

Upotrebna vrednost i akumulacija teških metala u krmnim travama odgajenim na pepelištu termoelektrane

Aleksandar S. Simić¹, Željko S. Dželetović², Savo M. Vučković¹, Dejan R. Sokolović³, Dušica I. Delić⁴, Violeta T. Mandić⁵, Bojan S. Anđelković³

¹Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet, Zemun, Srbija

²Univerzitet u Beogradu, INEP – Institut za primenu nuklearne energije, Zemun, Srbija

³Institut za krmno bilje, Kruševac, Srbija

⁴Institut za zemljište, Beograd, Srbija

⁵Institut za stočarstvo, Zemun, Srbija

Izvod

Pet krmnih trava, ježevica (*Dactylis glomerata* L.), francuski ljulj (*Arrhenatherum elatius* Presl.), italijanski ljulj (*Lolium multiflorum* Lam.), crveni vijuk (*Festuca rubra* L.) i visoki vijuk (*Festuca arundinacea* Schreb.) su ispitivane na nezagađenom njivskom zemljištu na oglednom dobru „Radmilovac“ u Beogradu, i na odlagalištu pepela termoelektrane “Nikola Tesla A” (TENT A) u Obrenovcu. Merene su koncentracije As, Pb, Cd, Zn, Ni, Fe i Cu u zemljištu i pepelu, kao i u tkivima ispitivanih vrsta trava u cilju utvrđivanja zdravstvene bezbednosti u ishrani domaćih životinja. Uzorci trava su prikupljeni u fazi klasanja, u punom vegetativnom razvoju. Skidana je nadzemna biomasa u 3 ponavljanja na visini od 3–5 cm, oponašajući ispašu ili kosidbu. Analiza je pokazala visok sadržaj As i Ni u pepelu dok je sadržaj svih elemenata u zemljištu bio u dozvoljenim koncentracijama. Koncentracije As, Cd, Fe i Ni su bile više u travama sa pepelišta, koncentracije Pb i Cu u travama sa njivskog zemljišta, dok su koncentracije Zn bile slične u uzorcima sa oba lokaliteta. Rezultati ispitivanja ukazuju da krma trava sa obe lokacije ne akumulira metale iznad tolerantnog nivoa za ishranu goveda, ali da se mora oprezno pristupiti mogućnosti korišćenja trava sa pepelišta za krmu.

Ključne reči: odlagalište pepela, krmna biomasa, teški metali, trave.

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

Rezultat sagorevanja uglja u termoelektranama u velike količine pepela i šljake koje je potrebno bezbedno odložiti. Trajno odlaganje treba da spreči štetan uticaj deponovanog pepela i šljake na životnu sredinu. Termoelektrana “Nikola Tesla A” u Obrenovcu sagoreva lignit i nastali pepeo i šljaka se transportuju do odlagališta u neposrednoj blizini termoelektrane koju okružuju površine obradivog zemljišta. Najopasnije dejstvo odlagališta pepela na prirodno okruženje nastaje usled eolske erozije pepela, koja se odvija i pri vrlo slabim vazдушnim strujanjima. Radi sprečavanja raznošenja pepela vrši se biološka rekultivacija površina odlagališta setvom trava na nasipima aktivnih i pasivnih kaset, kao i setvom na ravnim delovima pasivnih kaset, uz sadnju različitih vrsta drveća i žbunova. Iako je reč o hroničnom i sinergističkom delovanju stresnih faktora (vodni deficit, nepovoljne fizičke i hemijske karakteristike pepela, teški metali u višku) na pepelištu, veliki broj različitih vrsta biljaka toleriše oštre ekološke uslove, i sa manje ili više teškoća opstaje i širi se na pepelu [1,2]. Pepeo ima veliku sposobnost infiltracije

vode i u letnjim mesecima ne zadržava vlagu, tako da se biljke moraju prilagoditi sušnom okruženju i generalno slabije napreduju nego u prirodnom okruženju, pa se vrši plansko navodnjavanje. Sam proces setve zbog toga zahteva unošenje velikih količina semena trava i pojačano đubrenje sa većim normama azota u odnosu na klasičan pristup u poljoprivredi [1]. Rekultivacija je često diktirana i dostupnošću semenskog materijala specifičnih višegodišnjih travnih vrsta, otpornih na ekstremne agroekološke prilike odlagališta pepela.

Akumulacija teških metala u biljkama ne zavisi samo od ukupnog sadržaja u zemljištu, nego i afiniteta vrste, kao i individualnog ili interaktivnog dejstva raznih zemljišnih svojstava [3]. Neki teški metali (Cu, Zn, Mn, Fe i Mo) u nižim koncentracijama su neophodni za rastenje i razviće biljaka i smatraju se mikroelementima, dok su u visokim koncentracijama toksični za biljke [4]. U njihovom nedostatku biljke ne mogu da završe svoj životni ciklus, a toksični efekti su mnogostruki jer deluju na biljke na različitim organizacionim i funkcionalnim nivoima u isto vreme i reflektuju se vidljivim strukturnim oštećenjima (hloroza). Njihov uticaj se reflektuje i na poremećaje u mineralnom režimu biljaka kompeticijom sa ostalim elementima, čineći ih nedostupnim biljkama [5–7], što predstavlja dodatni ograničavajući faktor za vegetaciju na pepelu. Visoki vijuk ima veći

NAUČNI RAD

UDK 633.2:54(497.11):504.5

Hem. Ind. 69 (5) 459–467 (2015)

doi: 10.2298/HEMIND140527064S

Prepiska: A.S. Simić, Poljoprivredni fakultet, Nemanjina 6, 11080 Zemun, Srbija.

E-pošta: alsimic@agrif.bg.ac.rs

Rad primljen: 27. maj, 2014

Rad prihvaćen: 2. septembar, 2014

potencijal za usvajanje olova u odnosu na zubaču (*Cynodon dactylon*), ali se akumulacija obavlja na nivou korena [8]. Na drugu stranu, zubača akumulira više nikla i to u nadzemnom delu. Međutim, obe vrste ne pokazuju sposobnost hiperakumulacije metala na zemljištima sa osrednjom pristupačnošću metala. Visoki vijuk može biti efikasan u akumuliranju Pb, uz primenu fitoekstracionih strategija, kao što je niža pH ili primena helata [9]. Engleski ljulj i crveni vijuk se smatraju najtolerantnijim travnim vrstama za gajenje na pepelištima [10].

Kako su odlagališta pepela ogromne površine, često nedovoljno obezbeđene, postoje rizici da različita divljač ili nekontrolisane domaće životinje konzumiraju travnu biomasu sa rekultivisanih površina. Radi utvrđivanja upotrebne vrednosti i akumulacije teških metala u pojedinačnim krmnim travama sa pepelišta, potrebno je poređenje sa istim vrstama dobijenim na prirodnom nezagađenom zemljištu. Najčešće korišćena vrsta trave sa odlagališta pepela u Srbiji, kao i u rekultivaciji je crveni vijuk (*Festuca rubra* L.) [11–14], ekonomski značajna zbog pogodnosti za ishranu domaćih životinja. Crveni vijuk je tolerantan na visoke koncentracije metala, i može biti pionirska vrsta za revitalizaciju–remedijaciju–biološko obnavljanje industrijskih površina ili odlagališta pepela zagađenih teškim metalima [13,15,16]. U flori Srbije je sa 86 lokacija prikupljeno i determinisano 200 autohtonih populacija crvenog vijuka različite ploidnosti [17]. Značaj vijuka ogleda se u meliorisanju prirodnih travnjaka, u zasnivanju sejanih livada i pašnjaka i proizvodnji semena [18], a kao dugotrajna vrsta pogodan je za javno zelenilo i hortikulturu [19]. Druga značajna trava za rekultivaciju pepelišta je italijanski ljulj (*Lolium multiflorum* Lam.); kratkotrajna trava poželjnih agronomskih kvaliteta koja se brzo zasniva, ima dugu vegetacionu sezonu, daje visok prinos pod povoljnim ekološkim uslovima i može se koristiti ispašom ili za seno [19]. U svetu se koristi u uslovima kada je potrebno brzo snabdevanje stočnom hranom ili sigurno pokrivanje terena u borbi protiv erozije. Visoki vijuk (*Festuca arundinacea* Schreb.) je travna vrsta sa širokom ekološkom amplitudom, te je pogodan za gajenje u toplim i sušnim regionima. Osim krmne proizvodnje, pogodan je za zaštitu od erozije na nasipima i obodima kanala. Francuski ljulj (*Arrhenatherum elatius* Presl.) i ježevica (*Dactylis glomerata* L.) su takođe višegodišnje vrste pogodne za krmu, za zatravljivanje nasipa, ekstenzivne travnjake pored puteva i na kosinama. Setva trave na odlagalištu pepela TENT A u Obrenovcu se izvodi najčešće smešom višegodišnjih vrsta ili pojedinačnih vrsta otpornih na nepovoljne uslove uspevanja na pepelištu. Upotreba krme sa takvog staništa u kome se mogu nalaziti toksični teški metali predstavlja kompleksno pitanje, kako zbog potencijalne mogućnosti njihovog uključivanja u lanac

ishrane, tako i zbog interakcija između pojedinih teških metala i minerala, što može povećati ili sniziti granice toksičnosti. Na primer, kada se u travi nalazi količina bakra oko 10 mg kg^{-1} , koncentracija Mo se mora povećati na oko 20 mg kg^{-1} da bi došlo do ispoljavanja toksičnosti, ali kada u travi ima $3\text{--}5 \text{ mg kg}^{-1}$ Cu, štetan uticaj ispoljiće se već pri $3\text{--}7 \text{ mg kg}^{-1}$ Mo [20]. Koncentracija Cd se smanjuje u krvi, jetri, bubrezima i mišićnom tkivu goveda uz prisutan Zn u ishrani u odnosu na ishranu gde je samo prisutan Cd [21].

Razlike u ispoljavanju simptoma toksičnosti se mogu javiti kod različitih vrsta domaćih životinja, različitih kategorija i faza proizvodnog ciklusa grla. Najdrastičnija razlika u tolerantnosti između vrsta se može primetiti u odnosu na bakar, tako kod goveda štetne doze iznose oko 100 mg kg^{-1} , a kod ovaca 20 mg kg^{-1} . Takođe, dugotrajna ishrana hranivima sa akumuliranim teškim metalima, čak i ispod dozvoljene koncentracije, može izazvati nakupljanje ovih elemenata u jetri i kasnije dovesti do trovanja. Telad su najosetljivije domaće životinje na trovanje olovom [22]. Olovo se akumulira u bubrezima, jetri i kostima, i izaziva smanjeni rast, dijareju, slabost, drhtanje mišića, anemiju, slepilo, dovodeći i do smrti. I pored visokih koncentracija olova u pojedinim organima životinja, meka tkiva i mleko su bez povećanog sadržaja Pb. Zato se u literaturi sreću kritične koncentracije za pojedine elemente prvenstveno u jetri. Na nivo toksičnosti teških metala utiče i forma (organski ili neorganski oblik) i jedinjenje u kom se nalaze. Tako arsen u neorganskoj formi je toksičniji od organski vezanog arsena [23]. Vrlo često povećanje koncentracije teških metala u hrani ne mora dovesti do trovanja već se ispoljava u padu proizvodnih i reproduktivnih sposobnosti, što onemogućava postavljanje dijagnoze.

Ispitivanja su obavljena sa ciljem da se utvrdi nivo akumulacije teških metala u krmnim vrstama trave koje rastu na nezagađenom zemljištu i na odlagalištu pepela termoelektrane sa visokim sadržajem metala. Ispitivanjem individualnih razlika u akumulaciji teških metala svake ispitivane vrste analiziran je njihov potencijalni rizik za ishranu preživara.

EKSPERIMENTALNI DEO

Prema FAO (Food and Agriculture Organization) sistemu klasifikacije zemljišta [24], zemljište na oglednom dobru „Radmilovac“ je tipa izluženi černoziem, obrazovan na lesu. Vrednosti pH u zemljištu i u pepelu su određene kod odnosa 1:2,5 u 1 M KCl rastvoru. Merenje koncentracija makroelemenata (N, P_2O_5 , K_2O i Ca) u zemljištu i u pepelu izvedeno je nakon alkalnog topljenja sa litijum-boratom, litijum-tetraboratom i litijum-jodidom, na temperaturi od $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, a merenje koncentracija mikroelemenata i teških metala (As, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb i Zn) nakon digestije sa HNO_3 i H_2O_2 . Koncen-

tracije navedenih makro, mikroelemenata i teških metala u zemljištu i u pepelu su određene metodom ASTM D6349-01 [25] tehnikom atomske emisije spektrometrije, sa induktivno spregnutom plazmom (ICP-AES) na uređaju Perkin–Elmer, model ICP/6500.

Za ispitivanje koncentracija pojedinih metala i mikroelemenata u biljnom materijalu prikupljeni su uzorci 5 krmnih trava (ježevica, francuski i italijanski ljulj, crveni i visoki vijuk) sa odlagališta pepela „TENT A“ u Obrenovcu i sa oglednog dobra Poljoprivrednog fakulteta „Radmilovac“. Uzorci ispitivanih trava su prikupljeni u maju 2005. godine, u punom vegetativnom razvoju. U tri ponavljanja je skidana nadzemna biomasa na visini 3–5 cm. Biljni materijal je osušen na temperaturi od 25 °C.

Merenje koncentracija mikroelemenata i teških metala (Cd, Cu, Fe, Ni, Pb i Zn) u prikupljenom biljnom materijalu izvedeno je nakon digestije sa HNO₃ i H₂O₂. Koncentracije su određene metodom AOAC 986.15 [26], tehnikom atomske emisije spektrometrije, sa ICP-AES. Koncentracije arsena (As) u biljnom materijalu metodom AOAC 985.01 [26], hidridnom tehnikom atomske emisije spektrometrije (HG-AAS) na uređaju Perkin–Elmer, model MHS-10/5000. Prag detekcije za merenja koncentracija u zemljištu, pepelu i biljnom materijalu bio je za azot, K₂O i Ca ≤ 0,03%; za Fe < 0,5 mg kg⁻¹; za koncentracije P₂O₅ < 1,0 mg kg⁻¹; Cu, Ni, Pb i Zn ≤ 0,5 mg kg⁻¹; Cd ≤ 0,02 mg kg⁻¹; As ≤ 0,01 mg kg⁻¹.

Sedam eksternih krivih je konstruisano korišćenjem referentnih standarda za koncentracije As, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb i Zn u analiziranim uzorcima zemljišta, pepela i biljnog materijala. Kalibracione krive su izvedene sa pet različitih koncentracija. Izračunat je prosek koncentracija iz tri ponavljanja za svaku analiziranu biljnu vrstu, kao i standardna devijacija (SD).

Tabela 1. pH vrednosti i hemijski sastav pepela i obradivog zemljišta u sloju 0–20 cm; MDK [25] – maksimalno dozvoljena količina
Table 1. pH value and chemical composition of disposed ash and cultivated soil in layer 0–20 cm; MDK [25] – maximum tolerant amount

| Parametar | TENT | Radmilovac | MDK |
|---|------|------------|-----|
| pH u KCl | 7,03 | 6,8 | – |
| N, % | 0,04 | 0,11 | – |
| P ₂ O ₅ , mg kg ⁻¹ | <1,0 | 14,2 | – |
| K ₂ O, % | 3,02 | 17,3 | – |
| Ca, % | 3,71 | 0,61 | – |
| As, mg kg ⁻¹ | 34,7 | 0,01 | 25 |
| Pb, mg kg ⁻¹ | 56,7 | 3,79 | 100 |
| Cd, mg kg ⁻¹ | 0,8 | 0,36 | 3 |
| Zn, mg kg ⁻¹ | 75,9 | 75,4 | 300 |
| Ni, mg kg ⁻¹ | 123 | 2,17 | 50 |
| Fe, mg kg ⁻¹ | 21,7 | 2,71 | – |
| Cu, mg kg ⁻¹ | 62,7 | 26,7 | 100 |

REZULTATI I DISKUSIJA

Oba supstrata, pepeo sa odlagališta pepela i zemljište sa oglednog dobra su neutralne reakcije, s tim što je na pepelištu nizak sadržaj ukupnog fosfora (P < 1mg kg⁻¹) i azota, a visok sadržaj kalijuma (Tabela 1). Koncentracije As i Ni na pepelištu su nadmašili maksimalno dozvoljene količine [27], potvrdivši da su među najčešćim polutantima u Srbiji [28].

Koncentracije metala i mikroelemenata u biljnom materijalu pet travnih vrsta su upoređene sa referentnim vrednostima za listove većine zeljastih biljaka [29], sa kritičnom koncentracijom u biljnom tkivu koja može uticati na produkciju biomase ili izazvati njeno smanjenje do 10% [30], i maksimalnom koncentracijom pojedinih elemenata u krmi koja ne deluje negativno na ishranu domaćih životinja (Tabela 2).

Tabela 2. Granične koncentracije teških metala i mikroelemenata u travama (mg kg⁻¹)

Table 2. Limit values of trace element concentrations in grasses (mg kg⁻¹)

| Parametar | As | Pb | Cd | Zn | Ni | Fe | Cu |
|-----------------|--------|-----|-------|---------|-------|------|-------|
| NN ^a | 0,01–1 | 2–5 | 0,1–1 | 15–150 | 0,1–5 | – | 3–20 |
| KK ^b | 1–20 | – | 10–20 | 100–500 | 10–30 | – | 10–30 |
| TN ^c | 4 | 40 | 1 | 2000 | 50 | 1250 | 12–50 |

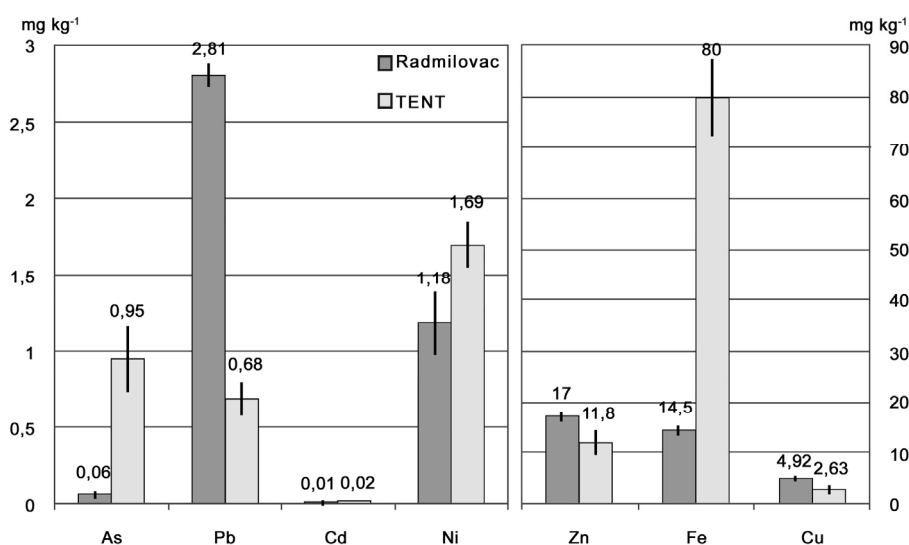
^aNormalni nivo u lišću biljaka; Normal level in plant leaves [29]; ^bkritične koncentracije u biljnom tkivu pri kojima može doći do 10% gubitaka biomase; critical level in plant tissues for 10% yield loss [30]; ^cmaksimalni tolerantni nivo za ishranu životinja; maximum tolerant level for fodder [23,32]

Francuski ljulj je akumulirao višestruko više As u odnosu na konvencionalno gajenje, dok je četiri puta manje akumulirao Pb na pepelištu. Koncentracija Fe je bila šest puta veća na pepelištu, dok su ostali elementi imali sličnu koncentraciju na obe lokacije. Slični odnosi u akumuliranju As, Pb i Fe su uočeni i kod ježevice, s tim

što je disproporcija manja u odnosu na francuski ljulj za As i Pb na različitim supstratima, ali je veća razlika u usvojenom gvožđu (Slika 1).

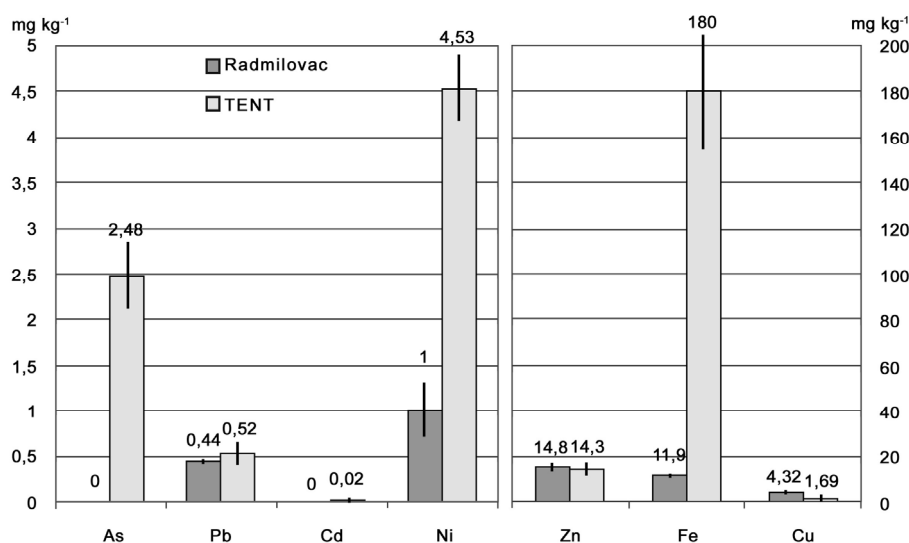
Italijanski ljulj je akumulirao As i Ni sa pepelišta dok u konvencionalnom gajenju nije uočeno usvajanje As i zabeležena je 4,5 puta manja koncentracija nego na pepelištu (Slika 2). U odnosu na ježevicu, francuski i italijanski ljulj i crveni vijuk, visoki vijuk je imao najveću akumulaciju As na pepelištu, neznatnu na imanju Radmilovac, višestruko veću količinu Fe u uzorcima sa pepelišta i značajno veću koncentraciju Cu u biljkama odgajenim na zemljištu (Slika 3). Crveni vijuk je imao sličnu disproporciju u akumulaciji As i Pb na različitim supstratima kao i ostale vrste (Slika 4).

Koncentracija Zn u pepelištu „TENT A” i obradivom zemljištu (75,9 i 75,4 mg kg⁻¹, redom) je u granicama zemljišta u svetu (60–89 mg kg⁻¹), a zbog neutralne reakcije pepelišta je prilično mala mobilnost cinka [31]. To se potvrđuje poređenjem koncentracija Zn u travama na dva supstrata koji se kreće u rasponu od 11,8 do 24,5 mg kg⁻¹. Ovim ispitivanjima nisu potvrđena velika variranja Zn u krmi [32] i dobijeni rezultati ukazuju na ujednačenost koncentracija po vrstama i lokacijama. Sve ispitivane trave su imale koncentraciju Zn ispod maksimalnih za korišćenje kao krme, a takođe su i ispod kritične koncentracije koja bi mogla da utiče na zaustavljanje rasta i smanjenje biomase trave (Tabela 2).



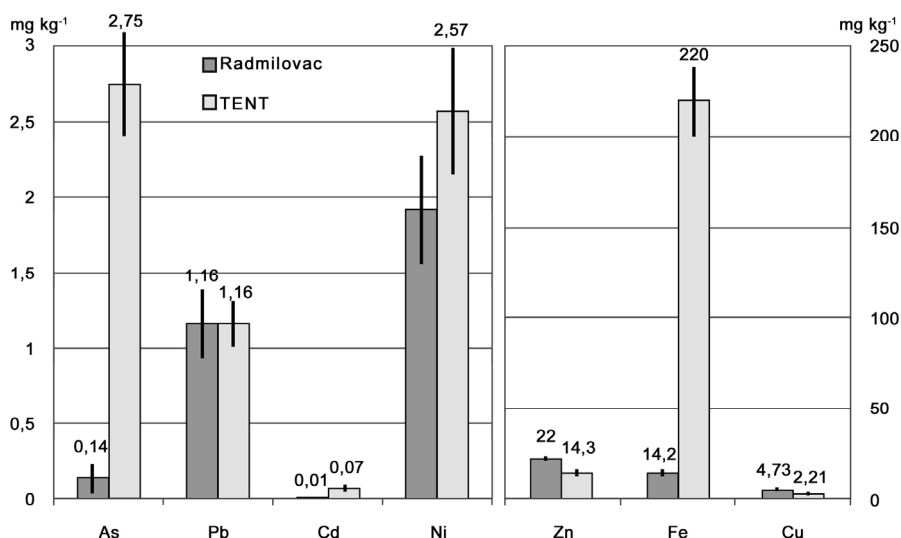
Slika 1. Koncentracije teških metala i mikroelemenata (srednje vrednosti i standardna devijacija) u francuskom ljulju (*Arrhenatherum elatius*).

Figure 1. Trace elements concentrations (mean values and standard deviation) in tall oatgrass (*Arrhenatherum elatius*).



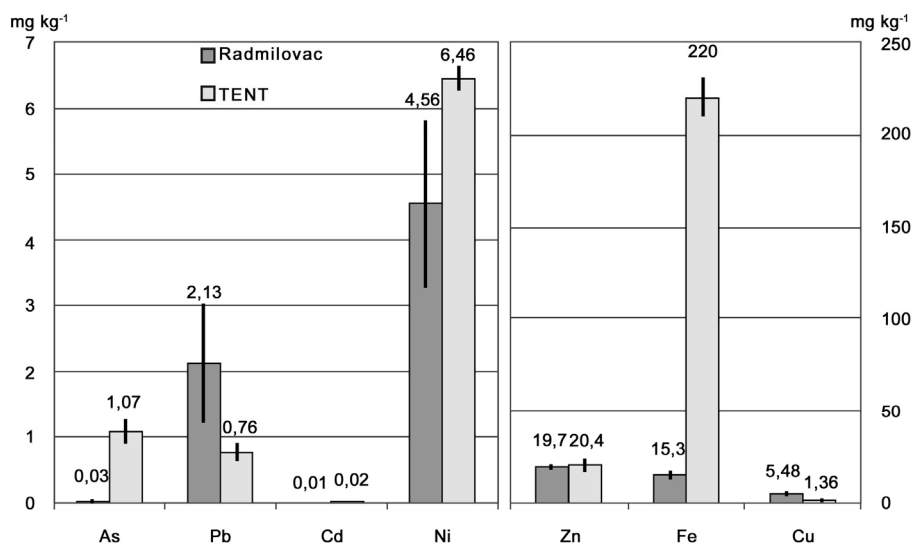
Slika 2. Koncentracije teških metala i mikroelemenata (srednje vrednosti i standardna devijacija) u italijanskom ljulju (*Lolium multiflorum*).

Figure 2. Trace elements concentrations (mean values and standard deviation) in Italian ryegrass (*Lolium multiflorum*).



Slika 3. Koncentracije teških metala i mikroelemenata (srednje vrednosti i standardna devijacija) u visokom vijuku (*Festuca arundinacea*)

Figure 3. Trace elements concentrations (mean values and standard deviation) in tall fescue (*Festuca arundinacea*).



Slika 4. Koncentracije teških metala i mikroelemenata (srednje vrednosti i standardna devijacija) u crvenom vijuku (*Festuca rubra*).

Figure 4. Trace elements concentrations (mean values and standard deviation) in red fescue (*Festuca rubra*).

Koncentracije Cu u kabastoj krmu mogu da variraju od 2 do 69 mg kg⁻¹ [32]. Ukoliko ga nema dovoljno u supstratu, neznatno je premeštanje iz korena u nadzemne organe, kao i iz starijih listova u mlade. Ako je njegov udeo u suvoj materiji lista manji od 4 mg kg⁻¹, smatra se da biljke nisu u dovoljnoj meri obezbeđene, dok sadržaj od 20 do 100 mg kg⁻¹ ukazuje na njegovu visoku koncentraciju [30]. Pri ispaši nekim travama životinje mogu imati nedostatak Cu, ali se simptomi nedostatka ne javljaju pri ishrani senom od istog travnog pokrivača [33]. Koncentracija bakra u ispitivanim travama je bila u normalnim granicama na Radmilovcu, dok je trava na pepelištu bila nedovoljno obezbeđena bakrom za normalni rast i razviće.

U prirodi se veoma retko može uočiti fitotoksično dejstvo visokih koncentracija arsena ili njegovo nepovoljno dejstvo na prinos biljaka. Količina arsena je različita u ispitivanim supstratima, pošto je u pepelištu iznad maksimalno dozvoljene i uslovljava koncentraciju u biljnom tkivu trava od 0,90 do 2,75 mg kg⁻¹ biljne mase. Ovo nisu kritične koncentracije za korišćenje kao kreme, ali nepovoljno utiču na rast i razviće biljaka.

Olovo je najmanje pokretan element među mikroelementima zemljišta [30], slabo se usvaja i premešta u nadzemne organe biljaka, izuzev na kiselim zemljištima. Nivo olova je prosečno 2,1 mg kg⁻¹ za trave [30], a ispitivanjem na TENT A i Radmilovcu je izmerena koncentracija olova u travama od 0,44 do 2,81 mg kg⁻¹. Uporedivši koncentracije olova po lokacijama, uočljive su

nešto veće koncentracije na obradivom zemljištu, što je verovatno posledica blizine prometne saobraćajnice.

Slično olovu, količina kadmijuma je mala u supstratu i niska u tkivu trava. Izmerene koncentracije kadmijuma su oko deset puta manje od maksimalno dozvoljenih u hrani za preživare. Pošto količina Cd u hrani nije kritična, ni eventualna akumulacija u jetri i bubrezima [20] ne bi ugrozila zdravlje domaćih životinja.

Nikl se uglavnom akumulira u korenu biljaka a pH vrednost zemljišta je glavni faktor koji određuje njegovo ponašanje i pristupačnost [35]. Odnos Ni:Fe je važniji od koncentracija ova dva elementa u biljkama radi objašnjenja toksičnosti Ni [36]. Količina nikla u pepelištu je bila 2,5 puta veća od dozvoljene, ali je zato u ispitivanom zemljištu skoro 50 puta manja u odnosu na pepelište. Smanjena pristupačnost nikla usled visoke pH pepelišta je uticala da sve koncentracije u biljnom tkivu budu ispod kritičnih za normalan razvoj biljaka. Najmanje nikla na obe lokacije je akumulirao francuski ljulj, dok je najvišu koncentraciju imao crveni vijuk, ali u prihvatljivim granicama za ishranu životinja (Slike 1 i 4).

Gvožđe može da se akumulira u biljkama bez bilo kakvog štetnog uticaja [37] i zato nije neobično naći koncentraciju Fe koja premašuje granice maksimalno dozvoljenih količina. Na odlagalištu pepela vrednosti za gvožđe variraju u zavisnosti od vrste i kreću se od 80 do 280 mg kg⁻¹, što je u skladu sa drugim istraživačima koji navode veliko variranje koncentracije gvožđa u krmi, od 32 do 1200 mg kg⁻¹, sa prosekom 184 mg kg⁻¹ i velikom standardnom devijacijom [32]. Iako su količine Fe na pepelištu veoma velike, on je nepristupačan biljkama i koncentracije u biljnom tkivu su veoma male. Sve vrednosti Fe u travama su u normalnim granicama [20].

Posmatrano po vrstama, italijanski ljulj i visoki vijuk su akumulirali više arsena na pepelištu od drugih trava,

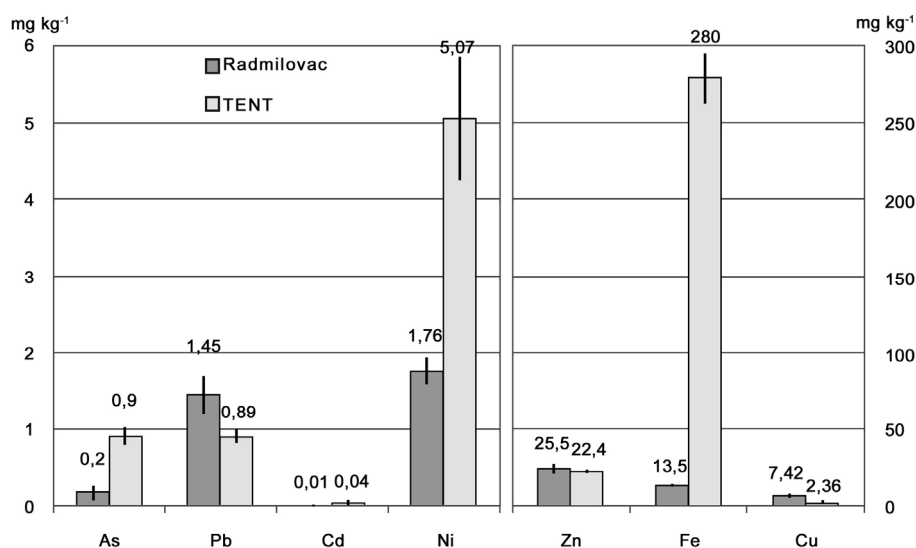
potvrdivši rezultate [38] na ljulju sa pepelišta. Na drugu stranu, italijanski ljulj nije nadprosečno akumulirao ostale teške metale, što je u saglasnosti sa prethodnim istraživanjima [38], da ljulj ne akumulira Ni, Cu, Zn, Pb i Cd. Italijanski ljulj je podložan sezonskim variranjima usvajanja Zn u stablu i listu [39]. Prinos italijanskog ljulja gajenog na supstratu od pepela mnogo više zavisi od đubrenja i kalcizacije nego od tipa pepela ili smeše zemljišta i pepela [40], jer se đubrenjem sa N, P i K i unošenjem Ca smanjuje koncentracija teških metala ispod fitotoksičnog nivoa u lancu ishrane do čoveka.

Gajenjem na pepelištu visoki vijuk pokazuje bolje rezultate od drvenastih vrsta [41]. Sa rastućim koncentracijama nikla i olova u pepelu (0, 50 i 100 mg kg⁻¹, redom), visoki vijuk povećava koncentraciju u biljnom tkivu na 5, 16 i 18 mg kg⁻¹ Ni i 1, 8 i 12 mg kg⁻¹ Pb [8]. Ujednačene količine Pb i Ni u našim ispitivanjima ukazuju da visoki vijuk ne akumulira značajnije količine olova u nadzemnom delu, iako se značajne količine Pb skladište u korenu [8].

U našim istraživanjima, crveni vijuk je na odlagalištu pepela TENT imao sličnu koncentraciju As kao i u nekim prethodnim istraživanjima [12,14], ili veću [13]. Koncentracije Pb, Cd, Zn, Fe i Ni u crvenom vijuku su slične prethodnim ispitivanjima [12,14]. Crveni vijuk je na oba supstrata na kojima je gajen akumulirao najveću količinu Ni, ali daleko ispod maksimalno dozvoljenih količina u krmi.

Koncentracije svih ispitivanih elemenata u ježevici je u tolerantnim granicama za ishranu preživara, na obe ispitivane lokacije (slika 5).

Akumulacija Pb, Cu i Fe u biljnom tkivu francuskog ljulja, ježevice, visokog i crvenog vijuka može biti povećana usled niskog pH supstrata površinskog rudokopa [37]. Vrste gajene na odlagalištu pepela TENT imale su



Slika 5. Koncentracije teških metala i mikroelemenata (srednje vrednosti i standardna devijacija) u ježevici (*Dactylis glomerata*).
Figure 5. Trace elements concentrations (mean values and standard deviation) in cocksfoot (*Dactylis glomerata*).

desetostruko veću količinu Pb i Cu nego vrste gajene na Radmilovcu. Razlog tome je veća koncentracija Cu u supstratu i veća pristupačnosti usled niskog pH zemljišta.

Standardna devijacija prosečnih koncentracija metala je bila veća u travama sa odlagališta pepela u odnosu na trave sa Radmilovca, izuzev crvenog vijuka. Niske koncentracije teških metala uz malu standardnu devijaciju kod crvenog vijuka potvrđuju njegovu pogodnost za rekultivaciju pepelišta.

Količine ispitivanih teških metala su ispod kritičnih toksičnih koncentracija za preživare prema stranim normama [23] i prema domaćem Pravilniku o kvalitetu hrane za životinje [34]. Iako se u deposolu neki elementi nalaze iznad maksimalno dozvoljene koncentracije za zemljište i vode (As, Ni), nijedna od ispitivanih travnih vrsta, pa ni crveni vijuk kao najtolerantnija na prisustvo teških metala, nije bila značajan bioakumulator. Objasnjenje se nalazi i u pH vrednosti supstrata, koja je u sveže deponovanom pepelu vrlo visoka (pH~12), ali se vremenom smanjuje zbog ispiranja. Visoka pH vrednost smanjuje pokretljivost toksičnih elemenata u vodenom rastvoru i usvajanje od strane biljaka, što je potvrđeno i kod krmnih leguminoza [3]. Ovo je takođe u saglasnosti sa rezultatima [42] da se teški metali na pepelištu slabo transportuju u biljna tkiva. Teški metali se čvrsto vezuju za minerale gline i period njihove akumulacije na teškim, glinovitim zemljištima je dugotrajniji, dok je pepelište potpuno drugačije strukture.

ZAKLJUČAK

Koncentracija pojedinih mikroelemenata i teških metala izmerena u travama sa pepelišta je u okvirima uobičajenih koncentracija za konvencionalnu proizvodnju na zemljišnom supstratu. Poređenje istih vrsta na različitim lokalitetima gajenja ukazuje da trave nisu značajni akumulatori (As, Pb, Cd, Zn, Ni, Fe i Cu) i da je krma proizvedena na obe lokacije sa dozvoljenim koncentracijama ovih elemenata, te da je zdravstveno ispravna za ishranu domaćih životinja.

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da se na pepelištu termoelektrane „Nikola Tesla” u Obrenovcu može proizvesti trava bez toksičnog sadržaja pojedinih teških metala, slično travi proizvedenoj na obradivom zemljištu. Međutim, visoke koncentracije nekih elemenata u pojedinim uzorcima upućuju na oprez pri korišćenju ovako dobijene krme. Ježevica, francuski i italijanski ljulj, crveni i visoki vijuk nisu bili akumulatori većih količina istraživanih teških metala. Iako je koncentracija As i Ni u pepelištu bila iznad maksimalno dozvoljene koncentracije, sadržaj teških metala u krmi je bio ispod maksimalno dozvoljene koncentracije prema normativima za ishranu životinja. Ekstremni uslovi uspevanja (nedostatak pojedinih makro-

elemenata, relativno visoka pH vrednost i loš fizički sastav supstrata) ometaju pravilan rast i razvoj trava. Analizirane krmne trave pokazuju zadovoljavajući kvalitet biomase sa stanovišta upotrebne vrednosti i akumulacije pojedinih teških metala, s obzirom na veoma stresne uslove gajenja na pepelištu termoelektrane.

Zahvalnica

Rad je rezultat projekta TR 31016 „Unapređenje tehnologije gajenja krmnih biljaka na oranicama i travnjacima” Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] Ž.S. Dželetović, R. Filipović, Grain characteristics of crops grown on power plant ash and bottom slag deposit, *Resour. Conserv. Recyc.* **13** (1995) 105–113.
- [2] G. Gajić, P. Pavlović, O. Kostić, S. Jarić, L. Đurđević, D. Pavlović, M. Mitrović, Ecophysiological and biochemical traits of three herbaceous plants growing on the disposed coal combustion fly ash of different weathering stage, *Arch. Biol. Sci.* **65** (2013) 1651–1667.
- [3] S.P. Jakšić, S.M. Vučković, S. Vasiljević, N. Grahovac, V. Popović, D.B. Šunjka, G.K. Dozet, Accumulation of heavy metals in *Medicago sativa* L. and *Trifolium pratense* L. at the contaminated fluvisol, *Hem. Ind.* **67** (2013) 95–101.
- [4] Z.L. He, X.E. Yang, P.J. Stoffella, Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment, *J. Trace Elem. Med. Biol.* **19** (2005) 125–140.
- [5] Z. Krupa, T. Baszynski, Some aspects of heavy metals toxicity towards photosynthetic apparatus-direct and indirect effects on light and dark reactions, *Acta Physiol. Plant.* **17** (1995) 177–190.
- [6] C. Thys, P. Vanthome, E. Chrevens, M. De Proft, Interactions of Cd with Zn, Cu, and Fe for letuce (*Lactuca sativa* L.) in hydroponic culture, *P. Cell Envir.* **14** (1991) 713–717.
- [7] A. Siedlecka, Some aspects of interactions between heavy metals and plant nutrients, *Acta Soc. Bot. Pol.* **64** (1995) 265–272.
- [8] M. Soleimani, M.A. Hajabbasi, M. Afyuni, A.H. Char-khahi, H. Shariatmadari, Bioaccumulation of nickel and lead by Bermuda grass (*Cynodon dactylon*) and tall fescue (*Festuca arundinacea*) from two contaminated soils, *Caspian J. Env. Sci.* **7** (2009) 59–70.
- [9] M.T. Begonia, G.B. Begonia, M. Ighoavodha, D. Gilliard, Lead accumulation by tall fescue (*Festuca arundinacea* Schreb.) grown on a lead-contaminated soil, *Int. J. Environ. Res. Publ. Health* **2** (2005) 228–233.
- [10] R.J. Haynes, Reclamation and revegetation of fly ash disposal sites—Challenges and research needs, *J. Environ. Manage.* **90** (2009) 43–53.
- [11] L. Djurdjević, M. Mitrović, P. Pavlović, G. Gajić, O. Kostić, Phenolic acids as bioindicators of fly ash deposit revegetation, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **50** (2006) 488–495.

- [12] R. Pivić, S. Maksimović, Z. Cokić, Mogućnost gajenja određenih travnih vrsta na deponijama pepela i šljake termoelektrana, 2. Simpozijum reciklažne tehnologije i održivi razvoj, Hotel "Zdravljak", Sokobanja, Srbija 7–10. Oktobar 2007, str. 61–67.
- [13] M. Mitrović, P. Pavlović, D. Lakušić, L. Djurdjević, B. Stevanović, O. Kostić, G. Gajić, The potential of *Festuca rubra* and *Calamagrostis epigejos* for the revegetation of fly ash deposits, *Sci. Total Environ.* **407** (2008) 338–347.
- [14] S. Maksimović, S. Blagojević, R. Pivić, A. Stanojković, Quality characteristics of some grass species cultivated on fly-ash deposits of a thermal power station, *Fresen. Environ. Bull.* **17** (2008) 584–588.
- [15] M.E. Farago, *Plants and Biochemical elements*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451, Weinheim (Federal Republic of Germany), 1994.
- [16] J. Vangronsveld, F. Van Assche, H. Clijsters, F. van Assche, Reclamation of a bare industrial area contaminated by non-ferrous metals: *in situ* metal immobilization and revegetation, *Environ. Pollut.* **87** (1995) 51–59.
- [17] Z. Tomić, S. Mrfat–Vukelić, M. Kolpak, Genetic diversity of *Festuca rubra* and *Agrostis sp.* populations in Serbian flora, *Grassland Sci. Eur.* **2** (1997) 249–253.
- [18] S. Vučković, *Travnjaci (monografija)*, Izdavač Poljoprivredni fakultet, Zemun-Beograd, 2004.
- [19] A. Simić, S. Vučković, *Travnjaci posebne namene, Praktikum*, Poljoprivredni fakultet, Zemun-Beograd, 2013.
- [20] Č. Obračević, *Osnove ishrane domaćih životinja*, Naučna knjiga, Beograd, 1988).
- [21] D.N. Lamphere, C.R. Dorn, C.S. Reddy, A.W. Meyer, Reduced cadmium body burden in cadmium-exposed calves fed supplemental zinc, *Environ. Res.* **33** (1984) 119–129.
- [22] M.R. Spivey Fox, Assessment of cadmium, lead and vanadium status of large animals as related to the human food chain, *J. Anim. Sci.* **65** (1987) 1744–1752.
- [23] National Research Council (NRC), *Mineral Tolerance of Animals*, 2nd rev. ed., The National Academies Press, Washington DC, 2005.
- [24] FAO (Food and Agriculture Organization), *Guidelines: Land evaluation for rainfed agriculture*, Soils Bulletin No. 52, Rome, 1983.
- [25] ASTM (American Society for Testing and Materials), *Standard Test Method for Determination of Major and Minor Elements in Coal, Coke, and Solid Residues from Combustion of Coal and Coke by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry*, No. D6349-01, West Conshohocken, PA, 2014.
- [26] AOAC (Association of Official Analytical Chemists), *Official Methods of Analysis of AOAC International*, Ed. Horwitz W., 17th edition, Current Through Revision # 1, Gaithersburg, MD, 2002).
- [27] Pravilnik o dozvoljenim količinama opasnih i štetnih materija u zemljištu i vodi za navodnjavanje i metodama njihovog ispitivanja, Službeni glasnik RS, br. 23/1994.
- [28] V. Mrvić, G. Antonović, D. Čakmak, V. Perović, S. Maksimović, E. Saljnikov, M. Nikoloski, Pedological and pedogeochemical map of Serbia, in *Proceedings of International Congress: Soil-water-plant*, 2013, pp. 93–104.
- [29] R.L. Chaney, Potential effects of waste constituents on the food chain, in: Parr, J.F., Marsh, P.B., Kla, J.M. (Eds.), *Land Treatment of Hazardous Wastes*, Noyes Data Corporation, Park Ridge, NJ, 1983, pp. 152–239.
- [30] A. Kabata-Pendias, *Trace Elements in Soils and Plants*, 4th ed., 2011, p. 548.
- [31] S. Peganova, K. Edler, Zinc. In: *Elements and Their Compounds in the Environment*, 2nd ed., E. Merian, M. Anke, M. Ihnat, M. Stoepler (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 2004, pp. 1203–1239.
- [32] R.S. Adams, Variability in mineral and trace element content of dairy cattle feeds, *J. Dairy Sci.* **58** (1975) 1538–1548.
- [33] W. Mertz (Ed.), *Trace Elements in Human and Animal Nutrition*, 5th ed., Vol. 2, Academic Press, Waltham, MS, 1986.
- [34] Pravilnik o kvalitetu hrane za životinje, Službeni glasnik RS br. 41/09.
- [35] N.C. Uren, Forms, Reactions and Availability of Nickel in Soils, in: *Advances in Agronomy*, D.L. Sparks (Ed.), Vol. 48, Academic Press, Waltham, MS, Waltham, MS, 1992, pp. 141–203.
- [36] B.Y. Khalid, J. Tinsley, Some effects of nickel toxicity on ryegrass, *Plant Soil* **55** (1980) 139–144.
- [37] M. Marić, M. Antonijević, S. Alagić, The investigation of the possibility for using some wild and cultivated plants as hyperaccumulators of heavy metals from contaminated soil, *Environ. Sci. Pollut. R.* **20** (2013) 1181–1188.
- [38] R.J. Wright, E.E. Codling, T. Stuczynski, R. Siddaramappa, Influence of soil-applied coal combustion by-products on growth and elemental composition of annual ryegrass, *Environ. Geochem. Health* **20** (1998) 10–18.
- [39] G.A. Pederson, G.E. Brink, T.E. Fairbrother, Nutrient uptake in plant parts of sixteen forages fertilized with poultry litter, *Agron. J.* **94** (2002) 895–904.
- [40] C.W. Francis, E.C. Davis, J.C. Goyert, Plant uptake of trace elements from coal gasification ashes, *J. Environ. Qual.* **14** (1985) 561–569.
- [41] D.W. Mulhern, R.J. Robel, J.C. Furness, D.L. Hensley, Vegetation of waste disposal areas at a coal-fired power plant in Kansas, *J. Environ. Qual.* **18** (1989) 285–292.
- [42] P. Pavlović, M. Mitrović, L. Djurdjević, An Ecophysiological Study of Plants Growing on the Fly Ash Deposits from the "Nikola Tesla–A" Thermal Power Station in Serbia, *Environ. Manage.* **33** (2004) 654–663.

SUMMARY**USABILITY VALUE AND HEAVY METALS ACCUMULATION IN FORAGE GRASSES GROWN ON POWER STATION ASH DEPOSIT**

Aleksandar S. Simić¹, Željko S. Dželetović², Savo M. Vučković¹, Dejan R. Sokolović³, Dušica I. Delić⁴, Violeta T. Mandić⁵, Bojan S. Anđelković³

¹University of Belgrade, Faculty of Agriculture, Zemun, Serbia

²University of Belgrade, INEP - Institute for the Application of Nuclear Energy, Zemun, Serbia

³Institute for forage crops, Kruševac, Serbia

⁴Institute of soil science, Belgrade, Serbia

⁵Institute for Animal Husbandry, Belgrade-Zemun, Serbia

(Scientific paper)

The study of five forage grasses (*Lolium multiflorum*, *Festuca rubra*, *Festuca arundinacea*, *Arrhenatherum elatius* and *Dactylis glomerata*) was conducted on an uncontaminated cultivated land, of leached chernozem type, and on “Nikola Tesla A” (TENT A) thermal power station ash deposit. The concentrations of: As, Pb, Cd, Zn, Ni, Fe and Cu in grasses grown on two media were compared. Grass samples have been collected in tillering stage, when they were in full development. The aboveground biomass was cut in three replications during the vegetative period at about 3–5 cm height, imitating mowing and grazing. The concentrations of As and Ni were elevated in media samples collected from TENT A ash deposit, while the level of all studied elements in soil samples collected from cultivated land were within allowed limits. The variance of certain elements amounts in plant material collected from TENT A ash deposit was less homogeneous; the concentrations of As, Fe and Ni were higher in grasses collected from ash deposit, but Pb and Cu concentrations were higher in grasses grown on cultivated land. The concentrations of Zn were approximately the same in plants collected from the sites, whereas Cd concentrations were slightly increased in grasses grown on the ash deposit. In general, it can be concluded from the results of this study that the concentrations of heavy metals in plants collected from both sites do not exceed maximal tolerant levels for fodder. The use of grasses grown on ash deposit for forage production should be taken with reserve.

Keywords: Ash deposit • Heavy metals • Forage • Grasses