

Akumulacija teških metala u *Medicago sativa* L. i *Trifolium pratense* L. na kontaminiranom fluvisolu

Snežana P. Jakšić¹, Savo M. Vučković², Sanja Lj. Vasiljević¹, Nada L. Grahovac¹, Vera M. Popović¹, Dragana B. Šunjka³, Gordana K. Dozet⁴

¹Institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, Srbija

²Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet, Zemun, Srbija

³Univerzitet u Novom Sadu, Poljoprivredni fakultet, Novi Sad, Srbija

⁴Megatrend univerzitet, Fakultet za biofarming, Bačka Topola, Srbija

Izvod

U poslednje vreme povećana je koncentracija teških metala na nekim poljoprivrednim površinama usled antropogenog uticaja. Cilj rada je bio da se utvrdi nivo teških metala (As, Cr, Ni i Pb) u nekarbonatnom aluvijalnom (fluvijalnom) zemljištu, te njihova akumulacija u *Medicago sativa* L. i *Trifolium pratense* L., radi dobijanja informacije o zdravstvenoj ispravnosti ovih hraniva. Ukupan sadržaj ispitivanih teških metala u uzorcima zemljišta bio je iznad maksimalno dozvoljene količine, što znači da svi uzorci analiziranih lokaliteta pripadaju kategoriji kontaminiranog zemljišta. Sadržaj teških metala u *Medicago sativa* L. i *Trifolium pratense* L. bio je ispod kritičnih i toksičnih koncentracija, kao i maksimalno dozvoljenih količina u hrani za životinje u svim uzorcima poreklom sa kontaminiranog zemljišta. Konstatovano je da akumulacija teških metala u biljkama nije zavisila samo od ukupnog sadržaja u zemljištu, nego i afiniteta biljke, te individualnog ili interaktivnog dejstva raznih zemljišnih svojstava. Nije bilo značajnih razlika u akumulaciji teških metala između *Medicago sativa* L. i *Trifolium pratense* L.

Ključne reči: arsen, hrom, nikl, olovo, stočna hrana.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Kao posledice kontaminacije ekosistema mogu se javiti fitotoksično delovanje i negativan uticaj teških metala na kvalitet biljnih proizvoda. Poreklo teških metala u zemljištu prvenstveno je geohemijsko, što znači da potiču iz litosfere i njihova koncentracija u zemljištu zavisi od sadržaja u stenama iz kojih je potekao matični supstrat [1]. Međutim, u poslednje vreme razvojem industrije i intenzifikacijom poljoprivrede došlo je do primene raznih materija koje kontaminiraju zemljište, tako da je na nekim površinama povećana koncentracija teških metala usled antropogenog uticaja. Novija istraživanja ukazuju na sve veće prisustvo teških metala i u poljoprivrednim zemljištima [2], koje je dodatno ugroženo sve većom i neadekvatnom primenom hemijskih sredstava, otpadnih i komunalnih voda i muljeva, kao i mineralnih đubriva.

Ponašanje teških metala u zemljištu uslovljeno je mnogobrojnim faktorima koji mogu uticati na njihovu mobilnost i akumulaciju od strane biljaka, a najznačajniji su reakcija zemljišta, sadržaj organske materije i koloidne gline [3]. Pored ovih, i drugi faktori mogu uticati na njihovu mobilnost i štetno dejstvo kao što su vlažnost, sadržaj kalcijum-karbonata, hidratizirani oksidi

gvožđa i aluminijuma, kapacitet razmene katjona, redoks potencijal, nivo podzemne vode i dr. [4].

Karakteristika većine toksičnih elemenata je da reaguju sa raznim organskim jedinjenjima stvarajući stabilne komplekse sa ligandima koji sadrže kiseonik, sumpor ili azot kao donore elektrona. Toksično dejstvo zasniva se na njihovom ireverzibilnom vezivanju za metabolički aktivne grupe u aminokiselinama, polipeptidima i proteinima [5]. Danas se smatra da toksični elementi prvenstveno deluju na ćelijsku membranu, dok je oštećenje enzimskih sistema u unutrašnjosti ćelije u većini slučajeva sekundarna pojava [6]. Teški metali preko biljaka ulaze u lanac ishrane, gde u ljudskom organizmu imaju kumulativna svojstva, tj. dolazi do njihovog nakupljanja u pojedinim organima ili tkivima, gde ispoljavaju svoje štetno delovanje.

Osnovne karakteristike nekarbonatnog aluvijalnog (fluvijalnog) zemljišta su odsustvo izrazite i razvijene diferencijacije genetskih horizonata, te sortiranje taloženog materijala. Aluvijalna zemljišta u našoj zemlji su pogodna za proizvodnju krmnog bilja, kako za travnjake tako i za oranično krmno bilje [7].

Medicago sativa L. (lucerka) jeste višegodišnja leguminoza, koja se smatra vodećom i najvažnijom krmnom kulturom za proizvodnju kvalitetne stočne hrane, a koristi se u svežem i konzervisanom stanju kao seno, senaža, silaža, brašno, peleti i pasta [8]. *Trifolium pratense* L. (crvena detelina) u našoj zemlji je druga po

NAUČNI RAD

UDK 636.085:633.2:504:631.4

Hem. Ind. 67 (1) 95–101 (2013)

doi: 10.2298/HEMIND1203302045J

Prepiska: S.P. Jakšić, Institut za ratarstvo i povrtarstvo, Maksima Gorkog 30, 21 000 Novi Sad, Srbija.

E-pošta: snezana.jaksic@ifvcns.ns.ac.rs

Rad primljen: 2. mart, 2012

Rad prihvaćen: 30. april, 2012

važnosti višegodišnja krmna leguminoza i za razliku od lucerke bolje podnosi kiselijska zemljišta u brdsko planinskim područjima [9]. Za ishranu stoke koristi se kao zelena krma, putem ispaše (sama ili u smeši sa travama), te u konzervisanom stanju kao seno, silaža i dehidrirana u brašno [8].

Cilj ovoga rada je bio da se utvrdi nivo teških metala u nekarbonatnom aluvijalnom (fluvijalnom) zemljištu (As, Cr, Ni i Pb), te njihova akumulacija u *Medicago sativa* L. i *Trifolium pratense* L., radi dobijanja informacije o zdravstvenoj ispravnosti ovih hraniva. Korelacionom analizom utvrđena je povezanost sadržaja teških metala u biljnom materijalu sa nekim osobinama zemljišta, kao i prinosom biljaka.

EKSPERIMENTALNI DEO

Uzorkovanje

Ispitivanja su izvedena na poljoprivrednim površinama mesta Globoder i Mačkovac u Republici Srbiji, koje po klasifikaciji Škorića i sar. [10] pripadaju nekarbonatnom fluvisolu. Na ispitivanim lokalitetima su 2009. godine zasnovani usevi lucerke i crvene deteline. Uzorkovanje zemljišta i biljnog materijala je izvršeno tokom maja 2011. godine, u drugoj proizvodnoj godini lucerke i crvene deteline. Jedan prosečan uzorak se sastojao od 20 do 25 pojedinačnih uzoraka. Uzorci zemljišta su uzeti u narušenom stanju, agrohemijskom sondom sa dubine 0–60 cm. Prikupljeni uzorci su vazdušno sušeni i samleveni mlinom za zemljište do veličine čestica <2 mm prema SRPS/ISO 11464:2004. Uzorci biljnog materijala lucerke i crvene deteline uzeti su u fazi početka cvetanja – prvi otkos, ručnim sečenjem biljaka na visini 5 cm. Pojedinačni uzorci, od kojih je formiran prosečan uzorak, uzimani su sa površine od 2 m². Vazdušno su osušeni i samleveni mlinom za biljni materijal. Masa uzorka za analizu je iznosila 1000 g.

Metode analize

Ukupan sadržaj teških metala (Pb, As, Cr i Ni) u zemljištu je određen nakon pripreme uzoraka u zatvorenom mikrotalasnom sistemu pod visokim pritiskom Milestone Ethos 1 po metodi US EPA 3051A [11]. Digestija uzorka vazdušno suvog i samlevenog zemljišta, mase 1,0000 g je izvršena sa 10 ml koncentrovane HNO₃ i 2 ml koncentrovanog H₂O₂ na temperaturi 180 °C, u ukupnom trajanju 35 min (15 min digestija i 20

min hlađenje). Determinacija je izvršena na ICP-OES Vista Pro-Axial Varian sa aksijalno postavljenom plazmom po metodi US EPA 6010C [12]. Sadržaj teških metala u biljnom materijalu određen je istom metodom, sa razlikom u masi uzorka za analizu, koja je iznosila 0,5000 g.

Sadržaj humusa određen je metodom po Tjurinu (JDPZ, Hemijske metode ispitivanja zemljišta, 1966). Sadržaj kalcijum-karbonata je određen volumetrijskom metodom ISO 10693:1995. Određivanje pH vrednosti je izvršeno potenciometrijskom metodom ISO 10390: 2005.

Sve laboratorijske analize su urađene u Laboratoriji za zemljište i agroekologiju Instituta za ratarstvo i povrtarstvo u Novom Sadu.

Obrada rezultata

Za obradu rezultata analize korištene su deskriptivna statistika, analiza varijanse i prosta korelaciona analiza (Statistica 10.0). Sadržaj ispitivanih elemenata je izražen na vazdušno suvi uzorak.

Maksimalno dozvoljene količine teških metala

Maksimalno dozvoljene količine (MDK) opasnih i štetnih materija u zemljištu i vodi za navodnjavanje, koje mogu da oštete ili promene proizvodnu sposobnost poljoprivrednog zemljišta i kvalitet vode za navodnjavanje, koje dolaze ispuštanjem iz fabrika, izlivanjem deponija, nepravilnom upotrebom mineralnih đubriva i sredstava za zaštitu bilja, regulisane su u R. Srbiji Pravilnikom o dozvoljenim količinama opasnih i štetnih materija u zemljištu i vodi za navodnjavanje i metodama njihovog ispitivanja [13]. Ukoliko zemljište sadrži veću količinu od maksimalno dozvoljene, ne preporučuje se za poljoprivrednu proizvodnju. Vrednosti MDK za olovo, hrom, nikel i arsen prikazane su u tabeli 1.

Da bi se stekao uvid u ispravnost ispitivanih uzoraka lucerke i crvene deteline sa aspekta kontaminiranosti teškim metalima, korišćen je Pravilnik o kvalitetu hrane za životinje [14], kojim su propisane granice za As i Pb, dok količine Cr i Ni nisu zakonski regulisane (tabela 1), kao i rezultati drugih istraživača.

REZULTATI I DISKUSIJA

Fluvisol na području mesta Globoder i Mačkovac ne sadrži karbonate u profilu do ispitivane dubine (tabela 2). Reakcija zemljišta je slabo kisela do neutralna. Pre-

Tabela 1. Maksimalno dozvoljene količine teških metala u zemljištu i stočnoj hrani; MDK – maksimalno dozvoljene količine
Table 1. Maximal permitted concentrations of heavy metals in soil and feed (mg/kg); MPK – maximal permitted concentrations

Hemijski element	MDK u zemljištu, mg/kg	MDK u stočnoj hrani, mg/kg
Olovo (Pb)	100	10
Nikal (Ni)	50	–
Arsen (As)	25	4
Hrom (Cr)	100	–

ma sadržaju humusa zemljište ispitivanih lokaliteta pripada klasi slabo humoznih zemljišta.

Tabela 2. Neka hemijska svojstva fluvisola, 0–60 cm
Table 2. Some chemical properties of fluvisol, 0–60 cm

Lokalitet uzorkovanja	Humus, %	pH (KCl)	CaCO ₃ , %
<i>Medicago sativa</i> L.			
1	2,00	5,74	0,17
2	2,17	5,83	0,08
3	2,20	5,84	0,12
4	1,78	5,84	0,12
<i>Trifolium pratense</i> L.			
1	1,90	6,06	0,17
2	2,24	6,09	0,08
3	2,28	5,85	0,12
4	1,84	6,50	0,12

Sadržaj olova u zemljištu je veoma varijabilan, što je posledica matičnog supstrata, na kojem je zemljište obrazovano i najčešće je u intervalu od 0,1 do 20 mg [1]. Dodatno, zemljište kontaminiraju industrijska postrojenja, te motorna vozila sagorevanjem benzina [15], kojem se Pb dodaje kao aditiv. Dinamika Pb u zemljištu uslovljena je sadržajem gline i organske materije, te pH vrednošću. Veoma se adsorbuje od strane zemljišta, što dovodi do slabe pokretljivosti u zemljišnom profilu, ali i do slabijeg usvajanja od strane biljaka [16].

U uzorcima zemljišta ispitivanih lokaliteta utvrđen je povećan ukupan sadržaj Pb, koji se nalazio u intervalu 186,80–203,20 mg/kg (tabela 3), što prelazi maksimalno dozvoljenu količinu. Iako su gajene na zemljištu, koje prema Pravilniku o dozvoljenim količinama opasnih i štetnih materija u zemljištu i vodi za navodnjavanja i metodama njihovog ispitivanja pripada kategoriji kontaminiranog zemljišta, sadržaj Pb u biljnom materijalu *Medicago sativa* L. i *Trifolium pratense* L. nije bio povišen (tabela 4). Ova činjenica se može objasniti time što usvajanje Pb zavisi od afiniteta same biljke za akumulaciju elemenata, svojstava zemljišta, te količine pristupačnih oblika biljkama [17,18], a ne samo ukupnog sadržaja u zemljištu. Koncentracije pristupačnog olova su obično veoma niske, usled njihove jake povezanosti sa organskom materijom, Fe-Mn oksidima, glinom i taloženjem u obliku karbonata, hidroksida i fosfata [19]. Ispitivanjem transfera Pb iz kontaminiranog zemljišta (Pb: 146–3452 mg/kg) u biljke *Trifolium pratense* L. Dudka i saradnici. zabeležili su nizak sadržaj ovog metala u biljnom materijalu usled uticaja pH vrednosti zemljišta, koja je bila neutralna [20]. Kritična koncentracija Pb u biljkama, pri kojoj se masa suve biljke smanjuje za 10%, iznosi 10 mg/kg, a toksična koncentracija iznosi 20 mg/kg suve mase biljke [21]. Sadržaj Pb u svim uzorcima analiziranih biljaka bio je daleko ispod ovih vrednosti. Takođe, sa aspekta korišćenja kao stočne hrane,

konstatovane vrednosti sadržaja Pb u ispitivanim uzorcima zadovoljavaju kriterijume Pravilnika u pogledu kvaliteta hrane za životinje.

Tabela 3. Ukupan sadržaj teških metala u fluvisolu (mg/kg)
Table 3. Content of total form of heavy metals in fluvisol (mg/kg)

Lokalitet uzorkovanja	Pb	Ni	As	Cr
<i>Medicago sativa</i> L.				
1	203,20	275,60	31,17	162,45
2	202,80	269,20	29,27	148,85
3	187,60	267,65	30,87	173,45
4	202,90	282,80	32,60	190,10
Srednja vrednost	199,12	273,81	30,98	168,71
<i>Trifolium pratense</i> L.				
1	190,75	286,05	30,13	156,35
2	188,10	268,80	28,99	149,40
3	187,25	265,70	28,79	151,50
4	186,80	282,45	30,52	184,25
Srednja vrednost	188,22	275,75	29,61	160,37

Tabela 4. Sadržaj teških metala u *Medicago sativa* L. i *Trifolium pratense* L. (mg/kg); Značaj razlike utvrđen je Duncanovim testom, $p < 0,05$; podaci označeni istim slovom se značajno ne razlikuju

Table 4. Content of heavy metals in *Medicago sativa* L. and *Trifolium pratense* L. (mg/kg); Significance of differences was tested with Duncan's test, $p < 0.05$; treatments followed by the same letters are not significantly different

Lokalitet uzorkovanja	<i>Medicago sativa</i> L.				<i>Trifolium pratense</i> L.			
	Pb	Ni	As	Cr	Pb	Ni	As	Cr
1	<0,10	3,20 ^a	<0,10	0,30 ^b	<0,10	3,04 ^a	<0,10	0,28 ^b
2	<0,10	4,68 ^a	<0,10	0,67 ^b	<0,10	4,10 ^a	<0,10	0,60 ^b
3	<0,10	3,69 ^a	<0,10	0,35 ^b	<0,10	2,98 ^a	<0,10	0,62 ^b
4	<0,10	4,42 ^a	<0,10	0,47 ^b	<0,10	4,55 ^a	<0,10	0,96 ^b
Srednja vrednost	–	4,00 ^a	–	0,45 ^b	–	3,67 ^a	–	0,61 ^b

Nikal je esencijalni elemenat potreban za rast i resorpciju Fe, međutim prisustvo u većim količinama može da remeti odvijanje životnih procesa izazivajući hlorozu, interkostalnu nekrozu i smanjen rast korena. Prosečan sadržaj u biljkama iznosi 0,1–5,0 mg/kg suve materije [21]. Nikal se u zemljištu nalazi u obliku sulfatnih, bakarnih i silikatnih minerala u koncentraciji 5–500 mg/kg [1]. Povećani sadržaj Ni imaju zemljišta obrazovana na serpentinitima, ali on takođe može biti posledica antropogenog uticaja usled primene otpadnih i kanalizacionih muljeva, đubriva, tečnog stajnjaka, pesticida ili blizine industrijskih postrojenja, rudnika i drugih zagađivača [22]. U uzorcima zemljišta ispitivanih lokaliteta ukupan sadržaj Ni je bio u intervalu od 265,70 do 286,05 mg/kg, čime je prekoračena maksimalno dozvoljena količina. Međutim, povećani sadržaj Ni u zemljištu nije se odrazio na njegov sadržaj u biljkama.

Prosečna kritična koncentracija Ni u gajenim biljkama iznosi 20 mg/kg, a toksična 30 mg/kg suve materije [21]. Sadržaj Ni u ispitivanim uzorcima je daleko ispod ovih vrednosti. Iako u našoj zemlji nisu zakonski regulisane maksimalno dozvoljene količine Ni u stočnoj hrani, ispitivanja su pokazala da nivo tolerancije za goveda iznosi 50 mg/kg [23], te i sa ovog aspekta analizirani uzorci zadovoljavaju kriterijume kvaliteta. Prinosi suve materije *Medicago sativa* L. i *Trifolium pratense* L. prikazani su u tabeli 5. Utvrđena je slaba korelaciona veza između prinosa suve materije obe biljne vrste i sadržaja Ni u biljkama. Nije utvrđena statistički značajna korelaciona zavisnost između sadržaja ukupnog Ni u zemljištu i *Trifolium pratense* L. i *Medicago sativa* L., dok je korelaciona veza između sadržaja Ni u obe biljne vrste i pH vrednosti zemljišta bila jaka (tabela 6). To znači da su mobilnost i akumulacija Ni od strane biljaka bili prvenstveno uslovljeni reakcijom zemljišta, a ne količinom ukupnog Ni. Slične rezultate o dominantnom uticaju pH vrednosti zemljišta dobili su Echevarria i saradnici [24]. Ispitivanjem remedijacijskog potencijala *Medicago sativa* L. nije konstatovano povećanje Ni u biljnim organima sa rastom ukupnog Ni [25]. U ispitivanju usvajanja Ni od strane *Trifolium pratense* L. na nekoliko lokaliteta (Ni: 2,8–50 mg/kg) [26] Gambus je ustanovio značajan uticaj pH vrednosti na akumulaciju u biljkama (Ni: 0,40–16,30 mg/kg), dok je koeficijent korelacije ($r = 0,33$) ukazivao na slabu povezanost sa ukupnim sadržajem Ni u zemljištu. U ispitivanju usvajanja Ni biljkama lucerke koncentracija u biljkama rasla je proporcionalno povećanju količine pristupačnog Ni u zemljištu [27]. Slični rezultati su dobijeni u ogledima Abdel-Sabour [28] sa *Trifolium pratense* L. Kao što se iz prikazanih rezultata vidi, između količine Ni u analiziranim uzorcima *Medicago sativa* L. i *Trifolium pratense* L. nije bilo statistički značajnih razlika, što znači da se ove biljne vrste nisu razlikovale po intenzitetu nakupljanja Ni u biljnim organima.

Tabela 5. Prinos suve materije *Medicago sativa* L. i *Trifolium pratense* L. (t/ha)

Table 5. Dry matter yield of *Medicago sativa* L. and *Trifolium pratense* L. (t/ha)

Lokaliteti uzorkovanja	<i>Medicago sativa</i> L.	<i>Trifolium pratense</i> L.
1	17,435	39,115
2	15,248	38,067
3	21,412	28,848
4	18,431	27,368
Srednja vrednost	18,132	33,350

Jedinjenja arsena su veoma otrovna i posle olova on predstavlja najveći toksikološki rizik za domaće životinje. Pored primene u industriji, korišten je i u poljoprivredi protiv biljnih štetočina, što može biti uzrok nje-

gove povećane koncentracije u zemljištima. Međutim, ne akumulira se u većoj meri od strane biljaka. Arsen se u zemljištu nalazi najčešće u obliku sulfidnih minerala, a količine su u intervalu od 2 do 20 mg/kg [1]. Zbog njegove velike adsorpcije i akumulacije, najveća koncentracija ovog metala je u površinskom sloju zemljišta. U odsustvu gline i organske materije, koje ga adsorbuju, može doći do njegovog ispiranja u dublje slojeve. Usled hemijske sličnosti i kompeticije, povećanjem sadržaja fosfata u zemljištu znatno se smanjuje akumulacija As u *Medicago sativa* L. [29], s obzirom na to da je afinitet biljke za fosfatima mnogo veći u odnosu na arsenate. U uzorcima zemljišta ispitivanih lokaliteta utvrđen je povećan ukupan sadržaj As, koji se nalazio u intervalu 28,79–32,60 mg/kg, dok sadržaj As u obe biljne vrste nije prešao maksimalno dozvoljene koncentracije. Ova konstatacija može se objasniti činjenicom da pristupačnost, usvajanje i fitotoksičnost As ne zavise samo od njegove koncentracije u zemljištu, već i oblika, te afiniteta biljke i zemljišnih svojstava, prvenstveno pH vrednosti, redoks potencijala i sadržaja fosfora [30], te Fe, Al, Ca i Mg. Zandsalimi i saradnici [31] ispitivanjem sadržaja As u *Medicago sativa* L. gajenoj na kontaminiranom zemljištu, konstatovali su povećan sadržaj u biljkama tek na veoma zagađenom zemljištu (875000–1500 mg/kg), dok je pri koncentraciji u zemljištu 180,87–270,25 mg/kg sadržaj u biljkama iznosio 4,05 mg/kg. Nije bilo značajnije povezanosti između sadržaja ukupnog As u zemljištu i koeficijenta transfera zemljište–biljka, kao ni akumulacije u biljkama. Povećan sadržaj As u *Trifolium pratense* L. u ogledu Mascher i saradnika [30] konstatovan je pri povećanju količina njegovih pristupačnih oblika. Gallo i saradnici [32] ispitivali su uticaj zagađenja zemljišta pašnjaka arsenom u blizini fabrika za preradu Cu i konstatovali povećan sadržaj As u zemljištu, ali i njegov toksičan nivo u biljnom materijalu.

Hrom je esencijalan element za životinje, s obzirom na to da je neophodan za normalan metabolizam ugljenih hidrata i lipida, dok je kod ljudi zapažena povećana potreba kod smanjenja tolerancije na glukozu. Toksično dejstvo kod biljaka ispoljava se u vidu hloroze. U poljoprivrednim zemljištima Cr vodi poreklo ne samo iz matičnog supstrata, nego i mulja, komposta od otpadaka i fungicida, koji se sve više primenjuju. Hrom se veoma čvrsto veže u zemljištima bogatim glinom i organskom materijom, te je veoma slabo pokretljiv i adsorbuje se u površinskom sloju dubine 5–10 cm. Količine u zemljištu su u intervalu od 5 do 100 mg/kg [1], ali se često mogu naći i mnogo veće koncentracije, čak do 3400 mg/kg [2], posebno kod zemljišta obrazovanih na serpentinitima. Koncentracije pristupačnog Cr u zemljištu su veoma niske, te se on u biljkama nalazi u veoma malim količinama od 0,2 do 0,4 mg/kg [21]. U ispitivanim uzorcima zemljišta ukupan sadržaj Cr je bio u in-

tervalu od 148,85 do 190,10 mg/kg. S obzirom na to da maksimalno dozvoljena koncentracija Cr u zemljištu iznosi 100 mg/kg, svi uzorci analiziranih lokaliteta pripadaju kategoriji kontaminiranog zemljišta. Suprotno tome sadržaj Cr u obe biljne vrste nije bio povišen. Naime, prosečna kritična koncentracija Cr u gajenim biljkama iznosi 1,0 mg/kg, a toksična 2,0 mg/kg suve materije [21], a maksimalni nivo tolerancije u hrani domaćih životinja iznosi za hrom-oksidi 3000 µg/g, a za hrom-hlorid 1000 µg/g [23]. Konstatovana je značajna negativna korelaciona veza između prinosa suve materije biljaka i sadržaja Cr u *Medicago sativa* L., te jaka negativna korelacija prinosa suve materije sa sadržajem Cr u *Trifolium pratense* L., ali je sadržaj Cr u biljkama ipak bio ispod kritičnih vrednosti, pri kojima se suva masa biljaka smanjuje za 10%. Iako *Medicago sativa* L. pripada grupi hiperakumulatora hroma, rezultati ispitivanja nisu pokazali statistički značajne razlike u pogledu akumulacije Cr u odnosu na *Trifolium pratense* L. Utvrđena je jaka pozitivna korelaciona zavisnost između sadržaja Cr u zemljištu i *Trifolium pratense* L., dok je korelaciona veza sa sadržajem Cr u *Medicago sativa* L. bila slaba. Ovakvi rezultati posledica su zavisnosti mobilnosti i akumulacije Cr u biljkama od pH vrednosti zemljišta, a ne samo ukupnog sadržaja u zemljištu, s obzirom na to da je korelaciona veza između pH vrednosti zemljišta i obe biljne vrste bila značajna. U ispitivanju efekta hemijske kompeticije na višestruko vezivanje metala od strane *Medicago sativa* L. najveći afinitet za vezivanje Cr ispoljen je pri pH vrednosti 5,00 [33]. Zavisnost usva-

biljne vrste nije bio iznad kritičnih i toksičnih koncentracija, utvrđena je negativna korelaciona veza sa prinosom suve mase (tabela 6), što ukazuje na negativan uticaj povećane koncentracije Cr na prinos.

ZAKLJUČAK

Ukupan sadržaj Pb, As, Cr i Ni u ispitivanim uzorcima nekarbonatnog fluvisola bio je iznad maksimalno dozvoljene količine, što znači da svi uzorci analiziranih lokaliteta pripadaju kategoriji kontaminiranog zemljišta.

Sadržaj teških metala u *Medicago sativa* L. i *Trifolium pratense* L. bio je ispod kritičnih i toksičnih koncentracija, kao i maksimalno dozvoljenih količina u hrani za životinje u svim uzorcima poreklom sa kontaminiranog zemljišta.

U pogledu akumulacije teških metala nije bilo statistički značajnih razlika između *Medicago sativa* L. i *Trifolium pratense* L.

Pristupačnost, usvajanje i fitotoksičnost teških metala uslovljeni su ne samo ukupnim sadržajem u zemljištu, nego i hemijskim oblikom, afinitetom biljke, te individualnim ili interaktivnim dejstvom raznih zemljišnih svojstava. Dominantan uticaj na akumulaciju Ni i Cr u obe biljne vrste imala je pH vrednost zemljišta. Za ocenu usvajanja i akumulacije teških metala od strane biljaka na zemljištu potrebno je utvrditi i količine lako pristupačnih elemenata, koje bi bile bolji indikator potencijalnog rizika kontaminacije teškim metalima.

Tabela 6. Koeficijenti korelacije između koncentracija ispitivanih teških metala u *Medicago sativa* L. i *Trifolium pratense* L. i prinosa, te zemljišnih svojstava

Table 6. Correlation coefficients between concentration of studied heavy metals in *Medicago sativa* L. and *Trifolium pratense* L. and yield, and soil properties

Parametar	Sadržaj u <i>Medicago sativa</i> L.		Sadržaj u <i>Trifolium pratense</i> L.	
	Ni	Cr	Ni	Cr
Sadržaj Ni u zemljištu	0,08	–	0,15	–
Sadržaj Cr u zemljištu	–	–0,40	–	0,72
pH vrednost zemljišta	0,76	0,56	0,86	0,67
Sadržaj humusa u zemljištu	–0,09	0,14	–0,31	–0,12
Prinos suve materije biljaka	–0,44	–0,67	–0,26	–0,80

janja i translokacije Cr u *Medicago sativa* L. u odnosu na zemljišna svojstva ispitivali su Bartlett i saradnici [34] u ogledu sa CrCl₃ [31]. Cr(VI) jeste rastvorljiv anjon [35], toksičan za biljke, koji se pri odgovarajućem pH i redoks potencijalu oslobađa u zemljišni rastvor u većim količinama i intenzivnije usvaja od strane biljaka. Nasuprot njemu Cr(III) jon je slabije rastvorljiv i pristupačan biljkama samo pri vrednostima biološkog pH i to ako je kompleksiran u organske komplekse male molekulske mase. Reakcija zemljišta utiče na oksidaciju i redukciju jednog jona u drugi. Iako sadržaj Cr u obe

Neophodna je dalja kontrola sadržaja teških metala na ispitivanom području, kako bi se sprečio njihov ulazak u lanac ishrane i obezbedila proizvodnja zdrave hrane.

LITERATURA

- [1] M. Ubavić, D. Bogdanović, Agrohemijska, Poljoprivredni Fakultet, Novi Sad, 1995.
- [2] M. Markoski, T. Mitkova, V. Pelivanoska, B. Jordanoska, T. Prentović, Investigation of the content of heavy metals in agricultural soils in the region of Struga, Proc 1st

- International Scientific Conference "Land, usage and protection", Andrevlje, 2011, pp. 49–54.
- [3] V. Pelivanoska, B. Jordanoska, K. Filipovski, T. Mitkova, M. Markoski, Heavy metal content in soil and tobacco leaves at the region of Skopje, Republic of Macedonia, Proc 1st International scientific conference "Land, usage and protection", Andrevlje 2011, pp. 55–60.
- [4] R. Kastori, P. Sekulić, N. Petrović, I. Arsenijević-Maksimović, Osvrt na granične vrednosti sadržaja teških metala u zemljištu u nas i u svetu, Field Veg. Crop Res. **38** (2003) 49–58.
- [5] Ž. Mihaljev, M. Živkov-Baloš, S. Pavkov, D. Stojanović, Sadržaj toksičnih elemenata u uzorcima lucerke sa područja Vojvodine, Savrem. Poljopr. **57** (2008) 35–38.
- [6] M. Milošević, S. Vitorović, Osnovi toksikologije sa elementima ekotoksikologije, Naučna knjiga, Beograd, 1992.
- [7] S. Vučković, Krmno bilje, Institut za istraživanje u poljoprivredi „Srbija“, 1999.
- [8] S. Vučković, Travnjaci, Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2004.
- [9] S. Vasiljević, B. Lazarević, V. Mihailović, A. Mikić, S. Katić, D. Milić, Possibility of growing red clover (*Trifolium pratense* L.) on acid soil. Proceedings of the 2nd COST 852 Workshop Sward Dynamics, N-flows and Forage Utilisation in Legume-Based Systems, Grado, Italy, 10-12 November 2005, pp. 181–184.
- [10] A. Škorić, G. Filipovski, M. Ćirić, Klasifikacija zemljišta Jugoslavije, Akademija nauka i umjetnosti Bosne i Hercegovine, Sarajevo, 1985.
- [11] US EPA 3051A: Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils, 2007.
- [12] US EPA 6010C: Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry, 2007.
- [13] Pravilnik o dozvoljenim količinama opasnih i štetnih materija u zemljištu i vodi za navodnjavanje i metodama njihovog ispitivanja, Službeni glasnik RS, br. 23/1994.
- [14] Pravilnik o kvalitetu hrane za životinje, Službeni glasnik RS, br. 4/2010.
- [15] A. Bytyqi, E. Sherifi, Cadmium and lead accumulation in Alfalfa (*Medicago sativa* L.) and their influence on the number of stomata, Mater. Technol. **44** (2010) 277–282.
- [16] D.C. Adriano, Trace elements in terrestrial environments, Springer-Verlag, New York, 2001.
- [17] Y. Cui, Q. Wang, P. Christie, Effect of elemental sulphur on uptake of cadmium, zinc and sulphur by oilseed rape growing in soil contaminated with zinc and cadmium, Commun. Soil Sci. Plant Anal. **35** (2004) 2905–2916.
- [18] A. Grifferty, S. Barrington, Zinc uptake by young wheat plants under two transpiration rates, J. Environ. Qual. **29** (2000) 443–446.
- [19] Z.G. Shen, X.D. Li, C.C. Wang, H.M. Chen, H. Chua, Lead phytoextraction from contaminated soil with high-biomass plant species, J. Environ. Qual. **31** (2002) 1893–1900.
- [20] S. Dudka, M. Piotrowska, H. Terelak, Transfer of cadmium, lead, and zinc from industrially contaminated soil to crop plants: a field study, Environ. Pollut. **94** (1996) 181–188.
- [21] R. Kastori, N. Petrović, I. Arsenijević-Maksimović, Teški metali i biljke, u: R. Kastori (red.), Teški metali u životnoj sredini, Naučni Institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, 1997, str. 195–247.
- [22] D. Bogdanović, Izvori zagađenja zemljišta niklom, Letopis naučnih radova (2007) 21–28.
- [23] M. Vapa, Lj. Vapa, Teški metali i životinjski svet, u: R. Kastori (red.), Teški metali u životnoj sredini, Naučni Institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, 1997, str. 259–298.
- [24] G. Echevarria, S.T. Massoura, T. Sterckeman, T. Becquer, C. Schwartz, J.L. Morel, Assessment and control of the bioavailability of nickel in soils, Environ. Toxicol. Chem. **25** (2006) 643–651.
- [25] M. Barbafieri, The importance of nickel phytoavailable chemical species characterization in soil for phytoremediation applicability, Int. J. Phytorem. **2** (2000) 105–115.
- [26] F. Gambus, The influence of soil reaction on nickel and zinc uptake by clover, Zesz. Probl. Postepow Nauk Roln. **413** (1994) 109–114.
- [27] D.J. Chhotu, M.H. Fulekar, Phytotoxicity and remediation of heavy metals by alfalfa (*Medicago sativa*) in soil-vermicompost media, Adv. Nat. Appl. Sci. **2** (2008) 141–151.
- [28] M.F. Abdel Sabour, Nickel accumulation parameters, coefficients of transfer, tolerance index, and nutrient uptake by red clover grown on nickel polluted soils, Int. J. Environ. Stud. **37** (1991) 25–34.
- [29] N. Willey, Phytoremediation: methods and review, N. Willey @ Humanna Pres Inc., Totowa, NJ, 2007.
- [30] R. Mascher, B. Lippmann, S. Holzinger, H. Bergmann, Arsenate toxicity: effects on oxidative stress response molecules and enzymes in red clover plants, Plant Sci. **163** (2002) 961–969.
- [31] S. Zandsalimi, N. Karimi, A. Kohandel, Arsenic in soil, vegetation and water of a contaminated region, Int. J. Environ. Sci. Tech. **8** (2011) 331–338.
- [32] M. Gallo, J. Gallo, A. Sommer, P. Flak, J. Farm. Anim. Sci. **28** (1995) 23–27.
- [33] J.L. Gardea-Torresday, K.J. Tiemann, G. Gamez, K. Dokken, Effects of chemical competition for multi-metal binding by *Medicago sativa* (alfalfa), J. Hazard. Mater. **69** (1999) 41–51.
- [34] R.J. Bartlett, B.R. James, Behavior of chromium in soils, J. Env. Qual. **8** (1979) 31–35.
- [35] M.B. Rajković, Inorganic substances in drinking water and their influence on the human body, Hem. Ind. **57** (2003) 24–34.

SUMMARY**ACCUMULATION OF HEAVY METALS IN *Medicago sativa* L. AND *Trifolium pratense* L. AT THE CONTAMINATED FLUVISOL**

Snežana P. Jakšić¹, Savo M. Vučković², Sanja Vasiljević¹, Nada Grahovac¹, Vera Popović¹, Dragana B. Šunjka³, Gordana K. Dozet⁴

¹*Institute of Field and Vegetable Crops, Novi Sad, Serbia*

²*University of Belgrade, Faculty of Agriculture, Zemun, Serbia*

³*University of Novi Sad, Faculty of Agriculture, Novi Sad, Serbia*

⁴*Megatrend University, Faculty of Biofarming, Bačka Topola, Serbia*

(Scientific paper)

Recently, heavy metals concentrations increased in some agricultural areas due to the consequences of anthropogenic impacts. The aim of this study was to determine the level of heavy metals (As, Cr, Ni and Pb) in *Medicago sativa* L. and *Trifolium pratense* L. grown on fluvisol, in order to obtain information on safety of these nutrients. The total content of Pb, As, Cr and Ni in the samples of fluvisol was above the maximum allowable amount. The content of heavy metals in *Medicago sativa* L. and *Trifolium pratense* L. was below the critical and toxic concentrations in all samples originating from contaminated soil. It was concluded that the accumulation of heavy metals in plants did not depend only on the total content in soil, but also the affinity of the plant, and individual and interactive effects of various soil properties. No statistically significant differences in the accumulation of heavy metals between *Medicago sativa* L. and *Trifolium pratense* L. were observed. It is necessary to further control of heavy metals in the investigated area, in order to prevent their entry into the food chain and provide healthy food.

Keywords: Arsenic • Chromium • Nickel
• Lead • Feed