

UNIVERZITET U BEOGRADU
HEMIJSKI FAKULTET

Violeta M. Stefanović

**ODREĐIVANJE SADRŽAJA
MAKROELEMENATA I
MIKROELEMENATA U UZORCIMA
PEČURKE *MACROLEPIOTA PROCERA* I
ZEMLJIŠNIM SUPSTRATIMA IZ
RASINSKOG OKRUGA**

doktorska disertacija

Beograd, 2016.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF CHEMISTRY

Violeta M. Stefanović

**DETERMINATION OF CONTENTS OF
MACROELEMENTS AND
MICROELEMENTS IN SAMPLES OF
MUSHROOM *MACROLEPIOTA
PROCERA* AND SOIL SUBSTRATES
FROM RASINA REGION**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2016.

Članovi komisije:

Dr Jelena Mutić, mentor
docent, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu

Dr Živoslav Tešić, mentor
redovni profesor, Hemijski fakultet, Univerzitet u
Beogradu

Dr Dragan Čakmak, član komisije
viši naučni saradnik, Institut za zemljište, Beograd

Datum odbrane:

Koristim ovu priliku da se zahvalim najpre svojim mentorima docentu dr Jeleni Mutić i profesoru dr Živoslavu Tešiću na celokupnom „vođenju“ tokom svih faza ove doktorske disertacije. Posebnu neizmernu zahvalnost dugujem dr Jeleni Mutić na nesebičnoj pomoći i beskrajnom strpljenju koje je imala sve vreme tokom izrade i pisanja ovog rada. Njena podrška mi je jako značila i mnogo puta bila pokretač i davala snagu da nastavim i disertaciju privedem kraju.

Veliko hvala docentu dr Jeleni Trifković na pomoći prilikom statističke obrade rezultata.

Zahvaljujem se dragom kolegi mr Vojinu Krsmanoviću na jako korisnoj pruženoj pomoći u pisanju radova.

Veliku zahvalnost dugujem svojim prijateljima koji su mi pomogli pri sakupljanju materijala za rad, kao i svim dragim ljudima u svojoj okolini koji su na bilo koji način učestvovali u ovom procesu i verovali u mene.

Posebnu zahvalnost dugujem svojim kolegama iz Zavoda za javno zdravlje Kruševac na pokazanom razumevanju, podršci i tolerantnosti u toku izrade i pisanja ove disertacije. Naročito sam zahvalna svojim divnim kolegama i prijateljima Mileni i Vanji na izdvojenom vremenu i pomoći u sređivanju tehničkog dela rada.

Na kraju se zahvaljujem svojim roditeljima na svestranoj pomoći i na tome što su mi pomogli da shvatim da je u životu važno postavljati ciljeve i ne odustajati od započetog.

I poslednje, ali ne i najmanje važno beskrajno hvala mojim ćerkama, Irini i Eni, koje su, iako male, pokazivale puno strpljenja za moja česta odsustvovanja i nedostatak vremena za njih. Nadam se da sam kvalitetom istog to bar malo uspela da nadoknadim. Kao i da će jednog dana shvatiti zašto sam ovo radila sve to vreme. Ovu doktorsku disertaciju posvećujem njima.

Mycotopia

an environment wherein ecological equilibrium is enhanced through the judicious use of fungi (Paul Stamets, Growing Gourmet and Medicinal Mushrooms, 1993)

Određivanje sadržaja makroelemenata i mikroelemenata u uzorcima pečurke *Macrolepiota procera* i zemljišnim supstratima iz Rasinskog okruga

Pečurke, u zavisnosti od vrste, imaju više ili manje razvijen efikasan mehanizam apsorpcije makroelemenata i mikroelemenata. Zemljište predstavlja glavni izvor velikog broja elemenata za njih. U zavisnosti od porekla, spoljašnjih uticaja i antropogenih aktivnosti, koncentracije elemenata u zemljištu mogu varirati u širokom opsegu. Od oblika i jačine veze elemenata sa supstratom zavisi njihova mobilnost i biodostupnost.

U cilju ispitivanja sposobnosti akumulacije elemenata jestive divlje vrste pečurke *Macrolepiota procera*, određen je sadržaj 20 makroelemenata i mikroelemenata (Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, Zn, Ag, Se, As, Ca, Mg, Na i K) u njenim šeširima i stabljikama, sakupljenim na pet lokacija u Rasinskom okrugu, kao i u njihovim zemljišnim supstratima. Zemljišni supstrati su pripremani na dva načina: 1) prema modifikovanoj BCR sekvencijalnoj ekstrakcionoj proceduri sa četiri faze, radi podele na frakcije: kiselo-rastvorne/izmenjive, reducibilne, oksidabilne i rezidualne i 2) razaranjem u carskoj vodi, u cilju određivanja pseudototalne koncentracije elemenata. Za merenje sadržaja svih elemenata u pečurkama, osim Ca, Mg, Na i K, primenjena je indukovano spregnuta plazma sa masenom spektrometrijom (ICP-MS), dok su ovi makroelementi, kao i svi elementi u zemljištu određivani indukovano spregnutom plazmom sa optičko emisionom spektrometrijom (ICP-OES). Koncentracije makroelemenata nalazile su se u opsegu uobičajenom za ovu vrstu pečurke. Rezultati sadržaja elemenata u zemljištu i pečurkama podvrgnuti su multivarijantnoj analizi podataka. Analiza glavnih komponenata (Principal Component Analysis, PCA) istakla je razliku u uzorcima pečuraka sa različitih geografskih područja i otkrila uticaj sastava zemljišta na sadržaj elemenata u pečurkama. Hijerarhijska klusterska analiza (HCA) potvrdila je da su prve tri faze BCR sekvencijalne ekstrakcije najvažnije za apsorpciju elemenata iz zemljišta od strane pečuraka. Rezultati linearne regresione korelacije pokazali su da postoje značajne korelacije između sadržaja Ag, Cd, Se, Pb i As u šeširima i stabljikama sa različitih lokacija. Izračunati su biokoncentracioni (BCF) i translokacioni faktori (TF) za svaki element. *M. procera* značajno akumulira Cd, Cu, Ag i K, u manjem obimu Zn, dok vrednosti BCF za Se i Na pokazuju različito

ponašanje, u zavisnosti od lokacije. Dobijene vrednosti TF ukazuju na efikasnu translokaciju od stabljike do šesira metalnih jona Cd, Zn, Cu i u nešto manjem obimu, zavisno od lokacije, Pb i As.

Što se tiče nutritivne vrednosti, rezultati pokazuju da *M. procera* može služiti kao dobar izvor esencijalnih elemenata, kao što su Cu, Zn, Mn, Fe, Mg, K i Se. Ipak, zbog povećane koncentracije kadmijuma, a na pojedinim lokacijama i olova, konzumacija ove vrste pečurke sa ispitivanih područja može predstavljati rizik po zdravlje konzumenata za vreme sezone njihovog branja.

Ključne reči: *Macrolepiota procera*, makroelementi, mikroelementi, zemljišni supstrati, sekvencijalna ekstrakcija, nutritivna vrednost, zdravstveni rizik, hemometrijske metode

Naučna oblast: Hemija

Uža naučna oblast: Analitička hemija

UDK broj: 543

Determination of Contents of Macroelements and Microelements in Samples of Mushroom *Macrolepiota Procera* and Soil Substrates from Rasina Region

Mushrooms, depending on species, have more or less developed mechanism of absorption macroelements and microelements. Soil represents the main source of a large number of elements to them. Depending of the origin, external influences and antropogenic activities, concentrations of elements in soil may vary over a wide range. Mobility and bioavailability of elements depend of their forms and the bond strength with their soil substrate.

In order to investigate the mobility and availability of elements from soil to mushrooms, the content of twenty elements (Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, Zn, Ag, Se, As, Ca, Mg, Na and K) in caps and stipes of wild-grown edible mushroom *Macrolepiota procera* and soil substrates, collected from five sites in Rasina region, was determined. Soil substrates were prepared in two different ways: 1) according to the modified sequential extraction procedure proposed by the Community Bureau of Reference in order to fractionate acid-soluble/exchangeable, reducible, oxidizable and residual fractions and 2) digestion with aqua regia in order to determine the pseudototal concentrations of elements. The content of all elements in mushroom, except Ca, Mg, Na and K was determined by inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS), while the content of these macroelements and all elements in soil substrates was determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES). Concentrations of macroelements were in the range of usual concentrations for this mushroom specie. The results of the contents of elements in soils and mushrooms were subjected to multivariate data analysis. Principal Component Analysis (PCA) distinguished the mushrooms samples from different geographical area and revealed the influence of soil composition on metal content in fruiting bodies. Hierarchical cluster analyses (HCA) confirmed that the first three phases of extraction were the most important for metal uptake by mushrooms from soil. Results of the linear regression correlation test showed the existence of significant correlations between contents of Ag, Cd, Se, Pb and As in caps and stipes at different geographic sites separately. The bioconcentration factors and translocation factors for

each metal were calculated. These results indicated that *M. procera* significantly accumulates cadmium, copper, silver and potassium, and to a lesser extent zinc, while the BCF values for selenium and sodium showed different behaviour, depending on the geographic sites. Obtained TF values showed efficient translocation of Cd, Zn and Cu ions, from stipe to cap, and to a lesser extent, depending on sites, lead and arsenic.

As far as the nutritional value concern, the results showed that *M. procera* could serve as a good dietary source of essential elements, especially Cu, Zn, Mn, Fe, Mg, K and Se. However, because of high concentrations of cadmium, and at some sites, lead, the consumption of this mushroom specie from investigated areas, may pose a health risk for consumers during the “season of mushrooms.”

Keywords: *Macrolepiota procera*, macroelements, microelements, soil substrates, sequential extraction, nutrition value, health risk, chemometric methods

Scientific field: Chemistry

Scientific subfield: Analytical Chemistry

UDC number: 543

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. OPŠTI DEO.....	4
2.1. Uloga pečuraka u životnoj sredini.....	4
2.2. Zemljište kao izvor mikroelemenata i mikroelemenata.....	8
2.3. Apsorpcija makroelemenata i mikroelemenata od strane pečuraka.....	9
2.4. Pečurke kao potencijalni bioindikator zagađenja životne sredine toksičnim mikroelementima.....	16
2.5. Nutritivna vrednost pečuraka.....	19
2.6. Rizik od trovanja toksičnim mikroelementima u pečurkama.....	20
2.7. <i>Macrolepiota procera</i>	22
2.8. Određivanje elemenata u zemljištu i ekstakcione procedure.....	24
2.9. BCR sekvencijalna ekstrakcija.....	26
2.10. Indukovano spregnuta plazma sa optičkom emisionom spektrometrijom (ICP-OES).....	28
2.11. Indukovano spregnuta plazma sa masenom spektrometrijom (ICP-MS).....	30
2.12. Hemometrijske metode.....	33
3. EKSPERIMENTALNI DEO.....	36
3.1. Uzorkovanje pečuraka i zemljišta.....	36
3.2. Reagensi i rastvori.....	37
3.3. Instrumentacija.....	37
3.4. Priprema uzoraka.....	39
3.4.1. Priprema uzoraka pečuraka.....	39
3.4.2. Priprema uzoraka zemljišta.....	39
3.5. BCR sekvencijalna ekstrakcija.....	40
3.6. Kontrola kvaliteta (<i>quality control</i>).....	41
4. REZULTATI I DISKUSIJA.....	43
4.1. Određivanje sadržaja vode u pečurkama.....	43
4.2. Karakteristike zemljišta.....	44

4.3. Rezultati određivanja makroelemenata i mikroelemenata u zemljišnim supstratima	44
4.3.1. BCR sekvencijalna ekstrakcija i pseudototalne koncentracije Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti i Zn.....	45
4.3.2. Pseudototalne koncentracije Ag, As, Se, Na, K, Ca i Mg	61
4.4. Rezultati određivanja makroelemenata i mikroelemenata u pečurkama	64
4.5. Biokoncentracioni i translokacioni faktori	72
4.5.1. Biokoncentracioni faktori	72
4.5.2. Translokacioni faktori.....	85
4.6. Hemometrijska analiza	90
4.6.1. Statistička obrada rezultata	90
4.6.2. Analiza glavnih komponenata (Princial Component Analysis - PCA)	94
4.6.2.1. PCA (Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti i Zn).....	95
4.6.2.2. PCA (Ag, As, Se, Na, K, Ca i Mg).....	97
4.6.3. Hijerarhijska klasteraska analiza	99
4.6.4. Korelacije između elemenata.....	100
4.7. Kontrola kvaliteta (<i>quality control</i>)	104
4.8. Zdravstveni aspekti konzumacije <i>M. procera</i>	106
4.8.1. Nutritivna vrednost <i>M. procera</i>	109
4.8.1.1. Makroelementi (K, Na, Ca i Mg).....	109
4.8.1.2. Esencijalni mikroelementi (Cu, Zn, Fe, Mn, Co i Se).....	110
4.8.2. Zdravstveni rizik konzumacije <i>M. procera</i>	111
4.8.2.1. Neesencijalni mikroelementi (Cr, Ni, Al, Ag)	111
4.8.2.2. Toksični mikroelementi (Cd, Pb, As).....	112
5. ZAKLJUČAK.....	115
6. LITERATURA	117

1. UVOD

Kultivisane i divlje jestive pečurke su dragocena zdrava hrana, sa značajnim nutritivnim i farmakološkim karakteristikama: niskom kalorijskom vrednošću, visokim sadržajem vlakana, minerala, vitamina, specifičnih β -glukana i antioksidativnih sastojaka [1]. Osim toga, pečurke sadrže različite koncentracije makroelemenata i mikroelemenata, koji su važni kao esencijalni elementi u tragovima, ili su potencijalno toksični, zavisno od koncentracije. Visok sadržaj pojedinih toksičnih mikroelemenata u nekim vrstama pečuraka [2,3] može imati posledice po zdravlje ljudi, jer njihovo kontinualno konzumiranje može dovesti do hroničnog trovanja organizma [4,5]. Tendencija pečuraka za akumulacijom toksičnih metala je važna i sa aspekta ekotoksikologije, jer je bioakumulacija dobar kriterijum za procenu opasnosti od toksikanata, a pronalaženje bioindikatorskih vrsta omogućava povezivanje sa uzrokom zagađenja i praćenje promena u odgovoru na zagađivač.

Rezultati ispitivanja koncentracija elemenata u pečurkama objavljeni su u mnogim radovima [6-12]. Pečurke mogu akumulirati elemente iz zemljišta, vode ili vazduha [13-16], ali generalno, glavni izvor elemenata u njima je njihov zemljišni supstrat. Brojne studije su pokazale da povećanje koncentracija elemenata u tragovima u zemljištu može povećati njihovu koncentraciju u pečurkama [13-15,17,18]. Sadržaj metala u nekim vrstama pečuraka može biti visok, čak i ako je stepen zagađenja zemljišta nizak [19].

Apsorpcija i akumulacija elemenata u pečurkama je, pre svega, zavisna od vrste, [20-25] ali je interesantno da sadržaj nekih elemenata u tragovima u različitim uzorcima iste vrste pečuraka može biti značajno različit i kada su sakupljeni na istom području [26-29]. Pored unutrašnjih faktora (zavisnosti od vrste), starosti plodonosnog tela i micelijuma i intervala između fruktifikacija, spoljašnji faktori, kao što su: geohemija zemljišta, njegov sastav, karakteristike, eventualno zagađenje i udaljenost od izvora zagađenja, jako utiču na sadržaj elemenata u plodonosnom telu [3,20,27,29]. Sposobnost izvesnih vrsta za povećanom akumulacijom elemenata veoma je važna sa ekološkog aspekta. Pečurke imaju veliku ulogu u biogeohemijskim procesima kruženja elemenata i transformacije neorganskih i organskih komponenata supstrata [30]. I pored

toga, mehanizam apsorpcije i zadržavanja elemenata u tragovima od strane pečuraka još uvek je slabo razumljiv.

Proučavanje ukupne koncentracije elemenata u tragovima u zemljištu može omogućiti dobru procenu stepena zagađenja zemljišta, ali često nije dovoljno za bolje razumevanje ponašanja elemenata u smislu mobilnosti i biodostupnosti pečurkama. Kako je mobilnost elemenata povezana sa njihovim hemijskim oblikom i tipom veze, poželjno je ispitivanje podele elemenata po zemljišnim frakcijama. Primenuju se mnoge jednofazne i sekvencijalne ekstrakcije, pri kojima se koriste različiti ekstraktanti i reagensi, u cilju dobijanja korisnijih informacija o mobilnosti i biodostupnosti elemenata u tragovima [31-33]. Jedna od najšire primenjivanih ekstrakcionih procedura je originalna trofazna [34] i modifikovana četvorofazna [35,36] metoda sekvencijalne ekstrakcije koja je razvijena programom Evropske unije i SM&T (Standards Measurement and Testing Programme EU), pređašnji BCR (*Bureau Communautaire de Reference*). Reagensi koji se koriste u svakoj fazi originalne BCR procedure imaju za cilj otpuštanje elemenata povezanih sa određenom zemljišnom fazom, kao što su kiselo rastvorna/izmenjiva, reducibilna i oksidabilna. Modifikovana BCR procedura uključuje promene koncentracije reagensa i pH u drugoj fazi i dodatak četvrtog koraka u kome se vrši ekstrakcija čvrstog ostatka nakon treće faze, sa carskom vodom ili drugom smešom kiselina. Dodatak četvrtog koraka omogućava proveru kvaliteta celokupnog postupka (*quality assurance*) poređenjem sume četiri BCR koraka sa nezavisnom analizom drugog dela uzorka, nakon njegove digestije sa kiselinama koje su korišćene u četvrtoj fazi.

Treba istaći da nijedna ekstrakcija ne predstavlja generalni pristup predviđanja biodostupnosti elemenata. Zajednička karakteristika svih ekstrakcionih procedura, pa i BCR sekvencijalne ekstrakcije, je da su fokusirane na frakcije metala koje su povezane sa određenim geohemijskim fazama zemljišta, ali skoro sve zanemaruju biološke reakcije u zemljištu koje određuju specijaciju metala, transformaciju, apsorpciju od strane biljaka i akumulaciju, odnosno ukupnu biodostupnost metala. Osim toga, neki autori ističu da pečurke mogu apsorbovati elemente direktno iz pora minerala. Ovo može biti razlog bolje korelacije nekih elemenata sa ukupnim, u odnosu na biodostupni nivo elemenata u tragovima u zemljištu [27].

U Srbiji, kao i u većini zemalja Evrope, uobičajena je konzumacija kultivisanih vrsta pečuraka, kao što su šampinjoni i bukovače, ali određene grupe ljudi sezonski sakupljaju i hrane se divljim pečurkama. Jedna od dobro poznatih i omiljenih jestivih divljih vrsta pečuraka je *Macrolepiota procera*, poznata kao sunčanica. Ona raste preko leta i jeseni, pojedinačno ili u grupama, u svim šumama ili ivicama šuma, a naročito u mešovitim i bagremovim, na livadama i pašnjacima. Jestivi deo njenog plodonosnog tela je šešir, dok je stabljika nejestiva. Ispitivanja sadržaja elemenata u *M. procera* u nezagađenim i zagađenim područjima, opisana su u nekoliko radova [2,3,19,29,37-52]. U kontrolisanim laboratorijskim uslovima ispitan je mehanizam njenog „odgovora“ na izlaganje niklu [53].

Sposobnost *M. procera* da biokoncentruje Cd, Hg, Cu, Zn, Ag, Na, Mg i K je dobro poznata [19,21,29,40,42,45,47,49,50,52].

Šešir *M. procera* je relativno bogat mineralnim sastojcima, uključujući kalijum, fosfor, magnezijum, natrijum, bakar, cink i kalcijum [46,47,52], a može se smatrati i dobrim izvorom selena u ljudskoj ishrani [54]. Pored esencijalnih elemenata, ova pečurka može akumulirati i toksične metale, kao što su kadmijum, olovo ili živa, i njihova koncentracija u plodonosnom telu može biti visoka, čak i u uzorcima sa nezagađenih područja [47,55].

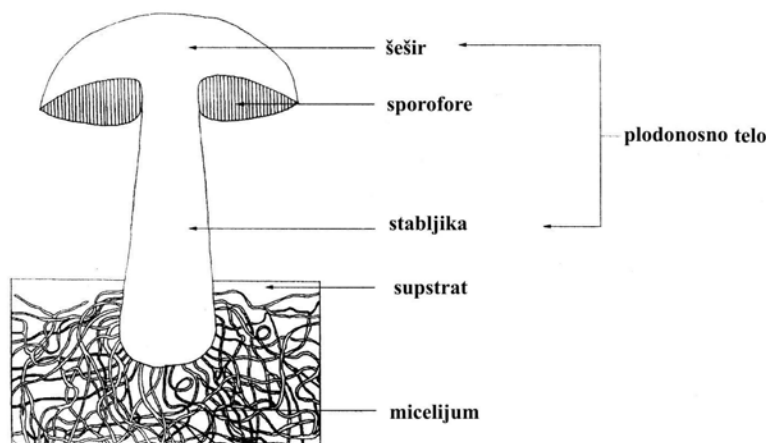
Po našim saznanjima, nema izveštaja o sadržaju elemenata u *M. procera* u Rasinskom okrugu, u centralnoj Srbiji. Cilj ovog istraživanja bio je: 1) određivanje koncentracije 20 makroelemenata i mikroelemenata u šeširima i stabljikama *M. procera* i zemljišnim supstratima, sa pet lokacija u Rasinskom okrugu, radi procene odnosa između ovih elemenata u pečurkama i zemljištu, 2) evaluacija razlika između sadržaja elemenata u uzorcima sa različitih lokacija, 3) izračunavanje translokacionog (TF) i biokoncentracionog faktora (BCF) za svaki element u cilju razumevanja akumulacionog potencijala *M. procera*, 4) ispitivanje mogućih korelacija između sadržaja Ag, Se, As, Cd i Pb u pečurkama i 5) procena nutritivne vrednosti i rizika po zdravlje konzumenata ove vrste pečurke na ispitanom području.

2. OPŠTI DEO

2.1. Uloga pečuraka u životnoj sredini

Pečurke pripadaju carstvu gljiva, velikoj grupi heterotrofnih eukariotskih organizama sa jako važnom ekološkom ulogom. Razgrađujući mrtvu organsku materiju, gradeći simbiotsku vezu s vaskularnim biljkama (mikorizu) ili zelenim algama i cijanobakterijama (formirajući lišajeve), te živeći parazitskim životom na svojim domaćinima, gljive u velikoj mjeri utiču na život na Zemlji. Uprkos tome, one su jedna od najslabije istraženih grupa organizama. Nije precizno izbrojeno koliko vrsta gljiva postoji na zemlji, ali po nekim procenama se smatra da ih na svetu ima čak 5,1 milion. U Evropi postoji najmanje 75000 vrsta, od kojih su više od 15000 makromicete, odnosno gljive koje formiraju plodonosna tela koja su vidljiva golom oku [30].

Plodonosno telo je morfološki deo gljive na kome se nalaze spore za razmnožavanje i njegov uobičajeni naziv je pečurka [30]. Zavisno od situacije i konteksta, izraz „pečurka“ se koristi kao sinonim za gljiva, ali se u stvari odnosi na mesnato plodonosno telo viših gljiva. Pečurke su veoma raznovrsna grupa gljiva. U podlozi, najčešće na zemljištu, razvija se micelijum koji, pri povoljnim uslovima formira plodonosno telo, koje se kod većine pečuraka, sastoji od stabljike i šešira (slika 1). Pečurka ima kratak životni vek, dok micelijum živi mnogo duže, obrazujući plodonosno telo više puta tokom svog života.



Slika 1. Prikaz pečurke

Za razliku od biljaka, pečurke ne poseduju hlorofil i zato nemaju sposobnost da koriste sunčevu svetlost i energiju za izgradnju organskih materija. Prema načinu života pečuraka, razlikujemo saprofite (razlagače), parazite i simbionte (mutualiste) [30,56,57]. Saprofitne pečurke se hrane biljnim i životinjskim ostacima i imaju ulogu reciklatora otpadnog šumskog materijala: lišća, iglica, šišarki četinara, trulog i izumrlog drveća, itd. Sve supstance organskog porekla pečurke i bakterije razlažu na neorganske sirovine i ponovo ih vraćaju u prirodu. Na taj način, pečurke zajedno sa bakterijama učestvuju u kruženju materije u prirodi. Parazitske pečurke svoju hranu uzimaju od živog domaćina. Simbionti su pečurke koje žive u zajednici sa drugim organizmima, a koje se stvaraju u obostranu korist. Pečurke, dakle, imaju različitu prehrambenu strategiju, a samim tim i različite ekološke uloge u odvijanju života na Zemlji. Neke od njih su toliko važne da se može s pravom reći kako bez njih, odnosno gljiva uopšte, živi svijet kakav poznajemo ne bi postojao. Dok u razgradnji životinjskih ostataka dominantnu ulogu imaju druge životinje i bakterije (gljive su ovdje manje zastupljene), u razgradnji biljnih ostataka vodeću ulogu imaju saprofitne pečurke, odnosno gljive, što je posebno izraženo u šumskim ekosistemima. Razgradnja mrtve organske materije do neorganskih komponenata, što je najvažnija ekološka uloga gljiva, omogućava biljkama da ih ponovo koriste u sintezi organskih jedinjenja. Ovo kruženje ugljenika i drugih biogenih elemenata u biosferi održava život na Zemlji. Bez takvog delovanja gljiva u prirodi, bio bi prekinut tok kruženja materije u prirodi i biljne zajednice bi se vrlo brzo našle zatrpane u sopstvenom otpadu. Uprkos ključnoj ulozi gljiva u biogehemijskom ciklusu elemenata, ne ceni se uvek stepen u kome one imaju kritičnu ulogu u procesima na Zemlji [56]. Micelijum saprofitnih pečuraka kolonizuje organske i neorganske delove zemljišta i proizvodi niz aktivnih hemijskih jedinjenja, uključujući enzime i različite organske kiseline. Ove pečurke najčešće izluče enzime van tela i pomoću njih razlože složenu organsku materiju (vanćelijsko varenje), a zatim je apsorbuju. Enzimski aparat gljiva uopšte, jedan je od najmoćnijih u živom svetu. Gljive razaraju sve na planeti: celulozne biljne omotače, lignin biljaka, hitinsku kutikulu insekata, i dr. Razgradnja lignina (prirodnog polimera koji daje čvrstoću drvu) gotovo je isključivo njihov zadatak. Proizvodnja enzima u saprofitnim pečurkama ima važnu ulogu u transformaciji huminskih supstanci, uključujući stvaranje humusa i mineralizaciju i mobilizaciju metala povezanih sa organskom materijom. Na taj način su pečurke

uključene u proces biogeohemijske transformacije metala, metaloida i drugih hemijskih elemenata [30].

Jako važna ekološka uloga simbiotnih pečuraka je u njihovom povezivanju s korenovim sistemom biljaka i građenju specifične, obostrano korisne simbiotske veze koju nazivamo mikoriza. Mikorizna pečurka svojim u tlu bogato razgranatim micelijumom, apsorbuje i mobilizuje organske i neorganske nutrijente (kao fosfor, kalijum, kalcijum, magnezijum, azot) i vodu kojima opskrbljuje svog biljnog partnera. Pečurka od partnera dobija proizvode fotosinteze (ugljene hidrate). Ovakva razmena povećava stabilnost čitavog ekosistema [30,56].

Hemijski procesi koji se odvijaju pri kontaktu pečuraka sa zemljištem su prilično složeni i veoma interesantni i vode do još uvek nedovoljno razumljivog i razjašnjenog fenomena apsorpcije, transporta i akumulacije različitih hemijskih elemenata u plodonosnim telima pečuraka [30]. Genetski i ekološki faktori (starost micelijuma, prinos plodonosnih tela, karakteristike zemljišnog supstrata), zajedno sa izvesnim slabo poznatim faktorima (obilnost i biodostupnost elemenata i uticaj njihovog oksidacionog stanja ili hemijskog oblika u supstratu na biokoncentracioni potencijal ili ekskluziju, mogućnost biometilacije nekih elemenata od strane pečuraka i povećana akumulacija metilovanih vrsta u telu pečuraka; obilje mogućih liganada u plodonosnim telima, uključujući sulfhidrilne grupe, disulfide ili metionin; pasivna ili aktivna apsorpcija) određuju sposobnost micelijuma (hifa) da apsorbuje, translocira i akumulira mnoge elemente u relativno visokim koncentracijama u plodonosnim telima pečuraka. Postoje brojni primeri kod divljih pečuraka, kao i gajenih u laboratorijskim eksperimentima, koji pokazuju da neke vrste sadrže pojedine elemente u povišenim koncentracijama, čak i kada je njihov sadržaj u supstratu nizak. U tom slučaju toksični elementi ili esencijalni u povećanim koncentracijama mogu ući u lanac ishrane, pa konzumacija takvih pečuraka predstavlja rizik po zdravlje ljudi [45]. Ako se nalaze na zagađenim područjima, kao što su industrijske zone, područja blizu puteva sa gustim saobraćajem, deponija kanalizacijskog mulja, emisiona područja u gradovima i druga, mogu sadržavati jako visoke koncentracije toksičnih elemenata [23,58-60]. Poznavanje koncentracije elemenata u divljim pečurkama može biti korisno pri vremenskom praćenju uticaja antropogenih emisija i zagađenja životne sredine.

Iz izloženog proizilazi da postojanje i distribucija različitih toksičnih komponenata, njihova apsorpcija i akumulacija u izvesnim pečurkama nije samo teoretski mikološki problem, u pogledu pronalaženja veze između sadržaja toksičnih komponenata i pripadnosti određenim taksonomnim grupama, već je značajna radi procene uticaja na zdravlje ljudi prilikom njihove konzumacije i sa aspekta toksikologije i životne sredine [61,62]. Kao što je pomenuto, saprofitne pečurke i simbionti imaju važnu ulogu u biogeochemijskom obrtu svih mineralnih konstituenata u zemljištu ili drugom supstratu u kome se micelijum razvija. Uprkos njihovoj ključnoj ulozi, biološki mehanizmi i faktori životne sredine koji utiču na biokoncentraciju elemenata i njihov sadržaj u plodonosnim telima su slabo poznati [50]. Mehanizam apsorpcije elemenata pomoću micelijuma i dalja translokacija i akumulacija u plodonosnom telu zavisi pre svega od vrste, a manje od roda ili familije kojoj pečurke pripadaju. Odnos između sadržaja ovih elemenata u zemljištu ili drugom supstratu i njihove biodostupnosti je veoma složen. Mnogi autori su ukazali na to da je merenjem koncentracije elemenata u zemljišnom supstratu i pečurkama, moguće proceniti pogodnost pečuraka kao potencijalnih bioindikatora zagađenja zemljišta toksičnim metalima [26].

Pečurke koje rastu na zagađenim područjima mogu apsorbovati toksine direktno u svoja tkiva, što ukazuje na mogućnost njihovog korišćenja pri detoksifikaciji kontaminiranog područja, u procesu zvanom bioremedijacija, odnosno mikoremedijacija [62,63]. Prednost pečuraka u tom procesu u odnosu na biljke nije samo u većoj sposobnosti akumulacije toksičnih materija, već naročito u lakoći preživljavanja pod nepovoljnim uslovima, pod kojima biljke upotrebljene za bioremedijaciju nisu dovoljno otporne da bi opstale. U tom pogledu su neophodna dalja proučavanja u smislu potvrđivanja upotrebe pečuraka za mikoremedijaciju [55,62]. Pri tome se mora imati u vidu da pojedini metali u umerenim koncentracijama mogu da inhibiraju rast micelijuma, a njihove visoke koncentracije mogu uticati na produkciju plodonosnih tela, ali i dovesti do uginuća pečuraka. U tom pogledu, kadmijum se pokazao kao najtoksičniji, kobalt i olovo mogu uzrokovati maksimalnu redukciju proizvodnje plodonosnih tela, dok cink i gvožđe deluju kao stimulatori [27,64].

2.2. Zemljište kao izvor mikroelemenata i mikroelemenata

Zemljište je nastalo raspadanjem stena i vremenom se formiralo i menjalo pod uticajem prirodnih (raznih organizama, klime, reljefa) i antropogenih aktivnosti. U njegov sastav ulaze svi poznati elementi, čija koncentracija i oblici u kojima se nalaze zavise od geohemijskog porekla (usled različitog sastava stena iz kojih se zemljište formiralo) i od ljudskih aktivnosti (industrija, sagorevanje fosilnih goriva, primena agrohemikalija, atmosferska depozicija). Mada elementi u tragovima uglavnom potiču iz početnih stena, njihova distribucija unutar zemljišnog profila, kao i podela između komponenata zemljišta, rezultat je različitih pedogenih procesa, kao i spoljašnjih, naročito antropogenih faktora [65]. Kod proučavanja zemljišta veoma je važno napraviti razliku između prirodno prisutnih, *background* koncentracija elemenata i količine dodatih ljudskim uticajem, jer neka zemljišta mogu prirodno sadržavati povećane količine pojedinih metala (na pr. nikel).

Zemljište je veoma specifična komponenta biosfere i ima važnu ulogu u procesima u životnoj sredini, jer se ponaša kao prirodni pufer koji kontroliše transport hemijskih elemenata i jedinjenja do atmosfere, hidrosfere i živog sveta i predstavlja geohemijski „sakupljač“ kontaminanata. Naime, ono je često skladište elemenata jer čvrste čestice, kao glina i humus, imaju naelektrisanja kojima vezuju katjone, čime, mada privremeno, sprečavaju njihovo oslobađanje. Zato je postojanost kontaminanata u zemljištu mnogo duža u odnosu na druge delove biosfere, pa je jednom zagađeno zemljište, posebno toksičnim metalima, praktično trajno. Za razliku od organskih zagađivača, metali se ne razlažu i ostaju u životnoj sredini [66]. Oni imaju potencijal bioakumulacije i biomagnifikacije. Metali iz antropogenih izvora su u principu mobilniji od pedogenih i litogenih [67]. Razvoj industrije i poljoprivrede doveo je do povećanja koncentracije elemenata u tragovima u životnoj sredini, često iznad njihovog prihvatljivog nivoa. Poremećaj *background* koncentracija prisutnih elemenata i jedinjenja u zemljištu može poremetiti biološke procese u životnoj sredini, i preko biljaka i životinja ući u lanac ishrane i dovesti do štetnih posledica po ljudsko zdravlje [66].

Ponašanje elemenata u zemljištu zavisi od oblika u kojima se oni nalaze, a koji jako zavise od pH ili redoks uslova (Eh), obzirom da oni utiču na njihovu adsorpciju,

desorpciju, kompleksiranje ili koprecipitaciju. Na procese sorpcije i desorpcije utiču i: kapacitet izmene katjona (CEC – cation exchange capacity), organska materija, oksidi i hidroksidi, uglavnom gvožđa, mangana i aluminijuma, mikroorganizmi. Ovi faktori životne sredine kontrolišu i utiču na remobilizaciju (oslobađanje) elemenata i otpuštanje potencijalno opasnih elemenata u vodu, biljke i konačno ulaženje u lanac ishrane [65]. Reaktivnost samih elemenata, koja zavisi od njihovog oblika i jačina njihovih veza sa supstratom (zemljištem) utiče na mobilnost, a time i na biodostupnost i toksičnost elemenata za organizme. Rastvorni oblici toksičnih metala su opasniji zbog njihove lake dostupnosti biljkama i životinjama. Zato postoji veliki interes u pogledu poboljšanja razumevanja asocijacija element - čvrsta faza u prirodnim i zagađenim zemljištima.

2.3. Apsorpcija makroelemenata i mikroelemenata od strane pečuraka

Intenzivno istraživanje makroelemenata i mikroelemenata, posebno toksičnih metala, koji se nalaze u pečurkama počelo je 1970-ih godina [2]. Istraživanje je uglavnom imalo dva cilja: pronalaženje jestivih vrsta koje akumuliraju velike količine nekih elemenata u tragovima, radi procene uticaja prisustva elemenata u pečurkama na ljudsko zdravlje i mogućnost korišćenja plodonosnog tela pečuraka, kao bioindikatora zagađenja životne sredine metalima. Rezultati su pokazali da pečurke, pored toksičnih elemenata, mogu sadržavati povećane koncentracije esencijalnih elemenata koji zbog toga mogu biti potencijalno toksični.

Koncentracije elemenata u različitim vrstama pečuraka koje rastu na istom području su u velikoj meri različite, što ukazuje da je, pre svega, apsorpcija elemenata iz supstrata zavisna od vrste [26-29]. Uzorci određene vrste pečuraka, uzorkovani sa različitim nezagađenih lokacija, mogu sadržavati iste elemente u tragovima u znatno različitim koncentracijama, dok sadržaj glavnih nutrijenata (K, P, Ca, Mg) može biti nezavistan od područja sa koga se uzorci prikupljaju [26,27,64,68,69]. Pri tome je prilično teško odrediti efekte faktora okoline na koncentraciju tih elemenata. Interesantno je da sadržaj nekih elemenata u tragovima u različitim uzorcima iste vrste, sakupljenim na istom području, može biti značajno različit [26-29].

Pečurke mogu akumulirati elemente iz različitih izvora (zemljište, voda, vazduh) [13-16], ali je glavni izvor elemenata u pečurkama njihov zemljišni supstrat. Sa

povećanjem koncentracije elemenata u zemljištu može se povećati njihov sadržaj u pečurkama [13-15,17,18]. Međutim, neke vrste pečuraka akumuliraju ekstremno visoke koncentracije elemenata, čak i kada rastu na zemljištu sa niskim sadržajem tih elemenata [19]. Zato se može reći da hemijski sastav pečuraka u suštini reflektuje elementarni sastav medijuma u kome one rastu, a to je najčešće zemljište, ali je stepen u kome postoji ova relacija veoma promenljiv i zavisi od mnogo različitih faktora. Da bi se se mogle otkriti i/ili objasniti različite tendencije apsorpcije elemenata, trebalo bi uvek ispitivati određeni sistem zemljište – pečurke.

Faktori koji se mogu smatrati značajnim za akumulaciju elemenata u pečurkama su: sastav i karakteristike supstrata, starost plodonosnog tela i micelijuma, gustina i dubina micelijuma, interval između fruktifikacija (formiranja plodonosnog tela), udaljenost od izvora zagađenja [3,18,20,27-29,70,71].

Velike varijacije koje postoje u sadržaju različitih elemenata u uzorcima iste vrste, pokazuju da osobine samih elemenata, oblik u kome se nalaze, jačina i vrsta veze u zemljištu, rastvorljivost u zemljišnom rastvoru, sam mehanizam apsorpcije različitih elemenata od strane pečuraka, utiču na njihovu biodostupnost. Što se tiče rastvorljivosti, Ag, Cr, Sn, Ti, Y se smatraju veoma slabo rastvornim u zemljišnom rastvoru, As, Hg, Pb, F su jako adsorbovani na česticama zemljišta, pa se ne mogu lako transportovati do pečuraka, B, Co, Cu, Mn, Mo, Ni su mobilni u zemljištu i mogu se lako preuzeti, Cd, Se, Zn su veoma mobilni i pečurke ih lako mogu akumulirati [65]. Kada su u pitanju makroelementi, zabeležena je visoka akumulacija kalijuma od strane pečuraka (20-40 puta veći nivo u odnosu na supstrat), natrijum i kalcijum pečurke ne akumuliraju, dok su nivoi magnezijuma u plodonosnim telima čak niži u odnosu na supstrat [1].

Na apsorpcioni kapacitet pečuraka utiču interakcije između elemenata i anjona u zemljištu. Apsorpcija metala iz supstrata pomoću micelijuma jako zavisi od samog jedinjenja metala, zato što dostupnost katjona u velikoj meri zavisi od odgovarajućih anjona. Osim toga, postoji stimulišući ili inhibirajući uticaj između samih katjona. Zabeleženo je da u nekim vrstama pečuraka brza akumulacija bakarnih jona utiče na apsorpciju kalijumovih i magnezijumovih jona. Zatim, interakcija bakra i kadmijuma pri niskim koncentracijama značajno redukuje apsorpciju kadmijuma, ali povećava apsorpciju bakra u vrstama *Volvariella volvacea* i *Pleurotus sajor-caju*. U ovim

pečurkama kadmijum deluje visoko, a bakar najmanje inhibirajuće na rast micelijuma, što sugerise da se toksičnost kadmijuma može redukovati suplementacijom bakra [64].

Koncentracije elemenata u nekim vrstama pečuraka su veće nego u biljkama, voću i povrću [18,24], što sugerise da one poseduju veoma efektivan mehanizam apsorpcije elemenata u tragovima iz zemljišta [26,71] koji se prilično razlikuje od biljaka. Zabeležena je značajno veća koncentracija cinka i bakra u većini pečuraka u odnosu na biljke, kao i jaka akumulacija kadmijuma i žive u nekim vrstama [26].

Sposobnost pečuraka za akumulacijom elemenata, kao karakteristična i diferencirajuća biološka osobina, na osnovu svega rečenog, može imati dva porekla: 1) bioakumulacija koja pretpostavlja prisustvo izvesnih jedinjenja u pečurkama, koja vezuju elemente i koja može biti povezana sa normalnim koncentracijama elemenata u životnoj sredini i 2) veći sadržaj elemenata kao posledica njihovog većeg sadržaja u životnoj sredini [71].

Micelijum pečuraka omogućava dobar kontakt sa supstratom i optimalnu apsorpciju, mada je pretpostavljen i direktan pristup elemenata kroz plodonosno telo, odnosno apsorpcija elemenata direktno iz pora minerala [4,27]. Izdvajanje elementa se postiže jakim helatirajućim ili vezujućim sistemima pomoću specifičnih funkcionalnih grupa (sulfhidrilne, karboksilne ili amino grupe) koje se nalaze u pečurkama. To su molekuli srednje veličine, izolovani iz različitih vrsta pečuraka: u slučaju arsena – uglavnom dimetilarsinska kiselina, zatim proteini, kao Cd-vezujući protein, fitohelatini, Hg-vezujući protein, metalotioneini koji su Cu-vezujući, Ag-vezujući protein [4,71,72]. Iz vrste *Agaricus macrosporus* izolovan je Cd-mikofosfat, kadmijum vezujući fosfoglikoprotein niske molekulske mase, koji ne sadrži sumpor, ali njegov veliki deo čine kisele amino-kiseline, glukoza i galaktoza. Izolovana su i četiri nisko-molekulska glikoproteina koja sadrže sumpor i vezuju kadmijum [73]. Iz vrste *Agaricus bisporus*, koja ne akumulira kadmijum, nisu izolovani metal-vezujući proteini niske molekulske mase, pa je pretpostavljeno da pojava akumulacije kadmijuma u nekim *Agaricus* vrstama može biti povezana sa prisustvom Cd-mikofosfatina ili sličnih Cd-vezujućih proteina. Prisustvo ili odsustvo ovakvih jedinjenja u pečurkama utiče na njihovu sposobnost da ekstrahuju elemente iz supstrata i selektivno ih preuzimaju i čuvaju u tkivima, što za posledicu ima različit sadržaj elemenata u njima [26].

Razlika između vrsta u sposobnosti apsorpcije i akumulacije elemenata istaknuta je od strane mnogih autora [26-29]. Velike su fluktuacije u sadržaju elemenata dobijene u uzorcima različitih vrsta pečuraka koje su sakupljene na istom mestu [20,26,74]. Neke vrste pečuraka, posebno iz roda *Agaricus*, *Calocybe*, *Lepista*, *Macrolepiota*, *Boletus*, *Lycoperdon* imaju visok bioakumulacioni kapacitet za živu [21,22,25,70]. Visoke koncentracije kadmijuma primećene su u nekim pečurkama iz roda *Agaricus* [2,4,23]. Interesantno je da otrovne i nejestive pečurke sadrže veće količine metala od jestivih vrsta [74]. Zabeležena je veoma efikasna akumulacija kadmijuma od vrste *Amanita muscaria* [75] koja je jedna od najtoksičnijih poznatih vrsta pečuraka. Ova vrsta akumulira znatne količine kadmijuma, žive i selena, dok su drugi elementi kao arsen, antimon, kobalt i srebro prisutni u nižim koncentracijama nego u zemljištu. Jasno je da postoji neka selektivnost u preuzimanju elemenata u tragovima iz zemljišta, mada se ponekad vrši i uopštavanje da su izvesne vrste bogatije u svim elementima u tragovima od drugih vrsta. Byrne i saradnici [76] ističu da one vrste koje su poznate kao akumulatori kadmijuma i žive (*Agaricus*, *Lycoperdon*, *Boletus*) akumuliraju i srebro, mada ne postoji striktna korelacija. Cocchi i saradnici [18] pokazali su da neke pečurke, a među njima i neke izvrsne jestive vrste, kao *Amanita caesarea* i *Boletus edulis*, mogu akumulirati velike količine više elemenata.

Izgleda da ne postoji veza između količine elemenata u tragovima u pečurkama i familije kojoj ta vrsta pripada. Neki autori su sugerisali da su svi članovi *Agaricaceae* familije akumulatori žive, ali se pokazalo da to nije tačno [75]. Čak se i jako slične vrste veoma razlikuju po sposobnosti akumulacije. Na primer, *Amanita muscaria* koja akumulira živu i selen, znatno se razlikuje od *Amanita pantheria* i *Amanita phalloides*, koje nemaju tu sposobnost [75]. Takođe je pronađena visoka koncentracija srebra u rodu *Agaricus*, dok druge vrste iz familije *Agaricaceae*, kao *Leucoagaricus pudicus*, ne akumuliraju srebro u nekom značajnijem obimu [76].

Dobro je poznata sposobnost nekih vrsta pečuraka za akumulacijom srebra [77-79]. Nedavno su objavljeni podaci o ligandima koji se nalaze u pečurkama, a za koje se vezuje Ag (Ag^+) [80-82]. Zabeležena je hiperakumulacija ovog elementa od strane pečuraka iz roda *Amanita* [78].

Jedna grupa elemenata koja se, ili nalazi u zemljištu u obliku koji nije dostupan pečurkama, ili je delimično odbačena od strane mnogih ispitivanih pečuraka, uključuje

gvožđe, kobalt i mangan. Koncentracije ovih elemenata u pečurkama su, po nekim autorima, niže od onih pronađenih u zelenim biljkama [74], dok su, po drugim autorima, slične [2]. Uobičajene koncentracije gvožđa u pečurkama su od 30 do 150 mg/kg suve materije (sm), kobalta manje od i približno 0,5 mg/kg sm, sa retkim izuzecima koji prelaze 1 mg/kg sm, a mangana između 10 i 60 mg/kg sm, s tim što u *M. procera* i *B. edulis* može preći 100 mg/kg sm [83].

Sadržaj bakra u pečurkama je viši nego u zelenim biljkama [26]. Posebno se *Tricholoma terreum* odlikuje visokom sposobnošću akumulacije bakra [70], dok se približno iste koncentracije drugih metala (Be, Cs, Cr, Ni, Ag, Sr, Tl, Zn) nalaze u pečurkama i u zelenim biljkama [2]. Uobičajene koncentracije bakra u većini vrsta sa nekontaminiranih područja kreću se od približno 20 do 100 mg/kg sm, ali postoji nekoliko akumulirajućih vrsta pečuraka (*A. macrosporus*, *Lycoperdon perlatum*, *M. procera* i dr.), u kojima sadržaj ovog metala može biti znatno povećan, posebno na zagađenim lokacijama [83]. Cink u pečurkama ima nešto širi opseg koncentracija u odnosu na Cu, i to između 25 i 200 mg/kg sm, sa značajno povećanim koncentracijama u blizini topionica cinka [83,84].

Većina jestivih vrsta divljih pečuraka je siromašna selenom (< 1 mg/kg sm), ali postoje vrste koje su prirodno bogate ovim elementom [85]. Visoke koncentracije selena određene su u nekim pečurkama iz roda *Boletus* (*Boletus edulis*, *B. Pinicola*, *B. Aestivalis*), roda *Albatrellus*, naročito *Albatrellus pes-caprae*, sa oko 200 mg Se/kg sm, u proseku, što je čini najbogatijom ovim elementom među pečurkama [86]. Se je poznat kao antioksidans i antagonist toksičnih efekata metil-Hg, pa su neki autori istraživali vezu između ova dva elementa u pečurkama. Primećena je njihova pozitivna korelacija u *M. procera*, a negativna u *B. edulis*. Nepostojanje korelacije Hg i Se zabeleženo je kod nekoliko vrsta roda *Agaricus*. Razlike u rezultatima pokazuju da je strategija apsorpcije i akumulacije ovih elemenata zavisna od vrste [87].

Normalni nivoi arsena u pečurkama su obično manji od 1 mg/kg sm. Visoko akumulirajuće vrste mogu sadržavati ovaj element u jako visokim koncentracijama (na pr. *Laccaria amethystea*, sa maksimalnom vrednošću od 146,9 mg/kg sm, a u zagađenim područjima čak 1420 mg/kg sm [83].

Sadržaj metala u supstratu je važan faktor [88], ali postoji velika razlika u apsorpciji između metala: kadmijum, živa i bakar se akumuliraju u pečurkama, sadržaji

cinka i mangana u pečurkama i u odgovarajućim supstratima su uporedivi, dok je koncentracija olova i gvožđa niža u pečurkama nego u supstratu [2,4,23].

Biokoncentracioni faktor (BCF) predstavlja količnik koncentracije nekog elementa u šesiru ili stabljici i njegove koncentracije u zemljišnom supstratu. Pokazano je da je biokoncentracioni faktor otprilike isti za uzorke *Lycoperdon perlatum* sa nezagađenih područja i područja koja su jako kontaminirana živom [75,89]. Ovo sugeriše da pečurke mogu koristiti ili prilagoditi samo izvesnu frakciju tragova metala dostupnu iz zemljišta. Bioakumulacija pojedinih metala od strane nekih vrsta pečuraka proučavana je i praćenjem njihove koncentracije prilikom veštačke kontaminacije zemljišta različitim koncentracijama tih metala [71]. Pri tome je zaključeno da akumulacija zavisi od vrste metala, pa se tako sadržaj kadmijuma i žive u pečurkama povećava sa povećanjem njihovih koncentracija u zemljištu, dok se koncentracije olova u pečurkama ne menjaju bitno sa povećanjem njegovog sadržaja u zemljištu [70,71]. Međutim, neki autori [75] su zabeležili da *Agaricus bisporus* akumulira skoro konstantnu frakciju žive iz veštački kontaminiranog supstrata. Niže koncentracije bakra se akumuliraju u nekom stepenu od strane pečuraka, dok visoke koncentracije ovog metala dostižu ravnotežu i ostaju konstantne.

Mehanizam kojim se neki metali akumuliraju je prilično nerazjašnjen, mada izgleda da je povezan sa pomenutim reakcijama helatizacije sa SH-grupama proteina, a posebno sa metioninom. Ipak, određeni su veoma niski nivoi olova, kadmijuma i žive u uzorcima *Psalliota bispora*, koja je kultivisana sa višim sadržajem metionina, u odnosu na druge vrste [70,74]. Kod vrste *Macrolepiota procera* postoji hipotetička mogućnost da otpušta helatirajući agens iz micelijuma u zemljište, da bi se omogućilo preuzimanje neorganskih hranljivih sastojaka, uključujući i metale, i dalje njihovo prenošenje u stabljiku i šesir [90].

Postoje podaci i o akumulaciji metala od strane pečuraka koje rastu na raspadnutom drveću [91], ali nije postavljena jasna korelacija između koncentracije metala u tim pečurkama i odgovarajućem supstratu, jer u sastav supstrata ulaze i živi ili mrtvi micelijum. Međutim, postoji značajna razlika i u akumulacionim odnosima i u apsolutnim koncentracijama u zavisnosti od vrste drveća na kojima pečurke rastu.

Neki autori beleže da na koncentracije elemenata u pečurkama utiču pH i sadržaj organske materije u zemljištu [4,26,88]. Optimalna apsorpcija olova odvija se pri pH

vrednošću zemljišta 5, a kadmijuma pri $\text{pH} < 5,5$ [4]. Što se tiče sadržaja organske materije u zemljištu pronađena je značajna pozitivna korelacija između koncentracije žive u pečurkama koje su sakupljane na nezagađenim područjima i sadržaja organskog ugljenika u zemljištu [88].

Kada su u pitanju povećane koncentracije elemenata u zemljištu usled njegove kontaminacije, pečurke sakupljene na tim područjima obično sadrže povećane koncentracije tih metala [2,8,92]. Tako su visoke koncentracije metala u pečurkama primećene u blizini auto-puteva i uopšte, puteva sa gušćim saobraćajem (pečurke sa tih područja mogu sadržavati jako visoke koncentracije olova) [23,70,71], na zemljištima koja su tretirana otpadnim muljem ili fertilizerima (đubrivima) [93], u delovima sa velikom emisijom gasova, uključujući velike gradove [23], zatim u blizini topionica metala [3,5,88,60]. Znatno povećane koncentracije olova i kadmijuma pronađene su u pečurkama koje rastu u blizini topionica olova, žive i bakra [3,60]. Ekstremno visoke koncentracije nikla sadrže pečurke koje su sakupljene u oblasti oko topionice nikla [5].

Prema nekim autorima, starost pečuraka ili njihova veličina nisu od velikog značaja za sadržaj elemenata u njima [2,23], čak su zabeležene visoke koncentracije elemenata u mlađim pečurkama. Ovo se može objasniti transportom elemenata od micelijuma do plodonosnog tela na početku fruktifikacije, dok u daljem porastu mase plodonosnog tela, koncentracija elementa može i da opada.

Po mišljenju nekih autora, nivoi elemenata u pečurkama znatno zavise od starosti micelijuma i od intervala između fruktifikacija [2,23]. Najveće količine elemenata su primećene u početnom „najplodnijem talasu“ gajenih pečuraka *Agaricus bisporus*. Nivoi elemenata u divljim *Agaricus bisporus* su znatno veći od onih u kultivisanim [20,74]. Ovo se može objasniti ne samo razlikama u sastavu supstrata i kontaminacijom, već i starošću micelijuma, što u prirodi može biti nekoliko godina, a u gajenim pečurkama samo nekoliko meseci [64]. Ako se uzorci sakupljaju na istom mestu na rastojanju od nekoliko desetina kvadratnih metara, ne može se znati da li plodonosno telo pečuraka potiče od jednog ili više micelijuma različite starosti. Ovo može objasniti varijacije u sadržaju elemenata između pečuraka, sakupljenih na istom mestu istog dana [64].

Doprinos atmosfere depozicije koncentraciji elemenata je, po nekim autorima, od manjeg značaja zbog kratkog vremena života pečuraka (obično 10 – 14

dana) [2,23]. Međutim, Michelot i saradnici [4] ističu da je prenos elemenata vazduhom i njihova direktna apsorpcija preko plodonosnog tela pečuraka neosporiva, posebno u slučaju kadmijuma, olova i žive. Tuzen i saradnici [74] su na osnovu razlike u sadržaju olova u opranim i neopranim pečurkama, zaključili da niži sadržaj olova (za 68%) u opranim pečurkama može biti rezultat visokog zagađenja olovom iz vazduha.

Većina elemenata se distribuira nejednako unutar pečuraka [60,94]. Najveći nivoi su obično zabeleženi u sporoforama (ali ne u sporama), manje u šeširu, a najmanje u stabljici [90,94]. Translokacioni faktor (TF), koji predstavlja odnos između koncentracije elementa u šeširu prema njegovoj koncentraciji u stabljici, omogućava da se vidi da li postoji izražena sklonost izvesnog elementa da se nalazi u određenom delu pečurke. Pri tom je poznavanje mehanizma transporta elemenata od micelijuma do plodonosnog tela ograničeno. Postoje podaci da na transport žive utiče sadržaj SH-grupa u proteinu nosiocu, a da transport kadmijuma ima drugi mehanizam [2].

2.4. Pečurke kao potencijalni bioindikator zagađenja životne sredine toksičnim mikroelementima

Bioakumulacija elemenata je pitanje od rastućeg interesa od problema sa živinim fungicidom 1960-ih god. Kvantitativne informacije su sada dostupne o akumulaciji metala u različitim biljkama i životinjama u odnosu na supstrat ili koncentraciju u hrani, mada je transfer elemenata kroz nekoliko nivoa komplikovanijih lanaca ishrane (biomagnifikacija) mnogo manje dokumentovan.

Bioakumulacija se smatra dobrim, ponekad ključnim kriterijumom za procenu opasnosti i rizika od toksikanata, naročito zato što to može biti preduslov za negativne efekte u ekosistemu. Da bi bio dobar indikator, promene u odgovoru na zagađivač trebalo bi meriti sa tačnošću i preciznošću i morale bi se povezati sa uzrokom.

Biokoncentracioni faktor (BCF) pruža informaciju o akumulacionom potencijalu određene vrste pečuraka. Njegova vrednost veća od 1 pokazuje da je ta vrsta akumulator, a ako je manja od 1, pečurka eliminiše, odnosno „isključuje“ taj element [40].

Proučavanja metala u pečurkama pokazala su da kod nekih vrsta pečuraka postoji korelacija između sadržaja metala u pečurkama i izvora zagađenja, kao što su

topionice i područja u blizini puteva. Pomenuto je da pečurke imaju kratko vreme života, oko 1 – 2 nedelje, dok micelijum u zemljištu opstaje mnogo godina. Zahvaljujući tome, pečurke su posebno pogodne kao bioindikator, jer postoji kratko vreme za izlučivanje metala ili za taloženje zagađujućih materija na površini šesira. Međutim, brzina apsorpcije je različita između vrsta, kao i kod iste vrste za različite metale, što neke vrste pečuraka čini boljim indikatorima za pojedine elemente od drugih. Da bi neka vrsta pečurke bila dobar bioindikator zagađenja životne sredine, neophodno je da poseduje sledeće osobine: mora se nalaziti u velikom broju na ispitivanom području, sposobnost apsorpcije elemenata mora biti visoka, sposobnost efikasnog preživljavanja pod tim nepovoljnim uslovima i postojanje malih unutrašnjih varijacija u apsorpciji i akumulaciji, da bi se minimizirao broj potrebnih uzoraka [55]. Do sada je istraživana visoko-akumulirajuća sposobnost nekoliko vrsta pečuraka, odnosno njihovih plodonosnih tela, radi njihove eventualne upotrebe kao bioindikatora zagađenja životne sredine metalima [2]. Prilikom proučavanja bioindikatorske uloge pečuraka poželjno je uspostavljanje korelacije između koncentracije elemenata u pečurkama i životnoj sredini. Zemljišni supstrat u kome se nalazi micelijum pečuraka je obično jedini izvor apsorbovanog, translociranog i akumuliranog elementa u pečurkama, dok na mestima sa visokim atmosferskim zagađenjem metalima, spoljašnja kontaminacija sa adsorbovanim česticama na površini, ili direktna apsorpcija metala preko plodonosnog tela pečuraka, može imati izvestan uticaj na sadržaj metala u pečurkama [4,22].

Merenjem koncentracije elemenata u zemljištu i u pečurkama moguće je proceniti pogodnost pečuraka kao potencijalnih bioindikatora zagađenja zemljišta metalima. Ako ne postoji korelacija između koncentracije metala u pečurkama i supstratu, takve vrste nisu pogodni bioindikator zagađenja zemljišta metalima. Falandysz i Chwir [90] su pokazali da postoji dobra korelacija između koncentracije žive u uzorcima vrste *Macrolepiota procera*, sakupljenim na nezagađenim područjima i sadržaja ovog metala u njihovim supstratima. Ovo ukazuje na bioindikatorski potencijal ove vrste pečuraka, ali samo kada je živa prisutna u niskim koncentracijama u životnoj sredini, obzirom da nije određena gornja granica koncentracije žive u zagađenom matriksu, koja bi bila u linearnoj vezi sa sadržajem ovog metala u *M. procera*. Visoka sposobnost *M. procera* za akumulacijom žive, pokazana je i u drugim radovima [40,45], pri čemu je ponovo istaknuto da biokoncentracioni potencijal ove vrste, kada je

živa u pitanju, opada sa povećanjem stepena kontaminacije zemljišnog supstrata ovim elementom. [45]. Proučavanjem i poređenjem apsorpcije nekoliko metala u raznim vrstama pečuraka u odnosu na lokacije koje su sa različitim tipom i stepenom zagađenja, Carvalho i saradnici [55] su istakli da postoji jasna pozitivna korelacija između koncentracije olova i bakra u *M. procera* i supstratu, dok ostale vrste pečuraka pokazuju međusobne razlike u sadržaju ispitivanih elemenata. Na osnovu toga su zaključili da je sadržaj elemenata u pečurkama zavistan od vrste i da pečurke mogu biti pogodni bioindikator za proučavanje stepena zagađenja životne sredine metalima. Osim toga, autori podržavaju upotrebu pečuraka za bioremedijaciju, odnosno mikoremedijaciju, s tim da su u tom pogledu potrebna dalja ispitivanja.

Mišljenje nekih autora je da vrste pečuraka koje poseduju sposobnost efektivne apsorpcije i akumulacije nekih elemenata, čak i na nezagađenim područjima, mogu biti pogodni biološki indikatori pri praćenju zagađenja životne sredine metalima [88]. Kao pogodne vrste naveli su: *Lycoperdon*, *Coprinus*, *Macrolepiota*, *Clitocybe*. Drugi autori [18] ne podržavaju takav stav, upravo zbog te činjenice da neke vrste pečuraka koje rastu na nezagađenim terenima mogu sadržavati jako visoke koncentracije pojedinih elemenata i zato dovode u pitanje upotrebu pečuraka kao bioindikatora. Cocchi i saradnici su kao primer naveli vrstu *Calvatia utriformis* koja je sakupljena na nezagađenom terenu, a sadržavala je visoke koncentracije olova [18].

Stav nekoliko autora je da se plodonosna tela pečuraka ne bi mogla smatrati pogodnim i preciznim bioindikatorima zagađenja životne sredine metalima, ali da mogu biti korisna za razlikovanje nezagađenih i zagađenih područja [2,60]. Vrste *Mycena pura*, *Lepista nuda*, *Lycoperdon perlatum* i *Coprinus comatus* imaju visoko informativnu vrednost u pogledu zagađenja olovom [2].

Na osnovu dosadašnjih literaturnih podataka može se zaključiti da se mišljenja o mogućoj bioindikatorskoj ulozi pečuraka razlikuju i da u tom pogledu nisu izvedena detaljnija ispitivanja.

2.5. Nutritivna vrednost pečuraka

Od najstarijih vremena divlje jestive pečurke smatrale su se delikatesom i nalazimo ih u jelovnicima starih Egipćana, Vavilonaca, Indijanaca i Kineza [95]. Osim u ishrani, od samog početka su se koristile i u medicinske svrhe [96]. U poređenju sa kultivisanim pečurkama čiji je broj za sada ograničen na 30 vrsta, postoji najmanje 2000 vrsta divljih pečuraka, od kojih se oko 30 smatra jestivim [49].

Njihova upotreba varira među nacijama. U većini evropskih zemalja postoji ustaljeno, opšte prihvaćeno konzumiranje uglavnom kultivisanih pečuraka, posebno vrste *Agaricus bisporus* (šampinjoni) i *Pleurotus ostreatus* (bukovača), ali su širom sveta i divlje vrste pečuraka postale važan deo ishrane stanovnika pojedinih lokalnih zajednica i vegetarijanaca [24,97]. Poslednjih godina su sve zastupljenije u ishrani većeg broja ljudi, zbog svoje specifične arome i teksture, a pre svega, nutritivnih i farmakoloških karakteristika [98,99].

Poznavanje nutritivne vrednosti pečuraka još uvek je ograničeno i svodi se na ograničen broj pečuraka, zbog nedovoljnog poznavanja sastava i uglavnom oskudnih informacija o biodostupnosti njihovih konstituenata [1].

Sadržaj suve materije je nizak, u opsegu 60 – 140 g/kg, ali se, ako je prava vrednost nepoznata, za proračune obično koristi 100 g/kg [1]. Tako visok sadržaj vode utiče na teksturu i na kratak rok trajanja plodonosnog tela. Nutritivna vrednost pečuraka je mala, kada su u pitanju lipidi, zbog njihovog niskog sadržaja (uglavnom od 2% do 6%, računato na suhu materiju (sm)) i malog udela poželjnih omega-3 masnih kiselina. Postoji veliki raspon u sadržaju sirovih proteina (od oko 20 do preko 50% na sm) između različitih vrsta pečuraka, pri čemu je udeo esencijalnih amino-kiselina znatan, što pečurkama daje veću nutritivnu vrednost od većine biljaka. Preovlađujuća komponenta u pečurkama su ugljeni hidrati (u većini vrsta preko 50%). Visok sadržaj nerastvornih vlakana u pečurkama je nutritivno poželjan. Od polisaharida uglavnom sadrže glikogen, koji je rezerva polisaharida u pečurkama i hitin [1]. Zbog hitina koji je nerastvoran u vodi i neprobavljiv u ljudskom želucu, moguće su mučnine posle obilnog jela od pečuraka kod dece i ljudi sa osetljivim želucom. Zato pečurke ne bi trebalo jesti svakodnevno, i što je još važnije, ne konzumirati više od 200 – 300 g po jednom obroku.

Zbog malog udela lipida, glikogena i niskog sadržaja suve materije, pečurke imaju nisku energetska vrednost (oko 100 kJ/100g svežih pečuraka) [1]. Specifični β -glukani u pečurkama su od velikog značaja zahvaljujući njihovom pozitivnom efektu na zdravlje ljudi. Visok sadržaj ergosterola je koristan u ishrani vegetarijanaca i vegana, zbog njihovog ograničenog unosa ergokalciferola [1].

Pečurke sadrže obilje minerala poželjnih u ljudskoj ishrani [100]. Obično su bogate fosforom i kalijumom i njihov sadržaj je veći nego u njima nego u većini vrsta povrća. Niske koncentracije natrijuma u pečurkama čine ih pogodnim za ishranu osoba sa hipertenzijom, a kombinacija sa visokim sadržajem kalijuma, sugeriše njihovu upotrebu u antihipertenzivnoj dijeti [101].

U pečurkama se mogu naći znatne količine mikroelemenata, kao što su Cu i Zn, koji imaju značajnu nutritivnu vrednost u ljudskoj ishrani. Treba napomenuti da je situacija drugačija kod pečuraka sa područja zagađenih ovim metalima i da tada postoji rizik od njihovog preteranog unosa [30].

Prisustvo velike količine minerala u tragovima u pečurkama je od velikog biohemijskog interesa i pored nutritivnog, ima i klinički značaj [102,103].

Selen je mikronutrijent i kofaktor u selenoenzimima i poznat je kao antioksidans i stimulans ako se uzima u ultra-malim dozama [104]. Iako je potreban u relativno malim količinama, neophodnu dozu nije lako ispuniti. Njegov sadržaj u hrani je obično nizak, ali kao što je napomenuto, neke pečurke su bogate selenom [30,84,85,86,105] i mogu služiti kao dobar izvor ovog obično deficitarnog elementa.

2.6. Rizik od trovanja toksičnim mikroelementima u pečurkama

Iz poglavlja 2.3. može se videti da divlje jestive pečurke mogu sadržavati velike količine mineralnih makro- i mikronutrijenata, neesencijalnih elemenata u tragovima, ali i toksičnih metala. Pri tome i esencijalni elementi mogu biti potencijalno toksični, ako se nalaze u visokim koncentracijama. U tom pogledu je potrebna opreznost prilikom konzumacije pečuraka. Podaci iz nekih radova [18,22] sugerišu da izvesne vrste pečuraka mogu akumulirati toksične elemente u količinama koje, nakon kontinualnog konzumiranja tih vrsta pečuraka, mogu dovesti do hroničnog trovanja

organizma [4,5] Treba napomenuti da je sadržaj potencijalno toksičnih elemenata u kultivisanim pečurkama obično nizak [1,83].

Povećane količine Hg, Cd i Pb su češće zabeležene u nekim vrstama divljih pečuraka [2,3]. Kao što je pomenuto, ako su ubrane na zagađenim područjima mogu biti prisutne velike količine toksičnih metala, što ih čini neupotrebljivim za ishranu. Poznavanje koncentracije elemenata u pečurkama omogućava proračun dnevnog unosa i procenu potencijalne opasnosti po ljudsko zdravlje prilikom konzumacije kontaminiranih pečuraka, što je opisano u mnogim radovima [78].

Mogućnost hroničnog trovanja pečurkama koje sadrže olovo i kadmijum u povećanim koncentracijama je uvećana činjenicom da su oni izraziti kumulativni otrovi.

Olovo ispoljava negativne efekte na sve organe. Hronično trovanje olovom dovodi do poremećaja funkcija bubrega i jetre, sve do nekroze, do oštećenja kardiovaskularnog, imunog, reproduktivnog sistema, CNS-a (dovodi do encefalopatije, uglavnom kod dece), a posebno je poznato njegovo delovanje na hematopoetski sistem (skraćuje životni vek eritrocita, utiče na sintezu hema, što dovodi do anemije). Deca su naročito osetljiva, jer je apsorpcija olova kod njih mnogo veća nego kod odraslih (do 50%, u poređenju sa 10%) [106,107].

Kadmijum je jedan od elemenata koji se može naći u visokim koncentracijama u nekim vrstama pečuraka, čak i kada je njegov sadržaj u supstratu nizak [2]. Zbog posledica usled kontinualne konzumacije takvih vrsta, neophodan je oprez i konstantno praćenje njegovog sadržaja u njima. Najosetljiviji organ pri hroničnom unošenju kadmijuma putem hrane su bubrezi - ciljni organ njegove toksičnosti [108,109], pa dolazi do njihovog oštećenja, koje nije pretnja po život, ali može voditi stvaranju kamena u bubregu (jer poremećaj u funkciji bubrega može uzrokovati resorpciju minerala-kalcijuma i fosfora iz kostiju) i uticati na kosti, što dalje izaziva bolove i iznurenost i može dovesti do osteomalacije.

Procena toksičnih efekata arsena u pečurkama je komplikovana zbog činjenice da arsen može postojati u nekoliko različitih oksidacionih stanja, kao i u mnogim različitim organskim i neorganskim jedinjenjima (arsenobetain, arsenat, arsenit, arsenoholin, metilarsonska kiselina, dimetilarsonska kiselina, trimetilarzin oksid) [30,61], pri čemu toksičnost arsena uveliko zavisi od njegovog hemijskog oblika i oksidacionog stanja. Neorganski arsen je toksičan i u arsenatu (As (V)) i u arsenitu

(As (III)) i nalazi se u grupi 1 kao karcinogen za ljude. Izaziva, pre svega, kancer kože, a zatim pluća i mokraćne bešike [110]. As je netoksičan u nekim visoko metilovanim oblicima, kao što su arsenobetain i arsenoholin. Generalno, organska jedinjenja arsena se smatraju manje toksičnim od neorganskog arsena. Zato je, za procenu rizika po zdravlje ljudi, neophodna specijacija As. Arsenobetain je pronađen kao najdominantnije jedinjenje u *M. procera* i *Agaricus spp.* [111]. Dalje, priprema i kuvanje mogu povećati i smanjiti sadržaj arsena u hrani. Njegove koncentracije u hrani se mogu smanjiti za čak 60%, ako je sadržaj As u vodi koja se koristi za kuvanje nizak [111]. Inače su informacije o promenama mikroelemenata tokom konzervisanja, čuvanja i kuvanja, veoma ograničene [112].

Neke vrste pečuraka akumuliraju srebro u jako visokim koncentracijama [77-79]. Ag je potencijalno toksično za ljude, posebno u svom jonskom i čestičnom obliku. Oralno uneto srebro može biti deponovano u mnogim organima. Može izazvati argiriju (sivo ili plavo-sivo obojenje kože) usled taloženja u koži, zatim neurotoksična oštećenja, štetne efekte na gastrointestinalni trakt, jetru, kardiovaskularni sistem, reproduktivni sistem i može imati imunotoksične efekte [113].

U pečurkama je srebro vezano za cisteinom bogate metalotionein (MT) peptide [114,115]. Koliko nam je poznato, zdravstvene posledice konzumacije pečuraka sa visokim sadržajem Ag nisu detaljno proučene.

Broj podataka o specijaciji makroelemenata i mikroelemenata u pečurkama, njihovoj biodostupnosti kod ljudi, kao i o faktorima koji uključuju potencijalnu opasnost konzumiranja pečuraka sa visokom koncentracijom metala je ograničen. Zato je važna procena rizika konzumiranja pečuraka praćenjem metal akumulirajućih i neakumulirajućih vrsta sa zagađenih i nezagađenih područja [116]. Trebalo bi naglasiti da, mada korisni i toksični efekti zavise od doze, oni ipak zavise od biodostupne doze [114,115].

2.7. *Macrolepiota procera*

U Srbiji, kao i u većini evropskih zemalja, preferira se konzumacija kultivisanih pečuraka, ali postoje grupe ljudi koje sezonski sakupljaju i u svoju ishranu uključuju divlje pečurke. Jedna od dobro poznatih i omiljenih vrsta jestivih divljih pečuraka je

Macrolepiota procera (*M. procera*), kod nas poznata kao sunčanica (slika 2). To je saprofitna pečurka iz reda *Agaricales*, familije *Lepiotaceae* i roda *Macrolepiota*. Odlikuje se veoma krupnim plodonosnim telom, čiji miris podseća na lešnike. Šešir joj je sivosmeđ, jajast pa zvonast i na kraju raširen kao kišobran, u središnjem delu malo ispupčen. Po površini ima razasute debele mrke kožice. Prečnik šešira doseže do i 40cm. Stabljika je šuplja, visoka do 50 cm, u osnovi jako zadebljala, čvrsto prirasla za šešir. Prsten je talasasto naboran i labavo vezan za stabljiku, pomičan celom dužinom drške. „Meso“ šešira je mekano, jestivo čak i kada se zbog prezrelosti osušilo. Stabljika je tvrda i gruba, jestiva samo dok je pečurka vrlo mlada i zato se generalno smatra nejestivom. *M. procera* se pojavljuje preko leta i jeseni, pojedinačno ili u grupama, u svim šumama ili ivicama šuma, a naročito u mešovitim i bagremovim, ali i na livadama i pašnjacima [117].



Slika 2. *Macrolepiota procera*

Pripadnost saprofitnim pečurkama ukazuje da je *M. procera* razlagač biljnih ostataka, ali pored njene sposobnosti degradacije biljnih supstrata, pomenuta je hipotetička mogućnost da ona otpušta helatirajući agens pomoću micelijuma u zemljište, da bi omogućila apsorpciju neorganskih nutrijenata, uključujući elemente, i njihovu dalju translokaciju u plodonosno telo [90].

Ispitivanja sadržaja mikroelemenata i makroelemenata u uzorcima *M. procera*, sa zagađenih i nezagađenih područja opisana su u nekoliko radova [2,3,19,29,37-40,42-50,117-120]. Iz njih se može zaključiti da ova vrsta ima veliki potencijal za biokoncentrovanjem izvesnih elemenata u svom plodonosnom telu. Zato ona može

sadržavati niz esencijalnih i štetnih mikroelemenata akumuliranih u visokim koncentracijama i u uzorcima sa ruralnih područja. One mogu proisteći iz efikasnog biokoncentracionog potencijala za određenim elementima (Cd, Hg, Cu, Zn, Ag, Na, Mg, K) i/ili obilja elemenata u zemljišnim supstratima (Al, Ca, Fe, Mn). Šešir *M. procera* je relativno bogat mineralnim sastojcima, uključujući kalijum, fosfor, magnezijum, natrijum, bakar, cink i kalcijum, a manje rubidijum ili mangan. U poređenju sa drugim jestivim pečurkama, njen šešir se može smatrati dobrim izvorom selena u ljudskoj ishrani [54]. Pored esencijalnih elemenata, *M. procera* može akumulirati i toksične metale, kao što su kadmijum, olovo ili živa, i njihova koncentracija u plodonosnom telu može biti visoka čak i u uzorcima sa nezagađenih područja. Već je pomenut njen široko poznat visoki potencijal za biokoncentrovanjem žive u šeširu [40,45,90]. U kontrolisanim laboratorijskim uslovima ova vrsta pečurke efikasno biokoncentruje nikel [121]. Uzorci *M. procera*, sakupljeni na nezagađenim područjima pokazali su se bogatim u izvesnim metalima i toksičnim elementima, posebno u šeširu.

Kada ova pečurka raste na kontaminiranom zemljištu, nivo metala u plodonosnom telu je znatno povećan. Tako su u uzorcima *M. procera* sakupljenim u blizini topionica žive i bakra dobijene jako visoke koncentracije žive i znatno povećane koncentracije bakra. Visoke koncentracije olova u istim uzorcima (srednja vrednost 26,4 mg/kg s.m.) ukazuju na akumulirajući potencijal *M. procera*, kada je ovaj element u pitanju. Autori ističu i povećane koncentracije kadmijuma, sa srednjom vrednošću 5,92 mg/kg s.m. i maksimalnom 14 mg/kg s.m. [3]. Carvalho i saradnici izvršili su poređenja uzoraka sa zagađenih i nezagađenih područja i zaključili da je *M. procera* jako efikasan akumulator olova i bakra [55]. Ovaj kapacitet za akumulacijom pomenutih metala može se posmatrati kao faktor rizika, uzimajući u obzir da je *M. procera* vrsta pečurke koja se široko konzumira.

2.8. Određivanje elemenata u zemljištu i ekstrakcione procedure

Ispitivanje hemijskog sastava zemljišta može se generalno podeliti u dve glavne grupe: 1) određivanje ukupne koncentracije elemenata i 2) određivanje njihove koncentracije u zemljišnim frakcijama. Ukupna koncentracija toksičnih elemenata se

može koristiti za procenu stepena zagađenosti zemljišta i praćenje zagađenja, ali često nije dobro korelisana sa njihovom apsorpcijom od strane biljaka ili pečuraka. U cilju razumevanja preuzimanja i distribucije elemenata u tragovima od strane pečuraka, bilo bi najbolje poznavati količinu elemenata iz zemljišta koja je na raspolaganju u rastvornom obliku. U ranijim radovima je ova informacija bila retko poznata, jer su poređenja uglavnom vršena u odnosu na ukupnu količinu elemenata u zemljištu. U poslednjih nekoliko godina, postale su sve češće jednofazne ili sekvencijalne ekstrakcije [31,32,122,123]. Ispitivanje podele elemenata po zemljišnim frakcijama pruža više korisnih informacija o biodostupnosti metala, mobilnosti i izvoru i omogućava bolje razumevanje ponašanja elemenata, nego što bi pružilo određivanje samo njihove ukupne koncentracije.

Različite jednofazne ekstrakcije se često koriste za procenu biodostupnosti elemenata zbog njihove jednostavnosti i lakoće [31-33]. Pojedinačna ekstrakcija se najčešće zasniva na upotrebi sledećih reagenasa: EDTA (etilendiamin-tetrasirćerna kiselina), sirćetne kiseline, DTPA (dietilentriamin-pentasilćetne kiseline), razblažene azotne i hlorovodonične kiseline. Međutim, nijedna takva ekstrakcija ne predstavlja generalni pristup predviđanja biodostupnosti elemenata. Zajednička karakteristika ovih ekstrakcionih procedura je da su fokusirane na frakcije metala koje su povezane sa određenim geohemijskim fazama zemljišta, ali skoro sve zanemaruju biološke reakcije u zemljištu koje određuju specijaciju metala, transformaciju, apsorpciju od strane biljaka i akumulaciju, odnosno ukupnu biodostupnost metala.

Zato su kasnih sedamdesetih godina, kao dopuna jednofaznim ekstrakcijama, uvedene sekvencijalne ekstrakcije i od tada beleže rastuću primenu na velikom broju potencijalno toksičnih elemenata u raznim tipovima uzoraka [33,124-126]. Specijacijom metala se može bolje proceniti koliko su čvrsto oni zadržani u zemljištu i koliko lako se mogu otpustiti u zemljišni rastvor. Iako vremenski zahtevniji od procedure jednofazne ekstrakcije, postupak sekvencijalne ekstrakcije nam daje jako korisne podatke o sadržaju elemenata podeljenom na različite frakcije [36,127]. U sekvencijalnim ekstrakcijama se sukcesivnom primenom ekstrakcionih sredstava rastuće ekstrakcione moći selektivno rastvaraju određene, specifično vezane frakcije elemenata iz istog uzorka zemljišta. Princip ekstrakcije se zasniva na tome da se postupno raskidaju veze elemenata sa zemljištem (čvrstom fazom), koje su različite jačine, delovanjem agenasa

rastuće ekstrakcione moći. Pritom se izdvajaju grupe elemenata na osnovu njihovih karakterističnih interakcija sa specifičnim reagensima ili na osnovu jačine vezivanja datog elementa i matriksa uzorka. Reagensi koji se primenjuju razlikuju se hemijski i elementi se oslobađaju na osnovu različitih mehanizama, npr. zakišeljavanjem ili kompleksiranjem. Ekstrakcija može biti efikasnija povećanjem koncentracije reagenasa ili povećanjem jonske jačine rastvora. Na efikasnost ekstrakcije takođe utiču eksperimentalni parametri kao što su temperatura, vreme i intenzitet mešanja. Temperatura u opsegu sobne temperature (20-25°C) ne utiče značajno na ekstraktabilnost metala, uzima se u obzir prilikom interpretacije manjih razlika u rezultatima, ali je zato vreme trajanja ekstrakcije izuzetno bitno, jer se sa njegovim povećanjem, povećava i efikasnost ekstrakcije. Intenzitet mešanja ima veliki uticaj, jer se njegovim povećanjem povećava efikasnost dospevanja reagenasa do površine čestica na kojima su adsorbovani metali i time je proces ekstrakcije ubrzan i efikasniji [128].

Postoji niz sekvencijalnih ekstrakcija, ali su najpoznatije Tesijerova procedura, koja je uvedena 1979. god. [129] i metoda sekvencijalne ekstrakcije koja je razvijena programom Evropske unije i SM&T (Standards Measurement and Testing Programme EU), pređašnji BCR (*Bureau Communautaire de Reference*) [34,35]. Tesijerova tehnika je prvenstveno osmišljena za proučavanje sedimenta, a vremenom je prilagođena i za frakcionisanje teških metala u zemljištu. Ova metoda se i u današnje vreme koristi, ali su njeni nedostaci, pre svega, promenljiva efikasnost ekstrakcije, nedovoljno razdvajanje, pa čak i preklapanje pojedinih frakcija. U kratkom vremenskom periodu nakon uvođenja, BCR ekstrakcija je potisnula postupak sekvencijalne ekstrakcije po Tesijeru i postala jedna od najšire primenjivanih ekstrakcionih procedura.

2.9. BCR sekvencijalna ekstrakcija

BCR sekvencijalna ekstrakcija je razvijena kao pokušaj standardizacije sekvencijalnih ekstrakcionih procedura i dostupnosti sertifikovanog referentnog materijala (certified reference material, CRM). Prvenstveno je korišćena za proučavanje mobilnosti metala i biodostupnosti. Najpre je obuhvatila frakcionisanje Cd, Cr, Cu, Ni, Pb i Zn u referentnim materijalima, a zatim je primenjivana i na druge metale [34,35]. Tokom vremena primena BCR sekvencijalne ekstrakcije se povećavala, zbog njenih

prednosti nad ostalim sekvencijalnim tehnikama. Ona je vremenski manje zahtevna i jednostavnija od Tesijerove procedure, omogućava međulaboratorijsko upoređivanje, postoji sertifikovani referentni materijal, pa je moguće ustanoviti preciznost i tačnost analize i izvršiti validaciju analitičke procedure.

U originalnoj BCR proceduri postoje tri frakcije: 1) izmenljiva, u vodi rastvorna i kiselo rastvorna faza - frakcija vezana za karbonate, 2) reducibilna - frakcija vezana za Fe i Mn okside i hidrokside i 3) oksidabilna - frakcija vezana za organsku materiju i sulfide [34].

Nekonzistentnost u ekstrakciji elemenata u tragovima primenom originalne BCR procedure, dovela je do njene modifikacije u drugom koraku [36,130]. Ona se bazira na sniženju pH vrednosti sa 2,0 na 1,5 i na povećanju koncentracije redukujućeg agensa (hidroksilamin-hidrohlorida) sa 0,1 na 0,5 mol/L, što je je kao posledicu imalo bolju reproduktivnost između laboratorija pri ekstrakciji reducibilnih metala, zbog njihovog efikasnijeg rastvaranja. Dodatak četvrtog koraka, digestije čvrstog ostatka sa carskom vodom (ili nekom drugom smešom kiselina), omogućava proveru kvaliteta celokupnog postupka (quality assurance) poređenjem sume četiri BCR koraka sa nezavisnom analizom drugog dela uzorka, nakon njegove digestije sa carskom vodom (pseudo totalna koncentracija). Prikaz modifikovane BCR sekvencijalne ekstrakcione procedure sa 4 faze dat je u tabeli 1.

Tabela 1. Modifikovana BCR sekvencijalna ekstrakciona procedura sa 4 faze

Ekstrakcioni korak	Ekstrakciono sredstvo	Frakcija
1	sićećetna kiselina	Izmenjiva, u vodi rastvorna i kiselo rastvorna faza- frakcija vezana za karbonate
2	hidroksilamin-hidrohlorid	Reducibilna-frakcija vezana za Fe i Mn okside i hidrokside
3	Vodonik-peroksid, a zatim amonijum-acetat	Oksidabilna-frakcija vezana za organsku materiju i sulfide
4	Carska voda	Rezidualna

BCR postupak ekstrakcije ima svoje nedostatke, a to su slaba selektivnost reagenasa, readsorpcija i dosta vremena potrebnog za kompletiranje celog postupka. U cilju skraćenja vremena BCR ekstrakcije, postupak se modifikuje korišćenjem ultrazvučnih kupatila i mikrotalasne energije.

2.10. Indukovano spregnuta plazma sa optičkom emisijom spektrometrijom (ICP-OES)

ICP-OES je kvantitativna i kvalitativna analitička metoda koja kao izvor pobuđivanja elemenata koristi indukovano spregnutu plazmu. Plazma je jonizovan gas koji je makroskopski neutralan, a za čiju se proizvodnju koristi argon (ređe azot). Argon je monoatomski element sa visokom energijom jonizacije i hemijski inertan, tako da nema formiranja stabilnog jedinjenja između argona i analita. Jonizacija gasa i održavanje plazme vrši se induktivnim sprezanjem gasa sa radiofrekventnim elektromagnetnim poljem. Ovaj izvor odlikuje velika stabilnost, mala pozadinska emisija i mogućnost simultanog određivanja veoma niskih koncentracija više od 70 elemenata [131].

Formiranje plazme se odvija u plazmeniku (eng. torch) koji se sastoji od tri koaksijalne kvarcne cevi. Nošen strujom argona kao nosećeg gasa, sa protokom od 0,1 do 1,0 L/min., uzorak se uvodi kroz unutrašnju cev. Argon za formiranje plazme se uvodi kroz srednju cev, sa protokom od 0,5 do 3 L/min. Spoljašnja cev je najšira i kroz nju struji pomoćni gas (argon, azot ili vazduh) brzinom od 11 do 14 L/min., koji služi za hlađenje i stabilizovanje plazme. Oko spoljašnje cevi se nalazi indukcioni kalem koji je povezan sa radiofrekventnim generatorom. Plazma se formira ulaskom argona u gorionik i uključivanjem RF generatora koji razvija intenzivno oscilujuće magnetno polje, a koje indukuje električno polje u regionu kalema. U argonu na početku nema naelektrisanih čestica, pa se plazma uspostavlja kratkim uključivanjem Teslinog pražnjenja pri čemu nastaju primarni elektroni i joni, koji se ubrzavaju RF poljem. Dalja jonizacija nastaje sudarom naelektrisanih čestica sa neutralnim atomima gasa. Plazmena baklja se formira nakon dostizanja dovoljne jonizacije i visoke temperature. Temperatura plazme varira od 6000 do 10000 K. Ovako visoka temperatura omogućava isparavanje rastvarača, pri čemu nastaju čestice soli, zatim razgradnju i isparavanje ovih

čestica, atomizaciju i pobuđivanje u raznim zonama plazme. Step en jonizacije nekog elementa u ICP-u zavisi od snage izvora, brzine protoka nosećeg i plazmenog gasa, položaja posmatranja tačke u plazmi i potencijala jonizacije elemenata [132].

Nezavisno od načina nastanka i održavanja plazme i njenih karakteristika, sistem uvođenja uzorka u spektrohemijski izvor od posebnog je značaja za tačnost, preciznost i granicu detekcije. Najčešće se uzorak u IC plazmu uvodi u obliku rastvora koji se pomoću raspršivača prethodno mora prevesti u fini aerosol. Zavisno od karakteristika raspršivača i rastvora nastaju kapljice aerosola različite veličine. Emitovani signal ne zavisi samo od količine analita koji dospeva u plazmu, već i od veličine kapljica. Od konstrukcije raspršivača i komore za raspršivanje u velikoj meri zavise karakteristike unetog aerosola u plazmu, što u znatnoj meri određuje efikasnost ostalih procesa kojima kapljice aerosola podležu. Postoje različiti tipovi raspršivača od kojih su najvažniji pneumatski i ultrazvučni. U komori za raspršivanje se uklanjaju velike kapljice i u plazmu ulaze samo kapljice odgovarajuće veličine, koje nakon ulaska u centralni kanal ne narušavaju stabilnost plazme. Time se obezbeđuje reproduktivan prolazak analita kroz sve procese u plazmi [133].

Svetlost nastala u plazmi fokusira se ka spektrometru pomoću niza konveksnih sočiva. Prema načinu prikupljanja svetlosti razlikujemo dve konfiguracije plazme: aksijalnu i radijalnu. Kod aksijalnog tipa spektrometar se nalazi u ravni plazme, a kod radijalnog u ortogonalnom položaju prema položaju plazme [132]. Za detekciju se koriste multikanalni detektori (CCD (charge-coupled device) i CID (charge-injection device)), koji se zasnivaju na CTD (charge-transfer device) tehnologiji. To su poluprovodnici sastavljeni od serije ćelija ili piksela koji akumuliraju naelektrisanje kada se izlože svetlosti. Količina akumuliranog naelektrisanja je mera količine svetlosti kojoj je određeni piksel bio izložen. Glavne prednosti ovih detektora su: mogućnost odabira različitih analitičkih linija (talasnih dužina), korišćenje nekoliko linija istog elementa u cilju proširenja linearnog opsega i povećanja tačnosti, kao i identifikacije potencijalnih matriks i spektralnih interferencija i mogućnost kvalitativne analize uzorka [132].

Sumirano, prednosti ICP-a i analitičke karakteristike su: mogućnost simultanog multielementnog određivanja, mogućnost kvalitativne hemijske analize, širok opseg linearnosti (4-6 redova veličine), dobra osetljivost, niske granice detekcije (ppb), visoka

tačnost i preciznost (RSD oko 1%), odlična reproduktivnost, velika brzina rada uz mali utrošak uzorka i jednostavnost izvođenja analiza.

Nedostaci su: korišćenje uglavnom samo tečnih uzoraka, spektralne i hemijske smetnje, skupa instrumentacija i veliki utrošak inertnog gasa.

2.11. Indukovano spregnuta plazma sa masenom spektrometrijom (ICP-MS)

Indukovano spregnuta plazma sa masenom spektrometrijom je analitička tehnika koja je uvedena 1983. god. i imala je niz prednosti u odnosu na druge tehnike određivanja tragova elemenata, kao što su atomska apsorpciona spektrofotometrija (AAS), elektrotermalna atomizacija (ETA) ili ICP sa optičkom emisionom spektrometrijom (ICP-OES). Te prednosti se ogledaju multielementarnoj analizi, širokom dinamičkom opsegu (istovremeno se mogu odrediti koncentracije elemenata u ppm i ppb), niskom detekcionom limitu (ppb i ppt opseg), brzini analize, velikoj matriks toleranciji, dobijanju informacija o izotopima [132].

Osnovne komponente jednog ICP-MS uređaja su: sistem za uvođenje uzorka (raspršivač i komora za raspršivanje), visoko temperaturni ICP izvor, *interface* region, jonska optika, maseni analizator i detektor. Analiza obuhvata pet osnovnih koraka: generisanje aerosola, jonizacija uzorka u ICP izvoru, ekstrakcija jona kroz *interface* region, razdvajanje jona po masi i detekcija jona [134].

Uzorak se u ICP-MS uređaj obično uvodi u tečnoj formi pomoću sistema za uvođenje uzorka. Postoje brojni načini da se tečan uzorak uvede u ICP maseni spektrometar, ali svi oni imaju isti rezultat, a to je da se generiše fini aerosol uzorka koji može biti efikasno jonizovan u plazmi. Sistem za uvođenje uzorka smatra se jednim od najosetljivijih delova aparata. Svega 2-5% uzorka nađe svoj put do plazme, zavisno od matriksa i načina njegovog uvođenja. Tradicionalni put uvođenja tečnog uzorka u analizatorski region plazme može se razmotriti na dva načina: generisanje aerosola pomoću raspršivača i selekcija nastalih kapljica aerosola u komori za raspršivanje. Preko injektora za uzorak aerosol dolazi do odgovarajućih regiona plazme. Prolazeći kroz različito zagrejane regione plazme on isparava, suši se, atomizuje i jonizuje. Za vreme odvijanja ovih procesa, uzorak se od tečnog aerosola, preko čvrstog ostatka,

prevodi do gasovitog stanja. Kada dođe do analizatorskog regiona plazme (6000-7000 K), uzorak se nalazi u vidu atoma ili jona. Plazma ima dovoljno energije da ukloni elektron sa atoma, i tako generiše slobodan jon. Energija koja je na raspolaganju u plazmi iznosi 15,8 eV (energija jonizacije argona), što je dovoljno za jonizaciju velikog broja elemenata periodnog sistema; veliki broj elemenata ima prvi jonizacioni potencijal između 4-12 eV. Pored pozitivnih jona, u plazmi se generišu i negativni joni. Kako je transport anjona drugačiji od katjona, mnogi komercijalni ICP-MS instrumenti nisu dizajnirani za njihovo određivanje [132].

Glavne komponente ICP izvora su: plazmenik, radiofrekventni kalem i generator. Plazmenik sadrži tri koncentrične cevi koje su izrađene od kvarca - spoljašnju, središnju i injektor za uzorak. Gas, obično argon, prolazi kroz spoljašnju i središnju cev pri protoku od 12 do 17 L/min. Sekundarni gasni protok (auksilijarni ili pomoćni gas) prolazi između središnje cevi i injektora za uzorak pri protoku od 1 L/min, i koristi se da promeni poziciju plazme u odnosu na same cevi i injektor. Tercijerni gasni protok, ili gas iz raspršivača, takođe pri protoku od 1 L/min, nosi uzorak u vidu aerosola od sistema za uvođenje uzorka do plazme [134].

Plazmenik se postavlja horizontalno i obično se nalazi 10-20 mm od *interface* regiona. Uzorak aerosola prolazi u plazmenik kroz niz fizičkih promena, prvo u predgrejnoj zoni, zatim u radijacionoj zoni, pre nego što postane pozitivno naelektrisan jon u analitičkoj zoni. Prvo dolazi do desolvatacija kapljica. Kada se molekuli vode uklone, uzorak postaje čvrsti ostatak. Kako se uzorak dalje pomera u plazmi, čvrsti ostatak prvo prelazi u gasovito stanje, a onda u osnovno stanje atoma. Konačan proces prevođenja atoma do jona postiže se sudaranjem elektrona argona i, u manjoj meri jona argona, sa atomima u osnovnom stanju. Joni zatim napuštaju plazmu, i usmeravaju se ka *interface* regionu masenog spektrometra [134].

Uloga *interface* regiona je da transportuje jone efikasno, konstantno i sa električnim integritetom iz plazme u maseni analizator. *Interface* predstavlja najkritičniji deo ICP-MS uređaja. Joni moraju biti efikasno transportovani, uz sačuvano električno naelektrisanje, iz plazme koja je na atmosferskom pritisku (760 torr) do masenog spektrometra koji se nalazi u vakuumu (10^{-6} torr). Kada se joni uspešno ekstrahuju iz *interface* regiona, usmeravaju se ka glavnoj vakuumskoj komori serijom elektrostatičkih sočiva, koja se nazivaju jonskom optikom. Njihova funkcija je da

elektrostatički fokusiraju jonski snop ka masenom spektrometru, zaustavljajući fotone i neutralne vrste kako ne bi dospele do detektora, što se postiže pomoću neke vrste fizičke barijere, pozicioniranjem masenog spektrometra izvan ose u odnosu na jonski snop, ili elektrostatičkim "savijanjem" jona u masenom analizatoru. Maseni analizatori predstavljaju srce sistema. To je region u ICP-MS uređaju koji razdvaja jone prema njihovom odnosu mase i naelektrisanja (m/z odnos). Ovaj proces selekcije se postiže na više različitih načina, u zavisnosti od uređaja, ali svi oni imaju zajednički cilj - da odvoje jone od interesa od jona matriksa, rastvarača i argonovih jona. Nalazi se između jonske optike i detektora i održava se na vakuumu od 10^{-6} torr-a sa drugom turbomolekularnom pumpom [132].

U osnovi postoje četiri različite vrste komercijalno dostupnih masenih analizatora: kvadrupolni maseni filtri (kvadrupoli), dvostruko fokusirajući magnetni sektori, TOF (*time of flight*) maseni spektrometri i koliziono-reakcione ćelije, od kojih kvadrupoli predstavljaju oko 85% od svih ICP-MS. Razdvajanje masa u kvadrupolnim analizatorima se zasniva na ostvarivanju stabilne putanje za jone specifične m/z vrednosti u hiperboličnom elektrostatičkom polju [132].

Joni koji su razdvojeni na osnovu m/z odnosa bivaju detektovani. Osnovna uloga detektora jeste u prevođenju broja jonskih udara u električni signal koji se može izmeriti i povezati sa brojem atoma elementa u uzorku preko kalibracione prave konstruisane sa standardima poznate koncentracije. Većina detektora koja se koristi u ICP-MS uređajima koristi visoko negativnu voltažu na frontalnoj površini da veže pozitivno naelektrisane jona za detektor. Kada joni pogode aktivnu površinu, oslobađa se odgovarajući broj elektrona koji udaraju u narednu površinu detektora, i tako amplifikuju (uvećavaju) signal. U poslednjih nekoliko godina, CEM (eng. Channel Electron Multiplier), koji se koristio u ranijim ICP-MS uređajima, zamenjen je detektorima diodnog tipa. Diodni detektori imaju širi linearni opseg od CEM-a, što je naročito bitno kod analize elemenata koji su u uzorku prisutni u niskim koncentracijama [132].

Upotreba internog (unutrašnjeg) standarda (IS) datira iz 1925.god. kada je Gerlach postavio osnovne principe interne standardizacije. Interni standard je neanalitni izotop koji se dodaje u slepu probu, standarde i uzorke neposredno pre same analize u tačno određenoj koncentraciji. On mora da zadovolji sledeće uslove: ne sme da bude

prisutan u uzorku, količina koja je dodata mora biti izuzetno tačna i ista u standardnim rastvorima i analiziranim uzorcima. Ukoliko se kao interni standard koristi neki element koji je već prisutan u uzorcima, neophodno je da u njima sadržaj datog elementa bude konstantan [132]. Softver prilagođava koncentraciju analita u nepoznatom uzorku tako što poredi vrednosti intenziteta internog standarda u nepoznatom uzorku s onim vrednostima u standardnim rastvorima. Elementi internog standarda biraju se na osnovu njihove sličnosti u jonizacionim karakteristikama sa analitnim elementima. Softver zatim „pretpostavlja“ da su intenziteti svih elemenata unutar grupe afektovani na sličan način od strane matriksa. Promene u odnosima intenziteta IS se zatim koriste za korekciju analitnih koncentracija u nepoznatim uzorcima. Ukoliko se koristi jedan IS, sve selektovane mase su ažurirane od strane iste količine na osnovu intenziteta IS. Ukoliko se koristi više elemenata IS, što se preporučuje za merenje u širokom masenom opsegu, softver interpolira vrednosti intenziteta na osnovu rastojanja u masama između analita i najbližeg elementa IS. Najčešći elementi koji se koriste kao interni standard su ^6Li , ^{54}Sc , Ge , ^{89}Y , ^{103}Rh , ^{115}In , ^{209}Bi . Interna standardizacija se ne smatra za apsolutno kalibracionu tehniku, ali svoju primenu nalazi u korekciji promena u osetljivosti analita, koja je prouzrokovana varijacijama u koncentraciji i tipu matriksa koji se nalazi u uzorku, odnosno, uklanjaju se efekti koji dovode do promene u osetljivosti analita: matriks efekat, transport efekat, efekat raspršivanja i efekat jonizacije [134].

2.12. Hemometrijske metode

Hemometrija je grana hemije koja koristi matematičke, statističke, grafičke i simboličke metode radi oblikovanja ili odabira optimalnog postupka merenja ili eksperimenta i dobijanja maksimalnog broja informacija analiziranjem hemijskih podataka [135].

Hemometrijske metode se primenjuju u različitim oblastima i mogu pomoći u predstavljanju dobijenih rezultata, pri čemu se mogu pojasniti osobine, povezanosti, sličnosti i razlike ispitivanih sistema. U poslednjih nekoliko godina povećana je njihova primena u analizi ekosistema, u cilju objašnjenja distribucije i akumulacije pojedinih hemijskih elemenata u zemljištu i biljkama [50,136].

Prilikom analize realnih uzoraka dobija se mnoštvo varijabli (komponenata) koje su međusobno povezane. Analitičke postupke kojima analiziramo više varijabli istovremeno, da bi se dobijeni rezultati ispitivanja bolje tumačili, nazivamo multivarijantnim ili multidimenzionalnim analitičkim postupcima.

Analiza glavnih komponenata (*eng. Principal Component Analysis, PCA*) [137,138] je prva i klasična multivarijantna metoda hemometrijske analize koju je razvio Hotelling 1933. godine, koja se koristi za smanjenje dimenzionalnosti sistema konstrukcijom latentnih varijabli (promenljivih) koje su međusobno nezavisne (nisu međusobno u korelaciji) i zadržavanjem samo onih koje su “dovoljno informativne”. Nema pravila pri izboru broja varijabli i jedino čime se treba rukovoditi je da broj zadržanih varijabli ne bude prevelik i da gubitak informacija iz polaznog sistema bude što manji, što znači da je potrebno pronaći kriterijum za zadržavanje onih koje nose najveći deo informacija. Poznat je Kajzerov kriterijum prema kojem se uzimaju samo glavne komponente kojima odgovaraju svojstvene vrednosti veće od 1 [139]. Prva glavna komponenta (PCA1) objašnjava najveći mogući deo varijabiliteta svih posmatranih osobina. Nezavisno od prve, druga glavna komponenta (PCA2) objašnjava najveći varijabilitet od onoga što preostaje kada se izdvoji prva komponenta i normalna je na prvu komponentu. Svaka naredna glavna komponenta (PCAs) opisuje sve manji udeo varijabiliteta i postupak se nastavlja sve dok postoji statistički značajan trend među promenljivima. Doprinos promenljive svakoj komponenti se kvantifikuje i izražava kao *koeficijent latentne varijable* [138]. Najbolji rezultati se mogu postići kada su izvorne promenljive visoko pozitivno ili negativno korelisane. Analiza ne daje povoljne rezultate ako su izvorne promenljive nekorelisane.

Linearnom kombinacijom promenljivih i formiranjem svojstvenih vektora, PCA omogućava zadržavanje maksimalne varijanse među uzorcima i smanjenje dimenzija ispitivanih sistema. Ova analiza je korisna za uočavanje odgovornih varijabli za klstersku analizu koja se izvodi kao dodatak PCA metodi, u cilju grupisanja sličnih objekata ili varijabli na jednostavniji način i kao pomoć u razumevanju rezultata dobijenih PCA metodom.

Klsterska analiza predstavlja nelinearnu metodu kojom se vrši podela objekata ili varijabli u dve ili više grupa (klastera), na osnovu njihovih karakteristika [140]. Cilj je da objekti unutar klastera budu što sličniji, a između klastera različiti. Što je veća

sličnost unutar grupa i veća različitost između grupa, razdvajanje na klaster je bolje. Postoji više metoda klasterne analize, od kojih je najčešće korišćena hijerarhijska metoda (HCA - hierarchical cluster analyses) u kojoj su objekti, odnosno varijable i particije organizovane hijerarhijski. Odgovarajuća grafička prezentacija rezultata ima izgled dendrograma. Na dobijenom grafiku je moguće odrediti optimalan broj klastera i videti hijerarhijski odnos između različitih grupa objekata, odnosno varijabli. U okviru nje postoje dve metode za formiranje klastera: 1) aglomerativna metoda, pri kojoj na prvom hijerarhijskom nivou svaki od objekata, odnosno varijabli, formira zasebne klaster, a zatim se na svakom sledećem koraku spajaju dva najbliža klastera, sve dok svi objekti ne budu u jednom klasteru i 2) metoda razdvajanja (separaciona metoda), koja počinje sa jednim klasterom koji uključuje sve objekte, odnosno varijable, a na svakom sledećem nivou, prvobitni klaster se razdvaja na dva manja klastera, od kojih se svaki u narednom nivou razdvaja na još dva i postupak ponavlja sve dok svaki od objekata, odnosno varijabli, ne formira zaseban klaster [141].

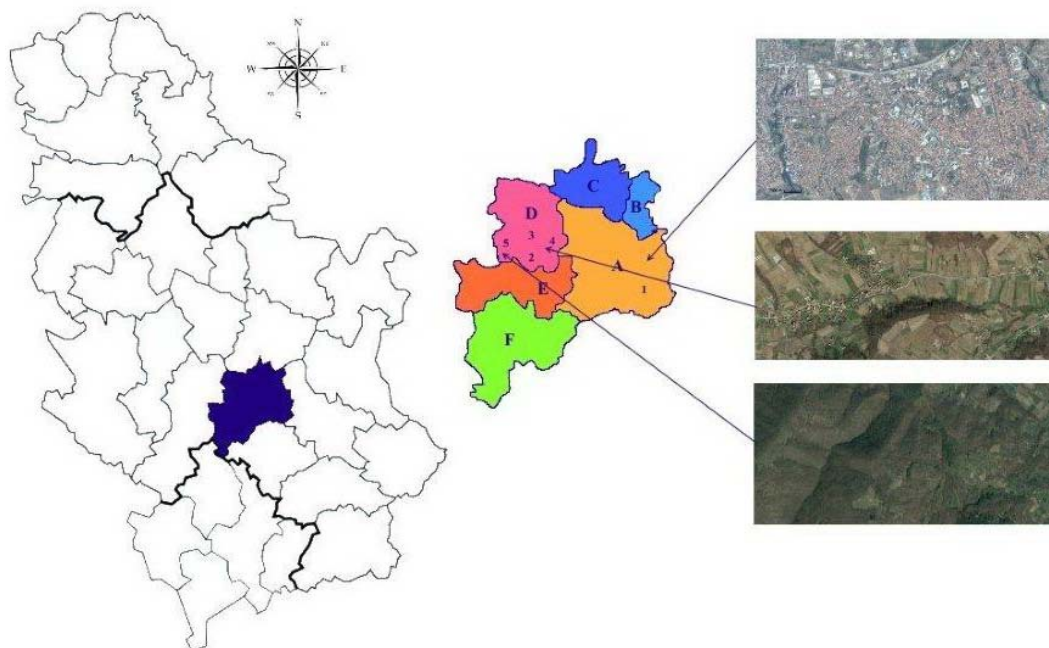
Razdvajanje ili spajanje klastera u pomenutim hijerarhijskim metodama zasniva se na sličnostima i udaljenosti između klastera. Udaljenost između dva klastera određuje se različitim metodama koje predstavljaju funkciju rastojanja između objekata, odnosno varijabli, kao što je na primer Euclidean-ova razdaljina. Međutim, ove metode ne dovode do povećanja rastojanja unutar klastera zbog čega je vizualizacija rezultata otežana, što je prevaziđeno u Ward-ovoj metodi primenom korekcionog faktora [141].

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Uzorkovanje pečuraka i zemljišta

Uzorci pečuraka (ukupno 41) i njihovi zemljišni supstrati (30 uzoraka) sakupljeni su u jesen 2011. god. sa pet lokacija u Rasinskom okrugu (S1 – S5): blizu Kruševca (S1), u trsteničkoj šumi (S2-S4) i na planini Goč (S5) (slika 1). Lokacija S1 nalazila se u šumi blizu Kruševca, na udaljenosti oko 2 km od urbanog područja, bez potencijalnog direktnog izvora zagađenja. Lokacijska mesta S2 – S4 nalazila su se u šumi blizu Trstenika, na različitim rastojanjima od gradske deponije, koja predstavlja potencijalni izvor zagađenja: S2 – pored deponije, S3 – na udaljenosti od 1 km od deponije i S4 – daleko od deponije. Osim deponije, nije bilo drugih izvora zagađenja, a urbano područje se nalazilo na približnoj udaljenosti 3 km od šume. Lokacija S5 bila je daleko od naseljenih mesta.

Uzorci zemljišta su uzorkovani na dubini 0–10 cm, sa organskim i neorganskim horizontom, pomoću plastičnih noževa i kašika. Uklonjeno je lišće, nerazloženi ostaci lišća, vidljivi organizmi, kamenčići, štapići i biljke. Uzorci su spakovani u polietilenske kese i transportovani do laboratorije.



Slika 3. Mapa Srbije sa mestima uzorkovanja u Rasinskom okrugu

3.2. Reagensi i rastvori

Sve hemikalije koje su korišćene u ovome radu su bile analitičke čistoće. Stakleno posuđe je držano potopljeno u HNO₃ (Merck, Nemačka) koncentracije 4 mol/l minimum 12 h i ispirano destilovanom, a zatim i bidestilovanom vodom.

Multielementarni osnovni rastvor (Merck, Darmstadt, Germany) koji je sadržao 1,0000 g/L svakog elementa korišćen je za pravljenje standardnih serija rastvora za ICP-OES merenja, dok je multielementarni osnovni rastvor koji je sadržao 10 mg/L svakog elementa upotrebljen za pripremanje standardnih serija rastvora za ICP-MS merenja. Koncentracije radnih standarda za svaki pojedinačni element bile su u opsegu utvrđene linearnosti za taj element. Interni standardi ⁶Li, ⁴⁵Sc, ¹¹⁵In, and ¹⁵⁹Tb su pripremljeni od Internal Standard Mix rastvora (VHG standardi, Manchester, UK). Sve hemikalije korišćene za BCR sekvencijalnu ekstrakciju bile su analitičke čistoće (Merck, Darmstadt, Germany).

Za pripremu rastvora korišćena je dejonizovana voda, dobijena Milli-Q sistemom, izmerene provodljivosti (\square 18 M Ω) sa sadržajem ukupnog organskog ugljenika manjim od 10 μ g/dm³.

3.3. Instrumentacija

Mikrotalasna peć (Ethos 1, Advanced Microwave Digestion System, Milestone, Italy) sa postoljem sa 10 mesta za teflonske kivete korišćena je za razaranje uzoraka pečuraka.

Merenja svih elemenata u pečurkama, osim Ca, Mg, Na i K, izvođena su na ICP-MS (iCAP Q, Thermo Scientific X series 2, UK). Ag, As and Se u uzorcima pečuraka mereni su u kolizionom ćelijskom modu (collision cell mode). Sistem je kontrolisan pomoću softvera Qtegra Instrument Control. He visoke čistoće (99,9999% He, Messer, Srbija) upotrebljen je u cilju minimalizovanja potencijalnih problema uzorkovanih neidentifikovanim reaktivnim kontaminirajućim česticama u ćeliji. Kolizioni ćelijski mod uobičajeno koristi protok gasa 7% -tnog vodonika u helijumu od 3,5 ml/min. Merenja Ca, Mg, Na i K u pečurkama izvršena su na optičkom emisionom spektrometru sa indukovano spregnutom plazmom, ICAP-6500 Duo (*Thermo Scientific*,

Velika Britanija). Takođe su merenja svih elemenata u zemljišnim supstratima uradjena na tom aparatu.

Radni parametri ICP OES i ICP MS prikazani su u tabelama 2 i 3 .

Tabela 2. Instrumentalni i radni uslovi ICP OES

ICP OES (iCAP 6500)	
Snaga generatora (W)	1150
Raspršivač	koncentrični
Komora za raspršivanje	ciklonska
Protok argona (L/min)	12
Pomoćni protok argona (L/min)	0,5
Brzina protoka raspršivača (L/min)	0,5
Brzina unošenja uzorka (ml/min)	1,0
Detektor	CID86
Izabrane talasne dužine (nm)	Fe (259,9), Al (167,0), Cr (267,0), Mn (259,3), Co (228,6), Ni (231,6), Cu (324,7), Zn (213,8), Sr (407,7), Ti (334,9), Cd (226,5), Ba (455,4), Pb (216,9), Ca (373,6), Mg (279,5), Na (589,5), K (766,4)

Tabela 3. Instrumentalni i radni uslovi ICP MS

ICP MS (iCAP Q MS)	
Snaga generatora (W)	1548
Protoci gasa (L/min)	13,9: 1,09; 0,8
<i>Acquisition time</i>	3 x 50 s
<i>Points per peak</i>	3
<i>Dwell time</i> (ns)	10
Detektor mod	Pulsni
Broj ponavljanja	3
Mereni izotopi	27Al, 48Ti, 52Cr, 55Mn, 56Fe, 59Co, 60Ni, 65Cu, 66Zn, 88Sr, 111Cd, 137Ba, 208Pb, 75As, 78Se, 108Ag

3.4. Priprema uzoraka

3.4.1. Priprema uzoraka pečuraka

Uzorci pečuraka (41) očišćeni su od šumskih ostataka plastičnim nožem, bez pranja [50]. Jedno celo plodonosno telo pečuraka, nakon odvajanja u šešir i stabljiku, korišćeno je kao uzorak. Analizirani su sveži uzorci, bez sušenja, koji su samleveni, preneti u polietilenske posude i do analize ostavljeni u zamrzivaču. Analiza je vršena na sledeći način: oko 0,5 g uzoraka pečuraka, tačno odmerenih na analitičkoj vagi, preneto je u teflonske kivete i u svaku je dodato po 7 ml 65% HNO₃ i 1 ml 30% H₂O₂. Uzorci su razarani mikrotalasnom digestijom (Ethos 1, Advanced Microwave Digestion System, Milestone, Italy) primenom sledećeg programa: postepeno povećavanje temperature do 200°C tokom 10 min i održavanje te temperature u toku narednih 15 min. Nakon hlađenja, uzorci su kvantitativno preneti u normalne sudove od 50 ml i razblaženi destilovanom vodom.

U cilju konvertovanja merenih koncentracija na suvu materiju, određen je sadržaj vlage u šeširima i stabljikama, odmeravanjem približno 3 g uzorka i sušenjem u sušnici na 105°C do konstantne mase.

3.4.2. Priprema uzoraka zemljišta

Uzorci zemljišta su sušeni na sobnoj temperaturi 3 nedelje, a zatim propušteni kroz sito sa otvorima od 2 mm. Za karakterizaciju zemljišta korišćene su standardne metode. Nakon 2 sata mešanja na magnetnoj mešalici, pH vrednosti i redoks potencijali zemljišta (Eh) mereni su u suspenziji zemljišta u destilovanoj vodi (u odnosu 1 prema 2,5) na pH-metru, a električna provodljivost (EC) na konduktometru. Sadržaj organskog ugljenika (Corg) je određen metodom Walkley-Black.

3.5. BCR sekvencijalna ekstrakcija

Uzorci zemljišta su podvrgnuti modifikovanoj BCR sekvencijalnoj ekstrakcionoj proceduri sa 4 faze [36] (tabela 4).

Tabela 4. Modifikovana BCR sekvencijalna ekstrakciona procedura sa 4 faze

Ekstrakciona faza	Frakcija	Ekstrakcioni reagensi – sumiran postupak ekstrakcije
1.	Izmenjiva i slabo kisela rastvorljiva frakcija (F1)	1 g uzorka zemljišta, 40 ml 0,11 mol/L CH ₃ COOH, 16 h mućkanja, sobna temperatura
2.	Reducibilna frakcija (F2)	40 ml 0,5 M NH ₂ OH·HCl (pH 1,5), 16h mućkanja, sobna temperatura
3.	Oksidabilna frakcija (F3)	10 ml 8,8 mol/L H ₂ O ₂ (pH 2), 1 h mućkanja na sobnoj T, zatim je dodato još 10 ml 8,8 mol/L H ₂ O ₂ (pH 2) i ostavljeno na 85°C u vodenom kupatilu, hlađenje, dodavanje 50 ml of 1 mol/L CH ₃ COONH ₄ (pH 2), 16 h mućkanja, sobna temperatura
4.	Rezidualna frakcija (R)	Carska voda - 15 ml 37% HCl and 5 ml 65% HNO ₃ , na 80°C tokom 5 h

Oko 1,0 g uzoraka zemljišta estrahovano je u tamnim staklenim bocama gde su grlići bili prekriveni polietilenskom folijom na horizontalnoj rotacionoj mućkalici pri brzini od 200 rpm. Kontrolnu probu (blank) je sačinjavalo ekstrakciono sredstvo. Ekstrakt je odvojen od čvrstog ostatka centrifugiranjem na 3000 rpm 5min. Čvrstom ostatku koji je zadržan za sledeći korak dodato je predviđeno ekstrakciono sredstvo. Pre toga je u svakom ekstrakcionom koraku talog ispiran 2 do 3 puta vodom i tečnost od ispiranja je pridodata glavnom rastvoru.

Postupak sekvencijalne ekstrakcije je sledeći:

Prvi ekstrakcioni korak: Uzorci mase od oko 1,0 g tretirani su sa po 40 ml 0,11 mol/L rastvora sirćetne kiseline, mućkani na sobnoj temperaturi na rotacionoj mućkalici 16 sati, a zatim centrifugirani na 3000 rpm 5min. Nakon centrifugiranja ekstrakt je kvantitativno prenet u normalni sud od 50 ml i razblažen vodom do crte.

Drugi ekstrakcioni korak: Čvrstom ostatku je dodato 40 ml 0,5 M NH₂OH·HCl (pH 1,5), a zatim je izložen mućkanju 16 sati i nakon toga centrifugiranju na 3000 rpm

5 min. Zatim je ekstrakt kvantitativno prenet u normalni sud od 50 ml i razblažen vodom do crte.

Treći ekstrakcioni korak: Čvrsti ostatak iz prethodnog ekstrakcionog koraka prenet je iz kivete u čašicu pomoću 10 ml 8,8 mol/L H_2O_2 (pH 2) i mućkan 1 h, na sobnoj temperaturi na horizontalnoj mućkalici. Zatim je dodato još 10 ml 8,8 mol/L H_2O_2 (pH 2) i ostavljeno na temperaturi od 85°C na vodenom kupatilu još 1 sat. Nakon hlađenja uzorku je dodato 50 ml of 1 mol/L $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (pH 2) i 16 h mućkano na sobnoj temperaturi, a zatim centrifugirano na 3000 rpm 5min. Ekstrakt je prenet u normalni sud od 50 ml i dopunjen do crte vodom.

Četvrti ekstrakcioni korak: Talog je prenet iz kivete u čašicu pomoću 15 ml 37% HCl and 5 ml 65% HNO_3 (20 ml carske vode) i kuvan na vodenom kupatilu na 80°C tokom 5 h. Ohlađen uzorak je zatim filtriran u normalni sud od 50 ml i dopunjen do crte vodom.

Za određivanje psudototalne koncentracije vršena je digestija 0,5 g uzorka zemljišta na isti način kao kod rezidualne frakcije u BCR sekvencijalnoj ekstrakcionoj proceduri. Nakon hlađenja izvršena je filtracija kroz filter papir i uzorak je razblažen do 50 ml destilovanom vodom.

Ag, As, Se, Na, K, Ca i Mg analizirani su samo u uzorcima zemljišta pripremljenim za određivanje psudototalne koncentracije.

3.6. Kontrola kvaliteta (*quality control*)

Svaki uzorak je analiziran u duplikatu, a svaka analiza se sastojala od tri ponavljanja. Koeficijenti varijacije jednog merenja su bili ispod 10%. Slepe probe su analizirane posle svakog seta od 10 uzoraka pečuraka ili zemljišta.

Za proveru tačnosti i preciznosti metode ispitivanja pečuraka korišćen je referentni materijal ERM-CD281 (ražana trava), JRC-IRMM, Belgija, koji je pripremljen na isti način kao uzorci pečuraka.

Tačnost merenja koncentracije barijuma i srebra proverena je spajkovanjem uzoraka pečuraka.

Za proveru metode ispitivanja zemljišta korišćena su dva referentna materijala: CRM BCR-701 (jezerski sediment), IRMM (Institute for Reference Materials and

Measurements) za BCR sekvencijalnu ekstrakciju i SPE001 (metali u zemljištu - proficiency testing materijal, Sigma Aldrich) za pseudototalnu koncentraciju.

Recovery postignut pri BCR sekvencijalnoj ekstrakciji određen je poređenjem zbira sve 4 frakcije sa pseudototalnim koncentracijama.

Granice detekcije (Detection Limits, DL) izračunate su kao 3 standardne devijacije (sd) slepe probe i za As, Co i Pb u pečurkama iznosili su, redom: 0,01 ; 0,002 i 0,036 mg/kg suve materije, a u zemljištu za Cd, Co, Pb i Ti: 0,010; 0,014; 0,045 i 0,025 mg/kg suve materije.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Određivanje sadržaja vode u pečurkama

Dobijene vrednosti za sadržaj vode u šeširima i stabljikama analiziranih uzoraka *M. procera* značajno se razlikuju između uzoraka (tabela 5). Prosečan sadržaj vode u šeširima je 72% (opseg 24 – 95%), a u stabljikama 78% (opseg 27 – 95%). Za većinu analiziranih uzoraka dobijena vrednost nije u saglasnosti sa opšte prihvaćenim koncenzusom da je srednja vrednost sadržaja vode u pečurkama 90% [83]. Ovo je verovatno posledica činjenice da sadržaj suve materije, odnosno vode, pored vrste pečuraka i njihove starosti, zavisi i od meteoroloških uslova.

Rezultati sadržaja vode u uzorcima upotrebljeni su za preračun sadržaja elemenata na suhu materiju.

Tabela 5. Sadržaj vode u šeširima i stabljikama

Redni broj uzorka	Sadržaj vode(%)		Redni broj uzorka	Sadržaj vode(%)	
	Šešir	Stabljika		Šešir	Stabljika
1	93,7	94,1	24	68,2	64,8
2	92,4	91,7	25	79,7	80,1
3	93,5	94,2	26	85,4	86,5
4	93,5	92,7	27	87,6	89,6
5	94,7	94,7	28	87,0	86,4
6	80,3	85,9	29	80,9	90,3
7	82,0	90,1	30	83,1	89,3
8	77,0	86,1	31	89,2	87,9
9	87,8	89,1	32	84,3	86,4
10	83,4	81,9	33	91,0	89,0
11	84,4	87,6	34	77,8	86,0
12	83,4	86,0	35	24,8	26,9
13	71,5	85,7	36	33,6	29,0
14	80,5	79,3	37	24,6	39,4
15	73,4	75,1	38	23,7	45,8
16	69,9	83,5	39	80,8	87,1
17	43,7	76,6	40	41,8	47,3
18	49,5	62,6	41	35,5	27,4
19	83,5	81,5			
20	63,9	78,5			
21	60,6	78,1			
22	74,6	89,6			
23	73,5	89,9			

4.2. Karakteristike zemljišta

U svim uzorcima zemljišta izmerene su pH vrednosti, redoks potencijali (Eh), električne provodljivosti (EC) i određen je sadržaj organskog ugljenika (Corg).

Opsezi u kojima se nalaze pH vrednosti, redoks potencijali, električne provodljivosti ispitivanih uzoraka zemljišta, kao i sadržaj organskog ugljenika (Corg) u njima, prikazani su u tabeli 6. Osim u električnoj provodljivosti u uzorcima sa lokacija S1 i S5, ne postoji znatna razlika u dobijenim parametrima između uzoraka sa različitim lokacija. pH vrednosti pokazuju da su zemljišta slabo kisela. Redoks potencijali, od kojih u velikoj meri zavise oblici, odnosno vrste u kojima se elementi nalaze u zemljištu, kod svih uzoraka su oko 350 mV. Kako vrednost < 350 mV označava redukcionu sredinu preovlađujuća, ali je na samoj granici sa oksidacionom [142].

Tabela 6. Karakteristike zemljišta

Parametar	S1	S2	S3	S4	S5
pH	6,5-6,7	6,5-6,6	6,4-6,6	6,4-6,6	6,0-6,2
Eh(mV)	347-349	339-346	339-346	339-346	364-366
EC (mS)	60-103	566-667	570-668	569-670	200-265
Corg (%)	2,1-3,2	2,6-3,3	2,8-3,4	2,4-3,3	2,0-3,8

4.3. Rezultati određivanja makroelemenata i mikroelemenata u zemljišnim supstratima

Uzorci zemljišta podvrgnuti su BCR modifikovanoj sekvencijalnoj ekstrakciji sa 4 faze i digestiji sa carskom vodom, radi određivanja pseudototalne koncentracije. Određena je pseudototalna koncentracija 20 elemenata: Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, Zn, Ag, As, Se, Na, K, Ca i Mg, dok su nakon BCR ekstrakcije, analizirani sledeći elementi: Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti i Zn.

4.3.1. BCR sekvencijalna ekstrakcija i pseudototalne koncentracije Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti i Zn

Primenom BCR ekstrakcione procedure, odnosno distribucijom metala između različitih faza, može se dobiti dobar prikaz njihove mobilnosti, biodostupnosti i toksičnosti. Frakcija F1 je približno ekvivalentna sumi izmenjive, frakcije rastvorne u vodi i frakcije vezane za karbonate i generalno predstavlja najaktivniju, najmobilniju i najdostupniju fazu metala. Ona ukazuje na količinu metala, odnosno njegovih jona, koja bi mogla biti otpuštena u okolinu, ako su uslovi dovoljno kiseli, što u slučaju toksičnih metala može predstavljati opasnost po okolinu [122,123]. Reducibilna frakcija (F2) predstavlja metale koji su vezani za Fe i Mn okside i hidrokside i mogu biti mobilni pod redukcionim uslovima. Metali u oksidabilnoj frakciji (F3) su vezani za organsku materiju i sulfide i na njihovo otpuštanje utiču redoks potencijal i pH. Zbir prve tri frakcije (F1 + F2 + F3) može dati dobar uvid u mobilnost i biodostupnost metala u zemljištu i što je on veći, metali su više mobilni i biodostupni. Rezidualna frakcija (R) uglavnom nije dostupna pečurkama, biljkama ili mikroorganizmima. U ovoj frakciji su metali jako vezani za kristalne strukture minerala. Međutim, neki autori ističu da pečurke mogu preuzeti elemente direktno iz pora minerala [27].

U tabelama 7 - 10 prikazani su rezultati određivanja dobijeni primenom BCR modifikovane sekvencijalne ekstrakcije, pojedinačno po fazama. Pseudototalna koncentracija analiziranih metala, zbir sve četiri faze i recovery vrednosti dati su u tabelama 11a i 11b.

Tabela 7. Koncentracije elemenata u I fazi (F1) modifikovane BCR ekstrakcione procedure (srednja vrednost \pm standardna devijacija i opseg); n-broj uzoraka

Element mg/kg		Lokacija 1 n = 5	Lokacija 2 n = 4	Lokacija 3 n = 2	Lokacija 4 n = 6	Lokacija 5 n = 13
Al	sv \pm sd	57,3 \pm 12,2	63,8 \pm 36,8	50,0 \pm 6,7	49,8 \pm 10,4	40,0 \pm 13,0
	Opseg	48,9-78,4	34,0-115	36,3-45,7	37,6-67,2	11,0-52,8
Ba	sv \pm sd	17,8 \pm 5,9	22,1 \pm 6,9	15,2 \pm 3,1	18,9 \pm 3,3	22,3 \pm 9,5
	Opseg	15,1-28,4	15,9-32,0	13,1-17,4	15,0-23,7	2,7-34,1
Cd	sv \pm sd	0,108 \pm 0,019	0,120 \pm 0,019	0,105 \pm 0,004	0,116 \pm 0,020	0,108 \pm 0,036
	Opseg	0,084-0,13	0,099-0,145	0,10-0,11	0,090-0,141	0,049-0,15
Co	sv \pm sd	1,41 \pm 0,19	0,63 \pm 0,30	0,524 \pm 0,033	0,60 \pm 0,22	0,94 \pm 0,24
	Opseg	1,2-1,7	0,36-1,06	0,50-0,55	0,26-0,85	0,55-1,4
Cr	sv \pm sd	0,196 \pm 0,065	0,39 \pm 0,09	0,190 \pm 0,001	0,24 \pm 0,05	0,21 \pm 0,18
	Opseg	0,16-0,31	0,31-0,51	0,189-0,191	0,18-0,30	0,089-0,76
Cu	sv \pm sd	0,92 \pm 0,41	3,5 \pm 1,3	10,32 \pm 0,58	2,6 \pm 0,7	1,59 \pm 0,55
	Opseg	0,50-1,52	2,1-5,2	9,9-10,7	1,8-3,5	0,98-2,68
Fe	sv \pm sd	7,2 \pm 1,9	9,4 \pm 5,7	5,5 \pm 2,3	6,2 \pm 1,8	3,2 \pm 1,4
	Opseg	5,3-9,7	4,0-17,4	3,8-7,1	4,3-9,3	2,1-6,6
Mn	sv \pm sd	210 \pm 151	578 \pm 197	326 \pm 14	511 \pm 127	171 \pm 46
	Opseg	134-480	292-720	316-336	398-675	106-289
Ni	sv \pm sd	8,32 \pm 0,92	3,05 \pm 0,57	3,13 \pm 0,62	3,00 \pm 0,82	3,6 \pm 1,8
	Opseg	7,3-9,5	2,2-3,5	2,7-3,6	1,9-4,3	1,6-7,2
Pb	sv \pm sd	0,225 \pm 0,054	0,49 \pm 0,11	0,62 \pm 0,09	0,47 \pm 0,19	0,23 \pm 0,11
	Opseg	0,16-0,29	0,38-0,65	0,56-0,69	0,32-0,76	0,045-0,48
Sr	sv \pm sd	5,92 \pm 0,51	10,3 \pm 2,8	10,3 \pm 0,2	12,2 \pm 4,2	7,7 \pm 1,8
	Opseg	5,5-6,7	8,1-14,0	10,1-10,4	7,6-19,3	4,9-10,7
Ti	sv \pm sd	0,232 \pm 0,048	0,33 \pm 0,05	0,26 \pm 0,02	0,29 \pm 0,04	0,20 \pm 0,03
	Opseg	0,18-0,31	0,26-0,38	0,25-0,27	0,23-0,35	0,17-0,26
Zn	sv \pm sd	2,47 \pm 0,37	7,75 \pm 0,80	9,3 \pm 4,0	6,9 \pm 2,0	3,19 \pm 0,74
	Opseg	2,0-2,9	6,6-8,5	6,5-12,2	4,2-9,4	1,6-4,4

Tabela 8. Koncentracije elemenata u II fazi (F2) modifikovane BCR ekstrakcione procedure (srednja vrednost \pm standardna devijacija i opseg); n-broj uzoraka

Element mg/kg		Lokacija 1 n = 5	Lokacija 2 n = 4	Lokacija 3 n = 2	Lokacija 4 n = 6	Lokacija 5 n = 13
Al	sv \pm sd	1058 \pm 139	901 \pm 107	1247 \pm 304	701 \pm 162	1114 \pm 173
	Opseg	930-1284	801-1051	1031-1462	510-903	835-1418
Ba	sv \pm sd	66,0 \pm 11,8	120 \pm 27	92,4 \pm 20,2	114,4 \pm 14,1	79,1 \pm 17,3
	Opseg	57,4-85,4	92-152	78,1-107	98,3-135,7	43,9-101
Cd	sv \pm sd	0,109 \pm 0,015	0,25 \pm 0,10	0,204 \pm 0,007	0,33 \pm 0,14	0,192 \pm 0,051
	Opseg	0,087-0,12	0,16-0,38	0,20-0,21	0,18-0,49	0,15-0,30
Co	sv \pm sd	8,2 \pm 3,3	5,6 \pm 1,6	6,70 \pm 0,82	6,1 \pm 1,6	16,1 \pm 5,9
	Opseg	5,9-14,1	3,6-7,0	6,1-7,3	4,0-8,6	9,9-25,4
Cr	sv \pm sd	1,03 \pm 0,30	0,70 \pm 0,25	0,554 \pm 0,032	0,44 \pm 0,16	1,13 \pm 0,41
	Opseg	0,84-1,56	0,41-0,93	0,53-0,58	0,25-0,64	0,61-1,9
Cu	sv \pm sd	8,54 \pm 0,89	8,7 \pm 1,8	3,6 \pm 1,7	8,1 \pm 0,6	8,55 \pm 0,57
	Opseg	7,2-9,4	6,9-10,2	2,4-4,8	7,5-9,2	7,5-9,4
Fe	sv \pm sd	927 \pm 292	840 \pm 110	838 \pm 58	702 \pm 185	1330 \pm 239
	Opseg	703-1406	706-937	796-879	477-932	1075-1888
Mn	sv \pm sd	362 \pm 76	1305 \pm 489	980,9 \pm 90,7	1427 \pm 377	1128 \pm 541
	Opseg	303-488	843-1990	917-1045	977-1857	535-2266
Ni	sv \pm sd	11,2 \pm 2,0	3,40 \pm 0,60	3,24 \pm 0,74	2,69 \pm 0,92	8,2 \pm 5,7
	Opseg	8,1-13,3	2,9-4,2	2,7-3,8	1,2-3,9	2,8-21,3
Pb	sv \pm sd	14,8 \pm 5,1	14,2 \pm 1,3	15,6 \pm 0,5	17,8 \pm 2,8	17,7 \pm 5,8
	Opseg	11,3-23,7	12,9-15,9	15,2-16,0	14,2-21,2	7,1-29,2
Sr	sv \pm sd	5,61 \pm 0,54	11,9 \pm 4,3	11,4 \pm 0,0	15,5 \pm 5,5	8,0 \pm 5,4
	Opseg	5,1-6,3	7,2-17,1	11,4-11,4	9,1-22,9	3,6-21,7
Ti	sv \pm sd	0,051 \pm 0,049	0,073 \pm 0,076	0,025 \pm 0,000	0,039 \pm 0,031	0,028 \pm 0,012
	Opseg	0,025-0,14	0,025-0,19	0,025-0,025	0,025-0,10	0,025-0,069
Zn	sv \pm sd	3,58 \pm 0,79	17,3 \pm 5,3	15,0 \pm 3,4	14,6 \pm 5,6	5,6 \pm 2,6
	Opseg	2,5-4,8	10,2-22,0	12,6-17,5	9,1-24,2	3,5-12,2

Tabela 9. Koncentracije elemenata u III fazi (F3) modifikovane BCR ekstrakcione procedure (srednja vrednost \pm standardna devijacija i opseg); n-broj uzoraka

Element mg/kg		Lokacija 1 n = 5	Lokacija 2 n = 4	Lokacija 3 n = 2	Lokacija 4 n = 6	Lokacija 5 n = 13
Al	sv \pm sd	4434 \pm 361	3823 \pm 107	3856 \pm 648	3773 \pm 247	4334 \pm 643
	Opseg	3821-4706	3731-3970	3398-4314	3546-4117	3389-5986
Ba	sv \pm sd	2,15 \pm 0,34	3,5 \pm 1,5	2,16 \pm 0,42	3,3 \pm 1,6	2,05 \pm 0,87
	Opseg	1,6-2,5	2,1-5,2	1,9-2,5	2,1-5,7	0,34-3,2
Cd	sv \pm sd	0,035 \pm 0,003	0,030 \pm 0,004	0,035 \pm 0,001	0,027 \pm 0,008	0,035 \pm 0,009
	Opseg	0,032-0,040	0,025-0,034	0,034-0,036	0,017-0,039	0,022-0,048
Co	sv \pm sd	1,38 \pm 0,13	1,77 \pm 0,45	1,24 \pm 0,11	1,64 \pm 0,29	1,49 \pm 0,53
	Opseg	1,2-1,5	1,3-2,2	1,2-1,3	1,4-2,2	0,74-2,6
Cr	sv \pm sd	11,3 \pm 1,1	10,1 \pm 1,0	6,28 \pm 0,68	8,0 \pm 1,8	14,8 \pm 9,6
	Opseg	9,4-12,2	8,9-11,1	5,8-6,8	5,8-10,1	6,3-37,2
Cu	sv \pm sd	2,80 \pm 0,26	1,27 \pm 0,72	1,10 \pm 0,03	0,56 \pm 0,33	3,3 \pm 1,2
	Opseg	2,5-3,1	0,64-2,3	1,08-1,12	0,27-1,1	1,8-6,3
Fe	sv \pm sd	717 \pm 110	1590 \pm 532	1076 \pm 170	1333 \pm 416	924 \pm 224
	Opseg	620-900	857-2100	956-1196	914-1966	490-1365
Mn	sv \pm sd	26,9 \pm 4,6	41,3 \pm 11,4	31,1 \pm 1,3	26,5 \pm 4,0	437 \pm 151
	Opseg	20,5-33,0	31,0-54,5	30,1-32,0	20,4-31,4	254-902
Ni	sv \pm sd	6,29 \pm 0,99	7,3 \pm 2,9	3,90 \pm 0,85	4,3 \pm 1,2	13,0 \pm 5,4
	Opseg	5,0-7,4	5,5-11,6	3,3-4,5	2,9-5,8	5,4-22,3
Pb	sv \pm sd	1,7 \pm 1,4	4,8 \pm 2,4	3,23 \pm 0,04	7,2 \pm 3,6	1,03 \pm 0,55
	Opseg	0,85-4,1	1,9-7,0	3,21-3,26	3,8-12,0	0,045-1,9
Sr	sv \pm sd	0,190 \pm 0,057	0,47 \pm 0,22	0,32 \pm 0,01	0,46 \pm 0,17	0,192 \pm 0,056
	Opseg	0,11-0,25	0,20-0,68	0,31-0,33	0,26-0,67	0,13-0,30
Ti	sv \pm sd	99,7 \pm 31,1	37,0 \pm 16,6	19,1 \pm 0,1	17,2 \pm 2,8	55,8 \pm 31,9
	Opseg	64,2-129	21,4-60,3	19,0-19,2	12,1-20,3	27,7-148,1
Zn	sv \pm sd	13,3 \pm 1,3	6,3 \pm 2,6	4,9 \pm 1,4	4,0 \pm 1,7	17,9 \pm 10,6
	Opseg	11,8-15,1	2,5-8,3	3,9-5,8	2,2-6,2	10,3-51,7

Tabela 10. Koncentracije elemenata u rezidualnoj frakciji (R) modifikovane BCR ekstrakcione procedure (srednja vrednost \pm standardna devijacija i opseg); n-broj uzoraka

Element mg/kg		Lokacija 1 n = 5	Lokacija 2 n = 4	Lokacija 3 n = 2	Lokacija 4 n = 6	Lokacija 5 n = 13
Al	sv \pm sd	3303 \pm 581	2020 \pm 830	2165 \pm 299	2009 \pm 75	3322 \pm 766
	Opseg	2481-3981	1002-2699	1953-2376	1917-2137	2776-4975
Ba	sv \pm sd	18,8 \pm 4,5	6,54 \pm 0,47	5,8 \pm 1,0	10,1 \pm 3,3	8,0 \pm 3,6
	Opseg	10,9-21,4	6,0-7,1	5,1-6,5	4,9-14,4	1,4-13,0
Cd	sv \pm sd	ND	ND	ND	ND	ND
	Opseg	ND	ND	ND	ND	ND
Co	sv \pm sd	2,51 \pm 0,37	2,17 \pm 0,44	2,340 \pm 0,014	0,17 \pm 0,22	2,6 \pm 1,5
	Opseg	2,0-3,0	1,6-2,7	2,3-2,4	0,014-0,57	0,98-5,5
Cr	sv \pm sd	30,9 \pm 2,2	8,0 \pm 1,5	6,92 \pm 0,42	8,5 \pm 3,1	54,2 \pm 37,5
	Opseg	27,0-32,2	6,1-9,5	6,6-7,2	4,4-12,3	19,4-128,2
Cu	sv \pm sd	9,5 \pm 1,0	7,6 \pm 1,6	9,2 \pm 0,3	11,8 \pm 2,1	18,3 \pm 6,1
	Opseg	7,6-10,2	6,4-10,0	9,0-9,4	8,9-14,2	10,7-27,4
Fe	sv \pm sd	14308 \pm 934	11859 \pm 2677	13590 \pm 2944	13413 \pm 2949	20562 \pm 4681
	Opseg	12934-15171	8503-14612	11508-15671	9722-17197	17393-31343
Mn	sv \pm sd	84,5 \pm 12,0	24,3 \pm 4,7	25,8 \pm 0,2	39,1 \pm 12,3	146 \pm 22
	Opseg	68,5-101,6	17,8-28,8	25,7-26,0	25,8-56,2	109-182
Ni	sv \pm sd	21,7 \pm 3,1	13,3 \pm 2,0	11,1 \pm 3,8	11,3 \pm 4,9	23,6 \pm 12,1
	Opseg	16,9-25,1	10,7-15,0	8,5-13,8	6,4-16,9	10,9-46,2
Pb	sv \pm sd	6,6 \pm 1,6	6,8 \pm 1,6	5,30 \pm 0,35	11,4 \pm 4,4	8,3 \pm 3,8
	Opseg	5,5-9,4	5,1-9,1	5,05-5,54	5,4-18,4	0,51-12,5
Sr	sv \pm sd	0,444 \pm 0,050	1,08 \pm 0,05	0,91 \pm 0,05	0,054 \pm 0,016	0,22 \pm 0,29
	Opseg	0,39-0,52	1,0-1,1	0,87-0,94	0,035-0,081	0,035-1,0
Ti	sv \pm sd	274 \pm 119	10,4 \pm 7,3	5,6 \pm 0,6	6,6 \pm 1,7	118 \pm 131
	Opseg	60-333	3,5-17,3	5,1-6,0	4,6-9,4	24-492
Zn	sv \pm sd	28,9 \pm 3,7	26,4 \pm 6,3	21,3 \pm 4,8	24,5 \pm 6,5	37,2 \pm 10,2
	Opseg	22,3-31,0	20,6-35,0	17,9-24,6	17,5-33,2	23,9-63,1

ND – nije detektovano

Tabela 11a. Pseudototalne koncentracije elemenata, zbir frakcija modifikovane BCR ekstrakcione procedure (BCR+rez.) i recovery vrednosti (srednja vrednost \pm standardna devijacija i opseg); n – broj uzoraka

Element mg/kg	Matriks		Lokacija 1 n = 5	Lokacija 2 n = 4	Lokacija 3 n = 2	Lokacija 4 n = 6	Lokacija 5 n = 13
Al	Pseudotot	sv \pm sd	10229 \pm 1034	7557 \pm 1392	8225 \pm 1921	6697 \pm 687	10074 \pm 1257
		Opseg	8616-11312	5822-9062	6867-8225	5856-7709	8577-12985
	BCR+rez.	sv \pm sd	8852 \pm 871	6807 \pm 981	7308 \pm 1258	6533 \pm 277	8810 \pm 1245
		Opseg	7428-9665	5601-7831	6419-8198	6093-6872	7433-11726
	Recovery	sv \pm sd	86,6 \pm 1,3	90,6 \pm 4,1	89,5 \pm 5,6	98,6 \pm 12,8	87,3 \pm 1,9
		Opseg	85,4-88,9	86,4-96,2	85,5-93,5	85,4-115,4	85,0-90,7
Ba	Pseudotot	sv \pm sd	104 \pm 10	142 \pm 37	106 \pm 14	132 \pm 20	104 \pm 28
		Opseg	92,4-119	109-191	96,0-116	107-159	42-137
	BCR+rez.	sv \pm sd	105 \pm 13	152 \pm 35	116 \pm 25	147 \pm 21	112 \pm 30
		Opseg	95,2-127	116-196	98,1-133	120-177	49-150
	Recovery	sv \pm sd	100,2 \pm 5,0	107,1 \pm 3,8	108,7 \pm 9,1	111,6 \pm 2,4	107,6 \pm 4,9
		Opseg	93,-106,4	103-112	102,2-115,1	108-114	98,6-114,4
Cd	Pseudotot	sv \pm sd	0,274 \pm 0,036	0,46 \pm 0,13	0,404 \pm 0,015	0,50 \pm 0,15	0,360 \pm 0,094
		Opseg	0,23-0,32	0,34-0,62	0,39-0,41	0,35-0,70	0,25-0,54
	BCR+rez.	sv \pm sd	0,263 \pm 0,030	0,41 \pm 0,11	0,354 \pm 0,012	0,48 \pm 0,16	0,345 \pm 0,081
		Opseg	0,22-0,29	0,30-0,56	0,35-0,36	0,31-0,68	0,24-0,49
	Recovery	sv \pm sd	96,1 \pm 4,9	89,7 \pm 2,6	87,6 \pm 0,2	95,6 \pm 8,1	96,4 \pm 8,1
		Opseg	91,2-104,0	87,0-92,8	87,4-87,8	87,8-109	87,7-110,9

Nastavak tabele 11a

Element mg/kg	Matriks		Lokacija 1 n = 5	Lokacija 2 n = 4	Lokacija 3 n = 2	Lokacija 4 n = 6	Lokacija 5 n = 13
Co	Pseudotot	sv ± sd	14,8±1,9	11,4±3,0	11,8±1,5	9,8±2,2	22,4±7,3
		Opseg	13,0-18,0	7,8-14,7	10,7-12,9	6,7-12,8	13,3-35,5
	BCR+rez.	sv ± sd	13,5±3,1	10,1±2,6	10,8±1,0	8,5±1,8	21,1±7,4
		Opseg	11,1-18,9	7,0-12,7	10,1-11,5	5,8-10,9	12,2-30,6
	Recovery	sv ± sd	90,5±8,4	89,5±3,2	91,6±3,7	87,0±1,5	93,8±9,9
		Opseg	85,1-105,3	85,9-93,6	89,0-94,2	85,2-89,4	85,7-113,9
Cr	Pseudotot	sv ± sd	42,9±4,8	21,6±2,7	16,2±1,2	18,2±4,6	79,2±54,6
		Opseg	35,6-46,6	18,8-25,2	15,4-17,0	14,1-26,7	31,6-192
	BCR+rez.	sv ± sd	43,4±1,6	19,2±2,2	13,9±1,1	17,2±3,4	70,4±46,7
		Opseg	41,1-44,8	16,6-22,1	13,1-14,7	14,3-23,3	27,9-168
	Recovery	sv ± sd	102,1±10,1	89,0±4,2	86,0±0,7	95,7±10,4	90,2±5,4
		Opseg	91,2-115,3	85,1-95,0	85,5-86,5	87,1-115,0	85,6-103,1
Cu	Pseudotot	sv ± sd	21,8±2,7	23,3±1,2	23,2±2,2	22,8±1,0	33,3±8,0
		Opseg	17,5-24,7	22,2-24,9	21,7-24,8	20,8-23,6	24,4-46,9
	BCR+rez.	sv ± sd	21,7±1,7	21,1±2,3	24,2±2,5	23,2±2,4	31,7±7,1
		Opseg	18,8-22,7	18,4-23,5	22,4-26,0	18,7-25,6	23,1-42,7
	Recovery	sv ± sd	100,1±6,6	90,4±6,0	104,2±1,0	101,5±7,9	96,0±8,8
		Opseg	91,9-107,8	82,7-96,0	103,5-104,9	89,5-111,7	85,6-109,1

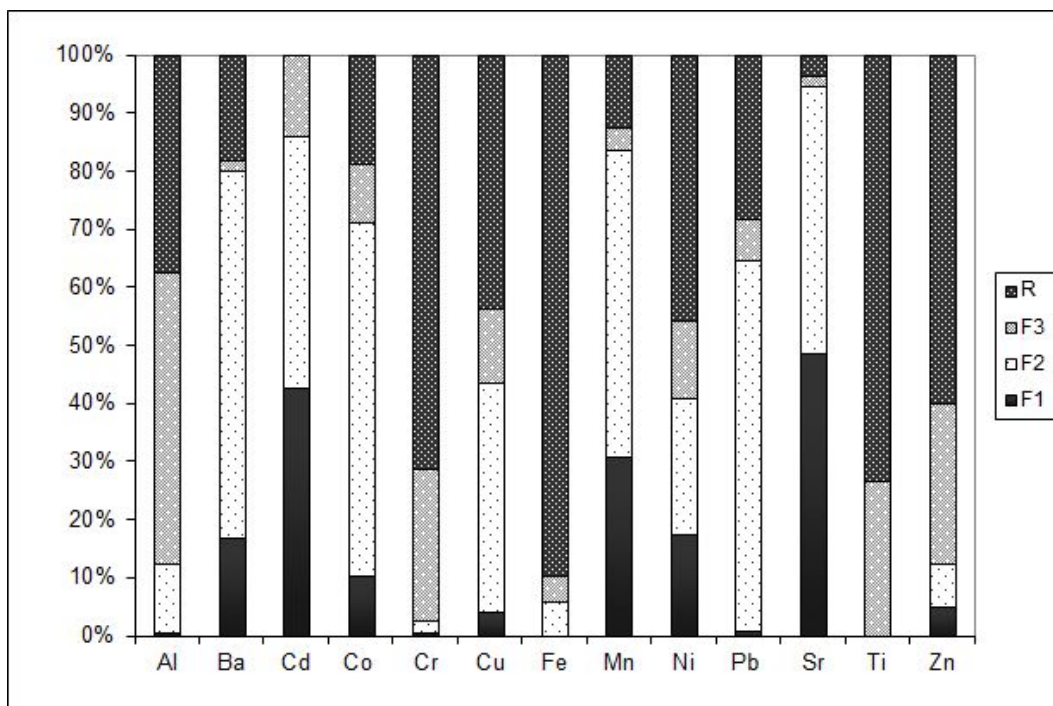
Tabela 11b. Pseudototalne koncentracije elemenata, zbir frakcija modifikovane BCR ekstrakcione procedure (BCR+rez.) i recovery vrednosti (srednja vrednost \pm standardna devijacija i opseg); n – broj uzoraka

Element mg/kg	Matriks		Lokacija 1 n = 5	Lokacija 2 n = 4	Lokacija 3 n = 2	Lokacija 4 n = 6	Lokacija 5 n = 13
Fe	Pseudotot	sv \pm sd	18224 \pm 1093	16094 \pm 3063	17365 \pm 3744	15581 \pm 2894	26043 \pm 6063
		Opseg	16910-19340	12276-19514	14717-20012	11291-19922	19585-40156
	BCR+rez.	sv \pm sd	15959 \pm 619	14298 \pm 2428	15508 \pm 3174	15454 \pm 2730	22819 \pm 4985
		Opseg	15018-16544	11317-17153	13264-17753	12226-19309	19372-34598
	Recovery	sv \pm sd	87,7 \pm 2,9	89,1 \pm 2,4	89,4 \pm 1,0	99,6 \pm 7,5	87,9 \pm 3,5
		Opseg	85,5-92,7	86,6-92,2	88,7-90,1	91,4-108,3	85,1-98,9
Mn	Pseudotot	sv \pm sd	711 \pm 267	1927 \pm 570	1391 \pm 124	1840 \pm 366	1704 \pm 542
		Opseg	502-1172	1304-2646	1303-1478	1367-2304	1104-2682
	BCR+rez.	sv \pm sd	683 \pm 237	1949 \pm 650	1364 \pm 103	2003 \pm 493	1883 \pm 632
		Opseg	553-1103	1196-2764	1291-1437	1442-2590	1116-3096
	Recovery	sv \pm sd	97,2 \pm 9,4	100,2 \pm 6,2	98,1 \pm 1,3	108,1 \pm 7,3	110,1 \pm 4,9
		Opseg	87,0-112,1	91,7-105,2	97,2-99,1	98,3-117,7	101,1-116,2
Ni	Pseudotot	sv \pm sd	52,0 \pm 8,0	31,1 \pm 5,7	24,9 \pm 7,0	23,5 \pm 6,2	54,6 \pm 28,0
		Opseg	40,4-59,1	24,2-37,9	19,9-29,8	18,7-31,7	26-113
	BCR+rez.	sv \pm sd	47,5 \pm 4,7	27,1 \pm 4,5	21,4 \pm 6,0	21,3 \pm 5,1	48,3 \pm 23,7
		Opseg	42,1-51,6	21,6-32,7	17,2-25,6	17,3-28,5	24,2-97,0
	Recovery	sv \pm sd	92,1 \pm 7,7	87,4 \pm 2,0	85,9 \pm 0,3	91,0 \pm 4,2	89,5 \pm 5,4
		Opseg	87,3-105,9	85,1-89,3	85,7-86,1	85,8-97,6	85,4-101,9

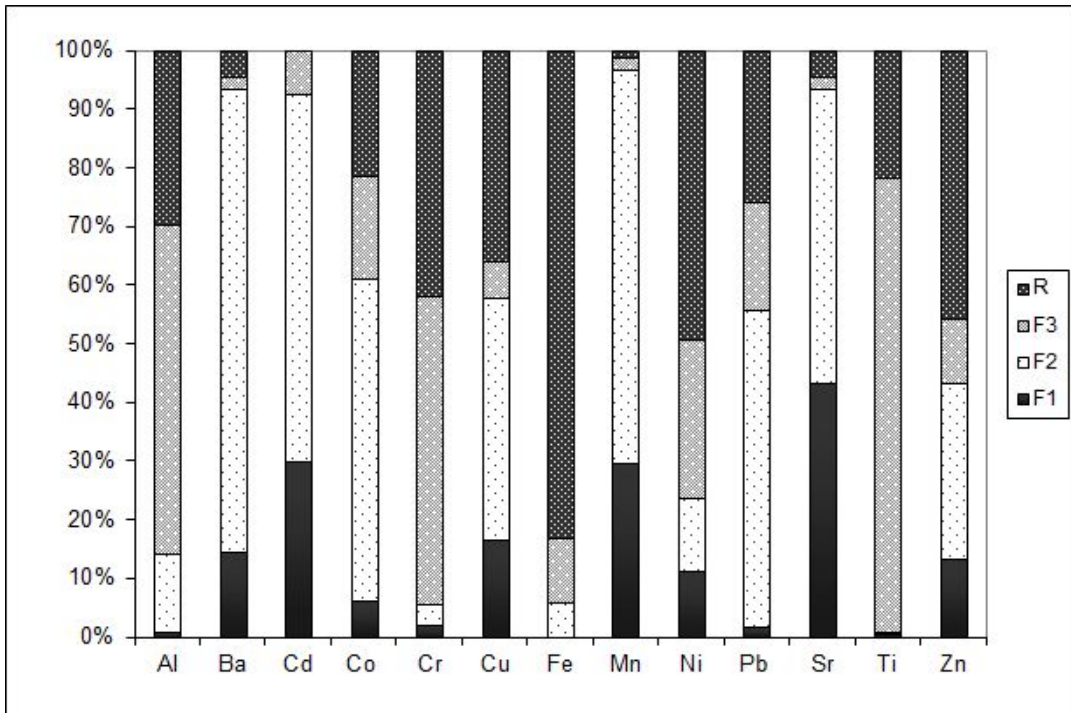
Nastavak tabele 11b

Element mg/kg	Matriks		Lokacija 1 n = 5	Lokacija 2 n = 4	Lokacija 3 n = 2	Lokacija 4 n = 6	Lokacija 5 n = 13
Pb	Pseudotot	sv ± sd	25,7±4,3	29,6±4,3	27,3±0,1	41,4±11,2	30,4±10,4
		Opseg	21,9-32,6	24,4-34,6	27,2-27,4	28,4-55,3	8,1-44,3
	BCR+rez.	sv ± sd	23,3±6,3	26,3±2,7	24,8±0,8	36,8±8,2	27,3±9,6
		Opseg	18,7-34,2	23,2-29,5	24,2-25,4	27,2-47,2	7,8-42,2
	Recovery	sv ± sd	89,5±8,5	89,0±4,4	90,6±2,6	90,0±6,5	90,0±3,6
		Opseg	85,2-104,6	85,2-95,3	88,8-92,4	85,0-100,0	85,6-96,5
Sr	Pseudotot	sv ± sd	13,15±0,67	23,5±8,3	22,2±0,7	26,3±10,2	15,9±5,6
		Opseg	12,3-13,8	16,4-34,2	21,7-22,7	16,2-43,5	9,2-28,5
	BCR+rez.	sv ± sd	12,2±1,1	23,7±7,2	22,9±0,2	28,2±9,7	16,2±6,7
		Opseg	11,3-13,7	16,8-32,8	22,7-23,1	17,0-42,7	8,7-31,6
	Recovery	sv ± sd	92,5±5,8	101,9±5,2	103,4±4,2	108,6±6,3	99,8±6,4
		Opseg	85,0-100,6	95,7-108,3	100,4-106,4	98,0-115,0	89,0-110,8
Ti	Pseudotot	sv ± sd	339±122	44,4±20,6	23,8±0,7	21,8±2,6	160±132
		Opseg	122-406	21,9-67,3	23,3-24,3	18,5-24,8	55-498
	BCR+rez.	sv ± sd	374±140	47,8±22,3	25,0±0,8	24,2±2,8	174±151
		Opseg	129-455	25,2-76,7	24,4-25,5	20,5-27,4	55-566
	Recovery	sv ± sd	109,5±6,2	108,7-8,8	104,9±0,3	111,1±2,2	106,7±7,2
		Opseg	100,4-114,9	95,9-115,0	104,7-105,0	108,0-114,8	93,8-114,4
Zn	Pseudotot	sv ± sd	54,8±5,4	64,4±11,6	57,3±15,3	55,7±9,9	69,6±16,3
		Opseg	45,6-59,2	54,0-81,0	46,5-68,1	47,3-74,6	47,7-118
	BCR+rez.	sv ± sd	48,3±4,0	57,8±11,5	50,5±13,6	50,0±9,6	63,9±20,4
		Opseg	41,6-51,7	46,2-72,7	40,9-60,1	41,5-67,6	43,8-125
	Recovery	sv ± sd	88,4±2,7	89,7±5,8	88,1±0,1	89,6±2,7	90,8±8,0
		Opseg	85,2-91,3	85,5-97,9	88,0-88,2	85,4-92,9	85,2-106,3

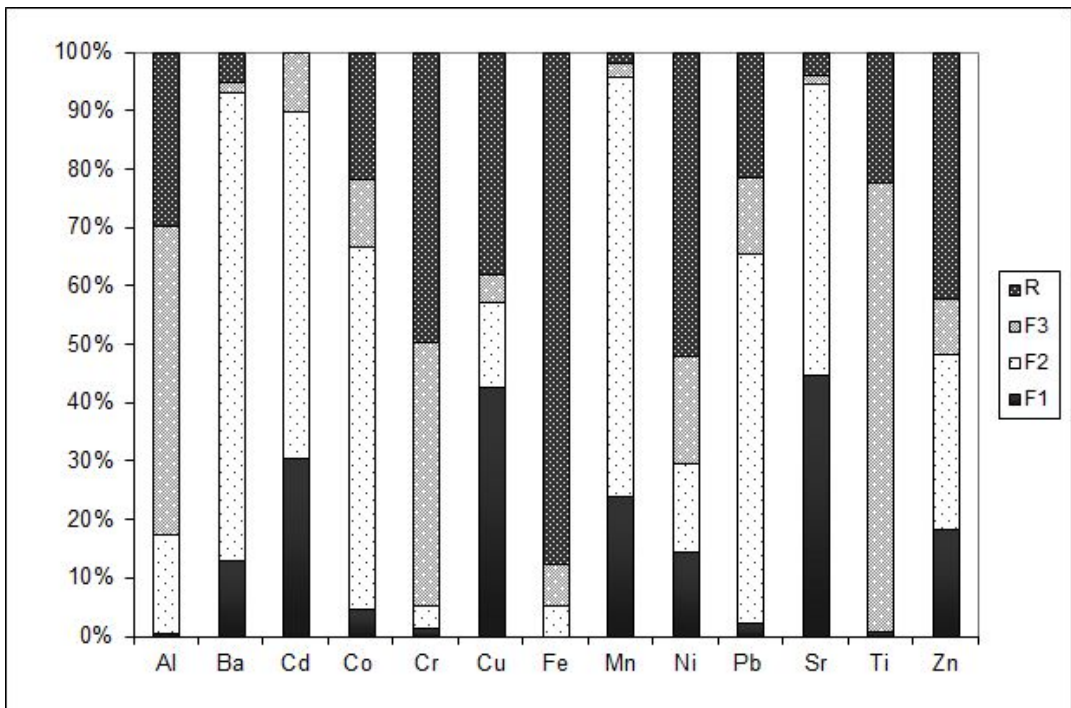
Na slikama 4 - 8 prikazana je raspodela elemenata po fazama BCR ekstrakcije za svaku lokaciju posebno (od S1 do S5). Može se primetiti velika sličnost u ukupnom sadržaju i u samoj distribuciji elemenata na lokacijama S2-S4, blizu Trstenika, nezavisno od udaljenosti od deponije.



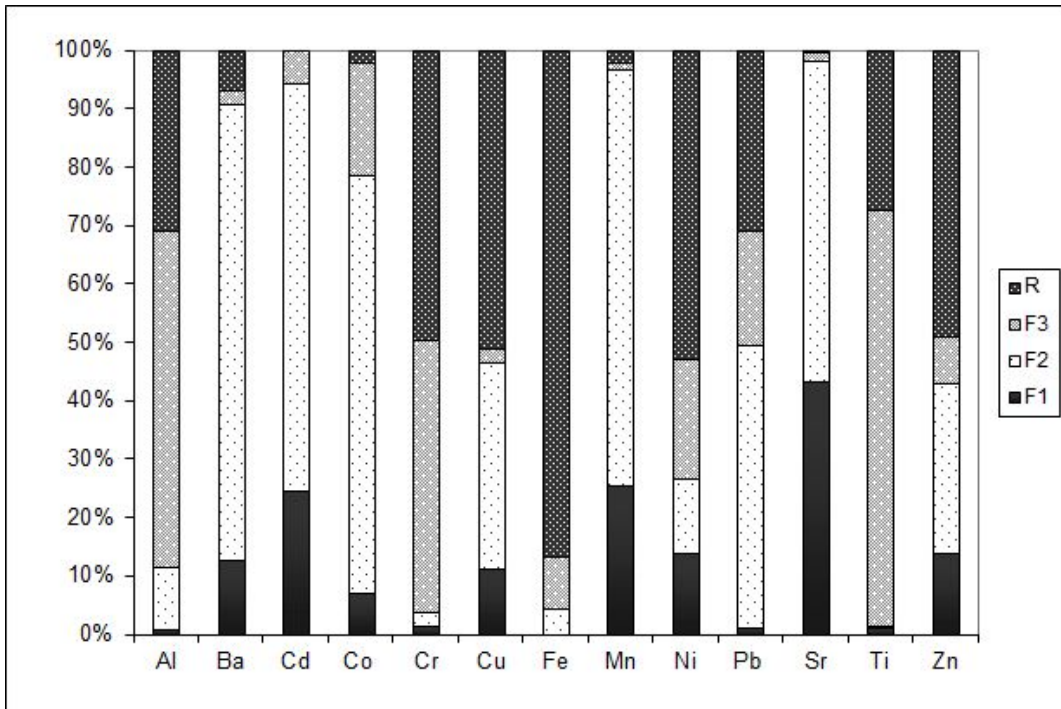
Slika 4. Raspodela elemenata po fazama sekvencijalne ekstrakcije (F1, F2, F3 i R) u uzorcima zemljišta sa lokacije S1



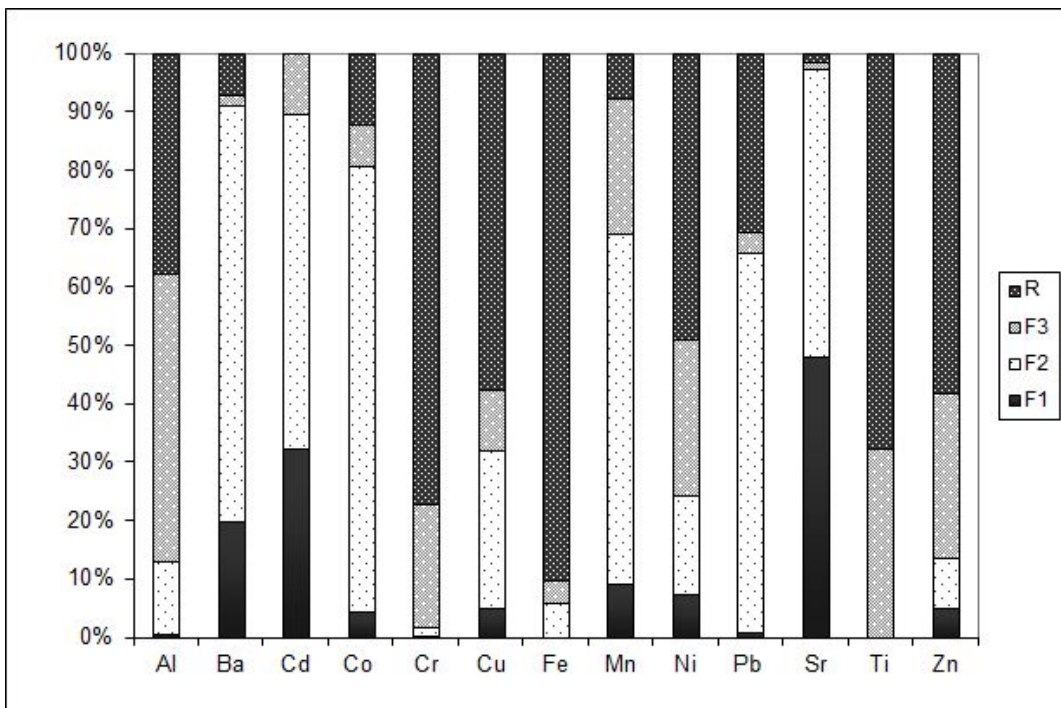
Slika 5. Raspedela elemenata po fazama sekvencijalne ekstrakcije (F1, F2, F3 i R) u uzorcima zemljišta sa lokacije S2



Slika 6. Raspedela elemenata po fazama sekvencijalne ekstrakcije (F1, F2, F3 i R) u uzorcima zemljišta sa lokacije S3



Slika 7. Raspedela elemenata po fazama sekvencijalne ekstrakcije (F1, F2, F3 i R) u uzorcima zemljišta sa lokacije S4



Slika 8. Raspedela elemenata po fazama sekvencijalne ekstrakcije (F1, F2, F3 i R) u uzorcima zemljišta sa lokacije S5

Na osnovu rezultata određivanja, uočavaju se razlike između sadržaja metala u uzorcima sa različitih lokacija. Pri tom pseudototalne koncentracije analiziranih metala ne odstupaju od koncentracija uobičajenih za prosečne koncentracije za nekontaminirana područja [65].

Aluminijum je najobilniji metal u Zemljinoj kori i čini oko 7% njene mase [143]. Njegov ukupni sadržaj u zemljištu potiče od stena od kojih je zemljište nastalo, ali samo frakcija koja je lako mobilna i izmenjiva ima važnu ulogu u osobinama zemljišta. Dosadašnji radovi pokazali su da se prilikom BCR ekstrakcije preko 80 i 90% ukupnog Al nalazi u rezidualnoj frakciji, što bi značilo da se Al uglavnom nalazi u obliku primarnih i sekundarnih silikatnih minerala [143,144]. Za razliku od literaturnih podataka, prilikom našeg proučavanja, dobijeno je da se Al najvećim delom nalazi u oksidabilnoj frakciji (F3), zatim u rezidualnoj, a skoro zanemarljivi deo pripada frakciji F1 (slike 4-8). Zbir prve 3 frakcije kod Al iznosi preko 60%, što ga, na svim ispitivanim lokacijama, čini potencijalno mobilnim i biodostupnim.

Barijum je čest i svuda prisutan element, sa koncentracijom u površinskom sloju, zavisno od tipa zemljišta, od 10 to 1500 mg/kg, i prosečnim opsegom od 362 to 580 mg/kg [65]. Dobijeni sadržaj barijuma u zemljišnim supstratima (tabela 11a) nalazi se u uskom osegu od 104 ± 10 do 142 ± 37 mg/kg, što pokazuje da nema velike razlike između lokacija, kada je ovaj element u pitanju. Ba se lako adsorbuje, posebno od strane oksida i hidroksida, ali je relativno mobilan, naročito u kiselijem zemljištu [65]. U ovom radu, dobijena distribucija Ba, kao i Al, slična je između svih ispitivanih lokacija. Najveća količina Ba nalazi se u reducibilnoj frakciji (F2), zatim ekstrahovanoj sirćetnom kiselinom (F1), a najmanja je povezana sa oksidabilnom frakcijom (F3). Zbir ove tri frakcije na lokaciji S1 čini preko 80% i preko 90% ukupne količine Ba, na ostalim lokacijama, zbog čega se on može smatrati jako mobilnim i biodostupnim pećurkama (slike 4-8).

Glavni faktor koji utiče na koncentraciju Cd u zemljištu je početni materijal od koga je zemljište nastalo [65]. Prosečan sadržaj Cd u nekontaminiranim zemljištima je između 0,2 i 1,1 mg/kg. Rezultati iz tabele 11a pokazuju da je na svim lokacijama dobijeni sadržaj kadmijuma u zemljišnim supstratima tipičan za nezagađena područja. Mobilnost Cd u zemljištu zavisi od redoks potencijala (Eh), pH vrednosti i mikrobiološke aktivnosti u zemljištu [65], ali generalno, Cd je jedan od najtoksičnijih i

najmobilnijih metala u zemljištu [32]. Njegova mobilnost i biodostupnost potvrđena je i prilikom našeg proučavanja. Naime, frakcioni profil kadmijuma pokazuje da je u svim uzorcima velika količina Cd, preko 80% ukupne koncentracije, pronađena u prve dve faze: izmenjivoj i slabo kiselo rastvorljivoj (F1) i reducibilnoj frakciji (F2) (slike 4-8).

Prosečna srednja vrednost sadržaja kobalta u površinskom zemljištu je 10 mg/kg, ali zavisno od vrste zemljišta, vrednosti mogu biti i znatno veće [65]. U analiziranim zemljišnim supstratima srednje vrednosti se kreću od $9,8 \pm 2,2$ (S4) do $22,4 \pm 7,3$ mg/kg (S5) (tabela 11a). Specijacija Co u zemljištu zavisi od nekoliko faktora, među kojima Eh ima značajnu ulogu. Smanjenje zemljišnog Eh i snižavanje pH vrednosti mogu uticati na rastvaranje istaloženog ili adsorbovanog Co. Na slikama 4 - 8 se vidi da se, na svim lokacijama, najveća količina Co nalazi u reducibilnoj frakciji (F2), a da zbir prve tri frakcije iznosi preko 80%.

Prosečna koncentracija hroma u nekontaminiranom zemljištu je 60 mg/kg, ali se mogu naći i veće koncentracije, zavisno od stena i materijala od kojih je zemljište nastalo [65]. Iz prikazanih rezultata (tabela 11a) primećuju se razlike u sadržaju hroma između lokacija, pri čemu uzorci iz šume pored Trstenika (S2 – S4) imaju međusobno slične vrednosti. Duplo veći sadržaj hroma dobijen je na lokaciji S1, ali karakterističan za *background* oblasti. Uzorci sa planine Goč (S5) sadrže prilično različite koncentracije hroma (31,6-192 mg/kg), koje mogu poticati od nehomogenosti samog zemljišta, a nešto veće koncentracije, od samog porekla zemljišta, odnosno od početnog materijala. Specijacija Cr je Eh–pH zavisna. Obzirom da je Cr^{3+} vrlo slabo mobilan u veoma kiseloj sredini, i pri pH 5,5 se skoro potpuno taloži, njegova jedinjenja se smatraju veoma stabilnim u zemljištu. S druge strane, Cr^{6+} je veoma nestabilan u zemljištu i veoma mobilan i u kiselim i u alkalnim zemljištima. Cr se u zemljištu nalazi uglavnom (u nekim slučajevima preko 80% ukupnog sadržaja) u nepokretnoj rezidualnoj frakciji [123,145]. Naši rezultati BCR ekstrakcije su to potvrdili na lokacijama S1 i S5. Hrom se u uzorcima sa lokacije S1 nalazi preko 70%, a sa S5 skoro 80% u rezidualnoj frakciji. U uzorcima sa lokacija S2-S4 oko 50% ovog metala raspoređeno je u prve 3 frakcije (slike 4-8). Ovi podaci ukazuju da je Cr potencijalno mobilniji i dostupniji pećurkama na području blizu Trstenika (S2-S4). Isto zapažanje važi i za Ti. Naime, oko 70 % Ti je u rezidualnoj frakciji kod S1 i S5, a kod S2-S4 preko 70% je u oksidabilnoj frakciji, što bi značilo da ovaj element ima različitu

mobilitnost na ispitivanim lokacijama. Ti se inače u zemljištu uglavnom nalazi u prilično stabilnim mineralima, pa je, i pored relativno visoke koncentracije (0.01% to 2.5%), veliki deo Ti u zemljištu slabo mobilan i biodostupan [63,65,146].

Određene prosečne koncentracije bakra na svih 5 lokacija nalaze se u uskom opsegu koncentracija ($21,8 \pm 2,7$ – $33,3 \pm 8,0$ mg/kg) (tabela 11a), karakterističnim za nekontaminirano zemljište. Prema podacima iz literature, Cu se, u različitim tipovima zemljišta, u proseku nalazi u količini od 14 do 109 mg/kg [65]. Ponašanje, biodostupnost i toksičnost bakra zavise od njegovih jedinjenja i vrste i nisu funkcija ukupne koncentracije. Uticaj pH na mobilnost ovog metala u zemljištu u velikoj meri zavisi od oblika u kojima se Cu nalazi. U radovima je pokazano da ovaj metal može biti različito raspoređen po frakcijama, pri čemu se, uglavnom, pokazao kao umereno mobilan [122,123]. Na slikama 4 – 8 se uočavaju izvesne razlike između lokacija u raspodeli Cu po frakcijama. Najveće količine bakra se nalaze u rezidualnoj i reducibilnoj frakciji (F2), osim na lokaciji S3, gde je najveći sadržaj bakra određen u izmenljivoj, kiselo rastvornoj (F1) i rezidualnoj frakciji. Na lokacijama S1 – S3 oko 60% Cu se nalazi u prve tri frakcije, pri čemu prevladavaju frakcije F2 i F1, dok je na lokacijama S4 i S5 ovaj zbir nešto manji (oko 50 i 40%).

Gvožđe se u zemljištu nalazi u visokim koncentracijama, u proseku oko 3,5 %. [65]. Visoke koncentracije ovog elementa su dobijene u analiziranim zemljišnim supstratima na svim lokacijama (tabela 11b). Distribucija jedinjenja i minerala Fe je veoma promenljiva i pod uticajem nekoliko procesa u zemljištu, pri čemu su najvažnije hidroliza i građenje kompleksa. Iako je Fe u zemljištu neznatno mobilno pri većini uslova u zemljištu, ono pokazuje tendenciju građenja organskih kompleksa i helata, koji su u velikoj meri odgovorni za migraciju gvožđa između slojeva zemljišta i za njegovu dostupnost biljkama. Naši rezultati pokazuju da preko 80% Fe na svim lokacijama pripada rezidualnoj frakciji (slike 4 – 8), što bi ovaj metal činilo najmanje mobilnim i dostupnim pečurkama.

Dobijene srednje koncentracije Mn u zemljištima sa svih lokacija nalaze se u opsegu od 711 ± 267 mg/kg (S1) do 1927 ± 570 mg/kg (S2) (tabela 11b). Iz rezultata se vidi da uzorci iz šume blizu Kruševca (S1) imaju znatno niži sadržaj mangana u odnosu na uzorke sa ostalih lokacija. Inače, prosečne koncentracije Mn u zemljištu variraju od 270 do 525 mg/kg, a maksimalno dozvoljena koncentracija ovog metala procenjena je u

rasponu 1500–3000 mg/kg [65]. Mn je relativno mobilan u zemljištu, a njegova distribucija po frakcijama zavisi od pedološkog porekla. Uglavnom se najveći deo Mn nalazi u reducibilnoj frakciji [31], što je slučaj i kod naših ispitivanih lokacija. Mn je ekstrahovan u reducibilnoj frakciji (59,9%), praćenoj oksidabilnom (23,2%) u uzorcima sa Goča (S5), dok je u ostalim uzorcima najveća količina u reducibilnoj frakciji, a zatim u frakciji ekstrahovanoj sirćetnom kiselinom (F1) (slike 4-8).

Zemljište može sadržavati Ni u veoma širokom opsegu, ali se njegove prosečne koncentracije u nekontaminiranim zemljištima nalaze u opsegu od 13 do 37 mg/kg. Ipak su kod ovog metala varijacije velike, zavisno od samog porekla zemljišta, odnosno početnog materijala i mogu dostići čak i nekoliko hiljada mg/kg u nekontaminiranom zemljištu [65]. Rezultati iz tabele 11b pokazuju da su dobijene prosečne koncentracije Ni u okviru vrednosti karakterističnih za *background* oblasti, sa nešto većim varijacijama između samih uzoraka na planini Goč (opseg 26 – 113 mg/kg). Što se tiče mobilnosti, Ni važi za metal koji je jako malo mobilan i uglavnom se nalazi u rezidualnoj frakciji [123]. Sa slika 4 - 8 se može videti da na ispitivanim lokacijama prevlađuje Ni u rezidualnoj frakciji, ali približno 50% Ni na svim lokacijama čini zbir prve 3 frakcije, što ga čini umereno mobilnim.

Koncentracije olova u nekontaminiranim zemljištima mogu varirati od 3 do 90 mg/kg, a prosečan sadržaj olova u različitim vrstama zemljišta procenjen je na 27 mg/kg [65]. Naše vrednosti su u opsegu 25,7 - 41,4 mg/kg (tabela 11b) i u saglasnosti su sa tim literaturnim podacima za *background* područja. Sa slika 4 – 8 se može videti da je olovo distribuirano uglavnom između reducibilne i rezidualne frakcije u uzorcima sa lokacija S1 i S5, ali se u uzorcima sa drugih lokacija (iz šume blizu Trstenika), pored ove dve faze, znatan deo nalazi i u oksidabilnoj frakciji (slike 5 - 7), što je u saglasnosti sa nekim literaturnim podacima [122,123]. Ako se posmatraju samo prve 3 frakcije, njihov zbir kod svih lokacija iznosi preko 60%, iz čega se može zaključiti da olovo može biti prilično mobilno i biodostupno.

U zavisnosti od tipa zemljišta, uobičajene koncentracije Sr se nalaze u veoma širokom opsegu, uglavnom od 7 mg/kg do preko 200 mg/kg [65]. Rezultati naših određivanja pokazuju da se Sr nalazi u donjem delu tog uobičajenog opsega (tabela 11b). Sr se smatra umereno mobilnim u zemljištu i njegov dominirajući katjon Sr^{2+} je najverovatnije prisutan u hidratiziranoj formi u mineralima gline i Fe oksida i hidroksida.

BCR ekstrakcijom naših uzoraka sa svih 5 lokacija najveća količina Sr je dobijena u prvoj (43,3 – 48,7%) i drugoj, reducibilnoj frakciji (46,1 – 54,9%) (slike 4-8), što ukazuje na njegovu veliku mobilnost i biodostupnost.

Dominantan hemijski oblik Zn u uzorcima sa svih lokacija (slike 4 - 8) povezan je sa rezidualnom frakcijom, što je u saglasnosti sa nekim literaturnim podacima [31,122]. Na lokacijama blizu Kruševca (S1) i na planini Goč (S5) rezidualna frakcija je praćena oksidabilnom, a u uzorcima sa lokacija S2-S4, reducibilnom frakcijom (slika 4 - 8). Zbir prve 3 frakcije na S1 i S5 je oko 40%, a na ostalim lokacijama nešto veći (oko 50%). Dobijene pseudototalne koncentracije cinka na svih 5 lokacija (tabela 11b) približno su u opsegu uobičajenih prosečnih koncentracija za *background* područja (60- 89 mg/kg [65]).

Iz dobijenih rezultata se vidi da potencijalno dostupna količina (F1 + F2 + F3) svih ispitivanih elemenata, osim Ti i Cr, ne varira znatno između lokacija. Ovo može značiti da nema antropogenog izvora ovih metala na ispitivanim lokacijama u Rasinskom okrugu. Cd, Ba, Co, Mn i Sr su metali sa približno preko 80% ukupne koncentracije u prve 3 frakcije, pa se mogu posmatrati kao najmobilniji, a time i najdostupniji pećurkama.

4.3.2. Pseudototalne koncentracije Ag, As, Se, Na, K, Ca i Mg

Dobijene pseudototalne koncentracije za Ag, As, Se, Na, K, Ca i Mg u zemljišnim supstratima prikazane su u tabeli 12. Mobilnost i biodostupnost ovih elemenata u okviru ovog rada nije ispitivana. Naime, izvodljivost primene sekvencijalnih ekstrakcija pri proučavanju nekih elemenata, kao što su As ili Se, u zemljišnim frakcijama je diskutabilna. Ovi elementi mogu postojati u različitim oksidacionim stanjima, od kojih svako ima određeno ponašanje u zemljištu. Kako neki ekstrakcioni reagensi poseduju redukcionu ili oksidacionu osobinu, oni mogu izazvati promene oksidacionih stanja ovih elemenata i tako modifikovati ekstrakcione rezultate [127]. Osim toga, Kubrová i saradnici [147] su pokazali da BCR ekstrakcija ne može objasniti visoku akumulaciju Ag u pećurkama. Neki autori su istakli da pećurke mogu apsorbovati elemente direktno iz pora minerala, što može biti razlog bolje korelacije ovih elemenata sa ukupnom, nego sa njihovom biodostupnom koncentracijom [27].

Tabela 12. Pseudototalne koncentracije elemenata (srednja vrednost \pm standardna devijacija i opseg); n – broj uzoraka

Element		Lokacija 1 n = 5	Lokacija 2 n = 4	Lokacija 3 n = 2	Lokacija 4 n = 6	Lokacija 5 n = 13
mg/kg						
Ag	sv \pm sd	0,31 \pm 0,09	0,36 \pm 0,10	0,34 \pm 0,05	0,37 \pm 0,07	0,28 \pm 0,06
	Opseg	0,17-0,37	0,20-0,43	0,31-0,38	0,27-0,45	0,16-0,34
As	sv \pm sd	8,5 \pm 1,6	8,1 \pm 0,8	8,8 \pm 0,2	7,7 \pm 1,6	12,4 \pm 4,9
	Opseg	7,5-11,3	7,0-9,0	8,7-8,9	5,7-11,5	6-25
Se	sv \pm sd	0,47 \pm 0,27	1,1 \pm 0,4	0,76 \pm 0,14	1,1 \pm 0,4	0,79 \pm 0,38
	Opseg	0,25-0,92	0,7-1,6	0,66-0,86	0,8-1,7	0,39-1,52
Na	sv \pm sd	139 \pm 11	162 \pm 34	132 \pm 11	124 \pm 8	153 \pm 44
	Opseg	120-146	134-211	124-140	112-132	119-277
g/kg						
Ca	sv \pm sd	3,7 \pm 0,7	6,7 \pm 3,1	5,7 \pm 0,2	6,6 \pm 2,8	3,2 \pm 0,8
	Opseg	3,0-4,9	4,3-11,4	5,5-5,9	3,8-12,2	2,2-4,7
Mg	sv \pm sd	5,4 \pm 0,4	3,9 \pm 0,2	3,4 \pm 0,3	1,1 \pm 0,3	5,7 \pm 3,2
	Opseg	4,9-6,0	3,7-4,1	3,2-3,6	0,8-1,6	2,5-11,1
K	sv \pm sd	3,4 \pm 0,3	1,3 \pm 0,3	1,7 \pm 0,3	1,1 \pm 0,3	0,86 \pm 0,64
	Opseg	2,9-3,6	1,1-1,6	1,5-1,9	0,8-1,6	0,27-2,68

Prema literaturnim podacima, koncentracija srebra u površinskom sloju zemljišta obično je ispod 5 mg/kg, a prosečna koncentracija u nekontaminiranom zemljištu uglavnom je manja od 1 mg/kg [65,79,147]. Srebro se inače ne smatra značajnim zagađivačem životne sredine, ali neki antropogeni izvori mogu voditi kontaminaciji površine zemljišta ovim elementom [79]. Srebro, kao Ag⁺, je jedan od najtoksičnijih metalnih jona za neka živa biće, kao što su bakterije, virusi, kvasci, alge. Ono ima potencijal za vezivanje enzima i drugih ćelijskih komponenata, čineći ih neaktivnim. Takođe ima visoku sposobnost redukcije aktivnosti enzima u zemljištu [30,79,148].

Kada je mobilnost u pitanju, uprkos postojanju nekoliko mobilnih kompleksa, Ag se smatra prilično nepokretnim elementom u zemljištu pri pH vrednostima iznad 4. Generalno, apsorpcija srebra od strane zemljišnih komponenata je veoma jaka i skoro polovina ukupne količine srebra je u nepokretnim česticama [65]. Sadržaj srebra u našim ispitivanim uzorcima zemljišta (tabela 12) u saglasnosti je sa prosečnim

koncentracijama u nekontaminiranom zemljištu. Uočljivo je da je sadržaj srebra u zemljišnim supstratima približno isti na svih 5 lokacija (oko 0,3 mg/kg).

Dobijena srednja vrednost za sadržaj arsena u zemljišnim supstratima sa planine Goč (S5) je nešto veća ($12,4 \pm 4,9$ mg/kg), u odnosu na lokacije S1 – S5, na kojima su prosečne vrednosti od $7,7 \pm 1,6$ to $8,8 \pm 0,2$ mg/kg (tabela 12). Svi rezultati su u okviru uobičajenih koncentracija arsena u nekontaminiranim zemljištima, od 1 do 40 mg/kg [149]. Biološka dostupnost i fiziološki i toksikološki efekti arsena zavise od njegovog hemijskog oblika. As (III) je mnogo toksičniji, rastvorljiviji i mobilniji od As (V). Vrednost redoks potencijala zemljišta zavisi od redoks potencijala svih redukcionih i oksidacionih sistema koji se nalaze u zemljištu, pa su ove relacije veoma složene i redoks vrednost zemljišta nije direktno proporcionalna odnosu trovalentnog i petovalentnog arsena. Uglavnom je samo ograničeni deo ukupne količine arsena u zemljištu lako pokretan, dok je preko 80% jako povezan sa Fe- i Al-oksidima i nije biodostupan [65].

Ispitivani uzorci zemljišnih supstrata sadrže prosečne koncentracije selena uobičajene za nezagađena područja (od 0,05 do 1,5 mg/kg [65]), i to od $0,5 \pm 0,3$ mg/kg, na lokaciji S1 do $1,1 \pm 0,4$ mg/kg, na lokaciji S2 (tabela 12). Mobilnost selena i njegova biodostupnost uveliko zavisi od oblika u kojima se on nalazi u zemljištu (elementarni selen, selenati, seleniti, selenidi, Se oksianjoni, organski Se, itd.), a na koje utiču redoks uslovi, pH i mikrobiološka aktivnost [65,150]. Se je manje biodostupan u svom redukovanom stanju (elementarni Se, selenidi) i u tim oblicima se smatra nepokretnim u zemljištu. Rezultati našeg ispitivanja zemljišta (tabela 6) pokazuju da se, obzirom da je redoks potencijal redukcionni, ali praktično na samoj granici između redukcionog i oksidacionog (< 350 mV) [142] i pH pokazuje slabu kiselost zemljišta, selen može nalaziti u različitim oblicima u ispitivanim zemljišnim supstratima (elementarni Se, organski Se, seleniti čija mobilnost zavisi od procesa adsorpcije/desorpcije na metalnim oksidima, glini ili organskoj materiji, i dr.).

Kada su u pitanju makroelementi (Na, Ca, Mg, K) u ispitivanim uzorcima zemljišta, iz tabele 12 se može videti da je, u zavisnosti od lokacije, najzastupljeniji kalcijum (na S2 – S4), zatim magnezijum (S1 i S5), pa slede kalijum i natrijum. Prosečan sadržaj natrijuma je približan na svim lokacijama, koncentracije Ca i Mg su slične u uzorcima sa lokacija S2 - S4, a na ostalim dvema lokacijama su znatno više

(Mg) ili niže (Ca). Najveće varijacije između uzoraka sa različitih lokacija su u sadržaju kalijuma. U odnosu na prosečne koncentracije makroelemenata u zemljištima u svetu [151] dobijene vrednosti, osim kod Mg, su znatno niže. Naime, prosečna koncentracija natrijuma je 0,6% (naše vrednosti su u opsegu 0,012 – 0,016%), kalcijuma 1,37% (naše vrednosti od 0,32 – 0,67%), magnezijuma oko 0,6% (naše vrednosti 0,34 – 0,67%) i kalijuma 1,36%, odnosno između 1 i 2% (naše vrednosti 0,086 – 0,34%).

4.4. Rezultati određivanja makroelemenata i mikroelemenata u pečurkama

Dvadeset mikroelemenata i makroelemenata u uzorcima *M. procera* je identifikovano i kvantifikovano, i to: Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, Zn, Ag, As, Se, Na, K, Ca i Mg. Zbirni parametri deskriptivne statistike (srednja vrednost (sv), standardna devijacija (sd), medijana i opseg) dobijeni za sadržaj ovih metala u šeširima i stabljikama preračunati su na suhu materiju (sm). Rezultati u uzorcima (mg/kg sm) sa različitih lokacija (S1 – S5), prikazani su u tabelama 13a, 13b i 13c .

Tabela 13a. Koncentracije Al, Ba, Cd, Co, Cr i Cu u šeširima i stabljikama *Macrolepiota procera* (srednja vrednost (sv) ± standardna devijacija (sd), medijana i opseg); n-broj uzoraka

Element mg/kg sm	Matriks		Lokacija 1 n = 5	Lokacija 2 n = 4	Lokacija 3 n = 4	Lokacija 4 n = 6	Lokacija 5 n = 22	
Al	Šešir	sv ± sd	1646±1185	39,4±14,5	159±69,3	392±498	264±286	
		Medijana	2109	34,6	179	172	128	
		Opseg	211-2921	29-60	66-212	85-1368	31-861	
	Stabljika	sv ± sd	1708±1434	207±144	1055±1201	652±434	783±1338	
		Medijana	1312	232	556	585	347	
		Opseg	489-4185	35-327	269-2836	160-1329	43-5664	
	Ba	Šešir	sv ± sd	10,9±7,5	0,73±0,54	1,10±0,37	1,7±1,6	1,8±1,8
			Medijana	12,1	0,66	1,1	1,3	1,3
			Opseg	2,5-20,3	0,25-1,3	0,70-1,4	0,51-4,7	0,20-6,1
Stabljika		sv ± sd	10,8±4,8	3,3±1,3	6,4±5,1	5,5±2,1	7,0±10,9	
		Medijana	9,0	3,7	5,6	5,2	3,7	
		Opseg	7,4-19,2	1,5-4,3	1,3-13,0	3,1-9,0	0,26-46	
Cd		Šešir	sv ± sd	17,0±17,8	2,9±3,0	9,0±4,7	6,0±1,6	1,17±0,61
			Medijana	13,1	2,0	8,2	5,7	1,1
			Opseg	1,6-43,5	0,49-7,0	4,6-14,9	4,2-8,4	0,34-2,5
	Stabljika	sv ± sd	6,0±4,9	0,76±0,72	4,2±1,3	3,2±1,4	0,70-0,32	
		Medijana	6,1	0,78	4,6	3,2	0,64	
		Opseg	0,30-13,5	0,049-1,4	2,2-5,2	1,0-5,2	0,040-1,4	
	Co	Šešir	sv ± sd	3,2±2,9	1,8±2,5	1,5±0,60	1,8±1,6	0,29±0,26
			Medijana	2,4	0,86	1,6	0,89	0,21
			Opseg	0,86-8,2	ND-5,3	0,79-2,1	0,78-4,7	0,078-0,99
Stabljika		sv ± sd	3,6±3,2	3,8±5,7	2,7±1,2	2,3±1,8	0,79±1,04	
		Medijana	2,9	1,6	2,2	1,9	0,47	
		Opseg	0,37-7,2	ND-12,0	1,8-4,5	0,88-5,8	0,17-4,9	
Cr		Šešir	sv ± sd	6,9±4,6	0,36±0,12	0,62±0,10	0,76±0,58	1,2±1,4
			Medijana	7,1	0,36	0,63	0,62	0,54
			Opseg	1,4-11,9	0,21-0,51	0,50-0,71	0,30-1,9	0,20-5,2
	Stabljika	sv ± sd	5,6±3,2	1,18±0,40	3,3±4,3	1,26±0,65	3,0±3,7	
		Medijana	4,7	1,3	1,3	1,0	1,4	
		Opseg	3,1-11,2	0,61-1,5	1,0-10	0,62-2,3	0,44-13,8	
	Cu	Šešir	sv ± sd	243±102	78,7±21,7	168±95	86,2±20,7	98,8±67,2
			Medijana	261	84,8	137	85,2	80,7
			Opseg	138-285	49,9-95,5	97-298	59-122	42-304
Stabljika		sv ± sd	234±63	92,7±22,1	111±44	94,0±30,6	116±40	
		Medijana	240	83,5	126	91,0	112	
		Opseg	129-293	78-125	47-145	54-133	29-214	

Tabela 13b. Koncentracije Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti i Zn u šeširima i stabljikama *Macrolepiota procera* (srednja vrednost (sv) ± standardna devijacija (sd), medijana i opseg); n-broj uzoraka

Element mg/kg sm	Matriks		Lokacija 1 n = 5	Lokacija 2 n = 4	Lokacija 3 n = 4	Lokacija 4 n = 6	Lokacija 5 n = 22	
Fe	Šešir	sv ± sd	1255±1120	71,0±17,0	138±36	217±226	276±251	
		Medijana	1254	70,8	150	111	161	
		Opseg	202-3016	52,2-90,3	85-166	87-663	67-942	
	Stabljika	sv ± sd	1137±844	131±72	596±555	336±173	659±1058	
		Medijana	787	154	409	336	312	
		Opseg	513-2607	30-185	158-1409	139-563	65-4018	
	Mn	Šešir	sv ± sd	53,9±31,4	17,9±4,2	12,9±3,2	19,6±8,5	22,3±16,2
			Medijana	38,7	17,2	12,6	19,3	16,7
			Opseg	21,2-92,7	14,0-23,3	9,3-17,1	11,0-34,7	7,6-62
Stabljika		sv ± sd	55,3±29,2	34,4±9,9	32,3±17,8	43,3±19,3	51,1±80,5	
		Medijana	47,0	38,0	35,1	44,5	23,3	
		Opseg	33-106	20,1-41,6	11,5-47,6	20,4-74,1	9,1-367	
Ni		Šešir	sv ± sd	6,6±4,5	0,29±0,20	0,33±0,14	0,96±0,41	0,79±0,91
			Medijana	6,1	0,24	0,28	0,82	0,48
			Opseg	1,9-11,7	0,13-0,55	0,21-0,53	0,58-1,5	0,091-3,2
	Stabljika	sv ± sd	6,0±2,3	1,80±0,74	2,4±2,8	1,46±0,52	2,1±2,7	
		Medijana	6,1	1,7	1,2	1,3	1,1	
		Opseg	3,4-9,6	1,1-2,7	0,58-6,6	0,88-2,2	0,37-11,5	
	Pb	Šešir	sv ± sd	8,8±4,5	0,69±0,58	0,24±0,18	0,71±0,44	1,22±0,88
			Medijana	8,5	0,55	0,23	0,52	1,1
			Opseg	4,2-14,3	0,16-1,5	ND-0,44	0,34-1,4	0,12-2,8
Stabljika		sv ± sd	5,4±1,7	0,49±0,39	2,4±3,7	1,8±1,8	1,4±2,4	
		Medijana	6,3	0,32	0,80	1,4	0,67	
		Opseg	2,9-7,0	0,22-1,1	ND-7,9	0,39-5,3	ND-9,8	
Sr		Šešir	sv ± sd	2,5±1,4	0,22±0,12	0,38±0,18	0,53±0,26	0,65±0,43
			Medijana	2,4	0,22	0,37	0,45	0,62
			Opseg	1,0-4,0	0,084-0,36	0,22-0,56	0,21-0,97	0,12-1,5
	Stabljika	sv ± sd	3,8±1,0	1,55±0,85	1,82±0,74	2,50±0,55	3,4±6,3	
		Medijana	3,4	1,7	2,1	2,4	1,8	
		Opseg	3,0-5,4	0,54-2,3	0,73-2,4	1,7-3,3	0,36-29,9	
	Ti	Šešir	sv ± sd	80,4±55,3	5,1±2,7	4,2±1,3	4,7±3,0	6,5±5,6
			Medijana	85,4	4,9	4,1	4,2	5,0
			Opseg	21,8-156	2,0-8,5	2,7-5,8	1,9-9,9	1,2-18,4
Stabljika		sv ± sd	55,7±39,4	6,2±4,3	16,5±12,7	9,5±5,6	21,0±29,2	
		Medijana	42,5	6,0	15,8	9,9	10,2	
		Opseg	13,9-105	2,0-10,8	4,0-30,5	2,4-15,5	2,2-119	
Zn		Šešir	sv ± sd	216±179	67,9±33,7	67,8±13,7	63,6±13,9	127,4±43,6
			Medijana	148	60,5	62,1	60,0	123,4
			Opseg	118-535	37,3-113	58,9-88,1	48,7-88,9	69-220
	Stabljika	sv ± sd	104,7±37,1	54,4±23,5	48,0±12,8	48,4±14,7	99,7±33,1	
		Medijana	97,5	51,6	48,0	47,3	99,0	
		Opseg	68,9-166	30,1-84,4	32,8-63,3	27,3-67,4	36-167	

Tabela 13c. Koncentracije As, Se, Na, Ca, Mg i K u šeširima i stabljikama *Macrolepiota procera* (srednja vrednost \pm standardna devijacija, medijana i opseg); n-broj uzoraka

Element mg/kg sm	Matriks		Lokacija 1 n = 5	Lokacija 2 n = 4	Lokacija 3 n = 4	Lokacija 4 n = 6	Lokacija 5 n = 22
Ag	Šešir	sv \pm sd	11,1 \pm 6,5	1,8 \pm 0,3	3,6 \pm 2,6	3,4 \pm 1,7	0,80 \pm 0,69
		Medijana	14,0	1,9	2,8	2,9	0,53
		Opseg	2,1-17,4	1,3-2,0	1,7-7,3	1,4-5,4	0,23-3,30
	Stabljika	sv \pm sd	14,4 \pm 7,5	7,2 \pm 2,3	7,8 \pm 1,8	9,7 \pm 7,5	2,7 \pm 1,4
		Medijana	13,6	7,2	7,8	7,2	2,8
		Opseg	4,9-25,4	4,6-10,0	5,7-9,9	3,9-24,0	0,4-5,2
As	Šešir	sv \pm sd	1,8 \pm 1,3	0,49 \pm 0,13	0,95 \pm 0,20	1,1 \pm 0,4	0,59 \pm 0,36
		Medijana	1,8	0,53	1,03	1,1	0,48
		Opseg	0,5-3,4	0,30-0,61	0,65-1,16	0,8-1,8	ND-1,70
	Stabljika	sv \pm sd	1,3 \pm 0,8	0,54 \pm 0,37	0,95 \pm 0,51	0,80 \pm 0,26	0,76 \pm 0,66
		Medijana	1,8	0,45	0,72	0,80	0,50
		Opseg	0,2-2,1	0,20-1,10	0,64-1,71	0,41-1,20	0,22-2,82
Se	Šešir	sv \pm sd	1,6 \pm 1,0	1,0 \pm 0,9	0,40 \pm 0,16	0,47 \pm 0,19	1,6 \pm 0,5
		Medijana	1,8	0,72	0,42	0,44	1,6
		Opseg	0,6-3,3	0,3-2,4	0,23-0,54	0,27-0,71	0,9-3,0
	Stabljika	sv \pm sd	1,1 \pm 0,3	0,97 \pm 0,83	0,48 \pm 0,31	0,38 \pm 0,15	1,6 \pm 0,7
		Medijana	1,0	0,88	0,39	0,45	1,5
		Opseg	0,8-1,5	0,21-1,93	0,24-0,91	0,17-0,55	0,3-3,3
Na	Šešir	sv \pm sd	390 \pm 280	31,9 \pm 9,9	60,9 \pm 54,6	130 \pm 89	160 \pm 192
		Medijana	480	30,3	46,1	90,5	28,8
		Opseg	90,3-740	21,7-45,2	14,5-137	43,6-250	10,2-705
	Stabljika	sv \pm sd	890 \pm 670	315 \pm 341	177 \pm 180	430 \pm 210	390 \pm 448
		Medijana	1100	220	115	460	202
		Opseg	110-1500	50,3-768	40,9-437	48,2-650	45,6-1856
g/kg sm							
Ca	Šešir	sv \pm sd	1,2 \pm 0,7	0,18 \pm 0,05	0,16 \pm 0,05	0,23 \pm 0,12	0,24 \pm 0,16
		Medijana	1,0	0,19	0,16	0,22	0,23
		Opseg	0,4-2,5	0,12-0,24	0,10-0,22	0,08-0,42	0,02-0,71
	Stabljika	sv \pm sd	1,7 \pm 0,3	0,73 \pm 0,23	0,64 \pm 0,25	0,78 \pm 0,19	0,75 \pm 0,92
		Medijana	1,5	0,69	0,70	0,79	0,56
		Opseg	1,5-2,0	0,50-1,03	0,29-0,90	0,51-1,13	0,10-4,43
Mg	Šešir	sv \pm sd	2,3 \pm 0,6	1,1 \pm 0,2	1,1 \pm 0,1	1,1 \pm 0,2	1,6 \pm 0,6
		Medijana	2,2	1,1	1,1	1,0	1,7
		Opseg	1,7-3,1	0,8-1,3	0,9-1,1	0,8-1,5	0,8-3,2
	Stabljika	sv \pm sd	1,7 \pm 0,5	0,87 \pm 0,23	1,0 \pm 0,3	0,94 \pm 0,19	1,6 \pm 0,6
		Medijana	1,7	0,79	1,0	0,97	1,4
		Opseg	1,2-2,4	0,69-1,28	0,7-1,5	0,73-1,26	0,9-3,4
K	Šešir	sv \pm sd	41,9 \pm 11,4	25,3 \pm 8,2	30,9 \pm 4,8	29,2 \pm 10,7	48,5 \pm 18,6
		Medijana	40,3	25,7	31,4	26,8	47,0
		Opseg	31,1-60,8	17,0-32,7	25,6-35,2	18,9-49,5	16,5-84,6
	Stabljika	sv \pm sd	28,6 \pm 16,9	35,1 \pm 7,2	27,7 \pm 5,4	33,0 \pm 11,3	57,6 \pm 23,9
		Medijana	20,7	35,1	29,7	33,2	54,1
		Opseg	10,8-48,1	26,6-43,9	19,7-31,8	15,4-44,9	20,4-119,7

U uzorcima sa lokacija S2 do S5, najveći prosečni sadržaj Cu iznosio je 168 mg/kg sm za šesire i 116 mg/kg sm za stabljike. Najveće srednje koncentracije Cu dobijene su u *M. procera* sa lokacije S1, blizu Kruševca, i to u šesirima 243 ± 102 mg/kg sm, a u stabljikama 234 ± 63 mg/kg sm (tabela 13a). Slične vrednosti za sadržaj ovog metala zabeležene su u *M. procera* u ruralnom području u Sloveniji, 225 mg/kg sm [37] i u uzorcima sa kontaminiranog područja u Češkoj Republici, 236 mg/kg sm [3]. Koncentracija Cu je slična u zemljišnim supstratima sa svih lokacija (tabela 11a), a razlike u mobilnosti i biodostupnosti ovog elementa nisu tako velike između lokacija (slike 4-8), pa dobijeni različiti sadržaji Cu u uzorcima pečuraka ukazuju na doprinos drugih faktora.

Dobijene srednje koncentracije cinka nalaze se u opsegu od 64-216 mg/kg sm za šesire i 48-105 mg/kg sm za stabljike (tabela 13b), što je u saglasnosti sa zabeleženim vrednostima cinka u uzorcima sa nezagađenih područja [2,29,38]. Rezultati dobijeni u našem radu za Mn (tabela 13b) takođe su saglasni sa literaturnim podacima [41,49,50,52]. U analiziranim uzorcima pečuraka sa lokacija S2 – S5 prosečni sadržaj Ni iznosi od 0,29 do 0,96 mg/kg sm za šesire i od 1,5 do 2,4 mg/kg sm za stabljike. Najveća koncentracija Ni dobijena je u uzorcima iz šume blizu Kruševca (lokacija S1), i to $6,6 \pm 4,5$ za šesire i $6,0 \pm 2,3$ mg/kg sm za stabljike (tabela 13b). Ovi rezultati su nešto veći od literaturnih podataka [41,152]. Kada je u pitanju Co, samo njegova prosečna koncentracija sa lokacije S5 ($0,29 \pm 0,26$ mg/kg sm) je u saglasnosti sa literaturnim podacima [49,50,52], dok je na svim drugim lokacijama sadržaj kobalta veći. Analizom Cd u pečurkama dobijen je prosečan sadržaj Cd u pečurkama od 0,70 do 6,0 mg/kg sm u stabljikama i od 1,2 do 9,0 mg/kg sm u šesirima, izuzev vrednosti 17 mg/kg sm u uzorcima sa lokacije S1. Ovako visoke koncentracije Cd mogu se objasniti njegovom visokom mobilnošću i biodostupnošću iz zemljišta i takođe visokim potencijalom *M. procera* za apsorpcijom Cd iz supstrata [50]. Slične koncentracije Cd zabeležene su u nekoliko radova [46-50,52]. Međutim, veće vrednosti sa lokacije S1 ne mogu se objasniti njegovim sadržajem u zemljišnom supstratu, jer je on nešto niži u odnosu na druge lokacije, kao ni drugačijom mobilnošću ovog elementa, obzirom da je ona približno ista kod svih lokacija (slike 4-8). Iz tabele 13b se može videti da se rezultati za Pb nalaze u opsegu od 0,24 do 1,22 mg/kg sm u šesirima na lokacijama S2 – S5. Ove vrednosti su uporedive sa rezultatima iz drugih radova [52,152]. Sadržaj Pb u

uzorcima sa lokacije S1 je mnogo veći ($8,8 \pm 4,5$ mg/kg sm u šesirima i $5,4 \pm 1,7$ mg/kg sm u stabljikama), ali je takođe uporediv sa rezultatima dobijenim u uzorcima pečuraka sa nezagađenih područja u Poljskoj, za šesire ($8,5 \pm 2,4$ mg/kg sm) i za stabljike ($5,2 \pm 2,1$ mg/kg sm) [50]. Koncentracije Ba i Sr u šesirima i stabljikama se slažu sa literaturnim podacima [50,52]. Sadržaj Al u nekim uzorcima je veoma visok, posebno na lokaciji S1 (za šesire i stabljike), zatim na S4 i S5 za šesire i na S5, S3 i S4 za stabljike. Jako visoke prosečne vrednosti Al u uzorcima sa lokacije S1, kao i visoke maksimalno dobijene vrednosti sa iste lokacije, nisu do sada zabeležene u literaturi. Slična je situacija i kada je u pitanju Fe. Prosečne vrednosti ovog metala u uzorcima sa lokacija S2 – S5 (od $71,0 \pm 17,0$ mg/kg sm do 276 ± 251 mg/kg sm za šesire i od 131 ± 72 do 659 ± 1058 mg/kg sm za stabljike) (tabela 13b) u saglasnosti su sa literaturnim podacima [46-50,52], dok su srednje vrednosti dobijene na lokaciji S1, kao i gornja vrednost opsega za stabljiku na lokaciji S5 (4018 mg/kg sm), znatno više u odnosu na njih. Pri tom su koncentracije Fe u zemljišnim supstratima uporedive na lokacijama S1 – S4, dok je najveći sadržaj ovog metala na lokaciji S5. Sa slika 4-8 se vidi da je mala mobilnost i biodostupnost gvožđa dobijena na svim ispitivanim lokacijama, pa se time ne mogu objasniti razlike u sadržaju Fe u pečurkama.

Sadržaj Cr u analiziranim uzorcima sa lokacije S1 ($6,9 \pm 4,6$ mg/kg sm za šesire i a $5,6 \pm 3,2$ mg/kg sm za stabljike) (tabela 13a) veći je u odnosu na literaturne podatke [41,46,47,49,50,52], dok je na ostalim lokacijama u saglasnosti sa njima. Nedostatak podataka o sadržaju Ti u *M. procera*, onemogućuje uporedivost podataka. U ovom radu je prosečan sadržaj Ti u uzorcima sa lokacije S1, za šesire ($80,4 \pm 55,3$ mg/kg sm) i za stabljike ($55,7 \pm 39,4$ mg/kg sm) znatno veći u odnosu na druge lokacije, na kojima su vrednosti u opsegu $4,2 - 6,5$ mg/kg sm za šesire i $6,2 - 21,0$ mg/kg za stabljike (tabela 13b). Dobijene vrednosti sa lokacije S1 su mnogo veće i u poređenju sa nekim drugim vrstama pečuraka u kojima je u radovima određen sadržaj Ti ($5,76$ to $19,94$ mg/kg sm, [63]). Pri tom je prosečna koncentracija Ti u zemljišnim supstratima na lokaciji S1 veća u odnosu na ostale lokacije, ali je mobilnost i biodostupnost veća na lokacijama S2 – S4 (slike 4-8).

Najveći prosečan sadržaj Ag određen je u uzorcima sa lokacije S1 ($11,1 \pm 6,5$ u šesirima i $14,4 \pm 7,5$ mg/kg sm u stabljikama), dok je najniža srednja koncentracija dobijena u *M. procera* sa lokacije S5 i to $0,80 \pm 0,69$ u šesirima $2,7 \pm 1,4$ mg/kg sm u

stabljkama (tabela 13c). Najveća pojedinačna koncentracija srebra određena je u uzorku sa lokacije S1, i to 17,4 mg/kg sm u šeširu i 25,4 mg/kg sm u stabljici, što su, po našim saznanjima, do sada najveće zabeležene vrednosti za sadržaj Ag u *M. procera*, izuzev dve ekstremno visoke vrednosti (129 i 151 mg/kg sm) [153]. Osim ovih izuzetaka, dobijeni rezultati za Ag u šeširima i stabljikama u saglasnosti su sa literaturnim podacima [41,46,47,49,50,52]. Očigledno je da se visoke koncentracije Ag u uzorcima sakupljenim sa lokacije S1 ne mogu se povezati sa sadržajem Ag u zemljištu (tabela 12), zbog sličnih koncentracija na svim lokacijama (srednja vrednost Ag u zemljišnim supstratima na svih pet lokacija je približno 0,3 mg/kg sm). Očigledno je da su različitim sadržaju Ag u pečurkama doprineli drugi faktori koji su uticali na njegovu biodostupnost. Mobilnost i biodostupnost Ag u zemljišnim supstratima, kao što je pomenuto, nisu bili predmet ovog rada. Međutim, Kubrová i saradnici [147] su istakli da frakcionisanjem zemljišta nisu mogli objasniti visoku akumulaciju Ag u pečurkama, uprkos niskoj koncentraciji u zemljištu i mobilnosti ovog elementa. Povećane koncentracije srebra se inače mogu naći i na nezagađenim područjima [30]. Ako se posmatra broj plodonosnih tela na određenom mestu, može se primetiti da postoji razlika u sadržaju srebra u pečurkama u odnosu na njihovu gustinu na tom području. Naime, lokacija S5 je jedina lokacija sa velikim brojem plodonosnih tela (n=22) na malom području, a na njoj je sadržaj Ag u uzorcima pečuraka najmanji (tabela 13c). Borovička i saradnici [78] su zapazili da je sadržaj srebra u pečurkama niži na lokacijama sa velikom gustinom plodonosnih tela u sezoni. Naša pretpostavka je da ukupno vreme prisustva micelijuma na određenom mestu i broj plodonosnih tela, odnosno njihova gustina, mogu imati značajan uticaj na sadržaj Ag u *M. procera* u toku jedne sezone.

M. procera se, prema podacima iz dosadašnjih radova, može smatrati pečurkom koja je bogata selenom, sa opsegom, približno 3 – 5 do < 10 mg Se /kg sm u šeširima [86]. U celom plodonosnom telu, koncentracije variraju između 0,8 and 8,3 mg/kg sm [41,84,86,87,154-156] sa sumnjivim rezultatom 16 mg/kg sm, dobijenim ICP-AES tehnikom, istaknutim od strane Falandysz and Borovička [30]. Literaturni podaci za Se u šeširima su u opsegu 1,8 do 5,8 mg/kg sm i u stabljikama 1,4 to 4,2 mg/kg sm [39,54,156]. Naši rezultati pokazuju da *M. procera*, sakupljena na Rasinskom okrugu, nije tako bogata selenom (tabela 13c). Naime, najveće prosečne koncentracije su

dobijene u uzorcima sa lokacija S5 ($1,6 \pm 0,5$ mg/kg sm za šešire i $1,6 \pm 0,7$ mg/kg sm za stabljike) i S1 ($1,6 \pm 1,0$ mg/kg sm za šešire i $1,1 \pm 0,3$ mg/kg sm za stabljike). Najveća individualna koncentracija iznosi $3,3$ mg/kg sm i dobijena je u šeširu sa lokacije S1.

Sadržaj ukupnog arsena u šeširima ispitivanih uzoraka *M. procera* nalazi se u opsegu ispod detekcionog limita ($0,01$ mg/kg sm) do $3,4$ mg/kg sm (tabela 13c). Dobijene prosečne koncentracije su od $0,49 \pm 0,13$ to $1,8 \pm 1,3$ mg/kg sm za šešire i od $0,54 \pm 0,37$ do $1,3 \pm 0,8$ mg/kg sm za stabljike. Ovi rezultati su u saglasnosti sa, do sada zabeleženim vrednostima [29,157]. Neznatno povećane vrednosti As su dobijene u pećurkama sa ruralnog područja u Češkoj Republici ($4,80 \pm 0,16$ mg/kg sm) [41].

Kalijum je najzastupljeniji element u mnogim vrstama pećuraka, kao na pr. *B. edulis*, *A. bisporus* [30]. Prema našim rezultatima, *M. procera* je takođe bogata ovim elementom, sa prosečnom koncentracijom, zavisno od lokacije, od $25,3$ to $48,5$ g/kg sm za šešire i $27,7$ to $57,6$ g/kg sm za stabljike (tabela 13c). Ove vrednosti se slažu sa literaturnim podacima [38,47,49,50].

Vrednosti dobijene za prosečan sadržaj magnezijuma u šeširima i stabljikama (od $1,1$ to $2,3$ g/kg sm za šešire i $0,87$ to $1,7$ g/kg sm za stabljike) veoma su slične koncentracijama u drugim studijama [38,47,49,50].

Uzorci pećuraka sa lokacije S1, i u šeširima i stabljikama imaju veći prosečan sadržaj Ca u odnosu na srednje koncentracije Ca u šeširima i stabljikama sa lokacija S2 – S5, koji su međusobno slični (tabela 13c), a i u odnosu na podatke iz literature [38,47,49,50].

Što se tiče natrijuma, samo uzorci sakupljeni sa lokacije S1 imaju veće koncentracije (390 ± 280 mg/kg sm, za šešire i 890 ± 670 mg/kg sm, za stabljike) (tabela 13c) u odnosu na literaturne podatke [38,47,49,50].

Koncentracije skoro svih elemenata dobijene u uzorcima sa lokacije S1, u većem ili manjem obimu su veće u odnosu na uzorke sa drugih lokacija. To se kod većine elemenata ne može objasniti njihovom visokom koncentracijom i velikom razlikom u mobilnosti i biodostupnosti elemenata iz uzoraka zemljišta sa ovog područja. Ovi rezultati ukazuju da postoje drugi faktori koji dovode do takvih razlika, kao što su: starost micelijuma, period između fruktifikacija, mikrobiologija zemljišta, geohemijski sastav zemljišta i dr.

4.5. Biokoncentracioni i translokacioni faktori

4.5.1. Biokoncentracioni faktori

Biokoncentracioni faktor (BCF) pokazuje potencijal određene vrste pečuraka za bioakumulacijom i bioisključivanjem elemenata iz zemljišta. Za sve ispitivane elemente biokoncentracioni faktori su izračunati kao količnici njihovog sadržaja u pečurkama i pseudototalne koncentracije u zemljištu. Dobijene BCF vrednosti, za šešire (BCF_{C-pstot}) i stabljike (BCF_{S-pstot}) prikazane su u tabelama 14a, 14b i 14c. Obzirom da se prve 3 faze BCR sekvencijalne ekstrakcije smatraju biodostupnim [158], radi boljeg razumevanja veze između biodostupne koncentracije metala u zemljištu i njegovog sadržaja u pečurkama, izračunati su biokoncentracioni faktori elemenata (Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti i Zn) u odnosu na rezultate BCR sekvencijalne ekstrakcije. Ovi faktori su računati kao količnici sadržaja elemenata u šesirima i stabljikama, i zbir koncentracija dobijenih u prve tri frakcije BCR ekstrakcije. Dobijene vrednosti za šešire (BCF_{C- I +II+III}) i stabljike (BCF_{S- I +II+III}) prikazane su u tabelama 15a i 15b.

Postoji primetna razlika u BCF vrednostima između lokacija, pri čemu su kod svih elemenata, osim Co, Ti, Se, Mg i K, na lokaciji S1 ove vrednosti primetno veće u odnosu na ostale lokacije (tabele 14a, 14b, 14c). BCF vrednosti veće od 1, nezavisno od lokacija, dobijene su za Cd, Cu, Zn, Ag i K. Elementi čija bioakumulacija zavisi od lokacije su Se i Na (tabela 14c). Ostale elemente *M. procera* isključuje, odnosno njihova koncentracija u šesirima i stabljikama je manja od koncentracije u zemljištu (BCF < 1).

Poređenje vrednosti BCF-pstot i BCF_{I +II+III} kod svih elemenata (tabele 15a i 15b) pokazuje da ne postoje značajne razlike u pogledu donošenja zaključaka o akumulaciji ili isključivanju metala od strane *M. procera*. Ovo može značiti da je potencijal određene vrste pečurke za akumulacijom elementa iz supstrata važniji faktor od njegove biodostupnosti iz zemljišnog supstrata. Zato će se u daljem izlaganju vršiti poređenje sa BCF vrednostima dobijenim u odnosu na pseudototalne koncentracije elemenata, bez napomene da se radi o BCF-pstot.

Tabela 14a. Izračunate BCF_C pstot i BCF_S pstot vrednosti (srednja vrednost ± standardna devijacija, medijana i opseg)

Element		Lokacija 1 n = 5	Lokacija 2 n = 4	Lokacija 3 n = 4	Lokacija 4 n = 6	Lokacija 5 n = 22	
Al	BCF _C -	sv ± sd	0,15±0,11	0,0056±0,0033	0,021±0,012	0,057±0,071	0,027±0,030
	pstot	Medijana	0,19	0,0046	0,023	0,028	0,011
		Opseg	0,024-0,258	0,0032-0,0103	0,0069-0,0309	0,012-0,20	0,0032-0,090
	BCF _S -	sv ± sd	0,17±0,14	0,029±0,022	0,14±0,18	0,095±0,060	0,082±0,145
	pstot	Medijana	0,12	0,028	0,067	0,093	0,034
		Opseg	0,048-0,41	0,0043-0,056	0,028-0,41	0,027-0,19	0,0038-0,62
Ba	BCF _C -	sv ± sd	0,110±0,074	0,0050±0,0034	0,0105±0,0037	0,014±0,015	0,019±0,019
	pstot	Medijana	0,12	0,0048	0,0098	0,0085	0,011
		Opseg	0,021-0,19	0,0017-0,0086	0,0073-0,0151	0,0036-0,044	0,0018-0,069
	BCF _S -	sv ± sd	0,104±0,045	0,024±0,012	0,057±0,042	0,044±0,022	0,068±0,113
	pstot	Medijana	0,082	0,022	0,052	0,037	0,036
		Opseg	0,076-0,18	0,012-0,040	0,014-0,11	0,022-0,084	0,0035-0,50
Cd	BCF _C -	sv ± sd	59,6±56,7	6,5±6,3	22,0±11,1	12,3±2,2	3,5±1,8
	pstot	Medijana	57,7	5,6	20,2	12,2	3,3
		Opseg	5,2-137	1,1-13,8	11,7-35,9	9,0-14,6	1,2-8,4
	BCF _S -	sv ± sd	21,1±15,7	1,80±1,85	10,3±3,1	6,5±2,5	2,1±1,1
	pstot	Medijana	24,2	1,57	11,4	6,6	2,0
		Opseg	1,2-42,3	0,14-3,9	5,7-12,5	2,7-9,1	0,15-4,8
Co	BCF _C -	sv ± sd	0,22±0,20	0,25±0,16	0,129±0,050	0,20±0,19	0,013±0,011
	pstot	Medijana	0,15	0,25	0,13	0,091	0,0090
		Opseg	0,061-0,57	ND-0,36	0,073-0,18	0,077-0,50	0,0031-0,039
	BCF _S -	sv ± sd	0,25±0,22	0,36±0,41	0,23±0,12	0,25±0,21	0,036±0,044
	pstot	Medijana	0,16	0,24	0,18	0,18	0,024
		Opseg	0,026-0,50	ND-0,82	0,16-0,42	0,077-0,63	0,0051-0,19

Nastavak tabele 14a

Element		Lokacija 1 n = 5	Lokacija 2 n = 4	Lokacija 3 n = 4	Lokacija 4 n = 6	Lokacija 5 n = 22
Cr	BCF _{C-} sv ± sd	0,16±0,11	0,0171±0,0075	0,0382±0,0057	0,045±0,036	0,019±0,020
	pstot Medijana	0,15	0,016	0,038	0,039	0,011
	Opseg	0,040-0,30	0,0096-0,027	0,033-0,044	0,011-0,11	0,0026-0,076
	BCF _{S-} sv ± sd	0,129±0,066	0,055±0,018	0,21±0,28	0,070±0,036	0,053±0,071
	pstot Medijana	0,10	0,062	0,078	0,061	0,029
	Opseg	0,076-0,24	0,028-0,067	0,060-0,63	0,039-0,14	0,0032-0,34
Cu	BCF _{C-} sv ± sd	11,6±6,4	3,37±0,87	7,0±3,5	3,78±0,90	2,9±1,8
	pstot Medijana	10,6	3,50	5,8	3,7	2,4
	Opseg	5,9-21,9	2,2-4,2	4,4-12	2,5-5,3	1,2-8,0
	BCF _{S-} sv ± sd	10,9±3,3	4,0±0,9	4,8±1,9	4,1±1,4	3,7±1,6
	pstot Medijana	11,0	3,7	5,1	4,1	3,9
	Opseg	5,5-13,7	3,1-5,3	2,2-6,7	2,3-5,8	0,65-6,1

Tabela 14b. Izračunate BCF_C p_{stot} i BCF_S p_{stot} vrednosti (srednja vrednost ± standardna devijacija, medijana i opseg)

Element			Lokacija 1 n = 5	Lokacija 2 n = 4	Lokacija 3 n = 4	Lokacija 4 n = 6	Lokacija 5 n = 22
Fe	BCF _C - p _{stot}	sv ± sd	0,068±0,058	0,0046±0,0016	0,0083±0,0031	0,014±0,015	0,011±0,011
		Medijana	0,066	0,0047	0,0088	0,0085	0,0061
		Opseg	0,012-0,156	0,0027-0,0064	0,0043-0,0113	0,0044-0,045	0,0027-0,038
	BCF _S - p _{stot}	sv ± sd	0,062±0,044	0,0086±0,0055	0,038±0,039	0,021±0,010	0,027±0,043
		Medijana	0,046	0,0088	0,024	0,021	0,013
		Opseg	0,030-0,14	0,0017±0,015	0,0079-0,096	0,010-0,038	0,0021-0,16
Mn	BCF _C - p _{stot}	sv ± sd	0,084±0,055	0,0096±0,0023	0,0092±0,0019	0,012±0,007	0,013±0,009
		Medijana	0,070	0,0098	0,0091	0,0086	0,0092
		Opseg	0,033-0,147	0,0072-0,0118	0,0072-0,012	0,0062-0,025	0,0041-0,039
	BCF _S - p _{stot}	sv ± sd	0,082±0,046	0,018±0,005	0,023±0,011	0,024±0,010	0,031±0,051
		Medijana	0,068	0,018	0,025	0,025	0,016
		Opseg	0,045-0,16	0,013-0,024	0,0088-0,032	0,013-0,034	0,0050-0,023
Ni	BCF _C - p _{stot}	sv ± sd	0,13±0,08	0,0094±0,0061	0,014±0,009	0,044±0,026	0,020±0,024
		Medijana	0,11	0,0095	0,012	0,030	0,0058
		Opseg	0,034-0,226	0,0039-0,0147	0,0071-0,027	0,025-0,082	0,0022-0,081
	BCF _S - p _{stot}	sv ± sd	0,118±0,046	0,057±0,018	0,11±0,15	0,064±0,025	0,051±0,071
		Medijana	0,10	0,062	0,049	0,058	0,027
		Opseg	0,060-0,17	0,034-0,072	0,019-0,33	0,045-0,11	0,0058-0,29
Pb	BCF _C - p _{stot}	sv ± sd	0,35±0,19	0,024±0,019	0,011±0,005	0,019±0,014	0,035±0,022
		Medijana	0,33	0,021	0,012	0,016	0,033
		Opseg	0,15-0,55	0,0046-0,050	0,0053-0,016	0,0065-0,046	0,0069-0,073
	BCF _S - p _{stot}	sv ± sd	0,214±0,077	0,016±0,012	0,17±0,16	0,043±0,043	0,044±0,059
		Medijana	0,24	0,010	0,17	0,027	0,022
		Opseg	0,13-0,29	0,0090-0,035	ND-0,28	0,010-0,12	0,0040-0,22

Nastavak tabele 14b

Element			Lokacija 1 n = 5	Lokacija 2 n = 4	Lokacija 3 n = 4	Lokacija 4 n = 6	Lokacija 5 n = 22
Sr	BCF _C - pstat	sv ± sd	0,19±0,11	0,010±0,008	0,017±0,008	0,023±0,017	0,051±0,042
		Medijana	0,18	0,0072	0,017	0,015	0,039
		Opseg	0,083-0,33	0,0047-0,022	0,0096-0,024	0,010-0,054	0,010-0,16
	BCF _S - pstat	sv ± sd	0,293±0,082	0,071±0,047	0,082±0,034	0,106±0,042	0,30±0,68
		Medijana	0,25	0,059	0,093	0,098	0,14
		Opseg	0,23-0,43	0,033-0,13	0,032-0,11	0,051-0,16	0,015-3,3
Ti	BCF _C - pstat	sv ± sd	0,23±0,12	0,115±0,035	0,176±0,058	0,23±0,16	0,071±0,082
		Medijana	0,22	0,11	0,17	0,20	0,032
		Opseg	0,082-0,40	0,080-0,16	0,11-0,25	0,076-0,51	0,0096-0,33
	BCF _S - pstat	sv ± sd	0,173±0,096	0,18±0,17	0,70±0,54	0,46±0,30	0,22±0,31
		Medijana	0,23	0,14	0,66	0,48	0,087
		Opseg	0,036-0,26	0,029-0,20	0,16-1,3	0,097-0,74	0,0054-1,3
Zn	BCF _C - pstat	sv ± sd	3,9±3,0	1,11±0,61	1,20±0,21	1,17±0,32	1,97±0,87
		Medijana	2,7	1,1	1,3	1,1	1,9
		Opseg	2,0-9,2	0,46-1,84	0,89-1,4	0,84-1,7	0,70-3,7
	BCF _S - pstat	sv ± sd	1,91±0,64	0,88±0,43	0,90±0,41	0,90±0,33	1,55±0,74
		Medijana	1,8	0,82	0,88	0,92	1,4
		Opseg	1,2-3,0	0,49-1,4	0,48-1,4	0,54-1,3	0,47-3,3

Tabela 14c. Izračunate BCF_C p_{stot} i BCF_S p_{stot} vrednosti (srednja vrednost ± standardna devijacija, medijana i opseg)

Element		Lokacija 1 n = 5	Lokacija 2 n = 4	Lokacija 3 n = 4	Lokacija 4 n = 6	Lokacija 5 n = 22	
Ag	BCF _C - p _{stot}	sv ± sd	42,5±36,5	5,1±0,9	9,9±6,5	8,8±3,3	3,3±2,6
		Medijana	39,2	4,7	8,1	7,6	2,4
		Opseg	5,8-102	4,6-6,5	4,2-19,2	5,0-13,6	0,66-10,3
	BCF _S - p _{stot}	sv ± sd	48,9±26,0	23±13	23±7	29±29	10,1±6,1
		Medijana	45,0	20	23	19	9,2
		Opseg	17,3-80,1	11-40	15-32	11-87	1,1-24,3
As	BCF _C - p _{stot}	sv ± sd	0,20±0,13	0,061±0,014	0,11±0,02	0,16±0,08	0,050±0,041
		Medijana	0,22	0,061	0,12	0,13	0,032
		Opseg	0,07-0,36	0,043-0,077	0,08-0,12	0,10-0,31	ND-0,16
	BCF _S - p _{stot}	sv ± sd	0,15±0,10	0,066±0,039	0,11±0,06	0,11±0,05	0,069±0,077
		Medijana	0,18	0,061	0,08	0,10	0,037
		Opseg	0,03-0,24	0,024-0,122	0,07-0,20	0,05-0,21	0,012-0,343
Se	BCF _C - p _{stot}	sv ± sd	4,0±2,5	0,98±0,79	0,56±0,29	0,45±0,19	2,4±1,1
		Medijana	2,6	1,03	0,58	0,44	2,6
		Opseg	1,9-6,8	0,22-1,75	0,27-0,82	0,19-0,77	0,8-4,4
	BCF _S - p _{stot}	sv ± sd	2,9±1,0	1,02±0,92	0,63±0,35	0,37±0,17	2,5±1,3
		Medijana	3,1	0,88	0,58	0,40	2,6
		Opseg	1,1-3,7	0,13-2,15	0,28-1,13	0,13-0,56	0,2-5,3

Nastavak tabele 14c

Element		Lokacija 1 n = 5	Lokacija 2 n = 4	Lokacija 3 n = 4	Lokacija 4 n = 6	Lokacija 5 n = 22	
Ca	BCF _{C-}	sv ± sd	0,33±0,23	0,032±0,018	0,029±0,010	0,036±0,015	0,088±0,074
	pstot	Medijana	0,27	0,029	0,030	0,037	0,070
		Opseg	0,14-0,73	0,016-0,054	0,017-0,037	0,017-0,054	0,005-0,325
	BCF _{S-}	sv ± sd	0,47±0,12	0,13±0,08	0,11±0,05	0,14±0,06	0,29±0,43
	pstot	Medijana	0,52	0,11	0,12	0,13	0,17
		Opseg	0,30-0,60	0,06-0,24	0,05-0,16	0,07-0,20	0,02-2,02
Mg	BCF _{C-}	sv ± sd	0,43±0,13	0,27±0,07	0,31±0,03	0,32±0,08	0,39±0,25
	pstot	Medijana	0,36	0,27	0,30	0,30	0,27
		Opseg	0,31-0,59	0,19-0,36	0,29-0,35	0,23-0,48	0,18-1,21
	BCF _{S-}	sv ± sd	0,32±0,09	0,22±0,07	0,32±0,11	0,28±0,07	0,37±0,19
	pstot	Medijana	0,30	0,19	0,30	0,28	0,33
		Opseg	0,23-0,48	0,18-0,32	0,20-0,46	0,21-0,37	0,08-0,71
K	BCF _{C-}	sv ± sd	12,6±4,7	19,5±3,6	18,5±0,7	28,5±16,1	75,8±57,5
	pstot	Medijana	11,6	19,1	18,7	24,4	69,7
		Opseg	8,8-20,7	15,7-24,2	17,4-19,1	17,9-60,8	21,1-219
	BCF _{S-}	sv ± sd	8,7±5,6	27,9±5,2	16,7±3,5	31,4±12,8	85,0±52,8
	pstot	Medijana	5,9	27,8	15,9	33,5	76,5
		Opseg	3,1-15,4	22,5-33,3	13,4-21,6	15,4-47,3	7,9-213
Na	BCF _{C-}	sv ± sd	2,9±2,1	0,21±0,10	0,48±0,45	1,1±0,7	1,2±1,6
	pstot	Medijana	3,3	0,20	0,36	0,75	0,20
		Opseg	0,6-5,1	0,10-0,34	0,10-1,16	0,3-2,1	0,04-5,9
	BCF _{S-}	sv ± sd	6,5±4,8	2,2±2,6	1,4±1,5	3,5±1,7	3,0±3,5
	pstot	Medijana	9,5	1,5	0,89	4,0	1,3
		Opseg	0,7-10,2	0,3±5,7	0,3-3,5	0,4-5,0	0,2-14,2

Tabela 15a. Izračunate $BCF_{C-I+II+III}$ i $BCF_{S-I+II+III}$ vrednosti (srednja vrednost \pm standardna devijacija, medijana i opseg)

Element		Lokacija 1 n = 5	Lokacija 2 n = 4	Lokacija 3 n = 4	Lokacija 4 n = 6	Lokacija 5 n = 22	
Al	$BCF_{C-I+II+III}$	sv \pm sd	0,29 \pm 0,21	0,0083 \pm 0,0033	0,033 \pm 0,018	0,087 \pm 0,110	0,049 \pm 0,055
		Medijana	0,36	0,0073	0,036	0,038	0,020
		Opseg	0,043-0,51	0,0057-0,013	0,011-0,048	0,020-0,30	0,0058-0,17
	$BCF_{S-I+II+III}$	sv \pm sd	0,31 \pm 0,26	0,043 \pm 0,030	0,22 \pm 0,28	0,143 \pm 0,093	0,15 \pm 0,27
		Medijana	0,23	0,046	0,11	0,13	0,060
		Opseg	0,085-0,75	0,0076-0,071	0,046-0,64	0,034-0,29	0,0073-1,2
Ba	$BCF_{C-I+II+III}$	sv \pm sd	0,135 \pm 0,092	0,0048 \pm 0,0032	0,0102 \pm 0,0039	0,013 \pm 0,014	0,019 \pm 0,019
		Medijana	0,16	0,0048	0,0092	0,0082	0,010
		Opseg	0,021-0,24	0,0017-0,0081	0,0071-0,016	0,0037-0,041	0,0017-0,071
	$BCF_{S-I+II+III}$	sv \pm sd	0,131 \pm 0,069	0,024 \pm 0,012	0,054 \pm 0,037	0,042 \pm 0,020	0,070 \pm 0,118
		Medijana	0,107	0,022	0,049	0,035	0,038
		Opseg	0,078-0,25	0,012-0,040	0,014-0,14	0,022-0,078	0,0037-0,52
Cd	$BCF_{C-I+II+III}$	sv \pm sd	66,7 \pm 64,4	7,6 \pm 7,5	25,8 \pm 13,1	13,2 \pm 2,6	3,7 \pm 1,9
		Medijana	63,6	6,5	23,7	13,3	3,4
		Opseg	5,6-155	1,2-16,2	13,7-42,2	10,2-16,8	1,3-9,3
	$BCF_{S-I+II+III}$	sv \pm sd	23,5 \pm 17,9	2,1 \pm 2,2	12,1 \pm 3,7	6,9 \pm 2,7	2,2 \pm 1,1
		Medijana	27,0	1,8	13,4	7,5	2,2
		Opseg	1,2-48,1	0,15-4,6	6,7-14,6	3,1-9,3	0,18-4,5

Nastavak tabele 15a

Element		Lokacija 1 n = 5	Lokacija 2 n = 4	Lokacija 3 n = 4	Lokacija 4 n = 6	Lokacija 5 n = 22	
Co	BCF _{C-1}	sv ± sd	0,30±0,28	0,35±0,25	0,180±0,069	0,23±0,21	0,015±0,010
	+II+III	Medijana	0,24	0,35	0,19	0,11	0,012
		Opseg	0,090-0,80	ND-0,53	0,10-0,25	0,077-0,57	0,0029-0,039
	BCF _{S-1}	sv ± sd	0,34±0,33	0,52±0,61	0,32±0,17	0,29±0,23	0,041±0,045
	+II+III	Medijana	0,17	0,32	0,25	0,21	0,028
		Opseg	0,039-0,70	ND-1,2	0,22-0,57	0,095-0,70	0,0067-0,18
Cr	BCF _{C-1}	sv ± sd	0,55±0,35	0,032±0,012	0,088±0,014	0,098±0,084	0,093±0,102
	+II+III	Medijana	0,57	0,030	0,086	0,081	0,044
		Opseg	0,10-0,92	0,021-0,048	0,077-0,10	0,027-0,25	0,011-0,34
	BCF _{S-1}	sv ± sd	0,47±0,34	0,103±0,029	0,50±0,66	0,151±0,088	0,24±0,29
	+II+III	Medijana	0,35	0,12	0,18	0,13	0,12
		Opseg	0,24-1,1	0,060-0,12	0,14-1,5	0,062-0,31	0,023-1,3
Cu	BCF _{C-1}	sv ± sd	20,1±9,4	5,9±1,6	10,8±5,1	7,6±1,6	7,2±4,4
	+II+III	Medijana	20,8	5,8	9,0	7,6	6,1
		Opseg	11,4-34,1	4,5-7,3	7,3-18,0	4,9-9,9	3,2-19,1
	BCF _{S-1}	sv ± sd	19,1±4,9	6,86±0,98	7,4±3,0	8,4±2,9	8,6±2,9
	+II+III	Medijana	21,4	6,9	7,6	8,5	8,3
		Opseg	10,7-23,1	5,8-7,7	3,5-10,8	4,6-12,5	2,1-13,5

Tabela 15b. Izračunate $BCF_{C-I+II+III}$ i $BCF_{S-I+II+III}$ vrednosti (srednja vrednost \pm standardna devijacija, medijana i opseg)

Element		Lokacija 1 n = 5	Lokacija 2 n = 4	Lokacija 3 n = 4	Lokacija 4 n = 6	Lokacija 5 n = 22	
Fe	$BCF_{C-I+II+III}$	sv \pm sd	0,83 \pm 0,82	0,031 \pm 0,016	0,073 \pm 0,023	0,11 \pm 0,11	0,13 \pm 0,13
		Medijana	0,75	0,025	0,079	0,051	0,075
		Opseg	0,097-2,2	0,021-0,055	0,041-0,095	0,042-0,31	0,036-0,46
	$BCF_{S-I+II+III}$	sv \pm sd	0,76 \pm 0,67	0,050 \pm 0,024	0,33 \pm 0,32	0,167 \pm 0,083	0,34 \pm 0,57
		Medijana	0,47	0,056	0,22	0,18	0,14
		Opseg	0,27-1,9	0,018-0,071	0,076-0,80	0,055-0,27	0,026-2,2
Mn	$BCF_{C-I+II+III}$	sv \pm sd	0,099 \pm 0,065	0,0099-0,0029	0,0096 \pm 0,0020	0,011 \pm 0,007	0,013 \pm 0,008
		Medijana	0,073	0,0097	0,0094	0,0076	0,010
		Opseg	0,039-0,17	0,0070-0,013	0,0074-0,012	0,0062-0,025	0,0041-0,037
	$BCF_{S-I+II+III}$	sv \pm sd	0,102 \pm 0,069	0,018 \pm 0,004	0,024 \pm 0,012	0,022 \pm 0,009	0,031 \pm 0,048
		Medijana	0,078	0,019	0,026	0,022	0,015
		Opseg	0,053-0,22	0,013-0,023	0,0091-0,034	0,013-0,033	0,0046-0,022
Ni	$BCF_{C-I+II+III}$	sv \pm sd	0,26 \pm 0,19	0,021 \pm 0,013	0,034 \pm 0,019	0,097 \pm 0,041	0,042 \pm 0,053
		Medijana	0,21	0,021	0,028	0,083	0,014
		Opseg	0,075-0,42	0,0097-0,032	0,018-0,061	0,053-0,15	0,0035-0,19
	$BCF_{S-I+II+III}$	sv \pm sd	0,238 \pm 0,095	0,128 \pm 0,034	0,26 \pm 0,33	0,147 \pm 0,048	0,11 \pm 0,16
		Medijana	0,22	0,136	0,12	0,14	0,054
		Opseg	0,12-0,38	0,084-0,15	0,049-0,76	0,080-0,22	0,013-0,66
Pb	$BCF_{C-I+II+III}$	sv \pm sd	0,57 \pm 0,33	0,035 \pm 0,028	0,015 \pm 0,007	0,029 \pm 0,020	0,056 \pm 0,035
		Medijana	0,51	0,030	0,016	0,025	0,047
		Opseg	0,19-0,94	0,0078-0,074	0,0075-0,022	0,011-0,064	0,012-0,13
	$BCF_{S-I+II+III}$	sv \pm sd	0,34 \pm 0,14	0,024 \pm 0,019	0,24 \pm 0,23	0,069 \pm 0,068	0,069 \pm 0,091
		Medijana	0,39	0,017	0,24	0,049	0,038
		Opseg	0,18-0,50	0,012-0,052	ND-0,40	0,015-0,20	ND-0,32

Nastavak tabele 15b

Element		Lokacija 1 n = 5	Lokacija 2 n = 4	Lokacija 3 n = 4	Lokacija 4 n = 6	Lokacija 5 n = 22	
Sr	BCF _{C-1} +II+III	sv ± sd	0,21±0,12	0,011±0,008	0,017±0,008	0,021±0,015	0,053±0,046
		Medijana	0,18	0,0076	0,017	0,013	0,039
		Opseg	0,096-0,37	0,0046-0,023	0,010-0,025	0,010-0,047	0,010-0,17
	BCF _{S-1} +II+III	sv ± sd	0,330±0,099	0,072±0,045	0,083±0,033	0,097±0,037	0,32±0,72
		Medijana	0,29	0,062	0,094	0,089	0,15
		Opseg	0,26-0,50	0,035-0,13	0,033-0,11	0,052-0,14	0,013-3,5
Ti	BCF _{C-1} +II+III	sv ± sd	0,91±0,88	0,140±0,071	0,216±0,069	0,28±0,18	0,17±0,18
		Medijana	0,69	0,12	0,21	0,28	0,078
		Opseg	0,28-2,4	0,089-0,24	0,14-0,30	0,091-0,58	0,026-0,60
	BCF _{S-1} +II+III	sv ± sd	0,61±0,50	0,21±0,18	0,85±0,66	0,58±0,39	0,49±0,77
		Medijana	0,41	0,20	0,81	0,59	0,18
		Opseg	0,35-1,4	0,033-0,41	0,20-1,6	0,12-1,1	0,036-3,5
Zn	BCF _{C-1} +II+III	sv ± sd	10,8±8,0	2,3±1,3	2,38±0,46	2,68±0,86	5,3±2,4
		Medijana	7,5	2,3	2,5	2,8	5,2
		Opseg	6,0-24,9	0,99-3,8	1,7-2,8	1,5-3,9	1,3-10,6
	BCF _{S-1} +II+III	sv ± sd	5,5±2,5	1,9±1,0	1,79±0,85	2,05±0,96	4,1±2,0
		Medijana	4,5	1,7	1,8	1,9	3,8
		Opseg	3,5-9,8	0,96-3,1	0,93-2,8	1,2-3,8	1,0-8,0

M. procera je poznata kao akumulator kadmijuma [50] što je potvrđeno i u ovom radu. Step en u kome postoji akumulacija ovog elementa u velikoj meri zavisi od lokacije, ali je širok raspon BCF vrednosti dobijen i u uzorcima sakupljenim sa iste lokacije. Ako uporedimo medijane, njene najveće vrednosti su na lokaciji S1 (57,7 za šešire i 24,2 za stabljike), dok se na ostalim lokacijama vrednosti medijana nalaze u opsegu od 3,3 – 20,2 za šešire i 1,6 – 11,4 za stabljike. Opseg u kome se nalaze pojedinačne vrednosti BCF na lokaciji S1 je 5,2 – 137 za šešire i 1,2 – 42,3 za stabljike (tabela 14a), što je u dobroj saglasnosti sa BCF vrednostima zabeleženim u literaturi [47,50,52]. Velika mobilnost kadmijuma, njegova biodostupnost i visoki potencijal *M. procera* za akumulacijom ovog metala, utiču na akumulaciju kadmijuma u ovoj vrsti, nezavisno od njegove niske koncentracije u supstratu. Ipak, velike varijacije u BCF vrednostima u uzorcima sa istog područja, ukazuju na to da znatan uticaj na akumulaciju ovog elementa imaju i drugi faktori, koji se ne odnose na zemljište, kao što su na primer, starost micelijuma i interval između fruktifikacija.

BCF vrednosti za Cu razlikuju se između lokacija, ali razlike nisu tako velike kao kod Cd. Dobijene vrednosti medijana za BCF za šešire na svim ispitivanim područjima nalaze se u opsegu od 2,4 do 10,6, a za stabljike 3,7 do 11,0 (tabela 14a). Visok potencijal *M. procera* za akumulacijom bakra zabeležen je u literaturi [55]. Takođe je u dosadašnjim radovima prikazano da postoje velike razlike u BCF vrednostima u zavisnosti od koncentracije Cu u supstratu. Naime, kod jako niskih koncentracija Cu u zemljištu, oko 1 mg/kg vrednosti medijana za šešire i stabljike uglavnom prelaze 100, a za šešire mogu biti i preko 300 [47,50,52]. Kako se koncentracija Cu u supstratu povećava, BCF se smanjuje [50]. Sadržaj Cu u našim uzorcima zemljišnih supstrata je prilično visok (tabela 11a), i dobijene su umereno visoke BCF vrednosti, što je u saglasnosti sa rezultatima drugih istraživača. Ovo sugeriše da postoji dobra i aktivna regulacija apsorpcije Cu i njegovo skladištenje u plodonosnom telu i da je ovakav mehanizam usklađen sa fiziološkim potrebama *M. procera* kada se nalazi na području nekontaminiranim bakrom i drugim metalima [50].

Zn se umereno biokoncentruje u *M. procera*. Na lokaciji S1 vrednosti medijana su 2,7 za šešire i 1,8 za stabljike, sa totalnim opsegom 2,0 – 9,2 za šešire i 1,2 – 3,0 za stabljike, a na ostalim lokacijama medijane su u opsegu $1 < BCF < 2$ za šešire i oko 1 za stabljike (tabela 14b). Ove vrednosti su saglasne sa do sada zabeleženim u literaturi

[47,50,52], mada su u nekim radovima prijavljene i znatno veće vrednosti u opsegu 17 – 47 za šešire i 13 – 22 za stabljike [47].

Izračunate BCF vrednosti za Ag na svim lokacijama (tabela 14c) pokazuju značajnu akumulaciju Ag, ali kao i u slučaju kadmijuma, stepen akumulacije veoma zavisi od mesta uzorkovanja. Pored toga, osim na lokaciji S1, BCF vrednosti su приметно veće za stabljike, u odnosu na šešire. Veoma visoke BCF vrednosti za Ag dobijene su na lokaciji S1 (medijana za šešire iznosi 39,2, a za stabljike 45,0). Najniže BCF vrednosti izračunate su za uzorke na lokaciji S5 (medijana za 2,4, a za stabljike 9,2). Ag je inače element za koji je u literaturi zabeleženo da se veoma efikasno akumulira od strane *M. procera* i do sada zabeležene vrednosti BCF ukazuju na njegovu hiperakumulaciju – vrednosti medijana > 100 [47,50,52]. U ovim radovima, efikasan mehanizam akumulacije ovog elementa, u odnosu na jako niske koncentracije Ag u zemljištu (< 0,05 mg/kg) kao rezultat su dale visoke vrednosti BCF za Ag.

U poređenju sa koncentracijama u zemljišnim supstratima, oba dela plodonosnog tela pečurke *M. procera* imaju povećan sadržaj kalijuma. Medijane za BCF za šešire nalaze se u opsegu od 11,6 do 69,7, a maksimalna pojedinačna vrednost iznosi 219 za šešir, na lokaciji S5. Kod stabljika se ove vrednosti kreću od 5,9 do 76,5, sa maksimalnom pojedinačnom vrednošću 213, takođe na lokaciji S5. Najmanje vrednosti BCF dobijene su na lokaciji S1 (tabela 14c). Ovako širok opseg posledica je razlika u sadržaju kalijuma u zemljišnom supstratu. Na lokaciji S5 (planina Goč) dobijena je najmanja srednja koncentracija kalijuma u zemljišnom supstratu – 0,86 g/kg, a na lokaciji S1 najveća - 3,4 g/kg (tabela 12), dok su srednje vrednosti ovog elementa u šeširima na pomenutim lokacijama veoma približne (tabela 13c). Efikasna apsorpcija kalijuma od strane *M. procera*, opisana je u nekoliko radova [47,50,52], sa BCF vrednostima (medijanama) koje su iznad 100, za šešire i stabljike. Ovako visoke vrednosti posledica su znatno nižih koncentracija kalijuma u zemljišnim supstratima, u odnosu na naše vrednosti.

Na osnovu BCF vrednosti iz tabele 14c može se videti da *M. procera* akumulira ili isključuje Se i Na u zavisnosti od lokacije.

Za uzorke sa lokacije S1 dobijene su medijane BCF vrednosti za Se od 2,6 za šešire i 3,1 za stabljike, sa lokacije S5 vrednost 2,6 za oba dela plodonosnog tela, a sa drugih lokacija ove vrednosti su 1 ili manje od 1. Pri tom ne postoji regularnost u

korelaciji sadržaja Se u šeširima i stabljikama, sa njihovom koncentracijom u zemljišnim supstratima. Giannaccini i saradnici [29] dobili su BCF vrednosti u opsegu 1,0 – 4,4 za celo plodonosno telo *M. procera*.

Medijane BCF vrednosti za Na pokazuju da, kada su u pitanju šeširi, postoji akumulacioni potencijal za ovim elementom samo na lokaciji S1 (tabela 14c). Kod stabljika su skoro na svim lokacijama, BCF vrednosti (medijane) veće od 1 (osim na lokaciji S3, na kojoj je BCF 0,89), sa najvećom vrednošću od 9,5 na S1. Koncentracije Na u zemljišnim supstratima su slične na svim lokacijama. Međutim postoje velike varijacije u sadržaju Na, ne samo u uzorcima sa različitih lokacija, već i u šeširima i stabljikama sa iste lokacije (tabela 13c). Ovo ima za posledicu variranje ocenjivanja potencijala *M. procera* za akumulacijom natrijuma. Literaturni podaci sa BCF vrednostima koje mogu iznositi i preko 50 [47,50,52], pokazuju da ovaj potencijal može biti visok.

Na svim proučavanim lokacijama *M. procera* isključuje Al, Ba, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, Ca, Mg i As, odnosno, koncentracije ovih elemenata u šeširima i stabljikama su manje u poređenju sa supstratima, ali, kako je pomenuto, postoje primetne razlike u vrednostima BCF između lokacija.

4.5.2. Translokacioni faktori

Translokacioni faktor (TF), kao količnik koncentracije nekog elementa u šeširu i stabljici, omogućava procenu mobilnosti tog elementa unutar plodonosnog tela i preferiranja njegovog zadržavanja, odnosno koncentrovanja u određenom delu pečurke.

Izračunate TF vrednosti prikazane su u tabelama 16a i 16b, iz kojih se može videti da se TF vrednosti kod većine elemenata razlikuju po lokacijama, ali su velike razlike prisutne i između uzoraka sa iste lokacije.

Tabela 16a. Izračunate TF vrednosti (srednja vrednost \pm standardna devijacija, medijana i opseg)

Element		Lokacija 1 n = 5	Lokacija 2 n = 4	Lokacija 3 n = 4	Lokacija 4 n = 6	Lokacija 5 n = 22
Al	sv \pm sd	1,6 \pm 1,3	0,34 \pm 0,33	0,26 \pm 0,18	0,55 \pm 0,35	0,75 \pm 0,81
	Medijana	1,6	0,23	0,23	0,47	0,35
	Opseg	0,14-3,0	0,090-0,82	0,075-0,50	0,099-1,0	0,029-3,1
Ba	sv \pm sd	1,3 \pm 1,0	0,29 \pm 0,30	0,28 \pm 0,21	0,29 \pm 0,17	0,76 \pm 1,2
	Medijana	1,5	0,21	0,25	0,24	0,33
	Opseg	0,22-2,4	0,065-0,69	0,11-0,52	0,084-0,52	0,046-5,7
Cd	sv \pm sd	2,7 \pm 1,5	5,2 \pm 3,4	2,2 \pm 0,78	2,2 \pm 0,98	2,1 \pm 1,8
	Medijana	3,3	4,0	2,3	1,8	1,7
	Opseg	0,47-4,0	2,5-10	1,1-2,9	1,5-4,1	0,66-9,1
Co	sv \pm sd	1,3 \pm 0,85	0,50 \pm 0,41	0,60 \pm 0,22	0,78 \pm 0,27	0,50 \pm 0,29
	Medijana	1,0	0,50	0,55	0,83	0,43
	Opseg	0,35-2,3	0,012-0,56	0,43-0,88	0,46-1,1	0,067-1,3
Cr	sv \pm sd	1,5 \pm 1,1	0,32 \pm 0,078	0,41 \pm 0,25	0,62 \pm 0,26	0,55 \pm 0,43
	Medijana	1,6	0,32	0,46	0,64	0,49
	Opseg	0,28-2,7	0,22-0,40	0,070-0,63	0,17-0,91	0,049-1,6
Cu	sv \pm sd	1,1 \pm 0,34	0,89 \pm 0,35	1,6 \pm 0,76	0,99 \pm 0,35	0,97 \pm 0,68
	Medijana	1,0	0,88	1,7	0,88	0,68
	Opseg	0,61-1,6	0,58-1,2	0,67-2,4	0,68-1,6	0,33-3,3
Fe	sv \pm sd	1,7 \pm 1,5	1,1 \pm 1,3	0,35 \pm 0,18	0,64 \pm 0,36	0,92 \pm 0,93
	Medijana	1,7	0,46	0,37	0,67	0,61
	Opseg	0,14-3,5	0,29-3,0	0,12-0,54	0,18-1,2	0,044-3,1
Mn	sv \pm sd	1,3 \pm 1,0	0,55 \pm 0,17	0,49 \pm 0,24	0,53 \pm 0,31	0,77 \pm 0,52
	Medijana	1,1	0,55	0,44	0,45	0,65
	Opseg	0,20-2,5	0,35-0,76	0,27-0,81	0,22-1,0	0,079-1,9

Nastavak tabele 16a

Element		Lokacija 1 n = 5	Lokacija 2 n = 4	Lokacija 3 n = 4	Lokacija 4 n = 6	Lokacija 5 n = 22
Ni	sv ± sd	1,4±1,0	0,16±0,093	0,23±0,12	0,69±0,30	0,48±0,34
	Medijana	1,8	0,16	0,25	0,63	0,39
	Opseg	0,20-2,6	0,063-0,27	0,081-0,37	0,39-1,3	0,067-1,4
Pb	sv ± sd	1,6±0,5	1,5±0,81	1,3±1,8	0,75±0,51	2,4±2,2
	Medijana	1,4	1,5	0,60	0,87	1,5
	Opseg	1,1-2,3	0,51-2,5	0,056-4,0	0,070-1,3	0,27-8,0
Sr	sv ± sd	0,80±0,49	0,25±0,29	0,23±0,090	0,22±0,12	0,51±0,57
	Medijana	0,73	0,15	0,26	0,18	0,24
	Opseg	0,19-1,3	0,036-0,66	0,096-0,30	0,089-0,39	0,057-2,4
Ti	sv ± sd	1,6±0,65	1,3±1,1	0,38±0,24	0,64±0,39	0,70±0,69
	Medijana	1,8	1,1	0,34	0,72	0,54
	Opseg	0,78-2,3	0,23-2,7	0,19-0,68	0,14-1,2	0,021-3,1
Zn	sv ± sd	2,2±1,6	1,26±0,31	1,50±0,50	1,42±0,50	1,5±1,0
	Medijana	2,2	1,3	1,5	1,3	1,2
	Opseg	0,73-4,7	0,87-1,6	0,93-2,0	0,83-2,2	0,56-5,7

Tabela 16b. Izračunate TF vrednosti (srednja vrednost \pm standardna devijacija, medijana i opseg)

Element		Site 1 n = 5	Site 2 n = 4	Site 3 n = 4	Site 4 n = 6	Site 5 n = 22
Ag	sv \pm sd	0,85 \pm 0,49	0,27 \pm 0,12	0,46 \pm 0,32	0,48 \pm 0,23	0,39 \pm 0,33
	Medijana	0,87	0,24	0,41	0,53	0,26
	Opseg	0,18-1,3	0,16-0,43	0,19-0,85	0,057-0,72	0,084-1,2
As	sv \pm sd	1,56 \pm 0,69	1,28 \pm 0,95	1,24 \pm 0,59	1,49 \pm 0,32	0,83 \pm 0,58
	Medijana	1,6	1,0	1,4	1,4	0,76
	Opseg	0,95-2,6	0,51-2,6	0,38-1,7	1,1-1,9	ND-2,5
Se	sv \pm sd	1,44 \pm 0,70	1,15 \pm 0,36	1,08 \pm 0,67	1,28 \pm 0,28	1,02 \pm 0,21
	Medijana	1,8	1,1	1,0	1,3	1,0
	Opseg	0,56-2,2	0,77-1,6	0,33-2,0	0,79-1,6	0,45-6,0
Ca	sv \pm sd	0,70 \pm 0,35	0,26 \pm 0,09	0,27 \pm 0,07	0,30 \pm 0,15	0,29 \pm 0,24
	Medijana	0,71	0,28	0,26	0,29	0,23
	Opseg	0,27-1,2	0,15-0,35	0,20-0,35	0,10-0,52	0,032-2,8
Mg	sv \pm sd	1,44 \pm 0,68	1,24 \pm 0,24	1,06 \pm 0,30	1,17 \pm 0,30	1,22 \pm 0,75
	Medijana	1,3	1,2	1,0	1,1	0,96
	Opseg	0,69-2,3	1,1-1,6	0,75-1,4	0,86-1,6	0,52-2,7
K	sv \pm sd	1,81 \pm 0,80	0,71 \pm 0,14	1,15 \pm 0,26	0,98 \pm 0,42	0,81 \pm 0,39
	Medijana	1,7	0,68	1,2	0,94	0,86
	Opseg	0,84-2,9	0,58-0,89	0,81-1,4	0,44-1,6	0,21-3,7
Na	sv \pm sd	0,57 \pm 0,36	0,29 \pm 0,28	0,367 \pm 0,042	0,49 \pm 0,56	0,22 \pm 0,18
	Medijana	0,49	0,24	0,38	0,31	0,18
	Opseg	0,32-1,2	0,059-0,64	0,31-0,40	0,11-1,6	0,025-2,8

M. procera pokazuje efikasnu translokaciju od stabljike do šešira, metalnih jona Cd, Zn, Cu i u nešto manjem obimu, zavisno od lokacije, Pb i As. Istaknuto je da je Cd jedan od elemenata sa najvećom mobilnošću u zemljištu, što se takođe može zaključiti i kada je u pitanju njegova pokretljivost unutar pečurke – medijane TF vrednosti se nalaze u opsegu 1,7 – 4,0, sa najvećom pojedinačnom vrednošću 10 (tabela 16a). Ove vrednosti su u saglasnosti sa literaturnim podacima [47,50,52]. Sledeći element po mobilnosti unutar plodonosnog tela *M. procera* je Zn. Njegove medijane TF vrednosti su veće od 1 na svim lokacijama i obuhvataju opseg od 1,2 do 2,2 (tabela 16a), što se u velikoj meri slaže sa, do sada zabeleženim TF vrednostima za ovaj element [47,50,52]. U zavisnosti od lokacije, dobijene TF vrednosti (medijane) za Cu su od 0,68 do 1,7 (tabela 16a), što se odlično slaže sa literaturnim podacima, po kojima se medijane TF vrednosti za ovaj element nalaze u opsegu 0,81 – 2 [47,50,52]. Na osnovu dobijenih TF vrednosti, može se zaključiti da translokacija Pb u *M. procera*, od stabljike do šešira, zavisi od lokacije i da je efikasna na lokacijama S1, S2 i S5 (medijane TF vrednosti od 1,4 do 1,5) (tabela 16a). Literaturni podaci se takođe nalaze u ovom opsegu [47,50,52]. Uočljive su velike varijacije u TF vrednostima olova između uzoraka na istim lokacijama.

Na svim ispitivanim lokacijama, srebro se nalazi u većoj koncentraciji u stabljikama u odnosu na šešire (TF < 1) (tabela 16b), što je uglavnom zapaženo i u drugim radovima [47,50,52]. Gucia i saradnici [50] navode odstupanja od ovog zapažanja na dve, od ukupno 11 ispitivanih područja.

Kada je u pitanju selen, medijane TF vrednosti se nalaze u opsegu od 1,0 do 1,3 za lokacije S2 – S5, što pokazuje da je Se skoro jednako distribuiran između šešira i stabljika. U uzorcima sakupljenim na lokaciji S1 selen je zastupljeniji u šeširima (medijana TF 1,8) (tabela 16b). Koliko nam je poznato, u literaturi nema informacija o TF vrednostima za Se u *M. procera*. Inače je mali broj publikovanih podataka o sadržaju Se u šeširima i stabljikama u ovoj vrsti pečurke [39,46,156], ali se na osnovu njih može zaključiti da je Se ili jednako distribuiran između dva dela plodonosnog tela ove pečurke, ili se nalazi u nešto većoj koncentraciji u šeširima.

Arsen je skoro jednako distribuiran između šešira i stabljika u uzorcima sa dve lokacije, ali su TF vrednosti nešto veće od 1 na lokacijama S1, S3 i S4 (medijane TF

vrednosti 1,6; 1,4 i 1,4). Na nekim lokacijama mogu se zapaziti i pojedinačne vrednosti veće od 2 (tabela 16b).

Kod makroelemenata, izračunate vrednosti TF za kalijum pokazuju da je distribucija ovog elementa između šešira i stabljika približno jednaka, izuzev u uzorcima sa lokacije S1 (medijana TF vrednosti 1,7) (tabela 16b), što je u skladu sa literaturnim podacima [47,50,52]. Magnezijum je takođe skoro jednako raspoređen između dva dela plodonosnog tela (medijane TF vrednosti se nalaze u opsegu od 0,96 do 1,3) (tabela 16b), ali pojedini literaturni podaci pokazuju da se ovaj element može nalaziti u višku u šesirima [50,52]. Kalcijum i natrijum se uglavnom zadržavaju u stabljikama (medijane TF vrednosti su u opsegu 0,23 – 0,71 za Ca i 0,18 – 0,49 za Na) (tabela 16b).

Kod Al, Ba, Cr, Fe, Ni i Ti, dobijene TF vrednosti su najveće na lokaciji S1 i pokazuju da je, samo na toj lokaciji, koncentracija ovih elemenata veća u šesirima u odnosu na stabljike (tabela 16a). Takođe je medijana TF vrednosti za Mn i Co na S1 veća u odnosu na ostale lokacije, ali ne postoji značajna preferencija akumuliranja ovih elemenata u određenom delu pečurke (TF za Mn je 1,1, a za Co je 1). Što se tiče Sr, podaci iz ograničenog broja radova variraju, ali Kuldo i saradnici [52] beleže da njegova vrednost u šesirima može biti preko 4 puta veća u odnosu na stabljike, sa maksimalno dobijenom vrednošću 14. Naši podaci na svim lokacijama pokazuju da je izražajna akumulacija ovog elementa u stabljikama (tabela 16a).

4.6. Hemometrijska analiza

4.6.1. Statistička obrada rezultata

Zbog značajnog odstupanja svakog od posmatranih parametara od normalne raspodele, neparametarski testovi, Kruskal-Wallis test, Wilcoxon Signed-Rank test i Mann-Whitney U-test, primenjeni su za upoređivanje setova rezultata.

Za statističku evaluaciju razlika između uzoraka različitog porekla, Kruskal-Wallis test je upotrebljen za svaku varijablu i dva dela pečurke (šešire i stabljike) odvojeno. Naime, ovaj test je iskorišćen da bi se uporedile medijane i varijanse svih analiziranih parametara za pet staništa pečuraka (lokacije S1-S5). Na osnovu rezultata

prikazanih u tabeli 17, u slučaju šešira svi parametri diferenciraju poreklo pečuraka, dok kod stabljika Ba, Cr, Mn i Sr nisu diskriminišući faktori. U slučajevima u kojima je Kruskal-Wallis test ukazao na postojanje statistički značajne razlike između medijana, izveden je Kruskal-Wallis Multiple-Comparison Z-value test. Lokacije sa različitim sadržajem određenog elementa označene su u zagradama (tabela 17). Može se primetiti da postoji statistički značajna razlika između sadržaja elemenata u uzorcima različitog porekla, i to u oba dela pečuraka.

Tabela 17. Kruskal-Wallis test primenjen na rezultate u uzorcima *Macrolepiota procera* različitog geografskog porekla; Lokacije S1 (I); S2 (II); S3 (III); S4 (IV) i S5 (V)

	Šeširi			Stabljike		
	χ^2 ^a	P	Z-vrednost ^b	χ^2	P	Z-vrednost
Al	15,87	0,0032	I(II,V) II(I,III-V)	10,58	0,0317	I(II,V)
Ba	11,92	0,0179	I(II-V)	8,27	0,0820	-
Cd	23,51	<0,0001	V(I,III,IV)	20,72	0,0004	II(I,III,IV) V(I,III,IV)
Co	20,52	0,0004	II(I) V(I,III,IV)	12,68	0,0129	V(I,III,IV)
Cr	12,78	0,0124	I(II-V)	8,63	0,0710	-
Cu	13,88	0,0077	I(II,IV,V) III(V)	12,92	0,0117	I(II,IV,V)
Fe	15,28	0,00411	I(II-V) II(I,V)	11,60	0,0206	I(II,IV,V)
Mn	9,73	0,0453	I(III,V)	4,99	0,2874	-
Ni	17,40	0,0016	I(II,III,V) II(I,V)	10,53	0,0324	I(III-V)
Pb	18,11	0,0012	I(II-V) III(I,V)	10,60	0,0315	I(II,III,V)
Sr	15,68	0,0035	I(II-V) II(I,V)	9,01	0,0608	-
Ti	12,96	0,0115	I(II-V)	9,61	0,0474	I(II,IV,V)
Zn	22,78	0,0001	I(II-IV) V(II-IV)	21,51	0,0003	I(II-IV) V(II-IV)

^a $\chi^2_{cr}(df(4);\alpha=0,05) = 9,49$

^b Regularni test: Medijane se statistički značajno razlikuju ukoliko ako je z-vrednost > 1,9600

Wilcoxon Signed-Rank test je upotrebljen za uočavanje razlika između grupa uzoraka odvojenih prema sadržaju elemenata u šeširima i stabljikama (tabela 18). Sadržaj Cd, Cu, Pb i Zn je značajno različit u stabljikama u poređenju sa šeširima i vodi ka odvajanju dva dela plodonosnog tela pečuraka koja se posmatraju.

Tabela 18. Parametri deskriptivne statistike za različite delove (šeširi, stabljika) ispitivanih uzoraka pečuraka

		Al	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sr	Ti	Zn
Šeširi	sv	419,22	2,74	4,73	1,13	1,67	119,25	353,46	24,39	1,44	1,93	0,79	14,90	117,28
	sd	661,49	4,13	7,91	1,65	2,65	82,89	534,04	19,48	2,52	3,06	0,85	30,58	80,84
	med	134,63	1,34	1,55	0,52	0,58	90,54	145,74	17,73	0,55	0,79	0,52	5,28	101,79
	max	2921,30	20,33	43,50	8,24	11,94	382,10	3016,00	92,69	11,73	14,29	4,00	155,98	535,30
	min	28,80	0,20	0,34	0,00	0,20	41,92	52,16	7,64	0,09	0,04	0,08	1,25	37,32
Stabljike	sv	846,92	6,82	2,05	1,83	2,92	124,60	612,35	47,05	2,46	1,96	2,99	21,63	83,36
	sd	1193,80	8,43	2,57	2,45	3,35	57,68	869,51	60,19	2,64	2,56	4,62	28,52	37,27
	med	394,31	4,35	0,95	0,89	1,38	115,75	331,49	33,10	1,19	0,84	2,18	10,76	77,48
	max	5664,48	44,40	13,46	12,04	13,81	293,10	4017,76	367,00	11,49	9,83	29,89	118,65	166,67
	min	35,10	0,26	0,04	0,00	0,44	28,96	29,94	9,12	0,37	0,04	0,36	1,98	27,28
Wilcoxon signed-rank test	W	177	129	814	92	136	373	218	149	141	583	52	219	704
	H_0	<i>Prihvata</i>	<i>Prihvata</i>	<i>Odbija</i>	<i>Prihvata</i>	<i>Prihvata</i>	<i>Odbija</i>	<i>Prihvata</i>	<i>Prihvata</i>	<i>Prihvata</i>	<i>Odbija</i>	<i>Prihvata</i>	<i>Prihvata</i>	<i>Odbija</i>

^a $W_{cr} = 279$, ^b $H_0 =$ ne postoji statistički značajna razlika između medijana dva seta podataka

Mann-Whitney U-test je upotrebljen u cilju utvrđivanja postojanja statistički značajne razlike u sadržaju metala između pećuraka i uzoraka zemljišta. Rezultati su prikazani u tabeli 19.

Tabela 19. Mann-Whitney U-test

Varijable	S1	S2	S3	S4	S5
	Nivo pouzdanosti (P)				
Ag	0,0090	0,0209	0,0194	0,0039	<0,0001
As	0,0090	0,0209	0,0194	0,0039	<0,0001
Se	0,0283	0,5637	0,0194	0,0039	<0,0001
Ca	0,0090	0,0209	0,0194	0,0039	<0,0001
Mg	0,0090	0,0209	0,0194	0,0039	<0,0001
K	0,0090	0,0209	0,0194	0,0039	<0,0001
Na	0,4647	0,0209	0,0796	0,3367	0,4810

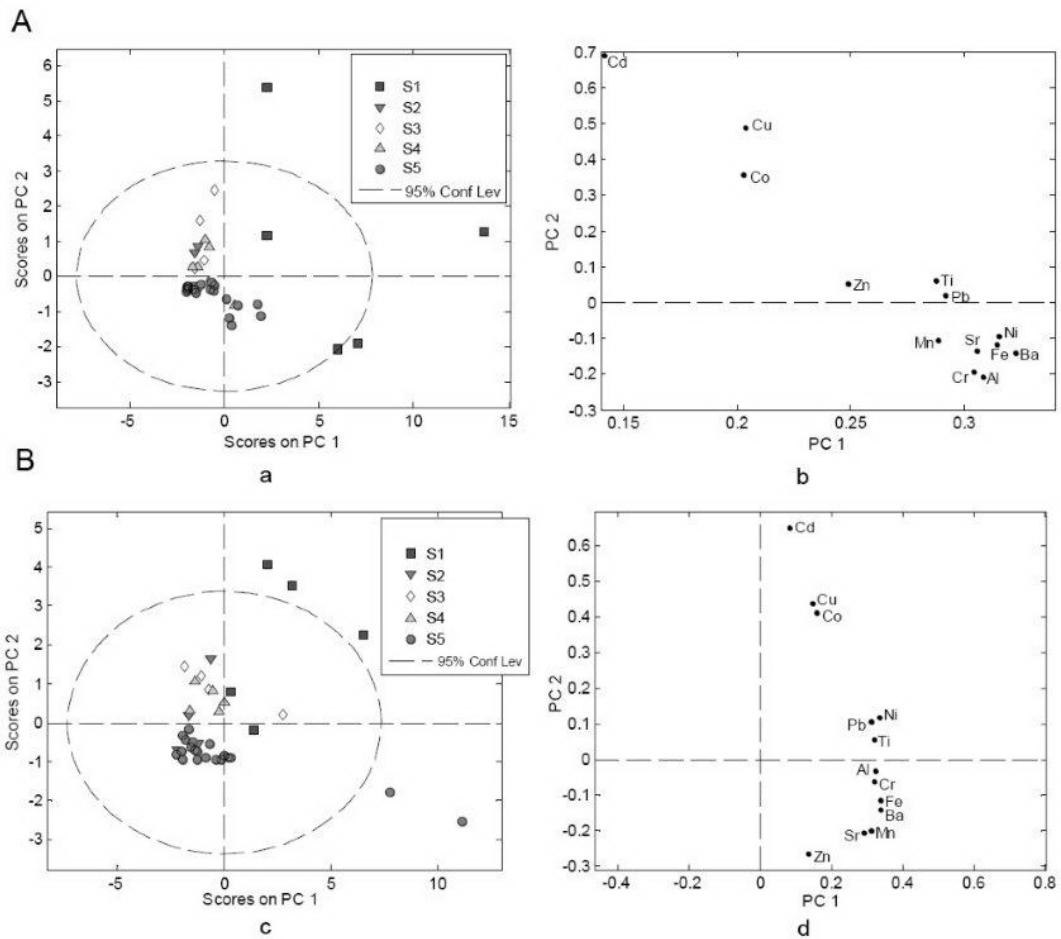
Statistički značajna razlika postoji kada je nivo pouzdanosti manji od 0,05 i ona je potvrđena kod sadržaja Ag, As, Ca, Mg i K u pećurkama i odgovarajućim zemljišnim supstratima, i to na svih pet lokacija, osim za sadržaj Se (nije potvrđena na lokaciji S2) i Na (potvrđena je samo na lokaciji S2).

4.6.2. Analiza glavnih komponentata (*Princial Component Analysis - PCA*)

Multivarijantna statistička metoda, PCA, nam omogućava redukciju podataka i opis datog multidimenzionalnog sistema pomoću manjeg broja novih varijabli. Ona daje uvid u samu strukturu podataka i obično se izvodi na početku multivarijantne analize i pruža nagoveštaj o tome šta bi se moglo očekivati od dobijenih podataka i kao provera da li postoje neki logični obrasci među podacima koji bi se mogli objasniti. U ovom radu PCA je upotrebljena za uspostavljanje kriterijuma za klasifikaciju i razlikovanje delova pećuraka, šešira i stabljika, sa jedne strane i pećuraka sa različitih lokacija, sa druge strane. U tu svrhu, ona je najpre primenjena na Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti i Zn, a zatim na Ag, As, Se, Na, K, Ca i Mg.

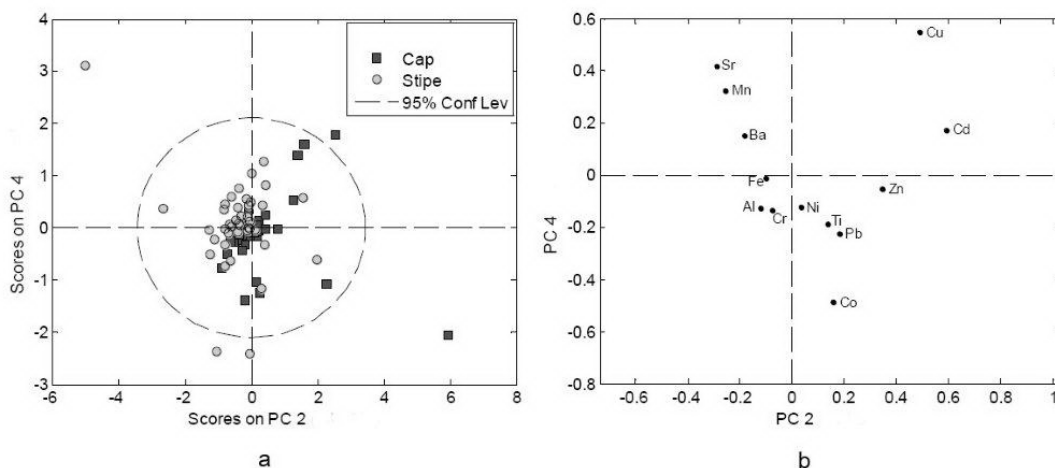
4.6.2.1. PCA (Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti i Zn)

PCA primenjena na rezultate sadržaja elemenata: Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti i Zn u pećurkama sa različitih lokacija za šešire i stabljike odvojeno, rezultovala je trokomponentnim modelom kojim se objašnjava približno 90 % ukupnog varijabiliteta među podacima. Prve dve glavne komponente (PC1 i PC2) obuhvataju približno 85% ukupnog varijabiliteta. Informacije sadržane u preostalim varijablama nisu bile značajne za analizu posmatranih podataka. Uzajamna projekcija rezultujućih faktora skorova i grafika koeficijenata latentnih varijabli za prve dve glavne komponente prikazana je na slici 9. Grafici skorova (slika 9a and 9c) sugerišu postojanje tri odvojene grupe objekata koji pripadaju različitim lokacijama. Naime, uzorci iz šume blizu Kruševca (lokacija S1) formiraju klaster u kojem su uzorci rasuti u širem opsegu, uzorci sa planine Goč (lokacija S5) čine drugi, kompaktan klaster, dok svi uzorci iz šume blizu Trstenika (lokacija S2-S4), nezavisno od blizine deponije, formiraju treću grupu. Generalno, lokacija S1 odvojena je od ostalih lokacija u pravcu PC1, a lokacija S5, u slučaju stabljika, u pravcu PC2. Grafik koeficijenata latentnih varijabli ukazuje na korelaciju između varijabli i glavnih komponenata. Grafici koeficijenata latentnih varijabli (slika 9b and 9d) ukazuju da svi analizirani parametri imaju pozitivan uticaj na PC1 sa najvećim uticajem varijabli Ba, Ni, Fe, Al, Cr and Sr. Visok pozitivan uticaj elemenata Cd, Cu and Co na PC2 sugeriše njegovu dominaciju u uzorcima sa područja Kruševca i Trstenika (lokacije S1-S4).



Slika 9. PCA primenjena na rezultate sadržaja elemenata u A) šesirima i B) stabljikama, a, c) grafik skorova, b,d) grafik koeficijenta latentnih varijabli

PCA primenjena na rezultate sadržaja elemenata u različitim delovima pečuraka (šesirima i stabljikama) rezultovala je modelom sa pet komponenata kojim se objašnjava 91,89% ukupnog varijabiliteta među podacima. PC1 obuhvata 60,76% varijabiliteta svih podataka, PC2 pokriva 14,50% i PC3 7.30%. Vrednosti skorova, odnosno njihova uzajamna projekcija, za prve dve glavne komponente, prikazane su na slici 10.



Slika 10. PCA primenjena na rezultate sadržaja elemenata u *M. procera*, a) grafik skorova, b) grafik koeficijena latentnih varijabli

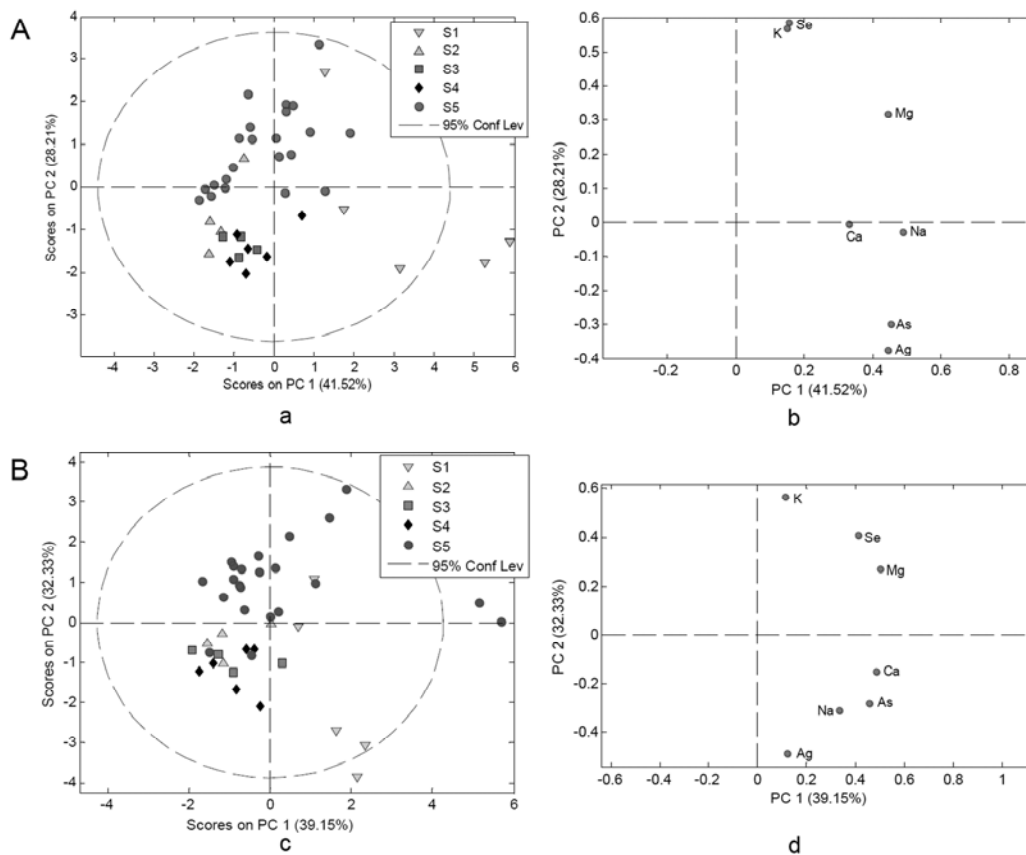
Uzimajući u obzir PC2 i PC4 vrednosti skorova (slika 10a) dobijene su dve grupe uzoraka koje pripadaju različitim delovima pečuraka (šeširima i stabljikama). Postoji izvesno preklapanje *Hotelling T2 ellipses* koje ukazuje na ne tako jasnu translokaciju elemenata unutar pečurke. Varijable Co, Pb, Ti, Ni, Zn, Cd i Cu imaju pozitivan uticaj na PC1 i čine grupu uzoraka stabljika, pri čemu su vektori koji odgovaraju varijablama Ni i Co, sa jedne strane i Ti i Pb, sa druge, orjentisani blizu jedni drugima, što ukazuje na činjenicu da su one dobro, pozitivno korelisane. Cu nije korelisani sa vektorima Ti i Pb (vektori zaklapaju ugao od 90°), a Cd sa Ni i Co. Varijable Sr, Mn, Ba, Fe, Al i Cr imaju negativan uticaj na PC1 i čine grupu uzoraka šešira. Elementi Sr, Mn i Ba su pozitivno korelisani, ali blisko i negativno korelisani sa Ni, Ti i Pb i nisu povezani sa Fe.

4.6.2.2. PCA (Ag, As, Se, Na, K, Ca i Mg)

U prethodnom delu je pokazano da PCA primenjena na rezultatima sadržaja 13 elemenata u pečurkama sa različitih lokacija, odvajaju uzorke po područjima i ukazuje na uticaj sastava zemljišta na sadržaj elemenata u pečurkama.

Ista tehnika je primenjena na novoj, manjoj grupi analiziranih elemenata: Ag, As, Se, Na, K, Ca i Mg. PCA model, dobijen za autentifikaciju geografskog porekla

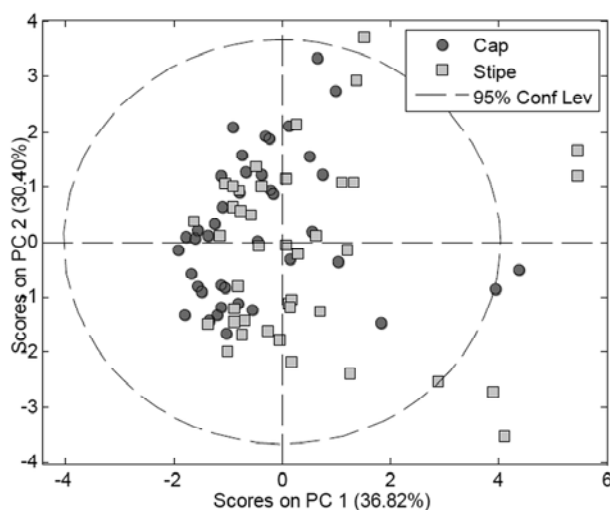
M. procera pokazuje da približno 81 % varijabiliteta svih podataka za oba dela pečuraka (šešire i stabljike) može biti objašnjeno pomoću tri faktora. Prve dve komponente objašnjavaju približno 70% ukupnog varijabiliteta (slika 11). Dobijeni rezultati modeliranja pokazuju potpuno identičnu klasifikaciju onoj u kojoj je analizirano 13 elemenata (deo 4.6.2.1.). Zasnovani na različitim grupama elemenata, ovakvi identični rezultati sugerišu na specifične bioakumulacione karakteristike *M. procera*. Odgovarajući grafici skorova (slika 11a i 11c) pokazuju tri grupe klastera koji pripadaju S1 (šuma blizu Kruševca), S5 (planina Goč) i S2-S4 (šuma blizu Trstenika), nezavisno od blizine deponije.



Slika 11. PCA primenjena na rezultate sadržaja elemenata u A) šeširima i B) stabljikama, a, c) grafik skorova, b,d) grafik koeficijenata latentnih varijabli

Grafici koeficijenta latentnih varijabli (slika 11b i 11d) otkrivaju da svi parametri imaju pozitivan uticaj na PC1 sa najvećim pozitivnim uticajem varijabli Se i K i negativnom korelacijom sa sadržajem Ag i As. Visok negativni uticaj elemenata Ag i As na PC2 sugerise njegovu dominaciju u uzorcima sa područja Kruševca i Trstenika (lokacije S1-S4).

PCA primenjena na rezultate sadržaja Ag, As, Se, Na, K, Ca i Mg u šesirima i stabljikama pokazuje preklapanje uzoraka (slika 12). Ovo znači da se analizirani elementi akumuliraju slično u dva dela plodonosnog tela pečurke *M. procera* i u tom pogledu se ne može postići bilo kakva klasifikacija.

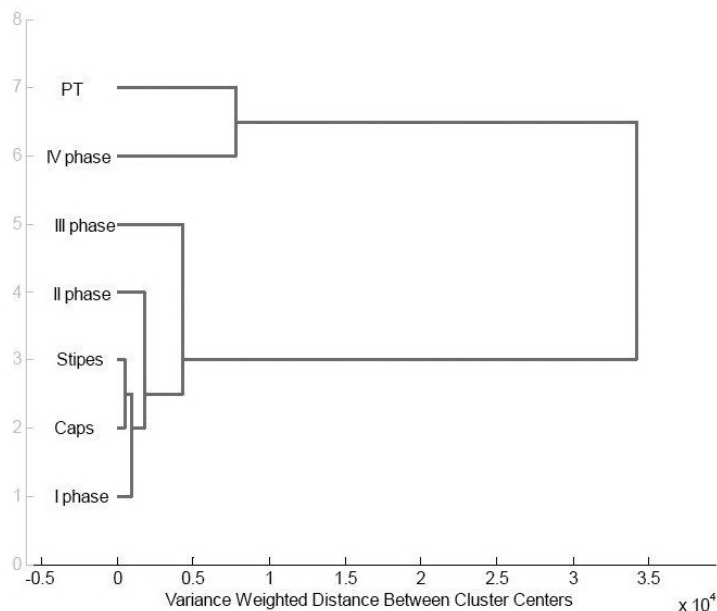


Slika 12. PCA primenjena na rezultate sadržaja elemenata u *M. procera*

4.6.3. Hijerarhijska klsterska analiza

Aglomerativna hijerarhijska klsterska analiza (HCA) primenjena je radi povezivanja sadržaja elemenata u zemljištu i pečurkama sakupljenim na različitim lokacijama, pri čemu je set multivarijantnih podataka preveden u klstere koji imaju za cilj olakšavanje razumevanja dobijenih rezultata. Ova metoda pretpostavlja da su informacije o strukturi grupa sadržane u podacima, ali i da određeni objekat, odnosno varijabla, ne pripada samo jednoj grupi, već može biti deo dve ili više grupa. Primenjena je Ward-ova metoda za izračunavanje udaljenosti između klstera i

Euclidean-ove razdaljine, kao mera rastojanja između uzoraka. Uključena je distribucija elemenata iz četiri frakcije BCR sekvencijalne ekstrakcije, kao i pseudototalna koncentracija, zajedno sa njihovom distribucijom u šeširima i stabljikama. Klusterskom analizom se dobijaju dva klastera na razdaljini od 1 (slika 13).



Slika 13. Klusterska analiza

Jedan klaster obuhvata sadržaj elemenata u četvrtoj frakciji (rezidualnoj frakciji) i pseudototalnu koncentraciju, dok drugi sadrži njihovu raspodelu u šeširima, stabljikama, I, II i III fazi ekstrakcije, grupisanu u tri podklastera. Ovaj dendogram potvrđuje da su prve tri frakcije najvažnije za apsorpciju elemenata iz zemljišta od strane pečuraka.

4.6.4. Korelacije između elemenata

U okviru ovog istraživanja, urađene su korelacije između Ag, As, Se, Cd i Pb u šeširima i stabljikama na različitim lokacijama (prikazane u tabelama 20 i 21). Iz dobijenih korelacionih koeficijenata, može se videti da postoji nekoliko statistički značajnih korelacija, zavisno od ispitivanih lokacija i delova pečuraka.

Tabela 20. Korelacioni koeficijenti (r) između elemenata u šesirima na lokacijama

Lokacija 1 ^a	Ag	As	Se	Cd	Pb
Ag	1,0000				
As	0,9269	1,0000			
Se	-0,4558	-0,1023	1,0000		
Cd	0,8721	0,9715	-0,0543	1,0000	
Pb	0,2478	0,1652	-0,3403	-0,0012	1,0000
Lokacija 2 ^b	Ag	As	Se	Cd	Pb
Ag	1,0000				
As	0,9985	1,0000			
Se	-0,0852	-0,1014	1,0000		
Cd	0,6570	0,6855	-0,7212	1,0000	
Pb	0,0444	0,0129	0,9465	-0,7117	1,0000
Lokacija 3 ^c	Ag	As	Se	Cd	Pb
Ag	1,0000				
As	0,3325	1,0000			
Se	0,7651	0,3200	1,0000		
Cd	0,9328	0,2674	0,9394	1,0000	
Pb	-0,6291	-0,7367	-0,8658	-0,7545	1,0000
Lokacija 4 ^d	Ag	As	Se	Cd	Pb
Ag	1,0000				
As	0,2735	1,0000			
Se	-0,1355	0,8439	1,0000		
Cd	0,5946	0,8841	0,5265	1,0000	
Pb	0,0261	-0,2951	-0,2627	-0,3548	1,0000
Lokacija 5 ^e	Ag	As	Se	Cd	Pb
Ag	1,0000				
As	0,1313	1,0000			
Se	0,0217	0,1234	1,0000		
Cd	-0,1166	0,4486	0,2531	1,0000	
Pb	-0,0253	0,3232	0,2864	0,4265	1,0000

Korelacija je značajna na nivou poverenja od 95%

^a ($r_{\text{critical}} = 0,77$, $n = 5$)

^{b, c} ($r_{\text{critical}} = 0,87$, $n = 4$)

^d ($r_{\text{critical}} = 0,70$, $n = 6$)

^e ($r_{\text{critical}} = 0,40$, $n = 22$)

Tabela 21. Korelacioni koeficijenti (r) između elemenata u stabljikama na različitim lokacijama

Lokacija 1 ^a	Ag	As	Se	Cd	Pb
Ag	1,0000				
As	0,7081	1,0000			
Se	-0,6358	-0,9242	1,0000		
Cd	0,2841	0,7891	-0,6678	1,0000	
Pb	-0,5435	-0,2302	-0,1090	-0,1555	1,0000
Lokacija 2 ^b	Ag	As	Se	Cd	Pb
Ag	1,0000				
As	0,7577	1,0000			
Se	0,9747	0,8190	1,0000		
Cd	-0,8851	-0,6090	-0,9360	1,0000	
Pb	0,7143	0,9100	0,6890	-0,3907	1,0000
Lokacija 3 ^c	Ag	As	Se	Cd	Pb
Ag	1,0000				
As	-0,2186	1,0000			
Se	-0,2480	0,8989	1,0000		
Cd	0,1026	-0,9789	-0,8003	1,0000	
Pb	-0,1718	0,9970	0,8672	-0,9917	1,0000
Lokacija 4 ^d	Ag	As	Se	Cd	Pb
Ag	1,0000				
As	0,2254	1,0000			
Se	0,1919	0,7761	1,0000		
Cd	-0,0948	0,8678	0,7779	1,0000	
Pb	0,9607	0,2067	0,2315	-0,1533	1,0000
Lokacija 5 ^e	Ag	As	Se	Cd	Pb
Ag	1,0000				
As	0,3831	1,0000			
Se	0,6055	0,6814	1,0000		
Cd	0,2908	0,6411	0,6257	1,0000	
Pb	0,3087	0,8657	0,6933	0,5872	1,0000

Korelacija je značajna na nivou poverenja od 95%

^a ($r_{\text{critical}} = 0,77$, $n = 5$)

^{b, c} ($r_{\text{critical}} = 0,87$, $n = 4$)

^d ($r_{\text{critical}} = 0,70$, $n = 6$)

^e ($r_{\text{critical}} = 0,40$, $n = 22$)

Dobro je poznato da Ag i Cd mogu da se vezuju za sulfhidrilne grupe i inhibiraju enzime [30,73]. Visoke pozitivne korelacije između ovih elemenata u šesirima sa svih lokacija, osim S5 (tabela 20), mogu se objasniti njihovim sličnim ponašanjem. Postoji mogućnost simultane akumulacije Ag i Cd [159]. Ova pretpostavka bi mogla da objasni nepostojanje njihove korelacije na lokaciji S5, na kojoj je u uzorcima dobijena najmanja koncentracija kadmijuma (tabela 13a). Jedina značajna korelacija između Ag i Cd u stabljikama, ali negativna, dobijena je na lokaciji S2 (tabela 21). Ovo se može objasniti nešto različitim odnosom između TF vrednosti za Ag i Cd, u poređenju sa drugim lokacijama, i to većim TF vrednostima za Cd i niskom vrednošću za srebro (tabele 16a i 13c). Veoma jake korelacije između Se i Cd, kao i Se i Ag u šesirima i stabljikama mogu se objasniti protektivnim efektom selena prema toksičnosti srebra, a naročito kadmijuma, a koji se ogleda u prevenciji oksidativnog oštećenja uzrokovanog od strane ova dva metala [159]. Očigledno je da odbrambeni regulacioni sistem koji postoji unutar ćelije pečuraka, može razdvojiti ili blokirati metale kada su koncentracije elemenata iznad određenog nivoa. Iz tabela 20 i 21 se vidi da postoje pojedinačne jake korelacije između svih korelisanih elemenata, koje se ne mogu objasniti za sada poznatim mehanizmima, ali su interesantne za dalja istraživanja. Zanimljivo je da u šesirima na lokaciji S5 ne postoji nijedna značajna korelacija između prikazanih elemenata (tabela 20).

Nedavni podaci pokazuju da apsorpcija Ag može biti povezana sa apsorpcijom Cu, što sugerise vezu između akumulacije Ag u pečurkama i ćelijske biologije bakra [82]. Ovi autori su otkrili da dva ista transportera (AsCTR2 and AsCTR3) u vrsti *A. strobiliformis* mogu posredovati prilikom ulaza ovih metala u ćelije. To bi moglo značiti da bi visoku koncentraciju bakra pratila visoka koncentracija Ag. Najveći sadržaj oba metala u našem radu dobijen je u uzorcima sa lokacije S1 (tabele 13a i 13c). Značajne korelacije između Ag i Cu dobijene su u stabljikama na svim ispitivanim lokacijama (0,84, 0,80, 0,45, 0,54 i 0,63 za S1 do S5, redom). Međutim, jedina jaka korelacija u šesirima postoji samo na lokaciji S3.

4.7. Kontrola kvaliteta (*quality control*)

Za proveru tačnosti i preciznosti metode ispitivanja pečuraka korišćen je referentni materijal ERM-CD281 (ražana trava), JRC-IRMM, Belgija. Dobijene vrednosti prikazane su u tabeli 22. Rezultati analize pokazali su dobro slaganje sa sertifikovanim vrednostima ($\pm 10\%$). Tačnost merenja koncentracije barijuma i srebra proverena je spajkovanjem uzoraka pečuraka. Vrednost *recovery* se nalazila između 92 i 103% za barijum i između 99,7 i 100,7% za srebro (tabela 23).

Za proveru metode ispitivanja zemljišta korišćena su dva referentna materijala: CRM BCR-701 (jezerski sediment), IRMM (*Institute for Reference Materials and Measurements*) za BCR sekvencijalnu ekstrakciju i SPE001 (metali u zemljištu - *proficiency testing materijal, Sigma Aldrich*) za pseudototalnu koncentraciju. Rezultati ispitivanja prikazani su u tabelama 24 i 25. Razlike između kvantifikovanih i sertifikovanih koncentracija su ispod 10%. Osim toga, *recovery* postignut pri BCR sekvencijalnoj ekstrakciji određen je poređenjem zbira sve četiri frakcije sa pseudototalnim koncentracijama.

Tabela 22. Rezultati određivanja elemenata u sertifikovanom referentnom materijalu ERM-CD281 (ražana trava)

Element	ERM-CD281	
	Sertifikovana vrednost \pm nesigurnost* (mg/kg)	Dobijena vrednost \pm nesigurnost (mg/kg)
Cd	0,120 \pm 0,007	0,12 \pm 0,01
Cr	24,8 \pm 1,3	25,0 \pm 0,2
Cu	10,2 \pm 0,5	10,3 \pm 0,3
Pb	1,67 \pm 0,11	1,78 \pm 0,05
Mn	82 \pm 4	78 \pm 7
Ni	15,2 \pm 0,11	15,3 \pm 0,2
Zn	30,5 \pm 1,1	30,0 \pm 0,7
As	0,042 \pm 0,010	0,040 \pm 0,005
Se	0,023 \pm 0,004	0,025 \pm 0,002
	Dodatne informacije (g/kg)	Dobijene vrednosti (g/kg)
Fe	0,18	0,181
Ca	6,3	6,30
K	34	34,0
Mg	1,6	1,60
Na	4,0	4,01

*Nesigurnost za 95 % nivo poverenja (faktor pokrivanja $k = 2$)

Tabela 23. Recovery test za određivanje Ag i Ba u uzorcima pečuraka

Element	U uzorku ($\mu\text{g/l}$)	Dodato ($\mu\text{g/l}$)	Dobijeno ($\mu\text{g/l}$)	Recovery (%)
Ag	3,828	5,0	8,863	100,7
	3,828	10,0	13,800	99,7
Ba	7,548	5,0	12,148	92,0
	7,548	10,0	17,848	103,0

Tabela 24. Rezultati određivanja elemenata u sertifikovanom referentnom materijalu BCR -701 (jezerski sediment)

Element	BCR [®] - 701 (jezerski sediment)	
	Sertifikovana vrednost \pm nesigurnost* (mg/kg)	Dobijena vrednost \pm nesigurnost (mg/kg)
I faza		
Cd	7,3 \pm 0,4	7,21 \pm 0,45
Cr	2,26 \pm 0,16	2,15 \pm 0,19
Cu	49,3 \pm 1,7	48,2 \pm 1,9
Ni	15,4 \pm 0,9	14,0 \pm 1,2
Pb	3,18 \pm 0,21	3,20 \pm 0,25
Zn	205 \pm 6	188 \pm 13
II faza		
Cd	3,77 \pm 0,28	3,73 \pm 0,31
Cr	45,7 \pm 2,0	47,2 \pm 2,5
Cu	124 \pm 3	130 \pm 5
Ni	26,6 \pm 1,3	28,2 \pm 1,9
Pb	126 \pm 3	127 \pm 5
Zn	114 \pm 5	125 \pm 10
III faza		
Cd	0,27 \pm 0,06	0,20 \pm 0,09
Cr	143 \pm 7	147 \pm 9
Cu	55 \pm 4	57 \pm 6
Ni	15,3 \pm 0,9	16,0 \pm 1,1
Pb	9,3 \pm 2,0	9,2 \pm 1,4
Zn	46 \pm 4	49 \pm 7

*Nesigurnost za 95 % nivo poverenja

Tabela 25. Rezultati određivanja pseudototalne koncentracije elemenata u sertifikovanom referentnom materijalu SPE001 (metali u zemljištu - PT)

Element	SPE001 (metali u zemljištu)	
	Sertifikovana vrednost ± nesigurnost* (mg/kg)	Dobijena vrednost ± nesigurnost (mg/kg)
As	201 ± 1,03	198 ± 0,45
Ca	2010 ± 10,2	2015 ± 9
Mg	4000 ± 20,4	4012 ± 19
K	1800 ± 8,14	1790 ± 12
Ag	51,2 ± 0,261	51,24 ± 0,03
Na	822 ± 3,17	818 ± 10
Se	72,4 ± 0,369	72,1 ± 0,11

* Nesigurnost za 95 % nivo poverenja

4.8. Zdravstveni aspekti konzumacije *M. procera*

Radi obračuna dnevnog unosa elemenata prilikom konzumacije *M. procera*, ispitivane u ovom istraživanju, korišćena je prosečna masa konzumenata od 70 kg (European Food Safety Authority, EFSA 2012) [160] i porcija od 300 g svežih šešira ove pečurke, po obroku. Sadržaj elemenata u jednoj porciji prikazan je u tabeli 26.

Tabela 26. Sadržaj elemenata (mg /300 g) u šeširima *M. procera* (jedna porcija)

Elementi	Lokacije				
	S1	S2	S3	S4	S5
Al	31,3	2,06	9,70	32,9	18,2
Ba	0,21	0,036	0,062	0,15	0,12
Cd	0,31	0,18	0,48	0,60	0,10
Co	0,058	0,10	0,082	0,16	0,026
Cr	0,13	0,019	0,035	0,065	0,078
Cu	4,67	4,41	9,00	9,23	9,84
Fe	23,1	3,84	8,06	19,5	19,7
Mn	1,03	0,96	0,75	1,85	1,73
Ni	0,13	0,017	0,018	0,087	0,053
Pb	0,16	0,032	0,015	0,063	0,085
Sr	0,047	0,012	0,021	0,048	0,048
Ti	1,46	0,26	0,24	0,41	0,46
Zn	3,91	3,45	3,84	6,59	11,6
Ag	0,205	0,096	0,192	0,288	0,093
As	0,034	0,027	0,056	0,122	0,055
Se	0,033	0,048	0,022	0,053	0,163
Ca	23,4	9,61	9,12	18,6	18,1
Mg	43,1	56,7	60,3	114	138
K	828	1363	1740	3188	4453
Na	7,26	1,78	4,24	14,7	10,7

Prikaz naziva referentnih vrednosti koje se koriste za planiranje i procenu unosa nutrijenata kod zdravih ljudi, kao i za procenu rizika [161-163] dat je u tabeli 27.

Tabela 27. Referentne vrednosti i njihovo značenje

Referentna vrednost	Značenje
Preporučene dnevne potrebe (RDAs - recommended daily allowances)	Prosečan dnevni unos dovoljan za ispunjenje zahteva nutrijenata kod 97 – 98% zdrave populacije
Adekvatan unos (AI - Adequate Intake)	AI se uspostavlja kada nema dovoljno dokaza za razvijanje RDA i postavljen je kao nivo kojim se pretpostavlja osiguravanje nutritivne adekvatnosti
Podnošljiv gornji nivo unosa (UL -tolerable upper intake level)	Maksimalni dnevni unos koji verovatno nema štetne posledice po zdravlje kod 97,5% zdrave populacije
Dnevni/nedeljni unos koji se može tolerisati (TDI - Tolerable Daily Intake/ TWI - Tolerable Weekly Intake)	Procenjena maksimalna količina, izražena po telesnoj masi, kojoj individue u subpopulaciji mogu biti izložene dnevno/nedeljno u toku života, bez značajnog rizika po zdravlje
BMDL – Benchmark Dose Lower Confidence Limit	Doza koja uzrokuje mali, ali merljiv štetni efekat na ciljni organ; izračunavanjem nižeg 95% nivoa poverenja procenjene doze, nesigurnost i varijabilnost u podatku je uzeta u obzir
Količina koja se može dnevno uneti bez primetnih neželjenih efekata (NOAEL - no-observed-adverse-effect level)	Najveća količina, dobijena eksperimentom ili obzervacijom, koja ne izaziva detektabilnu štetnu promenu morfologije, funkcionalnog kapaciteta, rasta, razvoja ili životnog veka ljudi

Treba istaći da, tradicionalno, NOAEL daje referentnu tačku za dobijanje TDI, kada se za procenu rizika određenih supstanci u hrani, koje nisu genotoksične i karcinogene, koriste eksperimentalni podaci dobijeni na životinjama, koje se odnose na kritičan efekat supstance. Međutim, ovaj pristup koristi kvalitativnu informaciju, ali ne i podatke dostupne na kvantitativnom nivou. Za razliku od toga, BMD pristup proširuje

upotrebu podataka doza – odgovor iz proučavanja eksperimentalnih životinja ili epidemioloških studija radi bolje karakterizacije i kvantifikacije potencijalnih rizika [163].

4.8.1. Nutritivna vrednost *M. procera*

4.8.1.1. Makroelementi (K, Na, Ca i Mg)

Preporučene dnevne potrebe (RDAs) kalijuma, magnezijuma i kalcijuma, prema direktivi Evropske unije EEC (2008) [164] iznose: 2000, 375 i 800 mg. Pri tome je doprinos jedne porcije pečuraka značajan ako iznosi najmanje 15% RDA. Iz tabele 26 se vidi da je dnevni unos kalijuma iz *M. procera* veoma visok i iznosi od 41,1% (S1) do 223% (S5) preporučenog dnevnog unosa. Rizik od neželjenih efekata povećanog unosa kalijuma putem hrane (do 5 – 6 g/dan kod odraslih), zasnovan na procenama tekućeg unosa kalijuma u zemljama Evrope [165], smatra se niskim kod zdrave populacije. Ali starija populacija, zbog smanjene fiziološke rezerve u bubrežnoj funkciji ili lekova koji utiču na ravnotežu kalijuma, kao i ljudi sa oštećenom funkcijom bubrega, kardiovaskularnim bolestima ili metaboličkim poremećajima koji utiču na homeostazu kalijuma, trebalo bi da budu oprezniji prilikom dnevnog unosa kalijuma. Podnošljiv gornji nivo unosa (UL) kalijuma nije ustanovljen. Može se reći da bi morao postojati izvestan oprez pri konzumaciji *M. procera*, posebno sa lokacija S4 i S5, ako se pretpostavi da ovaj obrok nije jedini dnevni unos kalijuma iz hrane.

Doprinos magnezijuma iz jedne porcije *M. procera* značajan je kod uzoraka sa svih lokacija, osim S1, gde iznosi 11% od RDA, dok je količina kalcijuma, uneta pri dnevnoj konzumaciji ove pečurke, uzorkovane sa svih ispitivanih lokacija, beznačajna (vrednosti iz tabele 26 kreću se od 1,1% do 2,9% od RDA).

Naučni komitet za hranu (SCF - The Scientific Committee on Food) ustanovio je prihvatljiv opseg za natrijum od 25 to 150 mmol/dan, što približno iznosi od 575 do 3450 mg/dan za odrasle [165]. Porcija od 300 g analiziranih pečuraka sadrži od 1,78 do 14,7 mg natrijuma. Konzumacija *M. procera* sa ispitivanog područja daje mali doprinos dnevnom unosu natrijuma, pa nije štetna za osobe sa povećanim krvnim pritiskom ili sa kardiovaskularnim bolestima.

Niske koncentracije natrijuma i prisustvo velikih količina kalijuma u *M. procera*, omogućavaju njeno korišćenje u antihipertenzivnoj dijeti [101].

4.8.1.2. Esencijalni mikroelementi (Cu, Zn, Fe, Mn, Co i Se)

Panel za dijetetske proizvode, ishranu i alergije (NDA - Dietetic Products, Nutrition and Allergies) Evropskog autoriteta za sigurnost hrane (EFSA – European Food Safety Authority) izveo je adekvatan unos (AI) bakra, zasnovan na posmatranju njegovog unosa u nekoliko zemalja Evropske unije. Preporučeni AI za bakar za muškarce iznosi 1,6 mg/dan, a za žene 1,3 mg/dan (za trudnice do 1,5 mg/dan) [166]. UL bakra za odrasle je 5 mg/dan, ali nije primenjiv za vreme trudnoće ili laktacije [165].

Referentni unos evropske populacije (PRI - The European Population Reference Intake) za cink kod odraslih iznosi 9,5 mg/dan za muškarce i 7,0 mg/dan za žene, dok je UL za odrasle 25 mg/dan i odnosi se i na trudnice i dojilje [165].

Prosečni zahtevi (AR - The Average Requirements) i PRI za gvožđe su isti za muškarce i žene nakon menopauze i iznose, redom, 6 mg/dan i 11 mg/dan, a za žene pre menopauze su 7 mg/dan, odnosno 16 mg/dan [167]. UL vrednost za gvožđe nije ustanovljena ni od strane Naučnog komiteta za hranu (SCF - Scientific Committee for Food), ni od EFSA [165].

Predložena vrednost AI za mangan je 3 mg/dan i zajednička je za sve odrasle osobe, uključujući trudnice i dojilje [168]. Gornji prihvatljivi nivo ovog elementa nije ustanovljen [165].

Porcija od 300 g analiziranih pečuraka, konzumente snabdeva sa 4,41–9,84 mg bakra, 3,45–11,6 mg cinka, 3,84– 23,1 mg gvožđa i 0,75–1,85 mg mangana (tabela 26), što je čini dobrim izvorom ovih metala.

Kobalt je esencijalan element u tragovima kao deo vitamina B12, koji je neophodan za metabolizam folata i masnih kiselina. Ne postoji jasna preporučena količina kobalta, već samo preporuke za vitamin B12 [169].

AI selena za odrasle i trudnice, ustanovljen je od strane EFSA Panela za dijetetske proizvode, ishranu i alergije i iznosi 70 µg/dan, a za dojilje 85 µg/dan [170]. Vrednost UL za ovaj element kod odraslih je 300 µg Se/dan [165]. Primećuje se da postoji veoma uzak opseg sigurnosti unosa ovog elementa, što ispitivanje njegovog

sadržaja u hrani čini još važnijim. Porcija ispitivanih pečuraka sa lokacija S2 – S4 sadrži količinu selena nižu od AI. Dnevni unos selena konzumacijom uzoraka sa lokacije S5 (0.163 mg) je veći od AI, ali niži od UL. Ovo znači da *M. procera* sakupljena na planini Goč (S5) ispunjava potrebe za Se, bez rizika po zdravlje konzumenata.

4.8.2. Zdravstveni rizik konzumacije *M. procera*

4.8.2.1. Neesencijalni mikroelementi (Cr, Ni, Al, Ag)

Panel za kontaminante u lancu ishrane (CONTAM Panel) izveo je dnevni unos koji se može tolerisati (TDI - Tolerable Daily Intake) od 300 µg Cr(III)/kg telesne mase po danu. Evaluacija je ograničena na trovalentni hrom, jer je to oblik hroma koji se prirodno nalazi u hrani [171]. Zbog ograničenih podataka, SCF nije ustanovio UL za ovaj element. Na osnovu nekoliko ograničenih studija, zabeleženo je da nema dokaza o neželjenim efektima povezanim sa unošenjem hroma preko suplemenata do doze 1 mg/dan [171]. Porcije pečuraka ubranih sa svih pet lokacija ne sadrže hrom iznad ove vrednosti (tabela 26).

TDI za Ni je 2,8 µg/kg telesne mase po danu [172], što je ekvivalentno 196 µg za prosečnog konzumenta. Ako se ova vrednost uporedi sa dobijenim vrednostima za sadržaj Ni (tabela 26), može se zaključiti da nema opasnosti po zdravlje konzumenata, kada je u pitanju ovaj metal.

Zbog kumulativne prirode aluminijuma u organizmu, nakon njegovog unošenja hranom, nedeljni unos koji se može tolerisati (TWI – tolerable weekly intake) je prikladniji od TDI [173]. On iznosi 1 mg Al/kg telesne mase nedeljno, što daje 10 mg po danu za prosečnog konzumenta. Aluminijum je pokazao neurotoksičnost kod pacijenata na dijalizi, hronično izloženih visokim koncentracijama ovog elementa. Sugerisano je da je Al uključen u etiologiju Alchajmerove bolesti i povezan sa drugim neurodegenerativnim bolestima kod ljudi, ali ova hipoteza ostaje kontroverzna. Postoje brojna ograničenja u dostupnim studijama, što onemogućava uspostavljanje bilo kakvog odnosa doza – odgovor. Procenjeno dnevno izlaganje aluminijumu putem hrane u opštoj populaciji, iznosi od 0,2 do 2,3 mg/kg telesne mase nedeljno kod konzumenata sa visokim unosom ovog metala. Vrednost TWI od 1 mg Al/kg telesne mase nedeljno verovatno se premašuje kod značajnog dela stanovništva u Evropi [173]. Iz naših

rezultata (tabela 26) se može videti da jedna porcija *M. procera* sa lokacija S1, S4 i S5 sadrži aluminijum približno 2 – 3 puta više od vrednosti koja se može tolerisati.

Oralno uneto srebro u jonskom i elementarnom obliku, zavisno od doze, ima potencijalno toksične efekte na zdravlje ljudi [148]. Količina srebra koja se može dnevno uneti bez primetnih neželjenih efekata (NOAEL - no-observed-adverse-effect level) iznosi 0,39 mg/dan po osobi (EFSA 2011) [174]. Naši rezultati (tabela 26) pokazuju da je dnevni unos *M. procera* sa svih ispitivanih lokacija, kada je srebro u pitanju, siguran za konzumente. Isti zaključak se može izvesti i razmatranjem referentne doze (RfD) uvedene od strane Agencije za zaštitu životne sredine (EPA – Environmental Protection Agency) [175] u količini od 0,005 mg/kg telesne mase za dnevni unos srebra. Naime, ova doza, preračunata na prosečnog konzumenta, daje 0,35 mg srebra po danu, što je veoma blisko pomenutoj NOAEL vrednosti.

4.8.2.2. Toksični mikroelementi (Cd, Pb, As)

Koncentracije kadmijuma i olova u nekim vrstama jestivih pečuraka regulisane su u Evropskoj uniji [176]. Maksimalno dozvoljene količine kadmijuma (ML – maximum levels) su 0,2 µg/g svežih pečuraka za kultivisane vrste (šampinjoni, bukovače i šitake pečurke) i 1,0 µg/g svežih pečuraka za ostale vrste. ML za olovo dato je samo za kultivisane pečurke i iznosi 0,3 µg/g svežih pečuraka. U našem radu, srednje vrednosti za Cd u šeširima prekoračuju ML na lokacijama S3 i S4 (1,59 i 2,0 µg/g svežih pečuraka). U slučaju olova, samo šeširi pečuraka uzorkovanih sa lokacije S1 (0,54 µg/g svežih pečuraka) sadrže povećane koncentracije ovog metala.

Zajednički ekspertski komitet Organizacije za hranu i poljoprivredu (FAO – Food and Agriculture Organization) i Svetske zdravstvene organizacije (WHO – World Health Organization) za prehrambene aditive (JECFA - The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives) ustanovio je prihvatljiv mesečni unos kadmijuma (PTMI - provisional tolerable monthly intake) od 25 µg/kg telesne mase [177], što odgovara nedeljnom unosu od 5,8 µg/kg telesne mase. Ova vrednost se razlikuje od TWI od 2,5 µg/kg telesne mase nedeljno, koju je postavio EFSA CONTAM Panel 2009. godine., a koja je zatim potvrđena 2011. god. [178,179]. Ova vrednost je ekvivalentna 0,36 µg/kg telesne mase/dan, što odgovara unosu od 0,025 mg kadmijuma za konzumenta od 70 kg.

Porcija od 300g svežih pečuraka sadrži od 0,10 do 0,60 mg Cd (tabela 26), što njihovim dnevnim unošenjem rezultuje prekoračenjem TWI, kao i PTMI. Zato konzumacija *M. procera* sa svih ispitivanih područja, može predstavljati rizik po zdravlje konzumenata za vreme „sezone pečuraka“, kada je njihov unos povećan.

Kada je u pitanju olovo, CONTAM panel je zaključio da prihvatljiv nedeljni unos olova (PTWI - provisional tolerable weekly intake) od 25 µg/kg telesne mase, koji je postavila JECFA i usvojio Naučni komitet za hranu (SCF - Scientific Committee on Food) nije odgovarajući [180,181]. Ovaj zaključak je potvrdila JECFA (WHO 2011) [177]. CONTAM panel je identifikovao razvoj neurotoksičnosti kod mlade dece i kardiovaskularne efekte i nefrotoksičnost kod odraslih, kao kritične efekte procene rizika. BMDL (Benchmark Dose Lower Confidence Limit) dobijene su iz nivoa olova u krvi u µg/l i iznose: za razvoj neurotoksičnosti BMDL₀₁ 12 µg/l, odnosno 0,50 µg/kg telesne mase/dan (što odgovara 0,035 mg po danu za prosečnog konzumenta); efekti na sistolnom krvnom pritisku BMDL₀₁ 36 µg/l, odnosno 1,50 µg/kg telesne mase/dan (odgovara 0,105 mg po danu za prosečnog konzumenta); efekti na bubrezima kod odraslih BMDL₁₀ 15 µg/l, odnosno 0,63 µg/kg telesne mase/dan (odgovara 0,044 mg po danu za prosečnog konzumenta) [180]. Izračunat dnevni unos olova pri konzumaciji 300 g šešira *M. procera* sa lokacija S2 i S3 je 0,015 i 0,032 mg, pa ne predstavlja toksikološki rizik od sadržaja ovog metala, ali sa drugih lokacija može predstavljati rizik po zdravlje konzumenata (tabela 26).

Na nivou Evropske unije, nema ustanovljenog maksimalno dozvoljenog nivoa arsena u pečurkama, mada u nekim zemljama postoje nacionalni propisi. U Srbiji je propisana maksimalna koncentracija od 0,3 mg ukupnog arsena u kilogramu svežih pečuraka [182]. Naši rezultati pokazuju da samo šeširi sa lokacije S4 sadrže povećanu koncentraciju ovog elementa (prosečan sadržaj je 0,41 mg/kg svežih pečuraka). JEFCA je propisala PTWI za neorganski arsen u iznosu od 15 µg/kg telesne mase 1988. god. [183], što je kasnije povučeno. Naime, podaci su pokazivali da neorganski arsen uzrokuje rak pluća i mokraćne bešike, pored kože, i da su ti neželjeni efekti zabeleženi pri izlaganjima arsenu nižim od vrednosti koju je dala JEFCA. CONTAM panel je ustanovio BMDL₀₁ vrednosti između 0,3 i 8,0 µg/kg telesne mase/dan za povećani rizik od raka pluća, kože i mokraćne bešike, kao i lezija kože [184]. Ove vrednosti, preračunate na masu prosečnog konzumenta, iznose od 21 do 560 µg arsena na dan.

Procenjen dnevni unos arsena prilikom konzumacije 300 g *M. procera*, sa svih ispitivanih lokacija, iznosi od 27 do 122 µg (tabela 26). Ipak rizik po zdravlje konzumenata praktično ne postoji, jer je dominantno jedinjenje As u *M. procera* arsenobetain [111]. Agencija za registar toksičnih supstanci i bolesti (ATSDR) [110] utvrdila je minimalni nivo rizika (MRL - minimal risk level) za oralno unošenje neorganskog As, u količini od 0,005 mg/ kg /dan (0,35 mg /dan za prosečnog konzumenta) u toku 14 dana ili manje (akutno trajanje). Poređenje ove vrednosti sa našim rezultatima (tabela 26) pokazuje da nema opasnosti po zdravlje konzumenata, kada je u pitanju arsen.

5. ZAKLJUČAK

Rezultati ovog istraživanja pokazali su da divlja jestiva pečurka *Macrolepiota procera* može sadržavati visoke koncentracije esencijalnih i toksičnih elemenata, čak i na nezagađenim područjima.

Varijacije u koncentracijama većine ispitivanih elemenata između lokacija i u okviru jedne lokacije, ukazuju na postojanje složenih mehanizama akumulacije elemenata od strane *M. procera*, zavisnih od više faktora. Osim sastava i karakteristika zemljišta, koji su primarni, starosti micelijuma i intervala između fruktifikacija, pretpostavljeno je da broj plodonosnih tela na određenoj površini može imati značajnu ulogu. Izgleda da je gustina plodonosnih tela ove pečurke značajno uticala na sadržaj Ag u *M. procera*.

Analiza glavnih komponenata (PCA) i klusterska analiza (HCH) upotrebljene su u cilju boljeg razumevanja prirode asocijacija elemenata u pečurkama i njihovim zemljišnim supstratima. PCA model, primenjen na rezultate sadržaja elemenata u pečurkama sa različitih lokacija, odvojio je tri grupe klastera koji pripadaju šumi blizu Kruševca, planini Goč i šumi blizu Trstenika, nezavisno od blizine deponije. Ovim je potvrđena razlika između pečuraka sa različitih geografskih područja, i dokazan uticaj sastava zemljišta na sadržaj elemenata u pečurkama.

Primenjena modifikovana BCR sekvencijalna procedura pokazala je da su Cd, Ba, Co, Mn i Sr metali koji se mogu smatrati najmobilnijim i najdostupnijim pečurkama. Za dobijanje potvrde da su prve tri ekstrakcione faze najvažnije za apsorpciju elemenata od strane pečuraka iz zemljišta poslužila je hijerarhijska klusterska analiza.

Na osnovu izračunatih BCF vrednosti zaključeno je da *M. procera* ima visok potencijal akumulacije Cd, Cu, Ag i K i u manjem obimu Zn, iz zemljišnog supstrata. Ovo pruža mogućnost korišćenja *M. procera* kao bioindikatora zagađenja životne sredine, naročito kadmijumom, srebrom i bakrom, kao i njene potencijalne upotrebe u procesu mikoremedijacije, kada su ovi elementi u pitanju. Takođe je, na osnovu BCF vrednosti, zaključeno da Se i Na pokazuju različito ponašanje u zavisnosti od lokacije.

Elemente kao što su: Al, Ba, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr i Ti *M. procera* ne usvaja iz zemlje.

Ova vrsta pečurke je pokazala efikasnu translokaciju od stabljike do šešira, metalnih jona Cd, Zn, Cu (TF veće od 1) i u nešto manjem obimu, zavisno od lokacije, Pb i As.

U šeširima i stabljikama sa različitih lokacija postoje značajne korelacije između Ag, Cd, Se, Pb i As, što je pokazano linearnom regresionom korelacijom. Vrlo visoki koeficijenti korelacije ukazuju na određene mehanizme između pojedinih parova elemenata. Ovo stvara dobru polaznu osnovu za dalja istraživanja.

Procena nutritivne vrednosti *M. procera* sa ispitivanih područja i rizika po zdravlje konzumenata pokazuje da ova vrsta može služiti kao dobar izvor esencijalnih elemenata, posebno Zn, Mn, Fe, K, Mg i Se. Međutim, njena konzumacija, usled povećanog sadržaja Cd i u manjoj meri olova, može predstavljati rizik po zdravlje konzumenata za vreme sezone branja pečuraka, usled njihove češće konzumacije.

6. LITERATURA

- [1] Kalač P (2009) Chemical composition and nutritional value of European species of wild growing mushrooms: a review. *Food Chem.* 113:9-16.
- [2] Kalač P, Svoboda L (2000) A review of trace element concentrations in edible mushrooms. *Food Chem.* 69:273-281.
- [3] Kalač P, Nižnaská M, Bevilaqua D, Stašková I (1996) Concentrations of mercury, copper, cadmium and lead in fruiting bodies of edible mushrooms in the vicinity of a mercury smelter and a copper smelter. *Sci. Total Environ.* 177:251-258.
- [4] Michelot D, Siobud E., Doré JC, Viel C, Poirier F (1998) Update on metal content profiles in mushrooms-toxicological implications and tentative approach to the mechanisms of bioaccumulation. *Toxicon* 36, No. 12:1997-2012.
- [5] Barcan VSH, Kovnatsky EF, Smetannikova MS (1998) Absorption of heavy metals in wild berries and edible mushrooms in an area affected by smelter emissions. *Water Air Soil Pollut.* 103:173-95.
- [6] Sesli E, Tüzen M, Soylak M (2008) Evaluation of trace metal contents of some wild edible mushrooms from Black sea region, Turkey. *J. Hazard Mater.* 160:462-467.
- [7] Ouzouni PK, Veltsistas PG, Paleologos EK, Riganakos KA (2009) determination of metal content in wild edible mushroom species from regions of Greece. *J. Food Compos. Anal.* 20:480-486.
- [8] Chen XH, Zhou HB, Qiu GZ (2009) Analysis of several heavy metals in wild edible mushrooms from regions of China. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 83:280-285.
- [9] Sarikurkcü C, Copur M, Yildiz D, Akata I (2011) Metal concentration of wild edible mushrooms in Soguksu National Park in Turkey. *Food Chem.* 128:731-734.
- [10] Nnorom IC, Jarzyńska G, Drewnowska M, Dryżalowska A, Kojta A, Pankavec S, Falandysz J (2013) Major and trace elements in sclerotium of *Pleurotus tuber-regium* (Ósū) mushroom-Dietary intake and risk in southeastern Nigeria. *J. Food Compos. Anal.* 29:73-81.
- [11] Mleczek M, Magdziak Z, Goliński P, Siwulski M, Stuper-Szablewska K (2013) Concentrations of minerals in selected edible mushroom species growing in

- Poland and their effect on human health. *Acta Sci. Pol. Technol. Aliment.* 12(2):203-214.
- [12] Dimitrijević MV, Mitić VD, Cvetković JS, Stankov Jovanović VP, Mutić JJ, Nikolić Mandić SD (2015) Update on element content profiles in eleven wild edible mushrooms from family Boletaceae. *Eur. Food Res. Technol.* 242:1-10.
- [13] García MA, Alonso J, Melgar MJ (2009) Lead in edible mushrooms levels and bioaccumulation factors. *J. Hazard Mater.* 167(1-3):777-783.
- [14] Aloupi M, Koutrotsios G, Koulousaris M, Kalogeropoulos N (2012) Trace metal contents in wild edible mushrooms growing on serpentine and volcanic soils on the island of Lesbos, Greece. *Ecotox. Environ. Safe.* 78:184-194.
- [15] Kojta AK, Jarzyńska G, Falandysz J (2012) Mineral composition and heavy metal accumulation capacity of Bay Bolete (*Xerocomus badius*) fruiting bodies collected near a former gold and copper mining area. *J. Geochem. Explor.* 121:76-82.
- [16] Drewnowska M, Falandysz J (2015) Investigation on mineral composition and accumulation by popular edible mushroom common chanterelle (*Cantharellus cibarius*). *Ecotox. Environ. Safe.* 113:9-17.
- [17] Blanuša M, Kučak A, Vernai VM, Sarić MM (2001) Uptake of cadmium, copper, iron, manganese and zinc in mushrooms (Boletaceae) from Croatian forest soil. *J. AOAC Int.* 84(6):1964-1971.
- [18] Cocchi L, Vescovi L, Petrini LE, Petrini O (2006) Heavy metals in edible mushrooms in Italy. *Food Chem.* 98:277-284.
- [19] Kalač P, Svoboda L, Havličková B (2004) Contents of cadmium and mercury in edible mushrooms, review. *J. Appl. Biomed.* 2:15-20.
- [20] Işiloğlu M, Yilmaz F, Merdivan M (2001) Concentrations of trace elements in wild edible mushrooms. *Food Chem.* 73:169-175.
- [21] Falandysz J, Gucia M, Frankowska A, Kawano M, Skwarzec B (2001) Total mercury in wild mushrooms and underlying soil substrate from the city of Umeå and its surroundings, Sweden *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 67:763-770.
- [22] Falandysz J, Lipka K, Gucia M, Kawano M, Strumnik K, Kannan K (2002) Accumulation factors of mercury in mushrooms from Zaborski landscape park, Poland. *Environ. Int.* 28:421-427.

- [23] Svoboda L, Kalač P (2003) Contamination of two edible *Agaricus* spp. mushrooms growing in a town with cadmium, lead and mercury. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 71:123-130.
- [24] Turkekul I, Elmastas M, Tüzen M (2004) Determination of iron, copper, manganese, zinc, lead and cadmium in mushroom samples from Tokat, Turkey. *Food Chem.* 84:389-392.
- [25] Falandysz J, Jędrusiak A, Lipka K, Kannan K, Kawano M, Gucia M (2004) Mercury in wild mushrooms and underlying soil substrate from Koszalin, North-central Poland. *Chemosphere* 54:461-6.
- [26] Sesli E, Tüzen M (1999) Levels of trace elements in the fruiting bodies of macrofungi growing in the East Black Sea region of Turkey. *Food Chem.* 65:453-460.
- [27] Nikkarinen M, Mertanen E (2004) Impact of geological origin on trace element composition of edible mushrooms. *J. Food Compos. Anal.* 17:301-310.
- [28] Busuioc G, Elekes CC, Stihl C, Iordache S, Ciulei SC (2011) The bioaccumulation and translocation of Fe, Zn, and Cu in species of mushrooms from *Russula* genus. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 18(6):890-896.
- [29] Giannaccini G, Betti L, Palego L, Mascia G, Schmid L, Lanza M, Mela A, Fabbrini L, Biondi L, Lucacchini A (2012) The trace element content of top-soil and wild edible mushroom samples collected in Tuscany, Italy. *Environ. Monit. Assess.* 184:7579-7595.
- [30] Falandysz J, Borovička J (2013) Macro and trace mineral constituents and radionuclides in mushrooms: health benefits and risks. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 97(2):477-501.
- [31] Alvarez JM, Lopez-Valdivia LM, Novillo J, Obrador A, Rico MI (2006) Comparison of EDTE and sequential extraction tests for phytoavailability prediction of manganese and zinc in agricultural alkaline soils. *Geoderma* 132:450-463.
- [32] Kubová J, Matuš P, Bujdoš M, Hagarová I, Medved' J (2008) Utilization of optimized BCR three-step sequential and dilute HCl single extraction procedures for soil-plant metal transfer predictions in contaminated lands. *Talanta* 75:1110-1122.

- [33] Zimmerman AJ, Weindorf DC (2010) Heavy metal analysis in soil by sequential extraction: a review of procedures. *Int. J. Analyt. Chem.* 2010:1-7.
- [34] Davidson CM, Duncan AL, Littlejohn D, Ure AM, Garden LM (1998) A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land. *Anal. Chim. Acta* 363:45-55.
- [35] Rauret, G., Lopez-Sanchez, J., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., Quevauviller, Ph. (1999) Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monitor.* 1:57-61.
- [36] Mossop KF, Davidson CM (2003) Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments, *Anal. Chim. Acta* 478:111-118.
- [37] Byrne AR, Ravnik V, Kosta L (1976) Trace element concentrations in higher fungi. *Sci. Total Environ.* 6:65-78.
- [38] Falandysz J, Szymczyk K, Ichihashi H, Bielawski L, Gucia M, Frankowska A, Yamasaki SI (2001) ICP/MS and ICP/AES elemental analysis (38 elements) of edible wild mushrooms growing in Poland. *Food Addit. Contam.* 18:503-513.
- [39] Falandysz J, Kubota R, Kunito T, Bielawski L, Brzostowski A, Gucia M, Jedrusiak A, Lipka K, Tanabe S (2003) Relationships between selenium and mercury in the fruiting bodies of some mushrooms growing in Poland. *J. Phys. IV France* 107:443-446.
- [40] Gucia M, Falandysz J (2003) Total mercury content in Parasol Mushroom *Macrolepiota procera* from various sites in Poland. *J. Phys. IV France* 107:581-584.
- [41] Řanda Z, Kučera J (2004) Trace elements in higher fungi (mushrooms) determined by activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 259:99-107.
- [42] Benbrahim M, Denaix L, Thomas AL, Balet J, Carnus JM (2006) Metal concentrations in edible mushrooms following municipal sludge application on forest land. *Environ. Pollut.* 144:847-854.

- [43] Falandysz J, Gucia M, Mazur A (2007) Content and bioconcentration factors of mercury by Parasol Mushroom *Macrolepiota procera*. J. Environ. Sci. Health B 42:735-740.
- [44] Nováčková J, Fiala P, Chrastný V, Svoboda L, Kalač P (2007) Contents of mercury, cadmium and lead in edible mushrooms and in underlying substrates from a rural area with an occurrence of serpentines and amphiboles. Ekol. Bratislava 26:322-329.
- [45] Falandysz J, Gucia M (2008) Bioconcentration factors of mercury by Parasol Mushroom (*Macrolepiota procera*). Environ. Geochem. Health 30:121-125.
- [46] Falandysz J, Kunito T, Kubota R, Gucia M, Mazur A, Falandysz JJ, Tanabe S (2008) Some mineral constituents of Parasol Mushroom (*Macrolepiota procera*). J. Environ. Sci. Health B 43:187-192.
- [47] Jarzyńska G, Gucia M, Kojta AK, Rezulak K, Falandysz J (2011) Profile of trace elements in Parasol Mushroom (*Macrolepiota procera*) from Tucholskie Forest. J. Environ. Sci. Health B 46:741-751.
- [48] Kojta AK, Gucia M, Jarzyńska G, Lewandowska M, Zakrzewska A, Falandysz J, Zhang D (2011) Phosphorous and certain metals in Parasol mushrooms (*Macrolepiota procera*) and soils from the Augustowska forest and ELK region in north-eastern Poland. Fresen. Environ. Bull. 20 (11A):3044-3052.
- [49] Gucia M, Jarzyńska G, Kojta AK, Falandysz J (2012) Temporal variability in 20 chemical elements content of Parasol Mushroom (*Macrolepiota procera*) collected from two sites over a few years. J. Environ. Sci. Health B 47:81-88.
- [50] Gucia M, Jarzyńska G, Rafal E, Roszak M, Kojta AK, Osiej I, Falandysz J (2012) Multivariate analysis of mineral constituents of edible Parasol Mushroom (*Macrolepiota procera*) and soils beneath fruiting bodies collected from Northern Poland. Environ. Sci. Pollut. Res. 19:416-431.
- [51] Petkovšek SAS, Pokorny B (2013) Lead and cadmium in mushrooms from the vicinity of two large emission sources in Slovenia. Sci. Total Environ. 443:944-954.
- [52] Kuldo E, Jarzyńska G, Gucia M, Falandysz J (2014) Mineral constituents of edible parasol mushroom *Macrolepiota procera* (Scop. Ex Fr.) Sing and soils

- beneath its fruiting bodies collected from a rural forest area. Chem. Pap. 68:484-492.
- [53] Baptista P, Ferreira S, Soares E, Coelho V, Bastos MDL (2009) Tolerance and stress response of *Macrolepiota procera* to nickel. J. Agric. Food Chem. 57:7145–7152.
- [54] Falandysz J (2008) Selenium in Edible Mushrooms. J. Environ. Sci. Health C 26:256–299.
- [55] Carvalho M.L., Pimentel A.C., Fernandes B. (2005) Study of heavy metals in wild edible mushrooms under different pollution conditions by X-ray fluorescence spectrometry. Anal. Sci., 21, 747-750
- [56] Rai M, Bridge PD (2009) Applied mycology. MPG Books Group.
- [57] <http://www.agroforestry.net/the-overstory/174-overstory-86-the-role-of-mushrooms-in-nature>
- [58] Petkovšek SAS, Pokorný B (2013) Lead and cadmium in mushrooms from the vicinity of two large emission sources in Slovenia. Sci. Total Environ. 443:944-954.
- [59] Kojta AK, Jarzyńska G, Falandysz J (2012) Mineral composition and heavy metal accumulation capacity of Bay Bolete (*Xerocomus badius*) fruiting bodies collected near a former gold and copper mining area. J. Geochem. Explor. 121:76-82.
- [60] Svoboda L, Zimmermannová K, Kalač P (2000) Concentrations of mercury, cadmium, lead and copper in fruiting bodies of edible mushrooms in an emission area of a copper smelter and a mercury smelter. Sci. Total Environ. 246:61-67.
- [61] Vetter J (1994) Data on arsenic and cadmium contents of some common mushrooms. Toxicon No.1:11-15.
- [62] Stamets P (1993) Growing Gourmet and Medicinal Mushrooms, a comparison guide to The Mushroom Cultivator, Ten Speed Press
- [63] Elekes CC, Busuioc G (2010) The mycoremediation of metals polluted soils using wild growing species of mushrooms. Proceedings of the 7th WSEAS international conference on Latest trends on Eng Educ, Corfu Island Greece, 2010, pp. 36-39.
- [64] Das N (2005) Heavy metals biosorption by mushrooms, review article. Nat. Prod. Radiance 4 (6):454-459.

- [65] Kabata-Pendias A (2011) Trace Elements in Soils and Plants, 4 th edition, CRC Press by Taylor & Francis Group, LLC
- [66] Wuana AR, Okieimen FE (2011) *Review article* Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. International Scholarly Research Network ISRN Ecology Volume 2011, Article ID 402647, 20 pages, doi:10.5402/2011/402647.
- [67] Kaasalainen M, Yli-Halla M. (2003) Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soil. *Environ. Pollut.* 126:225-233.
- [68] Jarzyńska G, Gucia M, Kojta AK, Rezulak K, Falandysz J (2011) Profile of trace elements in Parasol Mushroom (*Macrolepiota procera*) from Tucholskie Forest. *J. Environ. Sci. Health B* 46:741-751.
- [69] Chudzyński K, Falandysz J (2008) Multivariate analysis of elements content of Larch Bolete (*Suillus grevillei*) mushroom. *Chemosphere* 73:1230-1239.
- [70] Demirbaş A (2000) Accumulation of heavy metals in some edible mushrooms from Turkey. *Food Chem.* 68:415-419.
- [71] Demirbaş A. (2001) Heavy metal bioaccumulation by mushrooms from artificially fortified soils. *Food Chem.* 74:293-301.
- [72] Collin-Hansen C, Pederson SA, Anderson RA, Steinnes E (2007) First report of phytochelatins in a mushroom: induction of phytochelatins by metal exposure in *Boletus edulis*. *Mycologia* 99(2):161-174.
- [73] Meisch HU, Schmitt JA (1986) Characterization studies on cadmium-mycophosphatin from the mushroom *Agaricus macrosporus*. *Environ. Health Persp.* 65:29-32.
- [74] Tüzen M, Özdemir M, Demirbaş A (1998) Study of heavy metals in some cultivated and uncultivated mushrooms of Turkish origin. *Food Chem.* 63:247-251.
- [75] Allen RO, Steinnes E (1978) Concentrations of some potentially toxic metals and other trace elements in wild mushrooms from Norway. *Chemosphere* 4:371-380.
- [76] Byrne AR, Dermelj M, Vakselj T (1979) Silver accumulation by fungi. *Chemosphere.* No.10:815-821.
- [77] Falandysz J, Danisiewicz D (1995) Bioconcentration factors (BCF) of silver in wild *Agaricus campestris*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 55:122-129.

- [78] Borovička J, Řanda Z, Jelínek E, Kotrba P, Dunn CE (2007) Hyperaccumulation of silver by *Amanita strobiliformis* and related species of the section *Lepidella*. Mycol. Res. 111:1339-1344.
- [79] Borovička J, Kotrba P, Gryndler M, Mihaljevič M, Řanda Z, Rohovec J, Cajthaml T, Stijve T, Dunn CE (2010) Bioaccumulation of silver in ectomycorrhizal and saprobic macrofungi from pristine and polluted areas. Sci. Total Environ. 408:2733-2744.
- [80] Osobová M, Urban V, Jedelský PL, Borovička J, Gryndler M, Ruml T, Kotrba P (2011) Three metallothionein isoforms and sequestration of intracellular silver in the hyperaccumulator *Amanita strobiliformis*. New Phytol. 190:916–926.
- [81] Sáčký J, Leonhardt T, Borovička J, Gryndler M, Briksí A, Kotrba P (2014) Intracellular sequestration of zinc, cadmium and silver in *Hebeloma, mesophaeum* and characterization of its metallothionein genes. Fungal. Genet. Biol. 67:3–14.
- [82] Beneš V, Hložková K, Matěnová M, Borovička J, Kotrba P (2016) Accumulation of Ag and Cu in *Amanita strobiliformis* and characterization of its Cu and Ag uptake transporter genes AsCTR2 and AsCTR3. Biometals 29:249–264.
- [83] Kalač P (2010) Trace element contents in European species of wild growing edible mushrooms: a review for the period 2000-2009. Food Chem. 122:2-15.
- [84] Borovička J, Řanda Y (2007) Distribution of iron, cobalt, zinc and selenium in macrofungi. Mycol. Progress. 6:249-259.
- [85] Falandysz J (2013) Review: On published data and methods for selenium in mushrooms. Food Chem. 138:242-250.
- [86] Falandysz J (2008) Selenium in Edible Mushrooms. J. Environ. Sci. Health C 26:256–299.
- [87] Falandysz J, Kubota R, Kunito T, Bielawski L, Brzostowski A, Gucia M, Jedrusiak A, Lipka K, Tanabe S (2003) Relationships between selenium and mercury in the fruiting bodies of some mushrooms growing in Poland. J. Phys. IV France 107:443-446.
- [88] Bargagli R, Baldi F (1984) Mercury and methyl mercury in higher fungi and their relation with the substrata in a cinnabar mining area. Chemosphere 13, No. 9:1059-1071.

- [89] Stegnar P, Costa L, Byrne AR, Ravnik V (1973) The accumulation of mercury by, and the occurrence of methyl mercury in some fungi. *Chemosphere* No. 2:57-63.
- [90] Falandysz J, Chwir A (1997) The concentrations and bioconcentration factors of mercury in mushrooms from the Mierzeja Wiślana sand-bar, Northern Poland. *The Sci. Total Environ.* 203:221-228.
- [91] Tyler G (1982) Metal accumulation by wood-decaying fungi. *Chemosphere* 11, No. 11:1141-1146.
- [92] Liu B, Huang Q, Huajie C, Guo X, Wang T, Gui M (2015) Study of heavy metal concentrations in wild edible mushrooms in Yunnan Province, China. *Food Chem.* 188:294-300.
- [93] Cuny D, van Haluwyn C, Pesch R (2001) Biomonitoring of trace elements in air and soil compartments along the major motorway in France. *Water Air Soil Pollut.* 125: 273-289.
- [94] Latiff LA, Daran ABM, Mohamed AB (1996) Relative distribution of minerals in the pileus and stalk of some selected edible mushrooms. *Food Chem.* 56, No. 2: 115-121.
- [95] Martić SM (1998) *Gljive, branje i spremanje*. Kragujevac.
- [96] Wani BA, Bodha RH, Wani AH (2010) Nutritional and medicinal importance of mushrooms, review. *J. Med. Plants Res.* 4(24):2598-2604.
- [97] Zhang D, Frankowska A, Jarzyńska G, Kojta AK, Drewnowska M, Wydmańska D, Bielawski L, Wang JP, Falandysz J (2010) Metals of King Bolete (*Boletus edulis*) Bull: Fr, collected at the same site over two years. *Afr. J. Agric. Res.* 5:3050-3055.
- [98] Manzi P, Aguzzi A, Pizzoferrato L (2001) Nutritional value of mushrooms widely consumed in Italy. *Food Chem.* 73:321-325.
- [99] Díez VA, Alvarez A (2001) Compositional and nutritional studies on two wild edible mushrooms from northwest Spain. *Food Chem.* 75:417-422.
- [100] Andres S, Baumann N (2012) In: *Mushrooms, types, properties and nutrition*, Pavel Kalač, Chapter 6, Chemical composition and nutritional value of European species of wild growing mushrooms, str. 129.
- [101] Ching LC, Abdullah N, Shuib AS (2011) Characterization of antihypertensive peptides from *pleurotus cystidiosus* o.k. miller (abalone mushroom).

- Proceedings of the 7th International Conference on Mushroom Biology and Mushroom Products (ICMBMP7), 314-323.
- [102] Ouzouni PK, Veltsistas PG, Paleologos EK, Riganakos KA (2007) Determination of metal content in wild edible mushroom species from regions of Greece. *J. Food Compos. Anal.* 20:480-486.
- [103] Valverde ME, Hernández-Pérez T, Paredes-López O (2015) *Review Article* Edible mushrooms: improving human health and promoting quality life. *Int. J. Microbiol.* Volume 2015, Article ID 376387, <http://dx.doi.org/10.1155/2015/376387>
- [104] Brenneisen P, Steinbrenner H, Sies H (2005) Review: selenium, oxidative stress and health aspects. *Mol. Aspect Med.* 26:256-267.
- [105] Bhatia P, Aureli F, D'Amato M, Prakash R, Cameotra SS, Nagaraja TP, Cubadda F (2013) Selenium bioaccessibility and speciation in biofortified *Pleurotus* mushrooms grown on selenium-rich agricultural residues. *Food Chem.* 140:225-230.
- [106] <http://www.gnb.ca/0053/disprev/LeadPoisoning-e.asp>
- [107] <http://www.environmentaldefence.ca/pressroom/edcinnews/20030505.htm>
- [108] http://www.cadmium.org/env_exp.html
- [109] Satarug S, Moore MR (2004) Adverse health effects of chronic exposure to low-level cadmium in foodstuffs and cigarette smoke. *Environ. Health Persp.* 112, No. 10:1099.
- [110] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) (2007) Toxicological profile for Arsenic. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta.
- [111] Šlejkovec Z, Byrne AR, Stijve T, Goessler W, Irgolic K (1997) Arsenic Compounds in Higher Fungi. *Appl. Organomet. Chem.* 11:673–682.
- [112] FAO and WHO (2011) Safety evaluation of certain contaminants in food. WHO Food Additive Series 63/FAO JECFA Monographs 8. WHO Press, Geneva.
- [113] Hadrup N, Lam HR (2014) Oral toxicity of silver ions, silver nanoparticles and colloidal silver - A review. *Regul. Toxicol. Pharm.* 68:1-7.

- [114] Osobová M, Urban V, Jedelský PL, Borovička J, Gryndler M, Ruml T, Kotrba P (2011) Three metallothionein isoforms and sequestration of intracellular silver in the hyperaccumulator *Amanita strobiliformis*. *New Phytol.* 190:916–926.
- [115] Sáčký J, Leonhardt T, Borovička J, Gryndler M, Briksí A, Kotrba P (2014) Intracellular sequestration of zinc, cadmium and silver in *Hebeloma mesophaeum* and characterization of its metallothionein genes. *Fungal Genet. Biol.* 67:3–14.
- [116] Das N (2005) Heavy metals biosorption by mushrooms. *Nat. Prod. Radiance*, 454-459.
- [117] Kuřdo E, Jarzyńska G, Gucia M, Falandysz J (2014) Mineral constituents of edible parasol mushroom *Macrolepiota procera* (Scop. ex Fr.) Sing and soils beneath its fruiting bodies collected from a rural forest area. *Chem. Pap.* 68:484-492.
- [118] Řanda Z, Kučera J (2004) Trace elements in higher fungi (mushrooms) determined by activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 259:99-107.
- [119] Nováčková J, Fiala P, Chrástný V, Svoboda L, Kalač P (2007) Contents of mercury, cadmium and lead in edible mushrooms and in underlying substrates from a rural area with an occurrence of serpentines and amphiboles. *Ekol. Bratislava* 26:322-329.
- [120] Petkovšek SAS, Pokorný B (2013) Lead and cadmium in mushrooms from the vicinity of two large emission sources in Slovenia. *Sci. Total Environ.* 443:944-954.
- [121] Baptista P, Ferreira S, Soares E, Coelho V, Bastos MDL (2009) Tolerance and stress response of *Macrolepiota procera* to nickel. *J Agric Food Chem.* 57:7145–7152.
- [122] Li J, Lu Y, Shim H, deng X, Lian J, Jia Z, Li J (2010) Use of the BCR sequential extraction procedure for the study of metal availability to plants. *J. Environ. Monitor.* 12:466-471.
- [123] Bakircioglu D, Kurtulus YB, Ibar H (2011) Investigation of trace elements in agricultural soils by BCR sequential extraction method and its transfer to wheat plants. *Environ. Monit. Assess.* 175:303-314.

- [124] Žemberyová M, Barteková J, Hagarová I (2006) The utilization of modified BCR three-step sequential extraction procedure for the fractionation of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in soil reference materials of different origins. *Talanta* 70:973-978.
- [125] Zakir, H.M., Shikazono N (2008) Metal fractionation in sediments: a comparative assessment of four sequential extraction schemes. *JESSS* 2:1-12.
- [126] Sutherland RA (2010) BCR[®]-701: A review of 10-years of sequential extraction analyses. *Anal. Chim. Acta* 680:10-20.
- [127] Bacon JR, Davidson CM (2008) Is there a future for sequential chemical extraction? *Analyst* 133:25-46.
- [128] Krgović RM (2015) Mobilizacija i biodostupnost makro i mikro elemenata iz pepela termoelektrane „Kolubara“, Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet, doktorska disertacija.
- [129] Tessier A, Campbell PGC, Bisson M (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51:844-851.
- [130] Sahuquillo a, López-Sánchez JF, Rubio R, Rauret G, Thomas RP, Davidson CM, Ure AM (1999) Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta* 382:317-327.
- [131] Hill, SJ (2007) *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*, 2nd edition, Blackwell Publishing Ltd.
- [132] Dean JR (2005) *Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy*, John Wiley&Sons, Ltd.
- [133] Mutić J (2011) Primena interne standardizacije i hidridne tehnike za određivanje različitih oblika arsena u vinima metodom indukovano spregnute plazme sa optičkom emisionom spektrometrijom. Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet, doktorska disertacija.
- [134] Thomas R (2008) *Practical guide to ICP-MS, a tutorial for beginners*, 2nd edition. Practical spectroscopy series volume 37. CRC Press, Taylor&Francis group.
- [135] (https://www.wiley-vch.de/books/sample/3527314180_c01.pdf)
- [136] Abollimo, O., Malandrino, M., Giacomino, A., Mentasti, E. (2011) The role of chemometrics in single and sequential extraction assays: A review Part I.

- Extraction procedures, uni- and bivariate techniques and multivariate variable reduction techniques for pattern recognition. *Anal. Chim. Acta* 688:104-121.
- [137] <http://support.sas.com/publishing/pubcat/chaps/55129.pdf>
- [138] Lindsay I Smith (2002) A tutorial on Principal Component Analysis. http://www.cs.otago.ac.nz/cosc453/student_tutorials/principal_components.pdf
- [139] Kujundžić-Tiljak, M., Ivanković, D. Multivarijantne metode, pdf.
- [140] <https://www-users.cs.umn.edu/~kumar/dmbook/ch8.pdf>
- [141] Trifković J (2013) Određivanje kvantitativnog odnosa strukture i retencije arilpiperazina primenom tačne hromatografije i multivarijantnih hemometrijskih metoda. Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet, doktorska disertacija.
- [142] Husson O (2013) Redox potential (Eh) and pH as drivers of soil/plant/microorganism systems: a transdisciplinary overview pointing to integrative opportunities for agronomy. *Plant Soil*. 362:389-417.
- [143] Khan S., Kazi T.G., Arain M.B., Kolachi N.F., Baig J.A., Afridi H.I., Shah A.Q. (2013) Evaluation of bioavailability and partitioning of aluminium in sediment samples of different ecosystems by modified sequential extraction methods. *Clean – Soil, Air, Water* 41 (8):808-815.
- [144] Matúš P, Kubová J, Bujdoš M, Medved' J (2006) Free aluminium extraction from various reference materials and acid soils with relation to plant availability. *Talanta* 70:996-1005.
- [145] Kabata, Kaasalainen M., Yli-Halla M. (2003) Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils. *Environ. Pollut.* 126:225-233.
- [146] Tlustoš P, Cígler P, Hrubý M, Kužel S, Szákova J, Balík J (2005) The role of titanium in biomass production and its influence on essential elements' contents in field growing crops. *Plant Soil Environ.* 51 (1):19-25.
- [147] Kubrová J, Zigová A, Randa Z, Rohovec J, Gryndler M, Krausová I, Dunn CE, Kotrba P, Borovička J (2014) On the possible role of macrofungi in the biogeochemical fate of uranium in polluted forest soils. *J. Hazard Mater.* 280:79-88.
- [148] Panyala NR, Peña-Méndez EM, Havel J (2008) Review Silver or silver nanoparticles: a hazardous threat to the environment and human health? *J. Appl. Biomed.* 6:117-129.

- [149] Mandal BK, Suzuki KT (2002) Arsenic round the world: a review. *Talanta* 58:201-235.
- [150] Eiche E (2015) Microscale distribution and elemental associations of Se in seleniferous soils in Punjab, India. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **22** (7):5425-36.
- [151] Jakovljević M.D., Kostić N.M., Antić-Mladenović S.B. (2003) The availability of base elements (Ca, Mg, Na, K) in some important soil types in Serbia. *Zb. Matice srp. za prir. nauke* 104:11-21.
- [152] Yamaç M, Yıldız D, Sarıkürkcü C, Çelikkollu M, Solak MH (2007) Heavy metals in some edible mushrooms from the Central Anatolia, Turkey. *Food Chem.* 103:263-267.
- [153] Svoboda L, Chrastný V (2008) Levels of eight trace elements in edible mushrooms from a rural area. *Food Addit. Contam. Part A* 25(1):51-58.
- [154] Huerta VD, Sánchez MLF, Sanz-Medel A (2005) Qualitative and quantitative speciation analysis of water soluble selenium in three edible wild mushrooms species by liquid chromatography using post-column isotope dilution ICP-MS. *Anal. Chim. Acta* 538:99-105.
- [155] Tuzen M, Sesli E, Soylak M (2007) Trace element levels of mushroom species from East Black Sea region of Turkey. *Food Control* 18:806-810.
- [156] Szykowska MI, Pawlaczyk A, Albińska J, Paryjczak T (2008) Comparison of accumulation ability of toxicologically important metals in caps and stalks in chosen mushrooms. *Polish J. Chem.* 82:313-319.
- [157] Pelkonen R, Alfthan G, Järvinen O (2006) Cadmium, lead, arsenic and nickel in wild edible mushrooms. *The Finnish environment* 17/2006.
- [158] Krgović R, Trifković J, Milojković-Opsenica D, Manojlović D, Marković M, Mutić J (2015) Phytoextraction of metals by *Erigeron Canadensis* L. from fly ash landfill of power plant “Kolubara”. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22:10506-10515.
- [159] Serafin Muñoz AH, Wrobel K, Gutierrez Corona JF (2007) The protective effect of selenium inorganic forms against cadmium and silver toxicity in mycelia of *Pleurotus ostreatus*. *Mycol. Res.* III:626-632.

- [160] EFSA (2012) Guidance on selected default values to be used by the EFSA Scientific Committee, Scientific Panels and Units in the absence of actual measured data. EFSA J. 10(3):2579.
- [161] <https://sis.nlm.nih.gov/enviro/iupacglossary/glossaryn.html>
- [162] https://ods.od.nih.gov/pdf/Health_Information/Dietary_Reference_Intakes.aspx.pdf
- [163] The EFSA Journal (2009) Use of the benchmark dose approach in risk assessment. EFSA J. 1150, 1-72.
- [164] EEC (2008) Amending Council Directive 90/496/EEC on nutrition labelling for foodstuffs as regards recommended daily allowances, energy conversion factors and definitions. Official Journal of the European Union, Commission Directive 2008/100/EC.
- [165] EFSA (2006) Tolerable upper intake levels for vitamins and minerals; Scientific Committee on Food, Scientific Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies.
http://www.efsa.europa.eu/sites/default/files/efsa_rep/blobserver_assets/ndatolerableuil.pdf
- [166] EFSA (2015) Scientific opinion on dietary reference values for copper. EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies (NDA). EFSA J. 13(10):4253.
- [167] EFSA (2015) Scientific opinion on dietary reference values for iron. EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies (NDA). EFSA J. 13(10):4254.
- [168] EFSA (2013) Scientific opinion on dietary reference values for manganese. EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies (NDA). EFSA J. 11(11):3419.
- [169] EFSA (2015) Scientific opinion on dietary reference values for cobalamin (vitamin B12). EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition, and Allergies (NDA). EFSA J. 13(7) 4150.
- [170] EFSA (2014) Scientific Opinion on dietary reference values for selenium; EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies (NDA). EFSA J. 12(10):3846.

- [171] EFSA (2014) Scientific opinion on dietary reference values for chromium; EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies (NDA). EFSA J. 12(10):3845.
- [172] EFSA (2015d) Scientific opinion on the risks to public health related to the presence of nickel in food and drinking water. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). EFSA J. 13(2):4002.
- [173] EFSA (2008) Safety of aluminium from dietary intake; Scientific Opinion of the Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Food Contact Materials (AFC). EFSA J. 754:1-34.
- [174] EFSA (2011) Scientific opinion on the safety evaluation of the substance, silver zeolite A (silver zinc sodium ammonium alumino silicate), silver content 2 – 5 %, for use in food contact materials; EFSA Panel on food contact materials, enzymes, flavourings and processing aids (CEF). EFSA J. 9(2):1999.
- [175] EPA <http://www.silverhealthinstitute.com/epa-reference-dose-for-silver/>
- [176] EU (2008) Commission Regulation (EC) No 629/2008 of 2 July 2008 amending Regulation (EC) No 1881/2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Office J. European Union 3.7.2008 L 173/6-9.
- [177] World Health Organization (WHO) (2011) Evaluation on certain food additives and contaminants 73rd Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Technical Report Series No 960 Geneva (Switzerland).
- [178] EFSA (2009) Cadmium in food scientific opinion of the panel on contaminants in the Food Chain. EFSA J. 980:1-139.
- [179] EFSA (2011) Statement on tolerable weekly intake for cadmium. EFSA J. 9(2):1975.
- [180] EFSA (2010) Scientific opinion on lead in food. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). EFSA J. 8(4):1570.
- [181] EFSA (2012) Lead dietary exposure in the European population. EFSA J. 10(7):2831.
- [182] Pravilnik o maksimalno dozvoljenim količinama ostataka sredstava za zaštitu bilja u hrani i hrani za životinje za koju se utvrđuju maksimalno dozvoljene količine ostataka sredstava za zaštitu bilja, sl.gl. RS 29/2014.
- [183] JEFCA (1988) 658. Arsenic. WHO Food Additive, Series 24.

- [184] FAO and WHO (2011) Safety evaluation of certain contaminants in food. WHO Food Additive Series 63/FAO JECFA Monographs 8. WHO Press, Geneva.

BIOGRAFIJA

Violeta Stefanović rođena je 16.08.1970. godine u Kruševcu. Osnovnu i srednju školu završila je u Kruševcu, kao đak generacije. Osnovne studije na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu upisala je 1989/1990. godine. Diplomirala je u decembru 1995. godine u Beogradu na Katedri za analitičku hemiju, sa prosečnom ocenom 8,84 i stekla zvanje dipl. hemičara za istraživanje i razvoj. Od februara 1996. do februara 1998. godine radila je na Katedri za analitičku hemiju Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu kao stručni saradnik - pripravnik za naučno-istraživački rad i pomoćne poslove u nastavi. Magistarske studije upisala je 1996/97. godine kod prof. dr Lidije Pfenđt i završila u aprilu 2000. god., čime je stekla zvanje magistra hemijskih nauka. Od decembra 1998. radi u Zavodu za javno zdravlje Kruševac, kao analitičar i saradnik za obezbeđenje kvaliteta. Specijalističke studije toksikološke hemije na Farmaceutskom fakultetu Univerziteta u Beogradu upisala je 2002/2003. godine i završila u februaru 2006. godine, sa prosečnom ocenom 10,0, čime je stekla zvanje specijaliste toksikološke hemije. Doktorske studije upisala je 2008/2009. godine. na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu. Od 2011. godine angažovana je pri ocenjivanjima tela za ocenjivanje usaglašenosti od strane Akreditacionog tela Srbije, najpre kao tehnički ekspert, a od 2013. godine kao tehnički ocenjivač.

Rezultati istraživanja poistekli iz ove doktorske disertacije, publikovani su u okviru 2 rada u vrhunskom međunarodnom časopisu.

BIBLIOGRAFIJA

Radovi i saopštenja proistekli iz ove doktorske disertacije

Radovi objavljeni u vrhunskim časopisima međunarodnog značaja

1. Violeta Stefanović, Jelena Trifković, Jelena Mutić, Živoslav Tešić, “Metal accumulation capacity of Parasol Mushroom (*Macrolepiota procera*) from Rasina region (Serbia)” *Environmental Science Pollution Research*, 23 (2016) 13178–13190.
2. Violeta Stefanović, Jelena Trifković, Sladjana Djurdjić, Vesna Vukojević, Živoslav Tešić, Jelena Mutić, “Study of silver, selenium and arsenic concentration in wild edible mushroom *Macrolepiota procera*, benefit and health risk”, *Environmental Science Pollution Research*, 2016, DOI: 10.1007/s11356-016-7450-2.

Radovi saopšteni na skupovima međunarodnog značaja štampani u izvodu

1. Jelena Mutić, Živoslav Tešić, Gordana Popović, Violeta Stefanović, Trace metal contents in wild edible mushroom *Macrolepiota procera*, 8th International Conference on Instrumental Methods of Analysis: Modern Trends and Applications (IMA), 15-19 September 2013, Thessaloniki, Greece.
2. Jelena Mutić, Živoslav Tešić, Violeta Stefanović, Gordana Popović, Sandra Škrivanj, Uptake of Cadmium, Copper, Iron, Manganese, and Zinc in some wild edible Mushrooms from Serbian Forest, 8th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries (ICOSEC) June 27-29, 2013, Belgrade, Serbia
3. Violeta Stefanović, Jelena Mutić, Živoslav Tešić, Sandra Škrivanj, Investigation of trace elements in forest soils by BCR sequential extraction method and its transfer to *Macrolepiota procera*, 6th Symposium Chemistry and Environmental Protection (EnviroChem) 21 - 24. maj 2013, Vršac, Serbia.

Ostali radovi

Radovi objavljeni u vrhunskim časopisima međunarodnog značaja (M 21):

1. Popović Gordana V, Pfenđt Lidija B, Moskovljević VM, “Derivative spectrophotometric method for determination of acidity constants of single step acid-base equilibria” *Talanta*, (2001), 55 (2), 363-370

Radovi u istaknutim međunarodnim časopisima (M22):

1. Popović G.V., Sladić D.M., Stefanović V.M., Pfenđt L.B., “Study on protolytic equilibria of lorazepam and oxazepam by UV and NMR spectroscopy”, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical analysis*, (2003), 31 (4), 693-699

Radovi objavljeni u časopisima međunarodnog značaja (M 23):

3. Popović Gordana, Pfenđt Lidija, Stefanović Violeta, “Analytical application of derivative spectrophotometry”, *Journal of the Serbian Chemical Society*, (2000), 65 (7), 457-472
4. Pfenđt, L.B., Popović, G.V., Stefanović, V.M., Rajić, M.B., “Determination of midazolam in pharmaceutical dosage forms by second-order derivative ultraviolet spectrophotometry”, *Journal of the Serbian Chemical Society*, (1997), 62 (8), 687-693.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Виолета Стефановић
Број индекса 24/2008

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Одређивање садржаја макроелемената и микроелемената у узорцима печурке
Macrolepiota procera и земљишним супстратима из Расинског округа

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

Потпис аутора

У Београду, _____

Виолета Стефановић

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

Име и презиме аутора Виолета Стефановић
Број индекса 24/2008
Студијски програм доктор хемијских наука
Наслов рада Одређивање макроелемената и микроелемената у узорцима печурке
Macrolepiota procera и земљишним супстратима из Расинског округа
Ментор др Јелена Мутић, др Живослав Тешић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива 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 аутора

У Београду, _____

Виолета Стефановић

Изјава о коришћењу

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

Одређивање садржаја макроелемената и микроелемената у узорцима печурке

Macrolepiota procera и земљишним супстратима из Расинског округа

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство (CC BY)

2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)

③ Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)

5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)

6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.

Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, _____

Вукосав Сведрић