

# ŠTETNE I OPASNE MATERIJE U ZEMLJIŠTU

## Štetne materije

- Lakorastvorljivi oblici svih **biogenih** elemenata (nitrata, nitrita, sulfata, hlorida, flor, željezo, natrijum, cink, mangan, selen ...) ako se nadju u visokim koncentracijama u zemljišnom rastvoru ili adsorptivnom kompleksu zemljišta
- Veće koncentracije mobilnog **aluminijuma** i u malim koncentracijama ( $>5\text{mg}/100\text{g}$  zemlje) ima štetne posljedice za biljke i zemljište (pri pH manjim od 4.5)

## -Opasne materije

- Predstavljaju oni elementi (mobilne forme) koji nemaju fiziološku ulogu u razviću biljaka, već samo štetne posljedice na osobine zemljišta i na gajene biljke!

- *Neki teški metali (As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, V)*
- *Radionuklidi (radioaktivni elementi)*
- *Neke sintetičke organske materije (npr. Fenoli, cijanidi ...)*
- *Neki pesticidi (rezidue većine pesticida)*

- Mobilnost i akumulacija od strane biljaka zavisi od reakcije zemljišta, sadržaja organske materije, koloidne gline, mehaničkog sastava, vlažnosti, sadržaja  $\text{CaCO}_3$ ...

- **Fe, Mo i Mn** su važni mikroelementi čija toksičnost nije visoka
- **Zn, Ni, Cu, V, Co i Cr** su toksični elementi (Zn, Cu i Ni – mikroelementi)
- **As, Cd, Hg, Pb** nemaju određenu biološku funkciju i smatraju se toksičnim za žive ćelije

## TEŠKI METALI U ZEMLJIŠTU

- Pod pojmom zagađenja zemljišta teškim metalima podrazumijevamo udio teškog metala u zemljištu u onoj količini koja dovodi do mjerljivih poremećaja neke od funkcija zemljišta, a posebno one vezane za nastanak organske materije.
- Zemljište je složeni sistem s brojnim procesima koji ga određuje pa je u interakciji biljka-zemljište vrlo teško utvrditi je li došlo do zagađenja zemljišta (za razliku od zagađenja vazduha i vode)
- *Teški metali - metali čija gustoća prelazi 5g cm<sup>-3</sup>; s aspekta biljne ishrane možemo ih podjeliti na*
- *Mikroelemente (Fe, Mn, Cu, Zn, Mo, Ni)*
- *Toksične elemente (Cd, Hg, Cr, Pb)*

## PORIJEKLO TEŠKIH METALA U ZEMLJIŠTU

- PRIRODNO (geogeno –matični supstrat)
- IMISIJSKO (unešeno)
- ANTROPOGENO (uticajem ljudskog rada)

## KADMIJ Cd

Jedinjenja kadmija su vrlo otrovna.

- Najobičnija so kadmija je sulfat,  $\text{CdSO}_4$ , dobiven rastvaranjem metala u sulfatnoj kiselini.
- Kadmij-sulfid  $\text{CdS}$ , služi kao slikarska boja (kadmijsko žutilo).
- Kadmij-bromid ( $\text{CdBr}_2$ ) i jodid ( $\text{CdI}_2$ ) upotrebljavaju se u fotografiji slično solima srebra.

-**Cd** se u zemljištu nakuplja sagorijevanjem fosilnih goriva, spaljivanjem otpada, u industriji plastike, boja, eksploziva itd.

-Sadržaj Cd u zemljištu je uglavnom nizak (ispod  $3 \text{ mg kg}^{-1}$ ), a kontaminaciju izazivaju mineralna đubriva, organska đubriva i đubriva dobivena iz kanalizacijskog mulja. Normalne koncentracije Cd u zemljištu su **0.1 do 1 mg Cd/kg zemljišta**, dok opasnost od kadmija i drugih teških metala izražena je tek u vrlo kiselo sredini!

-Normalna koncentracija Cd u biljkama je **0.05 – 2 mg kg<sup>-1</sup>**, dok se toksičnost javlja  $> 3 \text{ mg kg}^{-1}$ .

-Cd u mineralnim đubrivima porijeklom je iz sirovina za proizvodnju P đubriva

**Cd** se nalazi u znatnim količinama u fosfatima sedimentnog porijekla.

-Fosforiti iz Maroka sadrže  $15.4 \text{ g Cd/t}$ , a iz Senegala čak  $75.0 \text{ g Cd/t}$ .

## OLOVO Pb

U zemljištu se olovo nalazi u obliku  $Pb^{2+}$  te kao olovo tetraetil, olovo trietil, olovo dietil,...

U površinskim slojevima zemljišta vrijednosti se kreću od **2 do 100 mg kg<sup>-1</sup>**, iako postoje i ekstremne vrijednosti od 1000 mg kg<sup>-1</sup>

- Organski oblici olova za biljku predstavljaju veći problem od jonskog olova jer su mobilniji
- Pb je snažan zagađivač okolinei toksičan je u vrlo niskim koncentracijama
- Ne pripada grupi esencijalnih elemenata i nakuplja se u različitim djelovima biljke
- Fitotoksičnost Pb: narušavanje fizioloških procesa, smanjenje vodnog potencijala, negativan uticaj na sintezu hormona, smanjena aktivnost elektronskog transporta, -/+ enzimatska aktivnost.

## ŽIVA Hg

Porijeklo u zemljištu: primjenom fungicida (metilživa), đubriva, komunalnog otpada, pigmentima boja (cinober), itd.

U zemljištu se živa veže u nerastvorljive oblike koji su slabo mobilni pa je akumulacija u zemljištu i pristupačnost za biljku slaba do osrednja.

- Elementarna živa može se u okolini pojaviti iz prirodnih izvora kao što su erupcije vulkana, erozija zemljišta te bakterijska razgradnja organskih živinih jedinjenja i antropogenih izvora kao što su paljenje komunalnog otpada, ložišta na fosilna goriva, pogoni elektrolize gdje se živa koristi kao elektroda, itd.

**Glavni problem zagađenja** okoline živom je u tome što se njena organometalna jedinjenja mogu nakupljati i metabolizovati u biosferi.

Iako su sva jedinjenja žive izuzetno toksična za biljke i životinje, njena fitotoksičnost ne predstavlja veći ekotoksikološki problem.

- Koncentracija pri kojoj se uočavaju simptomi fitotoksičnosti Hg na biljkama znatno je iznad onih koji se u normalnim uslovima nalaze u zemljištu.
- pristupačnost žive u zemljištu za biljke je obično niska, i smatra se da **korjen** predstavlja prepreku većem nakupljanju žive u nadzemnom dijelu biljke.

Prema nekim istraživanjima akumulacija žive u korjenu može biti i dvadeset puta veća nego u nadzemnim organima biljke.

Koncentracija žive u biljkama u prosjeku se kreće oko **0,2 mg kg<sup>-1</sup> SM**, dok je toksična granica između **1-3 mg kg<sup>-1</sup> SM**

## **HRON Cr**

U zemljištu se pojavljuje kao  $\text{Cr}^{3+}$  i  $\text{Cr}^{6+}$

- Primjenjuje se u čeličnoj industriji, hemijskoj industriji i kožarskoj ind.
- U biljci koncentracija Cr se kreće od 0,02 do 1 mg  $\text{kg}^{-1}$ , a toksično granica je **> 5 mg  $\text{kg}^{-1}$**

## **BAKAR Cu**

Mikroelement, slabo mobilnosti osim pri  $\text{pH} < 4$

- Najveći izvori bakra u poljoprivredi – zaštitna sredstva na bazi bakra, industrijski mulj, osoka
- Sadržaj bakra u zemljištu **5-50 ppm**, a u biljkama od **2-20 ppm**
- Toksičnost bakra ispoljava se smanjenim rastom korjena i izdanaka, hlorozom starijeg lišća i crvenkasto – smeđom nekrozom

## **CINK Zn**

Glavne rude: sfalerit i smitsonit

- Najveći postotak cinka u onečišćenim zemljištima povezan je sa željeznim i manganovim oksidima.
- Bioraspoloživost Zn raste smanjenjem pH vrijednosti
- Toksična vrijednost konc. Zn u biljkama je **150 – 200 ppm**

## ŽELJEZO Fe

Suvišak željeza - u vrlo kiselim, slabo prozračnim zemljištima, gdje je moguće toksično djelovanje suviška željeza.

- Kritična toksična granica za Fe je 400 do 1000 ppm (~500 ppm)
- Toksično djelovanje željeza ogleda se u inhibiciji vegetativnog rasta, tamnom, plavozelenom lišću i mrkoj boji korjena

## VANADIJ V

- Pojavljuje se u prirodi u dosta rijetkim mineralima, ali prati mnoge druge metale u njihovim rudama (uran, radijum, aluminijum).

## ARSEN As

Sivi metal koji se u čistom obliku ne nalazi u okolini

- Toksični oblici- arsenat ( $\text{As}^{5+}$ ) i arsenit ( $\text{As}^{3+}$ )
- Arsenat – se fiksira u zemljištu i time postaje nepokretan.
- U zemljištu su vrlo male količine As
- **Toksičnost** je vidljiva kod biljaka koje su uzgajane na odlagalištima otpada od ruda kao i na zemljištima tretiranim herbicidima i muljem otpadnih voda

## **SELEN Se**

U prirodi je rijedak, a često se pojavljuje kao pratilac sumpora

- Toksične konc. Se u zemljištima javljaju se u aridnim područjima,
- Izvor zagađenja može biti i otpadna voda za navodnjavanje (termoelektrane na ugljen)

## **NIKL Ni**

Srebrno bijeli teško rastvorljivi metal koji je za biljke i životinje neophodan

- Najčešći izvor zagađenja zemljišta niklom je kanalizacijski mulj
- Višak nikla uslovljava deficit Fe jer sprečava njegovu translokaciju
- Leguminoze usvajaju veće količine Ni

## **KOBALT Co**

Povećane koncentracije kobalta - na zemljištima gdje je odložen opasni otpad koji sadrži Co

- Co se oslobađa u okolinu i izgaranjem nafte i ugljena te izduvnim gasovima automobila



# RADIONUKLIDI U ZEMLJIŠTU

- su svi elementi koji se nalaze u prirodi, a čiji su redni brojevi veći od 83(bizmut)
- Prirodni radionuklidi javljaju se u većim ili manjim količinama u svim dijelovima ekosistema, a naročito je značajna njihova prisutnost u atmosferi, hidrosferi i pedosferi
- Osim u zemljištima prisutne radionuklide geogenog podrijetla, javljaju se i radionuklidi antropogenog porijekla, koji uglavnom u zemljište dospjevaju iz različitih industrijskih procesa, odlagališta proizvodnog otpada ili nuklearne aktivnosti. Ove štetne materije se u zemljište unose depozicijom iz atmosfere, migracijom nekontrolirano ispuštenih otpadnih voda ili upotrebom nusproizvoda i/ili otpada, koji mogu sadržavati umjetne radionuklide
- Kako bi se suzbilo zagađenje okoline radionuklidima, pa tako i zemljišta, posljednjih godina sve se više pažnje posvećuje kontroli ovih štetnih materija u industrijskim emisijama. Uvodi se kontrola radionuklida kako u sirovinama tako i u gotovim proizvodima u industrijama u kojima je pojava prirodnih, a posebno vještačkih radionuklida moguća.

**URAN (U235)** - porijeklom je iz fosfatnih sirovina, a najveći je zagađivač u radiokativnom obliku (izotop U238)

**KALIJUM (K40)** - Važan biogeni makroelement, nepoželjan u radioaktivnom obliku. Porijeklo mu je iz sirovina za proizvodnju đubriva.

## PAH – poliaromatski ugljikovodici

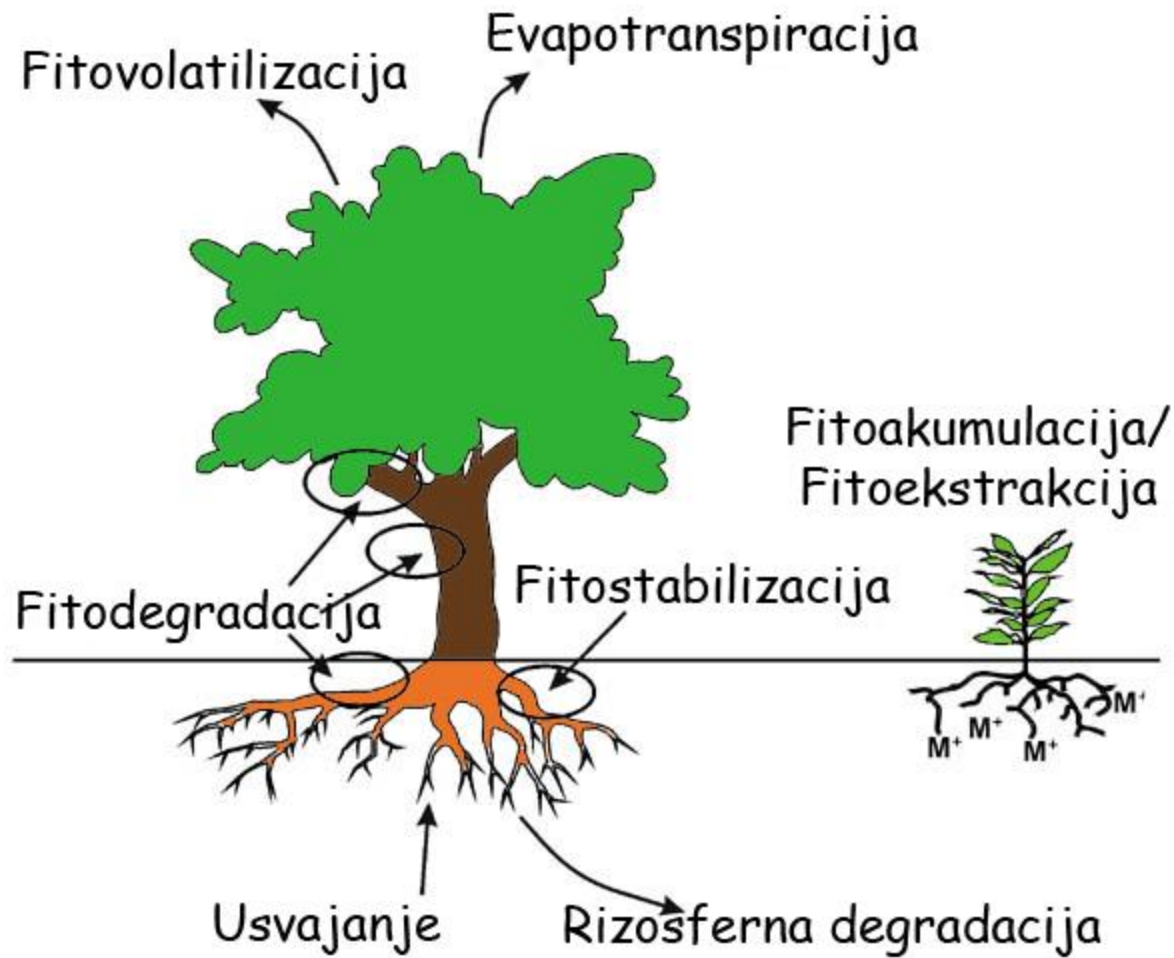
- Grupa cikličkih ugljikovodika koji sadrže 4,5,6 ili 7 povezanih benzenovih prstenova, a prema hemijskoj građi pripadaju trajnim organskim zagađivačima
- U prirodi je koncentracija PAH-a niska, a povećan sadržaj uslovljen je jedino različitim antropogenim djelovanjem
- PAH-ovi su kancerogeni i mutageni
- Antracen, koronen, krizen, piren, fluoren, naftalen, itd.

# FITOREMEDIJACIJA

- tehnologija koja se koristi biljkama i njihovim rizosfernim mikroorganizmima pri uklanjanju, degradaciji ili zadržavanju štetnih hemijskih materija u zemljištu, podzemnim vodama i atmosferi.

Fitoremedijacija se sastoji od nekoliko različitih tehnologija uklanjanja štetnih materija iz zemljišta i vode :

1. **Fitoekstrakcija** – upotreba biljaka velike biomase sa sposobnošću akumulacije teških metala i drugih zagađivača i njihovog prenošenja u nadzemne dijelove biljke koji se potom uklanjaju uobičajenim agrotehničkim mjerama
2. **Fitostabilizacija** - upotreba biljaka u cilju smanjenja bioraspoloživosti polutanata u okolini kroz rizosferu kemijskim i biološkim mehanizmima pri čemu dolazi do promjene u pH vrijednosti zemljišta
3. **Rizofiltracija** - upotreba korjenovog sistema biljaka za apsorpciju i adsorpciju polutanata, uglavnom metala, iz vode
4. **Fitovolatizacija** – pomoću transpiracije više biljke otpuštaju zagađivače u atmosferu
5. **Fitodegradacija** – razgradnja polutanata metaboličkim procesima biljaka koje su ih usvojile, ili razgradnja u neposrednoj blizini biljaka, zahvaljujući različitim materijama koje biljke proizvode (enzimi)



Različite tehnike fitoremedijacije

**Fitoekstrakcija** – koncept sanacije zagađenog zemljišta koji se obavlja biljkama hiperakumulatorima (biljke tolerantne na visoke konc. toksičnih materija).

**Biljke hiperakumulatori:**

*Thlaspi rotundifolium*

*Thlaspi caerulescens*

*Alpine pennycress* (iznese do 125 kg Zn i 2 kg Cd/ha/god.)





*Thlaspi caerulescens*



*Thlaspi rotundifolium*



*Helianthus annuus* L



*Helianthus tuberosus*



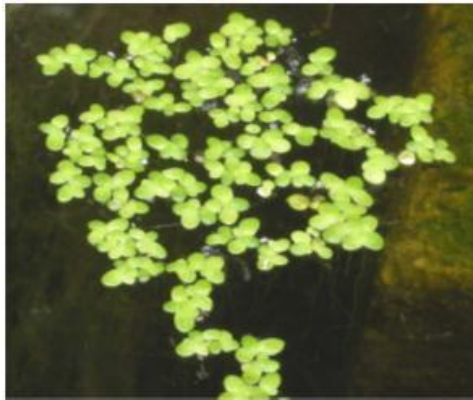
*Amaranthus cruentus* L.



*Amaranthus tricolor* L.



*Amaranthus paniculatus* L.

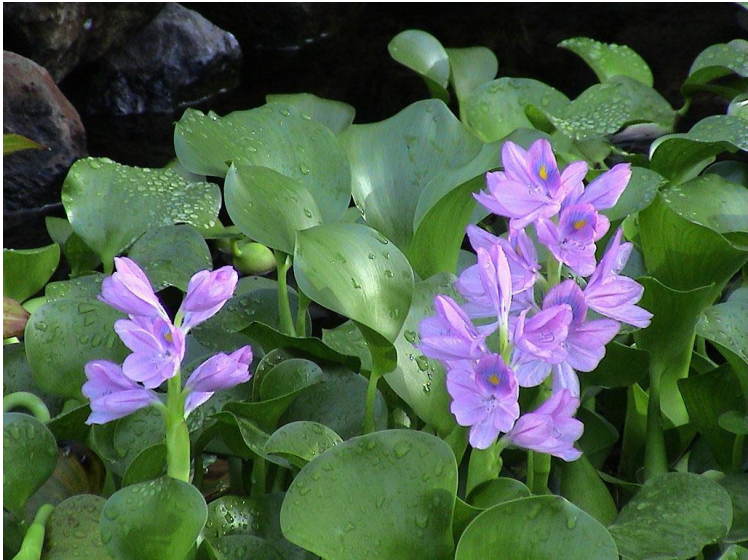


*Lemna minor* L – vodena leća.



Populus spp. - topole





vodeni zumbul



## *Štetna materija u zemlji.*

## *Biljna vrsta pogodna za fitoremedijaciju*

<b>Cd</b>	Gorušica, vrbe, breze, konoplja
<b>Cr</b>	Smeđa ili indijska gorušica
<b>Hg</b>	Smeđa ili indijska gorušica, suncokret, hibridne topole, neke vrste vrba
<b>Ni</b>	Špinat, kupus, grašak, konoplja, ječam, bob
<b>Pb</b>	Suncokret, grašak, heljda, kukuruz
<b>U</b>	Kelj, kineski kupus, suncokret

## Onečišćenje voda blizinom industrijskih postrojenja

Industrija može podstaći dodatno oslobađanje teških metala, koji su npr. istaloženi ili vezani u sedimentima. Toksičnost teških metala ne zavisi isključivo od njihove koncentracije u vodi već i od oblika u kome je prisutan. Teški metali (izuzetak je Hg) su toksičniji u svojim **jonskim formama** zbog čega svi uslovi koji favorizuju stvaranje jona teških metala (na primjer niska pH vrijednost) povećavaju i rizik onečišćenja vode.



Zagađenje površinskih voda kao posljedica rudarskih aktivnosti

## MAKSIMALNO DOPUŠTENE KOLIČINE ŠTETNIH MATERIJA U POLJOPRIVREDNOM ZEMLJIŠTU

mg/kg	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Pjeskovito zemljište	0,0-0,5	0-40	0-60	0,0-0,5	0-30	0-50	0-60
Praškasto- ilovasto zemljište	0,5-1,0	40-80	60-90	0,5-1,0	30-50	50-100	60-150
Glinovito zemljište	1,0-2,0	80-120	90-120	1,0-1,5	50-75	100-150	150-200

Stepen zagađenja zemljišta teškim metalima i potencijalno štetnim elementima izračunava se prema sljedećoj jednačini:

$$\mathbf{SZ (\%) = \text{ukupni sadržaj TM/maksimalno dopuštena vrijednost} \times 100}$$

Za interpretaciju rezultata koristite se sljedeći kriteriji:

- čisto, neopterećeno zemljište do 25 %;
- zemljište povećane zagađenosti 25 -50 %;
- zemljište velike zagađenosti 50 – 100%;
- zagađeno zemljište 100 – 200 %;
- jako zagađeno zemljište više od 200% od graničnih vrijednosti.

Za teške metale kadmij (**Cd**), **cink (Zn)** i **nikal (Ni)** ukoliko je pH vrijednost glinovitog zemljišta manji od 6,0, tada se primjenjuje granična vrijednost propisana za praškasto – ilovasta zemljišta, a ukoliko je pH vrijednost praškasto – ilovastog zemljišta manji od 6,0, tada se primjenjuje granična vrijednost propisana za pjeskovita zemljišta.

- Za teške metale olovo (**Pb**) i **hrom (Cr)** ukoliko je pH vrijednost glinovitog zemljišta manji od 5,0, tada se primjenjuje granična vrijednost propisana za praškasto – ilovasta zemljišta, a ukoliko je pH praškasto – ilovastog zemljišta manji od 5,0, tada se primjenjuje granična vrijednost propisana za pjeskovita zemljišta.

- Za teške metale živu (**Hg**) i **bakar (Cu)** ukoliko je sadržaj humusa glinovitog zemljišta manji od 3%, tada se primjenjuje granična vrijednost propisana za praškasto – ilovasta zemljišta, a ukoliko je sadržaj humusa praškasto – ilovastog zemljišta manji od 3%, tada se primjenjuje granična vrijednost propisana za pjeskovita zemljišta.