno je intenzitetom taloženja, uslovima staništa, tipom zemljišta i tipom vegetacije [26]. Koncentracije elemenata u tragovima u biljkama koje rastu na različitim, ali nezagađenim zemljištima, karakterišu veoma široke varijacije. Na prostoru severne Zemljine hemisfere praktično da ne postoji oblast koja nije pod nekom vrstom antropogenog uticaja tako da je utvrđivanje fonskog (početnog) sadržaja elemenata veoma otežan. Ovaj fonski sadržaj elemenata u biomonitorskoj vrsti može biti procenjen merenjem nivoa koncentracija elemenata u uzorcima istih biljnih vrsta iz kontrolnih (nisko zagađenih) oblasti, vodeći pri tom računa o istovetnosti procedure uzorkovanja, pripreme i analize biljnog materijala na eksperimentalnoj i kontrolnoj lokaciji. Usled velikih bioloških različitosti (genetska i starosna struktura biljke) i mikroklimatskih uslova mogu da postoje i značajnije, a neočekivane razlike u koncentracijama pojedinih elemenata, pa sve do povećanih prirodnih koncentracija nekih elemenata u udaljenim oblastima u odnosu na one pod jakim antropogenim uticajem [22].

1.3. Elementni sastav biljaka

Elementni sastav živog sveta određen je ne samo njihovom ukupnom koncentracijom u litosferi i donjem sloju atmosfere već i rastvorljivošću elemenata u vodi. Tako, na primer, u sastav Zemljine kore ulaze alumosilikati, ali se Al i Si kod većine kopnenih organizama nalaze u malim količinama dok lako rastvorljivi katjoni (K, Na, Ca) i elementi koji formiraju rastvorljive oksidne anjone (C, N, S, P) su važna komponenta živog sveta. Elementi koji formiraju nerastvorljive hidrokside (Al) ili oni koji su slabo prisutni u vodi (Hg, Pb, Be, Ag, Cd) se u živim organizmima nalaze u niskim koncentracijama i oni kada se njihova koncentracija poveća lako postaju toksični. Biohemijsku ulogu elementa u živom svetu osim biološke dostupnosti određuje i funkcionalna prednost nad ostalim elementima (npr. Mg-ulazi u sastav hlorofila, Mn-sastavni deo fermenta).

Za opisivanje elemenata koji se ispituju kao zagadjujuće materije u literaturi postoje razni termini. Teški metali (heavy metals) je jedan od češće korišćenih i uglavnom se odnosio na elemente koji imaju toksično dejstvo na živi svet (Cd, Pb, Ni, Cr i dr.), kao i na elemente koji su u malim količinama neophodni, ali kada su u višku mogu biti toksični (Cu, Mn, Fe, Zn, Mo). Metali, po nekim autorima, se smatraju teškim ako je njihova gustina >5 ili 6g/cm^3 [21, 27, 28]. Zbog velike toksičnosti u ovu grupu se svrstavaju i neki "laki" metali, metaloidi i nemetali (Al, Be, As, Sb, Se). U širem smislu, za elemente koji su u veoma niskim koncentracijama reda ppm, tj. $<0.1\%$, prisutni u nekom sistemu, kao sinonim koristi se termin "elementi u tragovima" [28]. Termin elementi u tragovima se odnosi na elemente koji se javljaju u prirodi u malim koncentracijama, ali postaju toksični za žive organizme kada im koncentracija predje određen nivo [28]. Pored elemenata u tragovima u biljkama imamo i elemente koji su prisutni sa $>0.1\%$, i koji čine oko 95 % ukupne biljne mase-makroelemente. U doktorskoj disertaciji određivane su koncentracije 12 elemenata (Ca, Mg, K, P, Fe, Mn, Cu, Zn, Al, Cd, Pb, Sr) u prstenovima prirasta, kori i zemljištu. U cilju jednostavnijeg prikaza dobijenih rezultata, a sa stanovišta neophodnosti elemenata za rast i razvoj biljaka, u doktorskoj disertaciji korišćemo sledeće termine: makroelementi (Ca, Mg, K i P), esencijalni mikroelementi (Fe, Mn, Cu i Zn) i neesencijalni mikroelementi (Al, Cd, Pb i Sr). Deljenje elemenata na esencijalne i neesencijalne je prihvaćeno u praksi iako neki elementi kao npr. Ni, V i Se su toksični i

u niskim koncentracijama, ali je pronađeno da u još manjim koncentracijama imaju blagotvorna svojstva za biljku. Element se smatra esencijalnim ako ima specifičnu biohemijsku ulogu u metabolizmu biljke i ne može biti zamenjen nekim drugim elementom [21].

Za normalan rast i razvoj biljke neophodne su određene količine makroelemenata-makronutrienata (Ca, Mg, K, N, S, O, C, H i P) i mikroelemenata-mikronutrienata (Fe, Zn, Mn, Cu, B, Mo, Cl i Co). Makroelementi čine oko 95 % ukupne biljne mase. Osam metala (Ca, K, Mg, Mn, Fe, Zn, Cu i Mo u opadajućim molarnim koncentracijama) se za normalan rast i razvoj drveća smatraju esencijalnim [29]. Oni se nalaze u zemljištu u kome su najzastupljeniji sledeći metali: Al, Na, Ca, Fe, Mg, K, Ti, Mn. Da bi došlo do usvajanja esencijalnih između ostalih metala postoje određeni mehanizmi koji vrše njihovo selektivno usvajanje i odvajanje od drugih metala [29]. Koncentracije elemenata variraju sa vrstom biljke i iako korisni u malim količinama za biljku oni postaju štetni kada se njihove pristupačne forme nalaze u velikim količinama. Pored osam neophodnih elemenata-nutrienata u biljkama se nalazi još četrdesetak elemenata čija pojedinačna koncentracija u suvoj materiji biljaka ne prelazi 2 ppm [30]. Njihova uloga u životnim procesima biljaka još uvek nije u dovoljnoj meri poznata i pored intenzivnih istraživanja. Takve elemente nazivamo neesencijalnim mikroelementima. U novije vreme od interesa su proučavanja štetnih uticaja nekih elemenata u tragovima, posebno onih koji se u prirodi češće pominju kao zagadivači životne sredine. Takvi neesencijalni elementi su Pb, Hg, Cd, As, Ni, Cr... i oni se svrstavaju često u grupu sa toksičnim dejstvom.

Za optimalan rast biljaka nije samo bitno prisustvo elemenata već i njihov međusobni odnos. Jedan element može stimulisati ili inhibirati apsorpciju drugih ili, pak, odsustvo jednog može povećati toksično dejstvo drugih elemenata [22]. Uzajamno dejstvo (sinergističko ili antagonističko) makro i mikroelemenata, ali i unutar mikroelemenata, tj. elemenata u tragovima, je nešto o čemu se vrlo malo zna ali se zna da postoji [22]. Usvajanje neesencijalnih elemenata u ksilemu (deo stabla, grane ili korena koji se nalazi ispod kambijelnog prstena i kore i predstavlja glavno sprovodno tkivo) je rezultat pasivnog uzimanja ili konkurencije prilikom specifičnih metaboličkih usvajanja iz zemljišnog rastvora [31]. Granica između dovoljnog i povišenog sadržaja elemenata je uska, a mehanizmi kontrole rastinja prilično ograničeni.

U disertaciji, kao što je ranije u tekstu rečeno, nisu merene koncentracije svih pomenutih elemenata već su od makroelemenata mereni K, P, Ca i Mg; od esencijalnih mikroelemenata Fe, Cu, Mn i Zn, a od neesencijalnih Al, Pb, Sr i Cd. Nešto bliži opis njihovih uloga u normalnom funkcionisanju biljaka-drveća, kao i izvori zagađenja pomenutih elemenata će biti više napisane u narednim poglavljima 1.3.1, 1.3.2. i 1.3.3.

1.3.1. Makroelementi

Kalijum-K

Kalijum se ubraja u grupu alkalnih metala. Alkalni metali, a tako i kalijum, imaju veliki značaj za život biljaka. Zemljišta sadrže preko 20 000 ppm kalijuma [32]. Sadržaj K u suvoj materiji biljaka može da dostigne 5-6 %, pa i više [30]. Kalijum ima katalitička svojstva kod biljaka. Uključen je u enzimske aktivnosti, pogotovo za sintezu proteina [33]. Takođe ima ulogu prilikom otvaranja i zatvaranja stome kao osmotski agens [34]. Visoko je pokretan i lako se translocira medju različitim tipovima tkiva kod drveća [35]. Visoka koncentracija kalijuma nadjena u skorije formiranim prstenovima prirasta je verovatno u relaciji sa procesima njihovog nastajanja, sa kasnijim smanjenjem usled radijalnog protoka sokova [36].

Fosfor-P

Fosfor je nemetal koji pripada petoj grupi periodnog sistema. Zemljišta sadrže od 500-1000 ppm ukupnog fosfora [37]. Fosfor je značajna strukturna komponenta mnogih jedinjenja biljke, pogotovo nukleinskih kiselina i fosfolipida, i igra bitnu ulogu u energetskom metabolizmu [33]. Visok nivo fosfora koji se nalazi u skoro formiranim prstenovima prirasta je verovatno u relaciji sa procesima formiranja samih prstenova prirasta, što ostavlja značajne koncentracije fosfora u skoro formiranom ksilemu. Koncentracije se mogu smanjiti kasnije usled protoka sokova kroz stablo [38].

Kalcijum-Ca

Kalcijum je jedan od najrasprostranjenijih elemenata u prirodi i spada u grupu zemnoalkalnih metala. Jedan je od bitnijih elemenata i u većini biljaka i zemljišta se nalazi u visokim koncentracijama. Kod drveća je kalcijum najzastupljeniji metal i to je ono što drveće razlikuje od poljoprivrednih kultura [29]. Zauzima 3.6% Zemljine kore [39]. Značajan je za ćelijske zidove, uključen je u metabolizme nukleusa i mitohondrija [33], enzim je aktivator i uključen je u metabolizam azota [34]. Kalcijum se smatra

slabo pokretnim elementom jer se nalazi u sastavu ćelijskih zidova ksilema i uključen je u tkivo drveta, i za razliku od N, P i K ne može se premeštati u skoro formirane prstenove prirasta. Ukupan sadržaj Ca u suvoj materiji biljaka kreće se u veoma širokim granicama od 0.3 do 3.0 % [30].

Magnezijum-Mg

Magnezijum spada u grupu zemnoalkalnih metala. Vrlo je rasprostranjen u prirodi i čini 2.7 % Zemljine kore [40]. Po hemijskim osobinama sličan je kalcijumu ali je njegova uloga u metaboličkim procesima biljaka drugačija. Magnezijum je bitan za nekoliko biljnih funkcija. Deo je molekula hlorofila, uključen je u reakcijama transfera fosfata u nekoliko enzimskih sistema i za održavanje celovitosti ribozoma [34]. Magnezijum je jako rastvoran i trenutno transportovan kroz biljku iz nižih u više delove biljke, i koncentracija bi trebala da bude velika u sokovima ksilema [41]. Sadržaj Mg u suvoj materiji biljaka kreće se od 0.1 do 1.0 % [30].

1.3.2. Esencijalni mikroelementi

Gvoždje-Fe

Fe je prisutno u zemljištima više od drugih mikroelemenata, i zauzima četvrto mesto po zastupljenosti. Minerali gvoždja kao getit, hematit i lepidokrit se zajedno nalaze u zemljištima i gvoždje je osnovni konstituent većine silikatnih minerala. Gvoždje u mineralnim slojevima zemljišta varira od 100 do 100 000 µg/g [1]. Koncentracija gvoždja u zemljišnom rastvoru naglo opada sa povećanjem pH, sa minimum izmedju 7.4 i 8.5 [42]. U zemljištima gde je pH nisko, Fe se lako redukuje i ispira u podpovršinske slojeve ili podzemne vode, a tamo gde je pH visoko karakteriše nizak sadržaj Fe usled prisustva karbonata. Više gvoždja je potrebno od ostalih mikroelemenata verovatno zbog njegove slabe rastvorljivosti [38]. Gvoždje je bitan deo oksidaciono-redukcionog enzima, i suštinski u sintezi hlorofila [33]. Sadržaj Fe u suvoj materiji biljaka kreće se od 50 do 1000 ppm [30]. Najveće koncentracije Fe u vegetativnim delovima proučavanih vrsta drveća na svim lokalitetima izmerene su u korenu, zatim u lišću/četinama i najmanje u kori [1]. Vrednosti Fe veće od 200-500 ppm se smatraju povišenim u lišću i četinama drveta u zavisnosti od vrste drveta [25]. Ca i P mogu inhibirati usvajanje gvoždja, što može biti jedan od razloga njegovog deficita u zemljištima sa visokim sadržajem Ca i P [1]. Koncentracije Fe u zemljištu i

prstenovima prirasta četinaru u sredinama koje nisu pod uticajem zagađjenja (pozadinske koncentracije) su prikazane u Tabeli 1.2.

Tabela 1.2. Koncentracije Fe, Mn, Cu i Zn (ppm) u zemljištu i prstenovima prirasta četinaru koje nisu pod uticajem zagađjenja [28, 38, 43-46]

Koncentracija		Zemljište	Četinari
Fe	Prosečna	50 000	/
	Opseg	7 000-550 000	10-100
Mn	Prosečna	1 000	/
	Opseg	20-10 000	50-650
Cu	Prosečna	55	/
	Opseg	2-250	0,5-2,0
Zn	Prosečna	70	/
	Opseg	1-900	2-90

Bakar-Cu

Glavno korišćenje bakra je za proizvodnju žice, i legura mesinga i bronz. Dosta se koristi kao đubrivo i odavno su poznata njegova baktericidna i fungicidna jedinjenja. Antropogeni izvori bakra su u najvećoj meri iz metalurgije, pogotovo proces topljenja bakra, ali može poticati iz procesa proizvodnje gvoždja i čelika kao i prilikom sagorevanja uglja. Koncentracije Cu u zemljištu i prstenovima prirasta četinaru u sredinama koje nisu pod uticajem zagađjenja (pozadinske koncentracije) su prikazane u Tabeli 1.2. Dostupnost bakra se drastično smanjuje iznad pH 7 i odmah je dostupan ako je pH manje od 6, a pogotovo ako je pH manje od 5 [28]. Cu i Zn se antagonistički ponašaju. Višak bakra može da izazove nedostatak drugih elemenata, posebno Mn i Fe. Bakar se nalazi u malim količinama i u zemljištu i u biljci. Igra bitnu ulogu kao deo većeg broja enzima, i prisutan je u hloroplastu [33]. On posredno ili neposredno utiče na odvijanje mnogih procesa važnih za život biljaka. Sadržaj Cu u suvoj materiji biljaka kreće se od 2 do 20 ppm [30]. Prekomerna koncentracija bakra bi bila koncentracija >50 ppm kod ratarskih kultura [47], a kod lišća i četina drveća veća od 7-20 ppm [25].

Mangan-Mn

Mangan je sveprisutan i po zastupljenosti u Zemljinoj kori zauzima 12. mesto. Sadržaj ukupnog Mn u zemljištu je od 0.02-0.3 %. Za "normalna zemljišta" može se očekivati maksimalni sadržaj od 1000 µg/g (Tabela 1.2). Korišćenje mangana je najveće u metalurgiji (osnovni je sastojak čelika i obezbeđuje mu jačinu, čvrstinu i tvrdoću), intenzivno se koristi u alkalnim baterijama, za šibice, za zavarivanje, kao

djubrivo, sredstvo za dezinfekciju i kao aditiv koji sprečava detonacije kod motora sa unutrašnjim sagorevanjem. Naglo povećanje dostupnosti Mn se može očekivati kada pH zemljišta padne ispod 5.5 pa može doći do pojave toksičnosti manganom [48], dok se nedostatak Mn javlja kada je pH veće od 6.5. Prekomerna koncentracija mangana bi bila koncentracija >400 ppm za ratarske kulture [48], a >1000-4000 ppm za lišće i četine drveća [25]. Mn se slično ponaša kao Fe u prirodi i postoji njihov antagonizam [28]. Mn se aktivno usvaja i brzo transportuje kroz biljke. Zbog njegovog brzog transporta najviše ga ima u mladim organima biljaka, u listovima, zatim u kori a najmanje u korenu [1, 26]. Mn se posle lišća najviše skuplja u kori. Koncentracije Mn u zemljištu i prstenovima prirasta četinara u sredinama koje nisu pod uticajem zagađenja (pozadinske koncentracije) su prikazane u Tabeli 1.2. Mangan kod biljaka ima nekoliko bitnih uloga. Bitan je enzim aktivator u Krebs-ovom ciklusu i potreban je u drugim respiratornim procesima, metabolizmu azota i fotosintezi. Može imati i strukturnu ulogu u hloroplastu [33] i utiče na dostupnost gvoždja [34]. Sadržaj Mn u suvoj materiji biljaka kreće se od 50 do 250 ppm [30].

Cink-Zn

Zink ima veliku primenu u automobilske industriji (za gume, kao aditiv gorivu, kočnice, i motorna ulja), za zaštitu od korozije većeg broja metala i kao legura (mesing i bronza). Njegove cevi se koriste u vodovodnim sistemima, koristi se u hemiji lekova i kozmetici, za boje, kao insekticid itd. [28]. Kad pH zemljišta postane veće od 7 dostupnost Zn je veoma mala [28], dok se mobilnost cinka povećava kada vrednost pH padne ispod 5 [49]. Koncentracija fosfora može bitno da utiče na dostupnost cinka tj. dostupnost se smanjuje sa povećanjem koncentracije fosfora [50], Fe, Cu i Mn antagonistički deluju na usvajanje cinka [1]. Šumski sistemi koji se nalaze bliže urbanoj ili industrijskoj sredini imaju znatno veće koncentracije cinka uglavnom zbog smeća, kanalizacionog mulja i korišćenja đubriva na bazi cinka [28]. Koncentracije Zn u zemljištu i prstenovima prirasta četinara u sredinama koje nisu pod uticajem zagađenja (pozadinske koncentracije) su prikazane u Tabeli 1.2. Najveće koncentracije cinka su u korenovom sistemu i mladim listovima, a znatno manje u kori [1]. Cink je u malim količinama neophodan za više i niže biljke kao i za čoveka i životinje. Uključen je u sintezu određenih kiselina i utiče na oblik i rast biljaka. Aktivator je nekoliko važnih enzima, i uključen je u sintezu proteina [33]. Sadržaj Zn u suvoj materiji biljaka

kreće se od 20 do 100 ppm [30]. Povišena koncentracija cinka kod lišća i četina različitih vrsta drveća su vrednosti veće od 50-100 ppm [25]. Kad vrednost Zn u biljci predje vrednost od 400 ppm može se očekivati javljanje toksičnosti cinkom [28].

1.3.3. Neesencijalni mikroelementi

Aluminijum-Al

Aluminijum je jedan od najrasprostranjenijih elemenata u Zemljinoj kori i po zastupljenosti zauzima treće mesto. Boksit je najčešća aluminijumova ruda i iz nje se i dobija. Zbog svojih osobina aluminijum se dosta upotrebljava u građevinskoj industriji (za prozore i vrata), koristi se za automobilske delove (delove motora, šasije, točkove, kočnice, karoseriju), cevi, nameštaj itd. Domaćinstva u velikoj meri koriste tanjire, folije i listove aluminijuma koji variraju u debljini. Glavni agensi legiranja aluminijuma su Cu, Zn, Mg, Mn, i Si (duraluminijum) i nivoi ovih elemenata su u opsegu od nekoliko procenata. Značajan izvor Al je iz procesa recikliranja aluminijuma i njegovih legura. Al se može naći u umerenim koncentracijama kod biljaka [34]. U opsegu od 3 do 4.5 pH zemljišta, Al joni mogu biti oslobođeni iz zemljišta, stoga dostupni biljci jer se mogu usvajati umesto Ca i Mg jona u zoni korena [29]. Koncentracije Al u zemljištu i prstenovima prirasta četinara u sredinama koje nisu pod uticajem zagađenja (pozadinske koncentracije) su prikazane u Tabeli 1.3.

Kadmijum-Cd

Kadmijum je nusprodukt industrije cinka. Koristi se kao legura, prilikom galvanizacije, u pigmentima, kao stabilizator za polivinil plastiku, i u baterijama (Ni-Cd baterija). Koristi se u fotografiji, litografiji, graviranju, očvršćavanju guma, kao fungicid i može se naći u fosfatnim đubrivima [28]. Izvor Cd je i sagorevanje uglja, papira, i gradskog smeća. Prosečna koncentracija Cd u Zemljinoj kori je 0.15-0.20 ppm [28]. Koncentracije Cd u zemljištu i prstenovima prirasta četinara u sredinama koje nisu pod uticajem zagađenja (pozadinske koncentracije) su prikazane u Tabeli 1.3. Kadmijum je slabo pokretan u zemljišnom profilu, i veći deo Cd se nalazi u gornjem horizontu zemljišnog profila do 20 cm [28]. Neesencijalni element je u ishrani biljke i u normalnim okolnostima biljke će uzimati male količine Cd. Cd i Zn su elementi sličnih geohemijskih i ekoloških karakteristika. Njihova hemijska sličnost može dovesti do njihove interakcije tokom usvajanja, do transporta od korena ka drugim delovima biljke

ili do njihove akumulacije u jestivim delovima biljke [51]. Na dostupnost Cd dosta utiče pH zemljišta i preporučljivo je da pH vrednost u zemljištima gde je prisutno zagađenje bude veća od 6.5 [28, 49]. Usvajanje, akumulacija i tolerancija kadmijuma dosta zavisi od vrste biljke. Koncentracije kadmijuma veće od 1-3 ppm se smatraju povišenim za lišće i četine drveća [25].

Olovo-Pb

Olovo se dosta koristi u automobilske i građevinske industriji, za oblaganje kablova, pravljenje cevi, folija i municije, u baterijama, u različitim legurama sa drugim elementima, kao zaštitni agens za čelik, žuti pigment i kao zaštita od zračenja. Takođe je poznato njegovo korišćenje kao aditiva za benzin (tetraetil-olovo). Od sedamdesetih godina u većini zemalja Evrope i sveta korišćenje olova kao aditiva je ograničavano i smanjivano dok se u Srbiji sa proizvodnjom olovnog benzina prestalo tek 2010. godine.

Tabela 1.3. Koncentracije Al, Cd, Cr, Ni i Pb (ppm) u zemljištu i prstenovima prirasta četinaru koje nisu pod uticajem zagađenja [21, 28, 38, 43, 44, 46, 52]

Koncentracija		Zemljište	Četinari
Al	Prosečna	87 600	/
	Opseg	/	24-40
Cd	Prosečna	0.2	/
	Opseg	0,01-2,0	0,04-0,9
Pb	Prosečna	20	/
	Opseg	2-200	0,3-13
Sr	Prosečna	375	/
	Opseg	/	2,8-3,8

Sadržaj Pb i njegovih jedinjenja je jedan od pokazatelja zagađenosti vazduha poreklom iz saobraćaja. Korišćenje benzina sa olovnim aditivima doprinelo je povećanju ukupne količine ovog polutanta u vazduhu za 60 do 70% [22]. U novije vreme, usled korišćenja bezolovnog benzina, primećen je trend opadanja emisije Pb u atmosferu. Pb je prisutno u zemljištu u vrlo širokom opsegu, od <1.0 ppm u normalnim zemljištima do više od 10% u rudnom materijalu [22]. Očekivano je da zbog slabe pokretljivosti Pb bude najviše u korenu, zatim u četinama a da najmanja koncentracija bude u stablu. Povišene koncentracije olova u lišću i četinama prema Rademacher-u (2001) su vrednosti veće od 4-30 ppm u zavisnosti od vrste drveta [25]. Pb je slabo pokretljiv metal u zemljištu, međutim, u kiselim zemljištima može biti relativno pokretljiviji [1], pogotovo kada pH postane manje od 6. Pristupačnost olova se

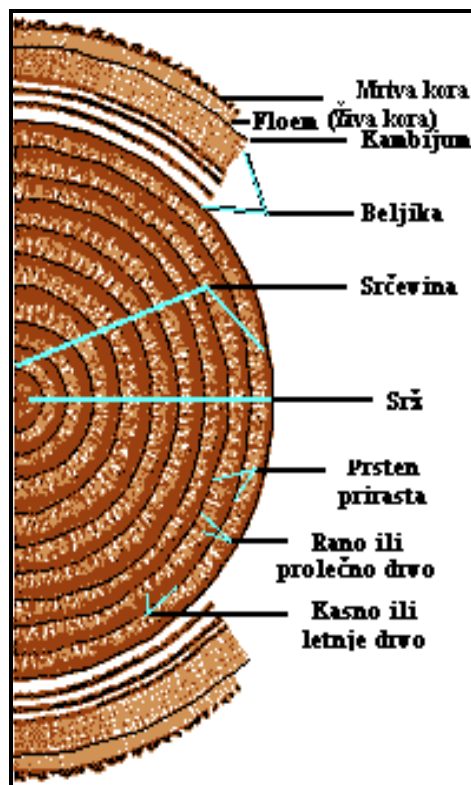
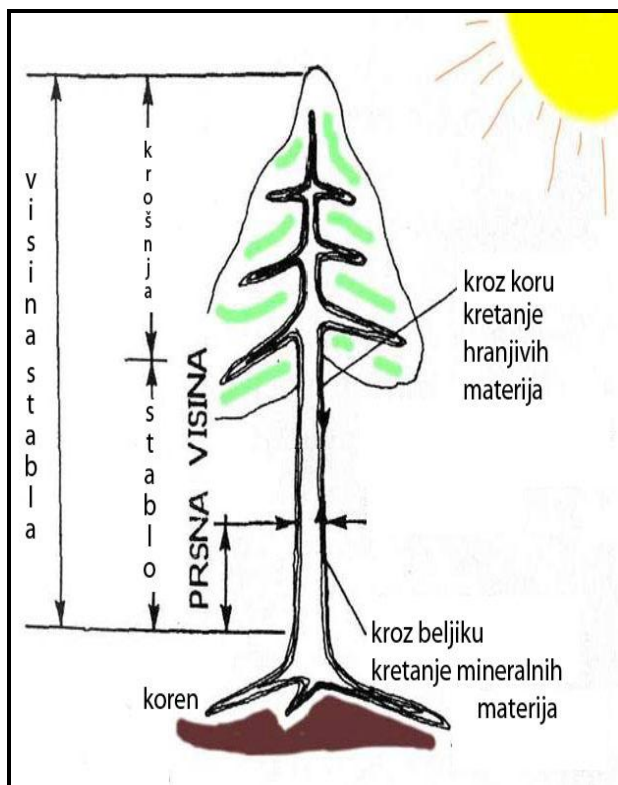
povećava sa povećanjem kiselosti zemljišta. Smatra se da je atmosferska depozicija glavni izvor olova u šumskim ekosistemima. Koncentracije Pb u zemljištu i delovima četinara u sredinama koje nisu pod uticajem zagađenja (pozadinske koncentracije) su prikazane u Tabeli 1.3. Sadržaj olova u suvoj materiji biljaka [30], kreće se od 0.3 –1.5 µg/g. Olovo u neorganskom obliku je slabo pristupačno biljkama, ono se snažno vezuje za organsku materiju [1].

Stroncijum-Sr

Stroncijum je zemnoalkalni metal koji se koristio u katodnim cevima kod televizora u boji kojih je sada sve manje, koristi se u terapiji raka i kao terapija osteoporoze. Soli stroncijuma se koriste za proizvodnju vatrometa, stroncijumova legura sa magnezijumom se koristi u motorima motocikala. Dva radioaktivna izotopa Stroncijuma (89 i 90) su proizvodi nuklearnog oružja i nuklearne fisije, mogu se izbaciti u prirodu posle proba nuklearnog oružja ili prilikom nuklearnog akcidenta (npr. prilikom nuklearnog akcidenta u Černobilu, 1986, oslobođeno je 4 % Sr 90 koji ima vreme poluraspada $1,02 \times 10^4$ dana tj. 28 godina [53]). Radioaktivni stroncijum može biti apsorbovan telom i u kostima zameniti Ca i tu ostati dugo. Koncentracije Sr u zemljištu i prstenovima prirasta četinara u sredinama koje nisu pod uticajem zagađenja (pozadinske koncentracije) su prikazane u Tabeli 1.3.

1.4. Opšte odlike četinara

Izdanak (stablo sa listovima) predstavlja jednu višegodišnju drvenastu biljku koja može da živi i po nekoliko hiljada godina. Osnovni delovi svakog izdanka su koren, stablo, grane i četine ili listovi (Slika 1.2).



Slika 1.2. Prikaz kretanja vode i hranljivih materija iz korena ka lišću i nazad

Slika 1.3. Prikaz poprečnog preseka stabla [26]

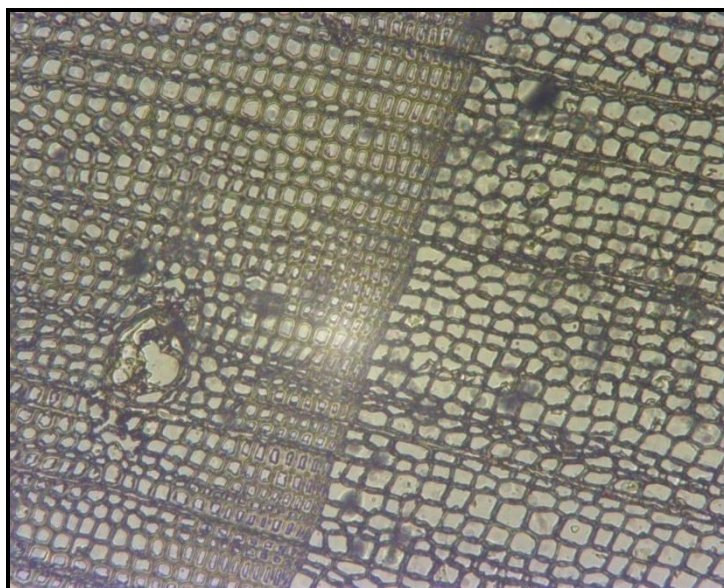
Drvo četinara ima jednostavniju anatomsku gradju od drveta lišćara i nalazi se na nižem stupnju filogenetskog razvoja [54]. Pod pojmom drvo (ksilem), podrazumeva se deo stabla, grane ili korena koji se nalazi ispod kambijelnog prstena i kore. Ksilem je deo drveta koji se sastoji od beljike i srčevine i predstavlja glavno sprovodno tkivo (Slika 1.3). Voda i mineralne materije se uzimaju korenom iz zemljišta i transportuju do lišća putem sprovodnih elemenata (traheida kod četinara), a nalaze se u bakulji ili beljici. Lišće fotosintezom vrši preradu hranjivih materija i proizvodi hranu (šećere). Hranjive materije se iz lišća provode kroz unutrašnji deo kore- sekundarni floem do oblasti gde je hrana potrebna: vrhova grana, korena, kambijuma i prstena prirasta (Slika 1.2). Posmatranjem poprečnog preseka drveta (Slika 1.3) razlikujemo sledeće delove: srž, ksilem (beljika i srčevina), kambijalni prsten (kambijum), floem (živi deo kore) i

mrtva kora. Srž ili sržnica predstavlja centralni deo stabla, gradi ga primarno tkivo tj. krupne ćelije bez živog sadržaja, između kojih se nalaze široki intercelularni prostori. Lišćari imaju širu srž od četinara [54].

Beljika ili bakulja je spoljašnji deo ksilema (drveta), nalazi se ispod kambijalnog prstena. Širina beljike je različita i dosta zavisi od vrste i uslova samog staništa [54]. Srčevina ili srčika je unutrašnji deo ksilema, koji se nalazi ispod beljike i koji je izgubio fiziološku funkciju. Srčevina nastaje osržavanjem beljike tako što svake godine jedan prsten prirasta beljike prelazi u srčevinu. Srčevina sadrži manje vode od beljike (aktivnog drveta), tamnija je, teža i trajnija od beljike [54]. Formiranjem srčevine dolazi do zapušavanja provodnih elemenata tilama, ispunjavanja lumena ćelija etarskim uljima i smolom u četinara, odumiranje paranhimatičnih ćelija-prestaju da budu rezervoari hranjivih materija. Kambijum predstavlja tanak sloj meristemskih ćelija (koje se dele) između sekundarnog floema i sekundarnog ksilema drveta. Ovaj veoma uski sloj ćelija odgovoran je za stvaranje nove beljike i floema, može se reći da je kambijum odgovoran za rast drveta u širinu. Drvo zauzima veći deo stabla od kore jer se deoba kambijalnih ćelija ne odvija ravnomerno (jedna ćelija se diferencira u koru a deset u drvo). Kako drvo postaje deblje, ćelije floema stare, polako izumiru i bivaju gurane ka spoljašnosti. Transportne osobine tih ćelija preuzimaju mlađe ćelije floema koje stvara kambijum. Mrtve ćelije floema postaju deo mrtve kore. Kora drveta se sastoji od dve zone: unutrašnje kore- sekundarnog floema-živa kora i spoljašnje kore-mrtva kora (Slika 1.3). Sekundarni floem aktivno učestvuje u procesu života drveta jer njegove ćelije prenose hranjive materije. Spoljašnja kora sastoji se od izumrlih ćelija floema. Njena uloga je odbrana drveta od raznih spoljašnjih uticaja.

Prstenovi prirasta ili godovi su približno koncentrični slojevi drveta, koji nastaju radom kambijuma u jednoj vegetacionoj sezoni. Delovanjem kambijuma, svake godine dolazi do povećanja prečnika debla, grana i korena. Kambijum deobom svojih ćelija, u proleće stvara elemente širokih lumena i tankih ćelijskih zidova (prolećno-rano drvo), a u jesen elemente uskih lumena i debelih ćelijskih zidova (jesenje-kasno drvo). To omogućava da se jasno može uočiti prelaz između prstenova prirasta pa se kod većine drveća u umerenoj klimatskoj zoni na osnovu broja godova može odrediti njihova starost (Slika 1.4 i 2.2). Vidljivi prstenovi koji nastaju u toku jedne godine karakterišu

tu godinu i beleže sva dešavanja u životu drveta tokom te jedne godine. Drveće istog regiona će težiti razvoju slične šeme u širini godova za dati period.



Slika 1.4. Granica između dva prstena prirasta ariša (uveličanje 5x10, Olympus)

Osnovni elementi gradje drveta četinara su traheide (zastupljene sa 90-95%) i parenhim. Traheide su osnovna masa lignuma četinara. Predstavljaju uzane izdužene ćelije, sa funkcijama provodjenja vode i mineralnih materija od korena do lista i osiguravanja čvrstoće stabla. Kod četinara postoji razlika između traheida ranog i poznog drveta u pogledu dimenzija, oblika, gradje i funkcije koju obavljaju (Slika 1.4). Traheide ranog drveta nastaju na početku vegetacije s proleća i u rano leto, širokih su lumena i tankih zidova i glavno svojstvo im je provodljivost, a u manjem stepenu mehaničko. Traheide poznog drveta su uskih lumena i više lignificiranih zidova, pa im je prvenstvena funkcija mehanička, a u manjem stepenu provodna. Nastaju u pozno leto i s jeseni. Parenhim (radijalni i aksijalni) grade parenhimatične ćelije (žive ćelije) koje učestvuju u gradji drveta četinara i lišćara. Radijalni parenhim obrazuje trake lignuma, koje se zrakasto protežu od centra prema periferiji, i zastupljen je u svih vrsta za razliku od aksijalnog. Trake lignuma su cevčice koje vode od unutrašnjeg dela kore ka srži i obezbeđuju hranjive materije. Funkcije traka lignuma su provodjenje vode i mineralnih materija iz ksilema do kambijalnih ćelija i sekundarnog floema, provodjenje hranjivih materija iz floema preko kambijuma u živi deo ksilema, akumuliranje hranjivih materija i razmena gasova između ksilema i spoljašnje sredine [54].

Vrste drvca koje smo za potrebe dendrohemijske koristili u ovoj disertaciji su ariš i duglazija i mogu se svrstati u grupu jedričavih vrsta sa smolnim kanalima.



Slika 1.5. Ariš (*Larix europaea* Lam.)



Slika 1.6. Duglazija (*Pseudotsuga menziessi* Mirb.)

Ariš (*Larix europaea* Lam.): Beljika je uska (1,5 do 3 cm) žućkaste boje, srčevina crvenkasto smeđe do jasno crvene boje. Prstenovi prirasta široki (brzorastuća vrsta), jasni sa oštrim prelazom ranog u pozno drvo. Učešće poznog drveta $\frac{1}{2}$ prstena prirasta, tamnije boje. Smolni kanali malobrojni, sitni nevidljivi golim okom. Kora u mladih stabala sivkasto-žućkasta, sjajna i glatka. U starijih (Slika 1.5) debela 2 do 4 cm, crvenkasto sivo-smeđa, duboko uzdužno izbrazdana i puca u ljuspe koje su sa unutrašnje strane ljubičaste boje [54]. Širine traheida ranog drveta su 70-80 μm . Trake lignuma su heterocelularne gradje, aksijelni parenhim je oskudan ili ga uopšte nema.

Duglazija (*Pseudotsuga menziessi* Mirb.): Beljika uska bele boje, srčevina crvenkaste boje slična drvetu ariša. Prstenovi prirasta jasni sa oštrim prelazom ranog u kasno drvo. Učešće kasnog drveta je veliko. Smolni kanali mali, nevidljivi prostim okom. Kora u mladih stabala glatka, siva do crvenkasta, a u starih (Slika 1.6) stabala duboko ispucala u zadebljale, žućkaste ljuspe. Širine traheida ranog drveta dostižu širinu do 55 μm [54]. Trake lignuma su heterocelularne gradje, aksijelni parenhim je oskudan.

Drvo ariša i duglazije su izuzetno cenjena za gradjevinu kako na suvom tako i u vodi (koriste se kao rudnička drva, za železničke pragove, stubove, mostove, u brodogradnji itd.). Njihova kora se koristi za dobijanje taninskih materija, a četine za dobijanje etarskog ulja.

Duglazija (*Pseudotsuga menziessi* Mirb.) je vrsta drveta koja je visoko preporučljiva u dendrohemijskim istraživanjima [31], mada se i ariš (*Larix* spp.) preporučuje od strane istih autora.

1.5. Dendroanaliza-dendrohemija

Dendroanaliza ili dendrohemija je dobila na svom značaju poslednjih godina kao vredno orudje koje omogućava rekonstrukciju zagađujućih epizoda koje su se dogodile. Podrazumeva određivanje koncentracije elemenata unutar prstena prirasta i zasniva se na pretpostavci da je usvajanje, transport i depozicija elemenata unutar prstena prirasta do izvesne mere proporcionalna dostupnosti tih elemenata u zemljištu tj. da hemijski sadržaj godišnjeg prstena prirasta bar delimično oslikava hemiju okoline u kome se taj god stvara [55]. Prstenovi prirasta (godovi) su jedinstven, široko dostupan izvor dugogodišnjih podataka i često se koriste u studijama čiji je cilj razumevanje i kvantifikovanje zagađjenja [56]. Drveće je široko rasprostranjeno i može se koristiti za monitoring kako urbane i industrijske sredine tako i ruralne sredine. Drveće raste i po nekoliko stotina godina, godovi se lako datiraju i koncentracije su relativno visoke pa daju uvid u istorijske promene dostupnih nivoa metala [49]. Počeci dendrohemije datiraju od šezdesetih godina ali je Lepp 1975. iznova ukazao na potencijal hemije prstena prirasta za monitoring metala u životnoj sredini. Od tad pa do danas broj studija koje koriste dendrohemijsku tehniku je u porastu [16, 17, 55-64].

Glavna pretpostavka dendrohemijskih studija je da hemijski sadržaj prstena prirasta bar delimično reflektuje hemiju okoline u kojoj je nastao [65], ali treba imati u vidu da drveće nije samo pasivni beležnik spoljašnje okoline, pa je potrebno uzeti u obzir i samu biologiju drveta. Između različitih biljnih vrsta postoje razlike u usvajanju teških metala, što zavisi, pre svega, od njihovih genetskih karakteristika, od uticaja površine korenovog sistema i njegovog kapaciteta za apsorpciju jona, od oblika korenovih izlučevina i brzine evapotranspiracije [66]. Medjutim, razlike u usvajanju teških metala postoje i kod biljaka iste vrste, što je posledica, pre svega, drugačijih klimatskih uslova, tipa zemljišta, pH i drugačijeg režima vlaženja, kao i osetljivosti same biljke na delovanje teških metala [31, 66, 67], stoga se koncentracija elemenata u prstenovima prirasta može razlikovati između drveća uzorkovanih blizu jedno drugog. Sadržaji elemenata u godišnje formiranom prstenu prirasta su kontrolisani faktorima kao što su: kapacitet vezivanja katjona za tkivo drveta, radijalne brzine rasta, transformacije beljike u srčevinu i procesa radijalne translokacije elemenata u stablu drveta [68]. Potencijalna radijalna translokacija elemenata kroz granice prstena prirasta zavisi od karakteristika ksilema, pa stoga uspešnost dendrohemijskog istraživanja

zavisi od odabrane vrste drveta tj. od njegove karakteristike ksilema. Faktori koji određuju podesnost određene vrste za dendrohemijsko istraživanje se mogu podeliti u tri grupe: zasnovani na staništu; zasnovani na ksilemu i zasnovani na elementu [31].

Faktori zasnovani na staništu uključuju dugovečnost i određene zahteve koji se tiču same lokacije (klima, zemljište itd.). Što je drveće starije to se mogu dobiti osnovni podaci koji prethode klimatskim i hemijskim zapisima, industrijskoj aktivnosti, i promeni zemljišta zbog poljoprivredne aktivnosti. Dugovečnost drveća zavisi od prirodno i ljudski izazvanih faktora. Prirodni su oluje i defolijacija, dok su ljudski pravljenje poljoprivrednih zemljišta, industrijsko zagađivanje i požari. Neke vrste drveća mogu da žive i po 1000 pa čak i po 4000 godina [31]. Drveće koje ima široku ekološku amplitudu tj. širok opseg stanja zemljišta koje može da toleriše, ima svojih prednosti u dendrohemiji jer dozvoljava poredjenje hemije drveta koji rastu na različitim zemljištima. Zbog postojanja razlika u koncentracijama elemenata u ksilemu, vrste koje rastu u zemljištima sa širokim pH opsegom omogućiće statističke i hemijske prednosti u kalibraciji, razvoj modela i potvrdu odnosa između pH zemljišta i koncentracije elemenata u ksilemu. Tako, pokazano je da kiselost zemljišta određuje nivo Mn u prstenovima prirasta [69, 70]. Široka geografska rasprostranjenost je poželjna, a tačnost u datovanju veoma bitna za dendrohemiju. Drveće umerene klimatske zone ima izražene prstenove prirasta koji se stvaraju svake godine i to im daje jedinstven potencijal da se koriste kao indikatori zagađenosti [67].

Faktori zasnovani na ksilemu podrazumevaju promene koje nastaju kada dodje do transformacije beljike u srčevinu što uključuje anatomske, hemijske i fizičke promene koje kontrolišu propustljivost drveta i puteve kretanja tečnosti kroz samo drvo. Propustljivost je definisana kao mera lakoće sa kojom tečnosti mogu da se transportuju kroz porozni medijum pod uticajem gradijenta pritiska. Beljika je fiziološki aktivna, dok je srčevina neaktivna. Većina vrsta drveća ima beljiku koja se sastoji od više prstena prirasta i kod koje broj prstena prirasta varira kako kod iste vrste tako i kod različitih vrsta. Transport metala iz korena se stoga može vršiti u nekoliko susednih prstenova prirasta beljike i kod nekih se može desiti translokacija duž beljike što ograničava korišćenje nekih vrsta drveća u dendrohemiji [24]. Zbog anatomske i hemijske promene dolazi i do fizičkih promena tj. srčevina postaje tamnija, povećava joj se gustina, smanjuje vlažnost i propustljivost. Znatno smanjena propustljivost,

zajedno sa niskom količinom vlage ukazuju na to da će protok tečnosti kako u srčevini tako i iz srčevine u beljiku (ili u suprotnom pravcu) biti dosta spor, ako se uopšte i javi što omogućava da elementi ostanu zarobljeni u srčevini [31]. Smatra se da kada prsten prirasta izgubi svoju funkciju on izoluje hemijski sadržaj uzet do tad u svom tkivu što znači da su elementi uzeti iz životne sredine smešteni samo u tom stvorenom delu drveta [62].

Faktori zasnovani na elementu moraju u obzir uzeti biološke karakteristike svakog elementa posebno kao i njihove rastvorljivosti. Glavni problem dendrohemije je upravo nejednaka mobilnost elemenata kako u ksilemu tako i u floemu. Odabir vrste drveta za proučavanje slabo pokretnog Pb je jednostavnije od odabira vrste za proučavanje mobilnih elemenata kao što su Mg, P ili K [31]. Mobilnost elemenata u ksilemu se bazira na šest faktora: jonskoj rastvorljivosti, beljika-srčevina ravnotežnoj koncentraciji, odnosom naelektrisanja i jonskog radiusa, esencijalnosti, pH soka drveta i vezivanja u matriks ksilema. Na osnovu tih faktora elementi se po mobilnosti mogu podeliti na: visoko mobilne (K, Mg, P, N); umereno mobilne (Ca, Sr, Mn, Zn, Cu, Cr) i slabo mobilne (Fe, Ni, Al, Pb, Cd) [31, 71]. Takođe, selektivno usvajanje elemenata od strane biljke postoji. Mnogi elementi imaju prirodnu radijalnu tendenciju distribucije tj. neki elementi opadaju od srčevine ka beljici, drugi rastu, neki imaju maksimume na granici između srčevine i beljike, dok neki nemaju radijale tendencije pomeranja-Pb i Cd [24]. Taj porast ili opadanje zavisi od samog elementa, vrste i starosti drveta [55].

Nema saglasnosti oko toga koja vrsta drveta je najpodesnija za dendrohemijske studije [24]. U idealnim uslovima, vrsta drveta korišćena za dendrohemijska istraživanja treba da bude dugoživuća, da raste na različitim zemljištima, da ima široku geografsku distribuciju, izrazitu srčevinu sa malim brojem prstena prirasta u beljici, nizak sadržaj vlage u srčevini i slabu radijalnu propustljivost [31]. Od vrsta koje se u ovoj disertaciji koriste duglazija je visoko preporučljiva u dendrohemijskim istraživanjima, a ariš se preporučuje [31].

Putevi ulaska elementa u drvo i njihovo pridruživanje ksilemu su slabo objašnjeni i o tome se malo zna [72]. Smatra se da metali u drvo ulaze na tri načina: kroz koren iz zemljišnog rastvora, kroz lišće i koru posle direktne depozicije i na taj se način inkorporiraju u prsten prirasta [24]. Još uvek se ne može sa sigurnošću znati koji je od ova tri puta ulaska elemenata najbitniji i može se reći da je sadržaj elemenata u

drvetu jedna složena slika okruženja samog drveta tokom vremena. Uzimanje korenom smatra se glavnim putem ulaska većine elemenata. Kada koren dominira kao put ulaska elementa može se pojaviti razlika u vremenu pojavljivanja između deponovanog elementa i njegove detekcije u prstenu prirasta zbog odloženog kretanja do korena (pogotovo kod Pb jer je slabo dostupan) u zemljištu, i samim tim sporog kretanja nekih elemenata kroz stablo [73].

Elementi apsorbovani lišćem deponuju se u skoro formiranim prstenovima prirasta nakon njihove translokacije kroz floem. Treba imati na umu da će usvajanje elemenata i njihova translokacija putem lišća zavisi od vrste drveta i elementa, kao i primenjene doze [74]. Translokacija tragova elemenata iz lišća u prsten prirasta je verovatno mali, ali može biti povećan u uslovima povećane kiselosti koji se javljaju u kiselim maglama ili u okolini industrijskih područja nadjenih u kišnici. Folijarno usvajanje nije glavni put ulaska elemenata u prsten prirasta [74, 75].

Translokacija elemenata do prstena prirasta preko kore je minimalna [75], ali se ne može isključiti pogotovo za slabo pokretne tragove elemenata, npr. Pb, kod koga se smatra da je to jedan od glavnih puteva ulaska u prsten prirasta [24, 76]. Iako postoji malo informacija o usvajanju elemenata lišćem i prolaskom kroz koru, ovi putevi se ipak javljaju i ne mogu se isključiti [71], pogotovo u urbanim i industrijskim regionima [75, 76].

Dominantni put ulaska elementa u prsten prirasta se može razlikovati za različite vrste drveta koje rastu u različitim uslovima [77]. Usvajanje elemenata i njegova imobilizacija je jedinstveno za svako drvo i zavisi od mnogih abiotskih i biotskih faktora [78]. Usvajanje elemenata zavisi od beljika/srčevina ravnotežne koncentracije, odnosa makronutrienata i metala, jonske rastvorljivosti, tipa i pH zemljišta [31, 79]. Ksilem se ponaša kao jedna jonoizmenjivačka kolona i ima potencijal da ometa kretanje elemenata duž stabla po nekoliko meseci, ili čak za celu godinu [73]. Područje pod šumama je efikasnije za presretanje polutanata iz vazduha nego drugi tipovi vegetacije [80]. Drveće akumulira polutante iz vazduha zahvaljujući filterskim sposobnostima lišća, i tokom suvih perioda. Kiša spira elemente i druge katjone sa lišća i prenosi ih do šumske podloge [81]. Zemljište je stoga krajnja destinacija zagađujućih supstanci, koji ostaju u površinskom horizontu dug vremenski period.

Dendroanalitički rezultati zavise od strukture drveta, metaboličkih procesa, prirode i mobilnosti određivanih elemenata i puteva usvajanja [71, 77]. Iako postoje određeni problemi sa interpretacijom dendrohemijskih podataka, pažljivom strategijom uzorkovanja u kombinaciji sa boljim razumevanjem ponašanja metala u drvetu bi se omogućilo korišćenje hemije prstena prirasta za beleženje istorijskih trendova promena u zemljištu i nivoa tragova elemenata u atmosferi.

1.6. Kora

Pored prstenova prirasta i drugi delovi izdanka mogu se koristiti za praćenje stanja životne sredine kao npr. listovi, kora i koren. Za koru se zna da akumulira kontaminante iz vazduha i pokazala se kao koristan biomonitor atmosferskog zagađenja [19, 82-85]. Struktura i hemijski sastav kore je veoma kompleksan i može se podeliti na dva dela: živi unutrašnji deo i spoljašnji mrtvi deo kore. Unutrašnja korafloem reflektuje protok jona metala unutar drveta, dok se atmosferski zagađivači uglavnom akumuliraju u spoljašnjem delu kore [83]. Kora stoga reflektuje koncentraciju i u floemu i adsorbovanu na spoljašnjem delu kore, uglavnom suvom i mokrom depozicijom [86, 87]. Značajan gradijent koncentracija elemenata postoji od spoljašnjeg dela kore ka unutrašnjem, sa niskim koncentracijama u dubljim unutrašnjim delovima kore [82]. Koncentracije elemenata u kori naglo opadaju sa povećanjem rastojanja od izvora zagađenja [19, 88].

Kora je podesna kao indikator i u urbanim i u industrijskim sredinama gde postoji odsustvo drugih bioindikatora [89] i može da se koristi u mnogim studijama o životnoj sredini [88]. Može se očekivati da je kora indikator zagađenosti životne sredine u momentu uzorkovanja [55]. Elementi u kori mogu poticati iz različitih izvora kao što su atmosferska depozicija (mokra i suva), zemljište, padavine itd., ali uglavnom iz atmosfere [19, 90, 91].

Tabela 1.4. Koncentracije elemenata (ppm) u kori javora ¹[92] i bora ²[46]

Element	Tristan da Cunha ¹	Švedska ²
Ca	54,8±12,5	7290±345
Mg	1310±164	1110±530
K	-	2490±126
P	-	645±310
Fe	67,1±27,4	60,9±4,07
Mn	66,9±72,4	880±599
Cu	3,06±0,12	4,15±0,198
Zn	3,65±0,93	185±8,28
Al	77,3±29,0	116±8,06
Cd	0,08±0,02	0,638±0,064
Pb	0,12±0,14	2,70±0,23
Sr	102±8,71	31,1±2,15

U studijama gde se kora koristi kao indikator zagađenja koristi se kora i zimzelenog i listopadnog drveća [20, 84, 93, 94]. Od elemenata, u kori ima najviše

kalcijuma i koncentracije su 5 do 10 puta veće od koncentracija u ksilemu (prstenovima prirasta), dok su koncentracije ostalih elemenata od 2 do 15 puta veće [46, 83]. Gruba i neravna kora akumulira više od glatke kore [89, 95].

Zbog odsustva metaboličkih procesa i zbog porozne površine kore, ona je inertna u prisustvu neorganskih i organskih supstanci [82]. Pokazuje dobre osobine akumuliranja u relativno kratkom vremenskom roku, lako je rukovati sa njom i monitoring koji koristi koru drveta obezbeđuje informacije koje ne koštaju puno [82]. Koncentracija metala u kori se po literaturnim podacima znatno razlikuje, najverovatnije zbog različitih rastojanja između drveća kao i od izvora zagađenja, ali i zbog varijacija u kontaminaciji oko (i duž) stabla drveta [95]. Mnogi faktori utiču na akumulaciju elemenata u kori kao što su: fizičke i hemijske osobine kore, starost i vrsta drveta, lokacija uzorka, klimatski uslovi i količina elemenata u vazduhu tj. postojanje antropogene aktivnosti [89, 92]. Koncentracije elemenata u kori javora i bora su prikazane u Tabeli 1.4.

1.6.1. Odnos srednjih koncentracija elemenata u kori i drvetu

Odnos srednjih vrednosti koncentracija elemenata u kori i drvetu (prstenovima prirasta) se izračunava na sledeći način [83, 85, 96]

$$R_{b/w} = \frac{M_{bark}}{M_{wood}}$$

1.5.1.

gde je: M_{bark} - srednja vrednost koncentracije datog elementa u kori, M_{wood} - srednja vrednost koncentracije datog elementa u stablu (prstenovima prirasta).

Ako je vrednost odnosa srednjih koncentracija veća od 1 to govori da kora kontaminante uzima uglavnom iz vazduha tj. atmosferskom depozicijom.

Kora akumulira kontaminante uglavnom iz atmosfere i oni se deponuju uglavnom na njenoj površini. Godovi sa druge strane akumuliraju elemente uglavnom iz zemljišta i njihov sadržaj ne reflektuje atmosfersko zagađenje već koncentraciju elementa iz zemljišta i zemljišnog rastvora [96].

Odnos $R_{b/w}$ je koristan za prikaz zagađenja metalima iz vazduha tj. poredjenje koncentracije u kori i u drvetu istog drveta može biti od pomoći za indentifikaciju neorganskog atmosferskog zagađivača. Ovaj odnos omogućava da se isključe

varijacije koje nastaju u koncentraciji kore usled lokalnog zagađenja zemljišta nekim drugim izvorom osim vazduha ili zbog lokalnog geohemijskog sastava samog zemljišta [96].

1.7. Sekvencijalna ekstrakcija

Zemljište predstavlja potencijalni akumulator elemenata velikog kapaciteta. Metali dolaze u interakciju sa silikatnim materijalima, hidratanim oksidima, karbonatima, organskom supstancom, mikroorganizmima i drugim mogućim supstratima u zemljištu, i sa njima grade različite tipove veza [97]. Tip supstrata, odnosno jačina ostvarene veze metala i supstrata, utiče na njegovu sklonost da bude mobilisan u specifičnim uslovima životne sredine. Elementi u zemljištu se mogu naći u jednoj od sledećih formi ili pak u više [28]:

- rastvorni u zemljišnom rastvoru
- izmenjivi (zadržani na površini organskih i neorganskih jedinjenja)
- kao strukturna komponenta rešetke zemljišnih minerala
- kao nerastvorne čestice sa drugim zemljišnim komponentama
- inkorporirane u biološki materijal

Mobilnost mikroelementa može da bude vrlo mala (metali ugradjeni u kristalne rešetke silikata ili staloženi kao sulfidi), vrlo velika (adsorptivno i jonoizmenjivački vezani joni) i promenjiva u zavisnosti od uslova koji vladaju u okružujućoj sredini [97]. Prve dve forme su mobilne i dostupne biljci dok su ostale nedostupne ali ponekad potencijalno dostupne u dužem vremenskom roku. Smatra se da koncentracija elementa u zemljišnom rastvoru zavisi od ravnoteže između sadržaja gline, organske materije, oksida Fe, Mn i Al, rastvornih helata, gde pH ima odlučujuću ulogu [98]. Organske materije takodje imaju bitnu ulogu kako za formiranje kompleksa sa određenim elementom zemljišta tako i za zadržavanje tog elementa u izmenjivoj formi. Uticaj organskih materija na određeni element se razlikuje u zavisnosti od toga koji je element u pitanju i može povećati ili smanjiti njegovu dostupnost za biljku. Afinitet prema humusnim supstancama su sledeće $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ [99]. Fe i Mn imaju bitnu ulogu u zemljištu jer mogu zadržavati metale u samom zemljištu i uticati na njihovu dostupnost [45]. Metali zadržani Fe/Mn oksidnom fazom mogu biti oslobođeni u zemljištu ako dodje do promene oksidacionog stanja Fe i Mn i stoga mogu biti dugoročni izvor kontaminacije [100, 101]. Sposobnost zemljišta da neke elemente učini nepokretnim se povećava sa povećanjem pH i najveće je u umereno alkalnoj sredini. Povećanje ili smanjenje određenog elementa u zemljišnom rastvoru zavisi od pH,

redoks potencijala, sadržaja gline, sadržaja organske materije, oksida Fe i Mn, sadržaja karbonata, forme u kojoj je element dodat zemljištu kao i rastvaračem sa kojim je element dospao do zemljišta [45].

Informacije dobijene određivanjem ukupne koncentracije metala praktično ne daju nikakve informacije o biodostupnosti, a samim tim i mogućnosti kontaminacije. Metoda sekvencijalne ekstrakcije se koristi kako bi se dobili podaci o ukupnom, dostupnom i potencijalno dostupnom sadržaju elemenata, a time i njihovoj mobilnosti, biološkoj i fizičko-hemijskoj dostupnosti ali i o mogućem poreklu elemenata u zemljištu. Sekvencijalna ili frakciona ekstrakcija je metoda kod koje se sukcesivnom primenom ekstrakcionih sredstava, rastuće ekstrakcione moći, selektivno rastvaraju određene, specifično vezane frakcije elemenata iz istog uzorka geološkog materijala. Mikroelementi mogu sa čvrstom fazom zemljišta da formiraju veze različite jačine, koje se mogu postupno raskidati, delovanjem reagenasa rastuće jačine. Pojedinačne faze ekstrakcije definišu se na osnovu funkcije ili oblika vezanosti mikroelementa. Mobilnost i biodostupnost elemenata opada sa porastom faze ekstrakcije [102]. Izmenjiva i karbonatna faza sadrže forme metala u kojima su oni najdostupniji biljkama, a za elemente iz rezidualne faze se očekuje da budu nepokretni u zemljištu i nedostupni biljkama [100]. Metal sorbovan na oksidima Fe i Mn može biti lako mobilisan promenom (snižavanjem) redoks potencijala [97]. U uslovima gde dodje do promene redoks potencijala i Fe/Mn oksidna faza može biti izvor elemenata pa i nju treba uzeti u obzir. Prve tri faze (izmenjiva, karbonatna i Fe/Mn oksidna) čine “mobilni sadržaj“ tj. deo od ukupne koncentracije, koji se pod određenim uslovima može mobilisati i na taj način ući u biogehemijski ciklus [97].

Prednost ovog analitičkog postupka je u tome što omogućava istovremeno sagledavanje različitih oblika metala u zemljištu, što se ne može postići primenom pojedinačnih ekstrakcionih metoda. Nedostatak ove metode su nedovoljno razdvajanje pojedinih frakcija a u nekim slučajevima i njihovo preklapanje, kao i promenljivost efikasnosti ekstrakcije [103].

1.7.1. Metoda sekvencijalne ekstrakcije po Tesier-u

Tesier-ova metoda [102] prvenstveno je korišćena za proučavanje sedimenta, a vremenom je prilagodjena i za frakcionisanje toksičnih metala u zemljištu. Prema ovoj proceduri metali se mogu razvrstati u pet frakcija (Tabela 1.5):

Izmenjiva ili adsorptivna frakcija: Uzorak geološkog materijala može otpustiti adsorbovane jone, a da pri tome ne dodje do primetne razgradnje neke od njegovih mineralnih faza. Količina metala u ovoj fazi određena je procesima adsorpcije i desorpcije. Kao ekstrakciona sredstva se koriste rastvori neutralnih soli visokih koncentracija (jonskih sila) da bi izazvali što potpuniju jonsku izmenu i desorpciju sa svih supstrata (1M MgCl₂ ili 1M NaOAc pri pH~7).

Frakcija u kojoj se nalaze specifično adsorbovani metali i metali vezani za karbonate tj. karbonatna: Ekstrakcijom se rastvaraju karbonati, pri čemu u rastvor prelaze i jonske vrste koje su sa njim koprecipitovane.

Frakcija u kojoj su metali okludovani na oksidima gvoždja i mangana tj. Fe/Mn oksidna: U ovoj frakciji okludovani metali nalaze se pod uticajem promena redoks potencijala, odnosno u anaerobnim uslovima je termodinamički nestabilna. U ovoj fazi kao ekstrakciona sredstva se koriste slaba redukciona sredstva (hidrosilamin-hidrohlorid) za selektivnu redukciju (rastvaranje) hidratizanih oksida mangana, ali i za redukciju najmobilnije frakcije amorfnih oksida gvoždja. U rastvoru će se detektovati i prisustvo mikroelemenata koji su u ovim oksidima koprecipitovani i oksidovani.

Frakcija u kojoj su metali vezani za organsku fazu tj. organska: Pod oksidacionim uslovima dolazi do pojačane mineralizacije organske materije, pri čemu dolazi do oslobadjanja kompleksiranih metala iz ove frakcije. Za ovu fazu se koristi smeša azotne kiseline i vodonik peroksida pri pH~2 koja na povišenoj temperaturi razara organsku materiju pa se oslobadjaju kompleksno vezani metalni joni. Istovremeno se razlažu i sulfidi.

Frakcija u kojoj su metali strukturno vezani u silikate tj. rezidualna: Ovo je sa ekohemijskog aspekta najmanje interesantna faza jer obuhvata silikatne i oksidne minerale i u njih strukturno inkorporirane metalne jone, dakle onu frakciju metala koja se u prirodnim uslovima praktično ne može mobilisati iz geološkog materijala. Kao ekstrakciona sredstva služe jake koncentrovane mineralne kiseline ili kombinacije mineralnih kiselina (HF/HClO₄; HNO₃/ HClO₄; HCl/ HNO₃/ HF; HNO₃/ HF; HCl/HNO₃).

Tabela 1.5. Sekvencijalna ekstrakcija po Tesier-u [102]

Ekstrakcioni korak	Ekstrakciono sredstvo	Frakcija
1	1M MgCl ₂ pri pH=7 ili 1M NaOAc pri pH=8,2	Izmenjiva
2	1 M NaOAc pri pH=5	Karbonatna
3	0,04 M NH ₂ OH · HCl u 25% AcOH	Fe/Mn Oksidna
4	0,02 M HNO ₃ i 30% H ₂ O ₂ pri pH=2	Organska
5	HF/HClO ₄ ; HNO ₃ /HClO ₄ ; HCl/HNO ₃ /HF; HNO ₃ /HF; HCl/HNO ₃	Rezidualna

2. Eksperimentalni deo

2.1. Ariš i duglazija

2.1.1. Uzorkovanje prstenova prirasta i kore ariša i duglazije

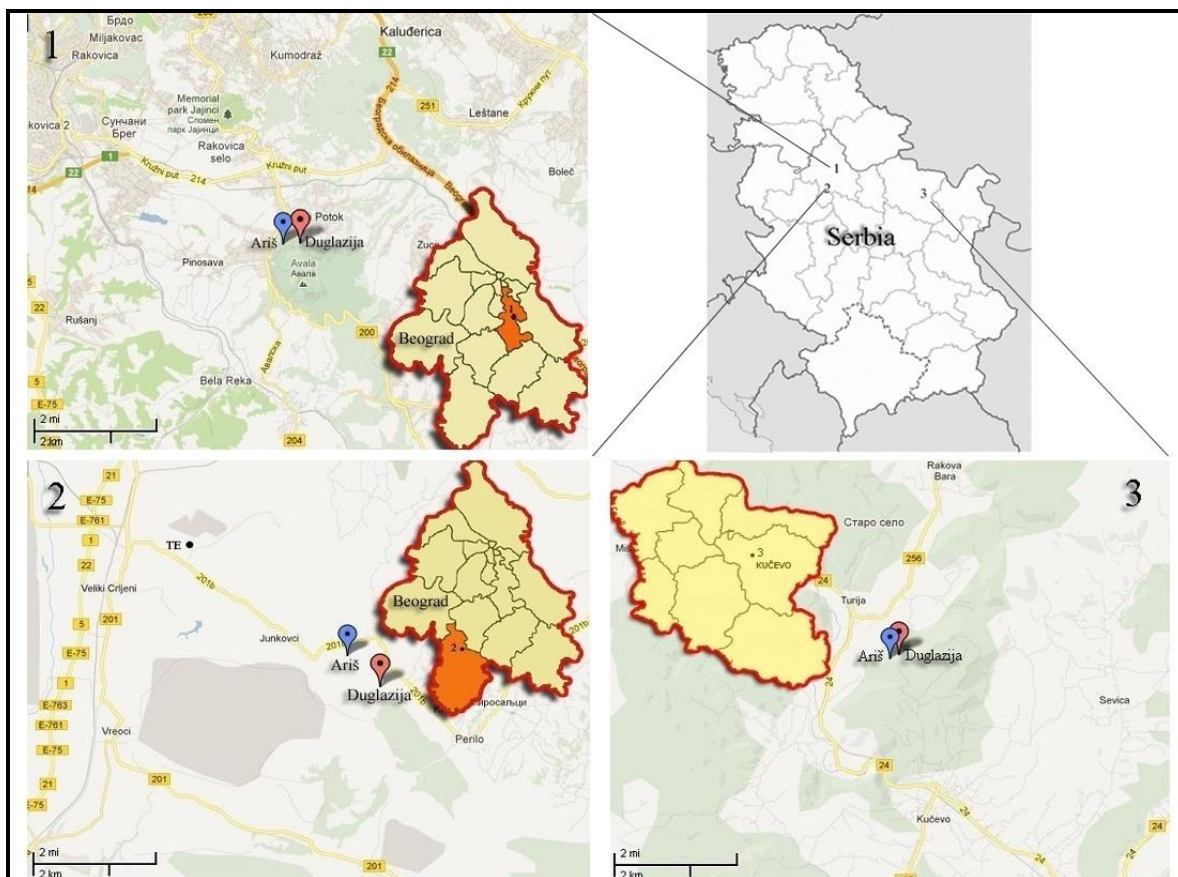
Uzorkovanje koturova drveta ariša (*Larix europaea* Lam.) i duglazije (*Pseudotsuga menziesii* Mirb.) na lokacijama Avala (1) i REIK-Kolubara (2) obavljeno je u martu 2010. godine, a na lokaciji Kučevo (3) u septembru 2012. (Slika 2.1). Lokacije Avala i REIK-Kolubara su lokacije koje su pod uticajem antropogenog zagađenja, dok je lokacija Kučevo uzeta kao moguća kontrolna lokacija.

Uzorkovano je drveće sličnih godina i to po dva kotura za svako deblo na prsnoj visini od 1,3 m korišćenjem sečiva od nerđajućeg čelika. Koturovi su obeleženi sa severne strane a zatim sečeni u komade oblika epruvete. U većini slučajeva uzeta su po tri stabla za svaku lokaciju na rastojanju 5 do 10 m. Analiza tri stabla je dovoljna da se uvide razlike u deponovanju tragova metala između različitih lokacija [72]. Sečivo je prano u acetonu, posle svakog uzorkovanja i ispirano bidestilovanom vodom. Epruvete su odmah posle sečenja stavljane u plastične kese i dopremene do laboratorije. Jedna epruveta poslužila je za određivanje anatomskih parametara drveta (širine prstena prirasta i traheida), a druga za hemijsku analizu (određivanje koncentracije makro i mikro elemenata).

2.1.2. Lokacije uzorkovanja ariša i duglazije

Prva lokacija sa koje su uzorkovani ariš i duglazija je planina Avala (Slika 2.1, 1). Avala pripada beogradskoj opštini Voždovac i to je najsevernija planina šumadijske grede, pripada niskim ostrvskim planinama (506m). Oblika je nepravilne izdužene kupe, a površine oko 500ha. Ona je za Beogradjane tradicionalno izletišta. Na Avali postoje brojna ležišta mineralnih sirovina o čemu svedoče napuštena (zbog male izdašnosti ruda) rudarska okna. Auto put Beograd-Niš, deo je jedne od glavnih Evropskih saobraćajnica, E75, i prolazi sa istočne strane planine. Sa severne strane proteže se Kružni put, jedan od bitnijih puteva u južnom delu grada Beograda, a sa zapadne strane proteže se regionalni put (200) za Mladenovac. Ceno-ekološka grupa na mestu gde je uzorkovan ariš je šuma sladuna i cera (*Quercion frainetto* Ht. 1954), a gde je

uzorkovana duglazija šuma graba (*Carpinion beluli illyrico-moesiacum* Ht. 1963). Položaj, tip zemljišta, starost uzorkovanog drveća i nadmorska visina lokacije Avala na kojima je vršeno uzorkovanje se može videti u Tabeli 2.1.



Slika 2.1. Lokacije uzorkovanja ariša i duglazije u Srbiji (1-Avala; 2-REIK-Kolubara; 3-Kučevo)

Druga lokacija uzorkovanja ariša i duglazije je REIK-Kolubara (Slika 2.1, 2). Lokacija pripada beogradskoj opštini Lazarevac. Ariš i duglazija su u kolubarskom basenu korišćene za rekultivaciju pošumljavanjem mehanički oštećenih zemljišta-deposola. Zbog načina eksploatacije, na mnogim površinama se u gornjem sloju nalaze supstrati iz najdubljih slojeva otkrivke [104]. Među četinarskim vrstama koje se koriste za pošumljavanje antropogeno oštećenih terena, ariš i duglazija su odabrani zbog njihove velike adaptivnosti i brzog rasta. Zemljišta na kojima je vršeno pošumljavanje su nastala odlaganjem jalovine sa površinskih kopova lignita. Pri formiranju deposola nije vršeno selektivno odlaganje, nego su na površini zemljišta izmešani materijali različitih litoloških slojeva otkrivke [104]. U blizini lokacije gde je

vršeno pošumljavanje nalazi se termoelektrana Veliki Crljani sa snagom od 270 MW. Ceno-ekološka grupa ariša i duglazije na ovoj lokaciji su veštački podignute sastojine. Položaj, tip zemljišta, starost uzorkovanog drveća i nadmorska visina lokacije REIK-Kolubara na kojima je vršeno uzorkovanje se može videti u Tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Položaj, tip zemljišta, starost drveća i nadmorska visina uzorkovanih mesta ariša i duglazije

Lokacija	Vrsta drveta	Geografska širina	Geografska dužina	Tip zemljišta	Nadmorska visina (m)	Starost (godine)
Avala	Ariš	44°41'58"	20°30'30"	Eutrično	250	45
	Duglazija	44°41'59"	20°30'46"	smedje-gajnjača	320	45
REIK Kolubara	Ariš	44°27'04"	20°21'39"	Deposol	175	33
	Duglazija	44°26'31"	20°22'30"		145	30
Kučevo	Ariš	44°30'36"	21°39'06"	Eutrično	350	33
	Duglazija	44°30'43"	21°39'16"	smedje-gajnjača	370	36

Treća lokacija uzorkovanja ariša i duglazije je lokacija Kučevo (Slika 2.1, 3). Opština Kučevo se nalazi u severoistočnoj Srbiji. Zahvata srednji i deo donjeg toke reke Pek. U administrativnom pogledu pripada Braničevskom okrugu i zahvata površinu od 721 km². Uzorci su dobijeni iz gazdinske jedinice Donji Pek. Ceno-ekološka grupa ariša i duglazije je brdska šuma bukve (*Fagenion moesiaca submontanum*). Zbog malih antropogenih uticaja jer u blizini nema većih industrijskih objekata, ovu lokaciju smo uzeli kao kontrolnu. Položaj, tip zemljišta, starost uzorkovanog drveća i nadmorska visina lokacije Kučevo gde je vršeno uzorkovanje se može videti u Tabeli 2.1.

Zbog jednostavnijeg i preglednijeg prikaza rezultata merenja uzorkovane vrste sa određenih lokacija će imati skraćenice i to: ariš sa lokacije Avala-**AA**; ariš sa lokacije REIK Kolubara-**AK**; ariš sa lokacije Kučevo-**AKČ**; duglazija sa lokacije Avala-**DA**; duglazija sa lokacije REIK Kolubara-**DK** i duglazija sa lokacije Kučevo-**DKČ**.

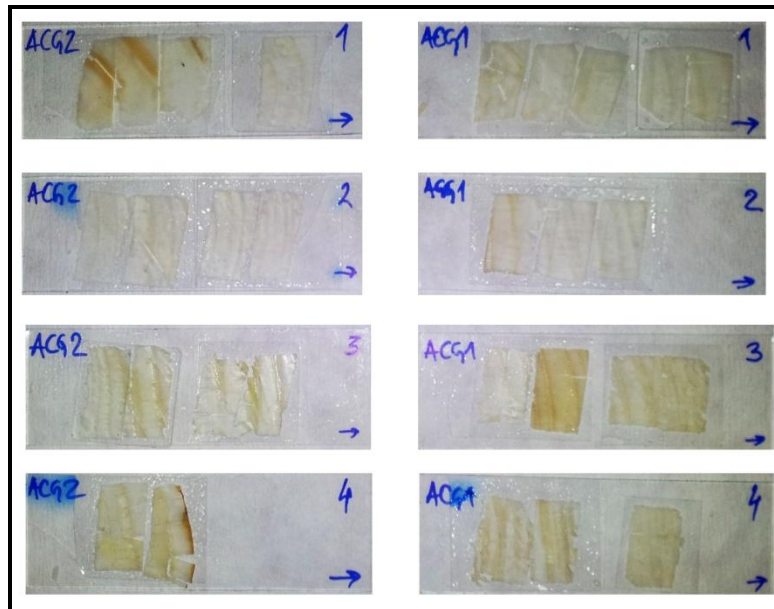
2.1.3. Priprema uzoraka za određivanje anatomskih parametara drveta

Iz svakog kotura drveta uzeta je epruveta (Slika 2.2) koja je sečena na manje komade i tako dobijeni delovi su sečeni na klizećem mikrotomu (17 µm tanki poprečni preseki drveta). Od ovako isečenih slojeva pravljani su privremeni preparati (Slika 2.3) postavljanjem na predmetno staklo a zatim pokriveni glicerinom i pokrovnim staklom.



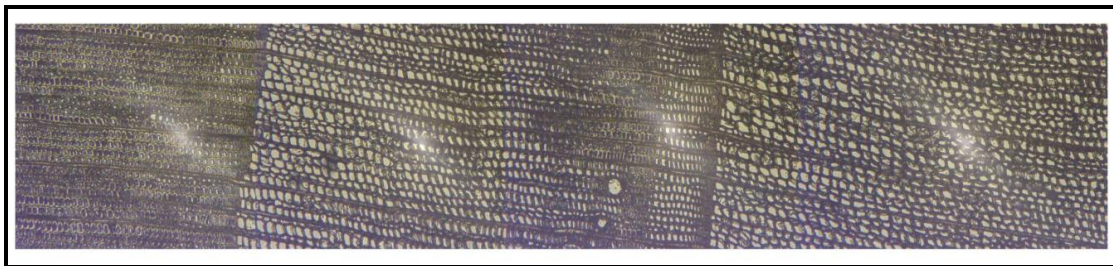
Slika 2.2. Izgled isečene epruvete od uzorka kotura drveta

- Optičkim mikroskopom Olympus mereni su sa tako izradjenih preparata
- širina prstena prirasta, merenjem svakog uzorka od po tri prstena prirasta od srži do kore
 - širine traheida u tangencijalnom i radijalnom pravcu, merenjem u svakom uzorku od po tri prstena prirasta po četrdesetpet u ranoj i četrdesetpet u poznoj zoni prečnika traheida.



Slika 2.3. Pripremljeni preparati uzoraka drveta

Mikroskopska merenja su vršena na poprečnim presecima privremenih preparata pod uveličanjem 5×10 za širine prstena prirasta i 10×10 za širine traheida. Rekonstruisana slika dela merenih poprečnih preseka je prikazane na Slici 2.4.



Slika 2.4. Sklopljena slika dela epruvete drveta ariša dobijena posmatranjem pod mikroskopom (uvećanje 5x10, Olympus)

Granica između srčevine i beljike se kod ariša sa lokacije Avala AA nalazi kod perioda 1989/91., a na lokacijama REIK-Kolubare (AK) i Kučeva (AKČ) kod perioda 1995/97. Kod duglazije se na svim ispitivanim lokacijama (DA, DK i DKČ) granica između srčevine i beljike nalazi kod perioda 1992/94.

2.1.4. Priprema uzoraka prstenova prirasta i kore mikrotalasnom digestijom

Epruveta za hemijsku analizu (Slika 2.2), za svaku epruvetu, deljena je u uzorke od po tri prstena prirasta (tj. od po tri godine) od kore prema srži. Kora je uzimana kao poseban uzorak. Uzorci su razdvajani korišćenjem noža od nerđajućeg čelika pranog u 10 % HNO₃ a zatim ispiranog u bidestilovanoj vodi. Uzorci od po tri goda su sušeni na 70⁰C 48h, prenošeni u eksikator, a zatim im je merena masa. Uzorci su dalje pripremani u aparatu za mikrotalasnu digestiju (Slika 2.5) po sledećem postupku: 0,5g uzorka je odmereno i premešteno u kivetu za mikrotalasnu digestiju. Nakon toga dodato je 3 ml sumporne kiseline i 5 ml azotne kiseline. Kiveta je zatvorena na odgovarajući način i postavljena u digestor. Uzorci su razarani po sledećem programu: 20 min do 180⁰C i 10 min na 180⁰C, podešena je snaga na 1150W za 9 kiveta. Po završenom razaranju uzorci su ohladjeni i prenešeni u normalne sudove od 25 ml. Normalni sudovi su potom dopunjeni destilovanom vodom do crte. Uzorci su sačuvani za analizu na ICP-u.

Digestija se vršila u mikrotalasnom digestoru ETHOS 1 (Milestone, Italy) korišćenjem HPR-1000/10S rotora visokog pritiska (Slika 2.5). PTFE sudovi otporni na pritisak (zapremine 100 ml), korišćeni su u ovoj disertaciji. Pre svakog korišćenja, PTFE sudovi su prani kiselinom i ispirani dejonizovanom vodom. Ovaj tip sudova trpi temperaturu od 240⁰C i maksimalni pritisak od 100 bar. Maksimalno 10 PTFE sudova se simultano može staviti na rotor. Unutrašnja temperatura se prati na jednom od

sudova koji je opremljen senzorom koji je u direktnom dodiru sa rastvorom. Osnovni principi mikrotalasne digestije se nalaze u prilogu A.



Slika 2.5. Mikrotalasni digestor Milestone ETHOS 1

2.2. Zemljište

2.2.1. Uzorkovanje zemljišta i njegova priprema za analizu

Zemljište je uzorkovano unutar 1m od osnove svakog drveta korišćenjem ašova od nerdjajućeg čelika. Uziman je deo zemljišta na dubini od 0 do 20 cm. Većina finog korenja drveća se nalazi u površinskom sloju zemljišta na dubini od 0-20 cm [105]. Zemljište je sušeno prvo na sobnoj temperaturi i da bi se obezbedila homogenost svaki od uzoraka je deljen na šest jednakih delova iz kojih je uzimana ista količina zemljišta. Ta količina zemljišta se prosejavala kroz plastično sito, a onda u avanu usitnjavala do praškaste dimenzije čestica. Dalje se uzorak sušio u sušnici do konstantne težine na temperaturi od 60⁰C. Uzorci zemljišta su pripremani sekvencijalnom ekstrakcijom po Tesier-u.

2.2.2. Priprema uzoraka zemljišta sekvencijalnom ekstrakcijom po Tesier-u

Prva faza- izmenjiva: U kivete od 45ml izmereni su uzorci zemljišta mase 1,0000g. Uzorku je dodato 45ml 1M rastvora amonijum-acetata (pH~7). Rastvori su stavljeni na rotacionu mućkalicu 2h. Nakon toga su centrifugirani, pri čemu je odvojen rastvor od taloga. Talog je ispran dva puta sa po 10ml destilovane vode koji su odbačeni. Dobijeni rastvori nakon ekstrakcije (oko 45 ml) su dopunjeni u normalnom

sudu od 50ml destilovanom vodom i sačuvani za merenje, dok je suspenzija sačuvana za dalji rad.

Druga faza- karbonatna: Suspenziji iz prve faze je dodato 45ml rastvora (0.1M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ i 0.01M HCl). Vrednost pH je bila oko 2. Tako dobijene suspenzije su stavljene na rotacionu mućkalicu, ekstrakcija je izvodjena 12h. Nakon čega je centrifugom odvojen rastvor od taloga, talog je kao i u prethodnoj fazi ispran dva puta sa destilovanom vodom (10ml). Rastvori su dopunjeni destilovanom vodom u normalnom sudu od 50ml i sačuvani za merenje, a suspenzije su ostavljene za sledeću fazu.

Treća faza- Fe/Mn oksidna: Suspenzijama dobijenim iz druge faze je dodato 45ml rastvora (0.2M oksalne kiseline i 0.2M amonijum-oksalata). Ekstrakcija je izvodjena ručno uz otvaranje boca sve dok ne prestane izdvajanje gasova. Nakon toga nastavljena je ekstrakcija na rotacionoj mućkatici. Sveobuhvatno vreme ekstrakcije je bilo 10h. Nakon čega se odvoji rastvor od taloga, talog ispere kao u prethodnim fazama i koristi u daljem radu dok se rastvori kao u prethodnim fazama čuvaju za merenje.

Četvrta faza- organska: U suspenzije je dodato 10ml destilovane vode i 5ml 30% H_2O_2 zakišljenog sa HNO_3 do $\text{pH}\sim 2$ (odnos čvrsto/ tečno je 1/15). Poklopljene kivete su zagrevane 2h na vodenom kupatilu na temperaturi od 85°C sa povremenim mešanjem. Nakon toga je dodato po 3ml zakišljenog rastvora (30% H_2O_2 i HNO_3 $\text{pH}\sim 2$) i nastavljeno je zagrevanje još 3h. U ohladjene rastvore je dodato 3.2M $\text{CH}_3\text{COONH}_3$ (odnos čvrsto/ tečno 1/20). Ekstrakcija na rotacionoj mućkatici je trajala pola sata, nakon nje je odvojen talog od rastvora. Talog je ispran destilovanom vodom kao u prethodnim fazama, a rastvor dopunjen destilovanom vodom i sačuvan za merenje.

Peta faza- rezidualna: U suspenzijama sačuvanim iz četvrte faze je dodato 7,5ml 6M HCl , kivete su poklopljene i zagrevane 3h. Nakon čega su ostavljene da upare do zapremine 5ml i opet je dodato 2.5ml 6M HCl , kivete su opet poklopljene i nastavljeno je zagrevanje. Ukupno vreme zagrevanja je bilo 9h. Faze su odvojene, a rastvor kao u prethodnim fazama dopunjen u normalnom sudu od 50ml i sačuvan za ICP.

2.2.3. Rastvori i pH zemljišta

Kao osnovni standard za određivanje sadržaja elemenata korišćen je Multi-Element Plasma Standard Solution, Alfa Aesar GmbH & Co KG, Karlsruhe, Germany koncentracije 1000 ppm. Serije referentnih rastvora u opsegu od 1-10000 ppb za mikro i od 1-250 ppm za makro elemente su pripremani odgovarajućim razblaživanjem standardnog rastvora.

Uzorci za određivanje pH zemljišta su pripremani na sledeći način: odmeravano je 5g zemljišta u koji je dodavano 5 ml 1M KCl. Suspenzija je mešana 10 min, ostavljena da odstoji pre merenja pH.

2.2.4. Kontrola pouzdanosti i kvaliteta

U ovom eksperimentu kontrola kvaliteta korišćene spektrometrijske metode je uradjena analizom određenih standardnih referentnih materijala (SRM) uporedo sa eksperimentalnim uzorcima prstenova prirasta, kore i zemljišta. Korišćen je SRM, proizveden od strane akreditovane svetske laboratorije *Unated States National Institute of Standards and Technology* (US NIST): iglice bora (*pine needles-1575a*) i lišće paradajza (*tomato leaves-1573a*).

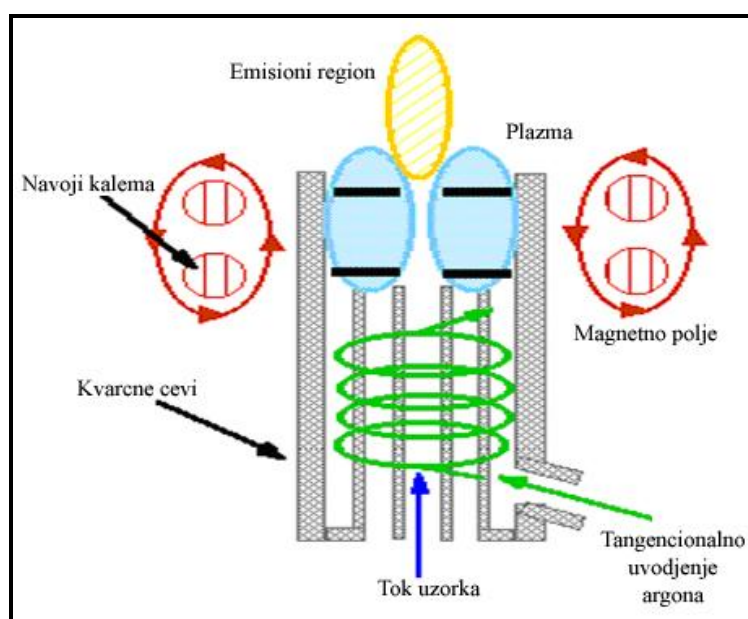
2.3. Optička emisiona spektrometrija induktivno spregnute plazme (ICP-OES)

2.3.1. Radiofrekventna induktivno spregnuta plazma (ICP)

Radiofrekventna induktivno spregnuta plazma (Inductively Coupled Plasma-ICP) je bezelektrodna argonska (redje azotna) plazma koja se formira na atmosferskom pritisku, i održava induktivnim sprezanjem sa visokofrekventnim elektromagnetnim poljem. ICP je danas jedan od najčešće korišćenih izvora pobudjivanja [106].

Prvi izveštaj o korišćenju ICP-a (induktivno spregnute plazme) u analitičke svrhe datira iz 1964. godine, a zasluge se pripisuju Stanley Greenfield-u iz Birmingema. Uporedo sa Greenfield-om treba pomenuti i Velmer Fassel-a kao i njegove partnere sa univerziteta u Ajovi koji su radili na usavršavanju samog ICP-a [107]. Uporedo sa ICP-om se pojavila i metoda atomske apsorpcione spektrofotometrije (AAS) koja je potisnula ICP u drugi plan i tek desetak godina kasnije se, 1975. godine, pojavljuju prvi komercijalni izvori ICP-a [108].

Izvor se sastoji od tri koncentrične kvarcne cevi (Slika 2.6) postavljene u indukcionom kalem (dva do tri navoja). Kroz unutrašnju cev se uvodi uzorak, najčešće u obliku aerosola rastvora, strujom argona. Kroz srednju cev ulazi argon za formiranje plazme, služi kao noseći gas i obezbeđuje primarne elektrone i jone. Termička izolacija (neophodna da bi se izbeglo topljenje kvarcne cevi) postiže se tangencijalnim uvodjenjem struje argona kroz spoljašnju cev gorionika. Ova struja hladi zidove kvarcne cevi ali takodje i stabilizuje i centriru plazmu. Oko spoljašnje kvarcne cevi obmotana su 2-3 navoja indukcionog kalema vezanog za radiofrequentni generator najčešće frekvencije 27,12 MHz i snage 1-3 kW.

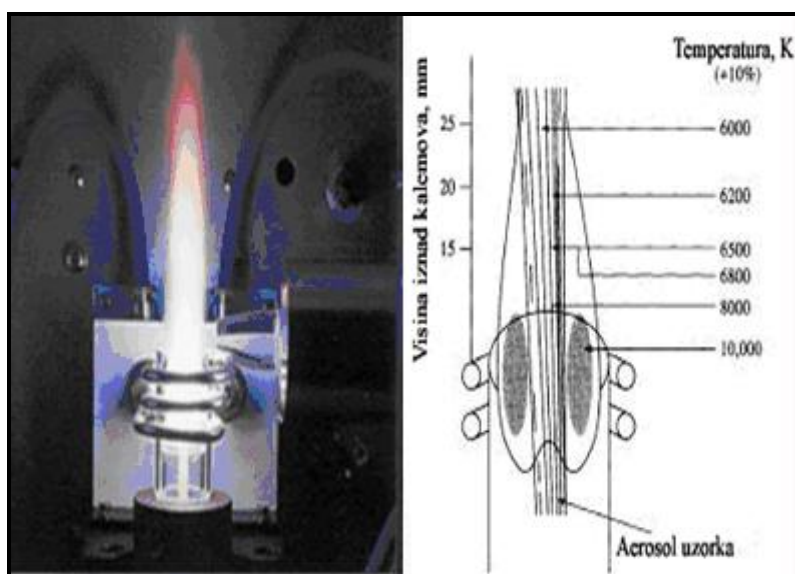


Slika 2.6. Slika standardnog ICP-a [103]

Primarna jonizacija argona inicira se kratkim uključivanjem Tesline varnice. Prolaz radiofrequentne struje kroz kalem indukuje oscilatorno magnetno polje sa linijama sila paralelnim osi cevi. Ovo polje indukuje, u gasu koji protiče unutar kvarcne cevi u oblasti kalema, električno polje u kome primarni elektroni vrše kružno kretanje i pri kretanju se ubrzavaju. Elektroni se ubrzavaju vremenski promenljivim električnim poljem, jer kada se promeni smer struje u indukcionom kalem magnetno polje i vrtložna struja elektrona menjaju smer. To u sudaru sa atomima gasa dovodi do zagrevanja i dodatne jonizacije. Tako dolazi do formiranja plazme koja sadrži visoku koncentraciju elektrona i jona nosećeg gasa, pored neutralnih atoma u osnovnom i visokopobudjenom stanju. Plazma kao četvrto agregatno stanje, predstavlja električno

provodljiv, disocirani i visokojonizovani gas. Argonska plazma je provodna gasna smesa koja sadrži veliku količinu jona argona i elektrona (provodljivosti doprinose i katjoni uzorka). Jednom stvoreni joni argona sposobni su da apsorbuju dovoljnu snagu iz spoljnog izvora koja održava temperaturu na stepenu prikladnom za dalju jonizaciju i održavanje plazme [108].

Primenom generatora frekvencije 27 MHz plazma dobija prstenast ili toroidni oblik. Tada aerosol ulazi u središnji deo tzv. kanal plazme, u kome je temperatura nešto niža, a otpor manji. U kanalu plazme čestice se zadržavaju dugo (2-3 ms) što u kombinaciji sa visokom temperaturom obezbeđuje efikasno isparavanje, atomizaciju i pobudjivanje [106]. Temperatura plazme varira od 6000 do 10000 K i opada sa visinom iznad indukcionog kalema tako da se za svako određivanje može odabrati pogodna visina-zona (Slika 2.7). Zbog visokih temperatura u ICP izvorima dobijaju se dosta složeni spektri.



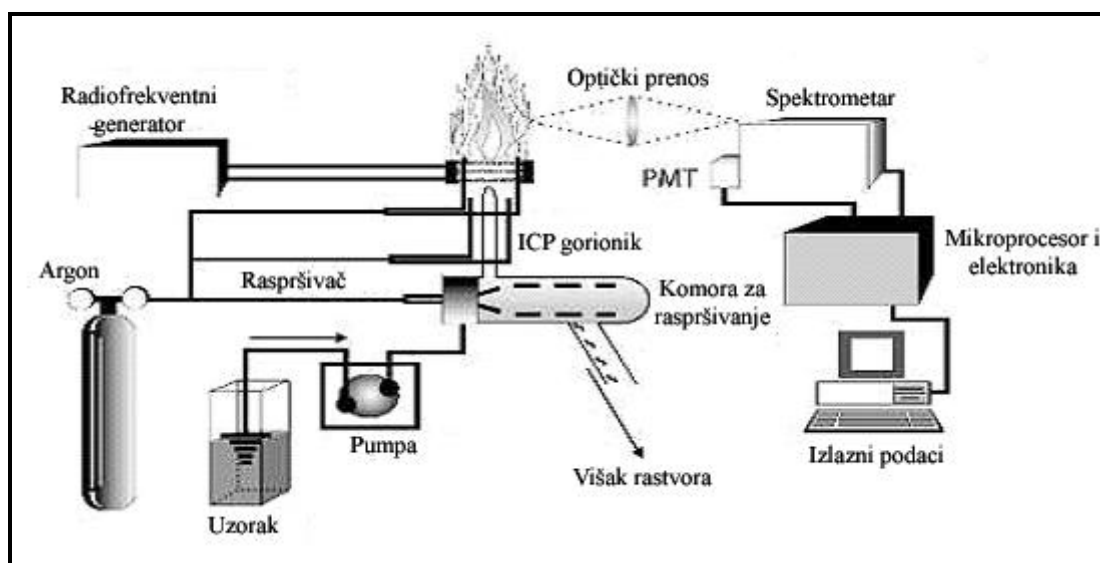
Slika 2.7. Izgled ICP plazme i opseg temperatura [103]

Razlikujemo tri zone različitih spektralnih osobina [106]:

- visokotemperaturno jezgro u čijem centralnom delu uzorak podleže efikasnom isparavanju i atomizaciji.
- glavna analitička zona u kojoj se pobudjuje većina elemenata i koja se nalazi 15-20 mm iznad indukcionog kalema. Eksitaciona temperatura u njoj je oko 6500 K.
- Niskotemperaturni deo-rep plazme u kome se pobudjuju elementi sa niskim energijama pobudjivanja.

2.3.2. Spektrometrijska oprema

ICP-OES je jedna emisiona spektrofotometrijska tehnika, zasnovana na činjenici da pobudjeni atomi elemenata pri povratku u osnovno stanje emituju energiju tačno određene talasne dužine. Svaki element emituje smešu talasnih dužina, ali se može odabrati 1 ili manji broj pogodnih talasnih dužina za dati element na kojoj se može meriti intenzitet svetlosti. ICP-OES stoga meri intenzitet svetlosti emitovanu na određenoj talasnoj dužini elementa iz ekscitovanog jona analita. Šema optički emisionog spektrometra induktivno spregnute plazme (ICP-OES) je prikazana na slici 2.8, a slika uređaja je prikazana na slici 2.9.



Slika 2.8. Shema optički emisionog spektrometra induktivno spregnute plazme (ICP-OES) [103]



Slika 2.9. Optički emisioni spektrometar induktivno spregnute plazme ICP-OES Thermo Scientific iCAP 6500 duo

Emitovana svetlost se fokusira na ulazni razrez spektrometra korišćenjem sistema sočiva, a onda se spektrometrom svetlost razdvaja i meri (Slika 2.8). Tako se dobija intenzitet sa pogodno odabrane spektralne linije koji je proporcionalan koncentraciji elementa u analiziranom uzorku i iz koga se može videti koncentracija elementa upoređivanjem sa kalibracionim standardima. Spektralna analiza se zasniva na poredjenju intenziteta spektralne linije u standardu i uzorku pa je zbog tačnosti rezultata od velike važnosti što približniji sastav standarda i uzorka. Dakle, određivanjem talasnih dužina koje emituje analizirani uzorak kao i njihovog intenziteta dobijamo kvalitativni i kvantitativni sastav uzorka [17, 108]. ICP analitička tehnika može kvantitativno izmeriti koncentracije elemenata uzorka u širokom opsegu od ppt do wt%.

Rastvori se u plazmu ICP spektrometra uvode preko peristaltičke pumpe, koja obezbedjuje stalan protok rastvora, i pneumatskog raspršivača koji rastvor prevodi u fini aerosol (Slika 2.8). Spektrometar je povezan sa računarom za aktivizaciju i obradu podataka čiji softver automatski izračunava kalibracionu krivu iz intenziteta signala kalibracionih standarda i slepe probe uz korigovanje merenih signala na „background“. Tako dobijene krive omogućavaju preračunavanje koncentracije ispitivanog elementa iz nepoznatog uzorka na osnovu njegovog intenziteta signala.

Sva merenja u ovoj doktorskoj disertaciji su izvedena na sistemu optičkog emisionog spektrometra sa induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES), Thermo Scientific iCAP 6500 Duo ICP (Thermo Fisher Scientific, Kembridz, Velika Britanija) prikazanog na slici 2.9. Radni parametri su prikazani u Tabeli 2.2. Uslovi su optimizirani u cilju dobijanja dovoljne osetljivosti i preciznosti.

Tabela 2.2. Uslovi rada ICP-OES

Parametri	Vrednosti	
Radiofrekventna snaga (RF)	1250 W	
Posmatranje plazme	Aksijalno	
Raspršivač	Stakleni koncentrični	
Komora za raspršivanje	Standardna staklena	
Protok argona u raspršivaču	0,50 L/min	
Protok nosećeg gasa	0,50 L/min	
Protok argona za hladjenje	12 L/min	
Vreme ubacivanja uzorka	40 s	
Vreme integracije	Low (166 -230 nm)	15 s
	High (230-847 nm)	5 s
Softver	iTEVA	
Detektor	CID86 Charge Injector Device	

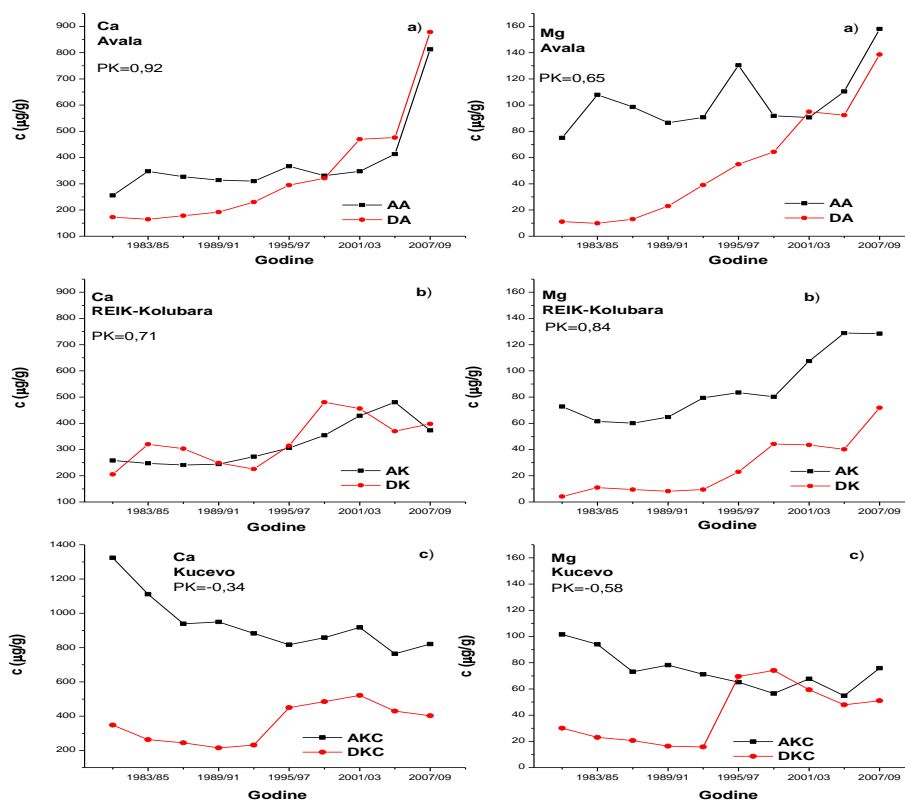
3. Rezultati i Diskusija

Na tri ispitivane lokacije u Republici Srbiji, korišćenjem ICP-OES spektrometrijske metode, određivane su koncentracije dvanaest elemenata (Ca, Mg, K, P, Fe, Mn, Cu, Zn, Al, Cd, Pb i Sr) u prstenovima prirasta i kori ariša i dugazije, kao i u odgovarajućem zemljištu. Dobijene vrednosti prikazane su u poglavljima 3.1, 3.2 i 5.2.

3.1. Makroelementi

3.1.1. Makroelementi u prstenovima prirasta i zemljištu

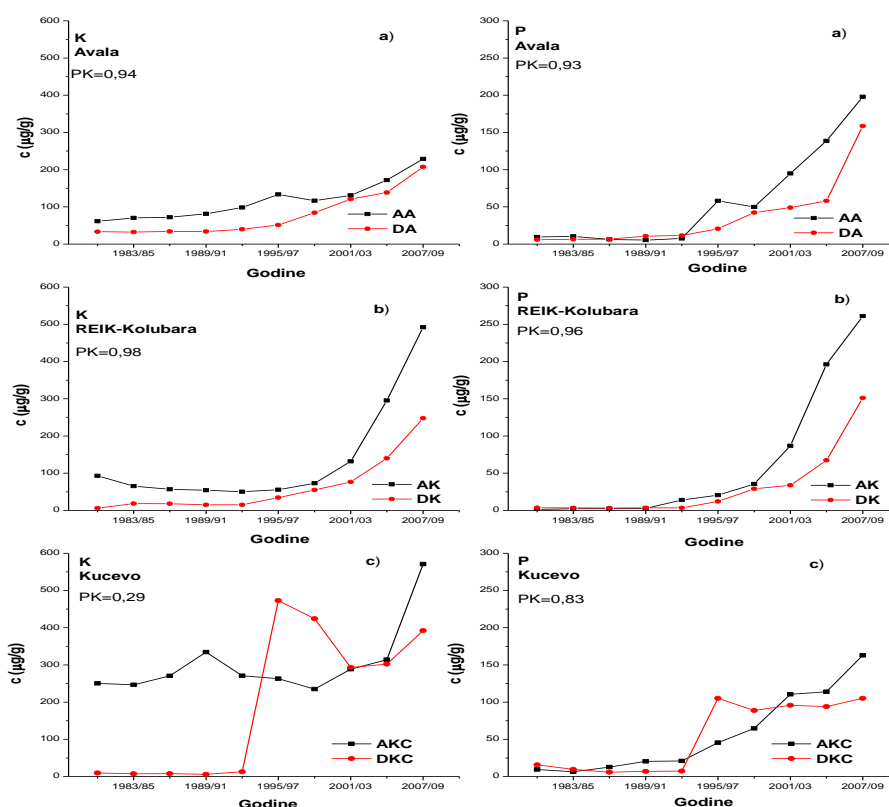
Na slikama 3.1 i 3.2 prikazane su srednje trogodišnje vrednosti koncentracija Ca, Mg, K i P u prstenovima prirasta četinarara na ispitivanim lokacijama.



Slika 3.1. Srednje trogodišnje vrednosti Ca i Mg ($\mu\text{g/g}$) u prstenovima prirasta ariša i duglazije kao i vrednosti Pearson-ovog korelacionog koeficijenta, PK, na lokacijama: a) Avala; b) REIK-Kolubara i c) Kučevo u periodu od 1980. do 2009. godine.

Makroelementi (Ca, Mg, K i P) čine oko 91% ukupne koncentracije elemenata izmerenih u prstenovima prirasta ariša i duglazije na tri ispitivane lokacije. Kod drveća

je kalcijum najzastupljeniji metal i to je ono što drveće razlikuje od poljoprivrednih kultura [29, 44], zatim ima K, Mg i P [44]. Kalcijum je najzastupljeniji metal i kod ispitivanih vrsta četinarara u ovoj studiji i ima ga više od 50% u prstenovima prirasta ariša i duglazije. Nešto manje ima K, zatim Mg i P. Redosled zastupljenosti makroelemenata u prstenovima prirasta ispitivanih vrsta je u saglasnosti sa drugim studijama [44, 46].



Slika 3.2. Srednje trogodišnje vrednosti K i P ($\mu\text{g/g}$) u prstenovima prirasta ariša i duglazije kao i vrednosti Pearson-ovog korelacionog koeficijenta, PK, na lokacijama: a) Avala; b) REIK-Kolubara i c) Kučevo u periodu od 1980. do 2009. godine.

Koncentracije Ca i Mg na lokacijama Avala i REIK-Kolubara imaju trend porasta za obe ispitivane vrste četinarara, dok na lokaciji Kučevo ariš ima trend opadanja, a duglazija rasta. U slučaju K i P uočljiv je nagli porast koncentracija na sve tri ispitivane lokacije. Nagli porast koncentracija K i P se može uočiti posle određene granice srčevina-beljika za ispitivane uzorke ariša i duglazije (u poglavlju 2.1.3. su podaci o periodima granice između srčevine i beljike kod četinarskih vrsta na

ispitivanim lokacijama). Kod duglazije na lokaciji Kučevo se kod svih makroelemenata može zapaziti određeni izraženi pik u periodu od 1992. do 2001. Takođe se može uočiti da se maksimumi pojavljuju u različitim periodima, pa je tako za Ca uočen maksimum u periodu 2001/03., za Mg 1998/00. i za K i P 1995/97.

Razlika u koncentraciji makroelemenata između beljike i srčevine zavisi od samog elementa, ispitivane vrste, od toga da li je ispitivana vrsta listopadna ili zimzelena. Pozicija granice srčevina-beljika je još jedan od faktora koji mogu uticati na raspodelu koncentracije makroelemenata u prstenovima prirasta [60]. Koncentracije K i P su lako prenosive ka aktivnijim delovima biljke i njihove koncentracije su uglavnom niže u srčevini u odnosu na beljiku, dok velike razlike postoje u trendovima koncentracija Ca i Mg [109].

Očekivani radijalni trendovi elemenata kao što su Ca i Mg, u slučaju četinara, su negativni tj. vrednosti opadaju u zadnjem, novoformiranom delu drveta. Pad koncentracija Ca i Mg u prstenovima prirasta su uočili sledeći autori: kod ariša [110], kod dve vrste bora sa nezagadjene sredine [38] i kog većine četinarskih vrsta [111, 112]. Koncentracije K i P se naglo povećavaju u zadnjem, novoformiranom delu drveta [38, 110]. Visoke koncentracije kalijuma i fosfora nadjene u skorije formiranim prstenovima prirasta se povezuju sa procesima njihovog nastajanja [28, 36, 38, 77].

Razlike između koncentracija makroelemenata kod prstenova prirasta u zadnjem periodu 2007/09. i srednje vrednosti (1980-2009) ispitivanja su izračunate. Dobijene vrednosti razlika Ca, Mg, K i P za lokaciju Avala su kod ariša: 430; 54; 112 i 140 µg/g; kod duglazije: 541; 85; 130 i 122, redom. Na lokacije REIK-Kolubara razlike su kod ariša: 52; 42; 356 i 199 µg/g; kod duglazije: 66; 45; 185 i 120 redom. Dobijene razlike na lokaciji Kučevo su kod ariša: -118; 2; 267 i 106, dok su kod duglazije: 43; 10; 200 i 52. Najveće razlike Ca i Mg kod ariša i duglazije se dobijaju na lokaciji Avala tj. na lokaciji Avala imamo veći trend porasta koncentracija Ca i Mg u odnosu na ostale lokacije, dok kod K i P to nije slučaj.

Povećanje trenda koncentracija Ca i Mg u prstenovima prirasta ariša i duglazije se može objasniti na dva načina. Prvi je da se povećanje koncentracija u prstenovima prirasta javlja zbog povećanja pristupačnosti ovih elemenata u zemljištu, a drugi je da je povećanje posledica njihove translokacije u samom drvetu. Povećanje kiselosti zemljišta mobilise Ca i Mg, koji su za pravilan rast i razvoj biljke neophodni, kao i

potencijalno štetan Al. U početku, mobilizacija će povećati dostupnost Ca i Mg za usvajanje korenom. Ukoliko se uslovi koji favorizuju mobilizaciju nastave, Ca i Mg mogu biti potrošeni u šumskom zemljištu ispiranjem ili zamenjivanjem [113]. Kod Ca i Mg verovatno imamo oba doprinosa tj. da postoji i povećanje usled povećanja dostupnosti ovih elemenata u zemljištu pored njihove očekivane prirodne translokacije. K i P u uzorkovanim vrstama drveća sa starenjem drveta se pomeraju u novo formirane delove drveta usled traslokacije u samom drvetu i velike mobilnosti, što je i očekivano sa obzirom da su potrebni prilikom nastanka novih prstenova prirasta.

Posmatranjem trendova promena koncentracija u prstenovima prirasta sa godinama za makroelemente (Slika 3.1 i 3.2) mogu se uočiti maksimumi koncentracija za ispitivane lokacije. Odredjeni maksimumi su zajednički za neke od makroelemenata i karakteristika su ispitivane lokacije. Tako, za sve ispitivane makroelemente, kod ariša na lokaciji Avala imamo zajednički maksimum za periode 1995/97. i 2007/09., a kod duglazije 2001/03. (osim kod P) i 2007/09. Na lokaciji REIK-Kolubara, kod Ca i Mg, u slučaju ariša za period 2004/06., a kod duglazije za periode 1983/85. i 1998/00. Na istoj lokaciji kod K i P u periodu 2007/09. za obe četinarske vrste. Kod ariša sa lokacije Kučevo zajednički maksimumi se mogu uočiti za periode 1989/91. i 2001/03., a kod duglazije sa iste lokacije imamo zajednički izraženi pik u periodu od 1992. do 2003.

Jake pozitivne korelacije ($PK \geq 0,7$, $p < 0,05$), prikazane na slikama 3.1 i 3.2, između trendova koncentracija ariša i duglazije na lokacijama Avala i REIK-Kolubara se dobijaju za ispitivane makroelemente. Jaka pozitivna korelacija na lokaciji Kučevo se može uočiti samo kod P, dok se kod Ca, Mg i K uočavaju slabe međusobne korelacije ariša i duglazije. Pored posmatranja međusobne korelacije makroelemenata između dve vrste drveta izračunati su i Pearson-ovi korelacioni koeficijenti između makroelemenata za svaku ispitivanu lokaciju i dobijeni rezultati su prikazani u Tabeli 3.1.

Makroelementi su uglavnom u jakoj međusobnoj korelaciji (74%) za obe ispitivane vrste, posmatrajući vrednosti Pearson-ovih koeficijenata, i u samo 7 slučajeva od 36 imamo slabu korelaciju (Tabela 3.1). Jake međusobne korelacije se javljaju između Ca-Mg i K-P za obe ispitivane vrste i sve ispitivane lokacije. Kod Korejskog bora Liang i Huang su uvideli jaku međusobnu korelaciju makroelemenata, a posebno

između K i P, i malo slabiju između P i Ca i Mg [44]. Jaku korelaciju između Ca i Mg dokumentovali su Peterson i saradnici kod dve vrste bora [38].

Tabela 3.1. Izračunati Pearson-ovi korelacioni koeficijenti, PK, između makroelemenata za ispitivane vrste i lokacije.

PK	AA	AK	AKČ	DA	DK	DKČ
Ca-Mg	0,88	0,90	0,90	0,96	0,80	0,94
Ca-K	0,86	0,60*	-0,35**	0,98	0,53*	0,86
Ca-P	0,85	0,76	-0,59*	0,98	0,49*	0,91
Mg-K	0,80	0,86	-0,03**	0,97	0,91	0,95
Mg-P	0,74	0,94	-0,49*	0,91	0,90	0,92
K-P	0,97	0,97	0,72	0,96	0,99	0,97

*0.05<p≤0,1; ** p>0,1; ostali p≤0,05

Srednje vrednosti koncentracija makroelemenata u prstenovima prirasta ariša i duglazije sa lokacija Avala, REIK-Kolubara i Kučevo, “mobilni sadržaj“ i pseudokupni sadržaj u zemljištu, kao i pH zemljišta su prikazane u Tabeli 3.2.

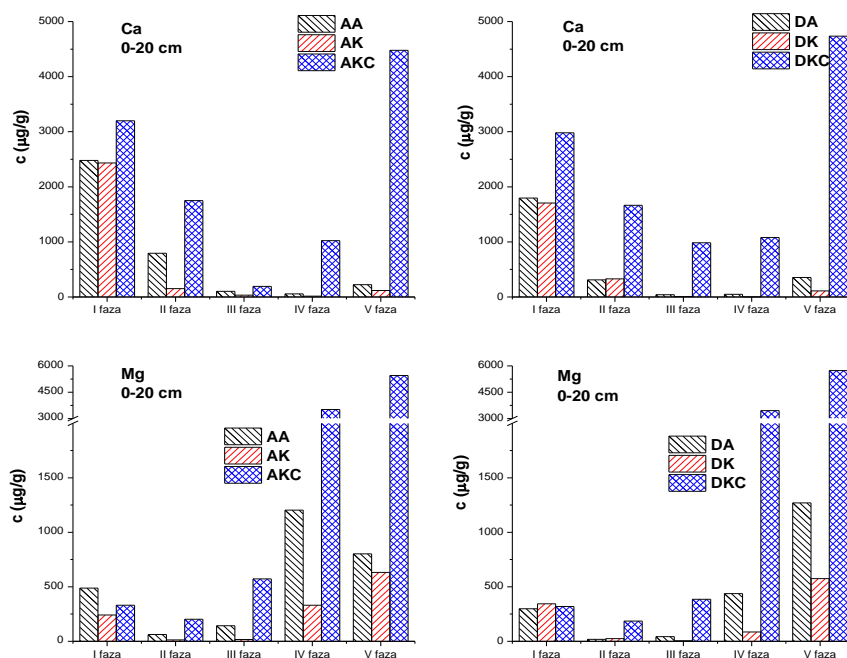
Tabela 3.2. Srednje vrednosti koncentracija Ca, Mg, K i P (µg/g) u prstenovima prirasta ariša i duglazije, “mobilni” i pseudokupni sadržaj u površinskom delu zemljišta (0-20 cm), kao i pH vrednost zemljišta na lokacijama Avala, REIK-Kolubara i Kučevo.

Makroelementi		AA	AK	AKČ	DA	DK	DKČ
Ca	prstenovi prirasta	382,0	321,0	938,0	338,0	332,0	359,0
	“mobilni”	3377	2619	5141	2147	2041	5629
	pseudokupni	3658	2753	10642	2550	2152	11443
Mg	prstenovi prirasta	104,0	86,7	73,8	54,1	26,5	40,8
	“mobilni”	692	272	1107	360	375	890
	pseudokupni	2699	1236	10075	2067	1036	10077
K	prstenovi prirasta	117,0	137,0	304,0	77,6	62,5	193,0
	“mobilni”	198	99	541	143	102	421
	pseudokupni	774	430	3364	832	399	3441
P	prstenovi prirasta	57,8	62,2	56,8	37,0	31,0	53,5
	“mobilni”	87,2	11,4	2503	114,5	10,3	2172
	pseudokupni	181	75	3267	225	65	2941
pH		5,8	6,0	4,5	4,0	4,4	5,2

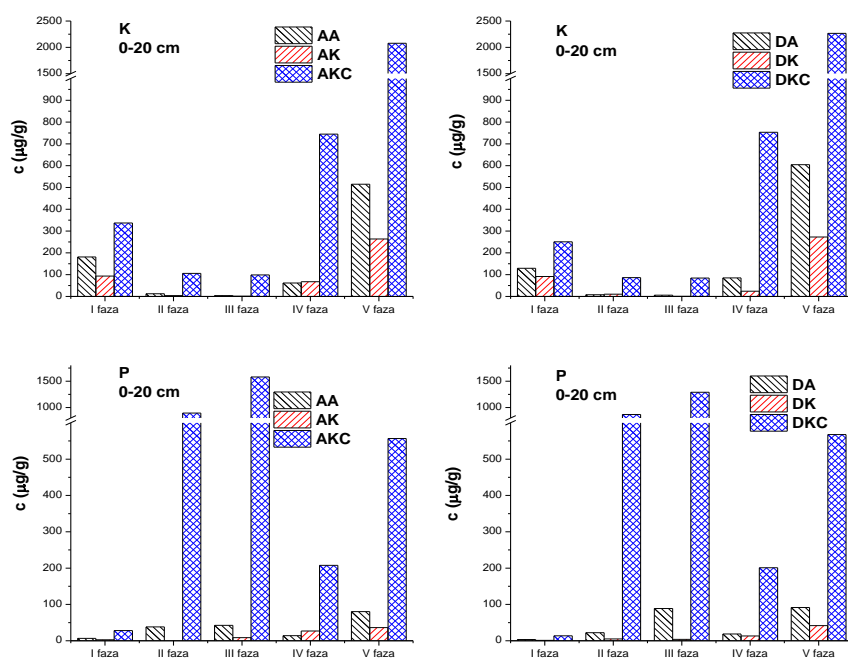
Srednje vrednosti koncentracija makroelemenata u zemljištu (0-20 cm) gde je vršeno uzorkovanje drveća, pripremanih sekvencionalnom ekstrakcijom po Tessier-u,

kao i srednje vrednosti makroelemenata u prstenovima prirasta ariša i duglazije su detaljno prikazane u prilogu A-poglavlje 5.2. Pored pseudoukupnog sadržaja (zbir srednjih vrednosti koncentracija zemljišta dobijenih u svih pet faza), kao što je pomenuto u poglavlju 1.7., u razmatranje smo uzeli i “mobilni sadržaj“ tj. deo (zbir prve tri faze) od ukupne koncentracije, koji se pod određenim uslovima može mobilisati i na taj način ući u biogeochemijski ciklus.

Posmatrajući dobijene rezultate prikazane u Tabeli 3.2 može se videti da su najveće koncentracije pseudoukupnog i “mobilnog“ sadržaja u zemljištu izmerene na lokaciji Kučevo, a najmanje na lokaciji REIK-Kolubara za sve makroelemente. Posmatranjem srednjih vrednosti koncentracija makroelemenata u prstenovima prirasta uočavaju se određene razlike. Najveće srednje vrednosti Ca i K u prstenovima prirasta za obe četinarske vrste dobijene su na lokaciji Kučevo, a Mg na lokaciji Avala. U prstenovima prirasta ariša P ima najviše na lokaciji REIK-Kolubara, a u prstenovima prirasta duglazije na lokaciji Kučevo. Na slikama 3.3 i 3.4 grafički su prikazane srednje vrednosti Ca, Mg, K i P u zemljištu po fazama, pripremanih sekvencijalnom ekstrakcijom.



Slika 3.3. Srednje vrednosti Ca i Mg u zemljištu gde su uzorkovani koturovi ariša-A i duglazije-D na površini (0-20 cm) pripremanih sekvencijalnom ekstrakcijom po fazama za lokacije Avala-A, REIK-Kolubara-K i Kučevo-KČ (µg/g)



Slika 3.4. Srednje vrednosti K i P u zemljištu gde su uzorkovani koturovi ariša-A i duglazije-D na površini (0-20 cm) pripremanih sekvencionalnom ekstrakcijom po fazama za lokacije Avala-A, REIK-Kolubara-K i Kučevo-KČ (µg/g)

Kalcijum se nalazi u sastavu velikog broja minerala prisutnih u zemljištu (karbonata, fosfata, sulfata i silikata). Već u prvoj fazi može doći do primetnog rastvaranja karbonatnih minerala, ali se kalcijum može naći i u drugim fazama i nakon ekstrakcije karbonatne frakcije [97]. U našim uzorcima zemljišta, ako posmatramo svih pet faza, na lokacijama Avala i REIK-Kolubara najviše Ca ima u prvoj fazi, dok kod uzoraka sa lokacije Kučevo najviše ima u petoj, pa onda u prvoj fazi. Magnezijumovo prisustvo u ekstraktima se može pripisati rastvaranju karbonata i silikatnog materijala [97]. U slučaju naših uzoraka zemljišta najviše Mg ima u petoj fazi kod svih ispitivanih uzoraka osim kod zemljišta gde je uzorkovan ariš sa lokacije Avala (najviše Mg ima u četvrtoj fazi). K najviše ima u petoj fazi za sve ispitivane lokacije, kao i P u zemljištu na lokacijama Avala i REIK-Kolubara. Na lokaciji Kučevo P najviše ima u III fazi.

Ako posmatramo samo “mobilni sadržaj“ najviše Ca i K od ukupnog “mobilnog sadržaja“ Ca i K je ekstrahovano u prvoj fazi za sve uzorke zemljišta. Za lokacije Avala i REIK-Kolubara najviše Mg je ekstrahovano u prvoj fazi, dok je u slučaju Kučeva u trećoj fazi. U trećoj fazi ekstrahovano je najviše P od ukupnog “mobilnog fosfora“ za sve lokacije. Posmatranjem dobijenih rezultata za “mobilni sadržaj“ makroelementi bi

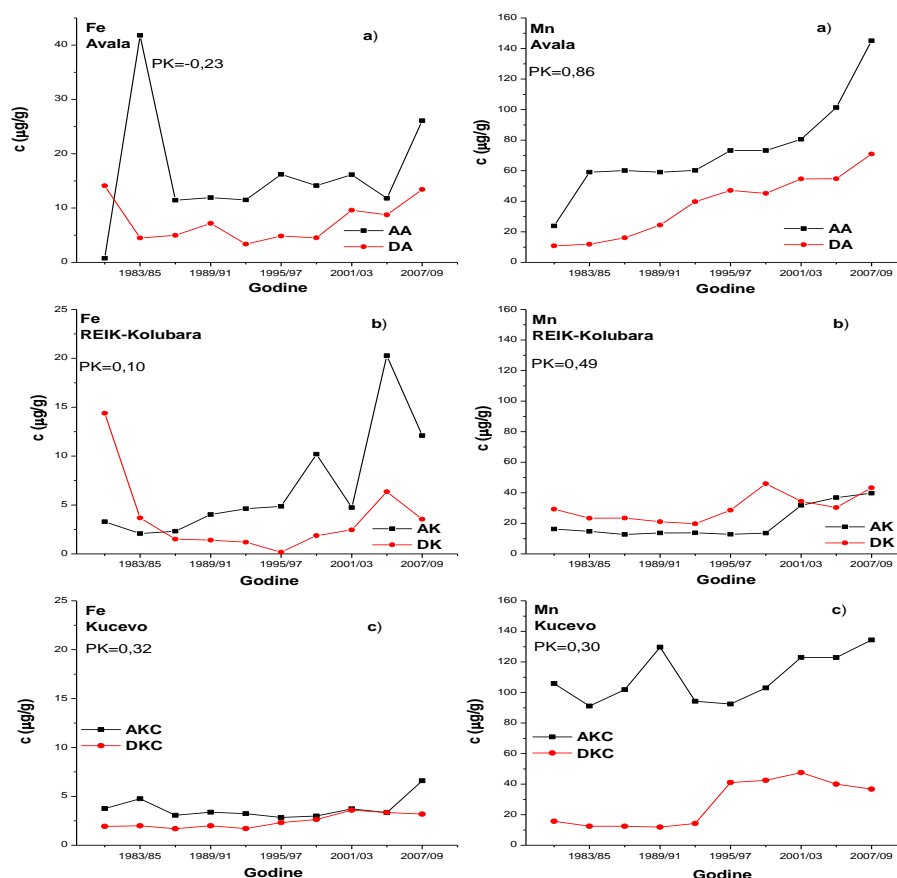
po mobilnosti imali sledeći redosled Ca>Mg,K>P. Takav redosled se može uočiti i kod prstenova prirasta ariša i duglazije.

Sa obzirom na neophodnost Ca, Mg, K i P za rast i razvoj drveta, oni sa ekološkog stanovišta nemaju veliki značaj. Međutim usled antropogenog zagađivanja i acidifikacije zemljišta može doći do narušavanja njihovih očekivanih trendova (posebno Ca i Mg), pa mogu uticati na usvajanje mikroelemenata. Kod makroelemenata se mogu uočiti jake međusobne korelacije kako između trendova koncentracija makroelemenata u arišu i u duglaziji, tako i između makroelemenata za obe ispitivane vrste. Koncentracije Ca, Mg, K i P u prstenovima prirasta ariša i duglazije dosta zavise od koncentracije u zemljištu, kako od ukupne koncentracije u zemljištu, tako i od faze i koncentracije “mobilnog sadržaja“.

3.2. Mikroelementi

3.2.1. Esencijalni mikroelementi u prstenovima prirasta i zemljištu

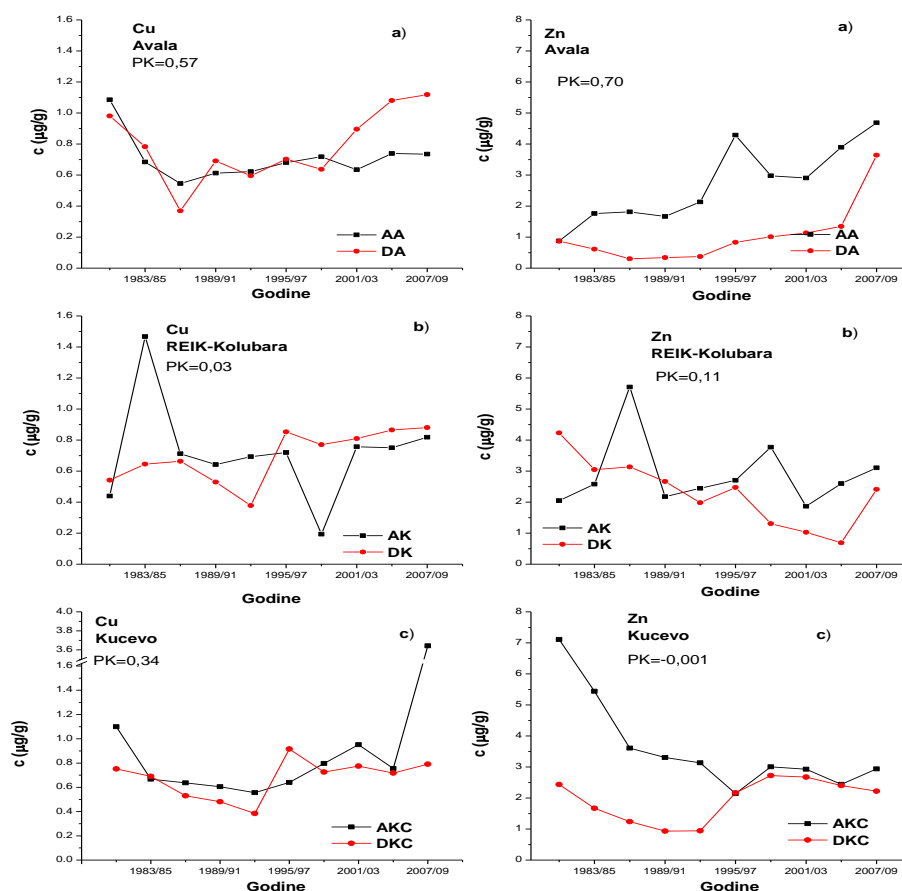
Dobijene srednje trogodišnje vrednosti koncentracija ispitivanih esencijalnih mikroelemenata (Fe, Mn, Cu i Zn) u prstenovima prirasta četinarara na ispitivanim lokacijama su prikazane na slikama 3.5 i 3.6.



Slika 3.5. Srednje trogodišnje vrednosti Fe i Mn ($\mu\text{g/g}$) u prstenovima prirasta ariša i duglazije kao i vrednosti Pearson-ovog korelacionog koeficijenta, PK, na lokacijama: a) Avala; b) REIK-Kolubara i c) Kučevo u periodu od 1980. do 2009. godine.

Esencijalni mikroelementi (Fe, Mn, Zn i Cu) čine oko 8% ukupne koncentracije elemenata izmerenih u prstenovima prirasta ariša i duglazije na četiri ispitivane lokacije, a zajedno sa makroelementima čine 99%. Od merenih ispitivanih esencijalnih mikroelemenata u prstenovima prirasta ariša i duglazije najviše ima Mn, a

zatim $Fe > Zn > Cu$. Sličan redosled zastupljenosti esencijalnih mikroelemenata u prstenovima prirasta je dobijen i od strane drugih autora [44, 46].



Slika 3.6. Srednje trogodišnje vrednosti Cu i Zn ($\mu\text{g/g}$) u prstenovima prirasta ariša i duglazije kao i vrednosti Pearson-ovog korelacionog koeficijenta, PK, na lokacijama: a) Avala; b) REIK-Kolubara i c) Kučevo u periodu od 1980. do 2009. godine.

Ako izuzmemo period 1983/85. kod ariša sa lokacije Avala i period 1980/82. kod duglazije sa lokacija Avala i REIK-Kolubara za trendove koncentracija Fe, tada na tim lokacijama zapažamo sličan trend porasta koncentracije Fe u prstenovima prirasta ariša i duglazije. Slab porast trenda koncentracija Fe, tj. skoro odsustvo trenda, za obe vrste se može uočiti na lokaciji Kučevo. Na svim ispitivanim lokacijama raste trend koncentracija Mn u prstenovima prirasta, ali je na lokaciji REIK-Kolubara i Kučevo taj trend porasta slabiji.

U slučaju koncentracija Cu u prstenovima prirasta ariša i duglazije na svim ispitivanim lokacijama može se zapaziti nepostojanje trendova (Slika 3.6), osim kod

ariša sa lokacije Kučevo gde dolazi do naglog porasta koncentracije Cu od 2004. godine. Srednje vrednosti Cu u prstenovima prirasta su prilično ujednačene za različite lokacije kod obe vrste (Tabela 3.3) iako se koncentracije u zemljištu razlikuju između lokacija, kao i pH vrednosti zemljišta. Trend koncentracija Zn je na lokaciji Avala rastući, dok je na lokaciji REIK-Kolubara opadajući za obe ispitivane vrste. Na lokaciji Kučevo kod ariša imamo trend opadanja koncentracija Zn, dok se kod duglazije javlja određeni maksimum 1998/00. nakon koga opet imamo opadanje. Kod duglazije na lokaciji Kučevo određeni izraženi pik u periodu od 1992. do 2004. se kod svih esencijalnih mikroelemenata može zapaziti. Takođe se može uočiti da se njegovi maksimumi javljaju u različitim periodima, pa tako u periodu 2001/03. za Fe i Mn, 1995/97. za Cu i 1998/00. za Zn. Jake međusobne korelacije Fe, Mn, Cu i Zn ($PK \geq 0,70$, $p < 0,05$) su dobijene na ovoj lokaciji za duglaziju.

Razlike između koncentracija esencijalnih mikroelemenata kod prstenova prirasta u zadnjem periodu 2007/09. i srednje vrednosti (1980-2009) ispitivanja su izračunate. Dobijene vrednosti Fe, Mn, Cu i Zn za lokaciju Avala su: kod ariša: 9,9; 71,4; 0,0 i 2,0 $\mu\text{g/g}$; kod duglazije: 5,9; 33,4; 0,3 i 2,6, redom. Kod lokacije REIK-Kolubara razlike su kod ariša: 5,2; 19,1; 0,1 i 0,2 $\mu\text{g/g}$; kod duglazije: -0,1; 13,3; 0,2 i 0,1. Na lokaciji Kučevo dobijene razlike su kod ariša: 2,8; 24,6; 2,6 i -0,7, dok su kod duglazije: 0,7; 9,3; 0,1 i 0,3. Najveće razlike kod ariša i duglazije se dobijaju na lokaciji Avala za Fe, Mn i Zn tj. na lokaciji Avala imamo veći trend porasta koncentracija Fe, Mn i Zn u odnosu na ostale lokacije. U slučaju Cu imamo ujednačene koncentracije u celom periodu ispitivanja kod svih lokacija osim kod ariša sa lokacije Kučevo gde imamo nagli porast Cu.

Jake pozitivne korelacije ($PK \geq 0,7$, $p < 0,05$) između trendova koncentracija mikroelemenata ariša i duglazije, za razliku od makroelemenata, se dobijaju samo kod Mn i Zn na lokaciji Avala (Slika 3.5 i 3.6). Pored posmatranja međusobne korelacije esencijalnih mikroelemenata između dve vrste drveta računati su i Pearson-ovi korelacioni koeficijenti između elemenata za svaku ispitivanu lokaciju. Jake međusobne korelacije se dobijaju samo u slučaju Mn-Zn na lokaciji Avala i to kod ariša $PK=0,87$, a kod duglazije $PK=0,72$, $p < 0,05$.

Nedostatak trenda koncentracija Mn, Cu, Zn i slab trend porasta koncentracija Fe u prstenovima prirasta dve vrste bora sa nezagadjene sredine su primetili Peterson i

Anderson u svojim istraživanjima [38], dok je Prohaska sa saradnicima uočio opadanje Mn i Zn od srži prema kori kod smreke [68]. Uzimanjem u obzir slabu mobilnosti Fe [31], očekivano bi bilo nepostojanje trenda ovog elemenata u sredinama gde nemamo antropogenih uticaja. Nepostojanje razlike u koncentraciji Cu u prstenovima prirasta između različitih lokacija, iako u zemljištu postoje velike razlike kao i njegovu nepodesnost u dendrohemijskim istraživanjima primetili su Watmough i saradnici [60, 114].

Posmatranjem trendova promena koncentracija sa godinama za esencijalne mikroelemente (Slika 3.5 i 3.6) mogu se uočiti određeni maksimumi koncentracija za ispitivane lokacije. Maksimumi su zajednički za neke od esencijalnih mikroelemenata i karakteristika su ispitivane lokacije. Tako kod ariša na lokaciji Avala kod Fe, Mn i Zn imamo zajedničke maksimume za periode 1983/85., 1995/97. i 2007/09. Kod duglazije sa lokacije Avala za Fe i Mn imamo u periodima 2001/03. i 2007/09., a za Cu i Zn u periodu 2007/09. Kod ariša i duglazije sa lokacije REIK-Kolubara u periodu 2007/09. imamo zajedničke maksimume Mn, Cu i Zn, a kod Fe u periodu 2004/06. Na lokaciji Kučevo kod duglazije imamo zajednički izraženi pik za sve ispitivane esencijalne mikroelemente u periodu od 1992. do 2004., dok kod ariša za sve esencijalne mikroelemente imamo zajednički maksimum u periodu 2007/09.

Tabelarni prikaz srednjih vrednosti esencijalnih mikroelemenata u zemljištu gde je vršeno uzorkovanje drveća na dubini od 0 do 20 cm, pripremanih sekvencionalnom ekstrakcijom po Tessier-u, kao i srednje vrednosti esencijalnih mikroelemenata u prstenovima prirasta ariša i duglazije su detaljno prikazane u prilogu A-poglavlje 5.2. Srednje vrednosti koncentracija esencijalnih mikroelemenata u prstenovima prirasta ariša i duglazije sa lokacija Avala, REIK-Kolubara i Kučevo, zbir srednjih vrednosti koncentracija I, II i III faze ("mobilni sadržaj") i pseudoukupni sadržaj po svim fazama u zemljištu su prikazane u Tabeli 3.3. Maksimalno dozvoljene koncentracije Cu i Zn koje mogu da oštete ili promene plodnost poljoprivrednog zemljišta u Republici Srbiji su prikazane u Tabeli 1.1. Vrednosti Cu i Zn izmerene u našim uzorcima zemljišta su dosta niže od maksimalno dozvoljenih.

Tabela 3.3. Srednje vrednosti koncentracija Fe, Mn, Cu i Zn ($\mu\text{g/g}$) u prstenovima prirasta ariša i duglazije, "mobilni" i pseudoukupni sadržaj u površinskom delu zemljišta (0-20 cm), kao i pH vrednost zemljišta na lokacijama Avala, REIK-Kolubara i Kučevo.

Mikroelementi		AA	AK	AKČ	DA	DK	DKČ
Fe	prstenovi prirasta	16,2	6,9	3,8	7,5	3,7	2,4
	"mobilni"	1243	496	12409	2116	355	9266
	pseudokupni	8176	6723	66835	9232	5467	65209
Mn	prstenovi prirasta	73,6	20,6	109,8	37,5	30,0	27,5
	"mobilni"	603	142	1246	716	230	1568
	pseudokupni	662	191	1949	774	255	2306
Cu	prstenovi prirasta	0,71	0,72	1,03	0,79	0,69	0,68
	"mobilni"	2,25	1,79	16,36	7,79	2,94	15,50
	pseudokupni	4,82	4,43	20,42	10,36	5,00	20,04
Zn	prstenovi prirasta	2,70	2,90	3,61	1,05	2,30	1,94
	"mobilni"	11,30	3,96	45,53	8,52	4,23	67,43
	pseudokupni	33,35	23,08	147,60	31,51	24,56	179,26
pH		5,8	6,0	4,5	4,0	4,4	5,2

Posmatrajući dobijene rezultate Fe, Mn, Cu i Zn u zemljištu prikazane u tabeli 3.3 može se videti da su najveće koncentracije pseudoukupnog sadržaja kao i zbir prve tri faze izmerene na lokaciji Kučevo, a najmanje na lokaciji REIK-Kolubara. Posmatranjem srednjih koncentracija u prstenovima prirasta uočavaju se određene razlike.

Gvoždja najviše ima u prstenovima prirasta sa lokacije Avala, a najmanje na lokaciji Kučevo kod obe ispitivane vrste. Srednje vrednosti za obe vrste su oko 3 puta veće na lokaciji Avala, a oko dva puta na lokaciji REIK-Kolubara u odnosu na koncentraciju Fe u prstenovima prirasta četinarara sa lokacije Kučevo. Smatra se da Ca i P mogu inhibirati usvajanje gvoždja, što može biti jedan od razloga njegovog deficita na zemljištima sa visokim sadržajem Ca i P [1]. Visok sadržaj Ca i P u zemljištu i u prstenovima prirasta na lokaciji Kučevo su verovatno dodatno uticali na nižu koncentraciju Fe u prstenovima prirasta ariša i duglazije.

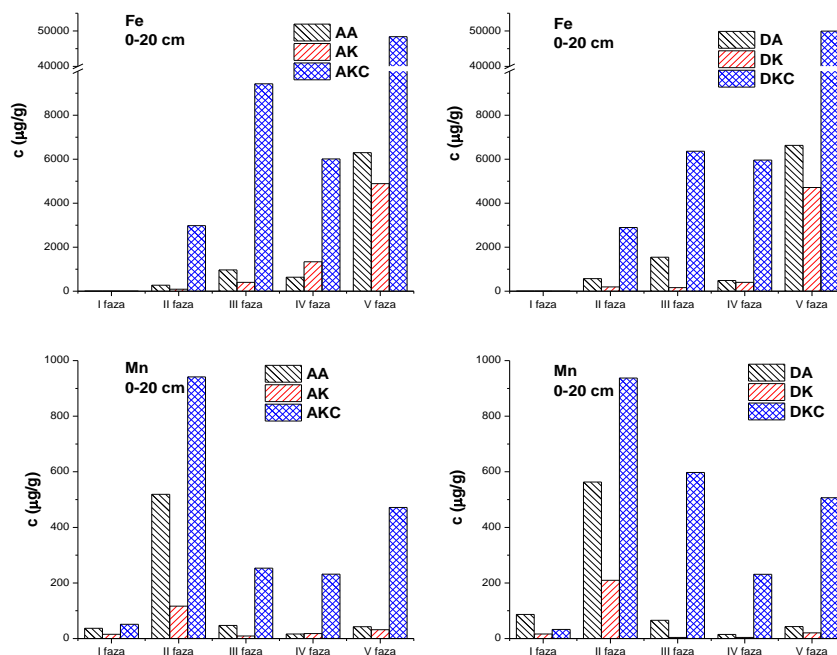
Najveće srednje koncentracije Mn u prstenovima prirasta ariša se dobijaju na lokaciji Kučevo, a najmanje na lokaciji REIK-Kolubare i koreliraju sa koncentracijom pristupačnog Mn u zemljištu. Kod duglazije redosled je sledeći: Avala, REIK-Kolubara i Kučevo. Srednje vrednosti koncentracije Mn u prstenovima prirasta obe ispitivane

vrste se smanjuje sa povećanjem pH zemljišta. Promene koncentracije Mn u prstenovima prirasta se u literaturi povezuju sa promenama pH zemljišta, i koriste se kao osetljivi indikator detekcije promene pH zemljišta [69, 115, 116]. Zasnivaju se na činjenici da se pristupačnost Mn naglo povećava kako se smanjuje pH zemljišta [115]. Naglo povećanje pristupačnosti Mn se može očekivati kada pH padne ispod 5,5 [48]. Zavisnost koncentracije Mn u prstenovima prirasta od pH vrednosti zemljišta se uočavaju i kod ispitivanih vrsta drveća i sadržaj Mn je u negativnoj korelaciji sa pH vrednostima zemljišta. Mertens i saradnici su u svom radu primetili da pored pH vrednosti zemljišta na koncentraciju nekog metala u površinskom sloju zemljišta može uticati i njihova akumulacija u lišću [117]. Zbog brzog transporta Mn u biljkama, najviše ga ima u mladim delovima biljaka tj. lišću, pa nakon opadanja lišća i njegove razgradnje Mn teži da se vrati ponovo u zemljište. Povećan sadržaj Mn se stoga može očekivati u šumskim područjima gde lišće ostaje na površini dug vremenski period. Opadanje koncentracije Mn u prstenovima prirasta lipe je bilo u relaciji sa povećanjem urbanizacije [16]. Na lokacijama Kučevo i Avala ariš i duglazija su rasli zajedno sa listopadnim drvećem, dok na lokaciji REIK-Kolubara imamo samo veštački podignute sastojine četinaru. Na koncentraciju Mn u prstenovima prirasta ispitivanih vrsta stoga pored jakog uticaja kiselosti zemljišta utiče i samo stanište, tj. količine lišća. Cink je kao i Mn element sa velikom mobilnošću kroz biljku i slabim zadržavanjem u korenu [118]. U prstenovima prirasta ariša na lokaciji Kučevo se dobijaju najveće srednje vrednosti Zn, dok se kod duglazije dobijaju na lokaciji REIK-Kolubara. U kori ariša na lokaciji Kučevo i kori duglazije na lokaciji REIK-Kolubara izmerene su i najveće vrednosti koncentracija Zn (poglavlje 3.2.3., tabela 3.7.).

Sa obzirom na očekivane trendove esencijalnih mikroelemenata kod četinaru (nedostatak trenda, blagi rast ili njegovo opadanje u zavisnosti od elementa), prstenovi prirasta ariša i duglazije mogu ukazivati na postojanje određenog stepena antropogenog uticaja na ispitivanim lokacijama u slučaju Fe, Mn i Zn, mada to srednje vrednosti eksplicitno ne pokazuju. Na lokaciji Avala trendovi rasta Mn i Zn su najveći, imamo jake međusobne korelacije kako između vrsta tako i između Mn-Zn što ukazuje u izvesnoj meri na postojanje određenog antropogenog uticaja kod ovih elemenata. Dominantni antropogeni uticaj na ovoj lokaciji je saobraćajna aktivnost, a Mn i Zn su elementi koji mogu poticati iz saobraćaja. Koncentracije Cu su ujednačene

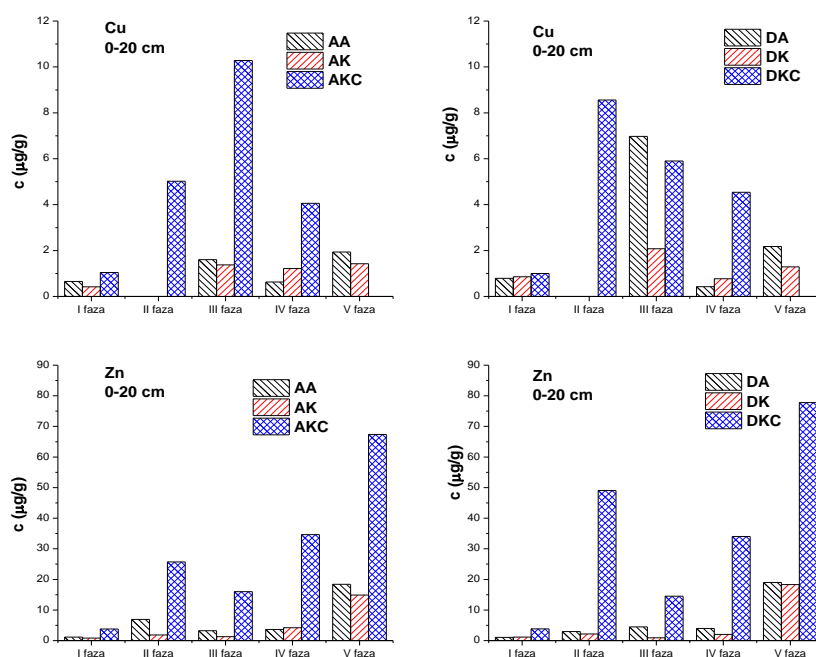
na svim lokacijama i značajno se ne razlikuju ni između dve vrste, bez obzira na razlike u koncentraciji bakra u zemljištu ispitivanih lokacija.

Grafički prikazi srednjih vrednosti esencijalnih mikroelemenata po fazama za površinski deo zemljišta su prikazani na slikama 3.7 i 3.8.



Slika 3.7. Srednje vrednosti Fe i Mn u zemljištu gde su uzorkovani koturovi ariša-A i duglazije-D na površini (0-20 cm) pripremanih sekvencionalnom ekstrakcijom po fazama za lokacije Avala-A, REIK-Kolubara-K i Kučevo-KČ (µg/g)

Ako posmatramo svih pet faza Fe i Zn najviše ima u petoj fazi, Mn u drugoj a Cu u zavisnosti od lokacije ima u V(AA i AK), III (AKČ, DA i DK) i II (DKČ). Rezultati koji govore o tome da Fe i Zn ima najviše u rezidualnoj fazi potvrdili su i drugi autori [100, 119]. Ako u obzir uzmemo samo “mobilni sadržaj“ tada dobijamo sledeće. U drugoj fazi ekstrahovano je najviše Mn i Zn od njihovog ukupnog “mobilnog sadržaja“ za sve uzorke zemljišta, osim u slučaju Zn sa lokacije Avala gde je uzorkovana duglazija. U trećoj fazi ekstrahovano je najviše Fe i Cu od njihovog ukupnog “mobilnog sadržaja“ (osim kod DKČ gde je II faza) za sve lokacije.



Slika 3.8. Srednje vrednosti Cu i Zn u zemljištu gde su uzorkovani koturovi ariša-A i duglazije-D na površini (0-20 cm) pripremanih sekvencionalnom ekstrakcijom po fazama za lokacije Avala-A, REIK-Kolubara-K i Kučevo-KČ (µg/g)

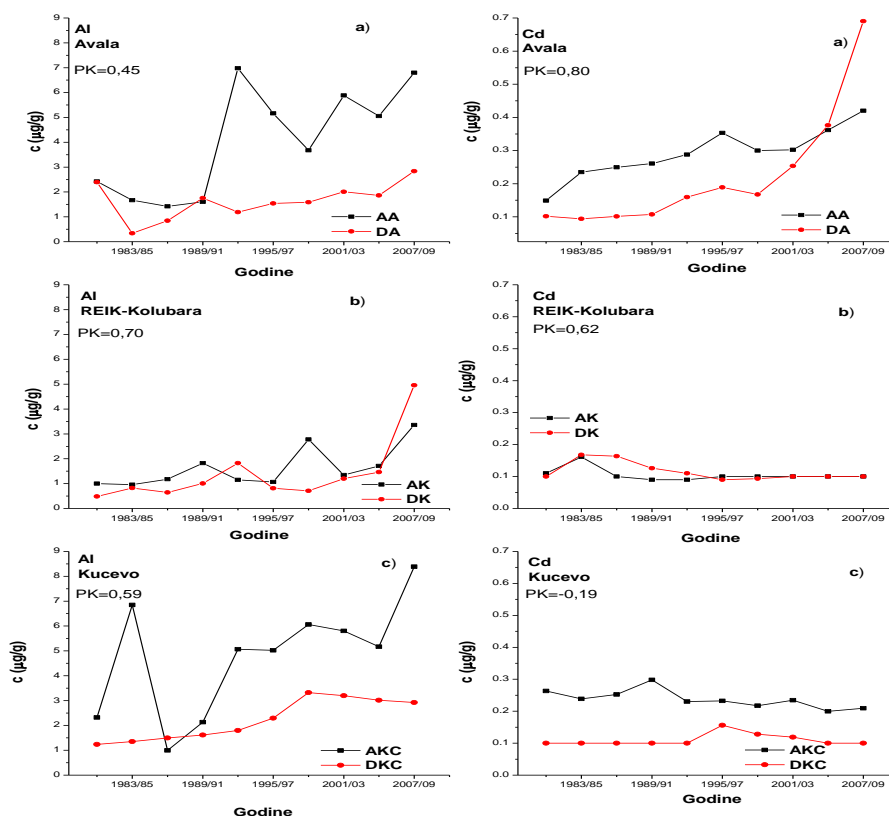
U šumskom zemljištu, zbog uslova koji tu vladaju, Mn se nalazi u mobilnim oblicima [97]. Očekuje se da se najveće količine “mobilnog“ Mn ekstrahuju u drugoj fazi [97]. U ovoj studiji Mn je od ispitivanih esencijalnih mikroelemenata u zemljištu najdostupniji i njegov “mobilni sadržaj“ čini oko 80% od ukupne koncentracije Mn po svim fazama. Mn ima najviše i u prstenovima prirasta ispitivanih vrsta drveća. Fe je najmanje dostupno i njegov “mobilni sadržaj“ čini 14% od ukupne koncentracije Fe po svim fazama, međutim Fe ima oko 4 puta više od “mobilnog“ Mn, oko 100 puta više od “mobilnog“ Zn i oko 400 puta više od “mobilnog“ Cu. To može biti jedan od razloga zašto je gvozdje na drugom mestu po zastupljenosti kod esencijalnih mikroelemenata u prstenovima prirasta ariša i duglazije. Redosled biodostupnosti bi stoga bio Mn, Fe, Zn i Cu, takav redosled elemenata se zapaža i u prstenovima prirasta ariša i duglazije.

Esencijalni mikroelementi iako korisni u malim količinama i neophodni za normalan razvoj biljke, mogu postati štetni ako se njihova pristupačnost u zemljištu poveća. Rezultati naše studije ukazuju na to da su dendrohemijska ispitivanja Cu korišćenjem ovih ispitivanih vrsta drveća ograničena. Na lokaciji Avala uočava se veći trend porasta koncentracija Fe, Mn i Zn u odnosu na ostale lokacije. Gvozdje u

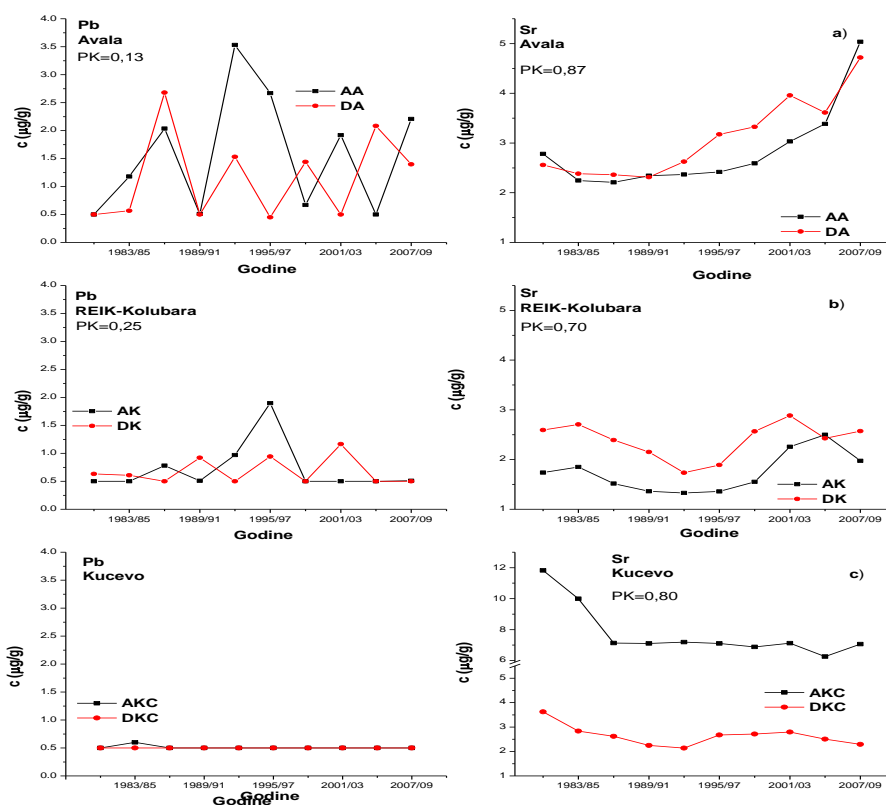
prstenovima prirasta, po mobilnosti u ksilemu, spada u grupu slabo mobilnih elemenata i hemijski sadržaj Fe u prstenovima prirasta u izvesnoj meri reflektuje hemiju okoline u kojoj prstenovi prirasta nastaju. Porast Fe u zadnjih 12 godina (od 1998-2009) života ariša i duglazije, u odnosu na ceo period ispitivanja, na lokaciji Avala izražen u procentima je 5% i 21%, redom. Koncentracije Mn u prstenovima prirasta ariša i duglazije zavise od količine prisutnog lišća i pH vrednosti zemljišta (koncentracija se smanjuje sa povećanjem pH). U odnosu na ceo period ispitivanja, u zadnjih 12 godina (od 1998-2009) života ispitivanih četinara povećanja Mn i Zn na lokaciji Avala izražena u procentima kod ariša iznose 36% i 34%, a kod duglazije 50% i 70%, redom. Najveći trend porasta Mn i Zn na ovoj lokaciji, kao i jake korelacije Mn i Zn kako između vrsta tako i međusobno ukazuju na uticaj povećane saobraćajne aktivnosti.

3.2.2. Neesencijalni mikroelementi u prstenovima prirasta i zemljištu

Neesencijalni mikroelementi (Al, Cd, Pb i Sr) čine oko 1% koncentracije ispitivanih elemenata izmerenih u prstenovima prirasta ariša i duglazije na četiri ispitivane lokacije. Od merenih neesencijalnih mikroelemenata u prstenovima prirasta najviše ima Sr, pa Al na svim ispitivanim lokacijama. Za lokacije Avala i REIK-Kolubara više ima Pb od Cd; dok na lokaciji Kučevo imamo više Cd, dok je Pb manje od granice kvantifikacije. Na slikama 3.9 i 3.10 prikazane su srednje trogodišnje vrednosti koncentracija ispitivanih neesencijalnih mikroelemenata u prstenovima prirasta četinaru na ispitivanim lokacijama. Sr i Al ima više od ostalih neesencijalnih elemenata i u prstenovima prirasta smreke u ispitivanjima Rothpfeffer-a [46].



Slika 3.9. Srednje trogodišnje vrednosti Al i Cd ($\mu\text{g/g}$) u prstenovima prirasta ariša i duglazije kao i vrednosti Pearson-ovog korelacionog koeficijenta, PK, na lokacijama: a) Avala; b) REIK-Kolubara i c) Kučevo u periodu od 1980. do 2009. godine.



Slika 3.10. Srednje trogodišnje vrednosti Pb i Sr ($\mu\text{g/g}$) u prstenovima prirasta ariša i duglazije kao i vrednosti Pearson-ovog korelacionog koeficijenta, PK, na lokacijama: a) Avala; b) REIK-Kolubara i c) Kučevo u periodu od 1980. do 2009. godine.

Na svim ispitivanim lokacijama raste trend koncentracija Al u prstenovima prirasta ariša i duglazije, mada je taj trend porasta kod duglazije slabiji. Na lokaciji Avala trend Cd je rastući za obe ispitivane četinarske vrste, dok je na lokaciji REIK-Kolubare opadajući. Na lokaciji Kučevo kod ariša koncentracije Cd imaju trend opadanja od srži ka kambijumu, dok kod duglazije imamo određeni maksimum 1995/97., nakon koga koncentracija Cd opada.

U slučaju Pb (Slika 3.10) imamo velike fluktuacije koncentracija u posmatranom periodu od 1980. do 2009. godine na lokacijama Avala i REIK-Kolubara, dok su na lokaciji Kučevo koncentracije Pb u prstenovima prirasta ispod granice kvantifikacije ($<0,5 \mu\text{g/g}$). Fluktuacije koncentracija Pb primećene su i u našim ranijim ispitivanjima lipe i topole [16, 18]. Na lokaciji Avala uočava se trend porasta Sr (Slika 3.10), dok na lokaciji Kučevo imamo trend opadanja i kod ariša i kod duglazije. Na lokaciji REIK-Kolubara u periodu od 1983. do 1994. imamo trend opadanja Sr, pojavu minimuma u periodu 1992/94., a u preostalom periodu trend porasta za obe ispitivane

vrste. Jake pozitivne korelacije ($PK \geq 0,7$, $p < 0,05$) između trendova koncentracija ariša i duglazije su dobijene na lokaciji Avala za sledeće elemente: Cd i Sr; na lokaciji REIK-Kolubare: Al i Sr, a na lokaciji Kučevo samo za Sr. Izraženi pik Al, Cd i Sr od 1992. do 2004. kod duglazije sa lokacije Kučevo se može zapaziti, sa pojavom maksimuma u različitim periodima: 1998/00. za Al, 1995/97. za Cd i 2001/03. za Sr.

Koncentracije Pb i Sr opadaju u prstenovima prirasta dve vrste bora sa nezagadjene sredine, dok koncentracija Al nema nikakav trend [38]. Prohaska i saradnici su primetili negativan radijalni trend Sr kod smreke [68]. Uzimanjem u obzir slabe mobilnosti Pb i Cd [31, 71], očekivano bi bilo nepostojanje trenda ovih elemenata u sredinama gde nemamo antropogenih uticaja [24, 44]. U radu Padilla i Anderson primećena je sličnost u ponašanju trendova koncentracija Cd i Zn sa vremenom ispitivanja [71]. Cd može u drvo dospeti mehanizmima dizajniranim za Zn, jer ova dva metala imaju slične hemijske osobine [87, 120]. Sličnost između Ca, Mg i Sr je takodje primećena u studijama [38, 55]. Korelacije između nekih metala su očekivane jer su oni hemijski slični i imaju slične načine usvajanja i mehanizme transporta u biljkama [87].

Razlike između koncentracija neesencijalnih mikroelemenata kod prstenova prirasta u zadnjem periodu 2007/09. i srednje vrednosti (1980-2009) ispitivanja su izračunate. Dobijene vrednosti Al, Cd, Pb i Sr za lokaciju Avala su kod ariša: 2,7; 0,1; 0,6 i 2,2 $\mu\text{g/g}$ i kod duglazije: 1,2; 0,5; 0,2 i 1,6, redom. Kod lokacije REIK-Kolubara razlike su kod ariša: 1,7; 0,0; -0,2 i 0,2 $\mu\text{g/g}$; kod duglazije: 3,6; 0,0; -0,2 i 0,2 redom. Na lokaciji Kučevo dobijene razlike su kod ariša: 3,6; 0,0; 0,0 i -0,7, dok su kod duglazije: 0,7; 0,0; 0,0 i -0,3. Najveće razlike kod ariša i duglazije se dobijaju na lokaciji Avala za Cd, Pb i Sr tj. na lokaciji Avala imamo veći trend porasta koncentracija Cd, Pb i Sr u odnosu na ostale lokacije. Najveće razlike Al se dobijaju na lokaciji Kučevo kod ariša, a kod duglazije na lokaciji REIK-Kolubara.

Analizom dobijenih rezultata, a sa osvrtom na očekivane trendove koncentracija u prstenovima prirasta četinara, vidimo da na lokaciji Avala rastu trendovi Al, Cd i Sr, za razliku od drugih ispitivanih lokacija gde su ti trendovi slabiji (osim Al) ili opadaju. Takodje, na ovoj lokaciji se uočavaju najveće fluktuacije koncentracija Pb.

Sličnost u trendovima koncentracija Cd i Zn može se videti u našim ispitivanjima kod ariša i duglazije (Slika 3.6 i 3.9). Jaka korelacija između srednjih

vrednosti Cd i Zn u prstenovima prirasta za obe ispitivane vrste (0,96, $p < 0,05$) se dobija na lokaciji Avala, dok se na drugim lokacijama dobijaju manje vrednosti (-0,07 kod ariša i 0,41 kod duglazije na lokaciji REIK-Kolubara; 0,42 kod ariša i 0,41 kod duglazije na lokaciji Kučevo, $p > 0,1$). Najveća razlika između izračunatih korelacija kod ariša i duglazije se dobija na lokaciji REIK-Kolubara. Na ovoj lokaciji zemljište na kojem je vršeno pošumljavanje je nastalo odlaganjem jalovine sa površinskih kopova lignita. Pri formiranju deponija nije vršeno selektivno odlaganje, nego su na površini zemljišta izmešani materijali različitih litoloških slojeva otkrivke. Nehomogenost zemljišta na ovoj lokaciji doprinelo je dobijenoj velikoj razlici u vrednostima korelacije između ariša i duglazije. Sličnost u trendovima koncentracija Ca, Mg i Sr (Slika 3.1 i 3.10) se takođe može uočiti sa izračunatim vrednostima koeficijenta korelacije uglavnom $PK \geq 0,70$, $p < 0,05$.

Posmatranjem trendova promena koncentracija sa godinama za neesencijalne mikroelemente (Slika 3.9 i 3.10) mogu se uočiti određeni maksimumi koncentracija za ispitivane lokacije i oni su prikazani u tabeli 3.4.

Tabela 3.4. Periodi maksimuma koncentracija neesencijalnih mikroelemenata kod ariša i duglazije na lokacijama Avala, REIK-Kolubara i Kučevo

Element	AA	AK	AKČ	DA	DK	DKČ
Al	1992/94. 2001/03. 2007/09.	1989/91. 1998/00. 2007/09.	1983/85. 1992/94. 1998/00. 2007/09.	1980/82. 1989/91. 2007/09.	1992/94. 2007/09.	1998/00. 1992- 2004
Cd	1995/97. 2007/09.	1983/85.	1989/91. 2001/03.	1995/97. 2007/09.	1983/85.	1995/97. 1992- 2004
Pb	1986/88. 1992/94. 2001/03. 2007/09.	1986/88. 1995/97.	nema	1986/88. 1992/94. 1998/00. 2004/06.	1989/91. 1995/97. 2001/03.	nema
Sr	1980/82. 2007/09.	1983/85. 2004/06.	1980/82. 2001/03.	1995/97. 2001/03. 2007/09.	1983/85. 2001/03.	1980/82. 2001/03. 1992- 2004

Posmatranjem trenda promena koncentracija neesencijalnih mikroelemenata i perioda maksimuma koncentracija, za razliku od makro i esencijalnih mikro elemenata, ne možemo uočiti zajedničke maksimume koncentracija koji karakterišu ispitivane

lokacije. Samo na lokaciji Avala kod obe četinarske vrste, i uglavnom kod svih ispitivanih neesencijalnih elemenata, kao zajednički period se uočava period 2007/09.

Srednje vrednosti neesencijalnih mikroelemenata u zemljištu (0-20 cm) gde je vršeno uzorkovanje drveća, pripremanih sekvencionalnom ekstrakcijom po Tessier-u, kao i srednje vrednosti u prstenovima prirasta ariša i duglazije su detaljno prikazane u prilogu A-poglavlje 5.2. Srednje vrednosti koncentracija neesencijalnih mikroelemenata u prstenovima prirasta ariša i duglazije sa lokacija Avala, REIK-Kolubara i Kučevo, zbir srednjih vrednosti koncentracija I, II i III faze (“mobilni sadržaj“) i pseudoukupni sadržaj po svim fazama u površinskom delu zemljišta su prikazane u Tabeli 3.5. Maksimalno dozvoljene koncentracije Cd i Pb koje mogu da oštete ili promene plodnost poljoprivrednog zemljišta u Republici Srbiji su prikazane u Tabeli 1.1. Vrednosti koncentracija Cd i Pb izmerenih u našim uzorcima zemljišta su znatno niže od maksimalno dozvoljenih.

Najveće vrednosti pseudoukupnog sadržaja Al, Cd, Pb i Sr su na lokaciji Kučevo, zatim na lokaciji Avala, a najmanje na lokaciji REIK-Kolubara kod obe ispitivane vrste, kao i “mobilnog sadržaja“ Al, Pb i Sr. Najveće srednje vrednosti “mobilnog sadržaja“ Cd su izmerene na lokaciji Avala za obe četinarske vrste, a na lokacijama REIK-Kolubara i Kučevo su ispod granice kvantifikacije (<0,10 µg/g). Medjutim, razlike u srednjim vrednostima u prstenovima prirasta neesencijalnih mikroelemenata postoje.

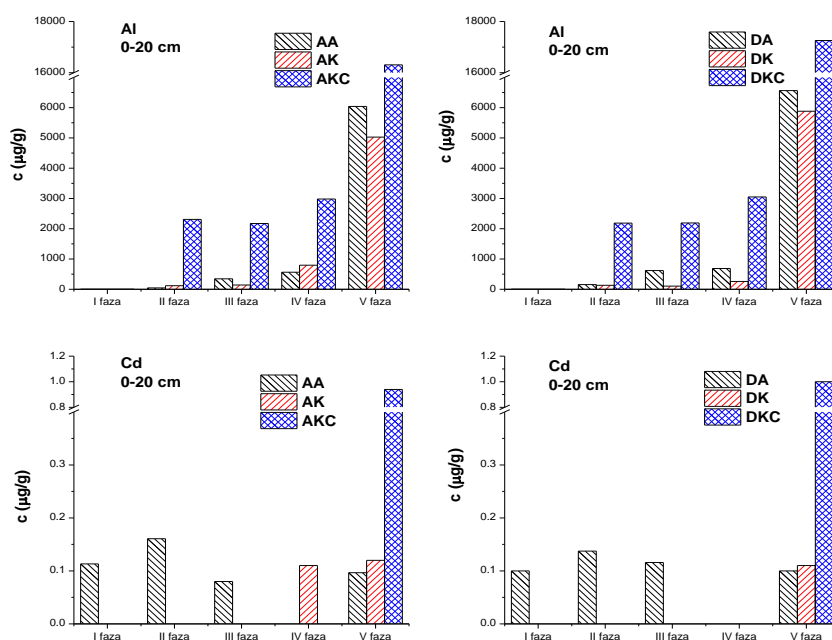
Najveće srednje vrednosti Al u prstenovima prirasta, mobilnog i pseudoukupnog sadržaja kod obe ispitivane četinarske vrste su dobijene na lokaciji Kučevo, a najmanje na lokaciji REIK-Kolubara. Najveće srednje vrednosti Cd u prstenovima prirasta su izmerene na lokaciji Avala gde su izmerene i najveće vrednosti zbira I, II i III faze tj. “mobilnog sadržaja“. U slučaju ariša na lokaciji Kučevo izmerena je velika srednja vrednost koncentracije Cd u prstenovima prirasta, a srednja vrednost “mobilnog sadržaja“ Cd je ispod granice kvantifikacije, što ukazuje na neki dodatni uticaj. Na ovoj lokaciji kod ariša izmerena je i velika srednja vrednost Cd u kori (Poglavlje 3.2.3. Tabela 3.7). Iz ranijih istraživanja Cd, kao i Pb, može ući u ksilem drveta putem kore [76]. Na koncentraciju Cd u prstenovima prirasta je možda uticala i veća potreba za Zn na ovoj lokaciji i dodatnog usvajanja Cd zbog njihove hemijske sličnosti i sličnih mehanizama usvajanja, kao i moguć put ulaska Cd preko kore.

Tabela 3.5. Srednje vrednosti koncentracija Al, Cd, Pb i Sr ($\mu\text{g/g}$) u prstenovima prirasta ariša i duglazije, "mobilni" i pseudokupni sadržaj u površinskom delu zemljišta (0-20 cm), kao i pH vrednost zemljišta na lokacijama Avala, REIK-Kolubara i Kučevo.

Mikroelementi		AA	AK	AKČ	DA	DK	DKČ
Al	prstenovi prirasta	4,07	1,64	4,78	1,64	1,39	2,22
	"mobilni"	397	265	4484	774	239	4382
	pseudokupni	7000	6085	23773	8024	6376	24693
Cd	prstenovi prirasta	0,29	0,10	0,24	0,22	0,12	0,11
	"mobilni"	0,37	<0,10	<0,10	0,36	<0,10	<0,10
	pseudokupni	0,47	0,23	0,94	0,46	0,11	1,00
Pb	prstenovi prirasta	1,57	0,72	<0,50	1,17	0,68	<0,50
	"mobilni"	7,21	5,54	33,80	7,33	4,35	34,10
	pseudokupni	16,50	13,04	51,14	15,05	11,69	55,72
Sr	prstenovi prirasta	2,84	1,74	7,77	3,10	2,39	2,64
	"mobilni"	15,57	7,33	16,42	10,54	7,76	13,54
	pseudokupni	18,90	10,04	52,93	14,62	9,74	51,72
pH		5,8	6,0	4,5	4,0	4,4	5,2

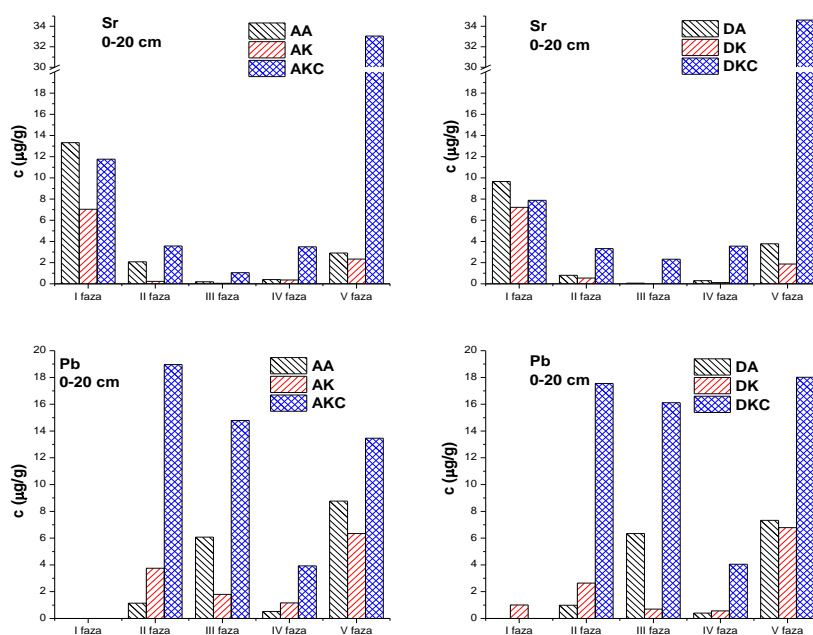
Posmatranjem srednjih vrednosti koncentracija Pb u prstenovima prirasta i kori (Tabele 3.5 i 3.7), najveće vrednosti se dobijaju na lokaciji Avala, a najmanje na lokaciji Kučevo iako su na lokaciji Kučevo izmerene najveće vrednosti Pb u zemljištu. Koncentracije Pb u prstenovima prirasta i kori opadaju sa smanjenjem saobraćajne aktivnosti na ispitivanim lokacijama. Postoje tri načina na koji drvo može usvojiti elemente: preko korena, preko lista i preko kore. Usvajanje elementa korenom i njegova inkorporacija u prsten prirasta se smatra glavnim putem ulaska većine elemenata, međutim diskutabilno je da li je taj put dominantan prilikom usvajanja Pb [24]. Pb i Cd mogu ući u ksilem drveta putem kore [76]. U slučaju Pb usvajanje preko kore može biti jedan od glavnih faktora povećane koncentracije u prstenovima prirasta [55]. Na koncentraciju Pb u prstenovima prirasta i kori utiče saobraćajna aktivnost koja je najveća na lokaciji Avala, a najmanja na lokaciji Kučevo. Ovi rezultati su u saglasnosti sa našim ranijim ispitivanjima [16]. Najveće srednje vrednosti Sr u prstenovima prirasta su izmerene na lokaciji Kučevo, zatim na Avali u slučaju ariša, dok u slučaju duglazije na lokaciji Avala, pa na lokaciji Kučevo.

Na slikama 3.11 i 3.12 grafički su prikazane srednje vrednosti neesencijalnih mikroelemenata po fazama za zemljište na dubini od 0 do 20 cm.



Slika 3.11. Srednje vrednosti Al i Cd u zemljištu gde su uzorkovani koturovi ariša-A i duglazije-D na površini (0-20 cm) pripremanih sekvencionalnom ekstrakcijom po fazama za lokacije Avala-A, REIK-Kolubara-K i Kučevo-KČ (µg/g)

Procenat “mobilnog sadržaja“ aluminijuma tj. procenat zbira prve tri faze u pseudoukupnom sadržaju Al u zemljištu je oko 10%. Najveći je na lokaciji Kučevo, zatim na lokaciji Avala i najmanji na lokaciji REIK-Kolubara. Takav redosled zabeležen je i u prstenovima prirasta ariša i duglazije na ispitivanim lokacijama. Najviše Al ima u rezidualnoj fazi, a posmatranjem samo “mobilnog sadržaja“ uglavnom u Fe/Mn oksidnoj fazi. Očekuje se da se najviše aluminijuma ekstrahuje u rezidualnoj fazi, a treba očekivati i njegovu koprecipitaciju sa oksidima Fe i Mn [97]. Zakišeljavanjem zemljišta (pH od 4,0 do 5,6) može se povećati dostupnost Al koji onda može da zauzima mesta gde bi se vezivao Ca, što kao posledicu ima ispiranje Ca, tj. opadanje dostupnosti neophodnog Ca sa povećanjem Al [121].



Slika 3.12. Srednje vrednosti Pb i Sr u zemljištu gde su uzorkovani koturovi ariša-A i duglazije-D na površini (0-20 cm) pripremanih sekvencionalnom ekstrakcijom po fazama za lokacije Avala-A, REIK-Kolubara-K i Kučevo-KČ (µg/g)

Na lokaciji Avala najviše Cd ima u karbonatnoj fazi kad posmatramo sve faze (Slika 3.11), kao i kada posmatramo samo “mobilni sadržaj“. Na ostalim lokacijama Cd ima najviše u petoj fazi, dok su koncentracije “mobilnog sadržaja“ ispod granice kvantifikacije Cd ($<0,1 \mu\text{g/g}$). Procenat “mobilnog sadržaja“ kadmijuma, tj. procenat zbira prve tri faze u pseudoukupnom sadržaju Cd u zemljištu na lokaciji Avala je preko 70%. U radu Jaradat-a i saradnika procenat Cd u prve tri faze je bio veći od 80% u odnosu na ukupni sadržaj Cd u zemljištu i Cd je od ispitivanih elemenata u radu najdostupniji [100]. Mobilnost Cd dosta zavisi od pH vrednosti zemljišta [61]. Najveće srednje vrednosti Cd u prstenovima prirasta obe vrste su izmerene na lokaciji Avala, dok su vrednosti na ostalim lokacijama niže. Izuzetak je koncentracija Cd u prstenovima prirasta ariša uzorkovana na lokaciji Kučevo (Tabela 3.5). Na ovako visoku koncentraciju Cd u prstenovima prirasta je verovatno uticala i veća potreba za Zn na ovoj lokaciji i dodatno usvajanje Cd zbog njihove hemijske sličnosti i sličnih mehanizama usvajanja, kao i moguć put ulaska Cd preko kore.

Najviše Pb u rezidualnoj fazi ima na lokacijama Avala i REIK-Kolubara i kod ariša i kod duglazije, dok na lokaciji Kučevo u karbonatnoj fazi. Posmatranjem samo “mobilnog sadržaja“ na lokaciji Avala Pb ima u Fe/Mn oksidnoj fazi, a na lokacijama

REIK-Kolubara i Kučevo u karbonatnoj. Procenat “mobilnog sadržaja“ olova u pseudoukupnom sadržaju Pb u zemljištu je oko 50% . Najveći je na lokaciji Kučevo (preko 60%), a najmanji na lokaciji REIK-Kolubare (oko 40%). Posmatranjem srednjih vrednosti koncentracija Pb u prstenovima prirasta i kori (Tabele 3.5 i 3.7), najveće vrednosti se dobijaju na lokaciji Avala, a najmanje na lokaciji Kučevo što može ukazivati na dodatni uticaj atmosferske depozicije i paralelnog usvajanja Pb kroz koru.

U našim uzorcima zemljišta sa lokacije Avala i REIK-Kolubara najviše Sr ima u izmenljivoj fazi, dok kod uzoraka sa lokacije Kučevo najviše ima u rezidualnoj, pa u izmenljivoj. Posmatranjem samo “mobilnog sadržaja“ Sr na svim lokacijama i kod obe vrste najviše ima u izmenljivoj fazi (prvoj fazi). Procenat “mobilnog sadržaja“ stroncijuma u pseudoukupnom sadržaju Sr u zemljištu je preko 70% na lokacijama Avala i REIK-Kolubara, a oko 30% na lokaciji Kučevo. U prstenovima prirasta ariša i duglazije sa lokacije Kučevo izmerene su povišene koncentracije Sr koje mogu ukazivati, kao i kod Cd i Zn, na dodatno usvajanja Sr zbog njegove hemijske sličnosti sa Ca i sličnog mehanizama usvajanja.

Koncentracije Al u prstenovima prirasta imaju trend porasta na sve tri ispitivane lokacije, što je posledica kiselog zemljišta i povećanja dostupnosti Al u zemljištu na kome je raslo uzorkovano drveće. Procenat “mobilnog sadržaja“ kadmijuma na lokaciji Avala je preko 70%, na kojoj su izmerene najveće srednje vrednosti Cd u prstenovima prirasta obe vrste. Izuzetak je koncentracija Cd u prstenovima prirasta ariša uzorkovana na lokaciji Kučevo. Na ovako visoku koncentraciju Cd u prstenovima prirasta je verovatno uticala i veća potreba za Zn, kao i mogući put ulaska Cd preko kore. U slučaju Pb ne može se isključiti put ulaska preko kore. Posmatranjem srednjih vrednosti koncentracija Pb u prstenovima prirasta i kori, najveće vrednosti se dobijaju na lokaciji Avala, a najmanje na lokaciji Kučevo iako su na lokaciji Kučevo izmerene najveće vrednosti “mobilnog sadržaja“ Pb u zemljištu. Koncentracije Pb u prstenovima prirasta i kori opadaju sa smanjenjem saobraćajne aktivnosti na ispitivanim lokacijama. Sličnost u trendovima između Ca, Mg i Sr se može primetiti u našim ispitivanjima kod ariša i duglazije. Koncentracije neesencijalnih mikroelemenata u prstenovima prirasta dosta zavisi od njihove ukupne koncentracije u zemljištu, pH, od faze i koncentracije “mobilnog sadržaja“, kao i od nekih dodatnih faktora kao npr. koncentracija u kori (kod Pb) i hemijske sličnosti sa drugim elementima (kod Cd i Sr).

3.2.3. Srednje vrednosti u kori ariša i duglazije

Uporedo sa određivanjem koncentracija makro (Ca, Mg, K i P) i mikro (Fe, Mn, Cu, Zn, Al, Cd, Pb i Sr) elemenata u prstenovima prirasta i zemljištu, korišćenjem ICP-OES metode, merene su i koncentracije tih elemenata u kori ariša i duglazije na ispitivanim lokacijama.

Makroelementi čine oko 94 %, esencijalni mikroelementi oko 4% dok neesencijalni čine 2% ukupne koncentracije elemenata izmerenih u kori ariša i duglazije na četiri ispitivane lokacije. Glavni element kore je kalcijum i koncentracije su od 5-10 puta veće od koncentracija u ksilemu [83]. Kalcijum je najzastupljeniji metal i kod ispitivanih vrsta četinara, ima ga više od 50 % i koncentracije u kori su od 9-17 puta veće od koncentracije u prstenovima prirasta. Nešto manje ima K, pa Mg i P. Od merenih esencijalnih mikroelemenata u kori najviše ima Mn, a zatim Fe>Zn>Cu. Od merenih neesencijalnih mikroelemenata u prstenovima prirasta najviše ima Al, pa Sr na svim ispitivanim lokacijama. Nakon Al i Sr na lokacijama Avala i REIK-Kolubara ima Pb, pa Cd. Na lokaciji Kučevo imamo obrnutu situaciju pa ima više Cd, dok je Pb ispod granice kvantifikacije.

Srednje vrednosti koncentracija ispitivanih elemenata u prstenovima prirasta i kori ariša i duglazije sa lokacija Avala, REIK-Kolubara i Kučevo, kao i izračunati odnos srednjih koncentracija u kori i prstenovima prirasta, $R_{b/w}$, su prikazane u tabelama 3.6 i 3.7.

Tabela 3.6. Srednje vrednosti koncentracija (\pm SD) makroelemenata (μ g/g) u prstenovima prirasta i kori ariša i duglazije sa ispitivanih lokacija, kao i odnos srednjih koncentracija u kori i prstenovima prirasta, $R_{b/w}$.

Elementi		AA	AK	AKČ	DA	DK	DKČ
Ca	prstenovi	382,0 \pm 114,0	321,0 \pm 164,0	938,0 \pm 29,0	338,0 \pm 88,0	332,0 \pm 62,0	359,0 \pm 9,0
	kora	4083 \pm 1835	2794 \pm 771	9777 \pm 1338	5621 \pm 800	4964 \pm 1467	5636 \pm 331
	$R_{b/w}$	10,7	8,7	10,4	16,6	14,9	15,7
Mg	prstenovi	104,0 \pm 33,0	86,7 \pm 28,6	73,8 \pm 2,8	54,1 \pm 24,4	26,5 \pm 7,3	40,8 \pm 1,4
	kora	314,0 \pm 14,0	289,0 \pm 36,0	461,0 \pm 96,0	239,0 \pm 81,0	381,0 \pm 89,0	249,0 \pm 23,0
	$R_{b/w}$	3,0	3,3	6,2	4,4	14,4	6,1
K	prstenovi	117,0 \pm 44,0	137,0 \pm 51,0	304,0 \pm 10,0	77,6 \pm 18,2	62,5 \pm 12,4	193,0 \pm 12,0
	kora	298,0 \pm 77,0	801,0 \pm 199,0	1694 \pm 530	299,0 \pm 126,0	805,0 \pm 206,0	1296 \pm 80
	$R_{b/w}$	2,5	5,8	5,6	3,9	12,9	6,7
P	prstenovi	57,8 \pm 15,1	62,2 \pm 4,4	56,8 \pm 4,6	37,0 \pm 11,0	31,0 \pm 12,3	53,5 \pm 6,1
	kora	360,0 \pm 26,0	440,0 \pm 75,0	515,0 \pm 114,0	198,0 \pm 31,0	408,0 \pm 133,0	453,0 \pm 9,0
	$R_{b/w}$	6,2	7,1	9,1	5,4	13,2	8,5

Tabela 3.7. Srednje vrednosti koncentracija (\pm SD) mikroelemenata ($\mu\text{g/g}$) u prstenovima prirasta i kori ariša i duglazije sa ispitivanih lokacija, kao i odnos srednjih koncentracija u kori i prstenovima prirasta, $R_{b/w}$.

Elementi		AA	AK	AKČ	DA	DK	DKČ
Fe	prstenovi	16,2 \pm 4,0	6,9 \pm 2,7	3,8 \pm 0,4	7,5 \pm 3,5	3,7 \pm 1,6	2,4 \pm 0,2
	kora	69,5 \pm 17,4	28,6 \pm 6,1	19,2 \pm 5,7	83,9 \pm 36,3	102,6 \pm 46,7	23,0 \pm 16,0
	$R_{b/w}$	4,3	4,1	5,1	11,2	27,7	9,6
Mn	prstenovi	73,6 \pm 19,0	20,6 \pm 5,8	109,8 \pm 3,3	37,5 \pm 9,9	30,0 \pm 3,6	27,5 \pm 0,6
	kora	176,2 \pm 48,6	154,2 \pm 94,8	564,3 \pm 76,5	144,8 \pm 32,6	208,9 \pm 77,0	151,0 \pm 24,0
	$R_{b/w}$	2,4	7,5	5,1	3,9	7,0	5,5
Cu	prstenovi	0,71 \pm 0,11	0,72 \pm 0,19	1,03 \pm 0,52	0,79 \pm 0,07	0,69 \pm 0,08	0,68 \pm 0,01
	kora	2,00 \pm 0,77	2,36 \pm 0,65	2,84 \pm 0,08	4,41 \pm 1,17	3,31 \pm 1,29	3,90 \pm 0,09
	$R_{b/w}$	2,8	3,3	2,8	5,6	4,8	5,7
Zn	prstenovi	2,70 \pm 1,61	2,90 \pm 1,36	3,61 \pm 0,30	1,05 \pm 0,32	2,30 \pm 0,70	1,94 \pm 0,06
	kora	12,28 \pm 4,22	9,59 \pm 1,20	47,26 \pm 0,67	8,73 \pm 2,59	26,87 \pm 7,23	20,60 \pm 2,36
	$R_{b/w}$	4,5	3,3	13,1	8,3	11,7	10,6
Al	prstenovi	4,07 \pm 1,34	1,64 \pm 0,49	4,78 \pm 1,18	1,64 \pm 0,50	1,39 \pm 0,31	2,22 \pm 0,05
	kora	130,90 \pm 50,50	30,70 \pm 15,30	24,20 \pm 10,90	109,80 \pm 48,50	194,90 \pm 51,6	67,20 \pm 17,1
	$R_{b/w}$	32,2	18,7	5,1	67,0	140,2	30,3
Cd	prstenovi	0,29 \pm 0,09	0,10 \pm 0,03	0,24 \pm 0,01	0,22 \pm 0,07	0,12 \pm 0,03	0,11 \pm 0,01
	kora	0,75 \pm 0,31	0,16 \pm 0,05	1,32 \pm 0,10	1,12 \pm 0,20	0,60 \pm 0,21	0,70 \pm 0,06
	$R_{b/w}$	2,6	1,6	5,5	5,1	5,0	6,4
Pb	prstenovi	1,57 \pm 0,52	0,72 \pm 0,19	<0,50	1,17 \pm 0,36	0,68 \pm 0,20	<0,50
	kora	2,46 \pm 0,38	1,80 \pm 0,23	<0,50	1,72 \pm 0,26	0,91 \pm 0,21	<0,50
	$R_{b/w}$	1,6	2,5	/	1,5	1,3	/
Sr	prstenovi	2,84 \pm 1,62	1,74 \pm 0,87	7,77 \pm 0,05	3,10 \pm 1,47	2,39 \pm 0,58	2,64 \pm 0,02
	kora	22,00 \pm 5,00	10,20 \pm 4,20	45,20 \pm 13,50	23,40 \pm 6,80	17,40 \pm 4,20	17,10 \pm 1,20
	$R_{b/w}$	7,7	5,9	5,8	7,5	7,3	6,5

Upoređujući srednje vrednosti ispitivanih elemenata u prstenovima prirasta i kori prikazane u tabeli 3.6 i 3.7 vidimo da kora ima veće koncentracije ispitivanih elemenata od 3 do 17 puta za makroelemente i od 2 do 140 puta za mikroelemente u zavisnosti od elementa, vrste drveta i lokacije.

Ariš u prstenovima prirasta ima uglavnom veće vrednosti koncentracija ispitivanih makro i mikro elemenata od duglazije. Koncentracije makroelemenata u kori ariša i duglazije imaju približno iste vrednosti na svim lokacijama, dok su koncentracije mikroelemenata uglavnom neznatno veće u duglaziji. Poređenjem dobijenih srednjih vrednosti makro i mikro elemenata u prstenovima prirasta ariša i duglazije sa literaturnim podacima koncentracija tih elemenata u prstenovima prirasta četinara sa slabo zagadjenih sredina [28, 38, 44, 46], dobijamo da su vrednosti manje ili u okvirima tih koncentracija. Vrednosti manje ili uporedive sa vrednostima u kori bora sa slabije zagadjenih sredina [46, 82] se dobijaju i za koru kod ariša i duglazije.

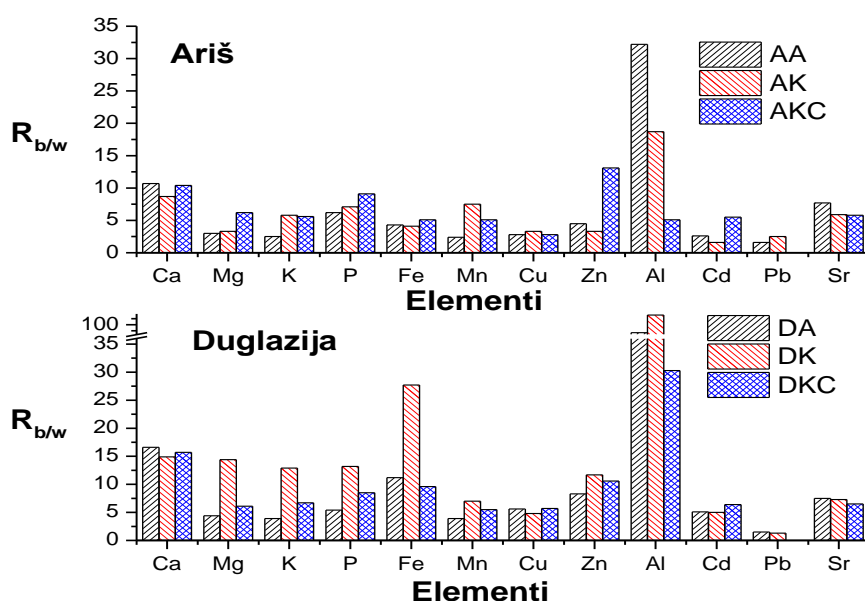
Različiti delovi biljke imaju veoma različite koncentracije elemenata, tako prstenovi prirasta obično imaju niže koncentracije u odnosu na ostale delove drveta [85,

109]. Kora akumulira polutante uglavnom iz atmosfere i oni se deponuju na površini. Koncentracija elemenata u kori reflektuje koncentraciju i iz floema i onu adsorbovanu na kori mokrom i suvom depozicijom [86, 87]. Kora sadrži od 2 do 15 puta veće koncentracije elemenata od prstenova prirasta kod smreke [46]. Kora je imala veće vrednosti Mn i Pb [16], As i Fe [26] od prstena prirasta u našim ranijim ispitivanjima lipe. Prstenovi prirasta sa druge strane uglavnom reflektuju koncentraciju metalnih jona iz zemljišta i zemljišnog rastvora koje uzimaju korenovim sistemom [96]. Koncentracije elemenata u kori naglo opadaju sa povećanjem rastojanja od izvora zagadjenja [19, 88] i kora može ukazivati na opterećenost date lokacije u momentu uzorkovanja.

O srednjim vrednostima koncentracija ispitivanih elemenata u prstenovima prirasta diskutovali smo dosta u prethodnim poglavljima, pa ćemo u ovom poglavlju više obratiti pažnju na koru i njihov odnos. Posmatranjem dobijenih rezultata srednjih vrednosti ispitivanih elemenata u kori uočavaju se znatne razlike u srednjim vrednostima ispitivanih elemenata u kori kod ariša i kod duglazije za ispitivane lokacije. Slaganje između ariša i duglazije se uočava samo u slučaju Pb. Najveće srednje vrednosti koncentracije Pb u prstenovima prirasta i kori se mogu uočiti na lokaciji Avala, zatim na lokaciji REIK-Kolubara, pa Kučevo. Koncentracije Pb se smanjuju sa smanjenjem saobraćajne aktivnosti i kod prstenova prirasta i kod kore.

Na lokacijama Avala i Kučevo ariš i duglazija su rasle u zajednici sa listopadnim drvećem, dok na lokaciji REIK-Kolubara imamo samo veštačke sastojine četinara. Razlike u srednjim koncentracijama elemenata ariša i duglazije u kori na ispitivanim lokacijama su najverovatnije posledica različitih rastojanja između drveća, različitog rastojanja od izvora zagadjenja, varijacija u kontaminaciji oko (i duž) stabla drveta i od samog staništa tj. okruženosti ostalim drvećem.

Izračunati odnosi srednjih vrednosti koncentracija u kori i prstenovima prirasta, $R_{b/w}$, za sve ispitivane elemente su prikazani u tabeli 3.7 i na osnovu tih rezultata konstruisani su grafici prikazani na slici 3.13. Odnos $R_{b/w}$ bi poslužio kao prikaz zagadjenja metalima iz vazduha tj. poredjenje koncentracije u kori i u drvetu istog drveta može biti od pomoći za indentifikaciju neorganskog atmosferskog zagadjivača.



Slika 3.13. Izračunati odnosi srednjih vrednosti koncentracija u kori i prstenovima prirasta, $R_{b/w}$, ariša i duglazije za ispitivane mikro i makro elemente na tri lokacije (Avala-A, REIK-Kolubara-K i Kučevo-KČ)

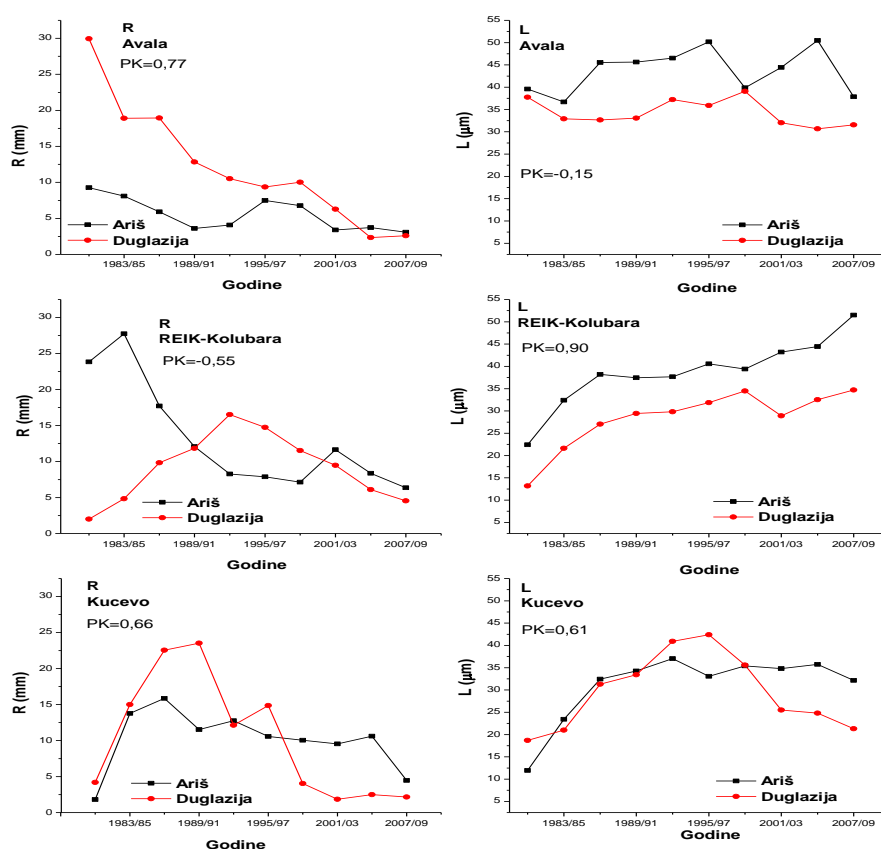
Vrednosti $R_{b/w}$ za sve ispitivane elemente su iznad 1. Rezultati su u saglasnosti sa rezultatima dobijenim kod drugih autora [76, 83, 96], kao i sa našim ranijim ispitivanjima [26]. Međutim velike razlike u odnosu srednjih vrednosti koncentracija u kori i prstenovima prirasta između ariša i duglazije postoje na ispitivanim lokacijama, što može biti posledica samog staništa. Takođe stanište tj. odsustvo listopadnog drveća može objasniti dobijene velike vrednosti odnosa $R_{b/w}$ na lokaciji REIK-Kolubara. Veće vrednosti odnosa $R_{b/w}$ se dobijaju kod duglazije, a posmatranjem po elementima, najveće vrednosti odnosa za sve ispitivane lokacije se dobijaju za Al.

Kora kao i odnos $R_{b/w}$, u slučaju ispitivanih uzoraka, ne daje jasnu sliku stepena zagađenja, najverovatnije zbog toga što su uzorci zaklonjeni ostalim drvećem, pogotovo na lokacijama Avala i Kučevo, pa depozicija neće biti ista kao u slučaju da su uzorci ne zaklonjeni ili manje zaklonjeni. Jasnija slika zavisnosti uticaja zagađenja u šumskim ekosistemima dobija se iz prstenova prirasta.

3.3. Uticaj anatomije drveta

3.3.1. Uticaj širine prstena prirasta i lumena traheida

Uporedo sa analizom koncentracija elemenata u prstenovima prirasta četinara, merene su i širine prstena prirasta (R) i lumena traheida (L). Izmerene vrednosti R i L su prikazane u prilogu A, tabela 5.13. Širine su merene mikroskopom po postupku opisanom u poglavlju 2.1.3. Na slici 3.14 prikazane su izmerene srednje vrednosti širine prstena prirasta i lumena traheida, kao i vrednosti Pearson-ovog korelacionog koeficijenta, PK, (izmedju ariša i duglazije) na ispitivanim lokacijama.



Slika 3.14. Srednje vrednosti širine prstena prirasta, R (mm), i širine lumena traheida, L (μm), kao i vrednosti Pearson-ovog korelacionog koeficijenta, PK, na lokacijama: a) Avala; b) REIK-Kolubara i c) Kučevo u periodu od 1980. do 2009. godine

Jedan od ciljeva doktorske teze je bio posmatranje uticaja anatomije drveta, tj. širine prstena prirasta i lumena traheida, na sadržaj makro i mikro elemenata u prstenovima prirasta ariša i duglazije. Veće širine prstena prirasta i lumena traheida omogućavaju brži transport vode, mineralnih materija i teških metala [17]. Ispitivane

četinarske vrste (ariš i duglazija) imaju jasno definisanu ranu i poznu zonu za svaki prsten prirasta drveta (Slike 1.4 i 2.4). Merenja širine lumena traheida su posebno radjena za ranu i poznu zonu (poglavlje 2.1.3). Upoređivanjem širina za ranu zonu i širina koje se dobijaju kao srednja vrednost rane i pozne zone dobija se sličan trend ponašanja sa godinama (Pearson-ovi korelacioni koeficijenti su za AA-0,76; DA-0,79; AK-0,99; DK-0,99; AKČ-0,99; DKČ-1,00, $p < 0,01$), pa ćemo u daljem tekstu posmatrati samo srednje vrednosti širina lumena traheida.

Na sve tri ispitivane lokacije sa slike 3.14 se može uočiti trend opadanja širine prstena prirasta ariša i duglazije sa starenjem, osim kod duglazije sa lokacije REIK-Kolubara gde se može uočiti trend porasta do 1992/94. a zatim trend opadanja do 2009. godine i izraziti maksimum u periodu 1992/94. Za razliku od širine prstena prirasta gde se može videti trend smanjenja širina prstena prirasta, kod širine lumena traheida se uočava blagi trend porasta. Kod duglazije na lokaciji Kučevo određeni pik širine prstena prirasta i lumena traheida u periodu od 1992. do 2003. se može uočiti, sa maksimumom u periodu 1995/97. Jake pozitivne korelacije ($PK \geq 0,7$, $p < 0,05$) između trendova širina prstena prirasta ariša i duglazije su dobijene na lokaciji Avala, dok se između širina lumena traheida dobijaju na lokaciji REIK-Kolubare.

Koncentracija Zn u *Juniperus* sp. drveću se znatno poklapa sa širinom prstena prirasta [77], što kod ispitivanih četinarskih vrsta nije slučaj. Slabe zavisnosti Pb i Mn sa širinama prstena prirasta i lumena traheja lipe primećene su u radu [16]. Značajnije korelacije između ispitivanih makro i mikro elemenata u prstenovima prirasta ariša i duglazije i širina prstena prirasta i lumena traheida se ne mogu uočiti.

Srednje vrednosti širine prstena prirasta i lumena traheida ariša i duglazije na ispitivanim lokacijama su prikazane u tabeli 3.8.

Tabela 3.8. Srednje vrednosti širine prstena prirasta, R, (mm) i lumena traheida, L, (μm) ariša i duglazije na lokacijama Avala, REIK-Kolubara i Kučevo.

širine	AA	AK	AKČ	DA	DK	DKČ
R	5,5	13,1	10,1	12,2	9,1	10,3
L	43,7	38,7	31,0	34,3	28,4	29,5

Najveće vrednosti širine prstena prirasta se kod ariša dobijaju na lokaciji REIK-Kolubara, a kod duglazije na lokaciji Avala. Najveće vrednosti širine lumena traheida su kod obe ispitivane vrste izmerene na lokaciji Avala.

Posmatranjem trendova promena širina R i L sa godinama (Slika 3.14) mogu se uočiti određeni maksimumi za ispitivane lokacije. Određeni maksimumi su zajednički za R i L i karakteristika su ispitivane lokacije. Tako kod ariša na lokaciji Avala imamo zajednički maksimum u periodu 1995/97., a kod duglazije 1998/00. Na lokaciji REIK-Kolubara nemamo zajedničkih maksimuma. Kod duglazije sa ove lokacije zapaža se izraženi maksimum širine prstena prirasta u periodu 1992/94. Kod ariša sa lokacije Kučevo zajednički maksimumi se mogu uočiti za period 1992/94. i 2004/06., a kod duglazije u periodu 1995/97.

Jasna veza i medjusobna zavisnost izmedju širina prstena prirasta, lumena traheida i koncentracija ispitivanih elemenata u prstenovima prirasta ariša i duglazije nije uočena. Stoga, uticaj anatomije drveta na usvajanje elemenata kod ispitivanih vrsta na ispitivanim lokacijama je slab. Primetan uticaj uočen je samo kod ariša uzorkovanog na lokaciji Avala i kod duglazije sa lokacije Kučevo. Kod koncentracija makroelemenata, esencijalnih mikroelemenata i Cd u prstenovima prirasta na lokaciji Avala se može uočiti maksimum u periodu 1995/97. u kom širina prstena prirasta i lumena traheida takodje imaju izražen maksimum. Kod duglazije sa lokacije Kučevo se kod svih ispitivanih makro i mikro elemenata može uočiti izraženi pik u periodu od 1992. do 2003., kao i kod širine prstena prirasta i lumena traheida.

4. Zaključak

U okviru ove doktorske disertacije ispitivani su trendovi akumulacija elemenata (Ca, Mg, K, P, Fe, Mn, Cu, Zn, Al, Cd, Pb i Sr) u prstenovima prirasta i kori ariša i duglazije u šumskim ekosistemima Avale, REIK-Kolubare i Kučeva. Takođe, ispitivan je njihov potencijal korišćenja kao bioindikatora zagađenosti životne sredine i vršeno je poredjenje dobijenih vrednosti pri usvajanju elemenata u različitim vrstama. Uporedo sa određivanjem koncentracija elemenata u prstenovima prirasta i kori određivane su i koncentracije elemenata u zemljištu korišćenjem sekvencijalne ekstrakcije, kao i merenja širina prstena prirasta i lumena traheida ariša i duglazije. Na osnovu dobijenih rezultata mogu se izvući sledeći zaključci.

✓ Makroelementi (Ca, Mg, K i P) čine oko 91% u prstenovima prirasta, a 94% u kori od ukupne koncentracije elemenata izmerenih u prstenovima prirasta i kori ariša i duglazije na tri ispitivane lokacije. Esencijalni mikroelementi (Fe, Mn, Zn i Cu) u prstenovima prirasta čine oko 8%, a neesencijalni 1% ukupne koncentracije elemenata, dok u kori esencijalni čine 4%, a neesencijalni 2%. Od merenih makroelemenata u prstenovima prirasta i kori najviše ima Ca a od esencijalnih Mn. Od neesencijalnih mikroelemenata u prstenovima prirasta ariša i duglazije najviše ima Sr, zatim Al, dok u kori Al, pa Sr. Redosled koncentracija elemenata u prstenovima prirasta odgovara njihovoj biodostupnosti u zemljištu. Ariš uglavnom ima veće vrednosti koncentracija makro i mikro elemenata u prstenovima prirasta od duglazije. Koncentracije makroelemenata u kori ariša i duglazije imaju približno iste vrednosti na svim lokacijama, dok su koncentracije mikroelemenata uglavnom veće u duglaziji. Poredjenjem dobijenih srednjih vrednosti makro i mikro elemenata u prstenovima prirasta ariša i duglazije sa literarnim podacima koncentracija elemenata u četinarima sa nezagađenih sredina, dobijamo da su dobijene vrednosti manje ili u okvirima tih koncentracija.

✓ Najveće koncentracije pseudoukupnog sadržaja kao i “mobilnog sadržaja“ u zemljištu uglavnom za sve elemente su izmerene na lokaciji Kučevo a najmanje na lokaciji REIK-Kolubara kod obe ispitivane vrste. Vrednosti pseudoukupnog sadržaja i “mobilnog sadržaja“ na lokaciji Kučevo su oko 5 i 4 puta veće u odnosu na njihove koncentracije u zemljištu na lokaciji Avala, a oko 8 i 7 puta veće u odnosu na njihove

koncentracije u zemljištu na lokaciji REIK-Kolubara. Vrednosti pseudoukupnog sadržaja Cu, Zn, Cd i Pb izmerenih u zemljištu na ispitivanim lokacijama su znatno manje od maksimalno dozvoljenih koncentracija koje mogu da oštete ili promene plodnost poljoprivrednog zemljišta u Republici Srbiji. Ariš i duglazija su rasli na kiselim zemljištima ($\text{pH} < 6$).

✓ Fe u prstenovima prirasta, po mobilnosti u ksilemu, spada u grupu slabo mobilnih elemenata i njegov porast koji se beleži na lokacijama Avala i REIK-Kolubara govori o odredjenom antropogenom uticaju na hemijski sadržaj Fe u prstenovima prirasta. Koncentracije Mn u prstenovima prirasta ariša i duglazije zavise od pH vrednosti zemljišta i od količine prisutnog lišća. Tako se koncentracija Mn u prstenovima prirasta smanjuje sa povećanjem vrednosti pH zemljišta. Najveći trend porasta Mn i Zn na lokaciji Avala, kao i jake korelacije Mn i Zn kako između vrsta tako i međusobno ukazuju na uticaj povećane saobraćajne aktivnosti na ovoj lokaciji. Dendrohemijska ispitivanja Cu korišćenjem ariša i duglazije su ograničena.

✓ Koncentracije Al u prstenovima prirasta imaju trend porasta na sve tri ispitivane lokacije, što ukazuje na uticaj kiselosti zemljišta i povećanja dostupnosti Al u zemljištu na kome je raslo uzorkovano drveće. Procenat "mobilnog sadržaja" kadmijuma na lokaciji Avala je preko 70%. Najveće srednje vrednosti Cd u prstenovima prirasta obe vrste su izmerene na toj lokaciji. Vrednosti "mobilnog sadržaja" Cd na ostalim lokacijama su niže od granice kvantifikacije, kao i koncentracije u prstenovima prirasta. Izuzetak je koncentracija Cd u prstenovima prirasta ariša uzorkovana na lokaciji Kučevo. Na ovako visoku koncentraciju Cd u prstenovima prirasta je verovatno uticala i veća potreba za Zn na ovoj lokaciji i dodatnog usvajanja Cd, kao i moguće paralelno usvajanje Cd kroz koru. U slučaju Pb ulazak preko kore i inkorporacija u prsten prirasta je značajna. Posmatranjem srednjih vrednosti koncentracija Pb u prstenovima prirasta i kori, najveće vrednosti se dobijaju na lokaciji Avala, a najmanje na lokaciji Kučevo iako su na lokaciji Kučevo izmerene najveće vrednosti Pb u zemljištu. Koncentracije Pb u prstenovima prirasta i kori opadaju sa smanjenjem saobraćajne aktivnosti na ispitivanim lokacijama. Koncentracije neesencijalnih mikroelemenata u prstenovima prirasta dosta zavisi od pH, od faze i koncentracije "mobilnog sadržaja" u zemljištu, kao i od nekih dodatnih faktora kao npr. koncentracija u kori (kod Pb i Cd) i hemijske sličnosti sa drugim elementima (kod Cd i Sr).

✓ Na lokaciji Avala raste trend Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Al, Cd i Sr, dok je na ostalim lokacijama taj trend uglavnom slabiji ili dolazi do pada koncentracija u zavisnosti od ispitivanog elementa. Porast koncentracija Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Al, Cd i Sr u zadnjih 12 godina (od 1998-2009) života ispitivanih četinara, u odnosu na ceo period ispitivanja, izražen u procentima kod ariša iznosi 24%, 8%, 5%, 36%, 34%, 31%, 21% i 24%; dok kod duglazije iznosi 59%, 80%, 21%, 50%, 70%, 26%, 68% i 26%, redom. Na lokaciji Avala se uočavaju najveće fluktuacije koncentracija Pb, najveće srednje vrednosti Pb u prstenovima prirasta i kori, kao i smanjenje koncentracija Pb kod ariša za 16%, a kod duglazije porast od 16% u zadnjih 12 godina.

✓ Sa obzirom na neophodnost Ca, Mg, K i P za rast i razvoj drveta, oni sa ekološkog stanovišta nemaju veliki značaj. Međutim usled antropogenog zagađivanja i acidifikacije zemljišta može doći do narušavanja njihovih očekivanih trendova (posebno Ca i Mg). Jake medjusobne korelacije se dobijaju kako između trendova koncentracija u arišu i u duglaziji, tako i između makroelemenata za obe ispitivane vrste.

✓ Kora ima veće koncentracije ispitivanih elemenata od 3 do 17 puta za makroelemente i od 2 do 140 puta za mikroelemente u zavisnosti od elementa, vrste drveta i lokacije. Kora kao i odnos $R_{b/w}$, u slučaju ispitivanih uzoraka četinara, ne daje jasnu sliku uticaja zagađjenja. Mogući razlog je zaklonjenost ispitivanih uzoraka ostalim drvećem, pogotovo na lokacijama Avala i Kučevo gde su naši uzorci rasli uz listopadno drveće. Depozicija neće biti ista kao u slučaju da su uzorci slabije zaklonjeni, kao što je na REIK-Kolubari gde imamo veštačke sastojine četinara. Jasnija slika zavisnosti uticaja zagađjenja u šumskim ekosistemima dobija se iz prstenova prirasta.

✓ Jasna veza i medjusobna zavisnost između širina prstena prirasta, lumena traheida i koncentracija ispitivanih elemenata u prstenovima prirasta ariša i duglazije nije uočena. Stoga, uticaj anatomije drveta na usvajanje elemenata kod ispitivanih vrsta na ispitivanim lokacijama je slab. Primetan uticaj je uočen samo kod ariša uzorkovanog na lokaciji Avala i duglazije na lokaciji Kučevo, gde se maksimumi širina R i L poklapaju.

Svakoju budućoj dendrohemijskoj studiji treba pristupiti oprezno, uzimajući u obzir sve moguće komplikacije. Poseban problem je dobijanje kontrolne lokacije.

Podaci izloženi u ovoj studiji navode na zaključak da je sadržaj elemenata u drvetu jedna složena slika i kompleksan odgovor drveta na okruženje tokom vremena, ali da i pored mnogo uticaja analizom sadržaja prstenova prirasta možemo steći uvid o stepenu zagađenosti određene sredine. Dobijeni rezultati ispitivanih elemenata ariša i duglazije mogu poslužiti kao osnova za buduća ispitivanja hemijskog sadržaja elemenata u drveću. Budućnost dendrohemije je u pokušaju da se rasvetle putevi ulaska određenih elemenata u prsten prirasta.

5. Prilog A

5.1. Priprema uzorka

Priprema uzorka je poseban korak u svakom analitičkom postupku koji je od izuzetne važnosti. Idealno bi bilo kada ne bi bilo nikakve pripreme, međutim za veliku većini uzoraka priprema je neminovna. Za čvrste uzorke praksa je da se matriks uzorka razori i tako oslobode prisutni metali. Razaranje podrazumeva dekompoziciju i rastvaranje uzoraka u zatvorenim ili otvorenim sistemima korišćenjem reagensa (uglavnom kiseline) i/ili primenom termalne energije. Za pripremu čvrstih uzoraka koriste se dve tehnike: suvo spaljivanje i mokra digestija.

Suvo spaljivanje uzoraka je jedna od najjednostavnijih tehnika razaranja i podrazumeva spaljivanje uzoraka na temperaturama od 400-800°C u posudama od silicijuma ili platine u peći u prisustvu vazduha [122]. Posle razaranja ostatak se rastvara kiselinom i prenosi u normalni sud radi dalje analize. Koristi se za uzorke (najčešće su to uzorci hrane, biljni i biološki materijali) koji sadrže veliku količinu organske materije i za analizu neisparljivih komponenti kod njih [103].

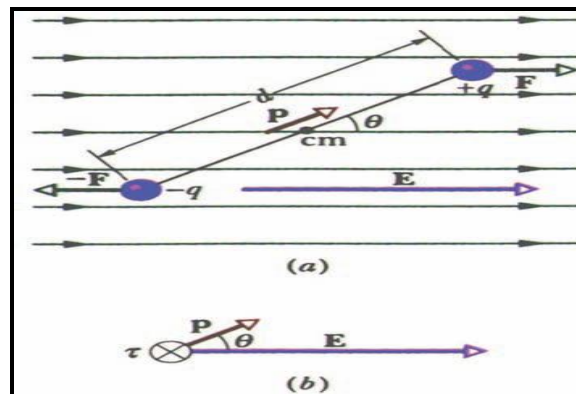
Mokra digestija uzoraka podrazumeva korišćenje oksidacionih (HNO_3 ; vruća koncentrovana HClO_4 ; vruća koncentrovana H_2SO_4 ; H_2O_2) i neoksidacionih kiselina (HCl ; HF ; H_3PO_4 ; razblažena HClO_4 ; razblažena H_2SO_4) i spoljašnjeg izvora toplote. Izbor kiselina ili kombinacije kiselina zavisi od same prirode matriksa koji se razara [122]. Mokra digestija je zamenila suhu jer je efikasnija i za neorganske i za organske uzorke. Često dolazi do potpunog razaranja matriksa uzorka što pomaže u redukovanju ili eliminisanju nekih vrsta interferenci [103]. Kad se odabere kiselina uzorak se stavlja u odgovarajući sud da bi se razgradio. Najčešće se mokra digestija izvodi u otvorenim sudovima konvencionalnog zagrevanja (korišćenjem rešoa ili digestora). Sve češće se umesto konvencionalnog zagrevanja koristi zagrevanje mikrotalasima [108] pa se takva digestija zove mikrotalasna digestija.

5.1.1. Mikrotalasna digestija

Iako je zračenje koje se koristi u mikrotasnim reaktorima i pećnicama opšte poznato pod nazivom mikrotalasno zračenje, samo ime „mikrotalasi“ može da dovede do nejasnoća jer je oblast talasnih dužina mikrotalasa od 1 mm do 1m. Mikrotalasi se u

elektromagnetnom spektru nalaze između infracrvenog i radiotalasnog zračenja. Prvo korišćenje mikrotalasne peći za digestiju uzorka zabeleženo je 1975. godine [122].

Za radarsku emisiju koristi se oblast talasnih dužina od 1 cm do 25 cm, dok se oblast od 25 cm do 1 m koristi u telekomunikacijama. Mikrotalasni sistemi rade sa posebno izabranom frekvencijom od $\nu = 2,45$ GHz odnosno talasnom dužinom $\lambda = 12,2$ cm, da bi se izbegla interferencija sa telekomunikacionim uređajima. Ono što je u početku bilo iznenadjujuće je to da zračenje ovako velikih talasnih dužina odnosno male energije ($h\nu = 0,000016$ eV) može da dovede do efikasnog kidanja i preraspodele hemijskih veza u molekulima jer energije kvanta mikrotalasnog zračenja nisu dovoljne ni za kidanje slabih vodoničnih veza (0.04-0.44 eV). Mikrotalasi imaju dve komponente (električnu i magnetnu) koje su međusobno normalne i pravac prostiranja im je sinusoidni. Zagrevanje tečnih i čvrstih uzoraka mikrotalasima moguće je, uglavnom, opisati efektima dipolarne polarizacije i kondukcije. U nekim slučajevima, zagrevanje čvrstih smeša komponenti koje nisu jaki apsorberi mikrotalasa mogu se objasniti i efektom međufazne polarizacije.

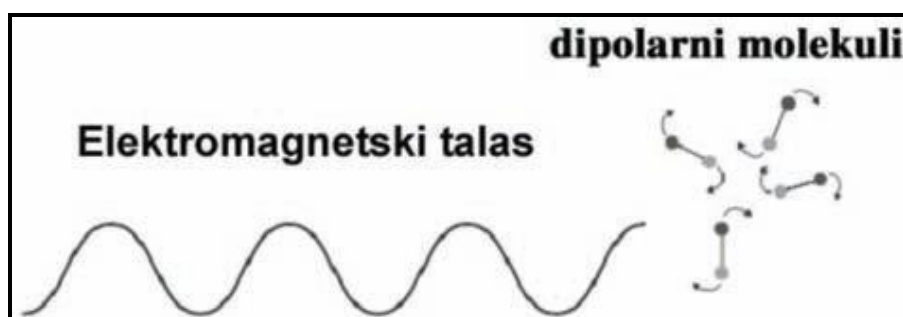


Slika 5.1. a) Dipol p u električnom polju E, b) ugaoni moment τ (normalan na ravan papira) koji dipol p dobija u polju jačine E [103]

Dipolarna polarizacija je povezana sa kretanjem dipola u električnom polju (Slika 5.1). Od suštinskog značaja za mikrotalasno zagrevanje dipolarnim efektom je postojanje međumolekulskih veza. Usled dejstva električnog polja na naelektrisanja dipola nastaje Kulonova sila koja dovodi do rotacije dipola, odnosno do stvaranja ugaonog momenta. Dipol u jakom električnom polju može da ima veliku energiju i ukoliko među polarnim molekulima postoje međumolekulske sile, energija dipola usled rotacije može biti dovoljna za kidanje ovih veza. Uzimajući u obzir da dipol nastoji da prati spoljašnje polje koje osciluje sa frekvencijom od 2,45 GHz, dipol će pri

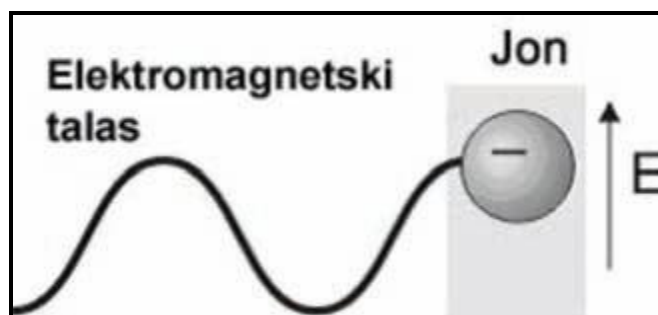
ovim naizmeničnim rotacijama sigurno doći u blizinu drugog molekula. U tom trenutku formiraće se nova veza uz oslobađanje „energije formiranja veze“. Na taj način se energija mikrotalasa konstantno, na molekulskom nivou, prevodi u masu tečnosti što dovodi do njenog efikasnog zagrevanja.

Proces dipolarnog zagrevanja predstavljen je na slici 5.2. Makroskopski gledano, može se reći da mikrotalasno zagrevanje dipolarnim efektom potiče od molekularnog trenja izazvanog medjumolekulskim silama. Energija koja se dobije trenjem molekula ireverzibilno se disipira u masu uzorka. Zagrevanje će biti malo ako su molekuli na velikim rastojanjima ili ako su medjumolekulske veze suviše jake, pa ne dozvoljavaju rotacije molekula.



Slika 5.2. Zagrevanje efektom dipolarne polarizacije [103]

Kondukcioni efekat se javlja ukoliko supstanca sadrži pokretne jone. U mikrotalasnom polju će doći do zagrevanja i prilikom translatorsnog kretanja jona. Solvatisani joni koji prate oscilacije polja (2,45 GHz) na svom putu će takodje uzrokovati kidanje i ponovno formiranje medjumolekulskih veza u okolnom rastvaraču i na sličan način kao kod dipolarne polarizacije dovesti do neprestanog prevodjenja mikrotalasne energije u toplotu (Slika 5.3).



Slika 5.3. Zagrevanje kondukcionim efektom [103]

Dipoli i joni zbog postojanja medjumolekulskih sila ne mogu savršeno pratiti promene spoljašnjeg polja i ova razlika u fazi je odgovorna za disipaciju energije i

njihovo efikasno zagrevanje.

Efekat medjufazne polarizacije je neočekivan, jer se javlja kod smeša supstancija koje uopšte ne apsorbuju mikrotalase, kao što je slučaj smeše gvozdениh opiljaka i sumpora u prahu. Kao što je ranije rečeno kod dipola i jona postoji razlika u fazi koja je odgovorna za disipaciju energije. Kod metala ove fazne razlike nema jer kod njih imamo elektrone- izuzetno pokretna naelektrisanja.

Kod velikih komada metala jako je mali otpor za kretanje elektrona. Elektroni prate promene električnog polja mikrotalasa bez kašnjenja u fazi. Stoga oni emituju elektromagnetne talase tj. efikasno reflektuju mikrotalasno zračenje. Polarizacija velikih komada metala dešava se samo u veoma tankom površinskom sloju tj. prodiranje mikrotalasa u metale je izuzetno malo.

Kod jako tankih i sitnih metalnih komada (npr. opiljci gvoždja), gde je odnos površine i zapremine znatan, imamo veliki električni otpor. Zbog neprestanog kretanja elektrona pod uticajem spoljašnjeg polja, doći će do velikog zagrevanja, topljenja i isparavanja metala. Iz ovih para može nastati i plazma tj. pojaviće se varnica. Gvoždje kao metal reflektuje mikrotalase, a sumpor ih potpuno propušta. Medjutim, ova smeša se izuzetno efikasno greje mikrotalasima. Kod opiljaka gvoždja dolazi do znatne površinske polarizacije, sumpor sa druge strane na dodiru faza usporava promenu polarizacije u odnosu na spoljašnje polje. To je dovoljan uslov da dodje do efikasne disipacije energije mikrotalasa u obliku toplote.

Mikrotalasno zagrevanje dovodi u velikom broju slučajeva do enormnog ubrzavanja hemijskih procesa. Objašnjenje ovakvih efekata nije lako naći zbog posebnog načina predavanja toplote reakcionom sistemu. Primenom mikrotalasa poboljšana je efikasnost i brzina digestije za uzorke koji se teško solubilizuju [103]. Primenjuje se za digestiju uzoraka kao što su: geološki, biološki, klinički, botanički, uzorci hrane, uzorci životne sredine, mulj, ugalj i pepeo, metalni i sintetički materijali. Može doći do gubitaka žive i organometalnih jedinjenja (koja sadrže arsen, antimon) [123].

5.2. Tabelarni prikaz rezultata merenja

Tabela 5.1. Srednje vrednosti koncentracija Ca, K, Mg i P ($\mu\text{g/g} \pm \text{SD}$) u prstenovima prirasta ariša-A za lokacije Avala-A, REIK-Kolubara-K i Kučevo-KČ

Godine	Ca			K			Mg			P		
	AA	AK	AKČ	AA	AK	AKČ	AA	AK	AKČ	AA	AK	AKČ
1980/82	255,6±62,2	258,1±121,7	1324±123	61,5±14,4	92,9±33,1	250,3±3,0	75,1±33,4	72,8±31,2	101,6±6,5	9,5±3,3	1,2±0,6	9,6±3,4
1983/85	347,4±79,0	247,4±69,9	1111±39	70,3±13,4	65,4±39,5	246,6±20,2	107,9±40,4	61,5±29,8	94,0±2,6	10,5±3,4	2,4±0,7	6,4±0,7
1986/88	326,7±76,2	241,0±66,8	939,3±65,3	72,1±13,3	56,8±34,4	270,5±57,9	98,6±37,1	60,1±31,8	73,2±3,5	6,2±0,3	2,4±0,9	12,8±3,0
1989/91	314,2±97,8	244,5±101,1	950,0±4,4	81,4±35,4	54,2±35,0	334,5±11,6	86,6±30,6	64,8±40,0	78,2±1,3	5,4±1,5	2,7±0,7	20,4±3,2
1992/94	310,1±102,9	273,0±137,1	883,0±77,5	98,5±40,2	50,1±32,7	271,1±60,9	90,7±31,5	79,4±56,4	71,2±3,8	7,5±3,3	13,9±6,0	20,9±6,4
1995/97	367,0±105,3	305,9±169,9	817,1±75,4	133,6±55,8	55,7±38,8	262,9±27,9	130,4±45,9	83,5±60,4	65,1±3,9	58,1±19,6	20,4±9,2	45,6±1,7
1998/00	330,6±100,3	354,1±155,5	858,0±70,3	116,6±38,1	73,0±39,1	235,0±48,8	91,8±13,8	80,2±49,4	56,5±6,0	49,8±17,6	35,5±10,3	64,8±7,0
2001/03	347,6±94,7	428,8±140,3	917,8±96,6	131,1±37,7	131,8±42,4	288,6±28,7	90,6±12,9	107,5±42,3	67,7±15,6	95,0±17,1	86,8±38,0	110,5±5,9
2004/06	413,2±140,8	480,1±58,1	763,8±17,3	172,0±50,5	295,2±22,4	313,9±69	110,4±9,6	128,8±34,7	54,8±0,3	138,7±21,4	196,1±99,5	113,9±19,6
2007/09	812,6±363,9	373,0±53,3	820,5±86,8	228,9±74,5	492,2±42,4	571,0±24,4	158,2±21,0	128,4±25,9	75,9±5,3	197,9±21,1	261,1±101,7	162,9±25,3
Kora	4083±1835	2794±771	9777±1338	298±77	801±199	1694±530	314±14	289±36	461±96	360±26	440±75	515±114
Srednje vrednosti	382±114	321±164	938±29	117±44	137±51	304±10	104±33	86,7±28,6	73,8±2,8	57,8±15,1	62,2±4,4	56,8±4,6

Tabela 5.2. Srednje vrednosti koncentracija Ca, K, Mg i P ($\mu\text{g/g} \pm \text{SD}$) u prstenovima prirasta duglazije-D za lokacije Avala-A, REIK-Kolubara-K i Kučevo-KČ ($\mu\text{g/g}$)

Godine	Ca			K			Mg			P		
	DA	DK	DKČ	DA	DK	DKČ	DA	DK	DKČ	DA	DK	DKČ
1980/82	172,9±61,6	205,3±60,3	348,4±39,7	33,2±9,1	6,0±1,8	9,7±0,3	11,1±4,4	4,1±1,2	30,1±3,5	5,9±1,5	3,6±1,3	15,8±1,6
1983/85	164,5±94,2	320,4±57,2	263,2±2,0	32,4±9,6	18,4±6,6	7,7±2,9	9,8±3,7	10,9±4,2	23,1±0,8	6,4±2,0	3,5±0,8	9,7±0,9
1986/88	178,4±75,2	303,6±38,9	244,8±17,3	34,1±10,5	18,0±5,4	8,0±0,6	13,1±4,1	9,5±3,3	20,7±2,0	6,7±2,6	3,2±1,5	5,9±0,1
1989/91	191,9±58,2	248,9±17,3	215,4±16,1	33,6±11,3	15,0±4,2	6,3±1,4	23,0±6,8	8,2±2,5	16,3±2,7	10,8±4,1	3,5±0,9	7,0±0,4
1992/94	230,3±59,5	225,7±79,5	231,1±27,1	39,9±16,3	15,0±5,7	12,8±4,4	39,1±16,8	9,5±2,7	15,8±3,5	11,5±3,2	3,4±1,0	7,4±0,3
1995/97	294,6±111,4	314,6±73,7	449,6±7,4	51,5±21,5	34,3±10,5	473,0±25,3	54,9±24,5	23,0±7,6	69,5±4,3	20,7±6,8	12,0±4,9	105,2±10,5
1998/00	321,1±127,0	480,1±115,7	484,5±20,9	84,2±36,9	54,7±13,3	424,2±27,1	64,4±22,1	44,2±10,3	74,1±4,5	42,4±14,7	29,1±7,4	88,8±11,2
2001/03	470,3±93,3	456,2±78,0	521,6±11,9	120,9±28,9	76,3±28,0	293,2±42,3	95,0±20,1	43,5±14,3	59,4±2,0	48,9±12,6	33,8±11,0	95,8±15,7
2004/06	476,4±82,8	370,0±112,8	429,7±7,2	138,4±27,3	140,0±37,3	302,1±48,2	92,4±25,7	40,2±13,9	47,9±3,2	58,2±16,1	67,3±27,0	94,1±11,1
2007/09	878,9±93,7	397,8±271,5	402,3±26,7	207,4±43,4	247,5±54,1	392,4±27,1	138,6±25,9	71,9±21,1	51,0±1,7	158,5±48,7	151,1±48,7	105,1±14,1
Kora	5621±800	4964±1467	5636±331	299±126	805±206	1296±80	239±81	381±89	249±23	198±31	408±133	453±9
Srednje	338 ±88	332±62	359±9	77,6±18,2	62,5±12,4	193±12	54,1±24,4	26,5±7,3	40,8±1,4	37,0±11,0	31,0±12,3	53,5±6,1

Tabela 5.3. Srednje vrednosti koncentracija **Ca, K, Mg i P** ($\mu\text{g/g} \pm \text{SD}$) u zemljištu (0-20 cm) gde su uzorkovani koturovi **ariša-A**, pripremanih sekvencionalnom ekstrakcijom po fazama, za lokacije Avala-A, REIK-Kolubara-K i Kučevo-KČ

Faze	Ca			K			Mg			P		
	AA ¹	AK ¹	AKČ ¹	AA	AK	AKČ	AA	AK	AKČ	AA	AK	AKČ
I	2480±788	2434±288	3198±70	181±61	94±13	337±2	488±152	242±9	331±3	6,4±3,0	2,7±0,3	28±2
II	795±248	151±83	1750±37	13±5	3,7±1	106±20	62±20	13±1	202±14	38±16	0,0±0,0	895±20
III	102±47	33±10	193±2	4,2±1	1,5±0,6	99±11	143±38	17±7	573±26	42±18	8,7±2,0	1579±28
IV	56±28	16±5	1023±42	62±24	68±30	745±18	1204±428	332±122	3517±98	14±5	27±14	208±4
V	225±57	119±32	4478±94	515±194	264±88	2078±21	803±271	633±246	5451±9	80±37	36±11	557±3
Suma	3658	2753	10642	774	430	3364	2699	1236	10075	181	75	3267

Tabela 5.4. Srednje vrednosti koncentracija **Ca, K, Mg i P** ($\mu\text{g/g} \pm \text{SD}$) u zemljištu (0-20 cm) gde su uzorkovani koturovi **duglazije-D**, pripremanih sekvencionalnom ekstrakcijom po fazama, za lokacije Avala-A, REIK-Kolubara-K i Kučevo-KČ

Faze	Ca			K			Mg			P		
	DA ¹	DK ¹	DKČ ¹	DA	DK	DKČ	DA	DK	DKČ	DA	DK	DKČ
I	1796±680	1706±210	2981±2	129±19	91±17	251±91	298±10	345±32	319±2	3,3±1	1,3±0,6	14±4
II	310±135	328±70	1665±86	7,5±2	10±4	86±6	18±2	25±2	186±8	22±6	5,2±1,0	869±11
III	42±10	7,9±3,1	983±359	6,0±2	0,7±0,3	84±9	43±21	5,7±1	385±120	89±36	3,8±0,5	1289±435
IV	48±16	1,3±0,8	1078±28	85±32	24±6	753±21	437±72	86±31	3452±11	19±3	13±4	201±10
V	354±53	109±40	4736±28	605±32	272±85	2266±26	1271±116	575±143	5736±23	92±18	42±10	568±6
Suma	2550	2152	11443	832	399	3441	2067	1036	10077	225	65	2941

¹ pH vrednosti za AA: (P-5,8); AK: (P-6,0); AKČ: (P-4,5); DA: (P-4,0); DK: (P-4,4); DKČ: (P-5,2).

Tabela 5.5. Srednje vrednosti koncentracija **Cu, Fe, Mn i Zn** ($\mu\text{g/g} \pm \text{SD}$) u prstenovima prirasta **ariša-A** za lokacije Avala-A, REIK-Kolubara-K i Kučevo-KČ

Godine	Cu			Fe			Mn			Zn		
	AA	AK	AKČ	AA	AK	AKČ	AA	AK	AKČ	AA	AK	AKČ
1980/82	1,09±0,35	0,44±0,08	1,10±0,26	0,75±0,27	3,29±1,04	3,75±1,65	23,82±9,72	16,25±9,39	105,8±8,2	0,88±0,31	2,05±0,57	7,11±0,15
1983/85	0,68±0,14	1,47±0,60	0,67±0,18	41,79±13,10	2,08±0,35	4,75±1,18	59,07±27,84	14,73±4,71	91,08±5,1	1,76±0,61	2,58±0,73	5,44±0,16
1986/88	0,55±0,13	0,71±0,35	0,64±0,23	11,43±3,78	2,31±1,21	3,07±0,88	60,10±26,25	12,76±5,21	101,8±18,5	1,81±0,73	5,71±2,11	3,61±0,08
1989/91	0,61±0,18	0,64±0,11	0,60±0,02	11,92±4,72	4,02±1,82	3,37±0,77	59,00±23,77	13,67±6,59	129,7±16,3	1,66±0,69	2,18±0,74	3,31±0,03
1992/94	0,62±0,07	0,69±0,24	0,56±0,02	11,50±2,94	4,62±0,46	3,23±0,26	60,18±22,70	13,80±6,37	94,29±27,9	2,13±0,87	2,44±0,89	3,13±0,85
1995/97	0,68±0,17	0,72±0,11	0,64±0,15	16,20±4,91	4,85±2,00	2,85±0,39	73,17±20,93	12,84±5,58	92,47±0,2	4,28±1,23	2,70±1,08	2,14±0,53
1998/00	0,72±0,12	0,19±0,09	0,80±0,26	14,13±5,90	10,19±4,95	2,99±0,99	73,23±3,12	13,61±4,54	102,9±2,5	2,98±0,67	3,77±1,70	3,01±0,56
2001/03	0,63±0,24	0,76±0,16	0,95±0,36	16,16±6,96	4,74±1,39	3,72±0,86	80,56±15,34	31,82±2,14	123,0±3,4	2,90±0,71	1,87±0,62	2,93±0,41
2004/06	0,74±0,26	0,75±0,34	0,76±0,06	11,78±4,32	20,28±11,40	3,33±0,26	101,34±10,19	36,80±13,57	122,9±8,3	3,89±1,37	2,60±0,86	2,44±0,07
2007/09	0,73±0,29	0,82±0,35	3,64±1,24	26,07±10,95	12,09±2,99	6,60±1,16	145,04±27,52	39,67±13,97	134,4±15,1	4,69±1,67	3,11±1,19	2,94±0,62
Kora	2,00±0,77	2,36±0,65	2,84±0,08	69,5±17,4	28,6±6,1	19,2±5,7	176,2±48,6	154,2±94,8	564,3±76,5	12,28±4,22	9,59±1,20	47,26±0,67
Srednje vrednosti	0,71±0,11	0,72±0,19	1,03±0,52	16,2±4,0	6,9±2,7	3,8±0,4	73,6±19,0	20,6±5,8	109,8±3,3	2,70±1,61	2,90±1,36	3,61±0,30

Tabela 5.6. Srednje vrednosti koncentracija **Cu, Fe, Mn i Zn** ($\mu\text{g/g} \pm \text{SD}$) u prstenovima prirasta **duglazije-D** za lokacije Avala-A, REIK-Kolubara-K i Kučevo-KČ

Godine	Cu			Fe			Mn			Zn		
	DA	DK	DKČ	DA	DK	DKČ	DA	DK	DKČ	DA	DK	DKČ
1980/82	0,98±0,13	0,54±0,17	0,75±0,08	14,10±5,05	14,39±3,74	1,92±0,53	10,80±3,45	29,31±7,12	15,67±1,78	0,87±0,16	4,23±0,86	2,44±0,33
1983/85	0,78±0,15	0,65±0,23	0,69±0,21	4,50±1,30	3,68±1,23	1,99±0,30	11,91±4,08	23,37±6,08	12,47±0,60	0,61±0,15	3,05±0,81	1,67±0,08
1986/88	0,37±0,09	0,66±0,16	0,53±0,09	4,99±1,19	1,51±0,43	1,69±0,30	16,05±3,74	23,46±5,91	12,46±1,34	0,30±0,12	3,13±0,80	1,24±0,18
1989/91	0,69±0,18	0,53±0,20	0,48±0,02	7,19±2,34	1,41±0,51	2,00±0,49	24,45±8,89	21,07±3,65	11,90±1,05	0,34±0,11	2,66±0,96	0,93±0,22
1992/94	0,60±0,13	0,38±0,14	0,38±0,01	3,38±0,92	1,19±0,47	1,70±0,04	39,71±14,20	19,74±1,69	14,26±1,29	0,37±0,14	1,98±0,66	0,94±0,14
1995/97	0,70±0,10	0,85±0,23	0,92±0,07	4,84±1,20	0,18±0,07	2,31±0,22	47,04±15,64	28,64±8,52	41,06±1,09	0,83±0,25	2,47±0,78	2,17±0,09
1998/00	0,64±0,18	0,77±0,25	0,73±0,05	4,52±0,77	1,87±0,56	2,63±0,07	45,18±16,36	45,93±19,03	42,49±1,55	1,01±0,29	1,31±0,37	2,72±0,04
2001/03	0,90±0,10	0,81±0,09	0,77±0,02	9,62±2,37	2,45±1,02	3,58±1,28	54,60±6,40	34,47±9,30	47,59±1,79	1,13±0,33	1,03±0,34	2,68±0,12
2004/06	1,08±0,02	0,86±0,16	0,72±0,08	8,74±3,38	6,36±3,03	3,35±0,26	54,73±21,18	30,34±3,98	40,02±0,46	1,34±0,42	0,69±0,26	2,40±0,09
2007/09	1,12±0,39	0,88±0,16	0,79±0,13	13,44±5,39	3,55±1,05	3,18±1,00	70,92±26,80	43,21±12,55	36,78±2,04	3,64±1,59	2,41±0,99	2,22±0,19
Kora	4,41±1,17	3,31±1,29	3,90±0,09	83,9±36,3	102,6±46,7	23,0±16,0	144,8±32,6	208,9±77,0	151,0±24,0	8,73±2,59	26,87±7,2	20,60±2,36
Srednje vrednosti	0,79±0,07	0,69±0,08	0,68±0,01	7,5±3,5	3,7±1,6	2,4±0,2	37,5±9,9	30,0±3,6	27,5±0,6	1,05±0,32	2,30±0,70	1,94±0,06

Tabela 5.7. Srednje vrednosti koncentracija **Cu, Fe, Mn i Zn** ($\mu\text{g/g} \pm \text{SD}$) u zemljištu (0-20 cm) gde su uzorkovani koturovi **ariša-A**, pripremanih sekvencionalnom ekstrakcijom po fazama, za lokacije Avala-A, REIK-Kolubara-K i Kučevo-KČ

Faze	Cu			Fe			Mn			Zn		
	AA ²	AK ²	AKČ ²	AA	AK	AKČ	AA	AK	AKČ	AA	AK	AKČ
I	0,65±0,20	0,42±0,06	1,04±0,20	1,9±0,2	1,2±0,2	3,7±0,1	36,9±1,0	15,2±3,0	51,2±1,0	1,15±0,30	0,82±0,30	3,81±0,30
II	<0,25	<0,25	5,02±2,10	272±89	90,4±0,9	2979±142	519±119	117±17	942±18	6,92±2,70	1,87±0,60	25,72±3,00
III	1,60±0,40	1,37±0,60	10,3±0,5	969±351	404±92	9427±146	47,4±20,0	9,5±4,0	253±11	3,23±1,00	1,27±0,40	16,00±0,40
IV	0,63±0,30	1,21±0,60	4,06±0,30	638±165	1336±444	6015±222	16,2±8,0	17,8±7,0	232±8	3,67±1,60	4,22±1,70	34,64±0,50
V	1,93±0,50	1,43±0,40	<0,25	6295±1400	4892±1747	48411±409	42,6±9,0	31,8±12,0	472±4	18,39±3,00	14,89±5,00	67,40±3,00
Suma	4,82	4,43	20,42	8176	6723	66835	662	191	1949	33,35	23,08	147,58

Tabela 5.8. Srednje vrednosti koncentracija **Cu, Fe, Mn i Zn** ($\mu\text{g/g} \pm \text{SD}$) u zemljištu (0-20 cm) gde su uzorkovani koturovi **duglazije-D**, pripremanih sekvencionalnom ekstrakcijom po fazama, za lokacije Avala-A, REIK-Kolubara-K i Kučevo-KČ

Faze	Cu			Fe			Mn			Zn		
	DA ²	DK ²	DKČ ²	DA	DK	DKČ	DA	DK	DKČ	DA	DK	DKČ
I	0,79±0,20	0,86±0,40	1,00±0,40	1,8±0,5	0,6±0,4	5,5±1,8	86,8±21,0	16,3±1,4	32,7±17,0	1,08±0,35	1,16±0,35	3,83±0,70
II	<0,25	<0,25	8,60±3,00	572±181	194±13	2897±159	563±33	210±14	937±18	2,95±0,80	2,16±0,80	49,08±7,00
III	7,00±2,00	2,08±0,60	5,90±2,00	1543±440	160±16	6363±1734	65,8±18,0	4,0±0,6	598±199	4,49±2,00	0,91±0,40	14,52±2,00
IV	0,42±0,10	0,77±0,30	4,54±0,10	484±78	401±82	5962±225	14,8±2,0	3,9±1,4	231±1	3,97±0,60	2,01±0,80	34,02±0,10
V	2,18±0,20	1,29±0,40	<0,25	6632±574	4711±1012	49981±1000	43,3±6,0	20,6±6,0	507±10	19,03±1,00	18,32±4,00	77,80±2,00
Suma	10,36	5,00	20,04	9232	5467	65209	774	255	2306	31,51	24,56	179,26

² pH vrednosti za AA: (P-5,8); AK: (P-6,0); AKČ: (P-4,5); DA: (P-4,0); DK: (P-4,4); DKČ: (P-5,2).

Tabela 5.9. Srednje vrednosti koncentracija **Al, Cd, Pb i Sr** ($\mu\text{g/g} \pm \text{SD}$) u prstenovima prirasta **ariša-A** za lokacije **Avala-A, REIK-Kolubara-K i Kučevo-KČ**

Godine	Al			Cd			Pb			Sr		
	AA	AK	AKČ	AA	AK	AKČ	AA	AK	AKČ	AA	AK	AKČ
1980/82	2,42±0,78	1,00±0,33	2,32±0,72	0,15±0,05	0,11±0,03	0,26±0,01	<0,50	0,50±0,14	<0,50	2,78±0,99	1,74±0,73	11,83±0,92
1983/85	1,67±0,57	0,96±0,29	6,85±3,39	0,24±0,08	0,16±0,04	0,24±0,01	1,18±0,39	<0,50	0,60	2,25±0,60	1,85±0,70	9,99±0,35
1986/88	1,42±0,36	1,18±0,41	0,99±0,23	0,25±0,08	0,10±0,03	0,25±0,02	2,04±0,59	0,78±0,28	<0,50	2,21±0,59	1,52±0,52	7,13±0,06
1989/91	1,61±0,40	1,82±0,45	2,13±0,85	0,26±0,08	0,09±0,03	0,30±0,01	0,51±0,14	0,51±0,10	<0,50	2,34±0,72	1,36±0,49	7,11±0,26
1992/94	6,98±2,37	1,15±0,22	5,07±1,80	0,29±0,08	0,09±0,03	0,23±0,03	3,53±1,16	0,97±0,27	<0,50	2,37±0,72	1,33±0,48	7,20±0,09
1995/97	5,16±2,10	1,07±0,47	5,02±2,08	0,35±0,11	0,10±0,02	0,23±0,01	2,67±0,81	1,90±0,60	<0,50	2,42±0,73	1,36±0,34	7,11±0,14
1998/00	3,68±1,05	2,78±1,15	6,06±2,06	0,30±0,08	0,10±0,03	0,22±0,01	0,67±0,13	<0,50	<0,50	2,59±1,01	1,55±0,49	6,89±0,01
2001/03	5,88±0,69	1,34±0,49	5,80±2,16	0,30±0,10	0,10±0,01	0,24±0,02	1,92±0,66	0,50±0,10	<0,50	3,03±0,69	2,26±0,79	7,12±0,69
2004/06	5,05±1,93	1,71±0,64	5,17±1,98	0,36±0,13	<0,10	0,20±0,01	0,50±0,10	<0,50	<0,50	3,38±1,31	2,50±0,78	6,26±0,09
2007/09	6,80±2,53	3,36±0,95	8,38±3,46	0,42±0,15	<0,10	0,21±0,03	2,21±0,73	0,51±0,12	<0,50	5,04±1,76	1,97±0,69	7,06±0,22
Kora	130,9±50,5	30,7±15,3	24,2±10,9	0,75±0,31	0,16±0,05	1,32±0,10	2,46±0,38	1,80±0,23	<0,50	22,0±5,0	10,2±4,2	45,2±13,5
Srednje vrednosti	4,07±1,34	1,64±0,49	4,78±1,18	0,29±0,09	0,10±0,03 ³	0,24±0,01	1,57±0,52 ³	0,72±0,19 ³	<0,50	2,84±1,62	1,74±0,87	7,77±0,05

Tabela 5.10. Srednje vrednosti koncentracija **Al, Cd, Pb i Sr** ($\mu\text{g/g} \pm \text{SD}$) u prstenovima prirasta **dulglazije-D** za lokacije **Avala-A, REIK-Kolubara-K i Kučevo-KČ**

Godine	Al			Cd			Pb			Sr		
	DA	DK	DKČ	DA	DK	DKČ	DA	DK	DKČ	DA	DK	DKČ
1980/82	2,39±0,82	0,49±0,13	1,24±0,18	0,10±0,02	0,10±0,03	<0,10	0,50±0,11	0,63±0,19	<0,50	2,56±1,00	2,59±0,41	3,62±0,10
1983/85	0,34±0,10	0,82±0,29	1,35±0,03	0,09±0,03	0,17±0,04	<0,10	0,57±0,10	0,61±0,17	<0,50	2,38±0,82	2,71±0,21	2,83±0,07
1986/88	0,85±0,28	0,65±0,23	1,50±0,39	0,10±0,03	0,16±0,04	<0,10	2,68±0,68	0,50±0,11	<0,50	2,36±0,88	2,39±0,31	2,62±0,07
1989/91	1,76±0,71	1,00±0,38	1,62±0,04	0,11±0,03	0,13±0,05	<0,10	<0,50	0,92±0,27	<0,50	2,31±0,93	2,15±0,09	2,25±0,11
1992/94	1,19±0,12	1,82±0,93	1,80±0,06	0,16±0,03	0,11±0,02	<0,10	1,53±0,53	<0,50	<0,50	2,63±0,83	1,74±0,42	2,14±0,17
1995/97	1,54±0,40	0,81±0,40	2,29±0,73	0,19±0,03	0,09±0,02	0,16±0,02	0,45±0,03	0,94±0,30	<0,50	3,17±1,05	1,89±0,26	2,68±0,08
1998/00	1,59±0,35	0,71±0,30	3,32±1,40	0,17±0,06	0,09±0,03	0,13±0,02	1,44±0,43	<0,50	<0,50	3,33±1,12	2,57±0,76	2,71±0,07
2001/03	2,01±0,62	1,20±0,19	3,20±0,30	0,25±0,06	<0,10	0,12±0,01	0,50±0,09	1,16±0,43	<0,50	3,96±1,40	2,88±0,93	2,79±0,01
2004/06	1,86±0,70	1,46±0,47	3,01±0,40	0,38±0,14	<0,10	0,10±0,01	2,08±0,51	<0,50	<0,50	3,61±1,05	2,43±0,71	2,51±0,06
2007/09	2,84±0,86	4,96±2,65	2,92±0,60	0,69±0,28	0,10±0,02	0,10±0,01	1,40±0,25	0,50±0,09	<0,50	4,72±1,17	2,57±0,81	2,29±0,10
Kora	109,8±48,5	194,9±51,6	67,2±17,1	1,12±0,20	0,60±0,21	0,70±0,06	1,72±0,26	0,91±0,21	<0,50	23,4±6,8	17,4±4,2	17,1±1,2
Srednje	1,64±0,50	1,39±0,31	2,22±0,05	0,22±0,07	0,12±0,03 ³	0,11±0,01 ³	1,17±0,36 ³	0,68±0,20 ³	<0,50	3,10±1,47	2,39±0,58	2,64±0,02

³ Srednje vrednosti su računane uzimanjem u obzir i periode gde su vrednosti bile ispod granice kvantifikacije (Cd<0.10; Pb<0.50), tako što su uzimane vrednosti granice kvantifikacije (Cd=0,10; Pb=0,50).

Tabela 5.11. Srednje vrednosti koncentracija **Al, Cd, Pb i Sr** ($\mu\text{g/g} \pm \text{SD}$) u zemljištu (0-20 cm) gde su uzorkovani koturovi **ariša-A**, pripremanih sekvencionalnom ekstrakcijom po fazama, za lokacije Avala-A, REIK-Kolubara-K i Kučevo-KČ

Faze	Al			Cd			Pb			Sr		
	AA ⁴	AK ⁴	AKČ ⁴	AA	AK	AKČ	AA	AK	AKČ	AA	AK	AKČ
I	5,1±0,2	4,3±0,3	3,4±0,1	0,11±0,03	<0,10	<0,10	<0,50	<0,50	<0,50	13,3±3,0	7,03±0,20	11,8±0,3
II	46,0±13,3	117,3±3,0	2310±104	0,16±0,03	<0,10	<0,10	1,14±0,40	3,75±1,00	19,0±0,9	2,08±0,58	0,24±0,04	3,57±0,10
III	346±72	143±45	2171±16	0,10±0,03	<0,10	<0,10	6,07±1,60	1,79±0,41	14,8±0,2	0,19±0,06	0,06±0,02	1,05±0,12
IV	564±174	794±260	2981±31	<0,10	0,11±0,03	<0,10	0,53±0,17	1,16±0,19	3,93±0,10	0,41±0,10	0,37±0,10	3,49±0,20
V	6039±1053	5027±1527	16308±96	0,10±0,02	0,12±0,04	0,94±0,05	8,76±1,10	6,34±1,45	13,5±0,2	2,91±0,50	2,34±0,49	33,1±0,3
Suma	7000	6085	23773	0,47	0,23	0,94	16,50	13,04	51,14	18,90	10,04	52,93

Tabela 5.12. Srednje vrednosti koncentracija **Al, Cd, Pb, Sr** ($\mu\text{g/g} \pm \text{SD}$) u zemljištu (0-20 cm) gde su uzorkovani koturovi **duglazije-D**, pripremanih sekvencionalnom ekstrakcijom po fazama, za lokacije Avala-A, REIK-Kolubara-K i Kučevo-KČ

Faze	Al			Cd			Pb			Sr		
	DA ⁴	DK ⁴	DKČ ⁴	DA	DK	DKČ	DA	DK	DKČ	DA	DK	DKČ
I	5,1±1,8	4,5±0,4	4,7±1	0,10±0,04	<0,10	<0,10	<0,50	1,01±0,29	<0,50	9,66±1,00	7,22±1,70	7,88±1,63
II	153±47	130±7	2186±56	0,14±0,02	<0,10	<0,10	0,99±0,4	2,64±0,1	18,0±0,3	0,81±0,20	0,54±0,03	3,33±0,10
III	616±191	104±5	2191±86	0,12±0,03	<0,10	<0,10	6,34±2,00	0,70±0,18	16,1±0,6	0,07±0,02	0,00±0,00	2,33±0,43
IV	685±125	257±81	3050±140	<0,10	<0,10	<0,10	0,40±0,10	0,56±0,15	4,05±0,21	0,30±0,10	0,11±0,05	3,56±0,03
V	6565±946	5880±1713	17261±197	0,10±0,01	0,11±0,01	1,00±0,1	7,32±2,00	6,78±2,00	18,0±1,0	3,78±0,30	1,87±0,34	34,6±0,4
Suma	8024	6376	24693	0,46	0,11	1,00	15,05	11,69	55,72	14,62	9,74	51,72

⁴ pH vrednosti za AA: (P-5,8); AK: (P-6,0); AKČ: (P-4,5); DA: (P-4,0); DK: (P-4,4); DKČ: (P-5,2).

Tabela 5.13. Srednje vrednosti širine prstena pirasta-R (mm ± SD), i širine lumena traheida-L (µm ± SD) u prstenovima prirasta ariša-A i duglazije-D za lokacije Avala-A, REIK-Kolubara-K i Kučevo-KČ

Godine	Širina prstena prirasta-R						Širina lumena traheida-L					
	AA	AK	AKČ	DA	DK	DKČ	AA	AK	AKČ	DA	DK	DKČ
1980/82	9,3±2,4	23,8±2,7	1,8±0,1	29,9±6,3	2,0±0,1	4,2±0,1	39,6±14,0	22,4±5,6	11,9±3,6	37,8±6,2	13,2±1,9	18,7±2,8
1983/85	8,1±0,8	27,7±4,2	13,8±0,4	18,9±4,0	4,8±0,8	15,0±0,4	36,7±9,0	32,4±14,5	23,4±11,7	32,9±12,9	21,6±2,3	21,0±4,2
1986/88	5,9±0,9	17,7±0,2	15,9±0,8	19,0±3,9	9,8±0,6	22,6±1,1	45,5±10,9	38,2±8,3	32,5±10,4	32,6±2,1	27,0±3,3	31,3±2,8
1989/91	3,6±1,2	12,1±0,3	11,5±0,2	12,8±1,6	11,8±1,3	23,5±0,5	45,6±8,6	37,4±12,2	34,3±10,0	33,1±0,8	29,4±2,8	33,4±3,7
1992/94	4,1±1,4	8,3±0,4	12,8±0,3	10,5±1,5	16,5±1,4	12,1±0,3	46,5±10,6	37,7±12,1	37,1±11,0	37,2±3,0	29,8±4,7	40,9±6,1
1995/97	7,5±1,7	7,9±1,8	10,6±0,2	9,4±2,1	14,8±0,8	14,9±0,3	50,2±5,2	40,6±10,9	33,1±6,6	35,9±9,7	31,9±1,2	42,4±2,1
1998/00	6,8±1,4	7,1±0,3	10,1±0,3	10,0±3,0	11,5±1,8	4,0±0,3	39,9±5,8	39,4±14,8	35,4±7,1	39,1±3,5	34,5±5,6	35,6±1,8
2001/03	3,4±0,6	11,7±2,2	9,5±0,2	6,3±2,5	9,5±1,7	1,9±0,04	44,4±18,7	43,2±15,2	34,8±13,9	32,0±9,6	28,9±2,9	25,5±1,3
2004/06	3,7±0,9	8,4±1,0	10,6±0,3	2,3±2,2	6,1±1,6	2,5±0,1	50,5±17,0	44,4±21,8	35,8±10,7	30,7±8,9	32,5±4,6	24,8±2,2
2007/09	3,1±0,6	6,4±1,6	4,5±0,1	2,6±2,9	4,6±0,8	2,2±0,04	37,9±22,2	51,5±13,2	32,1±15,1	31,6±11,2	34,7±4,7	21,3±1,9
Srednje vrednosti	5,5±0,5	13,1±0,5	10,1±0,3	12,2±3,0	9,1±0,4	10,3±0,3	43,7±12,2	38,7±12,9	31,0±10,0	34,3±6,8	28,4±3,0	29,5±2,9

6. Literatura

- [1] Kadović, R., Knežević, M., 2002. Teški metali u šumskim ekosistemima Srbije. Šumarski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
- [2] Nriagu, J.O., 1990. Global metal pollution: Poisoning the biosphere? *Environment*, 32, 7-33.
- [3] Biney, C., Amuzu, A.T., Calamari, D., Kaba, N., Mbome, I., Naeve, H., Ochumba, P., Osibanjo, O., Radegonde, V., Saad, M., 1994. Review of pollution in the African aquatic environment. CIFA Technical paper 25. FAO, Rome.
- [4] Pacyna, J.M., Pacyna, E.G., 2001. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environmental Review*, 9, 269-298.
- [5] Mijić, Z., Stojić, A., Perišić, M., Rajšić, S., Tasić, M., Radenković, M., Joksić, J., 2010. Seasonal variability and source apportionment of metals in the atmospheric deposition in Belgrade. *Atmospheric Environment*, 44, 3630-3637.
- [6] Winther, M., Slentø, E., 2010. Heavy Metal Emissions for Danish Road Transport. NERI Technical Report 780. National Environmental Research Institute, Aarhus University, Denmark.
- [7] Monaci, R., Bargagli, R., 1997. Barium and other trace elements as indicator of vehicle emission. *Water, Air, and Soil Pollution*, 100, 89-98.
- [8] Alloway, B.J., Ayres, D.C., 1993. Chemical principles of environmental pollution. Blackie academic and professional, London.
- [9] www.earthlyissues.com/airpollution.htm.
- [10] Službeni Glasnik, 1994. Pravilnik o dozvoljenim količinama opasnih i štetnih materija u zemljištu i vodi za navodnjavanje i metodama njihovog ispitivanja. Službeni Glasnik RS 23/94, Srbija.
- [11] Pichel, J., Kuroiwa, K., Sawyerr, H.T., 2000. Distribution of Pb, Cd and Ba in soils and plants of two contaminated sites. *Environmental Pollution*, 110, 171-178.
- [12] Milošević, I.R., Marković, D.M., Vilotić, D., Vilotić, M., 2012. Determination of Fe, Mg, Mn and Pb in girasol (*Helianthus tuberosus* L.) tubers, soil and ash by U-shaped DC arc. *Fresenius Environmental Bulletin*, 21, 543-548.

-
- [13] Stevanović, B., Dražić, G., Tomović, G., Šinžar-Sekulić, J., Melovski, L., Novović, I., Marković, D.M., 2010. Accumulation of arsenic and heavy metals in some *Viola* species from an abandoned mine, Alchar, Republic of Macedonia (FYROM). *Plant Biosystem*, 144, 644-655.
- [14] Tomašević, M., Aničić, M., Jovanović, L., Perić-Grujić, A., Ristić, M., 2011. Deciduous tree leaves in trace elements biomonitoring: A contribution to methodology. *Ecological Indicators*, 11, 1689-1695.
- [15] Aničić, M., Spasić, T., Tomašević, M., Rajšić, S., Tasić, M., 2011. Trace elements accumulation and temporal trends in leaves of urban deciduous trees (*Aesculus hippocastanum* and *Tilia* spp.). *Ecological Indicators*, 11, 824-830.
- [16] Marković, D.M., Milošević, I.R., Vilotić, D., 2013. Accumulation of Mn and Pb in linden (*Tilia platyphyllos* Scop.) bark and wood. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 136-145.
- [17] Marković, D.M., Novović, I., Vilotić, D., Ignjatović, L., 2009. Determination of As in tree-rings of poplar (*Populus alba* L.) by U-shaped DC arc. *Environmental Monitoring and Assessment*, 151, 377-382.
- [18] Marković, D.M., Novović, I., Vilotić, D., Ignjatović, L., 2007. Determination of Fe, Hg, Mn, and Pb in tree-rings of poplar (*Populus alba* L.) by U-shaped DC arc. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 81, 1493-1496.
- [19] Odukoya, O.O., Arowolo, T.A., Bamgbose, O., 2000. Pb, Zn and Cu levels in tree barks as indicator of atmospheric pollution. *Environment International*, 26, 11-16.
- [20] Lippo, H., Poikolainen, J., Kubin, E., 1995. The use of moss, lichen and pine bark in the nationwide monitoring of atmospheric heavy metal deposition in Finland. *Water, Air and Soil Pollution*, 85, 2241-2246.
- [21] Bargagli, R., 1998. Trace elements in terrestrial plants: An ecophysiological approach to biomonitoring and biorecovery. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- [22] Aničić, M., 2010. Aktivni biomonitoring atmosferske depozicije elemenata u tragovima u urbanoj sredini korišćenjem mahovine *Sphagnum girgensohnii* Russow. Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
- [23] Balsberg-Pählsson, A.M., 1989. Toxicity of heavy metals (Zn, Cu, Cd, Pb) to vascular plants, a literature review. *Water, Air, and Soil Pollution*, 47, 287-319.

-
- [24] Watmough, S.A., 1999. Monitoring historical changes in soil and atmospheric trace metal levels by dendrochemical analysis. *Environmental Pollution*, 106, 391-403.
- [25] Rademacher, P., 2001. Atmospheric heavy metals and forest ecosystems. Federal research centre for forestry and forest products-BFH, Geneva and Brussels.
- [26] Novović, I., 2009. Procena zagadjenosti životne sredine analizom sadržaja mikroelemenata u prirastima stabla korišćenjem tehnike atomske emisije spektrometrije. Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd.
- [27] Brewer, M., Scott, T., 1983. Concise Encyclopaedia of Biochemistry. Walter de Gruyter, Berlin.
- [28] Adriano, D.C., 1986. Trace elements in terrestrial environment. Springer-Verlag, New York.
- [29] Shortle, W.C., 1989. Biological markers of air-pollution stress and damage in forests- Metals in roots, stem and foliage of forest trees. The National Academy of Sciences, Washington DC.
- [30] Kastori, R., 1993. Fiziologija biljaka. Nauka, Beograd.
- [31] Cutter, B.E., Guyette, R.P., 1993. Anatomical, chemical and ecological factors affecting tree species choice in dendrochemistry studies. *Journal of Environmental Quality*, 22, 611-619.
- [32] Schulte, E.E., Kelling, K.A., 1999. Understanding plant nutrition-Soil and applied potassium-A2521. University of Wisconsin-Extension, Wisconsin.
- [33] Bidwell, R.G.S., 1974. Plant physiology. Macmillan publishing co, New York.
- [34] Kramer, P.J., Kozlowski, T.J., 1979. Physiology of woody plants. FL: Academic Press, Orlando.
- [35] Peterson, D.L., Rolfe, G.L., 1982. Nutrient dynamics and decomposition of litterfall in floodplain forests of central Illinois. *Forest Science*, 28, 667-681.
- [36] Arp, P.A., Manasc, J., 1988. Red spruce stands downwind from a coal-burning power generator: tree-ring analysis. *Canadian Journal of Forest Research*, 18, 251-264.
- [37] Schulte, E.E., Kelling, K.A., 1999. Understanding plant nutrition-Soil and applied phosphorus-A2520. University of Wisconsin-Extension, Wisconsin.
- [38] Peterson, D.L., Anderson, D.R., 1990. Content of Chemical Elements in Tree Rings of Lodgepole Pine and Whitebark Pine from a Subalpine Sierra Nevada Forest.

-
- Res. Paper PSW-20. U.S. Department of Agriculture, CA: Pacific Southwest Research Station, Forest Service, Berkeley.
- [39] Kelling, K.A., Schulte, E.E., 1999. Understanding plant nutrition-Soil and applied calcium-A2523. University of Wisconsin-Extension, Wisconsin.
- [40] Schulte, E.E., 1999. Understanding plant nutrition-Soil and applied magnesium-A2524. University of Wisconsin-Extension, Wisconsin.
- [41] Stark, N., Spitzner, C., Erig, D., 1984. Xylem sap analysis for determining nutritional status of trees: *Pseudotsuga menziesii*. *Canadian Journal of Forest Research*, 15, 429-437.
- [42] Schulte, E.E., 1992. Understanding plant nutrition-Soil and applied iron-A3554. University of Wisconsin-Extension, Wisconsin.
- [43] Mason, B., 1996. Principles of geochemistry. John Wiley and Sons Inc, New York.
- [44] Liang, C., Huang, H., 1992. Tree-ring element analysis of Korean pine (*Pinus koraiensis* Sieb. et Zucc.) and Mongolian oak (*Quercus mongolica* Fisch. ex Turcz.) from Changbai Mountain, north-east China. *Trees*, 6, 103-108.
- [45] McLean, J.E., Bledsoe, B.E., 1992. Behavior of Metals in Soils, EPA 540-S-92-018. EPA Ground Water Issue,
- [46] Rothpfeffer, C., Karlton, E., 2007. Inorganic elements in tree compartments of *Picea abies*- Concentrations versus stem diameter in wood and bark concentrations in needles and branches. *Biomass and Bioenergy*, 31, 717-725.
- [47] Schulte, E.E., Kelling, K.A., 1999. Understanding plant nutrients-Soil and applied copper-A2527. University of Wisconsin- Extension, Wisconsin.
- [48] Schulte, E.E., Kelling, K.A., 1999. Understanding plant nutrition-Soil and applied manganese-A2526. University of Wisconsin-Extension, Wisconsin.
- [49] Watmough, S.A., Hutchinson, T.C., 2002. Historical changes in lead concentrations in tree-rings of sycamore, oak and Scots pine in north-west England. *The Science of the Total Environment*, 293, 85-96.
- [50] Schulte, E.E., 1999. Understanding plant nutrition-Soil and applied zinc-A2528. University of Wisconsin-Extension, Wisconsin.
- [51] Das, P., Samantaray, S., Rout, G.R., 1997. Studies on cadmium toxicity in plants: a review. *Environmental Pollution*, 98, 29-36.

- [52] Matusiewicz, H., Barnes, R.M., 1985. Tree ring wood analysis after hydrogen peroxide pressure decomposition with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and electrothermal vaporization. *Analytical Chemistry*, 57, 406-411.
- [53] Ginzburg, H.M., Reis, E., 1991. Consequences of the nuclear power plant accident at Chernobyl. *Public Health Reports*, 106, 32-40.
- [54] Vilotić, D., 2000. Uppedna anatomija drveta. Šumarski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
- [55] Watmough, S.A., Hutchinson, T.C., 1996. Analysis of tree rings using inductively coupled plasma mass spectrometry to record fluctuations in a metal pollution episode. *Environmental Pollution*, 93, 93-102.
- [56] Ferretti, M., Innes, J.L., Jalkanen, R., Saurer, M., Schäffer, J., Spiecker, H., Wilpert, K.v., 2002. Air pollution and environmental chemistry- what role for tree-ring studies? *Dendrochronologia*, 20, 159-174.
- [57] Latimer, S.D., Devall, M.S., Thomas, C., Ellgaard, E.G., Kumar, S.D., Thien, L.B., 1996. Dendrochronology and heavy metal deposition in tree rings of baldcypress. *Journal of Environmental Quality*, 25, 1411-1419.
- [58] Symeonides, C., 1979. Tree-ring analysis for tracing the history of pollution: application to a study in northern Sweden. *Journal of the Environment Quality*, 8, 482-486.
- [59] Robitaille, G., 1981. Heavy-metal accumulation in the annual rings of balsam fir *Abies balsamea* L. Mill. *Environmental Pollution*, 2, 193-202.
- [60] Watmough, S.A., Hutchinson, T.C., Sager, E.P.S., 1998. Changes in tree ring chemistry in sugar maple (*Acer saccharum*) along an urban/rural gradient in southern Ontario. *Environmental Pollution*, 101, 381-390.
- [61] Eklund, M., 1995. Cadmium and lead deposition around a Swedish battery plant as recorded in oak tree rings. *Journal of Environmental Quality*, 24, 126-131.
- [62] Nabais, C., Freitas, H., Hagemeyer, J., 1999. Dendroanalysis: a tool for biomonitoring environmental pollution? *Science of the Total Environment*, 232, 33-37.
- [63] Nabais, C., Freitas, H., Hagemeyer, J., Breckle, S.W., 1996. Radial distribution of Ni stemwood of *Quercus ilex* L. trees grown on serpentine and sandy loam (umbric leptosol) soils of NE-Portugal. *Plant and Soil*, 183, 181-185.

- [64] Devall, M.S., Thien, L.B., Ellgaard, E., Flowers, G., 2006. Lead transport into Bayou Trepagnier wetlands in Louisiana, USA. *Journal of Environmental Quality*, 35, 758-765.
- [65] Amato, I., 1988. Tapping tree-rings for the environmental tales they tell. *Analytical Chemistry*, 60, 1103A-1107A.
- [66] Alloway, B.J., 1995. Heavy metals in soil. Blackie Academic & Professional, Glasgow.
- [67] Kennedy, G., Bergeron, S., 1991. Tree rings as monitors of heavy metal air pollution histories. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 151, 337-343.
- [68] Prohaska, T., Stadlbauer, C., Wimmer, R., Stingeder, G., Latkoczy, C., Hoffmann, E., Stephanowitz, H., 1998. Investigation of element variability in tree rings of young Norway spruce by laser-ablation-ICPMS. *The Science of the Total Environment*, 219, 29-39.
- [69] Augustin, S., Stephanowitz, H., Wolff, B., Schroder, J., Hoffmann, E., 2005. Manganese in tree rings of Norway spruce as an indicator for soil chemical changes in the past. *European Journal of Forest Research*, 124, 313-318.
- [70] Vaitkute, D., Baltrenas, P., 2011. Manganese trends in tree rings of *Pinus sylvestris* L.-Monitoring soil chemical changes. *Environmental Engineering*, 1, 425-431.
- [71] Padilla, K.L., Anderson, K.A., 2002. Trace element concentration in tree-rings biomonitoring centuries of environmental change. *Chemosphere*, 49, 575-585.
- [72] Watmough, S.A., Hutchinson, T.C., 1999. Change in the dendrochemistry of sacred fir close to Mexico City over the past 100 years. *Environmental Pollution*, 104, 79-88.
- [73] Momoshima, N., Bonidetti, E.A., 1990. Cation binding in wood: applications to understanding historical changes in divalent cation availability to red spruce. *Canadian Journal of Forest Research*, 20, 1840-1849.
- [74] Watmough, S.A., Hutchinson, T.C., Evans, R.D., 1999. The distribution of ^{67}Zn and ^{207}Pb applied to white spruce foliage at ambient concentrations under different pH regimes. *Environmental Experimental Botany*, 41, 83-92.
- [75] Lin, Z.Q., Barthakur, N.N., Schuepp, P.H., Kennedy, G.G., 1995. Uptake and translocation of ^{54}Mn and ^{65}Zn applied on foliage and bark surfaces of balsam fir (*Abies balsamea* (L.) Mill.) seedlings. *Environmental Experimental Botany*, 35, 475-483.

- [76] Watmough, S.A., Hutchinson, T.C., 2003. Uptake of 207Pb and 111Cd through bark of mature sugar maple, white ash and white pine: a field experiment. *Environmental Pollution*, 121, 39-48.
- [77] Hauck, D.K., 2009. Dendrochemistry: Seeing the forest through the trees. The Pennsylvania State University, The Graduate School, College of Engineering.
- [78] Watmough, S.A., Hutchinson, T.C., Evans, R.D., 1997. Application of laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry in dendrochemical analysis. *Environmental Science and Technology*, 31, 114-118.
- [79] Gerloff, G.C., Moore, D.G., Curtis, J.T., 1996. Selective absorption of mineral elements by native plants of Wisconsin. *Plant and Soil*, 25, 393-405.
- [80] Little, P., Martin, M.H., 1972. A survey of zinc, lead and cadmium in soils and natural vegetation around a smelting complex. *Environmental Pollution*, 3, 241-254.
- [81] Watmough, S.A., Dickinson, N.M., 1995. Dispersal and mobility of heavy metals in relation to tree survival in an aerielly contaminated woodland soil. *Environmental Pollution*, 90, 135-142.
- [82] Schulz, H., Popp, P., Huhn, G., Stärk, H.J., Schüürmann, G., 1999. Biomonitoring of airborne inorganic and organic pollutants by means of pine tree barks. I. Temporal and spatial variations. *The Science of the Total Environment*, 232, 49-58.
- [83] Harju, L., Saarela, K.E., Rajander, J., Lill, J.O., Lindroos, A., Heselius, S.J., 2002. Environmental monitoring of trace elements in bark of Scots pine by thick-target PIXE. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 189, 163-167.
- [84] Huhn, G., Schülz, H., Stark, H.J., Tölle, R., Schüürmann, G., 1995. Evaluation of regional heavy metal deposition by multivariate analysis of element contents in pine tree barks. *Water, Air and Soil Pollution*, 84, 367-383.
- [85] Rossini Oliva, S., Mingorance, M.D., 2006. Assessment of airborne heavy metal pollution by aboveground plant parts. *Chemosphere*, 65, 177-182.
- [86] Kuang, Y.W., Zhou, G.Y., Wen, D.Z., Liu, S.Y., 2007. Heavy metals in bark of *Pinus massoniana* (Lamb.) as an indicator of atmospheric deposition near a smeltery at Qujiang, China. *Enironmental Science and Pollution Research*, 14, 270-275.
- [87] Lepp, N.W., 1975. The potential of tree ring analysis for monitoring heavy metal pollution patterns. *Environmental Pollution*, 9, 49-61.

- [88] Pöykiö, R., Perämäki, P., Niemelä, M., 2005. The use of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) bark as a bioindicator for environmental pollution monitoring along two industrial gradients in the Kemi-Tornio area, northern Finland. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, 85, 127-139.
- [89] El-Hasan, T., Al-Omari, H., Jiries, A., Al-Nasir, F., 2002. Cypress tree (*Cupressus semervirens* L.) bark as an indicator for heavy metal pollution in the atmosphere of Amman City, Jordan. *Environment International*, 28, 513-519.
- [90] Satake, K., Tanaka, A., Kimura, K., 1996. Accumulation of lead in tree trunk bark pockets as pollution time capsules. *Science of the Total Environment*, 181, 25-30.
- [91] Al-Asheh, S., Duvnjak, Z., 1997. Sorption of cadmium and other heavy metals by pine bark. *Journal of Hazardous Materials*, 56, 35-51.
- [92] Suzuki, K., 2006. Characterisation of airborne particulates and associated trace metals deposited on tree bark by ICP-OES, ICP-MS, SEM-EDX and laser ablation ICP-MS. *Atmospheric Environment*, 40, 2626-2634.
- [93] Löstschert, W., Köhm, H.J., 1978. Characteristics of tree bark as an indicator in high emission areas: II. Contents of heavy metals. *Oecologia*, 37, 121-132.
- [94] Grodzinka, K., in: Monitoring of air pollutants by plants, (The Hague, 1982).
- [95] Barnes, D., Hamadah, M.A., Ottaway, J.M., 1976. The lead, copper and zinc content of tree rings and bark: a measurement of local metallic pollution. *Science of the Total Environment*, 5, 63-67.
- [96] Saarela, K.E., Harju, L., Rajander, J., Lill, J.O., Heselius, S.J., Lindroos, A., Mattsson, K., 2005. Elemental analysis of pine bark and wood in an environmental study. *Science of the Total Environment*, 343, 231-241.
- [97] Manojlović, D., 2004. Analitički postupak za proučavanje uticaja ekohemijske prirode zemljišta na kvalitet vode budućeg akumulacionog jezera: akumulacija Rovni kao primer. Hemijski Fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
- [98] Lindsay, W.L., 1979. Chemical equilibria in soils. John Wiley & Sons, New York.
- [99] Jones, L.H.P., Jarvis, S.C., 1981. The Fate of Heavy Metals. In The Chemistry of Soil Process. Wiley, Chichester, UK.
- [100] Jaradat, Q.M., Massadeh, A.M., Zaitoun, M.A., Maitah, B.M., 2006. Fractionation and sequential extraction of heavy metals in the soil of scrapyard of discarded vehicles. *Environmental Monitoring and Assessment*, 112, 197-210.

-
- [101] Wasay, S.A., Parker, W.J., Van Geel, P.J., 2001. Characterization of soil contaminated by disposal of battery industry waste. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 28, 341-348.
- [102] Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51, 844-851.
- [103] Balić, R., 2012. Određivanje toksičnih metala u zemljištu platana i u godovima platana sa područja Bulevara kralja Aleksandra u Beogradu. Hemijski fakultet, Beograd.
- [104] Veselinović, M., 2005. Morfološke, anatomske i citološke promene izazvane aerozagadjenjem u vrste *Pseudotsuga menziesii* (Mirb.) Franco u kulturama na deposolu kolubarskog ugljenog basena. Univerzitet u Beogradu, Šumarski fakultet, Beograd.
- [105] Bordegård, S.O., Rydin, H., 1989. Biomass, root penetration and heavy metal uptake in birch, in a soil cover over copper tailings. *Journal of Applied Ecology*, 26, 585-595.
- [106] Antić-Jovanović, A., 1999. Atomska spektroskopija- spektrohemijski aspekt. Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd.
- [107] Holclajtner-Antunović, I., 2000. Induktivno spregnuta plazma- karakteristike i primena. Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd.
- [108] Dean, J.R., 2005. Practical inductively coupled plasma spectroscopy. Wiley, Newcastle, Northumbria University.
- [109] Meerts, P., 2002. Mineral nutrient concentrations in sapwood and heartwood: a literature review. *Annales of Forest Science*, 59, 713-722.
- [110] Vaganov, E.A., Grachev, A.M., Shishov, V.V., Panyushkina, I.P., Leavitt, S.W., Knorre, A.A., Chebykin, E.P., Menzailo, O.V., 2013. Elemental composition of tree rings: a new perspective in biogeochemistry. *Doklady Biological Sciences*, 453, 375-379.
- [111] Okada, N., Katayama, Y., Nobuchi, T., Ishimaru, Y., Aoki, A., 1993. Trace elements in the stems of trees. V. Comparison of radial distributions among softwood stems. *Mokuzai Gakkaishi*, 39, 1111-1118.
- [112] Okada, N., Katayama, Y., Nobuchi, T., Ishimaru, Y., Aoki, A., 1993. Trace elements in the stems of trees. VI. Comparisons of radial distributions among hardwood stems. *Mokuzai Gakkaishi*, 39, 1119-1127.

- [113] Shortle, W.C., Smith, K.T., Minocha, R., Lawrence, G.B., David, M.B., 1997. Acidic deposition, cation mobilization, and biochemical indicators of stress in healthy red spruce. *Journal of Environmental Quality*, 26, 871-876.
- [114] Watmough, S.A., Hutchinson, T.C., 2003. A comparison of temporal patterns in trace metal concentration in tree rings of four common european tree species adjacent to a Cu-Cd refinery. *Water, Air, and Soil Pollution*, 146, 225-241.
- [115] Guyette, R.P., Henderson, G.S., Cutter, B.E., 1992. Reconstructing soil pH from manganese concentrations in tree-rings. *Forest Science*, 38, 727-737.
- [116] Kuang, Y.W., Wen, D.Z., Zhou, G.Y., Chu, G.W., Sun, F.F., Li, J., 2008. Reconstruction of soil pH by dendrochemistry of Masson pine at two forested sites in the Pearl River Delta, South China. *Annals of Forest Science*, 65, 804.
- [117] Mertens, J., Van Nevel, L., Schrijver, A.D., Piesschaert, F., Oosterbaan, A., Tack, F.M.G., Verheyen, K., 2007. Tree species effect on the redistribution of soil metals. *Environmental Pollution*, 149, 173-181.
- [118] Doyle, M.O., Otte, M.L., 1997. Organism-induced accumulation of iron, zinc and arsenic in wetland soils. *Environmental Pollution*, 96, 1-11.
- [119] Li, X., Thornton, L., 2001. Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities. *Applied Geochemistry*, 16, 1693-1706.
- [120] Jonsson, A., Eklund, M., Håkansson, K., 1997. Heavy metals of the 20th century recorded in oak tree rings. *Journal of Environmental Quality*, 26, 1638-1643.
- [121] Lee, K.S., Hung, D.V., Kwak, J.H., Lim, S.S., Lee, K.H., Choi, W.J., 2011. Tree ring Ca/Al as an indicator of historical soil acidification of *Pinus Densiflora* forest in Southern Korea. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 30, 229-233.
- [122] Dean, J.R., 2003. Methods for environmental trace analysis. Wiley, Newcastle, Northumbria University.
- [123] Stanisavljev, D.R., 2009. Fizičko-hemijski procesi u mikrotalasnom polju. *Hemijska industrija*, 63, 489-498.

Biografija

Lični podaci:

Ime, srednje slovo i prezime: Ivana R. Milošević (rođj. Novović)
Datum i mesto rođenja: 01.12.1978., Beograd
Majka: Sofija (2008.) i Petra (2010.)

Obrazovanje:

Osnovnu školu i Zemunsku gimnaziju završila u Beogradu.

Fakultet za fizičku hemiju upisala 1997/1998. god. i diplomirala 2003. godine na temu: **“Nivo aktivnosti ¹³⁷Cs u bioindikatorima visokoplaninskih ekosistema”** koji je urađjen u saradnji sa Institutom za primenu nuklearne energije (INEP) u Zemunu.

Magistrirala na Fakultetu za fizičku hemiju 2009. godine na temu: **“Procena zagadjenosti životne sredine analizom sadržaja mikroelemenata u prirastima stabla korišćenjem tehnike atomske emisije spektrometrije”**.

Angažovanje:

Od 2003. do 2005. godine radila je na određeno vreme u osnovnoj i srednjoj školi za učenike oštećenog vida “Veljko Ramadanović”, kao profesor hemije.

Od 2005. do 2010. godine radila je u Institutu za fiziku na projektu **141033** “Radijacione i transportne osobine neidealne laboratorijske i jonosferne plazme”, a od 2010. godine saradnik je na projektima: **III 43007** “Istraživanje klimatskih promena i njihovog uticaja na životnu sredinu-praćenje uticaja, adaptacija i ublažavanje” i **OI 171005** “Fizika uredjenih nanostrukture i novih materijala u fotonici”.

Objavljeni radovi i saopštenja koji čine deo disertacije:

Radovi u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21):

1. D.M. Marković, **I.R. Milošević**, D. Vilotić, Accumulation of Mn and Pb in linden (*Tilia platyphyllos* Scop.) bark and wood. *Environmental Science and Pollution Research*, (2013), 20 (1): 136-145.

Radovi u međunarodnim časopisima (M23)

1. **I.R. Milošević**, D.M. Marković, D. Vilotić, Lj. Ignjatović, G. Roglić, D. Manojlović, Temporal trends of As and Fe in linden (*Tilia platyphyllos* Scop.) tree-rings. *Archives of Biological Sciences*, (2015), prihvaćen za publikovanje.

2. **I.R. Milošević**, D.M. Marković, D. Vilotić, M. Vilotić, Determination of Fe, Mg, Mn and Pb in girasol (*Helianthus tuberosus* L.) tubers. soil and ash by U-shaped DC arc. *Fresenius Environmental Bulletin*, (2012), 21 (3): 543-548.

3. B. Stevanović, G. Dražić, G. Tomović, J. Šinžar-Sekulić, Lj. Melovski, **I. Novović**, D. M. Marković, Accumulation of arsenic and heavy metals in some *Viola* species from an abandoned mine, Alchar, Republic of Macedonia (FYROM). *Plant Biosystems*, (2010), 144 (3): 644-655.

Saopštenja sa medjunarodnih skupova štampana u celini (M33)

1. D.M. Marković, **I.R. Milošević**, G. Roglić, D. Manojlović, Lj. Ignjatović, D. Vilotić, Plane (*Platanus acerifolia* Ait.) bark and tree-rings as bio-indicators, 11th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Physical Chemistry 2012, September 24-28, Belgrade, Serbia, Volume II K-30-P, (2012), 651-653.
2. **I.R. Milošević**, D.M. Marković, G. Roglić, D. Manojlović, R. Balić, Lj. Ignjatović, M. Veselinović, Larch (*Larix europaea* Lam.) and Douglas-fir (*Pseudotsuga menziesii* Mirb.) bark and tree-rings as bio-indicators, 11th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Physical Chemistry 2012, September 24-28, Belgrade, Serbia, Volume II K-31-P, (2012), 654-656.
3. **I. Milošević**, D.M. Marković, D. Vilotić, Lj. Ignjatović, As level in tree-rings and bark of linden (*Tillia platyphillos* Scop.) determined by U-shaped DC Arc, 10th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Physical Chemistry 2010, September 21-24, Belgrade, Serbia, Volume II K-5-P, (2010), 567-569.
4. D.M. Marković, **I. Milošević**, D. Vilotić, Lj. Ignjatović, Determination of lead in linden bark and wood by U-shaped DC Arc, 10th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Physical Chemistry 2010, September 21-24, Belgrade, Serbia, Volume II K-6-P, (2010), 570-572.

Saopštenja sa medjunarodnih skupova štampana u izvodu (M34)

1. D.M. Marković, **I.R. Milošević**, G. Roglić, D. Manojlović, A. Milić and M. Veselinović, Douglas-fir (*Pseudotsuga menziesii* Mirb.) bark and tree-rings as bio-indicators, 37th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry, ISEAC-37, May 22-25, Antwerp, Belgium, I-48, (2012), 165.
2. **I.R. Milošević**, D.M. Marković, G. Roglić, D. Manojlović, A. Milić and D. Vilotić, Larch (*Larix europaea* Lam.) bark and tree-rings as bio-indicators, 37th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry, ISEAC-37, May 22-25, Antwerp, Belgium, I-49, (2012), 166.

Ostali objavljeni radovi:**Radovi u istaknutim medjunarodnim časopisima (M22)**

1. A. Matković, U. Ralević, G. Isić, M.M. Jakovljević, B. Vasić, Dj. Jovanović, **I. Milošević**, D. Marković, R. Gajić, Spectroscopic ellipsometry and the fano resonance modeling of graphene optical parameters. *Physica Scripta*, (2012), T149.

Radovi u međunarodnim časopisima (M23)

1. D. M. Marković, **I. Novović**, D. Vilotić, Lj. Ignjatović, Determination of As in tree-rings of poplar (*Populus alba L.*) by U-shaped DC arc. *Environmental Monitoring and Assessment*, (2009), 151 (1-4): 377-382.
2. D.M. Marković, **I. Novović**, Spectrochemical Determination of As, Fe, Hg, Mn and Pb detection limits by argon-stabilized U-shaped DC arc. *Journal of Analytical Chemistry*, (2008), 63 (9): 836-839.
3. **I. Novović**, V. Nikolić, D. M. Marković, Spectrochemical determination of uranium detection limit by argon stabilized U-shaped DC arc. *Journal of Analytical chemistry*, (2007), 62 (9): 837-839.
4. D. M. Marković, **I. Novović**, D. Vilotić, Lj. Ignjatović, Determination of Fe, Hg, Mn and Pb in tree-rings of poplar (*Populus alba L.*) by U-shaped DC arc. *Russian Journal of Physical Chemistry*, (2007), 81 (9): 1493-1496.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а _____ Ивана Р. Милошевић _____

број уписа _____ / _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

РАЗВОЈ МЕТОДОЛОГИЈЕ ПРАЋЕЊА ВИШЕГОДИШЊЕГ
ЗАГАЂЕЊА ЖИВОТНЕ СРЕДИНЕ ПРЕКО АКУМУЛАТИВНОСТИ
ЕЛЕМЕНАТА У ПРСТЕНОВИМА ПРИРАСТА И КОРИ ДРВЕТА АРИША
(*Larix europaea* Lam.) И ДУГЛАЗИЈЕ (*Pseudotsuga menziesii*
Mirb.)

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

Потпис докторанда

У Београду, 19.06.2014. Миравета Убавић

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске
верзије докторског рада**

Име и презиме аутора Ивана Р. Милошевић

Број уписа /

Студијски програм /

Наслов рада РАЗВОЈ МЕТОДОЛОГИЈЕ ПРАЋЕЊА
ВИШЕГОДИШЊЕГ ЗАГАЂЕЊА ЖИВОТНЕ СРЕДИНЕ ПРЕКО
АКУМУЛАТИВНОСТИ ЕЛЕМЕНАТА У ПРСТЕНОВИМА ПРИРАСТА И
КОРИ ДРВЕТА АРИША (*Larix europaea* Lam.) И ДУГЛАЗИЈЕ (*Pseudotsuga
menziesii* Mirb.)

Ментор др Љубиша Игњатовић, ванредни професор

Потписани Ивана Р. Милошевић

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

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука. као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 19.06.2014. Милошевић Ивана

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

РАЗВОЈ МЕТОДОЛОГИЈЕ ПРАЋЕЊА ВИШЕГОДИШЊЕГ ЗАГАЂЕЊА ЖИВОТНЕ СРЕДИНЕ ПРЕКО АКУМУЛАТИВНОСТИ ЕЛЕМЕНАТА У ПРСТЕНОВИМА ПРИРАСТА И КОРИ ДРВЕТА АРИША (*Larix europaea* Lam.) И ДУГЛАЗИЈЕ (*Pseudotsuga menziesii* Mirb.)

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

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

Потпис докторанда

У Београду, 19.06.2014. Миравет Убави

1. Ауторство - Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.