

Mirko Grubišić^{1*}, Mirjana Stojanović¹, Marija Mihajlović¹,
Jelena Milojković¹, Časlav Lačnjevac², Marija Kojić¹, Ljiljana
Bošković-Rakočević³

¹Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina,
ITNMS, Beograd, Srbija, ²Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni
fakultet, Beograd, Srbija, ³Univerzitet u Kragujevcu, Agronomski
fakultet u Čačku, Srbija

Naučni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:631.427.2.461

doi: 10.5937/ZasMat1704487G



Zastita Materijala 58 (4)
487 - 497 (2017)

Efikasnost zeolita i apatita na mobilnost teških metala u zemljištima praćena preko test kulture *Sinapis Alba*

IZVOD

Zaštita i unapređenje životne sredine, posebno očuvanje i zaštita zemljišta, postao je danas jedan od najznačajnijih problema savremenog sveta. Istraživanja u ovom radu imaju za cilj ispitivanje efikasnosti dva tipa mineralnih sirovina, zeolita i apatita na imobilizaciju teških metala i sprečavanja njihovog uključivanja u lanac ishrane. Ispitivani su Pb, Cd, Zn i radionuklid (U), u dozama 10 mg kg⁻¹ Cd, 500 mg kg⁻¹ Pb, 300 mg kg⁻¹ Zn i 300 mg kg⁻¹ U na zemljištima različitih fizičko-hemijskih karakteristika (peskoviti černoziem i pseudoglej). Efikasnost mineralnih sirovina kroz procese adsorpcije/precipitacije polutanata u zemljištima ispitivana je preko vegetacionih oglada sa test kulturom-biljke slačice, *Sinapis Alba*, preko sadržaja Pb, Cd, Zn i U u korenu i nadzemnoj masi. Rezultati ukazuju da su i zeolit i apatit, domaćeg porekla, u dozi 20 g kg⁻¹ zemljišta, doprineli imobilizaciji ispitivanih polutanata, da njihova efikasnost zavisi od fizičko hemijskih osobina polutanta i kiselosti zemljišta, tako da njihovo korišćenje opravdava primenu u tehnologijama remedijacije kontaminiranih zemljišta a u funkciji održivosti poljoprivredne proizvodnje i proizvodnji zdravstveno bezbedne hrane.

Ključne reči: apatit, zeolit, teški metali Pb, Cd, Zn, U, zemljište, slačica, imobilizacija.

1. UVOD

Kompeticija zagađenja životne sredine i proizvodnja zdravstveno bezbedne hrane predstavlja najveći tehnološki izazov na globalnom nivou. U tom lancu zemljište igra značajnu kariku a njegova degradacija predstavlja danas veliki problem mnogih zemalja. Koncepti HACCP (Hazard Analysis and Critical Control Point) i GAP (GlobalGap), standardi dobre poljoprivredne prakse, postavljaju sve strožije uslove i pravila za proizvodnju zdravstveno bezbedne hrane, tako se predviđa da Srbija posle 2020 godine neće moći da izvozi nijedan poljoprivredni proizvod bez uverenja o kvalitetu zemljišta kao "kritičnog mesta" u primarnoj poljoprivrednoj proizvodnji. Jedan od indikatora kvaliteta zemljišta za ocenu rizika od degradacije je i stepen ugroženosti od hemijskih zagađenja [1].

Kontaminacija životne sredine teškim metalima i radionuklidima dovodi do narušavanja prirodnih geohemijskih ciklusa i ravnoteže ekosistema [2].

*Autor za korespondenciju: Mirko Grubišić

Email: m.grubisic@itnms.ac.rs

Rad primljen: 17. 07. 2017.

Rad korigovan: 23. 08. 2017.

Rad prihvaćen: 12. 09. 2017.

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

U antropogene izvore teških metala spadaju eksploatacija ruda i njihova prerada, različiti industrijski procesi, termoelektrane. Velika emisija zagađivača kao što su Pb, Cd, Zn, Cu i dr. dolazi iz proizvodnih procesa pirometalurgije [3].

Široka upotreba nuklearne energije, primena oružja sa osiromašenim uranijumom, nuklearna testiranja, sagorevanje uglja, proizvodnja nafte i gasa, prerada fosfatnih ruda, proizvodnja i primena fosfornih đubriva lošeg kvaliteta, nebezbedna jalo-višta prerade uranijumskih ruda su glavni antropogeni izvori uranijuma u životnoj sredini [4-6]. Sve navedene ljudske aktivnosti doprinose Tehnološki uslovljenoj povišenoj prirodnoj radioaktivnosti, tj. "Technologically-Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material."-TENORM [7]. Blum ukazuje na ozbiljnost problema održivog razvoja i mera za kontrolu kontaminiranosti zemljišta kao osnovnog preduslova poljoprivredne proizvodnje [8].

Potreba za rešavanjem navedenih problema, dovela je do razvoja novih tehnoloških postupaka i materijala koji se koriste u cilju smanjenja kontaminiranosti ugroženih i kontaminiranih zemljišta. Koncepti održivog razvoja doveli su do razvoja hibridnih, kombinovanih tehnologija za remedijaciju kontaminiranih zemljišta. Idejni pristup je zasnovan na sinergiji fizičkih, hemijskih i bioloških procesa i tehnike remedijacije "in situ" tretmanom koji sadrži

kombinaciju korišćenja biljaka hiperakumulatora polutanata (fitoremedijacija) uz primenu funkcionalnih materijala na bazi alumosilikatnih mineralnih sirovina i materijala organskog porekla [9, 10].

Imobilizatori polutanata za remedijaciju moraju biti efikasni, ekonomski isplativi i raspoloživi u dovoljnim količinama i stabilni u različitim geološkim sredinama. Materijali koji su do sada najčešće ispitivani su oksidi gvožđa, zeoliti, apatiti, bentoniti, MgO, CaO, karbonati, kompost, treset [11,12].

Sorpcija i taloženje su mehanizmi prevođenja rastvorljivih i potencijalno pokretljivih formi toksičnih metala u geohemijski stabilna i nerastvorna jedinjenja, redukujući njihovo usvajanje od strane biljaka i uključivanja u lanac ishrane [13].

Fosfatno indukovana stabilizacija, primenom apatita kao geološke barijere, primenjuje se za remedijaciju zemljišta kontaminiranih teškim metalima, naročito uranijuma i olova [13-15].

U poslednjih nekoliko godina, zeoliti se intenzivno koriste za stabilizaciju teških metala u kontaminiranim medijumima, kako zbog svojih osobina tako i zbog dostupnosti i cene [16-18].

Fitoremedijacija, kao tehnologija korišćenja biljaka hiperakumulatora teških metala i radionuklida poslednjih godina postaje sve zastupljenija u dekontaminaciji zemljišta i otpadnih voda, zbog svoje efikasnosti i ekonomske isplativosti [19-21].

U zavisnosti od stepena kontaminacije zemljišta, tipa zemljišta, fizičko hemijskih osobina, pH sredine, vrste organskih i neorganskih jedinjenja u zemljištu i zemljišnim rastvorima, mikrobiološke aktivnosti, zavisi koja tehnologija će se primeniti u procesu dekontaminacije kao i koja količina i vrsta materijala za imobilizaciju polutanata.

Cilj rada je ispitivanje efikasnosti zeolita, lokaliteta Kopaonik, ležišta Igroš Brus i apatita ležišta Lisina, lokaliteta Bosilegrad, na imobilizaciju teških metala (Pb, Zn, Cd) i radionuklida (U) sa ciljem sprečavanja njihovog uključivanja u lanac ishrane preko biljke slačice kao test kulture.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Ispitivanja su sprovedena na dva tipa zemljišta, pseudoglej i peskoviti černoze, uzorkovani na lokalitetu opštine Kraljevo i Bela Crkva, respektivno. Uzorci zemljišta su uzeti u poremećenom stanju samo iz humusno-akumulativnog horizonta za izvođenje vegetacionog oglada u kontrolisanim uslovima.

U uzetim uzorcima zemljišta određene su hemijske i agrohemijske osobine zemljišta (pH u H₂O i KCl, sadržaj humusa, KKI - kapacitet katjonske izmene) [22].

Oblici toksičnih metala Cd, Zn, Pb u zemljištu i biljnom materijalu ispitani su Atomska Apsorp-

cionom Spektrofotometrijom (Perkin Elmer Analyst 730), lakoprstupačne forme biljkama u DTPA [23] a ukupan sadržaj u biljnom materijalu i zemljištu metodom digestije smešomom azotne i perhlorne kiseline [24]. Uran je određen metodom fotoelektrične fluorimetrije na uređaju Jarrel Ash Division 26-00. (Limit detekcije: 0.003 µgU/piluli, Linearni opseg: 0.05-0.5µgU/piluli, Linearnost: R>0.999), [25].

Vegetacioni ogledi su sprovedeni u sudovima sa po 3kg zemljišta. Zemljište je kontaminirano acetatnim solima Cd, Pb, Zn u dozama Cd=10 mg kg⁻¹, Pb=500 mgkg⁻¹, Zn=300 mgkg⁻¹ i U=300 mg kg⁻¹ u obliku uranil nitrata.

Efikasnost mineralnih sirovina, zeolita i apatita na imobilizaciju (Pb, Cd, Zn) i radionuklida (U) praćena je preko test kulture slačice, koja važi za hiperakumulatora ispitivanih toksičnih metala i radionuklida. Mineralne sirovine su dodavane u dozi od 20 g kg⁻¹ zemljišta. Biljke su gajene i na nekontaminiranom zemljištu (kontrola).

U oglecima je korišćen apatit ležišta Lisina, lokaliteta Bosilegrad, sa 9.75% P₂O₅ i sadržajem U od 6 mgkg⁻¹, 12 mgkg⁻¹ Pb, 4 mgkg⁻¹ Cd i 89 mg kg⁻¹ Zn.

Zeolit korišćen u ogledu je sa ležišta Igroš Brus, lokaliteta Kopaonik, kapaciteta katjonske izmene, (KKI), 142 mmol M⁺ 100⁻¹ g.

Slačica (*Sinapis Alba*), familija *Brassicaceae*, domaći hibrid, seme poreklom iz Instituta za lekovito bilje „Josif Pančić” – Beograd.

Broj zasađenih biljaka u saksiji bio je 15 da bi nakon nicanja broj smanjen na 5 biljaka u tri ponavljanja. U toku praćenja vegetacionog oglada vlaga je održavana konstantno oko retencionog vodnog kapaciteta, uz primenu neophodnih mera zaštite biljaka. Vegetacioni ogled je trajao 50 dana u polukontrolisanim uslovima (staklenik). Sadržaj polutanata je ispitivan u korenu i nadzemnom delu biljaka. Morfološke osobine biljaka praćene su preko suve mase biljnih organa.

Dobijeni rezultati obrađeni su u statističkom paketu SPSS v. 21.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Hemijske i agrohemijske osobine zemljišta-peskoviti černoze i pseudoglej

U tabeli 1 prikazani su rezultati hemijskih svojstava peskovitog černoze lokaliteta Bela Crkva i pseudogleja lokaliteta Kraljevo.

Peskoviti černoze i pseudoglej spadaju u slabo humozna zemljišta. Po vrednosti aktivne kiselosti (pH u H₂O) peskoviti černoze pripada klasi neutralnih zemljišta, a pseudoglej klasi kiselih zemljišta, dok ih razmenljiva kiselost (pH u KCl)

svrstava u klasu slabo kiselih zemljišta odnosno kiselih zemljišta, respektivno. Kapacitet katjonske izmene (KKI) oba zemljišta je mali što sa proizvodnog stanja ne predstavlja optimalne vrednosti za poljoprivrednu proizvodnju.

U tabeli 2 prikazan je sadržaj biogenih i teških metala u ispitivanim tipovima zemljišta, a u tabeli 3 sadržaj vodnorastvorljivih i lakopristupačnih oblika ispitivanih teških metala (mg l^{-1}). Rezultati ukazuju da ne postoji kontaminiranost kontrolnog zemljišta korišćenog u test ogledu.

Tabela 1. Hemijska svojstva peskovitog černozeza i pseudogleja

Table 1. Chemical properties of sandy Chernozem and Pseudogleys

Tip zemljišta	Dubina (cm)	pH		Humus (%)	KKI ($\text{meq } 100^{-1} \text{ g}$)
		H ₂ O	KCl		
Peskoviti černozeza	0-30	7.05	6.41	2.36	14.8
Pseudoglej	0-30	5.55	4.50	2.12	16.2

Tabela 2. Ukupan sadržaj biogenih i teških metala peskovitog černozeza i pseudogleja

Table 2. Total content of biogenic and heavy metals of sandy Chernozem and Pseudogleys

Uzorak	Ca (%)	Mg (%)	Fe (%)	Cu (ppm)	Mn (ppm)	Pb (ppm)	Cd (ppm)	Zn (ppm)	U (ppm)
Peskoviti černozeza	0.52	0.47	2.23	23	560	6	2	51	0.81
Pseudoglej	0.28	0.45	3.32	31	880	38	2	81	1.82

Tabela 3. Sadržaj vodnorastvorljivih i lakopristupačnih oblika teških metala (mg l^{-1})

Table 3. Content of water-soluble and light-chain forms of heavy metals (mg l^{-1})

Uzorak	Pb		Cd		Zn	
	H ₂ O	DTPA	H ₂ O	DTPA	H ₂ O	DTPA
Peskoviti černozeza	0.2	0.54	0.14	0.54	0.16	0.44
Pseudoglej	0.1	2.2	0.16	0.22	0.10	0.98

3.2. Vegetacioni ogled sa slačićom na nekontaminiranom zemljištu - kontrola

U tabeli 4 prikazan je ukupan sadržaj teških metala Pb, Cd, Zn i U u korenu i nadzemnom delu slačice, gajene na nekontaminiranom zemljištu, tipa pseudoglej i peskoviti černozeza, kao kontrole, sa i bez mineralnih dodataka. Vrednosti sadržaja urana, su ispod granice detekcije.

Tabela 4. Ukupan sadržaj teških metala (Pb, Cd, Zn, U) u korenu i nadzemnoj masi slačice u nekontaminiranom peskovitom černozezu i pseudogleju, bez i sa mineralnim dodacima

Table 4. Total content of heavy metals (Pb, Cd, Zn, U) in the root and above ground mass of the mustard in uncontaminated sandy Chernozem and Pseudogleys without and with mineral additives

Tip zemljišta	Tretman	UKUPAN SADRŽAJ TEŠKIH METALA (mg kg^{-1})							
		Koren				Nadzemna masa			
		Pb	Cd	Zn	U	Pb	Cd	Zn	U
Pseudoglej	Kontrola (K)	21.8	3.5	65.33	<0.1	2.5	0.1	184	<0.1
	K.+zeolit	17.60	4.7	66.90	<0.1	2.5	0.1	118	<0.1
	K.+apatit	12.3	4.1	75.16	<0.1	2.5	0.1	87	<0.1
Peskoviti černozeza	Kontrola	9.04	2.5	30.39	<0.1	2.5	0.1	169	<0.1
	K.+zeolit	9.29	2.6	37.15	<0.1	2,0	0,1	146	<0.1
	K.+apatit	11.0	3.0	33.12	<0.1	2.0	0.1	152	<0.1

Ukupan sadržaj ispitivanih toksičnih metala u korenu i nadzemnoj masi slačice međusobno se razlikuje u zavisnosti od tipa zemljišta i od dodatih mineralnih sirovina.

Slačica u korenovom sistemu znatno više akumulira Pb i Cd, u odnosu na nadzemni deo, bez obzira na uslove gajenja (tip zemljišta, dodata mineralna sirovina), dok kod Zn, akumulacija je veća u nadzemnom delu u odnosu na koren tj. translokacija Zn kroz biljku je mnogo bolja. Najviši sadržaj akumulacije je određen kod Zn, sobzirom da je i njegov prirodni sadržaj najviši u kontolnim zemljištima u odnosu na druge ispitivane teške metale i uran.

Slačica gajena u kiseloj sredini, pH 5.55 (pseudoglej) akumulira znatno više teških metala korenovim sistemom u odnosu na gajenu u neutralnoj pH sredini (7.07), peskoviti černozem.

Mineralne sirovine, zeolit i apatit, u nekontaminiranim zemljištima veoma su različito delovale na sadržaj toksičnih metala u korenu i nadzemnoj masi slačice bez neke jasne pravilnosti. Ovakvi rezultati su očekivani jer se radi o niskim prirodnim sadržajima teških metala tako da neka značajna odstupanja nisu zabeležena.

3.3. Vegetacioni ogled sa slačicom na kontaminiranom zemljištu sa dodatkom zeolita i apatita

U tabeli 5 prikazani su rezultati sadržaja Pb, Cd, Zn i U u korenu i nadzemnoj masi slačice na pseudogleju i peskovitom černozemu nakon tretiranja navedenih zemljišta sa 500 mgkg⁻¹ Pb, 10 mgkg⁻¹ Cd, 300 mgkg⁻¹ Zn i 300 mgkg⁻¹ U.

Interakcija između toksičnih metala i mineralnih sirovina zavisi od više faktora, specifične površine adsorbenta, površine kontakta, pH vrednosti i koncentracije jona i tipa zemljišta.

Tabela 5. Ukupan sadržaj Zn, Cd, Pb i U u korenu i nadzemnoj masi slačice na kontaminiranom peskovitom černozemu i pseudogleju nakon tretmana zemljišta zeolitom i apatitom

Table 5. Total content of Zn, Cd, Pb and U in the root and above ground mass of the of the mustard on contaminated sandy Chernozem and Pseudogleys in soil treatment with zeolite and apatite

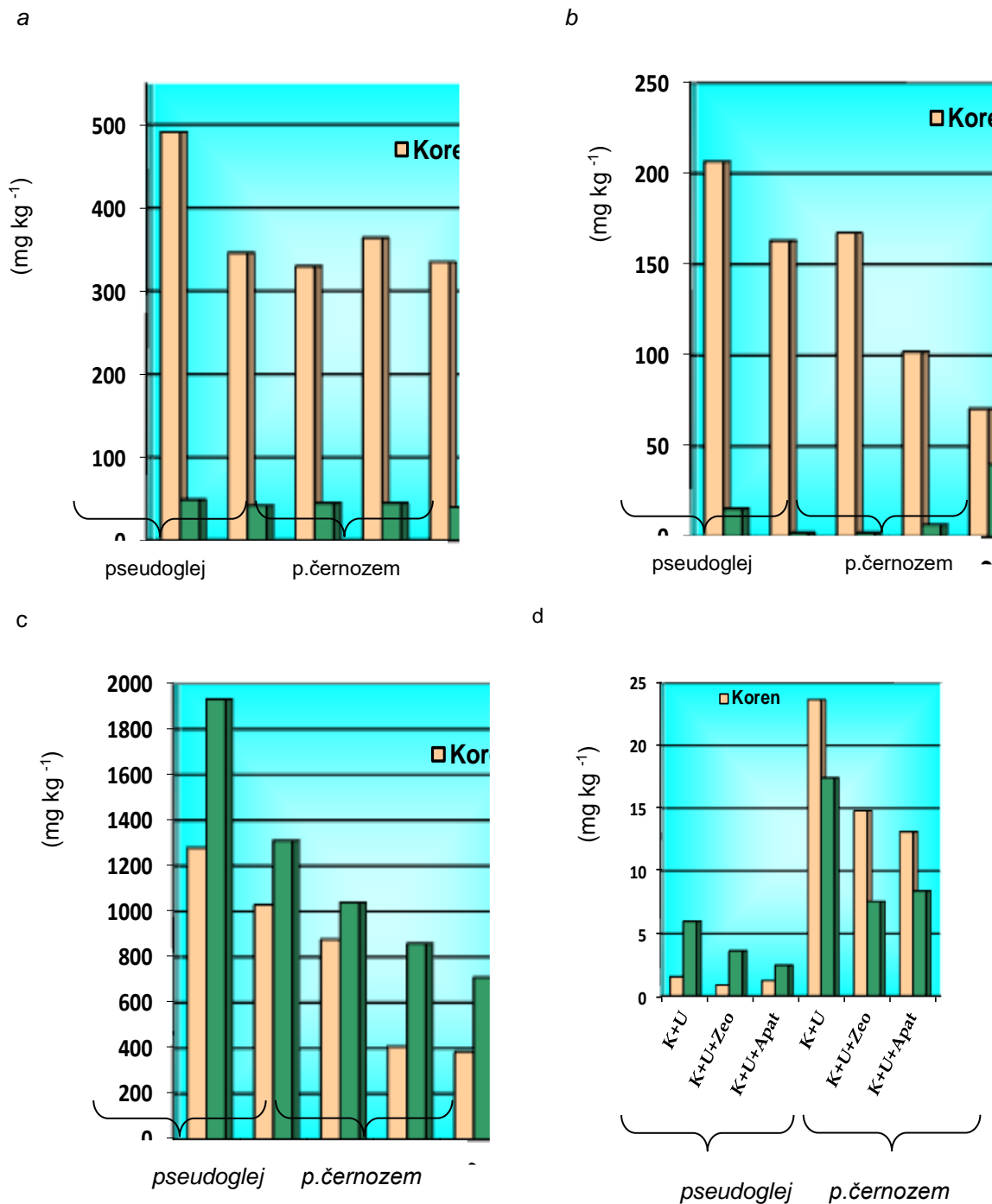
Tip zemljišta	Tretman	Ukupan sadržaj teških metala (mg kg ⁻¹)							
		Koren				Nadzemna masa			
		Zn	Cd	Pb	U	Zn	Cd	Pb	U
Pseudoglej	K (kontrola+Zn,Cd,Pb,U)	1280	206	491	84	1930	50	49	6
	K + Zeolit	1030	160	346	77	1310	43	42	3
	K + Apatit	877	167	303	17	1040	40	45	2
Peskoviti černozem	K (kontrola+Zn,Cd,Pb,U)	407	102	364	728	860	39	45	17
	K + Zeolit	385	71	335	496	710	29	40	7
	K + Apatit	307	86	274	484	670	28	40	8

Na osnovu dobijenih rezultata se vidi da Pb ima malu mobilnost kroz biljku i da se zadržava najvećim delom u korenovom sistemu. Akumulacija Pb je bila veća na kiselom zemljištu, što je bilo očekivano, sobzirom da kiselina povećava njegovu pokretljivost. Translokacija Pb kroz biljku, od korena do nadzemnih delova, veoma je ograničena i kako je Zimdahl [26] konstatovao, samo se oko 3% Pb prisutnog u korenovom sistem premešta u stablo.

Mineralne sirovine uticale su na smanjenje mobilnosti i akumulaciju Pb u korenu i nadzemnoj masi slačice bez obzira na zemljišne uslove, tako

da je njihovo korišćenje opravdalo efekat primene (Slika 1a). Apatit je za 22.26 % kod slačice gajene na peskovitom černozemu bio efikasniji od zeolita u smanjenju usvajanja Pb korenovim sistemom a za 39.20% na pseudogleju.

Proces precipitacije Pb kao mehanizma imobilizacije toksičnog metala sa apatitom pokazao se efikasnijim u odnosu na adsorpcioni proces kod zeolita. Pretpostavlja se da rastvaranjem apatita nastaju fosfatni joni, koji doprinose taloženju nove stabilne faze, piromorfita [27] a dominantan mehanizam kod primene zeolita je jonska izmena [28].



Slika 1. Ukupan sadržaj Pb (1a), Cd (1b), Zn (1c) i U (1d) u korenu i nadzemnoj masi slačice u različitim tretmanima

Figure 1. The total content of Pb (1a), Cd (1b), Zn (1c) and U (1d) at the root and above ground mass of the mustard in different treatments

Laperche et al. [29] konstatovali su da u odsustvu apatita (hidroksi-apatita i prirodnog apatita) na kontaminiranom zemljištu sadržaj Pb u listovima je bio 170 mg Pb kg⁻¹ suve mase sirka a sa dodatkom apatita koncentracije Pb se smanjila do 3 mgkg⁻¹. XRD i SEM analiza pokazala je da

apatiti reaguju sa Pb u kontaminiranom zemljištu, u stabilne komplekse piromorfita a takođe je primetna i akumulacija Pb u korenu i formiranje piromorfita na površini korena.

Ukoliko se biljkama ne obezbede dovoljne količine fosfora one mogu izazvati raspad piromorfita i

Pb može biti oslobođeno i dostupno biljkama. Da bi se sprečio raspad piromorfita, posebno na rekultivisanim površinama, neophodno je održavati nivo fosfora u zemljištu tj. dovoljno dostupnih formi za biljke kako bi se Pb vezano za apatite učinilo slabo mobilnim [29].

U tabeli 5 prikazani su i rezultati uticaja dodatog Cd u količini od 10 mg kg^{-1} u zemljište na sadržaj u korenu i nadzemnoj masi test kulture slačice, kao i efikasnost mineralnih sirovina u smanjenju mobilnosti jona kadmijuma. Generalno, biljke su više akumulirale Cd u korenovom sistemu nego u nadzemnim organima (Slika 1b).

Slačica je akumulirala Cd korenom (206 mg kg^{-1}) i nadzemnom masom (50 mg kg^{-1}) mnogo više u kiseloj sredini, na pseudogleju, nego na peskovitom černozeu (102 mg kg^{-1} i 39 mg kg^{-1} , respektivno). Upotrebom zeolita sadržaj Cd u korenu smanjen je za 26.77 % ($163.00 \text{ mg kg}^{-1}$) a nešto niža efikasnost 23.40% (167 mg kg^{-1}) zabeležena je dodavanjem apatita, na pseudogleju.

Zemljište tipa pseudoglej, kontaminirano Zn, omogućilo je njegovu veću mobilnost do korena i nadzemnog dela slačice nego kod zemljišta neutralne pH reakcije (Slika 1c). Nadzemni deo je više akumulirao Zn u odnosu na korenov sistem. Najveći sadržaj Zn zabeležen je u korenu (1280 mg kg^{-1}) i u nadzemnom delu biljke (1930 mg kg^{-1}) gajene na kiselom pseudoglejnom zemljištu. Upotrebom zeolita a posebno apatita smanjen je sadržaj Zn u korenu na 1030 mg kg^{-1} sa zeolitom i 877 mg kg^{-1} sa apatitom. Smanjenje sadržaja Zn u nadzemnom delu je još izraženije upotrebom mineralnih sirovina, zeolit smanjuje usvajanje za 32.12% tj. sa 1930 na 1310 mg kg^{-1} i apatit za 46.11 %, odnosno sa 1930 na 1040 mg kg^{-1} (Slika 1c). Mobilnost Zn u zavisnosti od pH vrednosti zemljišta je veoma izražena, statistički značajna, kako u korenu tako i u nadzemnom delu biljke, apatit je bio efikasniji u odnosu na zeolit.

Proces adsorpcije Pb, Cu, Cd, Ni na zeolitima, klinoptilolitskog tipa, odvija se u tri faze: proces počinje brzo adsorpcijom zeolita na površini mikrokristala, nastavlja se procesom inverzije-desorpcije koji traje kratko vreme u difuzionom sloju da bi se u trećoj fazi završilo umerenom adsorpcijom u unutrašnjosti mikrokristala [30].

Chlopecka i Adrijano [31] potvrdili su da i niža doza apatita od samo 4 g kg^{-1} zemljišta može značajno smanjiti adsorpciju Cd i Pb od strane test kulture kukuruza.

U tabeli 5. prikazan je sadržaj radionuklida U u korenu i nadzemnom delu slačice gajene na

pseudogleju i peskovitom černozeu nakon kontaminacije zemljišta sa U.

Zemljište neutralne pH reakcije tipa peskoviti černozeu, kontaminirano U, omogućilo je njegovu veću mobilnost do korena i nadzemnog dela slačice nego kod zemljišta kisele pH reakcije. Mobilnost U u zavisnosti od kiselosti zemljišta je veoma izražena, statistički značajna, kako u korenu tako i u nadzemnom delu biljke pogotovu ako se uzme u obzir da u polaznim zemljišnim uzorcima nije utvrđeno prisustvo urana. Sadržaj U u kontaminiranom peskovitom černozeu u korenu slačice je 728 mg kg^{-1} bez dodatka mineralnih sirovina, 456 mg kg^{-1} uz dodatak apatita i 496 mg kg^{-1} sa dodatkom zeolita. Apatit je bio efikasniji u odnosu na zeolite za 8,77 %.

Dodavanjem zeolita i apatita značajno je smanjena mobilnost U u zemljištu, posebno uz dodatak apatita (Slika 1d). Fosfatno indukovana stabilizacija, primenom prirodnih apatita, zasnovana je na mehanizmu precipitacije nove faze, tj. fosfat se rastvara zemljišnim rastvorima i formira se nova faza uranijum fosfata, autunita. Niska rastvorljivost autunita, $K_{sp} = 10^{-49}$, je osnov njegove stabilnosti u dugom geološkom periodu pod veoma različitim uslovima (pH 2 do 12). Pored ovog mehanizma, apatit pokazuje pufersko dejstvo, što doprinosi efikasnosti precipitacije metala, ponaša se kao biostimulator, jer u toku dugog vremenskog perioda obezbeđuje fosfor i organske supstance čime stimuliše mikrobiološke reakcije i ima sposobnost površinski semi-adsorpcije, koja se ogleda u nespecifičnoj metalnoj adsorpciji prelaznih metala [32].

Statistička obrada podataka analizom varijansi, ANOVA, prikazana je u tabeli 6.

Promene sadržaja Pb u nadzemnoj masi biljke slačice na ispitivanim tipovima zemljišta je ujednačen i bez statistički značajnih razlika ($F=0,00005^{NZ}$).

Dodavanjem Pb bez mineralnih sirovina stvoreni su uslovi većeg sadržaja Pb u nadzemnoj masi slačice. Dobijeni sadržaj Pb je statistički veoma značajno veći od istog u varijanti gde je izvršeno dodavanje apatita i zeolita ($p<0,01$). Dodavanje kontrolnoj varijanti samo apatita i zeolita statistički se značajno ne povećava sadržaj Pb u nadzemnoj masi ($p>0,05$).

Sadržaj Cd u nadzemnoj masi slačice gajene na pseudogleju i peskovitom černozeu nije statistički značajno ($F=4,8911^{NZ}$). Dodavanjem Cd povećao se sadržaj ovog teškog metala u nadzemnoj masi slačice i ta razlika je statistički značajno veća u odnosu na uslove pre dodavanja Cd ($p<0,01$).

Sadržaj Zn u nadzemnoj masi slačice zavisi od tipa zemljišta, prevashodno od pH vrednosti. Dodavanje mineralnih sirovina nije statistički značajno promenio sadržaj Zn u korenu i nadzemnoj masi slačice ($p > 0,05$).

Tabela 6. ANOVA prema sadržaju Pb, Cd, Zn i U u nadzemnoj masi i masi korena slačice

Table 6. ANOVA according to the contents of Pb, Cd, Zn and U in the above ground mass and mass of the root of the mustard

Biljni organ	Izvori varijacije	MS	F	F tablično	
				($\alpha=0,05$)	($\alpha=0,01$)
Pb					
Nadzemna masa	Min. sirovine	1114,4949	527,467**	5.05	10.97
	Tip zemljišta	0,12	0,00005 ^{NZ}	6.61	16.26
Masa korena	Min. sirovine	36926,5	11,5270**	5.05	10.97
	Tip zemljišta	16871,5	5,2665 ^{NZ}	6.61	16.26
Cd					
Nadzemna masa	Min. sirovine	904,0728	37,2348**	5.05	10.97
	Tip zemljišta	118,7551	4,8911 ^{NZ}	6.61	16.26
Masa korena	Min. sirovine	9964,9492	6,6676*	5.05	10.97
	Tip zemljišta	7630,059	5,1053 ^{NZ}	6.61	16.26
Zn					
Nadzemna masa	Min. sirovine	604223,3	6,0216*	5.05	10.97
	Tip zemljišta	334000,3	3,3286 ^{NZ}	6.61	16.26
Masa korena	Min. sirovine	276421,4	3,9258 ^{NZ}	5.05	10.97
	Tip zemljišta	401403,3	5,7008 ^{NZ}	6.61	16.26
U					
Nadzemna masa	Min. sirovine	44,6532	5,2093*	5.05	10.97
	Tip zemljišta	37,9141	3,5741 ^{NZ}	6.61	16.26
Masa korena	Min. sirovine	64769,63	1,5506 ^{NZ}	5.05	10.97
	Tip zemljišta	194825,2	4,6641 ^{NZ}	6.61	16.26

3.4. Morfološke promene mase korena i nadzemnog dela slačice

Različiti stepen uticaja zeolita i apatita na akumulaciju teških metala i radionuklida, pojedinačan uticaj teških metala, definisan je i preko morfoloških promena test kulture slačice kroz masu korena i nadzemne mase gajene na pseudogleju slika 2 i peskovitom černozeu slika 3.

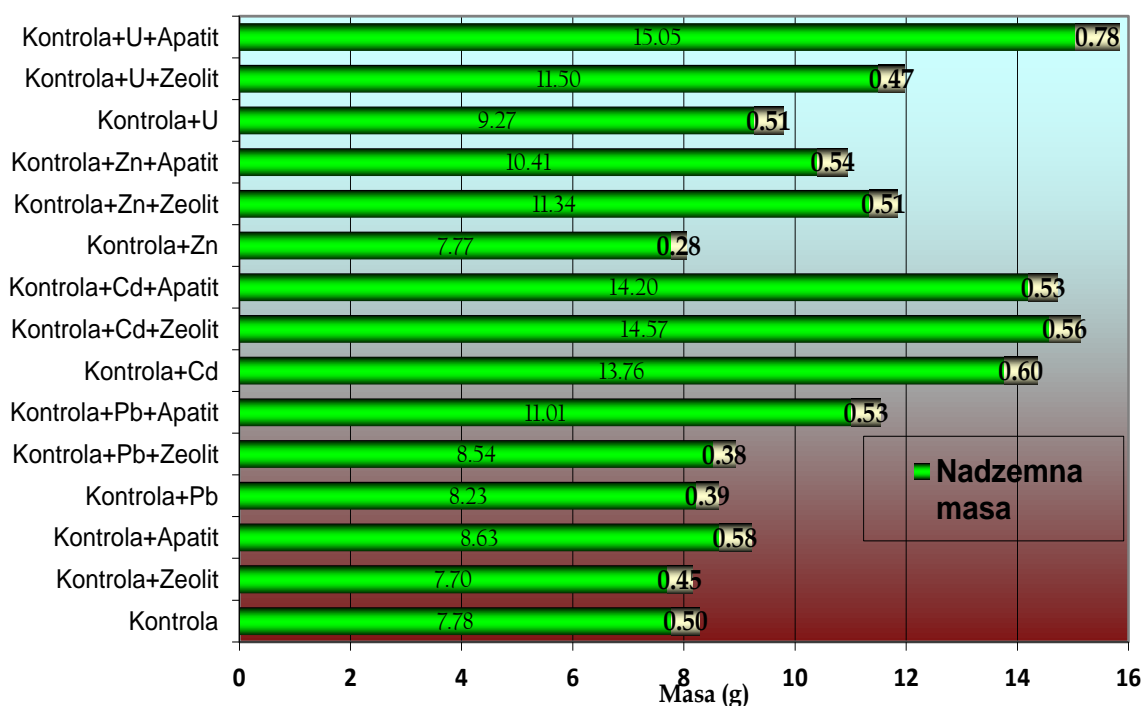
Test kulture gajene za procenu efikasnosti izvršene remedijacije organo-mineralnim dodacima, mogu se i pojedinačno koristiti za uklanjanje toksičnih metala i radionuklida iz različitih medijuma.

Tehnologija koja podrazumeva korišćenje tačno definisanih biljaka fitoakumulatora zove se fitoremedijacija. Fitoremedijacija je više ekološka i zaštitna alternativa, sa brojnim prednostima i manama. Prvo, translokacija radionuklida pomoću biljaka zahteva više vremena od ostalih tehnologija. Za ¹³⁷Cs i ⁹⁰Sr usvajanje i čišćenje prostora može

Dodavanje U prouzrokovalo je stvaranje statistički značajnog povećanja sadržaja ovog radionuklida u nadzemnoj masi. Apatit i zeolit uticali su da se smanji sadržaj U što je statistički značajno.

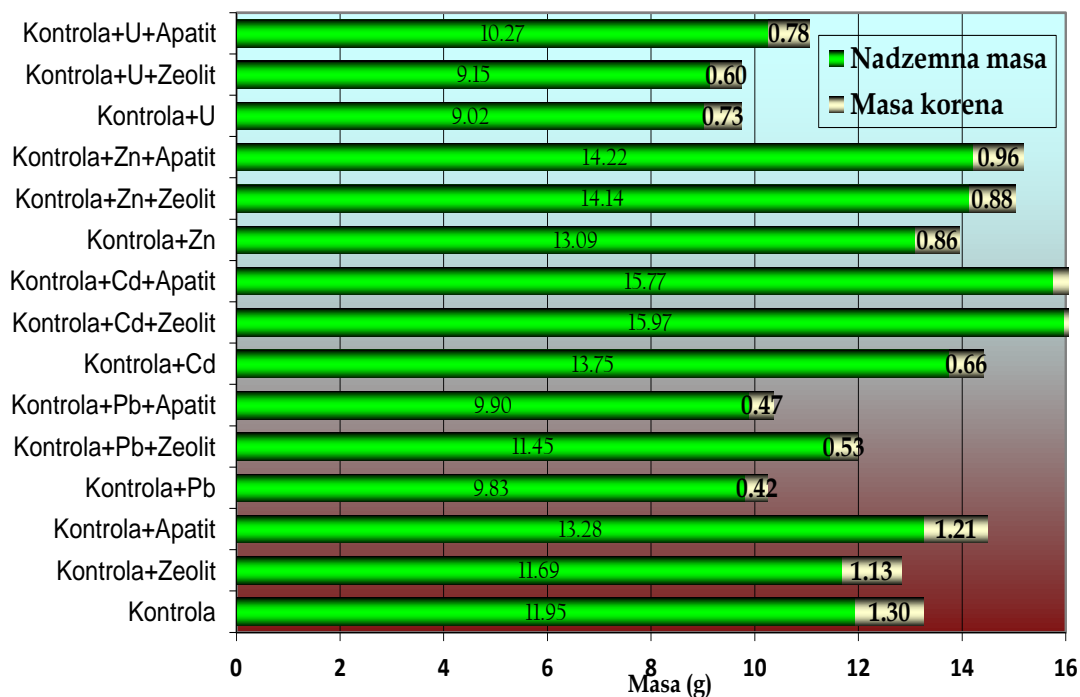
potrajati od 5 do 20 godine za potpunu remedijaciju [33]. Drugo, cena koštanja fitoremedijacije za radionuklide i njihovo potpuno uklanjanje iz zemljišta i vode iznosi, za zemljište od 25 do 100 \$ po toni i vodu od 0.60 do 6 \$ za 1000 galona [34]. Treće, fitoremedijacija radionuklida može povećati rizik za zaštitu životne sredine, potrebno je imati u vidu da u periodu izvođenja fitoremedijacije moraju se obezbediti površine zbog ograničenog branja i korišćenja a u širem prostoru potrebno je kontrolisati razmnožavanje biljaka vetrom kao i oprašivanje insektima [35].

Mineralne sirovine na bazi apatita i zeolita stimulatивно su uticale na povećanje mase korena i nadzemnog dela slačice uzgajane na pseudoglejnom zemljištu i peskovitom černozeu u svim varijantama kontaminacije, sobzirom da su smanjile fitotoksično dejstvo dodanih polutanata smanjenjem njihove mobilizacije i translokacije u biljne organe.



Slika 2. Suva masa korena (g) i nadzemnog dela (g) slačice gajene na pseudogleju

Figure 2. Dry mass of the root (g) and the above-ground part (g) of the mustard grown on the Pseudogleys



Slika 3. Suva masa korena (g) i nadzemnog dela (g) slačice gajene na peskovitom černozemu

Figure 3. Dry mass of the root (g) and above-ground part (g) of the mustard grown on the sandy Chernozem

Najveći uticaj zeolita na masu nadzemnog dela i korena slačice utvrđen je na kontaminiranom pseudoglejnom zemljištu u varijanti sa dodatim Zn. Odnos masa na kontaminiranom zemljištu bez i sa zeolitom kod korena je 0,28/0,51g a kod nadzemnog dela 7,77/11,34 g.

Najveći pozitivan uticaj dodataka apatita na slačicu je u varijanti kontaminacije pseudoglejnog zemljišta sa uranijum jonima. Dodavanje apatita stimulatивно je uticalo na povećanje mase korena (0,78 g) i nadzemnog dela mase (15,05 g) u odnosu kontaminirano zemljište gde je masa korena 0,51 g i 9,27 g masa nadzemnog dela.

Najmanji uticaj zeolita na masu nadzemnog dela slačice bio je pri kontaminiranju zemljišta sa U a najveći sa Cd.

Najmanji uticaj apatita na masu nadzemnog dela slačice bio je pri kontaminiranju zemljišta sa Pb a najveći sa Cd.

4. ZAKLJUČAK

Degradacija i kontaminacija zemljišta teškim metalima, (Pb, Zn, Cd), radionuklidima, pre svega uranom, i organskim polutantima i njihovo uključivanje u lanac ishrane predstavlja globalni problem u proizvodnji zdravstveno bezbedne hrane. Rešavanje ovog problema zahteva primenu efikasnih i ekonomski isplativih remedijacionih tehnologija koje uključuju i "environmental friendly" materijale koji su lokalno dostupni i lako primenljivi. Naša istraživanja su obuhvatila ispitivanje efikasnosti prirodnih alumosilikatnih mineralnih sirovina, apatita (fosfata) i zeolita iz grupe klinoptilolita za „in situ“ remedijaciju zemljišta.

U radu je ispitivana efikasnost zeolita, lokaliteta Kopaonik, ležište Igroš-Brus i apatite, ležišta Lisina - lokaliteta Bosilegrad, u dozi od 20 g kg⁻¹ zemljišta na imobilizaciju teških metala i radionuklida (U) na dva tipa zemljišta različitih fizičko-hemijskih osobina (peskoviti černoze i pseudoglej). Sprovedeni su vegetacioni ogledi u sudovima u kontrolisanim uslovima sa test kulturom salčice, *Sinapis Alba*.

Dobijeni rezultati ukazuju da se ispitivani polutanti akumuliraju u korenovom sistemu, osim Zn, koji se više akumulirao u nadzemnom delu, na oba tipa zemljišta.

Tako, efikasnost apatita na imobilizaciju Pb je veća u odnosu na zeolit, na oba tipa zemljišta, osim što je efikasnost bila veća na neutralnom zemljištu (peskovitom černoze). Proces precipitacije Pb kao mehanizma imobilizacije toksičnog metala sa apatitom pokazao se efikasnijim u odnosu na adsorpcioni proces kod zeolita. Kod Zn apatit je bio efikasniji od zeolita na oba tipa zemljišta, sa većim

efektom na peskovitom černoze. Apatit je efikasniji kod imobilizacije U na oba tipa zemljišta, više na zemljištu neutralne pH reakcije.

Zeolit se pokazao efikasnijim u odnosu na apatit, jedino kod imobilizacije Cd, više na peskovitom černoze.

Rezultati ukazuju da zeolit i apatit doprinose imobilizaciji ispitivanih polutanata na njegovu translokaciju u biljne organe slačice. Efikasnost zavisi od vrste polutanata i kiselosti zemljišta. Na osnovu iznetog primena ispitivanih mineralnih sirovina, zeolita i apatita, pojedinačno ili u sinergističkoj smeši, u vidu reaktivne permeabilne barijere ili direktno pomešani sa kontaminiranim zemljištem u kombinaciji sa korektorima kiselosti, mogu predstavljati trajno rešenje za *in situ* remedijaciju kontaminiranih zemljišta.

Mineralne sirovine u kombinaciji sa fitoakumulatorima kao što je slačica u budućnosti može biti dobra tehnološka praksa za smanjenje migracije toksičnih elemenata (Pb, Cd, Zn) i radionuklida (U) iz zemljišta različitih pH vrednosti.

Zahvalnica

Ovaj rad je realizovan u okviru projekata TR31003 i TR34013 koje finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

5. LITERATURA

- [1] Uredba o programu sistemskog praćenja kvaliteta zemljišta, indikatorima za ocenu rizika od degradacije zemljišta i metodologiji za izradu remedijacionih programa (Sl. glasnik RS", br. 88/2010).
- [2] G.Shi, Z.Chen, S. Xu, J.Zhang, L.Wang, C.Bi, J. Teng (2008) Potentially toxic metal contamination of urban soils and roadside dust in Shanghai, China. *Environmental Pollution*, 156, 251-260.
- [3] J.Boisson, A.Ruttens, M.Mencha, J.Vangronsveld (1999) Evaluation of hydroxyapatite as a metal immobilizing soil additive for the remediation of polluted soils. Part 1. Influence of hydroxyapatite on metal exchangeability in soil, plant growth and plant metal accumulation, *Environmental Pollution*, 104, 225-233.
- [4] M.Stojanović, J. Milojković, Z.Lopičić, M.Mihajlović, M.Rajković, G.Vitorović (2012) Anthropogenic sources of uranium in Serbia-risk assessment on environment and human health. In: *Uranium: Characteristics, Occurrence and Human Exposure* Ed: Alik Ya. Vasiliev and Mikhail Sidorov, Nova Science Publishers Inc., New York, United States of America, 46-86.
- [5] H.Tunney, M.Stojanović, J.Mrdaković Popić, D. McGrath, C.Zhang (2009) Relationship of soil phosphorus with uranium in grassland mineral soils

- in Ireland using soils from a long-term phosphorus experiment and a National soil database, *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 173(3), 346-352.
- [6] M.Stojanović, J.Mrdaković-Popić, D.Stevanović, L.J.Martinović (2006) Phosphorus Fertilizers As Source Of Uranium In Serbian Soils, *Agronomy for Sustainable Development*, 26, 179-183.
- [7] Technologically-Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material.—TENORM NRC,1999; <https://www.nrc.gov/docs/ML0106/ML010670073.pdf>, 18.06.2017
- [8] W.E.Blum (2002) Environmental protection through sustainable soil management, a holistic approach. In sustainable land management – environmental protection, a soil physical approach. M.Pagliai and R.Jones (eds.), *Advan. Geoecol.*, 35, 1-8.
- [9] M.Stojanović, J.Milojković (2011) Phytoremediation of Uranium Contaminated Soils, *Handbook of Phytoremediation Ed.: Ivan Golubev, Nova Science Publishers Inc., New York, United States of America*, p. 93-136
- [10] M.Grubišić, Lj.Bošković Rakočević, M.Stojanović, M.Mihajlović, J.Milojković, Z.Hojka (2011) Polupropustljive barijere na bazi zeolita i apatita za sprečavanje kontaminacije zemljišta i podzemnih voda, III Savetovanje Stanje i perspektive deponija pepela, šljake i jalovine u termoelektranama i rudnicima, 226-235.
- [11] J. L.Conca, (1997) Phosphate-Induced Metal Stabilization (PIMS). Final Report to the U. S. Environmental Protection Agency, 68D60023, Res. Triangle Park, NC.
- [12] B.M.Thomson, C.L.Smith, R.D.Busch, M.D.Siegel, C.Baldwin (2003) Removal of Metal and Radionuclides Using Apatite and Other Natural Sorbents, *J. Envir. Engrg.*, 129 (6), 492-499.
- [13] A.Usman, Y.Kuzjakov, K.Lorenz, K.Stahr (2006) Remediation of a soil contaminated with heavy metals by immobilizing compounds, *J.Plant Nutr. Soil Sci.*, 169, 205–212.
- [14] M.Puschenreiter, O.Horak, W.Friesl (2005) Hartl3Low-cost agricultural measures to reduce heavy metal transfer into the food chain – a review, *Plant soil environ.*, 51 (1), 1-11.
- [15] S.Raičević, T.Kaludjerović-Radoičić, A.Zouboulis (2005) In situ stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates: theoretical prediction and experimental verification, *J.Hazard Mater.*, 117(1), 41-53.
- [16] H.Shi W,L.Shao, M.Shao, S.Du (2009) Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite, *J Hazard Mater.*, 170 (1), 1-6.
- [17] A.A.Mahabadi, M.A.Hajabbasi, H.Khademi, H. Kazemian (2007) Soil cadmium stabilization using an Iranian natural zeolite., *Geoderma*, 137(3–4), 388–393.
- [18] C.O.Indianara, A.Maria, A.S.Edson, H.D.João, A.A. Pedro, C.M.L.Osvaldo (2009) A comparative study for the ion exchange of Fe(III) and Zn(II) on zeolite NaY, *J. Hazard. Mater.*, 161, 1404–1412.
- [19] M.N.V.Prasad, H.M.O.Freitas (2003) Metal hyperaccumulation in plants-Biodiversity prospecting for phytoremediation technology, *Electronic Journal of Biotechnology*, 6(3), 225-321.
- [20] E.Khan. A.S.Muhammad (2013) Phytoremediation of heavy metals—Concepts and applications, *Chemosphere*, 91 (7), 869-881.
- [21] M.Grubišić, M.Stojanović, M.Adamović (2006) Station and Important Plants in Decontamination of soils and waste water-Phytoremediation, Radionuclide contamination of Serbian soil and remediation possibility, p.291-317, Beograd, Serbia.
- [22] Hemijske metode ispitivanja zemljišta (1966) Priručnik za ispitivanje zemljišta, knjiga 1, 1-279, Beograd-Zemun.
- [23] R.L.Westerman (1990) Soil Testing and Plant Analysis, *Soil Science of America Book Series*, 3rd Edition, p. 757.
- [24] Z. Y. Hseu (2004) Evaluating Heavy Metal contents in nine composts using four digestion methods, *Bioresource Technology*, 95, 53-59.
- [25] M.Stojanović, Z.Martinović (1993) Odredjivanje sadržaja urana fluorimetrijskom metodom, Uticaj upotrebe fosfornih đubriva na kontaminaciju uranom, *Naučni skup- SANU, Beograd, knjiga 5*, 19-29.
- [26] R.L.Zimdahl (1975) Entry and movement in vegetation of lead derived from air and soil sources, paper presented at 68th Annu. Meeting of the Air Pollution Control Association, Boston, MA, June 15.
- [27] Q.Y.Ma, S.J.Traina, T.J.Logan, R.A.Ryan (1993) In situ lead immobilization by apatite, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1803-1810.
- [28] W.Shi, H.Shao, H.Li, M.Shao, Sh. Dua (2009) Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite, *J. Hazar. Materials*, 170, 1-6.
- [29] V.Laperche, T.J.Logan, P.Gaddam, S.J.Traina (1997) Effect of apatite amendments on plant uptake of lead from contaminated soil. *Environmental-Science-and-Technology*, 31(10), 2745-2753.
- [30] M.Sprynskyy, B.Buszewski, A.Terzyk, J.Namiesnik (2006) Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, and Cd²⁺) adsorption on clinoptilolite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 304, 21-28.
- [31] A.Chlopecka, D.C.Adriano (1997) Influence of zeolite, apatite, and Fe-oxide on Cd and Pb uptake by crops, *Sci. Total Environ.*, 207,195–206.
- [32] M.Stojanović, M.Grubišić, D.Stevanović, J. Milojković, D.Ileš (2008) Remediation of the Serbian soils contaminated by radionuclides in the function of sustainable development, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 14 (4), 265-267.
- [33] J.A.Entry, L.S.Watrud, M.Reeves (1999) Accumulation of ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr From Contaminated Soil by Three Grass Species Inoculated With Mycorrhizal Fungi, *Environmental Pollution*. 104, 449-457.

- [34] D.J.Glass (2000) Economic Potential of Phytoremediation, in Phytoremediation of Toxic Metals: Using Plants to Clean-Up the Environment", B. Ensley and I. Raskin, eds., John Wiley & Sons, p. 15-31.
- [35] J.A.Entry, L.S.Watrud, R.S.Manasse, N.C.Vance (1997) Phytoremediation and reclamation of soils contaminated with radionuclides. Chapter 22 of Phytoremediation of soil and water contaminants. In: Kruger EL, Anderson TA, Coats, JR (eds), New York, American Chemical Society, 299–306.

ABSTRACT

EFFICIENCY OF ZEOLITE AND APATITE ON THE MOBILITY OF HEAVY METALS IN THE SOIL THROUGH THE SINAPIS ALBA AS TEST CULTURE

Protection and improvement of the environment, especially preservation and protection of the land, has become one of the most important problems of the modern world today. The research in this paper aims at examining the efficiency of two types of mineral raw materials, zeolites and apatites on the immobilization of heavy metals and preventing their inclusion in the food chain. Pb, Cd, Zn and radionuclides (U) were tested. In doses 10 mg kg⁻¹ Cd, 500 mg kg⁻¹ Pb, 300 mg kg⁻¹ Zn i 300 mg kg⁻¹ U. On soil with various physico-chemical properties (sandy chernozem and pseudocley). The efficiency of mineral resources through the adsorption / precipitation of pollutants in the soil was investigated through vegetation experiments with the test culture-plant, Sinapis Alba, through the contents of Pb, Cd, Zn and U in the root and overgrowth mass. The results indicate that both, zeolite and apatite in dosage 20 g kg⁻¹ soils, have contributed to the immobilization of the investigated pollutants, that their effectiveness depends of soils type and their acidity, kinds of pollutant, so their use is justified in the application of technologies for the remediation of contaminated soils in the function of sustainability of agricultural production and the production of healthy food.

Keywords: apatite, zeolite, heavy metals Pb, Cd, Zn, U, soil, slag, immobilization.

Scientific paper

Paper received: 17. 07. 2017.

Paper corrected: 23. 08. 2017.

Paper accepted: 12. 09. 2017.

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