

Aleksandra D. Papludis, Slađana Č. Alagić*,
Snežana M. Milić
Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet Bor, Bor, Srbija

Pregledni rad
ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585
UDC:631.422.5.7:546.711
doi:10.5937/ZasMat1803385P



Zastita Materijala 59 (3)
385 - 393 (2018)

Mangan u sistemu zemljište-biljka: aspekti fitoremedijacije

IZVOD

Iako se mangan (Mn) ne smatra metalom koji zagađuje zemljište u nekom značajnijem stepenu, njegove koncentracije u pojedinim regionima sveta dostižu sve veće nivoe. Kao jedna od efikasnijih metoda za uklanjanje viškova Mn može se razmatrati i metoda fitoremedijacije koja koristi prirodne sposobnosti biljaka da stabilizuju metale u samom zemljištu, ili da ih iz njega ekstrahuju i dalje akumuliraju u svojim tkivima. Biljke koje imaju sposobnost hiperakumulacije metala su od posebnog značaja za fitoremedijaciju, tako da su u ovom radu izložene brojne specifičnosti vezane za ponašanje Mn u sistemu zemljište-biljka, sa posebnim osvrtom na pojavu hiperakumulacije.

Ključne reči: biljka; fitoremedijacija; hiperakumulacija; mangan; zagađenje; zemljište.

1. UVOD

Mangan (Mn) se ne javlja kao slobodan element u prirodi, ali je zato prisutan u jedinjenjima brojnih minerala tipa oksida, sulfida i u manjoj meri karbonata, silikata i fosfata. U prirodi, oksidaciono stanje Mn može da varira od +2 do +7, što zavisi od uticaja vladajućih geohemijskih, ili bioloških procesa. Najčešći je katjon Mn^{2+} koji relativno lako može da zamenjuje položaje drugih dvovalentnih katjona, kao na primer gvožđa (Fe) i magnezijuma (Mg). Mangan inače pripada istoj grupi elemenata kao i Fe i oba metala su usko povezana u geohemijskim procesima, tako da u kopnenim sredinama, ciklus kruženja Mn uvek prati ciklus kruženja Fe. I brojni minerali Mn su uglavnom povezani sa Fe [1, 2]. Oba metala su takođe od velikog značaja za sve žive organizme, uključujući i biljke i smatraju se esencijalnim tj. neophodnim elementima za normalan rast i razvoj. U biljkama, Mn je esencijalan za biosintezu hlorofila, aromatičnih amino kiselina poput tirozina i sekundarnih produkata, kao što su lignin i flavonoidi, ali i izoprenoidi [3]. Mn je pre svega uključen u proces proizvodnje kiseonika putem fotosinteze i takođe igra ključnu ulogu u transportu elektrona u ovom procesu [1,3, 4-8]. Poznato je i da ovaj metal predstavlja važnu komponentu više enzima, a da je njegova najvažnija funkcija - učesće u različitim oksido-redukcionim procesima i izgradnja otpornosti prema abiotičkim i biotičkim stresovima [3,4,7,8].

*Autor za korespondenciju: Slađana Č. Alagić

E-mail: salagic@tfbor.bg.ac.rs

Rad primljen: 25. 12. 2017.

Rad prihvaćen: 24. 04. 2018.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

Nažalost, iako esencijalan za životne procese, ovaj element se poslednjih decenija, u pojedinim regionima, pojavljuje kao jedan od opasnih toksikana, a posebno kao posledica nekontrolisanih antropogenih aktivnosti, te bi u tom smislu mogao da nanese značajnu štetu prisutoj vegetaciji (fitotoksičnost) i naročito jestivim biljkama. U tom smislu, kao maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) ovog metala u poljoprivrednom zemljištu definisane su količine u opsegu od 1500 do 3000 mg/kg (u zavisnosti od tipa zemljišta) [2].

Glavnim antropogenim izvorima Mn smatraju se: ispuštanje komunalnih otpadnih voda, otpadni muljevi, rudarstvo i prerada mineralnih sirovina (topljenje metalnih ruda), emisije tokom proizvodnje legura čelika i gvožđa, sagorevanje fosilnih goriva i u jednoj manjoj meri, emisije prilikom sagorevanja aditiva za gorivo. Naime, u izduvnim gasovima automobila, može se naći organsko jedinjenje Mn, metil-ciklopentadienil-mangan-trikarbonil (MMT) koje predstavlja jednu od glavnih alternativa olovnim aditivima u benzinu. Tako na primer, u pojedinim regionima delte reke Misisipi, tj. u njenim aluvijalnim sedimentima, može se naći i više od 1000 mg/kg Mn upravo poreklom od upotrebe MMT u gorivima [2].

U cilju uklanjanja viška Mn iz zagađenih zemljišta mogle bi se upotrebiti mnoge klasične procedure remedijacije. Međutim, u ovom radu izložene su mogućnosti koje se odnose na potencijale samih biljaka da tolerišu visoke koncentracije Mn u svojim tkivima i da kao takve mogu poslužiti za primenu u fitoremedijacionoj proceduri poznatoj kao fitoekstrakcija/fitoakumulacija.

Fitoremedijacija je relativno nova, "environmentally-friendly" tehnika, koja je bazirana na izraženoj sposobnosti biljaka da na različite načine postupaju sa zemljišnim metalima - od njihove stabilizacije u samom zemljištu (tzv. fitostabilizacija), do efikasne fitoekstrakcije/fitoakumulacije koja ih i bukvalno uklanja sa zagađenih terena. Biljke koje su se pokazale kao naročito uspješne u akumulaciji metala poznate su kao hiperakumulatori i one mogu da sadrže i do 100 puta veće koncentracije od normalno izmerenih u većini biljaka (i to bez razvika toksičnih simptoma) [9, 10]. Ove biljke smatraju se najpoželjnijim kandidatima za fitoremedijaciju [9-20], tako da će u ovom radu posebna pažnja biti posvećena upravo pojavi hiperakumulacije Mn i takođe će biti navedene najznačajnije biljne vrste koje su do sada bile prepoznate kao Mn-hiperakumulatori.

2. Mn U ZEMLJIŠTU

Mangan je jedan od najobilnijih mikroelemenata u litosferi. Njegovo uobičajeno prisustvo u stenama je u opsegu od 350-2000 mg/kg dok su veće koncentracije zabeležene u bazičnim silikatnim stenama sa visokim sadržajem oksida Fe i Mn (pre svega, bazaltne stene) (Tabela 1.) [2].

Tabela 1. Sadržaj Mn (mg/kg) u stenama i zemljištu [2]

Table 1. The content of Mn (mg/kg) in rocks and soils [2]

Stene/Zemljište	Mn
Zemljina kora	716-1400
Magmatske stene	/
Bazične silikatne stene sa visokim sadržajem Fe- i Mg-oksida	850-2000
Kisele stene	350-1200
Sedimentne stene	/
Sedimentne stene na bazi minerala gline	400-850
Peščari	100-500
Krečnjačke stene	200-1000
Zemljište	488 ^a
Arenosoli (peskovita zemljišta)	7-2000
Podzol ("srednje teške" ilovače šuma)	50-9200
Kambisoli ("teška" ilovača)	100-3900
Kalcisoli (kalcijum-karbonat)	50-7750
Histosoli (organsko)	10-2200

^a - Prosek za zemljište na svetskom nivou

Najčešći mineral Mn (koji sadži jedino Mn) je mineral piroluzit (β -MnO₂), dok su ostali minerali: manganit (γ -MnOOH), hausmanit (Mn₃O₄) i rodohrozit (MnCO₃) [2]. Tokom vremena, pod atmosferskim uticajima, Mn u jedinjenjima minerala podleže oksidaciji pri čemu nastaju različiti oksidi Mn. Ovi oksidi brzo reprecipituju, tj. ponovo se

talože i brzo koncentrišu u sekundarnim mineralima Mn, obično u vidu konkrecija i nodula. Oksidi Mn često formiraju koprecipitate sa oksidima Fe [21]. Ovi koprecipitati ispoljavaju amfoterno ponašanje, tj. reaguju kako sa katjonskim, tako i sa anjonskim vrstama iz zemljišnog rastvora [3, 22].

Kada se radi o zemljištu, može se reći da je Mn najviše prisutan u ilovači i krečnjacima (tabela 1.), gde postoji pre svega u formi oksida i hidroksida koji obavijaju zemljišne čestice poput nekih specifičnih presvlaka, ili pak u vidu nodula različitih prečnika. Reliktne nodule često pokazuju koncentričnu izgradnju svojih slojeva što ukazuje na sezonski rast, odnosno na smenjivanje perioda u kojima su se praktično smenjivali periodi procesa redukcije i periodi oksidacije (praktično, periodi poplava i periodi suša). Oksidi Mn su uglavnom amorfne strukture, mada su i oni sa kristalnom strukturom identifikovani u nekoliko vrsta zemljišta. Tako se na primer, litioforit, (Al, Li)MnO₂(OH)₂ obično formira u kiselim i neutralnim zemljištima, dok se birnezit, Na_xCa_yMn₇O₁₄(2.8H₂O) formira u alkalnom zemljištu [2].

Inače, adsorpcija Mn na česticama zemljišta se vrši preko površinskih funkcionalnih grupa uvezanih u strukturu čvrste faze tj. zemljišta, na način koji omogućuje kontakt sa tečnom fazom tj. sa zemljišnim rastvorom. Priroda površinskih funkcionalnih grupa kontroliše stehiometriju, tj. da li je vezivanje metala monodentatno, ili bidentatno i takođe utiče na električna svojstva dodirne površine; kapacitet adsorpcije je praktično funkcija gustine ovih grupa. Smatra se da se sorpcija Mn na česticama zemljišta može poboljšati na više načina: prvo, oksidacijom Mn do oksida sa višom valencom i precipitacijom nerastvornih jedinjenja izloženih naizmeničnom kvašenju i sušenju i drugo, adsorpcijom unutar kristala minerala gline. U krečnjačkim zemljištima, hemisorpcija na CaCO₃ i naknadna precipitacija MnCO₃, mogu igrati važnu ulogu. Uočeno je i da prisustvo helatizirajućih agenasa u zemljištima, ne omogućava formiranje stabilnih kompleksa Mn, jer sveprisutni Fe i kalcijum (Ca) mogu da supstituišu Mn. Generalno, može se reći da je ponašanje Mn u površinskim depozitima veoma kompleksno i da njime upravljaju različiti fizički i hemijski faktori iz okruženja, među kojima su najvažniji pH i redoks potencijal (Eh) zemljišta [22].

U zemljišnom rastvoru, Mn je relativno dobro mobilan jer može da formira jone kako proste, tako i složene strukture, a jonske forme koje se uobičajeno sreću u zemljišnom rastvoru su [2]:

- Katjoni: Mn²⁺, MnOH⁺, MnCl⁺, MnHCO₃⁺, Mn₂(OH)₂²⁺, Mn₂OH³⁺
- Anjoni: MnO₄⁻, HMnO₂⁻, Mn(OH)₃⁻, Mn(OH)₄²⁻

Negativna naelektrisanja u $Mn(OH)_4$ i MnO_2 odgovorna su za visok stepen udruživanja konkrecija Mn sa brojnim metalima u tragovima, a naročito sa kobaltom (Co), niklom (Ni), bakrom (Cu), cinkom (Zn), olovom (Pb) i molibdenom (Mo). Uopšte, hidroksi-oksidi Mn (i Fe) imaju veliki adsorpcioni afinitet prema teškim metalima koji se vezuju za njih u vidu mono- i bi-dentatno površinskih kompleksa (unutrašnjeg tipa). Tokom vremena, ove veze postaju jače, te se metali sve snažnije inkorporiraju u strukturu oksida, gde mogu da ostanu dugo zarobljeni. Dodatno, izgleda da oksidacija hroma (Cr), selena (Se), arsena (As) i žive (Hg) od strane oksida Mn kontroliše redoks ponašanje ovih elemenata u zemljištu. Osim što se može reći da deluju kao "sakupljači" (čistači) teških metala, oksidi Mn takođe imaju i katalitičku ulogu u stvaranju zemljišne organske materije (OM) [21].

Redoks ciklus Mn u zemljištu je odavno razjašnjen, pri čemu je uvek bila isticana njegova važna uloga kao sakupljača biodestruktivnih slobodnih radikala na aktivnim površinama, ali i kao sistema za vršenje različitih redoks transformacija. Prema Negra i sar. (2005) [21], odnos Mn^{4+}/Mn^{3+} u zemljištu kontroliše redoks stanje i pH vrednost, tako da je prisustvo Mn u zemljištu ključ kompletnog statusa zemljišnog redoks potencijala. Za redoks ciklus Mn predložene su sledeće moguće sekvence [2]:

- Redukcija: $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$, abiotička i biotička, pomoću Fe^{2+} , Cr^{3+} , sumpora, fenola i drugih organskih jedinjenja (huminske supstance), kao i redukujućih bakterija,
- Oksidacija: $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$, može se odvijati i u anaerobnim i aerobnim uslovima pod sredstvom bioloških agenasa, ili kao autokatalitička reakcija,
- Mn^{3+} je vrlo reaktivna redoks forma i brzo nestaje, bilo primanjem, bilo otpuštanjem jednog elektrona,
- Mn^{2+} se, ili adsorbuje od strane MnO_2 , ili oksiduje do Mn^{3+} , ili Mn^{4+} ,
- Organski i fosfatni ligandi su takođe uključeni u Mn-redoks ciklus.

Jasno je da su oksido-redukcijske reakcije Mn u zemljištu pod uticajem ne samo različitih fizičkih, hemijskih, već i mikrobioloških procesa [22]. Upravo treba naglasiti da su procesi formiranja oksida Mn koji su omogućeni biološkim agensima kao što su bakterije, gljivice, mikroalge, pa čak i spore bakterija jedni od najvažnijih. U ovim slučajevima, nastali Mn-oksid je nađen obično izvan ćelije mikroba, a ponekad i na ćeliji, ili u biofilmu koji okružuje ćeliju. Kao posledica ovakvog načina nastajanja, biogeni Mn-oksidi su uglavnom amorfne strukture [1]. U literaturi je dobro opisana redukcija Mn bakterijama koje se nalaze priljubljene uz površinu

Mn-oksidnih minerala, a eksperimentalno je bilo pokazano i da neke organske kiseline sekretovane mikroorganizmima mogu da izluče Mn iz sintetičkog MnO_2 . Takođe je bilo pokazano da oksidi Mn, nastali radom gljivice koja može da enzimskim putem oksidiše Mn, imaju veoma izražena adsorptivna svojstva prema Co, Ni, Zn i As (verovatno zbog velike aktivne površine nastalih amorfnih čestica). Inače, biogeni amorfni oksidi Mn pokazuju veću specifičnu površinu od tipičnih abiotičkih oksida Mn. Dodatno, istraživanja su potvrdila da je mikrobiološka aktivnost u zemljištu u blizini biljnog korena (zona rizosfere) u velikoj meri odgovorna za oksidaciju i redukciju Mn u različitim jedinjenjima, kao i za formiranje konkrecija. Mikrobnom rastvaranje jedinjenja Mn, a posebno enzimski redukcija oksidovanih formi Mn (+3 i +4), kao i proizvodnja CO_2 i organskih kiselina obično se dešavaju u kiselom opsegu pH i pri odgovarajućem Eh [2].

Ponašanje Mn u zemljištu je uvek bilo predmet mnogih istraživanja, a veliki deo njih se upravo odnosio na njegovu fitodostupnost, tj. dostupnost biljkama pošto se ona pokazala kao veliki problem kod pojedinih zemljišta, naročito onih namenjenih poljoprivrednoj proizvodnji. Uglavnom se smatra da bi povećanje mobilizacione stope Mn, putem zakišeljavanja zemljišta moglo biti efikasno kod gajenih biljaka. Primećeno je da je povećanje mobilnosti Mn na nižim vrednostima pH zemljišta (na primer u dobro aerisanim zemljištima sa $pH < 5.5$) dovelo do povećanja fitodostupnosti Mn, ali isto tako i do njegovog gubitka iz pojedinih kopnenih sistema. Takođe je bilo primećeno da je u zemljištima koja su trebala da budu zaalkalisana iz strukturalnih razloga, dostupnost Mn bila ograničena [2]. Obično, u takvim zemljištima, mikroorganizmi olakšavaju oksidaciju Mn^{2+} u Mn^{3+} ili Mn^{4+} tj. u nerastvorne forme koje kao takve nisu lako dostupne biljkama [3, 4]. Međutim, pokazalo se da, u zemljištima sa $pH > 6.0$, ukoliko su slabo aerisana, ponekad može biti prisutna i povećana mobilnost Mn, što je potvrdilo da su faktori koji utiču na mobilnost Mn brojni. Uočeno je i da su varijacije sadržaja Mn u površinskim zemljištima retko bile u vezi sa tipom zemljišta, ali da su bile u dobroj vezi sa sadržajem gline. Takođe je uočeno da iako je Mn naročito koncentrisan u slojevima zemljišta obogaćenim Fe-oksidima, ili -hidroksidima, on se u površinskom zemljištu može značajno akumulirati i kao rezultat vezivanja za OM. Kako OM nosi negativno naelektrisanje, to ona ima ogroman adsorpcioni kapacitet prema Mn, u smislu formiranja odgovarajućih kompleksa, što dalje može smanjiti količinu izmenjivog Mn [3]. Kabata Pendias (2011) [2] navodi da je Mn u površinskom zemljištu u velikoj meri povezan sa fulvo kiselinama (eng. fulvic acids, FA), ali i da je Mn^{2+} iz ovih jedinjenja jonizovan u veoma visokom stepenu, tako da se ova forma Mn ne

mora generalno smatrati nedostupnom. Alloway (2013) [1] dodatno potvrđuje da značajnu ulogu u ponašanju Mn igraju ne samo važni zemljišni parametri i interakcije sa oksidima Fe, već i pomenuto građenje kompleksa sa ekskudatima korena biljaka, poput različitih fenolnih jedinjenja, hidrohina, vanilinske i kofeinske kiseline i sl. Naime, pokazalo se da se u zemljištu koje neposredno okružuje koren, kao najvažniji faktori koji kontrolišu mobilnost Mn pojavljuju redukcija MnO_2 -forme i kompleksiranje sa ekskudatima korena, jer se ispostavilo da je jedna od rastvorljivih formi Mn u zemljišnom rastvoru upravo i ona koja je uključena u organske komplekse.

Jasno je da se Mn lako preuzima od strane biljaka kada je u zemljištu prisutan u mobilnoj formi i da je njegov ukupan sadržaj u biljkama obično u direktnoj vezi sa količinom rastvorljivog Mn. Takođe, u većini slučajeva, koncentracija Mn u biljkama je pokazala negativnu korelaciju sa povećanjem pH zemljišta [3, 4] i pozitivnu korelaciju sa zemljišnom OM, mada su bili primećeni i neki suprotni primeri [1].

3. Mn U BILJKAMA SA POSEBNIM OSVRTOM NA POJAVU HIPERAKUMULACIJE

3.1 Apsorpcija, transport i koncentrisanje Mn u biljkama

Adekvatni nivoi dostupnog Mn u zemljištu neophodni su za pravilnu ishranu biljaka [4] i one na tom poslu često sarađuju sa rizosfernim mikroorganizmima. Kao što je već istaknuto, u dobro aerisanim zemljištima, mikroorganizmi mogu da mobilišu Mn preko redukcije Mn-oksida ($MnOx$), što je obično favorizovano ekskrecijom jona H^+ od strane biljaka. Naime, kada je potrebno aktivirati mobilizaciju zemljišnog Mn, biljno korenje može da izlučuje H^+ , ili niskomolekularne organske kiseline, čime se ostvaruje zakišeljavanje rizosfere i oslobađa dostupna forma, tj. Mn^{2+} iz $MnOx$, koja dalje može biti ugrađena u helatne komplekse sa prisutnim organskim kiselinama. Takođe, protoni oslobođeni od strane biljnog korenja mogu biti razmenjeni sa Mn koji je adsorbovan na OM zemljišta, tako da se može zaključiti da je interakcija između korena biljke i mikroorganizama iz rizosfere krajnje kompleksan proces koji može uticati kako na smanjenje, tako i na povećanje dostupnosti Mn za usvajanje [3].

Sva istraživanja ukazuju da je usvajanje zemljišnog Mn od strane biljaka pre svega metabolički kontrolisano. Transport Mn iz zemljišta u koren odvija se najčešće putem usvajanja dostupne, redukovane forme, tj. Mn^{2+} , slično kao i kod divalentnog katjona kalcijuma, Ca^{2+} [3, 4, 5]. Ovo usvajanje metala obično ide preko proteina koji mogu da transportuju metale kroz ćelijsku membranu

korena, a oni pripadaju familijama proteina kao što su: ZIP (eng., Zinc-regulated transporter/Iron-regulated transporter Proteins, za transport divalentnih katjona, pre svega Zn i Fe), HMA (eng., Heavy Metal transporting ATPases, enzimi ATP-aze koji transportuju metale), YSL (eng., Yellow-Stripe 1-Like) itd. [18].

Kabata Pendias (2011) [2] navodi da pasivno usvajanje Mn takođe može postojati, a posebno u slučaju visokih i toksičnih opsega njegovih koncentracija u zemljišnom rastvoru. Ona dalje navodi da se Mn brzo preuzima i translocira od strane biljaka, zbog čega se i pretpostavlja da se Mn ne vezuje za nerastvorne organske ligande u tkivu korena, ili u matriksu ksilema, što potvrđuju i Millaleo i sar. (2010) [3] koji su pokazali da se Mn pre svega nagomilava i akumulira u nadzemnim delovima, a manje u korenu.

Millaleo i sar. (2010) [3] takođe navode da se usvajanje Mn korenom odvija kao dvofazni proces. Brza, inicijalna faza usvajanja je reverzibilna i nemetabolička. U ovoj fazi, Mn^{2+} je naverovatnije brzo adsorbovan negativno naelektrisanim delovima ćelijskog zida u apoplastičnom prostoru. Druga faza je spora, jer se Mn^{2+} sporije izmenjuje. Prenos Mn^{2+} u simplast zavisi od metabolizma biljke i još uvek nije dovoljno razjašnjen, mada postoje jake indicije da četiri vrste specifičnih transportnih proteina mogu biti uključene u proces usvajanja ovog esencijalnog elementa. Unutar ćelije, primećeno je da se za Mn može aktivirati sistem koji ga može ukloniti iz citoplazme i stornirati u vakuolama, kao specifičnim organelama za bezbedno odlaganje viškova metala. Dalja distribucija Mn iz ćelija korena pa naviše, kroz celu biljku, uključuje primarni transport u ksilem, zatim transfer iz ksilema u floem i retranslokaciju iz floema, što je slično kao i kod drugih metala [3]. Transport u ksilemu, od korena prema nadzemnim delovima, odvija se transpiracionim tokom, dok je transport u floemu mnogo selektivniji (u smeru od izvora do rezervoara). Često je opisivano da je Mn slabo mobilan u floemu i da njegova redistribucija može zavistiti od biljne vrste i od faze rasta [3, 4].

Kada je jednom usvojen, Mn se u fluidima i ekstraktima biljke nalazi kao slobodan katjon i najčešće se transportuje kao slobodan divalentni katjon, Mn^{2+} . Međutim, njegovi kompleksi sa organskim molekulima takođe su pronađeni u ekskudatima floema [4]. U lisnom tkivu, Mn se javlja kao smesa rastvornih soli $Mn(OH)_6^{2+}$ i organskih komponenti koje sadrže Mn-porfirin. Neka ispitivanja su pokazala znatno niže koncentracije Mn u ekskudatima floema u odnosu na lisno tkivo pa je bilo zaključeno da je slab transport Mn kroz floem odgovoran za niske koncentracije Mn u plodovima, semenu i korenu biljke, gde takođe može dospeti retranslokacijom iz floema. Mn se prvenstveno

transportuje u meristemska tkiva, te su njegove koncentracije primetne pre svega u mladim tkivima koja su tek u razvoju. Pojedina istraživanja su takođe pokazala da se prilikom visoke snabdevenosti Mn, veće koncentracije akumuliraju u starijem lišću, ali i da se samo male količine Mn translociraju iz starog lišća u mlado, u uslovima kada mlado lišće nije dovoljno snabdeveno Mn. Zbog toga se smatra da je Mn slabo mobilan u biljci kada je njeno snabdevanje ovim elementom ograničeno i da koncentracija Mn znatno varira u zavisnosti od delova biljke i vegetativnog perioda [2].

Koncentracije Mn u biljnom soku floema se kreću u rasponu od 2-910 $\mu\text{M/L}$, a potrebne koncentracije da bi se održao minimalni nivo Mn u zrnu (10-20 mg/kg), kreću se između 25 i 100 $\mu\text{M/L}$ [2]. Većina useva ne pati od deficita Mn pri koncentracijama koje se u tkivima (naročito u lisnom tkivu) kreću iznad opsega od 15-25 mg/kg. Pri tome, treba biti krajnje oprezan prilikom prihranjivanja biljaka jer visok nivo korišćenja Mn u neodgovarajućim oblicima i pri promenljivim uslovima zemljišta, lako može izazvati toksične efekte [3].

Inače, postoji velika razlika između biljnih vrsta u osetljivosti prema Mn. Na primer, najosetljivija ovsena trava (eng., oat grass) pokazuje značajno smanjenje biomase pri koncentraciji Mn od 5 mg/L, dok na močvarnu povijenu travu (eng., marsh bent grass) nije uticala ni koncentracija od čak 200 mg/L u rastvoru. U cilju sprečavanja ispoljavanja toksičnosti Mn, osim konvencionalnog dodavanja kreča, ili dreniranja zemljišta, u praksi je najznačajnije izabrati one vrste biljnih genotipova koji imaju veliku toleranciju (otpornost) na velike koncentracije zemljišnog Mn. Na primer, biljke koje prirodno rastu na kiselom zemljištu najčešće poseduju značajnu tolerantnost na njegove visoke koncentracije. Tolerancija na Mn povezana je sa nekoliko osobina i metaboličkih procesa, kao što su [2]:

- Oksidaciona moć korena biljke - oksidacija do MnO_2 , koji se skladišti kao inaktivna frakcija,
- Apsorpcija Mn i nivo translokacije,
- Kompleksacija Mn sa jedinjenjima male molekulske mase proizvedenih od strane korena biljke (ekskudati korena), ili mikroorganizama zemljišta,
- Zarobljavanje (zadržavanje) Mn u nemetaboličkim centrima i
- Interakcija sa drugim elementima, posebno sa Ca, Fe, aluminijumom (Al), silicijumom (Si), ali i amonijakom (NH_4).

Brojna ispitivanja potvrdila su značajnu ulogu odnosa između Mn i mikroba u zemljištu (naročito *Rhizobia* i *Mycorrhiza* sojevi) na otpornost biljaka prema toksičnosti Mn, a samim tim i na efekte remedijacije [1]. Toksičnosti Mn u biljkama je kompleksna, dovodi do pojave oksidativnog stresa i povezana je sa drugim elementima kao što su Ca,

magnezijum i fosfor, ali pre svega sa Fe (tabela 2.). Visoke koncentracije Mn štetno deluju na aktivnost pojedinih enzima i hormona (napr. auksina, gibberelina), kao i na proporcionalni odnos aminokiselina. Uočeno je da je odgovor biljaka na visoke koncentracije Mn, uslovljen pre svega razlikama među vrstama i genotipovima, kao i da je kontrola tolerancije na ovako visoke koncentracije takođe pre svega povezana sa metabolizmom Fe u biljkama [3].

Tabela 2. Efekti toksičnosti Mn i Fe na biljne kulture

Table 2. Toxic effects of Mn and Fe in plants

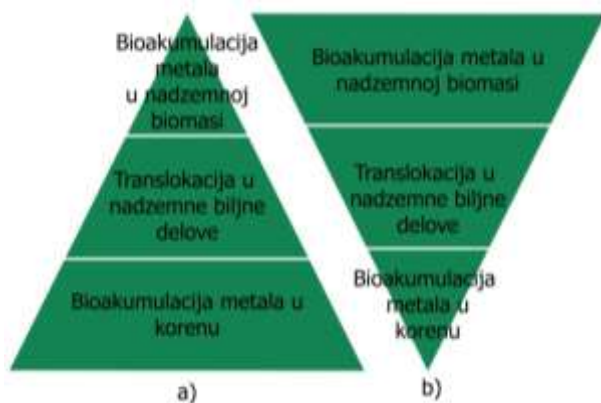
Element	Simptomi	Osetljivi usevi
Mn	Redukcija fotosinteze [6, 8]. Hloroza i nekrotične lezije na starim listovima, crno-braon ili crvene nekrotične tačke, akumulacija čestica MnO_2 u epidermalnim ćelijama, suvi krajevi listova i usporen rast korena i biljke [2].	Žitarice, mahunarke, krompir i kupus [2].
Fe	Produkcija slobodnih radikala koja ireverzibilno oštećuje celularne strukture i membranu; redukcija fotosinteze i prinosa [6, 8]. Tamnozeleno lišće, usporen rast izdanka i korena; tamnobraon do ljubičasto lišće (poznato kao "bronzana" bolest pirinča) [2].	Pirinča i duvan [2].

Poznato je da ljubičasti listovi kod tzv. "bronzane" bolesti biljaka ukazuju na prisustvo velikih koncentracija Mn; tako na primer, u ovako oštećenim listovima pasulja, nivo Mn je bio iznad 760 mg/kg. Najčešći simptomi uzrokovani toksičnošću Mn su hloroza poreklom od nedostatka Fe i nekrotične smeđe tačke na listovima. Kod starijih listova, smeđe mrlje i nejednaka distribucija hlorofila uz skupljanje listova, takođe su simptomi izazvani toksičnošću Mn. Kod jače oštećenih biljaka javlja se i propadanje korena. Takođe je kod ovih biljaka primećena povećana apsorpcija Fe. Interesantno je da su simptomi toksičnosti Mn izraženiji po toplom vremenu. Generalno, većina biljaka koje doživljavaju oštećenja, obično sadrže koncentracije Mn od oko 500 mg/kg. Akumulacija iznad 1000 mg/kg zabeležena je u pojedinim otpornim biljnim vrstama, ili genotipovima, a do 10000 mg/kg u biljkama koje se smatraju hiperakumulatorima Mn [2].

Po Kabata Pendias (2011) [2], toksične koncentracije Mn u biljkama su veoma promenljive, što očigledno zavisi i od vrste biljke i faktora zemljišta, ali ona smatra da koncentracija iznad 400 mg/kg

može negativno da utiče na većinu biljaka. Dučić i Polle (2005) [4] navode da se granice normalnih koncentracija Mn u lišću biljaka kreću u okviru od 30-500 mg/kg. Po Vamerali i sar. (2010) [7], gornja kritična granica (fitotoksičnost) za većinu biljnih tkiva se može kretati u granicama od 170-2000 mg/kg. Akumulacija iznad 1000 mg/kg je često prisutna u nekoliko otpornih vrsta, ili genotipova, dok biljke hiperakumulatori Mn, kao što je *Phytolacca Americana* L. mogu da usvajaju velike količine Mn iz kontaminiranog zemljišta, bez ispoljavanja simptoma toksičnosti, pa se u njihovim listovima mogu naći koncentracije i do 13400 mg/kg [2].

Nažalost, broj biljaka sa ovako izrazitim sposobnostima za usvajanje, translokaciju i akumulaciju metala u zelenoj biomasi je veoma mali, dok ogromna većina biljaka nastoji da usvojene količine metala zadrži pre svega u svom korenju i da na taj način zaštiti osetljiva tkiva nadzemnih organa od negativnih efekata prouzrokovanih toksičnim koncentracijama [23-25]. Tako na primer, za neke biljke za koje se smatra da su otporne na visoke koncentracije Mn u zemljištu, utvrđeno je da u stvari imaju izraženu sposobnost da akumuliraju Mn u korenu i/ili da talože MnO_2 unutar epidermisa [2]. S obzirom da akumulacija metala u korenu može dostići značajne nivoe (slika 1a.), treba pomenuti da ovakve biljne vrste mogu naći određenu primenu u fitostabilizaciji, tj. u prevenciji širenja zagađenja u zemljištu [25, 26]. Takve vrste međutim, nisu podesne za tipično dizajnirane fitoremedijacione postupke, bazirane na upotrebi biljaka hiperakumulatora koje su razvile efikasnu fitoekstrakciju/fitoakumulaciju u nadzemnim organima (slika 1b.), a koji se kasnije, prilikom žetve, mogu relativno brzo i bezbedno ukloniti sa problematičnih terena [9, 26, 27].



Slika 1. Shema glavnih mesta bioakumulacije metala u tkivima otpornih vrsta biljaka koje se mogu primeniti u fitostabilizaciji, a) i klasičnoj fitoekstrakciji, b)

Figure 1. Scheme of the main sites of bioaccumulation of metals in tissues of resistant plant species that can be applied in phytostabilization, a) and classical phytoextraction, b)

3.2 Hiperakumulacija Mn u biljkama

Radovi brojnih autora pokazali su da kod biljaka hiperakumulatora postoje poboljšani mehanizmi za usvajanje, ali i translokaciju metala u nadzemne organe, što ih i čini najboljim kandidatima za fitoremedijaciju [11, 14-17, 28]. Preciznije rečeno, odlučujuća uloga u regulisanju usvajanja velike količine teških metala, translokaciji u nadzemne delove i sekvestraciji u vakuole, ili ćelijske zidove kod ove vrste biljaka, pripisuje se obilnoj pojavi gena koji kodiraju transmembranske transportere koji pak omogućavaju transport metala (uglavnom kao divalentnih jona) kroz membranu ćelije [18], ali i u povećanoj produkciji enzima koji učestvuju u metaboličnu sumpora i produkciji helatora metala, kao što su metalotioneini (MTs) i fitohelatini (PCs), poznati kao "detoksifikatori" metala [19]. Naime, primećeno je da biljke poseduju čitav niz mehanizama na celularnom nivou koji potencijalno mogu biti uključeni u proces detoksifikacije teških metala (uključujući i Mn), odnosno u proces tolerancije prema metalnom stresu kada su ovi opasni toksikanti već usvojeni. Međutim, treba naglasiti da biljke mogu razviti i mehanizme kojima pokušavaju da izbegnu usvajanje metala i na taj način spreče njihov ulazak u osetljivu ćelijsku citoplazmu [3, 4]. Čitav niz mogućnosti koji postoji kod rezistentnih biljaka koje opstaju na teško zagađenim terenima može se prikazati na sledeći način [6, 16, 29, 30]:

- korišćenje mikoriza u ograničavanju kretanja metala prema korenu,
- vezivanje metala na ćelijski zid i izlučivanje korenskih ekskudata,
- smanjeno usvajanje, ili ispumpanje usvojenih količina metala iz korena,
- helatizacija metala u citoplazmi peptidnim ligandima kao što su PCs i MTs, kao i neke amino- i organske kiseline u cilju:
 - popravke membranskih proteina koji mogu biti oštećeni stresom i
 - skladištenje (kompartimentacija) metala u vakuolama pomoću PCs i to transporterima smeštenim u tonoplastu (napr: razmenjivač protona i jona metala, koji omogućuje razmenu dva jona u suprotnim pravcima).

Kao što je pomenuto, vakuole su ćelijske organele koje se smatraju bezbednim rezervoarima za čuvanje metala i to pre svega u ćelijama semena, gde su zalihe metala potrebne u onim inicijalnim fazama razvoja kada usvajanje iz okolne sredine još uvek nije moguće [31]. Međutim, kod biljaka hiperakumulatora, ove ćelijske organele su dobro zastupljene i razvijene i u drugim nadzemnim biljnim delovima, kao što su listovi, tako da se u njima bezbedno odlažu sve nepotrebne količine metala [11, 14]. Kod hiperakumulatora je takođe mnogo intenzivnija sinteza proteina koji mogu da

transportuju metale kroz ćelijsku membranu (familije: ZIP, HMA, YSL i MATE, eng., Multidrug and Toxin Efflux) nego kod biljaka ne-akumulatora [18].

Kod biljaka hiperakumulatora Mn, izražena je ekspresija gena koji kodiraju transmembranske proteine za Mn kao što su: ZIP, IRT1 (Iron-

regulated transporter), NRAMP (Natural Resistance Associated Macrophage Protein) itd. [5]. U Tabeli 3., prikazani su svi transportni proteini koji mogu da vrše transfer Mn^{2+} u biljnim ćelijama, kao i familije kojima ti proteini pripadaju i takođe je prikazano mesto lokalizacije u ćeliji.

Tabela 3. Transportni proteini Mn^{2+} i njihova lokalizacija u ćelijama (biljaka, bakterija i kvasaca) [3]

Table 3. Transporter proteins for Mn^{2+} and their localization in cells (plants, bacteria and yeast) [3]

Transportni protein	Familija proteina transportera i mesto lokalizacije u ćeliji
AtIRT1	Proteini plazma-membrane; ZIP (ZRT/IRT1)
AtECA1	Endoplazmatični retikulum (ER); transporteri Mn, ali i Ca - ATPaze P-tipa
AtCAX2	Vakuola; katjon/ H^+ antiporter CAX, razmenjivač katjona
AtNramp3	Vakuola; NRAMP transporter (moguća lokalizacija i u plazma membrani)
ShMTP1	Vakuola; CDF (poboljšivač difuzije katjona, eng., cation diffusion facilitator)
ABC	Vakuola; kasetni transporter za vezivanje ATP (detektovan kod bakterija)
AtOP3	Najverovatnije lokalizovan u plazma membrani; oligopeptidni transporter (OPT)
AtYSL	Najverovatnije lokalizovan u plazma membrani; sličan transporteru OsYSL2 iz pirinča koji transportuje Mn^{2+} -NA i Fe^{2+} -NA
AtECA3	Transporter Ca^{2+} i Mn^{2+} u Goldžijev aparat
PHO84	Najverovatnije lokalizovan u plazma membrani; transportuje Mn vezan na fosfate, kao $MnHPO_4$

At - Arabidopsis thaliana; Sh - Stylosanthes hamata

Na kraju, treba naglasiti da se na početku, termin "hiperakumulator" odnosio samo na biljke sposobne da akumuliraju više od 1 mg/g Ni (suve mase) u nadzemnim delovima [6]. Međutim, danas se hiperakumulatori definišu kao one vrste koje mogu koncentrovati metale i do 0.1% (suve mase lišća) za Ni, Co, Cr, Cu, Al i Pb; 1% za Zn i Mn; i 0.01% za Cd i Se [6, 20]. Po Boyd-u (2007) [32],

biljke koje sadrže Mn u količinama od oko 2000 mg/kg smatraju se samo dobrim akumulatorima ovog metala, dok se hiperakumulatorima smatraju jedino one vrste koje sadrže bar 10000 mg/kg. Do sada je prepoznato svega 9 biljaka hiperakumulatora Mn, a nekoliko najznačajnijih primera prikazano je u Tabeli 4.

Tabela 4. Neki važni hiperakumulatori Mn [20]

Table 4. Some important Mn-hyperaccumulators [20]

Broj prijavljenih hiperakumulatora Mn	Najpoznatiji hiperakumulatori	Biljna familija
9	<i>Austromyrtus bidwillii</i>	<i>Myrtaceae</i>
	<i>Phytolacca Americana</i>	<i>Phytolaccaceae</i>
	<i>Viotia neurophylla</i>	<i>Proteaceae</i>
	<i>Gossia bidwillii</i>	<i>Myrtaceae</i>
	<i>Maytenus founieri</i>	<i>Celastraceae</i>

4. ZAKLJUČAK

Mangan je esencijalni nutrijent koji je neophodan za normalan rast i razvoj biljaka, čija je najvažnija uloga vezana za brojne biološke oksidoredukcione procese, a pre svega za izgradnju otpornosti prema različitim abiotičkim i biotičkim stresovima. Međutim, njegove povišene koncentracije mogu predstavljati opasnost ne samo po zdravlje biljaka, već i ljudi i životinja, kao i životnu sredinu u celini.

Od suštinskog značaja za ishranu biljaka je ponašanje zemljišnog Mn, a pre svega Mn-oksida,

koji su u tesnoj vezi sa oksidima Fe. Osim toga, Mn može da kontroliše i ponašanje više drugih mikroelemenata koji su takođe važni nutrijenti. Zbog mogućnosti lake i brze promene valence, Mn ima značajan uticaj na ravnoteže u sistemima Eh i pH zemljišta. Kako se ovi procesi odvijaju pod uticajem promenljivih uslova zemljišta, ali i zemljišnih mikroba, to uslovi koji doprinose lakoj oksidaciji Mn mogu znatno smanjiti njegovu biodostupnost, ali i dostupnost povezanih mikroelemenata, dok uslovi redukcije obično dovode do njihove olakšane dostupnosti, što dalje može dovesti do olakšanog usvajanja, čak do fitotoksičnih nivoa. Zato, iako se

Mn ne smatra elementom koji zagađuje zemljište u nekom značajnijem obimu, ipak su količine opsega 1500-3000 mg/kg definisane kao maksimalno dozvoljene u poljoprivrednom zemljištu.

Kada su u pitanju toksične koncentracije u samim biljnim tkivima, uobičajeno se smatra da bi koncentracije od 500 mg/kg mogle da izazovu ozbiljna oštećenja kod većine biljaka, iako su u pojedinim biljnim vrstama bile zabeležene i koncentracije iznad 1000 mg/kg, a bez ispoljenih toksičnih simptoma. Takođe su uočene i biljne vrste koje mogu da tolerišu i bezbedno akumuliraju čak preko 10000 mg/kg u svojim nadzemnim organima, kao što su: *Phytolacca Americana*, *Austromyrtus bidwillii*, *Viotia neurophylla*, *Gossia bidwillii*, ili *Maytenus founieri* i ove biljke smatraju se hiperakumulatorima Mn.

Mn-hiperakumulatori su razvili posebno efikasne mehanizme kojim usvajaju Mn iz zemljišta putem korena, a zatim ga uspešno translociraju dalje, u nadzemne delove, gde ga skladište pre svega u ćelijskim organelama za bezbedno odlaganje viškova metala, tj. u vakuolama, tako da se one mogu preporučiti kao najpodesnije za primenu u klasičnim procedurama fitoremedijacije koje podrazumevaju odličnu fitoekstrakciju, a zatim i jednu efikasnu translokaciju/fitoakumulaciju u nadzemnoj biomasi. Nasuprot tome, pretpostavlja se da biljke koje nemaju načina da razviju slične mehanizme, tj. one koje su osetljive na uvećane koncentracije Mn, obično preduzimaju taktiku izbegavanja njegovog usvajanja, što se najčešće svodi na sposobnost izlučivanja ekskudata koji stabilizuju ovaj metal u zemljištu (verovatno u saradnji sa zemljišnim mikrobima), te se one mogu primeniti jedino u svrhe fitostabilizacije terena. Konačno, u fitostabilizaciji se svakako mogu iskoristiti i one biljne vrste koje poseduju dobru sposobnost usvajanja i akumuliranja Mn u korenu, a bez razvijenih mehanizama za efikasnu translokaciju i bezbednu akumulaciju u nadzemnim delovima.

Zahvalnica

Autori se zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Srbije za finansijsku podršku (Projekat br. 46010 i br. 172031).

LITERATURA

- [1] B.J. Alloway (2013) Heavy Metals in Soils. Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. Environmental Pollution (22), third edition. Springer New York. doi: 10.1007/978-94-007-4470-7.
- [2] A. Kabata-Pendias (2011) Trace elements in soils and plants, Fourth edition, CRC Press, Taylor and Francis Group, LLC, Boca Raton, London, New York.
- [3] R. Millaleo, M. Reyes-Díaz, A.G. Ivanov, M.L. Mora, M. Alberdi (2010) Manganese as essential and toxic element for plants: Transport, accumulation and resistance mechanisms, Journal of Soil Science and Plant Nutrition, 10(4), 476–494.
- [4] T. Dučić, A. Polle (2005) Transport and detoxification of manganese and copper in plants, Brazilian Journal of Plant Physiology, 17(1), 103–112.
- [5] J.K. Pittman (2005) Managing the manganese: molecular mechanisms of manganese transport and homeostasis, New Phytologist, 167, 733–742.
- [6] S.Č. Alagić (2014) Strategije biljaka u borbi protiv fitotoksičnih koncentracija metala kao ključni preduslov uspešne fitoremedijacije: Ćelijski mehanizmi, deo I / Plants strategies against metal phytotoxicity as a key prerequisite for an effective phytoremediation: Cellular mechanisms, part I, Zaštita materijala, 55(3), 313–322.
- [7] T. Vamerli, M. Bandiera, G. Mosca (2010) Field crops for phytoremediation of metal-contaminated land. A review, Environmental Chemistry Letters, 8, 1–17.
- [8] P.C. Nagajyoti, K.D. Lee, T.V.M. Srekanth (2010) Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review, Environmental Chemistry Letters, 8, 199–216.
- [9] S.Č. Alagić, S.S. Šerbula, S.B. Tošić, A.N. Pavlović, J.V. Petrović (2013) Bioaccumulation of Arsenic and Cadmium in Birch and Lime from the Bor Region, Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 65(4), 671–682.
- [10] M. Maric, M. Antonijević, S. Alagic (2013) The investigation of the possibility for using some wild and cultivated plants as hyperaccumulators of heavy metals from contaminated soil, Environmental Science and Pollution Research, 20(2), 1181–1188.
- [11] S.Č. Alagić, M.M. Nujkić, M.D. Dimitrijević (2014) Strategije biljaka u borbi protiv fitotoksičnih koncentracija metala kao ključni preduslov uspešne fitoremedijacije: Ekskluderi i hiperakumulatori, deo II / Plants strategies against metal phytotoxicity as a key prerequisite for an effective phytoremediation: Excluders and hyperaccumulators, part II, Zaštita materijala, 55(4), 435–440.
- [12] S.Č. Alagić, S.B. Tošić, M.D. Dimitrijević, M.M. Antonijević, M.M. Nujkić (2015) Assessment of the quality of polluted areas based on the content of heavy metals in different organs of the grapevine (*Vitis vinifera*) cv Tamjanika, Environmental Science and Pollution Research, 22(9), 7155–7175.
- [13] S.Č. Alagić, S.B. Tošić, M.D. Dimitrijević, J.V. Petrović, D.V. Medić (2017) Chemometric evaluation of trace metals in *Prunus persica* L. Batech and *Malus domestica* from Minićevo (Serbia), Food Chemistry, 217, 568–575.
- [14] S. Clemens, M.G. Palmgren, U. Krämer (2002) A long way ahead: understanding and engineering plant metal accumulation, TRENDS in Plant Science, 7(7), 309–315.
- [15] M.N.V. Prasad, (2003) Freitas Metal hyperaccumulation in plants - Biodiversity prospecting for phytoremediation technology, Electronic Journal of Biotechnology 6(3), 285–321.

- [16] Yang Z i Chu C (2011) Towards Understanding Plant Response to Heavy Metal Stress, in *Abiotic Stress in Plants - Mechanisms and Adaptations*, Shanker A and Venkateswarlu B (Eds.), InTech, pp. 59-78; DOI: 10.5772/24204. <https://www.intechopen.com/books/abiotic-stress-in-plants-mechanisms-and-adaptations/towards-understanding-plant-response-to-heavy-metal-stress>
- [17] A.P.G.C. Marques, A.O.S.S. Rangel, P.M.L. Castro (2009) Remediation of Heavy Metal Contaminated Soils: Phytoremediation as a Potentially Promising Clean-Up Technology, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39, 622–654.
- [18] N. Rascio, F. Navari-Izzo (2011) Heavy metal hyperaccumulating plants: How and why do they do it? And what makes them so interesting? *Plant Science*, 180, 169-181.
- [19] H. Sarma (2011) Metal Hyperaccumulation in Plants: A Review Focusing on Phytoremediation Technology, *Journal of Environmental Science and Technology*, 4(2), 118-138.
- [20] A. Bhargava, F.F. Carmona, M. Bhargava, S. Srivastava (2012) Approaches for enhanced phytoextraction of heavy metals, Review, *Journal of Environmental Management*, 105, 103-120.
- [21] C. Negra, D.S. Ross, A. Lanzirrotti (2005) Oxidizing Behavior of Soil Manganese: Interactions among Abundance, Oxidation State, and pH, *Soil Science Society of America Journal*, 69, 87–95.
- [22] H.B. Bradl (2004) Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents, *Journal of Colloid and Interface Science*, 277, 1–18.
- [23] J.R. Peralta-Videa, M.L. Lopez, M. Narayan, G. Saupe, J. Gardea-Torresdey (2009) The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: Implications for the food chain, *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology*, 41, 1665–1677.
- [24] Y.-F. Lin, M.G.M. Aarts (2012) The molecular mechanism of zinc and cadmium stress response in plants, *Cellular and Molecular Life Sciences*, 69, 3187–3206.
- [25] S.Č. Alagić (2017) Various roles of plants in heavy metal phytoremediation from polluted soils, XII International Symposium "Recycling technologies and sustainable development". Hotel Jezero, Bor Lake, Serbia, 13–15. September 2017, *Proceedings*, p. 33-40.
- [26] S. Tošić, S. Alagić, M. Dimitrijević, A. Pavlović, M. Nujkić (2016) Plant parts of the apple tree (*Malus spp.*) as possible indicators of heavy metal pollution, *AMBIO: a journal of the human environment*, 45(4):501-512.
- [27] V. Ličina, M. Fotirić Akšić, Z. Tomić, I. Trajković, S. Antić Mladenović, M. Marjanović, J. Rinklebe (2017) Bioassessment of heavy metals in the surface soil layer of an opencast mine aimed for its rehabilitation. *Journal of Environmental Management*, 186, 240-252.
- [28] N. Verbruggen, C. Hermans, H. Schat (2009) Molecular mechanisms of metal hyperaccumulation in plants, *New Phytologist*, 181, 759–776.
- [29] J.L. Hall (2002) Cellular mechanisms for heavy metal detoxification and tolerance, *Journal of Experimental Botany*, 53(366), 1-11.
- [30] A.M. Bhaduri, M.H. Fulekar (2012) Antioxidant enzyme responses of plants to heavy metal stress, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 11, 55–69.
- [31] C.M. Palmer, M.L. Guerinot (2009) Facing the challenges of Cu, Fe and Zn homeostasis in plants. *Nature Chemical Biology*, 5, 333-340.
- [32] R.S. Boyd (2007) The defense hypothesis of elemental hyperaccumulation: status, challenges and new directions, *Plant and Soil* 293, 153-176.

ABSTRACT

MANGANESE IN THE SYSTEM SOIL-PLANT: PHYTOREMEDIATION ASPECTS

Although manganese (Mn) is not recognized as a metal that contaminate soil in some significant extent, its concentrations have reached very high levels in some regions of the World. As one of effective methods for Mn removal, the method of phytoremediation can be considered. This method uses natural plant capabilities for metal stabilization in the soil, or for metal extraction and further accumulation in the tissues. Plants that have hyperaccumulation capabilities are of special interest for phytoremediation, so that, in this paper, numerous specifics related to Mn behavior in the system soil-plant are represented, with special accent in regard to hyperaccumulation.

Keywords: plant; phytoremediation; hyperaccumulation; manganese; pollution; soil.

Review paper

Paper received: 25. 12. 2017.

Paper accepted: 24. 04. 2018.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/journal