

## UTICAJ pH TLA I DODATKA HELATNOG AGENSA NA SADRŽAJ OLOVA U POJEDINIM BILJKAMA

### INFLUENCE pH OF SOIL AND ADDING A COMPLEXING AGENT ON THE CONTENT OF LEAD IN CERTAIN PLANTS

Amira Pašalić, dipl.ing., Univerzitet u Zenici,  
Metalurški institut “Kemal Kapetanović” u Zenici

Farzet Bikić, vanredni profesor,  
Univerzitet u Zenici,  
Fakultet za metalurgiju i materijale u  
Zenici

Šefket Goletić, redovni profesor,  
Univerzitet u Zenici,  
Mašinski fakultet u Zenici

#### REZIME

*U ovom radu je ispitivan uticaj pH tla i dodatka kompleksirajućeg agensa na sadržaj olova u pojedinim biljkama. Kompleksiranje tla je izvršeno sa rastvorom etilendiaminotetrasirćetne kiseline (EDTA), a obaranje pH vrijednosti tla sa rastvorom  $Al_2(SO_4)_3$ . Biljke koje su korištene za navedena ispitivanja su: zelena salata (lat. *Lactuca sativa capitata*), mješavina trava, djetelina (lat. *Trifolium repens*), kukuruz (lat. *Zea mays*) i kopriva (lat. *Urtica dioica*). Rezultati provedenih ispitivanja pokazuju da akumulacija olova iz tla u biljke zavisi ne samo od vrste podloge tla nego i od od vrste biljke. Takođe se generalno može reći da je povećanje kiselosti tla kao i kompleksiranje (kiselog i baznog tla) doprinijelo povećanju akumulacije olova iz tla u većinu upotrijebljenih biljaka.*

**Ključne riječi:** olovo, biljke, tlo, AAS, pH, kompleksiranje

#### ABSTRACT

*In this paper is tested influence pH of soil and adding a complexing agent on the content of lead in certain plants. The soil is complexed with a solution of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA). Reducing the pH of the soil is done with a solution  $Al_2(SO_4)_3$ . Plants that were used for the above tests are: lettuce (lat. *Lactuca sativa capitata*), a mixture of grass, clover (lat. *Trifolium repens*), maize (lat. *Zea mays*) and nettle (lat. *Urtica dioica*). Test results show that the accumulation of lead from soil to plants depends not only on the type of surface soil, but also of the type of plant. Generally, the results show that the acidification of soil and complexation (acidic and basic soil) contributed to increased accumulation of lead from soil in the most used plants.*

**Key words:** lead, plants, soil, AAS, pH, complexation

#### 1. UVOD

Sadržaj olova u tlu je uglavnom vezan za matični supstrat. Osim prirodnog sadržaja, olovo u okolišu potiče i iz izvora čovjekove aktivnosti, kao što su rudnici i topionice olova, metalurška postrojenja, proizvodnja baterija i akumulatora, plastičnih masa, pesticida, itd., čime mu se koncentracija u tlu znatno povećava. Od početka masovnijeg korištenja automobila, odnosno benzinskih motora, glavni uzrok onečišćenja tla olovom bili su njihovi izduvni plinovi. Sagorijevanjem benzina sa dodatkom tetraetil-olova, osim ugljičnog dioksida

i vode, nastaje i olovni dioksid, koji se taloži na tlo u neposrednoj okolini saobraćajnice [1, 2]. U površinskoj zoni tla, olovo je uglavnom antropogenog porijekla. U tlu se "udružuje" sa mineralima gline (naročito ilitom), zatim Mn-oksidima, Fe i Al hidroksidima i naročito sa organskom materijom zbog čega mu se smanjuje mobilnost, pa mu je i povišena koncentracija bliže površini tla, čime dugo ostaje biodostupan [3]. Vrijednost pH utiče na sadržaj teških metala u tlu, jer povećana mobilnost olakšava ispiranje oborinskim i podzemnim vodama, pa uslovljava intenzivnije usvajanje od strane biljaka. Kompleksirajuća sredstva povećavaju rastvorljivost metala, čime se postiže njihova veća akumulacija u biljkama, s obzirom da biljke hranjive i druge materije mogu usvajati samo kao vodene rastvore. Glavni put ulaska teških metala u biljke je apsorpcija preko korijena iz tla gdje biljke rastu. Nakupljanje jona olova kod većine biljaka je intenzivnije u korijenu, zatim nešto manje u stablu i listu, a najmanje ga ima u plodu i sjemenkama [3, 4, 5].

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio ovog rada se sastoji iz:

- hemijske analize tla u polaznom stanju,
- analize olova u tlu i pripreme tla za zasijavanje odabranog bilja,
- zasijavanje sjemena i njegovanje do postizanja odgovarajućeg rasta,
- obrada biljnog materijala i njegova hemijska analiza na sadržaj olova.

Tlo koje je korišteno za ovaj eksperiment, uzeto je s površina uz saobraćajnicu u neposrednoj blizini Željezare u Zenici, prenijeto u laboratorij, te je miješanjem u rotacionom bubnju homogenizirano. Hemijska analiza tla u polaznom stanju je rađena standardnom metodom propisanom standardima: JUS B.B8.070; JUS B.G8.107; JUS B.G8.111. Određivanje sadržaja olova u pripremljenom tlu rađeno je prema standardu ISO 11466, spektrometrijskim metodama AAS i ICP-OES, na uređajima atomski apsorpcioni spektrometar, PERKIN ELMER 3110 i atomski emisijski spektrometar, PERKIN ELMER 7000DV.

Osim određivanja sadržaja olova, određena je i pH vrijednost suspenzije uzorka tla. pH reakcija tla je određena u vodenoj suspenziji, čime se dobije aktivna kiselost, i suspenziji tla u 1M rastvoru KCl, čime se dobije potencijalna kiselost.

U cilju provođenja planiranih ispitivanja, nakon obaranja pH vrijednosti tla, pristupilo se i kompleksiranju tla, odnosno dodavanju rastvora etilendiaminotetrasirćetne kiseline (EDTA) kao kompleksirajućeg agensa. Za ispitivanje uticaja pH tla i dodatka kompleksirajućeg agensa na sadržaj olova u pojedinim biljkama pripremljene su četiri podloge tla: alkalna (A), kisela (K), alkalna kompleksirajuća (AK) i kisela kompleksirajuća (KK). Kompleksiranje tla je, kako je rečeno, izvršeno sa rastvorom EDTA, a obaranje pH vrijednosti sa rastvorom  $Al_2(SO_4)_3$ . Za pripremu svih rastvora korištenih u ovom eksperimentu korištene su super čiste hemikalije i redestilovana voda. Homogenizirano tlo je raspoređeno u dvadeset posuda od 12 dm<sup>3</sup>.

Biljke koje su korištene za navedena ispitivanja su: zelena salata (*lat. Lactuca sativa capitata*), mješavina trava, djetelina (*lat. Trifolium repens*), kukuruz (*lat. Zea mays*) i kopriva (*lat. Urtica dioica*). Priprema tla za sisanje, sisanje i rast biljaka se odvijalo u zatvorenom prostoru, kako bi se izbjeglo dodatno unošenje teških metala iz atmosfere preko nadzemnih dijelova biljaka. Nakon navedenih radnji, pristupilo se zasijavanju pomenutih biljnih vrsta. Posude sa zasađenim biljkama su smještene u prostoriju na mjestu koje je omogućavalo odgovarajuću osvjetljenost. Za eksperiment je odabran zatvoren prostor, uz zalijevanje biljaka destilovanom vodom, kako bi se izbjegla bilo kakva kontaminacija navedenim metalima sa strane, pogotovo taloženjem prašine i lebdećih čestica iz okolne atmosfere.

Nakon što je prošla vegetacija, nadzemni dijelovi biljaka su sječenjem, neposredno iznad korijena, uzeti iz posuda u kojima su bile zasađene, osušeni na zraku, zatim u sušioniku na

105 °C i usitnjeni drobljenjem, a na kraju u ahatnom tarioniku. Za određivanje sadržaja Pb, odvagano je po 1,000 g biljnog materijala i preneseno u platinskom lončiću u kojem je pažljivo spaljen bez pojave plamena. Ugljenisani ostatak je spaljen u žarnoj peći, držanje oko 15 minuta na temperaturi 750 °C. Nakon toga, u lončić je dodano 5 cm<sup>3</sup> vode i 2 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> i, uz blago zagrijavanje, sadržaj u lončiću je preveden u rastvor. Dobijeni rastvor je kvantitativno prenesen u odmjernu tikvicu od 25 cm<sup>3</sup>, koja je nakon hlađenja na sobnu temperaturu, dopunjena vodom do marke [6, 7].

Cijeli eksperiment – priprema podloge, zasijavanje i uzgajanje eksperimentalnih biljaka, i hemijska analiza na sadržaj teških metala u tlu i biljkama, rađen je u hemijskom laboratoriju Metalurškog instituta “Kemal Kapetanović” u Zenici.

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

U tabeli 1 je dat hemijski sastav tla koje je korišteno za eksperiment, kao i pH vrijednost tla (aktivna i potencijalna kiselost).

Tabela 1. Rezultati hemijske analize tla (nulto stanje)

pH u H <sub>2</sub> O	pH u 1M KCl	S a d r ž a j (maseni %)										
		CaO	MgO	MnO	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gž	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
7,8	6,9	13,0	3,32	0,36	34,0	2,0	0,43	0,39	7,3	14,4	24,5	0,23

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 1 može se reći da je tlo koje je uzeto za eksperiment alkalno. Tlo je opskrbljeno kalcijumom i željezom, te siromašno fosforom.

Sadržaj olova u tlu, nulto stanje je iznosio **280 mg/kg<sub>s.m.</sub>**. Granične vrijednosti sadržaja Pb u tlu propisane su Pravilnikom o utvrđivanju štetnih i opasnih materija u zemljištu i metode njihovog ispitivanja „Službene novine Federacije BiH“, broj 52/09, (tabela 2) [8].

Tabela 2. Granične vrijednosti sadržaja teških metala izraženo u mg/kg zrakosuhog tla[8].

Granične vrijednosti Pb u zavisnosti od teksture tla (mg/kg <sub>s.m.</sub> )		
Pjeskovito tlo	Praškasto- ilovasto tlo	Glinovito tlo
50	80	100

Upoređivanjem sadržaja olova u tlu sa propisanim graničnim vrijednostima jasno se uočava da koncentracija Pb prelazi propisane granične vrijednosti. Na osnovu hemijske analize tla na Pb, bilo je jasno da Pb nije potrebno dodatno unositi u tlo. Na ovaj način su uslovi rasta biljaka u laboratoriju bili vrlo slični onim u prirodi. Nakon utvrđivanja nultog stanja tla: hemijskog sastava, pH reakcije i sadržaja Pb u tlu, s obzirom da su rezultati pokazali da je tlo za zasijavanje alkalno, u deset posuda sa tlom se pristupilo njegovom zakiseljavanju rastvorom Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (K podloga). U dva tipa podloge (5 posuda sa A-podlogom i 5 posuda sa K-podlogom), dodat je rastvor EDTA, te su na taj način pripremljene podloge A-K i K-K. Nakon pripreme podloga za zasijavanje ponovo je odrađena pH vrijednost tla u vodi i KCl-u, te su izmjerene vrijednosti predstavljene u tabeli 3.

Tabela 3. pH vrijednost tla pripremljenog za sijanje

Vrsta podloge tla	pH (u H <sub>2</sub> O)	pH (u 1M KCl)
A	7,8	6,9
K	6,3	5,7
A-K	6,8	6,0
K-K	5,9	5,3

Na osnovu dobijenih vrijednosti pH tla može se reći da se postiglo povećanje kiselosti dodavanjem rastvora Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> i rastvora EDTA-a. U tabeli 4 je prikazan analizirani sadržaj olova u biljkama korištenim u eksperimentu.

Tabela 4. Sadržaj Pb u biljkama (mg/kg<sub>s.m.</sub>) u zavisnosti od pH vrijednosti i kompleksiranja tla

Vrsta biljke	Vrsta podloge tla			
	A	K	A-K	K-K
Zelena salata	18,0	22,0	8,7	10,8
Djetelina	2,0	3,1	5,0	4,7
Mješavina trava	1,8	2,9	6,2	8,8
Kukuruz	10,0	3,6	14,0	6,2
Kopriva	22,0	8,0	30,1	4,9

Sadržaj olova u alkalnom tlu se kretao od 1,8 mg/kg<sub>s.m.</sub> do 22,0 mg/kg<sub>s.m.</sub>. Najveću akumulaciju olova su imale kopriva i zelena salata, dok se za djetelinu i mješavinu trava može reći da su najmanje usvajali ovaj element. U kiselom tlu vrijednost olova se kretala od 2,9 mg/kg<sub>s.m.</sub> u djetelini do 22,0 mg/kg<sub>s.m.</sub> u zelenoj salati. Prirodni sadržaj olova u biljkama kreće se u granicama 0,1 i 5 mg/kg (Bašić et al., 1988), a prosječna vrijednost 0,1 do 10 mg/kg<sub>s.m.</sub> (Bohn et al., 1985) [2]. Zelena salata u nezagađenim oblastima sadrži u prosjeku od 0,7 do 3,6 mg/kg<sub>s.m.</sub> olova, a jestivi dijelovi od 0,05 do 3 mg/kg<sub>s.m.</sub>. Upoređujući vrijednosti iz tabele 4 sa prirodnim vrijednostima može se reći da zelena salata, kopriva i kukuruz sadrže olovo iznad tih vrijednosti. Sadržaj olova u biljkama se, sa smanjenjem pH vrijednosti tla, povećava kod zelene salate, djeteline i mješavine trava, dok se za kukuruz i koprivu, sa ovakvim tipom tla, može reći da se čak biodostupnost olova smanjuje.

Neki autori smatraju da je nakupljanje jona olova kod većine biljaka intenzivnije u korijenu nego u nadzemnom dijelu. Velika moć korijena u akumulaciji jona olova bi mogla da bude i jedan vid zaštite nadzemnog dijela od njegove veće koncentracije u spoljašnjoj sredini [9]. Na osnovu provedenog istraživanja može se zaključiti da je u korijenu moguće nakupljanje većeg sadržaja olova, te da olovo nije translocirano u nadzemne dijelove odakle je i rađena hemijska analiza.

Da bi se povećala akumulacija Pb iz tla, nakon obaranja pH vrijednosti, pristupilo se i kompleksiranju tla, odnosno dodavanju rastvora EDTA. Sadržaj teških metala kompleksiranjem alkalnog tla (AK) je varirao zavisno od vrste biljke i kretao se od najniže registrovane vrijednosti od 5,0 mg/kg<sub>s.m.</sub> za djetelinu, do najviše od 30,1 mg/kg<sub>s.m.</sub> za koprivu (tabela 4).

Na osnovu podataka iz tabele 4, poređenjem podloga A i AK uočava se da se kompleksiranjem alkalnog tla, odnosno dodavanjem rastvora EDTA-a u tlo, povećava koncentracija olova u svim biljkama, osim za slučaj zelene salate. Najveće povećanje

akumulacije olova u nadzemnim dijelovima, skoro tri puta, bilo je kod uzoraka mješavine trava.

Sadržaj olova kompleksiranjem kiselog tla je varirao zavisno od vrste biljke i kretao se od najniže registrovane vrijednosti od 4,7 mg/kg<sub>s.m.</sub> za djetelinu, do najviše od 10,8 mg/kg<sub>s.m.</sub> za zelenu salatu. Na osnovu podataka iz tabele 4, poređenjem podloga K i KK, uočava se da kompleksiranjem kiselog tla dolazi do povećanja akumulacije olova u nadzemnim dijelovima djeteline, mješavine trava i kukuruza.

Uočeno je da kompleksiranje tla, kako alkalnog tako i kiselog, ne dovodi do povećanja akumulacije olova u zelenoj salati. Za koprivu se može reći da ima manju akumulaciju olova u kiselom tlu, nego u alkalnom, pa samim tim i u kiselu-kompleksiranom (K-K) tlu joj je usvajanje olova manje.

Količina usvojenog olova većim dijelom zavisi od biljke do biljke, odnosno od mehanizma usvajanja koje se odvija u korijenu. Naime, različite biljke sadrže različita kompleksirajuće supstance pomoću kojih se odvija usvajanje mineralnih materija iz tla. Ovom činjenicom bi se moglo objasniti zašto kopriva i salata manje usvajaju olovo iz K-K podloge, iako se zna da EDTA-a povećava rastvorljivost.

#### 4. ZAKLJUČCI

Ispitivanjem uticaja pH tla i dodatka kompleksirajućeg agensa na sadržaj olova u pojedinim biljkama može se zaključiti sljedeće:

- Povećanjem kiselosti tla dolazi do povećanja akumulacije olova u djetelini, mješavini trava i zelenoj salati.
- Kompleksiranjem alkalnog tla povećava se akumulacija olova za sve ispitivane biljke, osim za zelenu salatu.
- Kompleksiranjem kiselog tla dolazi do povećanja akumulacije olova u djetelini, mješavini trava i kukuruzu.

Generalni zaključak je da obim usvajanja olova od strane biljaka zavisi ne samo od vrste podloge tla nego i od vrste biljke. Takođe se generalno može reći da je povećanje kiselosti tla kao i kompleksiranje (kiselog i baznog tla) doprinijelo povećanju usvajanja olova od strane većine upotrijebljenih biljaka.

#### 5. LITERATURA

- [1] Stanley E. Manahan: Fundamentals of Environmental Chemistry, CRC Press LLC, SAD, 2001.
- [2] Goletić Š.: Teški metali u okolišu, Univerzitet u Zenici, 2005, 51-120.
- [3] Keran, H.: Faktori unosa teških metala u povrće i ocjena rizika unosa primjenom HACCP koncepta, Doktorska disertacija, Univerzitet u Tuzli, 2006, 8-40, 125-130.
- [4] Goletić Š., Redžić S.: The dynamics of the heavy metals in the some plants of the Zenica region, The Third International Balkan Botanical Congress „Plant resources in the creation of new values“, 2003.
- [5] Kastori R.: Fiziologija biljaka, Feljton, Novi Sad, 1998.
- [6] Kolbah D.: Priručnik za kemičare, Savez kemičara i tehnologa Hrvatske, Zagreb, 1986, 120-149.
- [7] Somenath Mitra: Sample preparation techniques in analytical chemistry, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2003.
- [8] Pravilnik o utvrđivanju dozvoljenih količina štetnih i opasnih materija u zemljištu i metode njihovog ispitivanja, Službene novine Federacije BiH, br. 52/09.
- [9] Mickovski Stefanović V.: Uticaj genotipa i lokaliteta na dinamiku akumulacije teških metala u vegetativnim organima pšenice, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, 2012, 37-40.

