

Analiza i simulacija procesa bioakumulacije odabranih metala iz zagađenog zemljišta

Ljiljana M. Babincev, Miljana Marković, Dragana Radosavljević

Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Prištini, Kneza Miloša 7, Kosovska Mitrovica, Srbija

Izvod

Cilj ovog rada je analiza i simulacija procesa bioakumulacije jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+} iz aluvijalnog zemljišta, praćenjem njihove koncentracije pre i nakon zasada biljaka. Simulacijom procesa bioakumulacije razvijen je i usavršen model koji daje zavisnosti koncentracije jona metala u zemljištu pre i nakon zasada biljaka. U radu su analizirani uzorci zemljišta uzeti na severnom delu Kosova i Metohije. U procesu bioakumulacije korišćene su sledeće biljke: a) povrtarske: zelena salata (*Lactuca sativa* L.) i crni luk (*Allium cepa* L.); b) leguminoze: zvezdan (*Lotus corniculatus* L.) i crvena detelina (*Trifolium pratense* L.) i c) korovske biljke: troskot (*Cynodon dactylon* (L.) Pers.) i visoki vijuk (*Festuca arundinacea* Schreb.). Eksperimentalni deo rada izveden je putem vegetacionih ogleda. Koncentracija jona metala određivana je potenciometrijskom striping analizom (PSA). Dobijeni rezultati pokazuju: I) da je koncentracija jona metala u svim uzorcima zemljišta iznad propisanih vrednosti; II) da je različit stepen akumulacije praćenih elemenata u ispitivanim biljnim vrstama. Promena koncentracije jona metala pre i posle zasada modelovana je linearnom regresijom, pri čemu su vrednosti koeficijena modela određene minimizacijom srednje kvadratne greške.

Ključne reči: joni teških metala; zemljište; biljke; PSA; bioakumulacija.

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

NAUČNI RAD

UDC 504.5(497.115):631/635:54

Hem. Ind. 72 (2) 91–97 (2018)

1. UVOD

Zbog načina proizvodnje, toksičnosti, mogućnosti usvajanja od strane biljaka i uključivanja u lanac ishrane, teški metali se sve češće pojavljuju kao dominantni nosioci zagađenosti životne sredine.[1-3] Osim što su nosioci zagađenja, na severnom delu Kosova i Metohije predstavljaju i dobar indikator dejstva proizvodnih procesa i postojećih pasivnih i aktivnih rudnih deponija kombinata Trepča lociranih na ovom prostoru.

Usled erozije, dejstva vodotoka i atmosferskih padavina, teški metali iz ovih složenih formacija dospevaju u vazduh, vodu i zemljište. Proizvodne osobine i plodnost zemljišta diktiraju procesi u zemljištu i prisustvo materija koje su veoma važne za biljke.[4] Zagađenje zemljišta teškim metalima, odnosno poznavanje mehanizma usvajanja, raspodele, metabolizma i akumulacije u biljkama od velikog je značaja.[5,6] Biljke različito reaguju na povišene koncentracije metala. Prisustvo teških metala utiče na životne procese biljaka kroz ishranu, vodni režim, fotosintezu, disanje, odnosno kroz sve fizičko-biohemijske procese.[7] Posledice uticaja teških metala na biljke su smanjenje produkcije organske materije i promena hemijskog sastava biljaka [8,9]. Biljke usvajaju teške metale u obliku jona ili organskih kompleksa.[10] Proces usvajanja zavisi od karakteristika samog zemljišta, sadržaja organske materije, pristupačnih nutrijenata, procesa u rizosferi, primene fosfata, kreča, pH vrednosti, intenziteta svetlosti i temperature, kao i gajenog genotipa.[11–14] Česta je pojava narušavanja mehanizama regulacije i usvajanja jona od strane biljaka. Neki autori su utvrdili da među jonima metala postoje antagonizmi i različite reakcije biljaka na prisustvo teških metala.[15,16] Osnovnom analizom zemljišta (u cilju procene međusobne zavisnosti i računanjem korelacionih matrica), utvrđena je i dominantna uloga određenih jona [17].

U ovom radu vršeno je određivanje koncentracija jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+} u aluvijalnom zemljištu i biljkama. Zemljište za analizu je uzimano u selima Rudare, Grabovac, Srbovac i Gornji Krnjin na severnom delu Kosova i Metohije, a od biljaka analizirane su: zelena salata (*Lactuca sativa* L.) i crni luk (*Allium cepa* L.) kao biljke koje se intenzivno gaje u navedenom području; zvezdan (*Lotus corniculatus* L.) i crvena detelina (*Trifolium pratense* L.), biljke koje se koriste u

Korespondencija: Ljiljana M. Babincev, Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Prištini, Kneza Miloša 7, 38220 Kosovska Mitrovica, Srbija

E-mail: ljiljana.babincev@pr.ac.rs

Rad primljen: 9. oktobra 2017.

Rad prihvaćen: 6. januara 2018.

<https://doi.org/10.2298/HEMIND171009001B>



ishrani stoke; kao i trave (korovske biljke): troskot (*Cynodon dactylon* (L.) Pers.) i visoki vijuk (*Festuca arundinacea* Schreb.) koje su odabrane kako bi se odredio stepen bioakumulacije ispitivanih teških metala i mogućnost remedijacije zagađenog zemljišta primenom biljaka koje mogu da akumuliraju veće količine teških metala.[18–21]

Određivanje koncentracije ispitivanih metala u zemljištu i biljkama na početku i na kraju eksperimenta vršeno je primenom potenciometrijske striping analize kao vrlo osetljive elektroanalitičke voltamperometrijske tehnike. Ista tehnika je korišćena za određivanje mikrokoličina teških metala u vodi [22,23], sedimentima iz vazduha [22,24], spanaću [25], zemljištu i biomasi.[22,26,27]

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1. Aparatura

Određivanje jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+} vršeno je potenciometrijskom striping analizom korišćenjem Striping analizatora M1 (Tehnološki fakultet, Novi Sad i *Symmetry*, Leskovac, Srbija). Dosadašnjim ispitivanjima utvrđeni su uslovi predelektrolize i osetljivost ove metode.[28–30] U okviru ovog rada ispitivani joni metala određivani su u istom analitičkom koraku pri konstantnoj struji od $-48,90 \mu A$ za vreme od 240 s i potencijalu izdvajanja $-1,40 V$. [22]

2.2. Hemikalije

Za izvođenje eksperimentalnog dela ovog rada pripremani su rastvori od hemikalija velike čistoće (Suprapur) proizvođača Merck (Darmstadt, Germany). Osnovni rastvori pripremani su od standardnih rastvora Pb, Cd, Zn, kao i žive (koja je korišćena za pripremu radne elektrode) koncentracije $1,000 g dm^{-3}$, dok su radni rastvori pripremani od osnovnih u koncentracijskom opsegu od $50-90 mg dm^{-3}$. Pored standardnih rastvora korišćeni su rastvori kiselina: hlorovodonična (HCl, 30 %) i azotna (HNO_3 , 65 %). Od hemikalija čistoće *p.a.* proizvođača Lach-Ner (Neratovice, Czech Republic) pripremani su rastvori soli: kalijum-hlorid (KCl), bakar-sulfat ($CuSO_4$), galijum-hlorid ($GaCl_3$), kao i dimetil keton (CH_3COCH_3 , aceton). Rastvori su čuvani u polietilenskim bocama.

2.3. Uzorkovanje i priprema uzoraka

Uzorci zemljišta su uzimani po sistemu koncentričnih kružnica sa dubine do 30 cm upotrebom ručne sonde. Nakon sušenja ($105 ^\circ C$), usitnjavanja i prosejavanja, gram tako dobijenog praha prevođen je u rastvor digestijom sa koncentrovanom azotnom i hlorovodoničnom kiselinom, a potom je vršeno uparavanje. Zaostala masa rastvarana je primenom 2 % rastvora hlorovodonične kiseline i čuvana u mernim sudovima od $100 cm^3$ do analize.[22]

Uzorci biljaka su nakon pranja, sušenja i usitnjavanja žareni na $500 ^\circ C$. Gram tako dobijenog pepela je rastvaran koncentrovanom azotnom kiselinom ($5 cm^3$) i uparavan. Uparavanje je ponovljeno i nakon dodavanja nekoliko kapi koncentrovane hlorovodonične kiseline. Zaostala bela masa rastvarana je hlorovodoničnom kiselinom ($5 cm^3$, 2 %), i u mernim bocama od $100 cm^3$ pripremana za analizu.[22,25,26]

Ispitivanja u okviru ovog rada izvedena su putem vegetacionih oglada, u šest serija sa četiri probe po 2 kg zemljišta (Prilog, slika 1). U svakoj seriji zasađena je po jedna od ispitivanih biljnih vrsta. Biljke su izlagane istim uslovima (sunčevoj svetlosti, polivanju dejonizovanom vodom, bez uticaja atmosferskih padavina i dodavanja nutrijenata) od marta do juna.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

U aluvijalnom zemljištu na severnom delu Kosova i Metohije joni Pb^{2+} nalaze se u opsegu koncentracije od: $124,85-380,31 \mu g g^{-1}$; Cd^{2+} od $3,84-13,53 \mu g g^{-1}$ i Zn^{2+} od $287,55-575,44 \mu g g^{-1}$ (Prilog, tabele P1-P3), što je više od prosečnih i od propisanih vrednosti.[31] Prema literaturnim navodima, prosečne koncentracije jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+} u ne kontaminiranom zemljištu su: $2-200 \mu g g^{-1}$ za Pb; $0,01-0,7 \mu g g^{-1}$ za Cd i $10-300 \mu g g^{-1}$ Zn.[32] Za aluvijalno zemljište prosečne vrednosti za koncentraciju Pb^{2+} -jona su $15-20 \mu g g^{-1}$ i Zn^{2+} $30-40 \mu g g^{-1}$. [32] Uzrok povišene koncentracije ispitivanih metala u analiziranom zemljištu je uticaj proizvodnih procesa i rudnih deponija kombinata Trepča. Teški metali sa rudnih deponija pod uticajem vetra i atmosferskih padavina, dejstvom vodotoka i procednih voda doprevaju najvećim delom u zemljište. Najviša koncentracija ispitivanih jona metala određena je u uzorku na mernom mestu Gornji Krnjin koje se nalazi u neposrednoj blizini aktivne i pasivne rudne deponije. Merno mesto Srbovac je najudaljenije u odnosu na deponije, tako da je u ovom uzorku zemljišta određena i najniža koncentracija ispitivanih jona metala. Poznato je da biljke usvojene jone teških metala iz zemljišta akumuliraju.[33] Proces akumuliranja metala od strane biljaka u velikoj meri zavisi od prirode i kinetike enzimskih reakcija, pH zemljišta [11], temperature [2,9], prisustva bikarbonata [34], fosfata [35], kapaciteta jonske izmene, sadržaja organske materije, redoks uslova, sadržaja hlorid-jona [36], kao i od koncentracije metala u zemljištu.[9–11,13] Na osnovu rezultata (Prilog, tabele P1-P3), zaključeno je da biljke najviše akumuliraju Zn (kao esencijalni elemenat), što je u saglasnosti sa opsegom koncentracija prikazanim u literaturi [9,33], i u korelaciji je sa sadržajima Zn u zemljištu. Cink, kao esencijalni elemenat koji se usvaja preko korena,

se lako i brzo premešta u nadzemne organe.[4] Prisustvo Zn potpomaže usvajanje Cd, i pri nižim koncentracijama Cd i Zn u zemljištu biljke više usvajaju Cd, a tamo gde su koncentracije Cd i Zn veće biljke više usvajaju Zn.[4] Biljke uglavnom usvajaju Cd iz podloge i preko korena transportuju u vegetativne nadzemne organe [8], a proces usvajanja je značajniji kod biljaka koje imaju razvijeniju lisnu površinu.[8,9,13] Usvajanje Pb od strane biljaka je najčešće u neorganskom obliku, pri čemu je stepen usvajanja i mobilnost u nadzemne organe nizak i u velikoj meri zavisi od kiselosti zemljišta (pH u uzorcima analiziranog zemljišta je od 6,80-7,10).[37,38]

Sadržaj jona metala u analiziranom zemljištu nakon zasada biljaka, izražen u %, prikazan je u Tabeli 1.

Tabela 1. Sadržaj jona metala u analiziranom zemljištu nakon zasada biljaka

Table 1. The content of metal ions in the analyzed soil after planting

		Sadržaj, %			
Mesto uzorkovanja zemljišta		Rudare	Grabovac	Srbovac	Gornji Krnjin
Pb ²⁺	<i>Lactuca sativa</i>	90,00	89,96	89,84	90,00
	<i>Allium cepa</i>	91,00	91,26	91,38	91,20
	<i>Lotus corniculatus</i>	89,30	89,30	89,29	89,34
	<i>Trifolium pratense</i>	89,50	89,50	89,50	89,20
	<i>Cynodon dactylon</i>	31,48	31,50	31,51	31,53
	<i>Festucea arundinacea</i>	70,00	70,27	70,14	70,17
Cd ²⁺	<i>Lactuca sativa</i>	87,84	87,96	88,12	87,95
	<i>Allium cepa</i>	69,07	87,29	87,13	86,95
	<i>Lotus corniculatus</i>	68,04	85,62	85,64	84,65
	<i>Trifolium pratense</i>	68,87	85,45	85,40	85,50
	<i>Cynodon dactylon</i>	60,00	75,59	75,50	75,44
	<i>Festucea arundinacea</i>	58,14	71,57	71,53	82,58
Zn ²⁺	<i>Lactuca sativa</i>	88,08	88,15	88,71	80,62
	<i>Allium cepa</i>	87,00	87,00	86,80	87,01
	<i>Lotus corniculatus</i>	85,22	85,48	85,31	85,34
	<i>Trifolium pratense</i>	85,63	85,50	85,50	85,50
	<i>Cynodon dactylon</i>	57,00	57,06	57,21	57,05
	<i>Festucea arundinacea</i>	39,13	39,01	40,00	38,97

Analizirane biljke: *L. sativa*, *A. cepa* i leguminoze (*L. corniculatus* i *T. pratense*) usvojile su od 9–11 % Pb, 12–33 % Cd i 11–19 % Zn. Vrsta *C. dactylon* usvojila je oko 69 % Pb, 24–40 % Cd i 43 % Zn, dok je vrsta *F. arundinacea* usvojila 39–40 % Zn, 58–81 % Cd, a Pb i do 70 %. Na osnovu sadržaja usvojenih metala može se zaključiti da biljke *C. dactylon* i *F. arundinacea* imaju najveću sposobnost usvajanja odabranih metala.

Ove biljke u različitim odnosima akumuliraju metale, posebno Cd. Kako *C. dactylon* intenzivnije usvaja Zn, a *F. arundinacea* Pb, to se sejanjem njihove mešavine na napuštenim jalovištima na kojima je visoka koncentracija ovih metala može uticati na snižavanje njihove koncentracije na ovim lokacijama. Kako su u pitanju korovske biljke, to se preporučuje uklanjanje ovih biljaka sa zemljišta pre klasanja.

Dobijeni rezultati ukazuju na visok stepen tolerancije biljaka i na osnovu istih izvršena je simulacija procesa bioakumulacije. Na slici 1 (a, b, c) prikazane su koncentracije jona metala (Pb, Cd i Zn, redom) u zemljištu nakon zasada biljaka *L. sativa*, *A. cepa*, *T. pratense*, *L. corniculatus*, *C. dactylon* i *F. arundinacea* u funkciji koncentracije pre zasada.

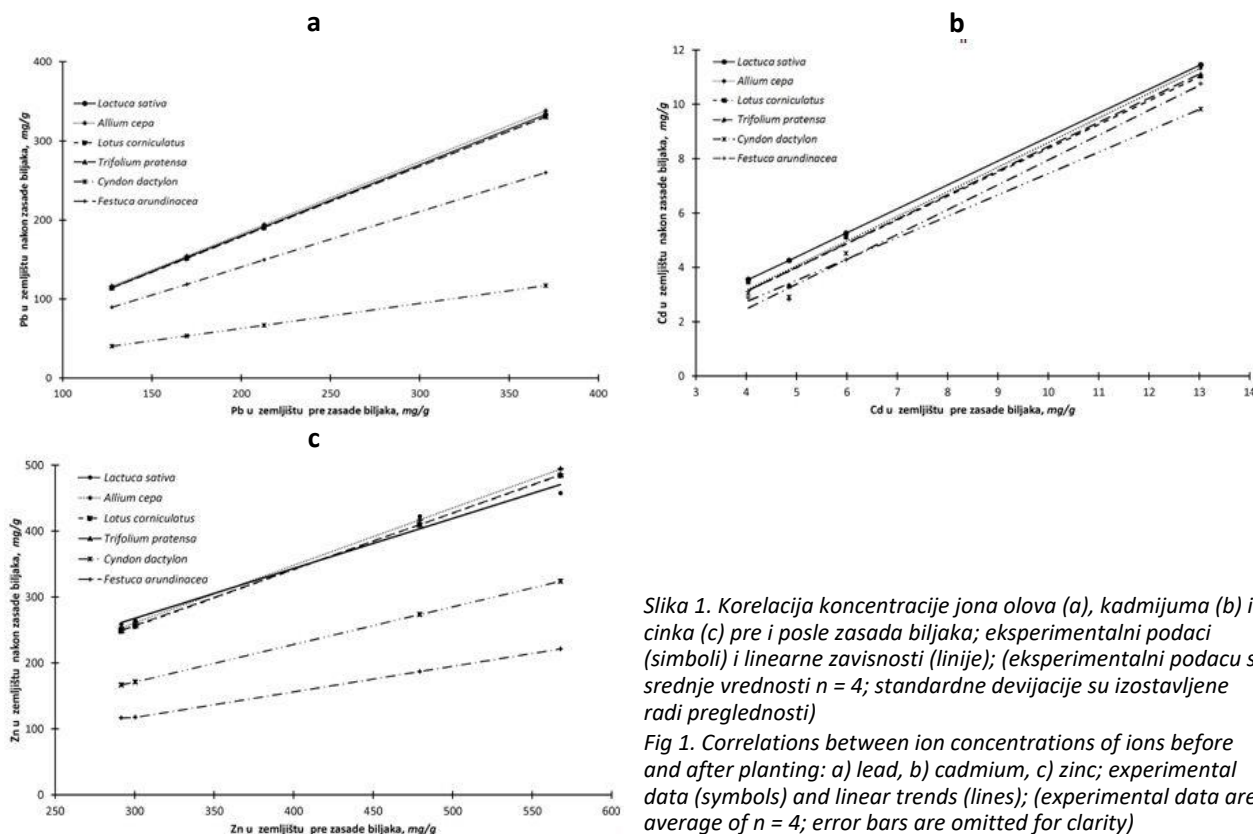
Vrednosti dobijene merenjem sugerišu mogućnost modelovanja koncentracije nakon zasade i ukazuju na linearnu regresiju:

$$y = \begin{cases} 0; & x \leq \left| \frac{p_2}{p_1} \right| \\ p_1 x + p_2; & x > \left| \frac{p_2}{p_1} \right| \end{cases}$$

gde su: x i y koncentracije pre i nakon zasada, redom; p_1 i p_2 –koeficijenti modela.

Slični modeli su korišćeni i u ranijim istraživanjima na raznim biljkama.[41] Vrednosti koeficijenta ovog modela, za razmatrane teške metale i biljne vrste, određeni su minimizacijom srednje kvadratne greške i dati su u Tabeli 2.

Poslednje dve kolone u Tabeli 2 sadrže vrednosti statističkih pokazatelja kvaliteta modela: koren srednje kvadratne greške (Residual Standard Error – RSE) i srednja relativna greška (Mean Relative Error – MRE). Što su vrednosti ovih statističkih pokazatelja manje, to je model tačniji. S tim u vezi može se zaključiti da se usvojenim modelom dovoljno dobro može prikazati zavisnost koncentracija jona Pb i Zn nakon zasada od vrednosti koncentracija metala u zemljištu pre zasada. Srednja relativna greška (MRE) u slučaju Cd je nešto veća od 7 %, što nameće potrebu korišćenja nelinearnog modela za čije je razvijanje potrebno imati više uzoraka, što može biti predmet daljeg istraživanja.



Slika 1. Korelacija koncentracije jona olova (a), kadmijuma (b) i cinka (c) pre i posle zasada biljaka; eksperimentalni podaci (simboli) i linearne zavisnosti (linije); (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti $n = 4$; standardne devijacije su izostavljene radi preglednosti)

Fig 1. Correlations between ion concentrations of ions before and after planting: a) lead, b) cadmium, c) zinc; experimental data (symbols) and linear trends (lines); (experimental data are average of $n = 4$; error bars are omitted for clarity)

U okviru ovog rada ideja je bila da se proveriti kako odabrane biljne vrste utiču na koncentraciju jona ispitivanih metala u zemljištu. Odabrano je 6 različitih biljnih vrsta, pri čemu svaka od njih ima različit period vegetacije (životni vek). Kako je najmanje maksimalno vreme vegetacije jedne od biljaka (*Lactuca sativa*) 120 dana to je odabrano vreme praćenja svih biljaka 4 meseca. U tom periodu se ne dostiže maksimalna količina jona koju jedna biljka može da usvoji. Dakle količina usvojenih jona u biljkama bi se tokom vremena povećavala sve do zasićenja. Iz tih razloga modelovanje za koncentraciju blizu zasićenja nije izvršeno jer to nije bio cilj ovog istraživanja, već se ono zasniva samo na proveriti kako pojedine biljke u određenom (praćenom) vremenskom periodu (od 4 meseca) usvajaju jone metala iz zemljišta.

Na osnovu vrednosti koeficijentata korelacije za primenjeni model može se zaključiti da između količine jona u zemljištu pre i nakon zasada biljaka postoji skoro idealna linearna korelacija (~ 1). Parametri jednačine se računaju korišćenjem metode najmanjih kvadrata. Parametar p_1 – regresioni koeficijent, predstavlja koncentraciju jona koji ostaju u zemljištu nakon zasada biljke (ukoliko bi se količina jona u zemljištu povećala npr. za n jedinica mere – broj usvojenih jona iz zemljišta bi se u proseku povećao za $n(1-p_1)$).

Kako su svi eksperimenti sprovedeni nad zemljištem u kojem je zastupljena određena količina jona ispitivanih metala, predloženi model

$$y = \begin{cases} 0; & x \leq \frac{p_2}{p_1} \\ p_1 x + p_2; & x > \frac{p_2}{p_1} \end{cases}$$

opisuje linearnu zavisnost između jona metala pre i posle zasada biljaka pri čemu je $|p_1/p_2|$ početna koncentracija jona metala u zemljištu. Očigledno je da ne postoji mogućnost da se na ovaj način (uzgojem biljaka) iz zemljišta ukloni kompletna količina jona metala iz zemljišta. Osim toga, treba istaći da se izmerene vrednosti koncentracija jona metala u uzorcima zemljišta pre zasada biljaka nalaze u širokom opsegu vrednosti (za Pb^{2+} od 124,85 do 380,31, za Cd^{2+} od 3,84 do 13,53 i za Zn^{2+} od 287,55 do 575,44 $\mu g\ g^{-1}$), zbog čega su modeli opšteg karaktera jer prikazuju linearnu zavisnost koncentracija metala u zemljištu pre i nakon zasada.

Na osnovu slike 1 (a, b, c) može se uočiti da biljke *F. arundinacea* i *C. dactylon* pokazuju veću sposobnost usvajanja jona Pb i Zn u poređenju sa ostalim biljkama. Što se tiče jona Cd može se uočiti da odabrane biljne vrste manje usvajaju Cd što je prethodno objašnjeno prisustvom Zn; ipak najbolji rezultat je ostvaren sa *C. dactylon*. *Festuca arundinacea* i *C. dactylon* spadaju u porodicu trava, čije se vrste često odlikuju povećanim stepenom tolerancije na teške metale, kao

i dobrom sposobnošću akumulacije istih.[39,40] Najmanju sposobnost usvajanja za jone sva tri metala pokazale su *L. sativa* i *A. cepa*.

Tabela 2. Koeficijenti i statistički pokazatelji kvaliteta modela

Table 2. Coefficients and statistical indicators of the quality of the model

		p ₁	p ₂	koeficijent korelacije	kovarijansa	RSE	MRE, %
Pb ²⁺	<i>Latuca sativa</i>	0,9006	-0,1996	1,0000	7613,2	0,0875	0,0349
	<i>Allium cepa</i>	0,9118	0,0427	1,0000	7708,3	0,3027	0,1193
	<i>Lotus corniculatus</i>	0,8936	-0,1114	1,0000	7554,5	0,0265	0,0113
	<i>Trifolium pratense</i>	0,8901	0,8036	1,0000	7524,2	0,2201	0,0814
	<i>Cyndon dactylon</i>	0,3156	-0,1008	1,0000	2667,7	0,0444	0,0559
	<i>Festuca arundinacea</i>	0,7022	-0,1345	1,0000	5936,0	0,2459	0,1038
Cd ²⁺	<i>Latuca sativa</i>	0,8793	0,0016	1,0000	11,2	0,0062	0,0803
	<i>Allium cepa</i>	0,9050	-0,4575	0,9939	11,5	0,5061	7,9057
	<i>Lotus corniculatus</i>	0,8768	-0,3879	0,9939	11,1	0,4910	7,7930
	<i>Trifolium pratense</i>	0,8890	-0,4406	0,9947	11,3	0,4617	7,2954
	<i>Cyndon dactylon</i>	0,7855	-0,4011	0,9941	10,0	0,4335	7,8073
	<i>Festuca arundinacea</i>	0,9141	-1,1881	0,9961	11,6	0,4066	7,1991
Zn ²⁺	<i>Latuca sativa</i>	0,7572	40,5844	0,9916	10557,9	16,4600	2,4075
	<i>Allium cepa</i>	0,8714	-0,7193	1,0000	12150,0	0,2827	0,0578
	<i>Lotus corniculatus</i>	0,8551	-0,6271	1,0000	11921,7	0,4651	0,0758
	<i>Trifolium pratense</i>	0,8542	0,4085	1,0000	11910,0	0,1968	0,0424
	<i>Cyndon dactylon</i>	0,5698	0,3745	1,0000	7944,4	0,3051	0,0910
	<i>Festuca arundinacea</i>	0,3826	3,8242	0,9998	5334,6	1,2510	0,5813

RSE - Residual Standard Error, MRE - Mean Relative Error

4. ZAKLJUČAK

Rezultati prikazani u ovom radu ukazuju da je u svim analiziranim uzorcima aluvijalnog zemljišta, koncentracija jona Pb²⁺, Cd²⁺ i Zn²⁺ bila povišena. Izraženo u procentima, analizirane povrtarske biljke (*Latuca sativa* L. i *Allium cepa* L.) i leguminoze (*Lotus corniculatus* L. i *Trifolium pratense* L.) iz zemljišta su akumulirale 9–11 % Pb i 12–33 % Cd i 11–19 %. Vrsta *Cyndon dactylon* (L.) Pers. usvojila je oko 69% Pb, 24–40% Cd i 43% Zn, dok je vrsta *Festuca arundinacea* Schreb. usvojila 39–40 % Zn, 58–81 % Cd, i Pb do 70 %. Dobijeni rezultati ukazuju na visok stepen tolerancije biljaka *Cyndon dactylon* i *Festuca arundinacea*. Simulacijom procesa bioakumulacije usvojen je model koji daje zavisnosti koncentracije jona metala u zemljištu pre i posle zasada biljaka. Koeficijent modela, za razmatrane slučajeve teških metala i biljnih vrsta, određeni su minimizacijom srednje kvadratne greške i date su vrednosti statističkih pokazatelja kvaliteta modela RSE (Residual Standard Error) i MRE (Mean Relative Error). Zavisnost koncentracije jona metala od aktivnosti biljaka zasniva se na polinomu prvog reda. Što su vrednosti ovih koeficijenata bliže nuli, to je model tačniji. S tim u vezi može se zaključiti da se usvojenim modelom dovoljno dobro može prikazati zavisnost koncentracija jona Pb²⁺ i Zn²⁺ pre i posle zasada biljaka. Srednja relativna greška (MRE) vrednosti modela od izmerenih vrednosti u slučaju Cd je nešto veća od 7 %, što sugeriše potrebu korišćenja nelinearnog modela za čije je razvijanje potrebno imati više uzoraka, što će biti predmet daljeg istraživanja.

REFERENCE

- [1] Li X, Thornton I. Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities. *Appl. Geochem.* 2001; 16: 1693-1706.
- [2] Singh BR, Gupta SK, Azaizeh H, Shilev S, Sudre D, Song WY, Martinoia E, Mench M. Safety of food crops on land contaminated with trace elements. *J Sci Food Agric.* 2011; 91: 1349-1366.
- [3] Xu LL, Fan ZY, Dong YJ, Kong J, Liu S, Hoou J, Bai XY. Effects of exogenous NO supplied with different approaches on cadmium toxicity in lettuce seedlings. *Plant Biosyst.* 2013; 149:270-279.
- [4] Kastori R, Petrović N, Arsenijević-Maksimović I, Teški metali i biljke. U: Kastori R, ed. Teški metali u životnoj sredini. Naučni institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad; 1997: 195-247. (In Serbian)



- [5] Basile A, Sorbo S, Conte B, Golia B, Montanari S, Castaldo Cobiانchi R, Esposito S. Antioxidant activity in extracts from *Leptodictyum riparium* (Bryophyta), stressed by heavy metals, heat shock, and salinity. *Plant Biosyst.* 2011; 145: 77-80.
- [6] Kalavrouziotis IK, Koukoulakis PH. Contribution of elemental interactions in total essential nutrient and heavy metal content in cabbage under treated wastewater irrigation. *Plant Biosyst.* 2012; 146: 491-499.
- [7] Lagerwerff JV. Lead, mercury and cadmium as environmental contaminants. In: Mortvedt JJ, Giordano PM, Lindsay WL, eds. *Micronutrients in Agriculture*. Soil Sci. Soc. Am. Madison, Wisconsin; 1972: 593-635.
- [8] Seregin IV, Ivanov VB. Physiological Aspects of cadmium and lead toxic effects on higher plants. *Russ J Plant Physiol.* 2001; 48: 523-544.
- [9] Nagajyoti PC, Lee KD, Sreekanth TVN. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environ Chem Lett.* 2010; 8: 199-216.
- [10] Siedlecka A. Some aspects of interactions between heavy metals and plant nutrients. *Acta Soc. Bot. Pol.* 1995; 64: 265-272.
- [11] Waisberg M, Black WD, Waisberg CM, Hale B. The effect of pH, time and dietary source of cadmium on bioaccessibility and adsorption of cadmium to/from lettuce (*Lactuca sativa* L. Cv. *Ostinata*). *Food and Chem Toxicol.* 2004; 42: 835-842.
- [12] Stanišić Stojić S, Ignjatović LM, Popov S, Škrivanj S, Đorđević AR, Stojić S. Heavy metal accumulation in wheat and barley: The effects of soil presence and liquid manure amendment. *Plant Biosyst.* 2016; 150: 104-110.
- [13] Huang B, Kuo S, Bembenek R. Cadmium uptake by lettuce from soil amended with phosphorus and trace elements fertilizers. *Water Air Soil Pollut.* 2003; 147: 109-127.
- [14] Tyriakioglu M, Eker S, Ozkutlu F, Husted S, Cakmak I. Antioxidant defense system and cadmium uptake in barley genotypes differing in cadmium tolerance. *J Trace Elem Med Biol.* 2006; 20: 181-189.
- [15] Das P, Samantaray S, Rout GR. Studies on cadmium toxicity in plants: a review. *Environ Pollut.* 1997; 98: 29-36.
- [16] Liu JG, Liang JS, Li KQ, Zhang ZJ, Yu BY, Lu XL, Yang JC, Zhu QS. Correlations between cadmium and mineral nutrients in absorption and accumulation in various genotypes of rice under cadmium stress. *Chemosphere.* 2003; 52: 1467-1473.
- [17] Dražević Lj. Zagađenje teškim metalima u aluvionu reke Ibar u severnom delu Kosova i Metohije, Doktorska disertacija, Fakultet tehničkih nauka, Kosovska Mitrovica. 2009, pp 94. (In Serbian)
- [18] Tangahu BV, Abdullah SRS, Basri H, Idris M, Anuar N, Mukhlisin M. A review on heavy metals (As, Pb and Hg) uptake by plants through phytoremediation. *Int J Chem Eng.* 2011; ID 939161, 31 pages
- [19] Pollard AJ, Powell KD, Harper FA, Smith JAC. The genetic basis of metal hyperaccumulation in plants. *Crit Rev Plant Sci.* 2002; 21: 539-566.
- [20] Marić M, Antonijević M, Alagić S. The investigation of possibility for using some wild and cultivated plants as hyperaccumulators of heavy metals from contaminated soil. *Environ Sci Pollut.* 2013; 20: 1181-1188.
- [21] Sekara A, Poniedzialek M, Ciura J, Jedreszczyk E. Cadmium and lead accumulation and distribution in the organs of nine crops: implications for phytoremediation. *Pol J Environ Stud.* 2005; 14: 509-516.
- [22] Babincev LJ. Razvoj i primena potencimetrijske stripping analize za određivanje sadržaja teških metala u ekosistemu, Doktorska disertacija, Univerzitet u Prištini, Fakultet tehničkih nauka, Kosovska Mitrovica. 2012, pp 160. (In Serbian)
- [23] Babincev LJM, Rajaković LjV, Budimir MV, Perić-Grujić AA, Sejmanović DM. Woody plant willow function in river water protection, *Hem Ind.* 2011; 65: 397-401.
- [24] Babincev LJM, Budimir MV, Rajaković LjV. Sorpcija olova, kadmijuma i cinka u sedimenata iz vazduha primenom vlakana prirodne vune, *Hem Ind.* 2013; 67: 349-355. (In Serbian)
- [25] Babincev Lj, Rajaković Lj, Determination of the lead content in spinach by utilization of the potentiometric stripping analysis, *Journal EPM.* 2010; 2: 35-44.
- [26] Babincev LJM, Rajaković LjV, Budimir MV, Sredočić I. Determination of lead, cadmium and zinc applying the stripping analysis on biomass of natural grasslands, *Biotech Anim Husbandry.* 2011; 2: 251-257.
- [27] Babincev Lj, Sredočić-Ignjatović I, Stević D. Determination of heavy metals in soil and biomass by the application of potentiometric stripping analysis. *Zaštita Materijala.* 2017; 58: 235-242.
- [28] Suturović ZJ. Ispitivanje uslova predelektrolize kao prve faze elektrohemijske stripping analize, Magistarski rad, Tehnološki fakultet, Novi Sad. 1985, pp 115. (In Serbian)
- [29] Suturović ZJ. Povećanje osetljivosti potencimetrijske stripping analize, Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Novi Sad. 1992, pp 125. (In Serbian)
- [30] Suturović ZJ. Elektrohemijska stripping analiza, Tehnološki Fakultet, Novi Sad. 2003. (In Serbian)
- [31] Pravilnik o dozvoljenim količinama opasnih i štetnih materija u zemljištu i vodi za navodnjavanje i metodama njihovog ispitivanja, Službeni glasnik RS, BR. 23/1994.
- [32] Bogdanović D, Ubović M, Hodžić V. Teški metali u zemljištu. U: Kastori R, ed. *Teški metali u životnoj sredini*. Naučni institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad. 1997: 95-143. (In Serbian)
- [33] Demirezen D, Aksoy A. Heavy metal levels in vegetables in Turkey are within safe limits for Cu, Zn, Ni and exceeded for Cd and Pb. *J Food Qual.* 2006; 29: 252-265.
- [34] Dogar MA, Van Hai T, Effect of N, P and HCO₃⁻ levels in the nutrient solution on rate of Zn absorption by rice roots and Zn content in plants, *Z Pflanzenphysiol.* 1980; 98: 203-212.

- [35] Loneragan JF, Grove TS, Robson AD, Snowball K, Phosphorus Toxicity as a Factor in Zinc phosphorus Interaction in Plant, *Soil Sci Am J.* 1979; 43: 966-972.
- [36] Noelia Jimenez M, Bacchetta G, Casti M, Navarro FB, Lailena AM, Fernandez-ondono E. Study of Zn, Cu and Pb content in plants and contaminated soils in Sardinia. *Plant Biosyst.* 2014; 148: 419-428.
- [37] Oymak T, Tokalioglus S, Yilmaz V, Katral S, Aydin D. Determination of lead and cadmium in food samples by coprecipitation method. *Food Chem.* 2009; 113: 1314-1317.
- [38] Simić AS, Dželatović ŽS, Vučković SM, Sokolović DR, Mandić VT, Anđelković BS. Upotrebna vrednost i akumulacija teških metala u krmmim travama odgajenim na pepelištu termoelektrane. *Hem Ind.* 2015; 69: 459-467. (In Serbian)
- [39] Bothe H. Plants in Heavy Metal Soils. In: Sheremeti I, Varma A, eds. *Detoxification of Heavy Metals. Soil Biology Volume 30*, Springer, Berlin, Heidelberg. 2011: 35-57.
- [40] Shu W, Zhao Y, Yang B, Xia H, Lan C. Accumulation of heavy metals in four grasses grown on lead and zinc mine tailings. *J Environ Sci-China.* 2004; 16; 730-734.
- [41] Petrović MS. Uklanjanje teških metala iz njihovih vodenih rastvora otpadnom biomasom na bazi kukuruza (*Zea mays* L.), Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd. 2016, pp 175. (In Serbian)

SUMMARY

ANALYSIS AND SIMULATION OF BIOACCUMULATION OF SELECTED METALS FROM CONTAMINATED SOIL

Ljiljana M. Babincev, Miljana Marković, Dragana Radosavljević

Faculty of Technical Sciences, University of Priština, Kosovska Mitrovica, Serbia

(Scientific paper)

The aim of this study was: I) to determine Pb, Cd and Zn concentrations in alluvial soil before and after planting selected plant species, and II) modeling of the bioaccumulation process in the examined soil, using several plant species. Soil samples were collected from the northern part of Kosovo and Metohija, and the selected plants were: a) vegetables: *Lactuca sativa* L. and *Allium cepa* L.; b) legumes: *Lotus corniculatus* L. and *Trifolium pratense* L.; and c) grasses (weed plants): *Cynodon dactylon* (L.) Pers. and *Festuca arundinaceae* Schreb. The experimental part of the work was carried out by vegetation experiments, and heavy metal concentrations were determined by potentiometric stripping analysis (PSA). The obtained results show that: I) the heavy metal concentrations in the analyzed soil were above allowed values at all measuring points; II) the selected species accumulated heavy metals to some extent. Expressed in percentages, vegetables and legumes accumulated 9–11 % Pb, 12–33 % Cd and 11–19 % Zn. *Cynodon dactylon* Pers. accumulated about 69 % Pb, 24–40 % Cd and 43 % Zn. *Festuca arundinaceae* accumulated 39–40 % Zn, 58–81 % Cd, and Pb up to 70 %. The obtained results indicate high tolerance to heavy metals, especially in the case of *Festuca arundinaceae*. By simulation of the bioaccumulation process it has been established that the dependence of the concentration of metal ions before and after planting represents a linear regression. Coefficients of the model, for the discussed cases of heavy metals and plant species, were determined by minimization of the mean square error, and quality of model fits was evaluated by the values of the statistical indicators the RSE (Residual Standard Error) and MRE (Mean Relative Error). The closer the values of these indicators are to zero, the more accurate the model is. It can be concluded that the adopted model describes sufficiently well the dependence of concentrations of Pb and Zn in the soil before and after planting. The mean relative error (MRE) in the case of Cd is slightly higher than 7 %, which suggests that the use of a non-linear model is needed for which it is necessary to have additional samples available, which can be the subject of further research.

Keywords: heavy metals • soil • plants • PSA • bioaccumulation

