



ЗБОРНИК РАДОВА



XXX СИМПОЗИЈУМ ДРУШТВА ЗА ЗАШТИТУ ОД ЗРАЧЕЊА СРБИЈЕ И ЦРНЕ ГОРЕ

2. - 4. октобар 2019. године
Хотел “Дивчибаре”, Дивчибаре, Србија

**ДРУШТВО ЗА ЗАШТИТУ ОД ЗРАЧЕЊА
СРБИЈЕ И ЦРНЕ ГОРЕ**



ЗБОРНИК РАДОВА

**XXX СИМПОЗИЈУМ ДЗЗСЦГ
Дивчибаре
2- 4. октобар 2019. године**

**Београд
2019. године**

**RADIATION PROTECTION SOCIETY OF
SERBIA AND MONTENEGRO**



PROCEEDINGS

**XXX SYMPOSIUM RPSSM
Divčibare
2nd - 4th October 2019**

**Belgrade
2019**

ЗБОРНИК РАДОВА

XXX СИМПОЗИЈУМ ДЗЗСЦГ
2-4.10.2019.

Издавачи:

Институт за нуклеарне науке „Винча“
Друштво за заштиту од зрачења Србије и Црне Горе

За извршног издавача:

Проф. др Снежана Пајовић, научни саветник
в.д. директора Института за нуклеарне науке Винча

Уредници:

Др Михајло Јовић
Др Гордана Пантелић

ISBN 978-86-7306-154-2

©Institut za nuklearne nauke „Vinča“

Техничка обрада:

Михајло Јовић, Гордана Пантелић

Електронско издање:

Институт за нуклеарне науке ”Винча”, Мике Петровића Аласа 12-14, 11351
Винча, Београд, Србија

Тираж:

150 примерака

Година издања:

Септембар 2019.

BIODOSTUPNOST Mn U ZEMLJIŠTU NAKON *IN SITU* REMEDIJACIJE APATITNIM ADITIVOM

Mihajlo JOVIĆ¹, Marija EGERIĆ¹, Marija ŠLJIVIĆ-IVANOVIĆ¹,
Biljana DOJČINOVIĆ² i Ivana SMIČIKLAS¹

- 1) Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Beograd, Srbija, mjovic@vin.bg.ac.rs, egericmarija@vin.bg.ac.rs, ivanat@vin.bg.ac.rs, marijasljivic@vin.bg.ac.rs
- 2) Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd, Srbija, bmatic@chem.bg.ac.rs

SADRŽAJ

Primena apatitnih materijala kao aditiva kontaminiranom zemljištu jedna je od intenzivno proučavanih metoda in situ stabilizacije radionuklida u zemljištu. Istraživanja uticaja tretmana na distribuciju Mn u zemljištu i njegovu biodostupnost su posebno interesantna, s obzirom da je ovaj element esencijalan za biljke. U ovom radu ispitan je efekat različitih doza biogenog apatita (0,3%, 2% i 5%) kao aditiva kiselom zemljištu, na frakciju biodostupnog Mn hemijski ekstrahovanog metodom DTPA, kao i na sadržaj Mn u nadzemnom delu biljke Lolium perenne gajene u pot-eksperimentima na netretiranom i tretiranom zemljištu. Ustanovljeno je da se sa povećanjem količine dodatog bioapatita smanjuje koncentracija Mn u DTPA ekstraktu, kao i u nadzemnom tkivu biljke. Hemijski ekstrahovane i biološki usvojene koncentracije Mn su međusobno bile u pozitivnoj korelaciji ($R^2 = 0,971$, $p < 0,05$). U svim varijantama tretmana DTPA ekstrakt je sadržao koncentracije Mn u granicama koja se smatraju adekvatnim za većinu biljnih kultura.

1. Uvod

Mangan (Mn) je veoma zastupljen element u litosferi i gotovo sav mangan u zemljištu potiče iz matičnog supstrata, a njegova koncentracija u zemljištu je odraz sastava matičnih stena. Ne javlja se kao slobodan element već je u prirodi prisutan kroz brojne minerale tipa oksida, sulfida i u manjoj meri karbonata, silikata i fosfata. U prirodni oksidaciono stanje Mn može da varira od +2 do +7, a najčešći katjon je Mn^{2+} koji ima sposobnost da lako zamenjuje položaje drugih dvovalentnih katjona, najčešće gvožđa (Fe) sa kojim je i usko povezan u geohemijskim procesima odnosno ciklus kruženja Mn uvek prati ciklus kruženja Fe [1]. Poznato je dvadeset izotopa Mn, a jedini stabilni izotop mangana u prirodi je ^{55}Mn . Radioaktivni izotopi Mn imaju kratak život, osim ^{53}Mn ($t_{1/2} = 2 \times 10^6$ godina). Izotop ^{53}Mn nastaje u svemiru, izotop ^{54}Mn nađen je u radioaktivnoj prašini nakon nuklearnih eksplozija i nastaje aktivacijom korozivnih produkata konstrukcionih elemenata nuklearnog reaktora, a zajedno s izotopom ^{56}Mn služi kao obeleživač prilikom proučavanja biološke uloge Mn u organizmu čoveka [2]. Sadržaj Mn u stenama kreće se od 350 do 2000 mg/kg, u svetskim zemljištima varira od 411 do 550 mg/kg, dok je prema drugim istraživanjima normalna vrednost ukupnog sadržaja Mn za većinu zemljišta u granicama od 500 do 1000 mg/kg, a srednja vrednost

850 mg/kg [3]. Takođe, kiselina i ilovasta zemljišta imaju veći sadržaj Mn u odnosu na bazna-krećna zemljišta pa je tako nađeno da se ukupan sadržaj Mn u kiselim zemljištima u Srbiji kreće između 560 i 1675 mg/kg, a da značajne razlike u koncentracijama Mn u velikoj meri zavise od načina korišćenja zemljišta (livada, njiva, dr.) [4]. Mangan je od velikog značaja za sve žive organizme (mikroorganizme, više biljke i životinje) i smatra se esencijalnim tj. neophodnim elementom za normalan rast i razvoj [5]. Biljke usvajaju mangan kao Mn^{2+} jon, a od faktora koji utiču na redukciju Mn iz viših u niža oksidaciona stanja zavisi i kapacitet zemljišta da snabdeva biljke potrebnim količinama Mn [6]. U biljkama, Mn je esencijalan za biosintezu hlorofila, aromatičnih amino kiselina, uključen je u proces proizvodnje kiseonika putem fotosinteze, predstavlja važnu komponentu više enzima, a najvažnija funkcija mu je učesće u različitim oksido-redukcionim procesima i izgradnja otpornosti prema abiotičkim i biotičkim stresovima [1]. Mn može imati ograničavajući faktor na rast biljaka ako je u deficitu ili postaje toksičan ukoliko se nađe u suficitu. Nedostatak Mn u biljkama manifestuje se u obliku internervne hloroze na listovima (žuti listovi na zelenim nervima), smanjenim i usporenim rastom. Mn nedostatak se pojačava primenom alkalnih azotnih i fosfornih đubriva, dodavanjem organskih materija u sušnim periodima, dok pojavu viška Mn u zemljištu podstiče kiselost zemljišta odnosno redukcionni uslovi koji u zemljištu nastaju usled zasićenja vodom, loše obrađenosti, prisustva veće količine organske materije i niske pH vrednosti [6]. Nažalost, Mn se poslednjih decenija, u pojedinim oblastima, pojavljuje kao jedan od toksikanata (i stabilni i radioaktivni izotopi Mn), kao posledica nekontrolisanih antropogenih aktivnosti.

U cilju uklanjanja radionuklida iz zagađenih zemljišta, danas su u upotrebi mnoge klasične procedure remedijacije, ali primena apatitnih materijala kao aditiva kontaminiranom zemljištu jedna je od danas možda i najproučavanijih metoda *in situ* stabilizacije [7, 8]. Osnovni ciljevi ovog rada bili su da se ispituju mogućnosti primene aditiva na bazi apatita (goveđe kosti) na stabilizaciju prisutnog Mn u zemljištu i ispitivanje distribucije i biodostupnosti Mn nakon tretmana uzimajući u obzir da je ovaj element esencijalna za žive organizme, normalan rast i razvoj.

2. Materijal i metode

Uzorkovanje zemljišta izvršeno je u selu Slatina, u blizini RTB Bor. Kompozitni uzorak zemljišta uzet je sa dubine od 20 cm, a potom transportovan u laboratoriju. Uzorak zemljišta je osušen do vazdušno suvog stanja (25°C i 72 h), potom su iz njega uklonjene različite nečistoće, a nakon toga je uzorak usitnjen i prosejan kroz sito otvora 2 mm. Fosfatni aditiv (BC) dobijen je tretmanom govedih kostiju koji je obuhvatao odvajanje mesa od kostiju, tretman ključalom vodom, usitnjavanje i žarenje u atmosferi vazduha na 400 °C tokom 4 h [9]. Pripremljeno zemljište zamešavano je sa 0%, 0,3%, 2% i 5% aditiva BC u potovima od po 1 kg u triplikatu. Tako pripremljeni uzorci zalivani su destilovanom vodom u kontinuitetu 2 meseca održavajući 65% kapaciteta zadržavanja vode zemljišta. Nakon tog perioda, iz svakog pota uzeto je po 100 g uzorka za dalje analize, a u same potove posejano je po 200 semenki biljke *Lolium perenne*. Nakon perioda od 20 dana, nadzemni deo biljke (slika 1) je posečen, osušen do konstantne mase (60°C i 48 h) i potom usitnjen. Za određivanje pristupačnog sadržaja Mn u zemljištu, uzorci su ekstrahovani sa DTPA (dietilentriaminpentasilicetna kiselina) rastvorom po metodi ISO 14870 [10]. Biljni materijal, oko $0,2 \text{ g} \pm 0,0001$, razaran je u

teflonskim kivetama mikrotalasnom digestijom (MARS 5, CEM Corporation, USA) uz dodavanje 5 mL HNO₃ i 1 mL H₂O₂.



Slika 1. Izgled biljke *Lolium perenne* gajene u pot-eksperimentima na netretiranom i tretiranom zemljištu (0,3%, 2% i 5% aditiva BC).

Za određivanje koncentracije Mn u prethodno pripremljenim uzorcima korišćen je sistem indukovano spregnute plazme sa optičkom emisionom spektrometrijom (ICP-OES) uređaj iCAP 6500 Duo (Thermo Scientific, United Kingdom).

3. Rezultati i diskusija

Pseudo-ukupan sadržaj Mn u polaznom zemljištu iznosio je 1070±46 mg/kg suvog uzorka (s.u.), a određen je prema metodi US EPA 3051A [11]. U tabeli 1 prikazani su koncentracije Mn (mg/kg s.u.) u DTPA ekstraktima i uzorcima biljaka. Takođe, u tabeli 1 prikazane su i pH vrednosti uzoraka zemljišta, netretirani-kontrolni (0% aditiva) i nakon tretmana (0,3%, 2% i 5%), određene po metodi US EPA 9045D [12].

Tabela 1. Koncentracije Mn u DTPA ekstraktima uzoraka zemljišta (netretirani/tretirani), pH vrednost uzoraka zemljišta i koncentracija Mn u nadzemnom delu biljke *Lolium perenne*.

	Koncentracija Mn (mg/kg s.u.)			
	Kontrolno Zemljište	0,3% BC (10 t/ha)	2% BC (60 t/ha)	5% BC (150 t/ha)
pH	4,93	5,49	5,91	6,25
Matriks				
DTPA	56,30	29,23	23,63	16,73
Biljka	138,8	96,93	73,01	64,68

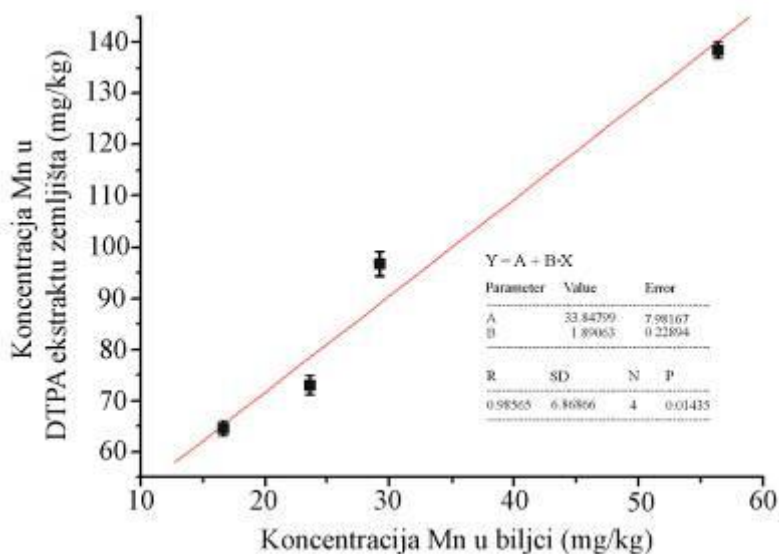
Na osnovu dobijenih rezultata (tabela 1) može se videti da je koncentracija dostupnog Mn u uzorcima zemljišta opadala sa povećanjem količine dodatog aditiva. Dodatak BC aditiva u količini od 5%, ekvivalentno dozi od 150 t/ha, doveo je do značajne stabilizacije Mn u zemljištu i smanjenja koncentracije biodostupnog Mn za skoro 3,5 puta u odnosu na kontrolni uzorak zemljišta. Takođe, sa povećanjem količine dodatog aditiva rasla je pH vrednost uzoraka, odnosno kontrolno kiselo zemljište dovedeno je do umereno kiselog zemljišta (pH 5,6-6,7) u kojem većina poljoprivrednih kultura ima

najbolje uslove za rast i razvoj. Dobijeni rezultati jasno ukazuju da je korišćeni biogeni apatit BC pogodan aditiv za *in situ* stabilizaciju Mn u kontaminiranim zemljištima, međutim izuzetno je važno ispitati i da primenjena metoda remedijacije ne dovede do deficita koncentracije Mn u zemljištu, što takođe može prouzrokovati negativne efekte na žive organizme. Na osnovu dobijenih rezultata i preporučenih limita (tabela 2) [13] upotreba BC nije dovela do smanjenja pristupačnog oblika Mn ispod sadržaja koji se smatra niskim za biljke.

Tabela 2. Ograničenja koncentracija Mn u DTPA ekstraktima zemljišta.

	Mn (mg/kg)
Veoma nedovoljan	< 4
Umereno nedovoljan	4 - 8
Adekvatan	8 - 80
Prekomeran	> 80

Sa porastom količine BC u zemljištu opadala je i koncentracija Mn u nadzemnom delu biljke *Lolium perenne*. Dobijena je pozitivna linearna korelacija između koncentracije Mn u DTPA ekstraktima zemljišta i koncentracije Mn u biljkama (slika 2) što u potpunosti verifikuje primenjenu metodu remedijacije.



Slika 2. Linearna korelacija koncentracija Mn u DTPA ekstraktima zemljišta i biljkama.

4. Zaključak

Koncentracija dostupnog Mn u uzorcima zemljišta opadala je sa povećanjem količine dodatog biogenog apatitnog aditiva BC. Dodatak BC aditiva u količini od 5% doveo je smanjenja koncentracije biodostupnog Mn za skoro 3,5 puta u odnosu na kontrolni (netretirani) uzorak zemljišta, uz povećanje pH vrednosti na 6,2 odnosno pH oblast umereno kiselog zemljišta u kojem većina poljoprivrednih kultura ima najbolje uslove za rast i razvoj. Stabilizacija odnosno smanjenje dostupnog Mn u zemljištu praćena je

smanjenjem koncentracije Mn u nadzemnom delu biljke uz značajnu pozitivnu linearnu korelaciju hemijski ekstrahovane i biološki usvojene koncentracije Mn ($R^2 = 0,971$, $p < 0,05$). Bitno je napomenuti da upotreba BC aditiva u dozama do 5% nije dovela do smanjenja pristupačnog oblika Mn ispod sadržaja koji se smatra niskim za biljke, ali ipak treba povesti računa o dozama jer prekomerna upotreba BC aditiva potencijalno bi mogla da smanji fito-dostupnost Mn i drugih mikronutrijenata, i posledično indukovati nedostatak esencijalnih elemenata (uključujući i Mn) u zavisnosti od njihovog nivoa u kontaminiranom zemljištu.

5. Zahvalnica

Ovaj rad je podržan od strane Ministarstva za prosvetu, nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije (Projekat III 43009).

6. Literatura

- [1] A.D. Papludis, S.Č. Alagić, S.M. Milić. Mangan u sistemu zemljište-biljka: aspekti fitoremedijacije. *Zaštita Materijala* 59(3), 2018, 385 - 393.
- [2] M. Pribanić. Mangan, In: *Tehnička enciklopedija*, 7. svezak, Ke-Međ, Ed., Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb, 1980, 654-664.
- [3] M.Jelić, J. Milivojević, G. Dugalić. Sadržaj i mobilnost mangana u kiselim zemljištima centralne Srbije. *Zbornik radova XXI Savetovanje o biotehnologiji*, 11-12. mart 2016, Čačak, Srbija, Vol. 21 (23), 2016, 27-32.
- [4] J. Milivojevic, I. Đalovic, M. Jelić, S. Trifunovic, D. Bogdanovic, D. Milosev, B. Nedeljkovic, D. Bjelic. Distribution and forms of manganese in vertisols of Serbia. *J. Serb. Chem. Soc.* 76, 2011, 1177-1190.
- [5] G. Ludajić. Uticaj blizine frekventnih saobraćajnica na sadržaj toksičnih elemenata u zemljištu i pšenici. Doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, 2014.
- [6] M. Ubavić, D. Bogdanović, D. Agrohemiya. Institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, 2001, 138-150.
- [7] Q.Y. Ma, S.J. Traina, T.J. Logan, J.A. Ryan. *In situ* lead immobilization by apatite. *Environ. Sci. & Technol.* 27(9), 1993, 1803-1810.
- [8] R.J. Stevenson, L.A. Harris, D. Peery, J.R. Hall, J.L. Shoemaker, R.J. Jarabek, E.B. Munday. Final report: Use of apatite for chemical stabilization of subsurface contaminants. Work Performed Under Contract: DE-AC26-01NT41306. U.S. Department of Energy, Tennessee, USA, 2003.
- [9] S. Dimović, I. Smičiklas, I. Plećaš, D. Antonović, M. Mitrić. Comparative study of differently treated animal bones for Co^{2+} removal. *J. Hazard. Mater.* 164, 2009, 279-287.
- [10] ISO 14870, International Standard ISO. *Soil quality - Extraction of trace elements by buffered DTPA solution*. Reference number ISO 14870:2001(E), Switzerland, 2001.
- [11] US EPA Method 3051A, U.S. Environmental Protection Agency. Microwave

Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils. SW-846: Test Methods Evaluation Solid Waste, Physical/Chemical Methods. U.S. Environmental Protection Agency: USA, 2007.

- [12] US Environmental Protection Agency. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical and Chemical Methods, SW 846, Test Method 9045D: Soil and Waste pH. U.S. Government Printing Office Washington D.C, 2004.
- [13] M. Pantović, R. Džamić, M. Petrović, M. Jakovljević. *Praktikum iz agrihemije*. Naučna knjiga, Beograd, 1989.

Mn BIOAVAILABILITY IN SOIL AFTER *IN SITU* REMEDIATION WITH APATITE ADDITIVE

**Mihajlo JOVIĆ¹, Marija EGERIĆ¹, Marija ŠLJIVIĆ-IVANOVIĆ¹,
Biljana DOJČINOVIĆ² and Ivana SMIČIKLAS¹**

- 1) *University of Belgrade, Vinča institute of Nuclear Sciences, Belgrade, Serbia,*
mjovic@vin.bg.ac.rs, egericmarija@vin.bg.ac.rs, ivanat@vin.bg.ac.rs,
marijasljivic@vin.bg.ac.rs
- 2) *University of Belgrade, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy,*
Belgrade, Serbia, bmatic@chem.bg.ac.rs

ABSTRACT

The use of apatite materials as additives to contaminated soil is one of the intensively studied *in situ* stabilization method for radionuclides in the soil. Investigation of the treatment effects on the Mn distribution in the soil and its bioavailability are particularly interesting, since this element is essential for plants. In this paper, the effect of various doses of biogenic apatite (0.3%, 2% and 5%) as an additive to acid soil, was investigated in relation to the bioavailable Mn fraction chemically extracted by DTPA method and to the Mn content in the above-ground part of the *Lolium perenne* plant, cultivated on untreated and treated soils in pot experiments. It was found that the increase in the amount of added bioapatite decreases the concentration of Mn in the DTPA extract, as well as in the above-ground tissue of the *Lolium perenne* plant. Chemical extracted and biologically accepted Mn concentrations were in positive correlation ($R^2 = 0.971$, $p < 0.05$). In the all treatment variants, the DTPA extracts contained Mn concentrations within the limits considered to be adequate for most plant cultures.