

Универзитет у Београду
Машински факултет

Владица В. Чудић

**Могућност примене процеса ремедијације
земљишта загађеног тешким металима и
арсеном коришћењем аутохтоних биљних
врста уз њихово коришћење у енергетске
сврхе**

Докторска дисертација

Београд, 2017.

University of Belgrade
Faculty of Mechanical Engineering

Vladica V. Čudić

**Possibility of applying the remediation
process of soil polluted with heavy metals
and arsenic using autochthonous plant
species with their use for energy purposes**

PhD thesis

Belgrade, 2017.

ПОДАЦИ О МЕНТОРУ И ЧЛАНОВИМА КОМИСИЈЕ

Ментор израде докторске дисертације: Проф. др Александар Јововић, *редовни професор, Машински факултет Универзитета у Београду*
Проф. др Драгослава Стојиљковић, *редовни професор, Машински факултет Универзитета у Београду*

Чланови Комисије: Проф. др Дејан Радић, *редовни професор, Машински факултет Универзитета у Београду*
др Небојша Манић, *доцент, Машински факултет Универзитета у Београду*
Проф. др Горан Вујић, *ванредни професор, Факултет техничких наука Универзитета у Новом Саду*

Датум одбране:

Предговор

Докторска дисертација је резултат истраживања на Катедри за процесну технику на Машинском факултету Универзитета у Београду и представља допринос развоју и унапређењу технологија ремедијације локација загађених тешким металима и управљања биомасом биљног порекла из ремедијације локација загађених тешким металима.

Овом приликом изражавам захвалност професорима др Александру Јововићу и др Драгослави Стојиљковић на пруженој подршци током израде докторске дисертације, корисним сугестијама и колегијалној сарадњи. Захваљујем се свим члановима Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације и др Љубинку Јовановићу који су својим саветима допринели квалитету овог рада.

Посебну захвалност дугујем преминулом професору др Милошу Кубуровићу који ми је на почетку последипломских студија дао подршку са својим веома драгоценим саветима и сугестијама.

Колегиницама и колегама Центра за хигијену и хуману екологију и Центра за екотоксикологију Градског завода за јавно здравље Београд дугујем велику захвалност на помоћи при хемијској карактеризацији процеса. Посебно сам захвална колегама и колегиницама из Лабораторије за хуману екологију и екотоксикологију, лабораторије за испитивање отпада на разумевању и пуној подршци мом раду и свакодневним изазовима.

Дубоко сам захвална за сву љубав и подршку коју су ми дали моја породица, супруг Предраг и ћерка Ана, отац Владимир и други блиски рођаци. Без свих ових људи, ништа не би било важно. Ја не посвећујем ову тезу њима, јер заслужују више. За њих посвећујем целу себе. Ова теза је резултат још једног периода мог живота који је завршен. Ако сам заборавила да поменем неку особу, молим Вас да кривите моју главу, а не моје срце.

Београд, 2017.г.

Владица В. Чудић

Могућност примене процеса ремедијације земљишта загађеног тешким металима и арсеном коришћењем аутохтоних биљних врста уз њихово коришћење у енергетске сврхе

Резиме

У овој дисертацији је проучаван степен контаминације тешким металима одабране локације за истраживање, са анализом могућности употребе постојећих аутохтоних биљних врста које су се природно развиле за процес фиторемедијације која не захтева значајнија финансијска улагања и анализа аспеката коришћења биомасе која потиче из ремедијације одабране локације у енергетске сврхе. Одабрана је локација одлагалишта индустријског отпада, хемијске индустрије „Обојена металургија“, акционарског друштва за производњу и прераду цинка „Зорка“, Шабац у реструктурирању. Систематизацијом постојећих сазнања из области управљања локацијама контаминираних тешким металима и могућности коришћења у енергетске сврхе биомасе биљног порекла из ремедијације оваквих локација и експерименталном провером претпоставки о загађењу одабране локације истраживања идентификованим загађујућим елементима у земљишту на локацији истраживања, првенствено металима оловом (Pb), кадмијумом (Cd), бавром (Cu), цинком (Zn) и металоидом арсеном (As), са проценом потенцијала аутохтоних биљних култура са локације истраживања: топола (*Populus ssp.*), кисело дрво (*Ailanthus glandulosa* L.), багрем (*false acacia*, *Robinia pseudoacacia* L.), амброзија (*Artemisia artemisiifolia* L.), и дивизма (*Verbascum thapsus* L.) којима би могла да се изврши ремедијација локације, фиторемедијацијом, било фитоекстракцијом или фитостабилизацијом, са нагласком на енергетском искоришћењу биомасе испитиваних биљних култура насталих фиторемедијацијом на локацији истраживања и с тим у вези повезаних процеса, извршена је анализа могућих ризика и користи од употребе добијене биомасе као горива.

Хемијским и инструменталним методама је утврђено да је локација истраживања на којој је одлаган отпадни јаросит талог пореклом из индустријске производње цинка и кадмијума хидрометалуршким поступком на земљиште и мешан и покриван земљом, загађена тешким и токсичним металима, оловом (Pb),

кадмијумом (Cd), бавром (Cu), цинком (Zn), никлом (Ni), хромом (Cr) и металоидом арсеном (As). Контаминација земљишта тешким металима у области корена испитиваних биљних врста: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. је била у следећем опадајућем низу: Zn>>Pb>>Cu>Cd>As>Ni>Cr. Средње вредности концентрација метала, Pb, Cd, Zn, Cu, Cr, Ni и As, у земљишту у околини корена испитиваних биљних врста током 7 година истраживања су: 22,948.64 mg Pb/kg, 865.36 mg Cd/kg, 85,301.73 mg Zn/kg, 3,193.32 mg Cu/kg, 50.72 mg Ni/kg, 41.67 mg Cr/kg и 617.94 mg As/kg. Средње вредности концентрација Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr и As су биле у паду у односу на концентрације ових елемената у првој години истраживања за 36.83% у случају Pb, 25.48% у случају Cd, 15.73% у случају Zn, 23.32% у случају Ni, 96.13% у случају Cr, 36.85% у случају As што је указивало да се природни процеси везано за фиторемедијацију одвијају на испитиваној локацији. У случају Cu није дошло до значајнијих промена концентрација у земљишту.

Одрживост испитиваних биљних врста на локацији истраживања и њихова способност да буду толерантне и да могу да акумулирају испитиване метале је утврђена хемијским и инструменталним методама анализа садржаја метала у корену и надземном делу испитиваних биљних врста и експерименталним испитивањем биодоступности метала из земљишта у раствор земљишта коришћењем хелирајућег једињења Etilen diamino tetrasirćetne kiseline, EDTA, уз одређивање садржаја метала у добијеним екстрактима и анализом фактора који су одређени у оквиру примењених аналитичких приступа обрадом експериментално добијених података који су везани за утицаје усвајања метала из земљишта у корен или прелаза метала из корена у стабло испитиваних биљних врста, фактора биоакумулације (BF), фактора биоконцентрације (BCF), фактора биодоступности (BAF) и фактора транслокације (TF).

Анализом садржаја метала у корену и надземном делу испитиваних биљних врста утврђено је да су вредности концентрација Pb, Cd, Zn, Cu, и As испод или су на граници фитотоксичности, што говори о одрживости испитиваних биљних врста на локацији истраживања. Средње вредности концентрација у надземним деловима испитиваних биљних врста се крећу у опсезима: 37.8 – 749.5 mg Pb /kg , 6.5 – 85.2 mg Cd /kg, 20.6 – 271.9 mg Cu /kg, 257 – 3,123.5 mg Zn /kg и 1.1. – 16.9

mgAs /kg. Доступност концентрација испитиваних метала Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у земљишту у области корена испитиваних биљних врста у раствору 0.05 M EDTA, односно њихова мобилност је у следећем опадајућем низу: Pb >> Zn > Cu > As > Cd > Ni > Cr. Средње вредности доступних концентрација Pb, Cd, Zn, Cu, Cr, Ni и As у периоду од I до V године узорковања и испитивања су: 9,456.0 mg Pb/kg, 29.60 mg Cd/kg, 1,176.8 mg Zn/kg, 194.46 mg Cu/kg, и 40.14 mg As/kg. Додатак EDTA може проузроковати мобилност и транспорт тешких метала у земљишту што има за последицу повећање растворљивости метала и побољшање потенцијала за фиторемедијације.

Artemisia artemisiifolia L. је показала добра својства биоаккумуляције Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As у корен и у једној од година испитивања је показала својство хиперакумулятора Cd. Вредности BCF су се кретале у опсегу од 0.004 до 1.004. Одређивањем фактора транслокације закључено је да *Verbascum thapsus* L. и *Populus ssp.* имају добро својство транслокације Pb, Cd, Zn, Cu и As у надземни део гледано са аспекта мултиелементног загађења. Вредности TF су се кретале у опсегу 0.008 – 8.613. *Populus ssp.* је једина од испитиваних биљних врста која је показала пораст транслокације свих испитивних елемената, Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As током времена. Пораст транслокације указује да би планирањем одговарајуће сече надземног дела *Populus ssp.* могао бити коришћен за сврху фиторемедијације фитоекстракцијом.

Топлотна моћ испитиваних биомаса опада у следећем низу: *Populus ssp.* > *Artemisia artemisiifolia* L. > *Ailanthus glandulosa* L. > *Verbascum thapsus* L. > false acacia. Доња топлотна моћ се креће од 14,025 kJ/kg за зељасту биљну врсту до 18,078 kJ/kg за дрвенасту биљну врсту. Са аспекта калоријске вредности, односно топлотне моћи све испитиване биљне врсте показују да су са аспекта искоришћења енергије погодне за употребу као горива. Садржај пепела након сагоревања биомаса испитиваних биљних врста на 550 °C је у опсегу од 6.41 % - 9.28 % и опада у следећем низу: *Artemisia artemisiifolia* L. > *Populus ssp.* > false acacia > *Ailanthus glandulosa* L. > *Verbascum thapsus* L. Укупне вредности концентрација тешких метала у пепелима од сагоревања биомаса износе: *Artemisia artemisiifolia* L. 1.52 %, false acacia 0.43 %, *Ailanthus glandulosa* L. 0.87 %, *Verbascum thapsus* L. 1.86 % и *Populus ssp.* 1.54 %. Са аспекта стварања отпадних

гасова при сагоревању испитиваних биомаса на 550 °C повољност употребе биомаса би била у опадајућем низу: *Populus ssp.* > *Verbascum thapsus* L.> *Artemisia artemisiifolia* L.> *Ailanthus glandulosa* L.> false acacia. Сагоревањем биомасе *Populus ssp.* није дошло до значајнијег издвајања испарљивих једињења Pb, Cd, Zn и As.

Добијени резултати истраживања су показали да је могуће искоришћење биомаса аутохтоних биљних култура из ремедијације локације загађене металима фиторемедијацијом, односно фитостабилизацијом и да биљна култура *Populus ssp.* има повољне карактеристике фитостабилизатора локација загађених металима и да њена биомаса има добре карактеристике за енергетско искоришћење биомасе.

Кључне речи: фиторемедијација, биомаса, арсен, кадмијум, бакар, цинк, олово, топола, дивизма, топлотна моћ

Научна област: Машинство

Ужа научна област: Процесна техника

УДК број: 502.175:581.6

631.453:662.63

620.952

Possibility of applying the remediation process of soil polluted with heavy metals and arsenic using autochthonous plant species with their use for energy purposes

Abstract

In this thesis has studied the degree of contamination by heavy metals of the selected location for research, with the analysis of the possible use of existing autochthonous plant species that are naturally developed for phytoremediation process, that does not require significant financial investment, and analysis of the aspects of the use of biomass, originating from remediation of the selected location, for energy purposes. For research is chosen the location where was disposed industrial waste from the chemical industry, "Non-ferrous metallurgy", a joint stock company for the production and processing of zinc "Zorka", Šabac in restructuring. By systematization of existing knowledge in the field of the heavy metals contaminated sites and possibilities of using biomass for energy purposes of plant origin from the remediation of such sites and by experimental verification of assumptions about the pollution of the selected location, research identified polluting elements in the soil at the research location, primarily metals, lead (Pb), cadmium (Cd), copper (Cu), zinc (Zn) and metalloid arsenic (As), with an assessment of the potential of native wild plants from the research location: poplar (*Populus ssp.*), ailanthus (*Ailanthus glandulosa* L.), false acacia (acacia, *Robinia pseudoacacia* L.), ragweed (*Artemisia artemisiifolia* L.), and mullein (*Verbascum thapsus* L.) which could be enforced site remediation, by phytoremediation, phytoextraction or phytostabilisation, with an emphasis on energy utilization of biomass from tested native wild plants, created by phytoremediation on the research location and in this regard related processes, an analysis of the potential risks and benefits obtained from the use of biomass as fuel.

By chemical and instrumental methods was found that the location of research, in which the jarosite waste, as residue waste originating from industrial production of zinc and cadmium by hydrometallurgy process, has disposed, mixed and cover with soil, is polluted with toxic heavy metals, lead (Pb), cadmium (Cd), copper (Cu), zinc (Zn), nickel (Ni), chromium (Cr) and metalloid arsenic (As).

Soil contamination by heavy metals in the rhizosphere of tested plant species:

Artemisia artemisiifolia L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* and *Verbascum thapsus* L. was in the following decreasing order: Zn>>Pb>>Cu>Cd>As>Ni>Cr. Mean values of metal concentrations, Pb, Cd, Zn, Cu, Cr, Ni и As, in the the rhizosphere of tested plant species during the 7 years of research are: 22,948.64 mg Pb/kg, 865.36 mg Cd/kg, 85,301.73 mg Zn/kg, 3,193.32 mg Cu/kg, 50.72 mg Ni/kg, 41.67 mg Cr/kg and 617.94 mg As/kg. Mean values of Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr and As were decreased compared to the concentrations of these elements in the first year, and that, for 36.83% in the case of Pb, 25.48% in the case of Cd, 15.73% in the case of Zn, 23.32 % in the case of Ni, 96.13% in the case of Cr, 36.85% in the case of As, which indicated that natural processes related to phytoremediation, taking place on the examined site. In the case of Cu there has been no significant change in concentration in the soil.

The sustainability of the studied plant species at the site of research and their ability to be tolerant and to be able to accumulate tested metals was determined by chemical and instrumental methods of analysis of metal content in root and aboveground part of tested plant species and by experimental examination of the bioavailability of metals from soil in soil solution, using chelating compounds ethylene diamine tetraacetic acid, EDTA, with the determination of metals in the obtained extracts and analyzing the factors, that were identified in the framework of applied analytical approach, by processing of experimental data related to the impact of the taking of the metals from the soil in the root or metals transitions from the roots to the aboveground part of the examined plant species, bioaccumulation factor (BF), bioconcentration factor (BCF), bioavailability factor (BAF) and translocation factor (TF).

The analysis of metal content in root and aboveground part of tested plant species was determined that the value of the concentration of Pb, Cd, Zn, Cu, and As is below or on the border of phytotoxicity, which shows sustainability of the studied species at the site of research. Mean values of concentration in the aboveground parts of the studied species are in the following ranges: 37.8 – 749.5 mg Pb /kg, 6.5 – 85.2 mg Cd /kg, 20.6 – 271.9 mg Cu /kg, 257 – 3,123.5 mg Zn /kg and 1.1. – 16.9 mgAs /kg. Availability concentration of tested metals Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni and As is in the soil in the root zone of the studied plant species, in the 0.05 M EDTA solution, i.e. their mobility is in following decreasing order: Pb >> Zn > Cu > As > Cd > Ni > Cr. Average values of the

available concentration of Pb, Cd, Zn, Cu, Cr, Ni and As in the period from the first to the fifth year of sampling and testing are: 9,456.0 mg Pb/kg, 29.60 mg Cd/kg, 1,176.8 mg Zn/kg, 194.46 mg Cu/kg, and 40.14 mg As/kg. Addition of EDTA may cause mobility and transport of heavy metals in the soil which results in increasing the solubility of metals and improve the potential for phytoremediation.

Artemisia artemisiifolia L. has shown good characteristics of bioaccumulation Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr and As in root and in one of the years of testing has shown the hyperaccumulative property for Cd. BCF values have ranged from 0.004 to 1.004. By determining of translocation factor was concluded that *Verbascum thapsus* L. and *Populus ssp.* have a good translocation property of Pb, Cd, Zn, Cu and As from the aspect of pollution with more elements. TF values have ranged from 0.008 – 8.613. *Populus ssp.* is the only one of the tested plant species which has shown translocation increase of tested elements, Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr and As over time. An increase of the translocation factor suggests that the planning of the appropriate cutting of *Populus ssp.* aboveground part could be used for the purpose of phytoremediation by phytoextraction.

Heating value of the examined biomass decreased in the following order: *Populus ssp.* > *Artemisia artemisiifolia* L. > *Ailanthus glandulosa* L. > *Verbascum thapsus* L. > false acacia. Low heating value ranges from 14,025 kJ / kg for herbaceous plant species to 18,078 kJ / kg for woody plant species. From the point of calorific value, ie heating value, all tested plant species show, that they are, in terms of energy utilization, suitable for use as a fuel. The ash content after combustion of biomass of examined plant species at 550 ° C is in the range of from 6.41% - 9.28%, and decreased in the following order: *Artemisia artemisiifolia* L. > *Populus ssp.* > false acacia > *Ailanthus glandulosa* L. > *Verbascum thapsus* L. The total value of the concentration of heavy metals in the ash are: for *Artemisia artemisiifolia* L. 1.52 %, for false acacia 0.43 %, for *Ailanthus glandulosa* L. 0.87 %, for *Verbascum thapsus* L. 1.86 % and for *Populus ssp.* 1.54 %. From the point of generation of waste gases from combustion of tested biomass at 550 °C biomass advantage would be in decreasing order: *Populus ssp.* > *Verbascum thapsus* L. > *Artemisia artemisiifolia* L. > *Ailanthus glandulosa* L. > false acacia. During combustion of *Populus ssp.* biomass, there was no significant production of volatile compounds of Pb, Cd, Zn and As.

The obtained results showed that the utilization of the biomass resulting from the autochthonous plant cultures for remediation of the metals contaminated sites by phytoremediation, i.e. phytostabilisation, is possible, and that the plant culture, *Populus ssp.* has good characteristics for phytostabilisation of the sites contaminated by metals, and that its biomass has appropriate characteristics for the energy utilization.

Key words: phytoremediation, biomass, lead, cadmium, copper, zinc, arsenic, poplar, mullein, heating value

Scientific field: Mechanical engineering

Scientific subfield: Processing technique

UDC number: 502.175:581.6

631.453:662.63

620.952

САДРЖАЈ

Списак слика	xvi
Списак табела.....	xxiii
1. Увод	1
2. Управљање локацијама контаминираних тешким металима	6
2.1 Извори тешких метала.....	7
2.1.1 Основне карактеристике тешких метала као природних састојака земљишта.....	7
2.1.2 Извори повећања тешких метала у земљиштима	10
2.2 Динамика тешких метала у земљиштима	14
2.2.1 Процеси сорпције и десорпције	14
2.2.2 Преципитација и растварање.....	16
2.2.3 Оксидација и редукција	16
2.2.4 Метилација	17
2.3 Ремедијација земљишта	17
2.4 Технологије ремедијације земљишта загађеног металима	23
2.4.1 Физичка и хемијска ремедијација.....	24
2.4.2 Биолошка ремедијација - биоремедијација.....	30
2.4.3 Биолошка ремедијација - фиторемедијација.....	34
3. Опште карактеристике и могућности употребе биомасе биљног порекла из ремедијације локација загађених тешким металима.....	76
3.1 Карактеристике биомасе	81
3.2 Употреба биомасе	96
4. Преглед стања проблема на локацији истраживања и избор поступка управљања загађеном локацијом истраживања.....	102

4.1	Карактеристике процеса производње цинка као узрок постојања извора загађивања	103
4.2	Отпадни јаросит муљ као еколошки проблем.....	106
4.3	Избор поступка	111
5.	Поставка истраживања – материјал и методе.....	117
5.1	Процес дефинисања плана узорковања	119
5.2	Опис метода узорковања.....	124
5.3	Опис поступка узорковања и припреме узорака за транспорт.....	125
5.4	Опис метода хемијских анализа и примењених техника.....	128
5.5	Опис експерименталних испитивања	134
5.5.1	Испитивања бидоступности метала – опис експеримента	134
5.5.2	Испитивање сагоревања одабраних биомаса на две температуре - опис експеримента.....	135
6.	Резултати истраживања.....	136
6.1	Проширена карактеризација локације у првој години истраживања	139
6.2	Одређивање природе и обима контаминација за сваку област од интереса (земљиште, биљни свет, процедурна вода) и одржавање и праћење ефеката изабраног поступка.....	146
6.2.1	рН вредност земљишта	148
6.2.2	Садржај елемената у земљишту у области корена одабраних биљних врста.....	150
6.2.3	Доступност елемената у земљишту у области корена биљних врста кроз експериментално истраживање у лабораторијским условима	166
6.2.4	Садржај елемената у корену одабраних биљних врста	181
6.2.5	Садржај елемената у надземном делу одабраних биљних врста	185
6.2.6	Површинска вода на локацији узорковања.....	189

6.3	Резултати испитивања карактеристика биомаса одабраних самониклих биљних култура <i>Populus ssp.</i> , false acacia, <i>Ailanthus glandulosa</i> L., <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Verbascum thapsus</i> L.....	190
6.3.1	Пепео добијен сагоревањем биомаса одабраних самониклих биљних култура <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus ssp.</i> и <i>Verbascum thapsus</i> L. са локације истраживања	193
6.3.2	Сагоревање биомаса <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Populus ssp.</i> и <i>Verbascum thapsus</i> L. на температурама 550 °C и 815 °C	197
7.	Анализа резултата истраживања.....	200
7.1	Истраживања добијена примењеним поступком фиторемедијације контаминираног земљишта.....	202
7.2	Одређивање потенцијала за фиторемедијацију самониклих биљних култура: <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus ssp.</i> и <i>Verbascum thapsus</i> L.	205
7.2.1	Потенцијал за фиторемедијацију самониклих биљних култура: <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus ssp.</i> и <i>Verbascum thapsus</i> L.....	235
7.3	Анализа резултата испитивања добијених примењеним поступком у односу на енергетско искоришћење биомасе и с тим у вези повезаних процеса	239
7.3.1	Експериментална испитивања сагоревања биомаса <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Populus ssp.</i> и <i>Verbascum thapsus</i> L. на две температуре сагоревања.....	246
8.	Закључак.....	263
9.	Литература.....	276
10.	Прилози	296

Списак слика

Слика 2.4.1 Технологије ремедијације земљишта загађеног металима	23
Слика 2.4.3.1 Апсорбција метала и акумулација у биљкама [Lasat M.M, , 2000.]	42
Слика 2.4.3.2 Структурна формула Etilen diamino tetrasirćetne kiseline, EDTA.....	58
Слика 3.1 Процес раста биомасе са аспекта процеса фотосинтезе [Demirbas A., 2009.].....	78
Слика 3.1.1 Механизми настајања различитих фракција пепела сагоревањем биомасе [Dahl J. и други, 2002.].....	96
Слика 3.2.1 Процес сагоревања биомасе – принцип [Obernberger I. и други, 2006.].....	98
Слика 4.1 Локација истраживања	102
Слика 4.1.1 Процес производње цинка хидрометалуршким поступком.....	105
Слика 4.2.1 Одлагалиште јаросит муља.....	108
Слика 4.2.2 Одлагање разног отпада на одлагалишту јароситног муља.....	108
Слика 4.2.3 Централни део одлагалишта јаросит муља („Обојена металургија“, А.Д. „Зорка“, Шабац,).....	108
Слика 4.3.1 Токови истраживања ремедијације загађеног земљишта на одабраној локацији и ток примене одабраног поступка ремедијације.....	146
Слика 5.1 Програм анализа за, на локацији истраживања, затечене количине испитиваних материјала и њихове карактеристике	120
Слика 5.1.1 <i>Robinia pseudoacacia</i> L. (False acacia, багрем).....	122
Слика 5.1.2 <i>Ailanthus glandulosa</i> L. (кисело дрво).....	122
Слика 5.1.3 <i>Artemisia artemisiifolia</i> L.....	122
Слика 5.1.4 <i>Populus</i> ssp. (топола).....	122
Слика 5.1.5 <i>Verbascum thapsus</i> L.....	122
Слика 5.1.6 Изглед локације узорковања кроз године истраживања.....	124
Слика 5.3.1 Припремљена површина земљишта на месту узорковања.....	126
Слика 5.3.2 Упаковани узорци земљишта.....	126
Слика 5.3.3 Узорковање корена дела одабране биљне културе.....	127
Слика 5.3.4 Узорковање надземног дела одабране биљне културе.....	127
Слика 5.4.1 Процедура смањења узорка са локације истраживања.....	129

Слика 5.4.2 Дијаграм претходне обраде узорака земљишта.....	130
Слика 5.4.3 Млевење узорака на млину за млевење: Model: Cutting Mill SM 200, Retsch, Градски завод за јавно здравље Београд.....	131
Слика 6.1 Структура контаминираног земљишта	137
Слика 6.2 Структура неконтаминираног земљишта	138
Слика 6.2.1.1 Промена рН вредности земљишта у области корена испитиваних биљних врста током година.....	149
Слика 6.2.2.1 Резултати истраживања – промене у садржају Pb у земљишту у области корена <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus</i> ssp. и <i>Verbascum thapsus</i> L. током година испитивања	155
Слика 6.2.2.2 Резултати истраживања – промене у садржају Cd у земљишту у области корена <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus</i> ssp. и <i>Verbascum thapsus</i> L. током година испитивања	156
Слика 6.2.2.3 Резултати истраживања – промене у садржају Cu у земљишту у области корена <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus</i> ssp. и <i>Verbascum thapsus</i> L. током година испитивања	157
Слика 6.2.2.4 Резултати истраживања – промене у садржају Zn у земљишту у области корена <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus</i> ssp. и <i>Verbascum thapsus</i> L. током година испитивања	159
Слика 6.2.2.5 Резултати истраживања – промене у садржају Ni у земљишту у области корена <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus</i> ssp. и <i>Verbascum thapsus</i> L. током година испитивања	160
Слика 6.2.2.6 Резултати истраживања – промене у садржају Cr у земљишту у области корена <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus</i> ssp. и <i>Verbascum thapsus</i> L. током година испитивања	161
Слика 6.2.2.7 Резултати истраживања – промене у садржају As у земљишту у области корена <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus</i> ssp. и <i>Verbascum thapsus</i> L. током година испитивања	163
Слика 6.2.3.1 Резултати истраживања – промене у доступности Pb у земљишту у области корена <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus</i> ssp. и <i>Verbascum thapsus</i> L. током година испитивања	170

Слика 6.2.3.2 Резултати истраживања – промене у доступности Cd у земљишту у области корена <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus</i> ssp. и <i>Verbascum thapsus</i> L. током година испитивања.....	172
Слика 6.2.3.3 Резултати истраживања – промене у доступности Cu у земљишту у области корена <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus</i> ssp. и <i>Verbascum thapsus</i> L. током година испитивања.....	173
Слика 6.2.3.4 Резултати истраживања – промене у доступности Zn у земљишту у области корена <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus</i> ssp. и <i>Verbascum thapsus</i> L. током година испитивања.....	175
Слика 6.2.3.5 Резултати истраживања – промене у доступности Ni у земљишту у области корена <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus</i> ssp. и <i>Verbascum thapsus</i> L. током година испитивања.....	176
Слика 6.2.3.6 Резултати истраживања – промене у доступности Cr у земљишту у области корена <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus</i> ssp. и <i>Verbascum thapsus</i> L. током година испитивања.....	177
Слика 6.2.3.7 Резултати истраживања – промене у доступности As у земљишту у области корена <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus</i> ssp. и <i>Verbascum thapsus</i> L. током година испитивања.....	179
Слика 6.2.4.1 Средње вредности концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у коренима одабраних биљних врста: <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus</i> ssp. и <i>Verbascum thapsus</i> L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања.....	184
Слика 6.2.5.1 Средње вредности концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у надземним деловима одабраних биљних врста: <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus</i> ssp. и <i>Verbascum thapsus</i> L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања.....	186
Слика 7.1.1 Садржај испитиваних метала /металоида у испитиваним биљним материјалима биљне културе <i>Artemisia artemisiifolia</i> L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања.....	203
Слика 7.1.2 Садржај испитиваних метала /металоида у испитиваним биљним материјалима биљне културе <i>Ailanthus glandulosa</i> L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања.....	203

Слика 7.1.3 Садржај испитиваних метала / металоида у испитиваним биљним материјалима биљне културе <i>false acacia</i> у периоду од II до V године узорковања и испитивања.....	204
Слика 7.1.4 Садржај испитиваних метала / металоида у испитиваним биљним материјалима биљне културе <i>Populus ssp.</i> у периоду од II до V године узорковања и испитивања.....	204
Слика 7.1.5 Садржај испитиваних метала/металоида у испитиваним биљним материјалима биљне културе <i>Verbascum thapsus L.</i> у периоду од II до V године узорковања и испитивања.....	205
Слика 7.2.1 Упоредне вредности средњих концентрација укупног и доступног Pb у земљишту у области корена биљних врста: <i>Artemisia artemisiifolia L.</i> , <i>Ailanthus glandulosa L.</i> , <i>false acacia</i> , <i>Populus ssp.</i> и <i>Verbascum thapsus L.</i> у периоду од II до V године узорковања и испитивања	206
Слика 7.2.2 Упоредне вредности средњих концентрација укупног и доступног Cd у земљишту у области корена биљних врста: <i>Artemisia artemisiifolia L.</i> , <i>Ailanthus glandulosa L.</i> , <i>false acacia</i> , <i>Populus ssp.</i> и <i>Verbascum thapsus L.</i> у периоду од II до V године узорковања и испитивања	207
Слика 7.2.3 Упоредне вредности средњих концентрација укупног и доступног Cu у земљишту у области корена биљних врста: <i>Artemisia artemisiifolia L.</i> , <i>Ailanthus glandulosa L.</i> , <i>false acacia</i> , <i>Populus ssp.</i> и <i>Verbascum thapsus L.</i> у периоду од II до V године узорковања и испитивања	207
Слика 7.2.4 Упоредне вредности средњих концентрација укупног и доступног Zn у земљишту у области корена биљних врста: <i>Artemisia artemisiifolia L.</i> , <i>Ailanthus glandulosa L.</i> , <i>false acacia</i> , <i>Populus ssp.</i> и <i>Verbascum thapsus L.</i> у периоду од II до V године узорковања и испитивања	208
Слика 7.2.5 Упоредне вредности средњих концентрација укупног и доступног Ni у земљишту у области корена биљних врста: <i>Artemisia artemisiifolia L.</i> , <i>Ailanthus glandulosa L.</i> , <i>false acacia</i> , <i>Populus ssp.</i> и <i>Verbascum thapsus L.</i> у периоду од II до V године узорковања и испитивања	208
Слика 7.2.6 Упоредне вредности средњих концентрација укупног и доступног Cr у земљишту у области корена биљних врста: <i>Artemisia artemisiifolia L.</i> , <i>Ailanthus</i>	

glandulosa L., false acacia, Populus ssp. и Verbascum thapsus L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања	209
Слика 7.2.7 Упоредне вредности средњих концентрација укупног и доступног As у земљишту у области корена биљних врста: Artemisia artemisiifolia L., Ailanthus glandulosa L., false acacia, Populus ssp. и Verbascum thapsus L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања	209
Слика 7.2.8 Фактор бидоступности, BAF, Pb у земљишту у области корена биљних врста: Artemisia artemisiifolia L., Ailanthus glandulosa L., false acacia, Populus ssp. и Verbascum thapsus L. током година истраживања.....	212
Слика 7.2.9 Фактор бидоступности, BAF, Cd у земљишту у области корена Artemisia artemisiifolia L., Ailanthus glandulosa L., false acacia, Populus ssp. и Verbascum thapsus L. током година истраживања.....	213
Слика 7.2.10 Фактор бидоступности, BAF, Cu у земљишту у области корена Artemisia artemisiifolia L., Ailanthus glandulosa L., false acacia, Populus ssp. и Verbascum thapsus L. током година истраживања.....	214
Слика 7.2.11 Фактор бидоступности, BAF Zn у земљишту у области корена Artemisia artemisiifolia L., Ailanthus glandulosa L., false acacia, Populus ssp. и Verbascum thapsus L. током година истраживања.....	215
Слика 7.2.12 Фактор бидоступности, BAF, Ni у земљишту у области корена Artemisia artemisiifolia L., Ailanthus glandulosa L., false acacia, Populus ssp. и Verbascum thapsus L. током година истраживања.....	216
Слика 7.2.13 Фактор бидоступности, BAF, Cr у земљишту у области корена Artemisia artemisiifolia L., Ailanthus glandulosa L., false acacia, Populus ssp. и Verbascum thapsus L. током година истраживања.....	217
Слика 7.2.14 Фактор бидоступности, BAF, As у земљишту у области корена Artemisia artemisiifolia L., Ailanthus glandulosa L., false acacia, Populus ssp. и Verbascum thapsus L. током година истраживања.....	218
Слика 7.2.15 Промена фактора биоконцентрације Pb у корену Artemisia artemisiifolia L., Ailanthus glandulosa L., false acacia, Populus ssp. и Verbascum thapsus L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања.....	220

Слика 7.2.16 Промена фактора биоконцентрације Cd у корену <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus</i> ssp. и <i>Verbascum thapsus</i> L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања.....	222
Слика 7.2.17 Промена фактора биоконцентрације Cu у корену <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus</i> ssp. и <i>Verbascum thapsus</i> L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања.....	222
Слика 7.2.18 Промена фактора биоконцентрације Zn у корену <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus</i> ssp. и <i>Verbascum thapsus</i> L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања.....	223
Слика 7.2.19 Промена фактора биоконцентрације Cr у корену <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus</i> ssp. и <i>Verbascum thapsus</i> L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања.....	223
Слика 7.2.20 Промена фактора биоконцентрације Ni у корену <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus</i> ssp. и <i>Verbascum thapsus</i> L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања.....	224
Слика 7.2.21 Промена фактора биоконцентрације As у корену <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus</i> ssp. и <i>Verbascum thapsus</i> L. у периоду од II до V.....	224
Слика 7.2.22 Графички приказ средњих вредности фактора биоконцентрације, BCF, Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As од II до V године узорковања и испитивања за <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus</i> ssp. и <i>Verbascum thapsus</i> L.....	226
Слика 7.2.23 Промена фактора транслокације Pb у надземном делу <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus</i> ssp. и <i>Verbascum thapsus</i> L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања.....	227
Слика 7.2.24 Промена фактора транслокације Cd у надземном делу <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus</i> ssp. и <i>Verbascum thapsus</i> L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања.....	229
Слика 7.2.25 Промена фактора транслокације Cu у надземном делу <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus</i> ssp. и <i>Verbascum thapsus</i> L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања.....	229

Слика 7.2.26 Промена фактора транслокације Zn у надземном делу <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., <i>false acacia</i> , <i>Populus ssp.</i> и <i>Verbascum thapsus</i> L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања.....	230
Слика 7.2.27 Промена фактора транслокације Ni у надземном делу <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., <i>false acacia</i> , <i>Populus ssp.</i> и <i>Verbascum thapsus</i> L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања.....	230
Слика 7.2.28 Промена фактора транслокације Cr у надземном делу <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., <i>false acacia</i> , <i>Populus ssp.</i> и <i>Verbascum thapsus</i> L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања.....	231
Слика 7.2.29 Промена фактора транслокације As у надземном делу <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., <i>false acacia</i> , <i>Populus ssp.</i> и <i>Verbascum thapsus</i> L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања.....	231
Слика 7.2.30 Графички приказ средњих вредности фактора транслокације (TF) Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у периоду од II до V године узорковања и испитивања за <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., <i>false acacia</i> , <i>Populus ssp.</i> и <i>Verbascum thapsus</i> L.....	234
Слика 7.3.1 Однос концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As у пепелу од сагоревања биомаса и надземним деловима биљних култура <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., <i>false acacia</i> , <i>Populus ssp.</i> и <i>Verbascum thapsus</i> L.....	243
Слика 7.3.1.1 Однос садржаја пепела на два температура сагоревања, 550 °C и 815 °C биомаса <i>Populus ssp.</i> и <i>Verbascum thapsus</i> L.....	247
Слика 7.3.1.2 Однос концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, As, Mn и Fe у пепелу од сагоревања биомасе <i>Artemisia artemisiifolia</i> L. на два температура сагоревања, 550 °C и 815 °C.....	248
Слика 7.3.1.3 Однос вредности концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, As, Ni, Cr, Sb, Ba, Al, Co, Mo, V, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Ti и Mn у пепелу од сагоревања биомасе <i>Populus ssp.</i> и <i>Verbascum thapsus</i> L. на два температура сагоревања, 550 °C и 815 °C	250
Слика 7.3.1.4 Однос вредности концентрација Ca и K у пепелу од сагоревања биомасе <i>Verbascum thapsus</i> L. и <i>Populus ssp.</i> на два температура сагоревања, 550 °C и 815 °C.....	251

Слика 7.3.1.5 Однос вредности концентрација Zn, Al, Fe, Mg, Na и P у пепелу од сагоревања биомасе <i>Verbascum thapsus</i> L. и <i>Populus ssp.</i> на два температура сагоревања, 550 °C и 815 °C	251
Слика 7.3.1.6 Однос вредности концентрација Pb, Cd, Cu, As, Ni, Cr, Ba, Ti и Mn у пепелу од сагоревања биомасе <i>Verbascum thapsus</i> L. и <i>Populus ssp.</i> на два температура сагоревања, 550 °C и 815 °C.....	252
Слика 7.3.1.7 Однос концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As у пепелу од сагоревања биомаса <i>Verbascum thapsus</i> L. и <i>Populus ssp.</i> на температура сагоревања од 550 °C и 815 °C	261

Списак табела

Табела 2.3.1 Критеријуми за дозвољене концентрације тешких метала као загађивача у земљишту у Холандији [Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment Directorate, 2000] и Аустрији [ÖNORM S 2088-1, 2000; ÖNORM S 2088-2, 2000].....	20
Табела 2.3.2 Граничне и ремедијационе вредности концентрација метала у земљишту и константе за конверзију А, В, и С [Službeni glasnik RS,88/2010].....	22
Табела 2.4.3.1 Хиперакумулатори метала и њихов биоакумулирајући потенцијал [Lasat M. M., 2000.]	48
Табела 2.4.3.2 Екстракциони тестови [Rauret G., 1998].....	53
Табела 2.4.3.3 Подела земљишта према текстури (механичком саставу).....	59
Табела 2.4.3.4 Ефикасност ремедијације у % земљишта контаминираног појединачним металима коришћењем различитих концентрација EDTA, рН вредност земљишта непромењена [Mahavi A.H., 2005.].....	62
Табела 2.4.3.5 Ефикасност ремедијације у % земљишта контаминираног појединачним металима различитих рН вредности, концентрација EDTA непромењена [Mahavi A.H., 2005.].....	62
Табела 2.4.3.6 Цена третмана земљишта [Lasat M.M., 2000.].....	68
Табела 2.4.3.7 Основни фактори ограничења који се односе на успешности примене фитоекстракције	68
Табела 3.1 Биомаса значајне за индустријске процесе [Livingston R.W., 2007.].....	79

Табела 3.1.1 Елементарне анализе (масени %) и калоријска вредност (MJ/kg) узорака биомасе	84
Табела 3.1.2 Листа значајних неорганских једињења [Korbee R. и др., 2001.].....	85
Табела 3.1.3 Елементарна анализа пепела неконтаминираних биомаса које су значајне као гориво [Livingston R.W., 2007]	89
Табела 4.2.1 Резултати физичко – хемијских и хемијских анализа отпадног јаросит муља са локације одлагања у кругу фабрике у Шапцу.....	109
Табела 4.3.1 Састав земљишта на локацији „Обојена металургија“, А.Д. „Зорка“, Шабац	111
Табела 4.3.2 Граничне и ремедијационе вредности концентрација метала у земљишту на локацији одлагалишта јаросит муља „Обојена металургија“, А.Д. „Зорка“, Шабац	112
Табела 4.3.3 Кораци истраживања, сврха и функција.....	114
Табела 6.1 Резултати испитивања земљишта са локације истраживања и узорка земљишта за поређење у I години истраживања и израчунате граничне и ремедијационе вредности концентрација метала	140
Табела 6.1.1 Експериментално испитивање бидоступности метала из земљишта у I години истраживања	141
Табела 6.1.2 Фактор бидоступности, ВАФ, метала у контаминираним земљишту и неконтаминираним земљишту.....	141
Табела 6.1.3 Садржај Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr, Hg и As у надземном делу биљака: <i>Ailanthus glandulosa</i> L., <i>Artemisia artemisiifolia</i> L. и false acacia које чине испитивану биљну популацију у I години истраживања и фитотоксичне концентрације	144
Табела 6.1.4 Фактор биоакмулације Pb, Cd, Zn и Cu у надземном делу <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., false acacia, <i>Ailanthus glandulosa</i> L. на контаминираним и неконтаминираним земљишту.....	146
Табела 6.2.1.1 Резултати испитивања рН вредности земљишта	148
Табела 6.2.2.1 Резултати испитивања садржаја Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у земљишту у области корена одабраних биљних врста: <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus ssp.</i> и <i>Verbascum thapsus</i> L. извршених у II, III и V години, резултати испитивања у IV години Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As	

у композитном узорку земљишта и резултати испитивања неконтаминираног земљишта као „нултог стања“ са локације Шабац.....	151
Табела 6.2.2.2 Упоредна анализа концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у земљишту у области корена одабраних биљних врста: <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus ssp.</i> и <i>Verbascum thapsus</i> L. извршених у II, III и V години	152
Табела 6.2.2.3 Средње вредности концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у земљишту у области корена одабраних биљних врста: <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus ssp.</i> и <i>Verbascum thapsus</i> L. у периоду од II до V године узорковања и анализа у поређењу са вредностима концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у композитном узорку земљишта са локације истраживања у I години, вредностима концентрација у неконтаминираном земљишту и ремедијационим вредностима концентрација	153
Табела 6.2.2.4 Преглед година истраживања (II, III, V) у којима је најмања стандардна девијација вредности концентрација испитиваних метала за испитиване биљне врсте	165
Табела 6.2.3.1 Резултати испитивања доступности Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у земљишту у области корена одабраних биљних врста: <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus ssp.</i> и <i>Verbascum thapsus</i> L. извршених у II, III и V години испитивања, резултати испитивања доступности Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у IV години у композитном узорку земљишта и резултати испитивања доступности Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у неконтаминираном земљишту као „нултог стању“ са локације Шабац	168
Табела 6.2.3.2 Упоредна анализа испитивања доступности Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у земљишту у области корена одабраних биљних врста: <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus ssp.</i> и <i>Verbascum thapsus</i> L. у II, III и V години	169
Табела 6.2.3.3 Средње вредности доступних концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у земљишту у области корена одабраних биљних врста: <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus ssp.</i> и <i>Verbascum thapsus</i> L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања у поређењу са вредностима доступних концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у композитном узорку	

земљишта са локације истраживања у првој години истраживања и вредностима доступних концентрација у неконтаминираним земљишту.....	171
Табела 6.2.3.4 Преглед година истраживања (II, III, V) у којима је најмања стандардна девијација вредности доступних концентрација испитиваних метала за испитиване биљне врсте	180
Табела 6.2.4.1 Резултати испитивања садржаја Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у корену одабраних биљних врста: <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus ssp.</i> и <i>Verbascum thapsus</i> L. извршених у II, III и V години узорковања и испитивања.....	183
Табела 6.2.4.2 Средње вредности концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у коренима одабраних биљних врста: <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus ssp.</i> и <i>Verbascum thapsus</i> L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања.....	184
Табела 6.2.5.1 Садржај Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr, и As у надземним деловима <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus ssp.</i> и <i>Verbascum thapsus</i> L. током истраживања у периоду од II до V године узорковања и испитивања.....	187
Табела 6.2.5.2 Средње вредности концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у надземним деловима одабраних биљних врста: <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus ssp.</i> и <i>Verbascum thapsus</i> L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања	188
Табела 6.2.6.1 Резултати испитивања површинске воде на локацији истраживања	189
Табела 6.3.1 Резултати испитивања карактеристика биомаса <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus ssp.</i> и <i>Verbascum thapsus</i> L.....	191
Табела 6.3.1.1 Резултати испитивања садржаја Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As у пепелу након сагоревања на температури од 550 °C биомаса <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus ssp.</i> и <i>Verbascum thapsus</i> L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања	195

Табела 6.3.1.2 Резултати испитивања садржаја Sb, Ba, Al, Be, Co, Mo, V, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Ti, Mn и Sr у пепелу након сагоревања на температури од 550 °C биомаса <i>Populus ssp.</i> и <i>Verbascum thapsus</i> L.	196
Табела 6.3.1.3 Средње вредности садржаја пепела и Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As у пепелу након сагоревања на температури од 550 °C биомаса <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus ssp.</i> и <i>Verbascum thapsus</i> L. - целокупан период истраживања.....	197
Табела 6.3.2.1 Садржај Pb, Cd, Cu, Zn, As, Mn и Fe у пепелу од сагоревања биомасе биљне културе <i>Artemisia artemisiifolia</i> L. извршеног на две температуре сагоревања, 550 °C и 815 °C	199
Табела 6.3.2.2 Садржај Pb, Cd, Cu, Zn, As, Ni, Cr, Sb, Ba, Al, Co, Mo, V, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Ti и Mn у пепелу од сагоревања биомасе <i>Populus ssp.</i> и <i>Verbascum thapsus</i> L. на два температурама сагоревања, 550 °C и 815 °C.....	199
Табела 7.2.1 Разлика вредности средњих концентрација садржаја укупног и доступног метала / металоида у земљишту у области корена испитиваних биљних култура – упоредна анализа према испитиваним биљним културама	211
Табела 7.2.2 Фактори биоконцентрације, BCF, Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у биљним врстама <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus ssp.</i> и <i>Verbascum thapsus</i> L.	221
Табела 7.2.3 Средње вредности фактора биоконцентрације, BCF, Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As од II до V године узорковања и испитивања за <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus ssp.</i> и <i>Verbascum thapsus</i> L.....	226
Табела 7.2.4 Фактори транслокације, TF, испитиваних елемената, Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у биљним врстама <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus ssp.</i> и <i>Verbascum thapsus</i> L.....	228
Табела 7.2.5 Средње вредности фактора транслокације (TF) Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у периоду од II до V године узорковања и испитивања за <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus ssp.</i> и <i>Verbascum thapsus</i> L.....	233
Табела 7.2.6 Промена својства транслокације испитиваних елемената, у надземни део испитиваних биљних врста – упоредна анализа према биљним културама..	234

Табела 7.3.1 Средње вредности концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As у пепелу од сагоревања биомаса и у надземним деловима испитиваних биљних култура <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus ssp.</i> и <i>Verbascum thapsus</i> L. и садржај пепела након сагоревања испитиваних биомаса (III и V година испитивања).....	242
Табела 7.3.2 Рачунским путем добијене вредности масених удела метала, Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As, који нису зостали у пепелу од сагоревања биомаса биљних култура <i>Artemisia artemisiifolia</i> L., <i>Ailanthus glandulosa</i> L., false acacia, <i>Populus ssp.</i> и <i>Verbascum thapsus</i> L.	245

1. Увод

Развојем и индустријском револуцијом дошло је до интензивног утицаја човека на природу, при чему повећање продуктивности и економска исплативост нису узимале у обзир нарушавање природне равнотеже. Током различитих индустријских процеса, рударских и пољопривредних активности долази до стварања великих количина отпада које могу услед неправилног складиштења или немогућности складиштења или одлагања довести до негативних утицаја на животну средину. Најстарији и економски најповољнији начин поступања са индустријским отпадом је био директно одлагање на или у земљиште при чему се нису узимали у обзир дугорочни ефекти и цена таквог начина поступања са отпадом у будућности. Знање о преносу загађујућих материја у животну средину током година је било недовољно, а такође и знање о ризицима који могу настати услед проблема загађења животне средине код будућих генерација. Због тога су се временом развијале научне методе које су могле дати одговоре о важним процесима који се дешавају на одлагалиштима индустријског отпада, њиховим еколошким утицајима и ризицима који произилазе из таквог начина поступања са отпадом. Након одлагања отпада на земљиште, физички, хемијски и биолошки процеси модификују и сам отпад [Bozkurt S., 2000.]. Услед дуготрајности деградационих процеса, истраживања загађеног земљишта, време и степен примене ремедијационе или друге технологије којом би се умањило загађење и довело у еколошки прихватљиве границе су базирани на анализи и управљању ризиком. Анализа ризика и користи истовремено разматра ниво ризика који је повезан са опасношћу од загађења животне средине, али и користи за животну средину и друштво од регулисања ове опасности, при чему је задатак овакве анализе да се смањи ризик и да се очекивана корист максимира.

У контексту загађења земљишта, основни процеси у управљању ризиком се састоје из три компоненте:

- Сагледавање могућег ризика и, уколико је потребно, утврђивање будућих активности које треба предузети;

- Избор технологије усмерене у правцу најбоље доступних техника узимајући у обзир политику одрживог развоја – евалуација могуће ремедијационе технологије и одређивање најпогодније стратегије;
- Имплементација, односно спровођење стратегије и демонстрација да је одабрана одговарајућа технологија, уз настављање одабраног поступка, чиме би се успоставио ефикасан начин управљања животном средином и елиминисали негативни утицаји у односу на животну средину и здравље људи;

Загађујуће материје у земљишту утичу директно или индиректно на биљке, микроорганизме, физичко – хемијски састав земљишта и подземних и површинских вода. Многе загађујуће хемикалије и смеше из земљишта доспевају у биљке, а затим кроз ланац исхране могу dospети у животиње и људе. Са друге стране, биљке које природно расту, или које се саде са намером, на загађеном земљишту, могу бити корисне за ограничавање мобилности и биодоступности загађујућих материја кроз транспирацију, односно издвајање воде у облику водене паре у атмосферу преко надземног дела биљке и кроз раст корена или за уклањање загађујућих материја из земљишта акумулацијом у надземној биомаси након чега се ова биомаса одстрањује уз могућност њеног даљег коришћења у зависности од њених карактеристика.

Биомаса која представља биоразградиви део производа, отпада и остатка биолошког порекла укључујући и биљне материје, има потенцијал да постане један од главних глобалних примарних извора енергије током овог века. Енергија је кључни фактор у остварењу европских циљева за раст и развој, радна места и одрживост [Commission of the European Communities, 2005.]. Оригинални извор енергије биомасе је Сунце. Хлоропласти користе соларну енергију са угљен диоксидом из ваздуха и водом из земљишта, за производњу различитог броја једињења, угљених хидрата (шећери, скроб и целулоза). Природна, соларна енергија је ускладиштена у хемијској структури ових једињења. Са друге стране, угљеник који се налази у саставу биљака се сагоревањем биомасе ослобађа као угљен диоксид. Ослобођени угљен диоксид се уклања из атмосфере за потребе раста биљака.

Током ранијих деценија у већини земаља света је развој био на основама интензивне употребе ресурса. Сагоревањем фосилних горива као што су угљ, нафта и природни гас се повећава концентрација угљен диоксида и осталих гасова у атмосфери, што води глобалном загревању и променама светске климе. Милиони година су потребни за стварање ових горива, што значи да се она не могу сматрати репродуктивним. Неповратност исцрпљивања извора фосилних горива и њихов негативан утицај на животну средину (тренд глобалног загревања, смањења озонског омотача и др.) повећава значај трагања за новим технологијама које имају за циљ супституцију фосилних горива обновљивим изворима енергије, повећање вредности енергетске ексергије (употребљивости) код расположивих обновљивих извора енергије, као и повећање енергетске ефикасности уопште. Тежња да се смањи потрошња фосилних горива, као и да се смањи емисија гасова који повећавају ефекат стаклене баште и глобалног загревања Земље, довели су до повећане пажње за коришћењем обновљивих извора енергије и политике подршке за њихово шире коришћење [Јанић Ј. и други, 2013.].

Енергетско коришћење биомасе сматра се еколошки безбедним начином добијања енергије. Енергија добијена из биомасе је обновљива енергија. Модернизовани биоенергетски системи су важан допринос будућим одрживим енергетским системима и одрживом развоју у индустријализованим земљама као и у земљама у развоју. Енергетски потенцијал биомасе зависи и од конкуренције између коришћења биомасе и природних ресурса и конкуренције између алтернативних енергетских технологија и технологија које прате примарне изворе енергије. [Berndes G. и други, 2003.]. Главна предност добијања енергије из биомасе јесте неутралност према гасовима који изазивају ефекте стаклене баште (метан, угљен диоксид, хлор флуоро угљоводоници, и др.). Процесом сагоревања биомасе се добија чврст остатак, пепео, који се мора узети у обзир, посебно ако је реч о биомаси која потиче из загађених индустријских земљишта.

Разумевање интеракције између биодиверзитета, земљишта, заштите природе и биоенергије, хране и сировина потребних за производњу и синергије њиховог коришћења је неопходно у сагледавању биоенергетских могућности, будућег коришћења земљишта и уопште управљања биомасом.

Предмет ове докторске дисертације је проучавање могућности примене процеса ремедијације земљишта загађеног тешким металима и арсеном коришћењем аутохтоних биљних врста уз њихово коришћење у енергетске сврхе. Одабрана је локација одлагалишта индустријског отпада, хемијске индустрије „Обојена металургија“, акционарског друштва за производњу и прераду цинка „Зорка“, Шабац у реструктурирању.

Програм истраживања је обухватио природне експерименталне услове, у трајању од седам година, са утврђивањем погодних аутохтоних биљних врста за ремедијацију, а које су отпорне на концентрације тешких метала из земљишта. Обзиром на контаминираност локације на којој настаје биомаса биљног порекла извршена су испитивања и анализа могућности коришћења биомасе у енергетске сврхе.

Научни циљ истраживања је систематизација постојећих сазнања из области управљања локацијама контаминираних тешким металима и могућности коришћења у енергетске сврхе биомасе биљног порекла из ремедијације оваквих локација и експериментална провера претпоставки о загађењу и могућности уклањања загађења са експерименталним подацима на локацији истраживања. На основу анализе претходно наведених елемената је извршена анализа могућих ризика и користи од употребе добијене биомасе као горива.

Ради остваривања циља истраживања примењени су следећи кораци:

- а) Преглед и систематизација поступака ремедијације у широко доступној литератури.
- б) Преглед и систематизација поступака управљања биомасом биљног порекла у енергетске сврхе у доступној литератури.
- в) Преглед и систематизација резултата истраживања приказаних у доступној литератури.
- г) Избор локације истраживања, дефинисање програма истраживања према анализи еколошких ризика и избор индикатора ризика.
- д) Експериментално истраживање са анализом експерименталних података и провером одабраних процедура уз коришћење математичких зависности.
- ђ) Анализа ефеката одабраног поступка ремедијације.

- е) Анализа могућности коришћења биомасе биљног порекла из ремедијације локације.
- ж) Анализа последица коришћења биомасе одабраног поступка ремедијације локације у енергетске сврхе.
- з) Анализа добијених резултата и извођење закључка.

Обзиром на специфичности проблема и природне процесе који су непредвидиви и сложени, може се констатовати да не постоји могућност потпуног објашњења фиторемедијационих процеса аутохтоних биљних врста које природно расту на загађеном земљишту. Без обзира на ову чињеницу, у оквиру аналитичког приступа могле су се поставити одређене математичке зависности које описују степене усвајања појединих аутохтоних биљних врста на локацији истраживања и одређивање карактеристика биомасе биљног порекла одабраног поступка ремедијације локације као горива.

Применом метода прорачуна и експерименталних испитивања, и на основу научних циљева и основне хипотезе, резултати који су добијени истраживањем су упоређени са литературно доступним истраживањима и експериментално провереним научним информацијама из области фиторемедијације и употребе биомасе биљног порекла са загађених локација у енергетске сврхе. Резултати истраживања у природним условима практично су примењени на одабраној локацији истраживања ради процеса чишћења загађеног земљишта и онемогућавања повећања загађења кроз различите природне процесе.

2. Управљање локацијама контаминираних тешким металима

Загађење може да се дефинише као поремећај у функционисању земљишта, до кога долази већим или мањим повећањем садржаја штетних супстанци, које могу нанети штету људима или природним екосистемима. Најчешће су резултат активности човека. Ова дефиниција искључује природна загађења која настају као последица природних процеса при којима се такође могу ослободити штетне супстанце у околину. Постоје различите категорије загађења: физичко, хемијско, радиоактивно, биолошко итд. [Crnković D., 2005.].

Неселективно одлагање отпада је у земљиштима довело до значајног пораста широког спектра метала као што су арсен (As), кадмијум (Cd), хром (Cr), бакар (Cu), жива (Hg), олово (Pb), селен (Se), цинк (Zn). Унос метала из металима обogaћеног земљишта у ланац исхране зависи од извора и количине метала, карактеристика земљишта, степена преузимања од стране биљака, и обима апсорпције од стране животиња [Bolan N. и др., 2014.].

У многим деловима света надлежни органи за здравствену заштиту људи постају све забринутији због ефеката тешких метала на животну средину и здравље људи. Историјски гледано, токсичност тешких метала за људско здравље је задобило пажњу јавности првенствено као резултат низа распрострањених тровања, као што је на пример, стотине трагичних случајева тровања људи у Минамата заливу у Јапану 1950-их година за које се верује да је последица конзумирања рибе која је садржала метил живина једињења која су вероватно настала процесом биометилације живиних соли од стране водених организама. Из извештаја о стању животне средине и земљишта многих земаља се може видети да су у земљиштима присутне високе концентрације тешких метала као што су арсен (As), кадмијум (Cd), бакар (Cu), олово (Pb), и цинк (Zn). Неповољни утицаји на људско здравље су евидентирани у Бангладешу, Индији и Кини, а постоји сумња да су милиони људи потенцијално у опасности од тровања арсеном [Bhattacharya S. и други, 2012.]. Појава акумулације Cd у изнутрицама животиња на Новом Зеланду и Аустралији је утицала на пласман месних производа на тржиштима у иностранству [Loganathan P. и други, 2008.], док је на неким локацијама где је

развијена хортикултура дошло до пораста нивоа токсичних метала као што су As, Cu, и Pb у земљишту као последица претеране употребе фунгицида и хербицида који су богати овим металима [Pietrzak U., Uren N., 2011.].

2.1 Извори тешких метала

У копненим екосистемима главни носилац хемијских загађујућих материја представља земљиште, док је у воденим системима то седимент. Тешки метали обогаћују земљиште истовремено кроз педолошке и антропогене процесе. Већина тешких метала који се природно налазе у земљиштима су углавном у облицима који нису биодоступни за преузимање од стране биљног света. Насупрот природно садржаних облика метала у земљишту, тешки метали који су додати антропогеним активностима типично имају високу биодоступност [Lamb T.D. и други, 2009.]. Антропогене активности које су примарно повезане са индустријским процесима, производњом, одлагањем кућног и индустријског отпада и применом фосфатних ђубрива су главни извор повећања метала у земљиштима [Bojan N. и други, 2014.].

2.1.1 Основне карактеристике тешких метала као природних састојака земљишта

Већина тешких метала се може природно наћи у земљиштима укључујући вулканске и седиментне стене, и угаљ.

Арсен, As, се у Земљиној кори налази у количини од 1×10^{-4} %. У природи се ретко среће у елементарном стању, углавном се јавља у облику сулфидних минерала од којих су најпознатији реалгар (As_4S_4) и аурипигмент (As_2S_3). Поред ова два минерала утврђено је присуство арсена у још 118 разних минерала. На пример, процењује се да угаљ отпушта 45,000 тона арсена годишње, док се људским активностима ствара око 50,000 тона [Mahimairaja S. и други, 2005.]. Садржај арсена у вулканским стенама варира до 100 mg/kg, док је средња вредност од 2–3 mg/kg. У седиментним стенама такође варира садржај арсена, од ниских концентрација у кречњачким стенама до 15,000 mg/kg у неким манганским рудама. У многим земљама, као што су Кина, Индија, Бангладеш и Мексико су детектоване повећане концентрације арсена у подземним водама, који потиче из

седиментних стена на Хималајима из којих је арсен транспортован површинским водама [Bolan N. и други, 2014.].

Олово, Pb, се у земљиној кори налази у количини од око 1×10^{-4} %. У земљишту га има у сулфидним рудама, а његови најпознатији минерали су галенит (PbS) и англезит (PbSO₄). Оловна једињења су присутна у животној средини због њиховог ниског деградационог степена што проузрокује њихову акумулацију у земљишту. У алкалним земљиштима где је рН вредност већа од 7, значајан је утицај рН вредности и садржаја органске материје на растворљивост олова. Повећање рН вредности доводи до формирања органо оловних комплексних једињења која лакше прелазе у друге облике. Растворљивост олова уопште расте са опадањем рН вредности земљишта, док повећање органске материје доводи до повећања мобилности олова у алкалним земљиштима. Мобилност олова у зависности од рН вредности земљишта није линеарна функција, мобилност опада са повећањем рН вредности земљишта [Syam S. A. и други, 2011.].

Цинка, Zn, се у Земљиној кори налази у количини од 0.001 %. Претежно се налази у облику сулфида. Од минерала у којима се налази најпознатији су: свалерит (ZnS), франклинит Zn(Fe₉Mn₂O₄), виленит (Zn₂SiO₄) и цинкит (ZnO). Базне стене га садрже више од киселих, док земљишта настала на киселим стенома садрже мање цинка. Садржај укупног цинка у земљишту креће се од 5 до 1,070 ppm. Цинк се не налази у природи у елементарном облику. Најчешће је у облику цинк оксида (ZnO). Налази се у +II оксидационом облику и у форми комплекса са анјонима, аминокиселинама и органским киселинама. Може да преципитира као цинк оксид, Zn(OH)₂, цинк карбонат ZnCO₃, цинк сулфид, ZnS(s), или цијанид цинка Zn(CN)₂. Цинк је један од најмобилнијих тешких метала у подземним и површинским водама, због присуства растворних једињења у неутралној и киселој средини [Cynthia R. и други, 1997.]. При вишим рН вредностима цинк може формирати карбонатне и хидроксидне комплексе који контролишу растворљивост цинка. Цинк преципитира у редукционој средини и високо загађеним системима када је присутан у високим концентрацијама и може копреципитирати са гвожђем и манганом [Smith L.A. и други, 1995.]. Апсорпција цинка опада са порастом рН вредности. На пољопривредним земљиштима цинк се

налази у облику фосфата и силикатних једињења. Фосфатни облик је последица коришћења фосфатних ђубрива, док су силикатна једињења пореклом од сорпције цинка на честицама глине у земљишту [Kirpichtchikova T. и други, 2003.].

Бакар, Cu, се налази у Земљиној кори у концентрацији од око 0.003%. У земљишту је најчешће у облику сулфидних једињења. Најважнији минерали су халкопирит (CuFeS_2) и халкозин (Cu_2S). Такође, улази у састав многих силиката и алумосиликата. При растварању и каснијој редукцији Cu(II)-соли у анаеробним условима може се наградити хидрокуприт ($\text{Cu}_2\text{O}\cdot n\text{H}_2\text{O}$). Среће се такође оксид бакра у облику минерала тенорита (CuO) и минерала хидротенорита ($\text{CuO}\cdot n\text{H}_2\text{O}$). По богатству баком јасно се издвајају земљишта образована на лежиштима бакра (обично до 0.1% бакра, некад и више). У осталим земљиштима средњи садржај бакра износи 0.002%, што је пет пута мање од његовог садржаја у литосфери (0.01%). У земљиштима са киселом или неутралном реакцијом бакар се испира у знатним количинама. То потврђује и релативно висок садржај бакра у морској води и објашњава однос садржаја бакра у литосфери и земљишту (5:1). Нормални садржај бакра у земљишту је око 15-30 mg/kg [Crnković D., 2005.]. При рН вредностима и садржају кисеоника, који преовлађују у већини земљишта, доминантна јонска форма бакра је двовалентни катјон. У земљишту се бакар налази везан са различитим компонентама које се међусобно разликују по могућностима задржавања, односно отпуштања бакра. Због тога је покретљивост бакра у земљишту изузетно ниска. Он је чврсто везан са органском материјом у земљишту, минералима глине, оксидима гвожђа, алуминијума, мангана. Као резултат оваквог везивања, кретање бакра у дубље слојеве земљишта је углавном занемарљиво. Чак и у песковитим земљиштима такво кретање је врло мало. Такође су позната тресетна земљишта по фиксацији бакра. Везивање бакра за земљиште може да буде остварено путем адсорпције, везивања у слабо растворна једињења, као и стварањем разних комплексних једињења бакра.

Кадмијум, Cd, се у земљиној кори процењује у количини од око 8×10^{-6} %. У земљишту је претежно у облику сулфида. Најпознатији минерал кадмијума је гринокит (CdS) или отавит (CdCO_3) и обично је пратилац сулфидних облика цинка, олова или бакра [Mulligan N.C. и други, 2001.]. У земљишту се налази најчешће у двовалентном облику. Његов садржај у земљишту зависи од подлоге

на којој је формирано. Садржај му варира од 0.01 до 2 ppm. Гранитне и шкриљасте стене садрже од 0.03 до 0.035 ppm кадмијума. Најчешћи облици у којима се налази кадмијум су Cd^{2+} , кадмијум цијанидни комплекси, или кадмијум хидроксид, $\text{Cd}(\text{OH})_2$. $\text{Cd}(\text{OH})_2$ и карбонат кадмијума CdCO_3 су доминантни при високим рН вредностима, док су Cd^{2+} и сулфатна једињења кадмијума доминантна при нижим рН вредностима ($\text{pH} < 8$). Кадмијум је релативно мобилан у површинским и подземним водама и углавном је у облику хидратисаних јона или органских комплекса. У киселој средини ствара комплексе са хлоридима и сулфатима [Cynthia R. и други, 1997.].

Никл, Ni, је распрострањен у природи, везан како са органском, тако и са неорганском материјом. Његов садржај у земљиној кори износи око $8 \times 10^{-3} \%$. У природи је присутан у виду сулфатних, бакарних и силикатних минерала. Његов садржај у земљишту варира од 5 до 500 ppm [Crnković D., 2005.]. У земљиштима са већим садржајем песка и кречним земљиштима формираним на еруптивним стенама његов садржај је испод 50 ppm, док земљишта формирана на серпентинама садрже до 500 ppm, не ретко и до 600 ppm. Таквих земљишта има у Италији, Шкотској, САД и на Балкану.

Хром, Cr, је откривен 1797. године. Налази се у земљиној кори од око $6 \times 10^{-3} \%$. Од минерала у којима се налази најпознатији су хромит (FeCrO_4) и уваровит ($\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$). Укупан садржај у земљишту варира од 5 до 100 ppm, а не ретко од 500 до 1,000 ppm, код земљишта образованих на серпентинама, где му је садржај од 0.1 до 6.2 % [Crnković D., 2005.]. Хром се јавља у више оксидационих стања од Cr (-II) до Cr (+VI) [Zayed M.A., Terry N., 2003.]. Cr (+III) је доминантан облик хрома при ниској рН вредности, $\text{pH} < 4$. Он прави комплексе са амонијаком, NH_3 , хидроксидном групом OH^- , хлоридима Cl^- , флуоридима F^- , цијанидима CN^- , сулфатима SO_4^{2-} . Његова мобилност опада адсорпцијом на глини, при $\text{pH} < 5$ [Cynthia R. и други, 1997.].

2.1.2 Извори повећања тешких метала у земљиштима

Извори повећања садржаја тешких метала у природи могу бити различити: услед емисија у ваздух, муљеви, изливања или акциденти или чврст отпад. Атмосферско загађење које је потицало од сагоревања горива које садржи олово је

било један од главних разлога за престанак коришћења оловног бензина [Fenger J., 2009.].

Отпад, земљиште, муљ су вишефазни материјали који могу садржати токсичне метале у чврстој, гасовитој или течној фази. Земљиште се контаминира металима изливањем отпадних вода у или на тло или директно одлагањем замљашта контаминираниог токсичним металима, муља, отпада из рударства, отпада из разних металуршких процеса. Загађење земљишта токсичним металима је проблем који постоји на многим контаминираним локацијама. Ниво контаминације земљишта металима се изражава у mg метала /kg земљишта и изражава се у резултатима испитивања на бази суве масе земљишта. Утврђивање степена контаминације земљишта и порекла загађења је предмет многих истраживања.

Резултати извршених процена указују да, на пример, на подручју Аустралије постоји око 100,000 контаминираних локација за чију је ремедијацију неопходно издвојити између 5 и 10 билиона \$, док у САД и Европи постоји далеко већи број контаминираних локација, па су и средства потребна за извођење ремедијације далеко виша, али их је веома тешко проценити [Prokić D. и други, 2012.].

Контаминација пољопривредних земљишта кадмијумом је последица сталног коришћења фосфатних ђубрива која садрже кадмијум. Кадмијум у фосфатним ђубривима потиче углавном из фосфатних руда које се користе за производњу фосфатних ђубрива. Многе државе су донеле законске прописе које се односе на максимално допуштене концентрације кадмијума и других тешких метала у земљиштима, али нису донеле прописе који би се односили на концентрације тешких метала у ђубривима.

Велике количине бабра су коришћене у пољопривреди, хортикултури и индустрији меса, у формулацијама фунгицида који садрже бакар или додацима за убрзање раста стоке и живине. На Новом Зеланду се ствара годишње око 6,400 тона третираних ефлуената из кожарске индустрије и око 1,600 тона третираних ефлуената из дрвне индустрије који су главни извор контаминације хромом у животној средини [Bolam N. и други, 2014.].

Локације на којима се врше рударске активности представљају стални токсиколошки проблем за екосистеме и људско здравље. Оне су често загађене

тешким металима и микроелементима, који могу излуживањем загадити реке, подземне воде и изворишта воде [Franco-Hernández O.M. и други, 2010.]. Тако, на пример, на локацији рудничке јаловине у Мексику, у близини San Luis Potosí, концентрације метала у земљишту се крећу за арсен изнад 20,000 mg/kg, за олово и бакар више од 1,500 mg/kg, а за цинк преко 4,000 mg/kg [Vásquez-Murrieta M.S. и други, 2006.]. Истраживања која су спроведена у северном делу провинције Лимбург, Белгија, у Боцхолту, на локацији површине од око 480,000 m², где је раније била фабрика у којој су се производиле металне соли, оксиди и легуре, никла и арсена и која је затворена 1940. године су показала да земљиште са ове локације садржи око 35,000 mg/kg арсена и да је од тога 23 %, односно око 7,900 mg/kg арсена доступно за излуживање и да је неопходна ремедијација [Dutre V. и други, 1998.]. Спроведеним испитивањима земљишта старе депоније инертног отпада 'Les Abattes' која је у близини града Le Locle у швајцарском планинском ланцу Јура је утврђено да је загађено тешким металима, углавном бавром и цинком, услед употребе компоста од компостирања канализационог муља за завршно прекривање депоније при затварању. Депонија је прекривена у слоју од 0.05 – 0.60 m висине са мешавином контаминираног компоста добијеног третманом компостирањем канализационог муља загађеног бавром, цинком и кадмијумом и неконтаминираног земљишта и шљунком, при чему су утврђене концентрације метала у завршном прекривном слоју од 302.5 mg/kg бабра, 461 mg/kg цинка и 1.71 mg/kg кадмијума [Rosselli W. и други, 2003.].

Често су контаминирани локације предмет националних приоритетних пројеката у области заштите животне средине. Тако је локација у непосредној близини хемијске фабрике Saffaro у Торвискоси, Удине у Италији, на коју је годинама (1938. – 1970.) одлаган отпад, настао при пржењу пиритне руде ради добијања сумпора, а који садржи арсен, кобалт, бакар, олово и цинк, у висини од 0.7 m и прекривен са слојем незагађеног шљунковитог земљишта дебљине 0.15 m, указом проглашена националном приоритетном загађеном локацијом за „чишћење“, односно ремедијацију [Vameralli T. и други, 2009.].

На већини оваквих локација нема вегетационог покривача, али на неким локацијама ипак постоји и биљке расту под оваквим неповољним условима. Тешки метали су узрок оксидативног стреса у биљкама, што има за последицу

негативан утицај на фотосинтезу и контролу абсорпције угљен диоксида преко стома на лишћу. На пример, цинк инхибира фотосинтезу и репродуктивне процесе, олово смањује производњу хлорофила, док арсен омета метаболичке процесе. Сходно томе, раст биљака је смањен или немогућ [Franco-Hernández O.M. и други, 2010.].

И у шумском земљишту се могу наћи високе концентрације тешких метала било услед самог састава земљишта или услед људских активности, као што су одлагање отпада или услед коришћења оружја у лову, или због промена у коришћењу земљишта, као што је, на пример, промена намене земљишта од намене у сврхе пољопривреде до успостављања шума. У Србији је на пример, садржај никла повећан у земљишту на Златибору, Дивчибарима и Гочу. Просечне вредности за никл у земљишту износе од 10 - 85 mg/kg, а измерена вредност на Златибору износи 2,018.25 mg/kg, а и на остала два локалитета садржај овог елемента далеко прелази просечне садржаје: Дивчибаре 2,245.67 mg/kg и Гоч 1,100 mg/kg [Obratov-Petković D. и други, 2008.] Шумско дрвеће као што су смрека, бор и топола, имају способност да реагују на токсичне нивое метала у земљишту продукцијом органских киселина које спречавају повећан унос метала [Brunner I. и други, 2008.]. Код ових биљних врста је изражена способност да, током вегетационог и репродукционог периода, усвајају велике количине метала. Још је у 19. веку, Baumann A. идентификовао биљке које су усвајале високе концентрације цинка. Вујерс НГ. је 1935. године документовао акумулацију селена у *Astragalus spp.*, а десетак година касније су Мингуџи С. и Вергнано О., 1948., идентификовали биљке способне да акумулирају до 1 % никла у надземном делу [Lasat M.M., 2002.].

У многим случајевима самоникле биљне врсте су служиле геолозима као биоиндикатори метала у земљишту на основу којих су они идентификовали будуће руднике метала. Способност ових биљака да се развијају на земљиштима богатим у металима, уз истовремено усвајање ових метала у високим концентрацијама у надземни део, дало је идеју да се ове биљке искористе за чишћење металима загађених подручја (индустријска, рударска и друга).

2.2 Динамика тешких метала у земљиштима

Јони метала се задржавају у земљишту реакцијама сорпције, преципитације и стварања комплекса, а уклањају се из земљишта преузимањем од стране биљног света, процеђивањем и испаравањем. У процесима испаравања из земљишта већина присутних метала остаје у земљишту, док неки од метала теже формирању испарљивих једињења, као што су арсен, жива и селен [Mahimairaja S. и други, 2005.]. У зависности од карактеристика земљишта и фактора животне средине зависи и динамика метала у земљишту.

2.2.1 Процеси сорпције и десорпције

Задржавање металних растворљивих једињења на површинама земљишта може бити специфично и не-специфично [Bolan N. и други, 2014.]. Уопштено говорећи, неспецифична адсорпција је процес који укључује изједначавање наелектрисања јона на честицама земљишта путем електростатичких привлачних сила, док специфична адсорпција укључује формирање хемијске везе између јона у раствору и оних на површини земљишта [Zenteno C.D.M. и други, 2013.]. Ове особине земљишта и састав раствора земљишта одређују динамички равнотежу између метала у раствору и чврсте фазе земљишта. Концентрација метала у раствору земљишта зависи од природе органских или неорганских јона лигананда који се везују за метални јон и од рН вредности земљишта.

За ефекат сорпције неорганских ајона на металним катјонима као што су Рb и Cd постоје два разлога [Bolan N. и други, 2014.; Hong O.C. и други, 2008.] су указали да неоргански ајони формирају јонски пар комплекса са металом, чиме се смањује њихова сорпција. Они су претпоставили да ће специфична сорпција јона лигананда повећати негативно наелектрисање честица тла, чиме се повећава сорпција Cd.

При рН вредностима земљишта већим од 6 долази до пада слободних активности металних јона у земљишту услед повећања површине измене на оксидима Fe, Al, и Mn, хелације органске материје, односно таложењем металних хидроксида (на пр. Рb(OH)₃). Активност тешких метала (на пример, Cd и Рb) у раствору природно киселих земљишта се смањује са повећањем рН вредности земљишта [Bolan N. и други, 2014.].

Друге хемијске интеракције које доприносе задржавању метала од стране колоидних честица укључују комплексне реакције између метала и јона лиганата. Органска компонента земљишта има висок афинитет према катјонима тешких метала, као што су Cu, Cd и Pb због присуства лиганата или група које могу да формирају хелате са металима. Са порастом рН вредности карбоксилне, фенолне, алкохолне и карбонилне функционалне групе у органској материји у земљишту дисосују, чиме се повећава афинитет јона лиганата за ове катјоне метала [Bolán N. и други, 2014.]. На формирање органских комплекса утичу различити фактори, као што су температура, просторни распоред и концентрација. Све ове интеракције су контролисане променама рН раствора и јонске снаге, природом метала, доминантним катјонима и неорганским или органским лигандима присутним у раствору земљишта.

Арсен се углавном акумулира у површинским слојевима земљишта због адсорпције на чврстој фази, што је доминантан облик везивања арсена у земљишту. У одсуству материјала који га чврсто адсорбују и фиксирају (глина, органска материја), дешава се да испирањем доспе у дубље слојеве и у воду. Арсен може бити присутан у више оксидационих стања: (-III, 0, III, V) [Smith L.A. и други, 1995.]. Хром се чврсто везује у земљиштима богатим глином и хумусом. Нешто слабије је везан у песковитим земљиштима. Његова покретљивост у земљиштима је мала и адсорбује се у површинском слоју на дубини 5 - 10 cm.

Купри јон бакра Cu^{2+} и хидроксилни комплекс, CuOH^+ и $\text{Cu}(\text{OH})_2$, присутни су у земљишту. Бакар гради растворљиве комплексе са хуминским киселинама. Афинитет бакра за формирање хуминских комплекса расте са порастом рН вредности, док се јонска активност смањује. Мобилност бакра се смањује сорпцијом на површини минерала. Купри јон Cu^{2+} је токсичан облик бакра [Cynthia R. и други, 1997.]. Екстрабилност бакра у односу на цинк и олово је највећа у етилендиаминосирћетној киселини (EDTA) која је присутна у животној средини као хелатни агенс, поредбени однос је $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Pb}$. Екстракција је линеарна функција времена [Kirpichtchikova T., 2003.].

2.2.2 Преципитација и растварање

Преципитација, таложење, је процес који је доминантан у земљиштима са високом рН вредности и у присуству анјона као што су SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , OH^- и HPO_4^{2-} , и када су концентрације металних јона високе [Hong O.C. и други, 2007.]. Таложење фосфата и карбоната метала је један од процеса имобилизације тешких метала као што су Cu и Pb , посебно у супстратима који садрже високе концентрације ових метала.

Олово се најчешће налази у нерастворном облику и долази до његове преципитације у облике олово карбоната, PbCO_3 , олово оксида, Pb_2O , олово – хидроксида, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, олово сулфата, PbSO_4 [Cynthia R. и други, 1997.]. $\text{As}(\text{V})$ је у аеробним условима доминантан, обично у облику арсената (AsO_4^{3-}) као H_3AsO_4 , H_2AsO_4 , HAsO_4^{2-} , AsO_4^{3-} . Арсенат и остале анјонске форме су у облику хелата и могу преципитирати у присуству металних катјона. Мобилност арсена расте са порастом рН вредности [Smith L.A. и други, 1995.]. Основна једињења хрома су хромат CrO_4^{2-} , и дихромат $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ који преципитирају у присуству металних катјона, посебно баријума, олова и сребра. Процеђивање $\text{Cr}(\text{VI})$ расте са порастом рН вредности земљишта [Zayed M. A., Terry N., 2003.].

Ко-преципитација метала, посебно у присуству $\text{Gvo}\check{\text{z}}\text{da}(\text{III})$ oksid-hidroksid-a (HFeO_2) може довести до значајних промена у хемијским особинама површине супстрата. Сорпција Arsenat -a ($\text{As}(\text{V})$) на ferihidrit-u ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), и сорпција $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Cr}(\text{III})$ на $\text{Gvo}\check{\text{z}}\text{de}(\text{III})$ oksid-hidroksid-u је показала да је копреципитација ефикаснија у односу на сорпцију којом се метали уклањају из водених раствора [Bolan N. и други, 2014.].

2.2.3 Оксидација и редукција

Метали, укључујући As , Cr , Hg и Se су изложени микробиолошким реакцијама оксидације / редукције, чиме се утиче на њихову специјацију и мобилност. На пример, метали као што су Cu и Hg су мање растворни у вишем оксидационом стању, док растворљивост и покретљивост металоида, на пример, арсена зависе и од оксидационог стања и јонског облика. Арсен у земљишту и седиментима може да се оксидује до $\text{As}(\text{V})$ бактеријама [Bolan N. и други, 2014.]. Док се $\text{As}(\text{V})$ снажно задржава неорганским компонентама земљишта, микробиолошка

оксидација доводи до имобилизације арсена. Под добро дренираним условима As може бити присутан у облику As(V), док је у редукционим условима доминантан As(III) у земљишту, али могу бити присутни и елементарни арсен [As (0)] и арсин (H₂As). Оксидација Cr(III) до Cr(VI) може да побољша мобилизацију и биодоступност Cr, уз коришћење абиотичних оксидационих средстава, као што су Mn(IV), и у мањем обиму Fe(III), док се редукција Cr(VI) у Cr(III) поспешује коришћењем абиотичних и биотичних процеса [Hsu H.N. и други, 2009]. Хромат (Cr(VI)) се може редуктовати до Cr(III) у животној средини где постоји извор електрона (Fe(II)) и где долази до микробиолошке редукција Cr(VI) у присуству органске материје као електрон донора.

2.2.4 Метилација

Метилација је биолошки процес за уклањање токсичних метала (на пример, Hg) при чему настају метил једињења која се затим уклањају испаравањем. Метилувана једињења As, Hg и Se могу настати услед хемијских и биолошких процеса и то доводи до промена у њиховој стабилности, растворљивости, токсичности и мобилности. Иако до метилације метала долази и хемијским (абиотичким) и биолошким процесима, биолошка метилација (биометилација) се сматра као доминантан процес у земљишту и воденој средини. Биометилација може довести до детоксикације метала, пошто се настала метилована једињења лако излучују из ћелија, и често су испарљива и могу да буду мање токсична, на пример оргоаноарсенска једињења [Dorr E. и други, 2010.].

У редукционим условима доминантан је As(III), као арсенит (AsO₃³⁻) као H₃AsO₃, H₂AsO₃⁻, HAsO₃²⁻. Елементарни арсен и арсин, AsH₃, могу бити присутни у екстремно редукционој средини. Биотрансформацијом (метилацијом) арсен формира метил облике арсена, као што су dimetilarsin HAs(CH₃)₂ и trimetilarsin As(CH₃)₃ који су лако испарљива једињења [Medejon P. и други, 2007.].

2.3 Ремедијација земљишта

Концентрације тешких метала у земљишту и биљкама зависе од више фактора, а посебно од хемијских и физичких карактеристика земљишта и њихове

интеракције и специфичне способности одређених биљних врста да акумулирају различите токсичне тешке метале [Obratov- Petković D. и други, 2008.].

Акумулацијом у земљишту, тешки метали се укључују у биохемијске процесе кружења елемената. У том процесу подлежу различитим нивоима промена, које утичу на њихову покретљивост, везивање и испирање или површински транспорт у ерозионим процесима. Укупна концентрација тешких метала указује на оптерећеност земљишта неким елементом, али не и о токсичности или дефициту у односу на шумско дрвеће и приземну флору. Приступачност појединих метала биљкама зависи од облика у којем се јавља у земљишту и од биљне врсте [Obratov- Petković D. и други, 2008.]. У зависности од извора из кога потиче, од састава земљишта и састава подземних вода зависи и хемијски облик у коме се метал налази на контаминираној локацији. Растворљивост, мобилност и токсичност метала у систему подземних и површинских вода зависе од његовог хемијског облика. Утицај хемијског облика у коме се налазе метали на транспортне путеве у животној средини и њихова мобилност су од значаја за разумевање процеса и избор ремедијационе технологије.

Разлике у усвајању тешких метала из земљишта пре свега зависе од генетске конституције биљке, а затим и од карактеристика кореновог система, његовог капацитета за апсорпцију јона и нивоа евапотранспирације. Веома важна компонента у разматрању проблема усвајања тешких метала је индивидуални, специјски и инфраспецијски диверзитет, који је често изазван климатским карактеристикама и режимом влаге. Као и код земљишта, капацитет биљака да акумулирају тешке метале је ограничен. Прекорачење садржаја тешких метала у земљиштима, чак и у случају есенцијалних елемената, доводи до фитотоксичности [Obratov- Petković D. и други, 2008.].

Постоје различите доступне технологије за ремедијацију земљишта загађеног металима. Општи приступ санацији загађења земљишта изазваног садржајем метала обухвата изолацију, имобилизацију, смањење токсичности, физичку сепарацију и екстракцију. Овакав општи приступ се може користити за многе врсте загађења, али за ремедијацију земљишта контаминираних токсичним металима одабир технологије зависи од специфичности и карактеристика локације.

Истражни и ремедијациони кораци које треба предузети на контаминираној локацији зависе од програмских циљева и задатака при чему процес почиње проценом стања животне средине на испитиваној локацији на основу прегледа постојећих извора информација и прелиминарних испитивања на терену (карактеризација), наставља се кроз детаљан и циљани увиђај (помоћно испитивање); евалуацију ремедијационих поступака и имплементацију изабраног поступка са дугорочним процесима ремедијације и надзором (операције, одржавање и праћење) и завршава се затварањем локације [Pataki E.G., Crotty M.E., 2002.]. Да би се достигли задати циљеви неопходно је претходно планирање и доношење радних планова. Они се припремају обично након прве карактеризације и обиласка локације. Обилазак локације је од важности како би подаци који су добијени из разних извора могли бити иновирани и потврђени и како би се уочила било каква ограничења, као на пример приступ локацији, коришћење земљишта у околини и слично. Радни план укључује процедуре за осигурање и обезбеђивање квалитета, као што је протокол за узорковање и аналитички протокол како би се оценио квалитет података за доношење одлука везаних за сам процес ремедијације [Pataki E.G., Crotty M.E., 2002.]. Радни план обично садржи податке о сврси, циљевима, обиму и разлогу планираних активности, процедурама за осигурање и обезбеђивање квалитета, процедурама везаним за безбедност и здравље на раду и извештавање.

Одређивање која је акција или процес ремедијације потребан за решавање контаминације локације представља степенан процес од идентификације опција, преко законских критеријума и смерница, до одабира одговарајуће мере за ремедијацију.

Критеријуми за дозвољене концентрације загађивача у земљишту су најчешће дати законским прописима или стандардима из области квалитета земљишта. Табела 2.3.1 и Табела 2.3.2 показују преглед вредности концентрација тешких метала које је потребно достигнути при ремедијацији земљишта загађеног тешким металима – циљане вредности концентрација и вредности концентрација тешких метала изнад којих је неопходно радити ремедијацију – интервентне вредности концентрација у државама Холандији, Аустрији и Србији.

Табела 2.3.1 Критеријуми за дозвољене концентрације тешких метала као загађивача у земљишту у Холандији [Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment Directorate, 2000] и Аустрији [ÖNORM S 2088-1, 2000; ÖNORM S 2088-2, 2000]

Параметар	Холандија: Гранична вредност концентрације (mg/kg)*	Холандија: Ремедијациона вредност концентрације (mg/kg)*	Аустрија: ÖNORM S2088-1 Гранична вредност концентрације (mg/kg)	Аустрија: ÖNORM S2088-2 Ремедијациона вредност концентрације (mg/kg)
<i>Арсен</i> (As)	29	55	50	200
<i>Бакар</i> (Cu)	36	190	100	500
<i>Цинк</i> (Zn)	140	720	500	1500
<i>Хром</i> (Cr)	100	380	100	500
<i>Кадмијум</i> (Cd)	0.8	12	2	10
<i>Никл</i> (Ni)	35	210	100	500
<i>Олово</i> (Pb)	85	530	100	500

* препоручене вредности концентрација у земљишту се односе на стандардно земљиште са 10 % органске материје и 25 % глине.

Циљане вредности концентрација и интервентне вредности концентрација тешких метала које је потребно достигнути у државама Холандији и Аустрији нису идентичне због методологије приступа у одређивању критеријума. Критеријуми за дозвољене концентрације тешких метала као загађивача у земљишту у Холандији су прописани на основу студије Националног института за јавно здравље и заштиту животне средине о еко-токсиколошким утицајима тешких метала и других загађивача земљишта на здравље људи и животну средину и на основу базе података о концентрацијама супстанци у земљишту у релативно незагађеним подручјима. Од 1991. су прикупљани подаци о садржају појединих супстанци у земљишту и вршена је евалуација ризика од присуства загађујућих супстанци у земљиштима на територији Холандије. Листа загађујућих супстанци се проширивала током година. Квантификација токсиколошких особина загађеног земљишта је вршена у односу на концентрације загађивача у земљишту изнад

којих може бити прекорачен максимално дозвољени ризик у односу на здравље људи. Екотоксиколошки ефекти су квантификовани у виду концентрација загађивача у земљишту изнад којег 50% потенцијално присутних загађивача могу изазвати негативне ефекте по животну средину [Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment Directorate, 2000]. Критеријуми за дозвољене концентрације тешких метала као загађивача у земљишту у Аустрији су прописани у односу на загађење подземних вода. Ови критеријуми су полазни корак за процену ризика од контаминације подземних вода услед контаминације земљишта. Стандард ÖNORM S 2088-1, 2000 се односи на процену ризика везано за загађење подземних вода, док се стандард ÖNORM S 2088-2, 2000 односи на специфичне „историјски“ загађене локације и сметлишта и евалуацију загађења. Табела 2.3.1 приказује граничне и ремедијационе вредности концентрација тешких метала које су прописане у Републици Србији и које зависе од садржаја глине и органске материје у земљишту. Приликом утврђивања типа и својстава земљишта граничне и ремедијационе вредности се коригују у вредности примењиве на актуелно земљиште, а на основу садржаја органске материје и глине. Република Србија је преузела критеријуме Холандије, али без анализе података о садржају појединих супстанци у земљишту и евалуације ризика од присуства загађујућих супстанци у земљиштима на територији Србије.

За израчунавање се користи корекциони израз 2.3.1:

$$(SW, IW)_b = (SW, IW)_{sb} \frac{A+(B*\% \text{ глине})+(C*\% \text{ органске материје})}{A+(B*25)+(C-10)} \quad (2.3.1)$$

Где је:

- $(SW, IW)_b$ – коригована гранична или ремедијациона вредност за одређено земљиште,
- $(SW, IW)_{sb}$ – гранична или ремедијациона вредност из табеле,
- % глине – измерен проценат глине у одређеном земљишту (димензије честица $< 2 \mu\text{m}$),
- % органске материје. – измерен проценат органске материје у земљишту,
- A, B, C – константе за конверзију које зависне од врсте метала.

Табела 2.3.2 Граничне и ремедијационе вредности концентрација метала у земљишту и константе за конверзију *A*, *B*, и *C* [Službeni glasnik RS., 88/2010]

Метал	Гранична вредност (mg/kg)	Ремедијациона вредност (mg/kg)	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
Арсен As	29	55	15	0.4	0.4
Кадмијум Cd	0.8	12	0.4	0.007	0.021
Хром Cr	100	380	50	2	0
Бакар Cu	36	190	15	0.6	0.6
Олово Pb	85	530	50	1	1
Никл Ni	35	210	10	1	0
Цинк Zn	140	720	50	3	1.5

Неопходно је успостављање реалних акција ремедијације уз идентификацију обима активности, провере одговарајуће технологије и коначно одабира одговарајућег процеса ремедијације. Фактори који утичу на одабир ремедијационог поступка су усаглашеност са стандардима, критеријумима и препорукама, заштита здравља људи и заштита животне средине, краткорочна и дугорочна ефикасност, смањење токсичности или покретљивости загађујућих материја, економичност и прихватање од стране друштва.

Примена ремедијационог поступка укључује пројектовање којим се успостављају величина, обим и карактер ремедијације и планирање радова који ће се предузети.

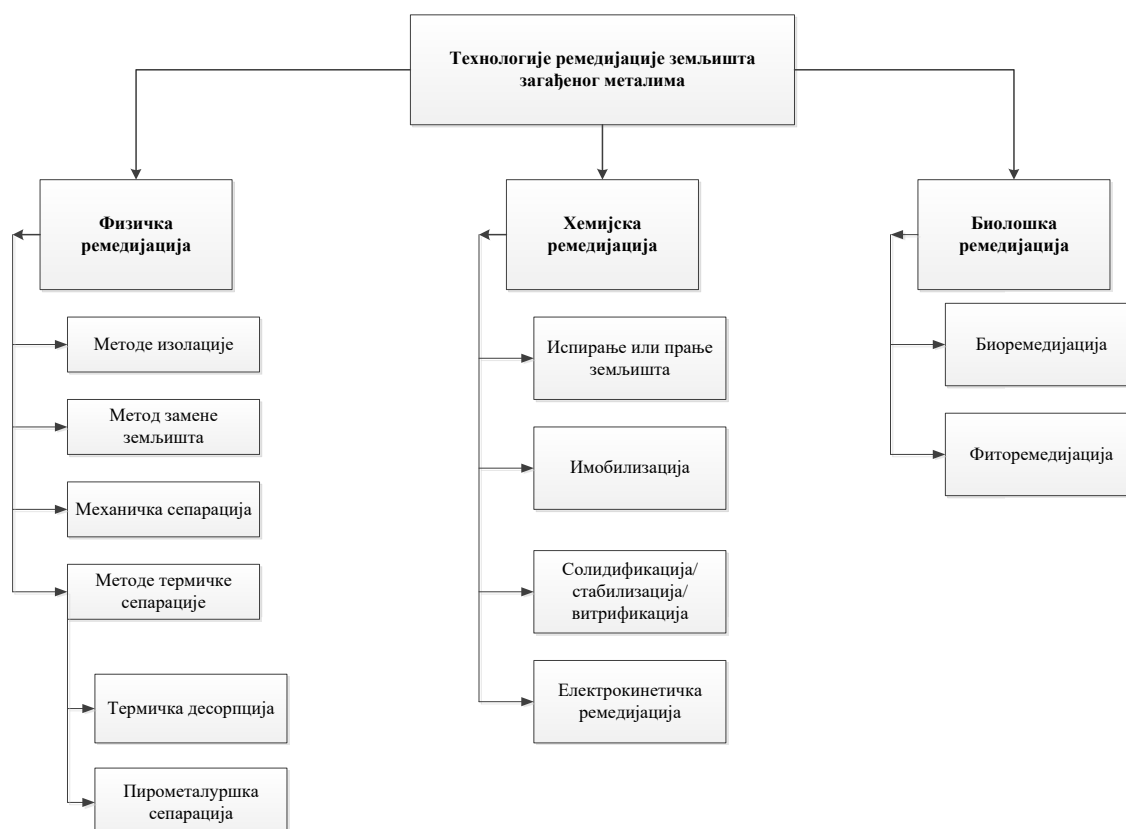
Основ за избор поступка ремедијације је остваривање оптималног могућег техничког решења, и по будућем изгледу и намени ових површина, и по цени за извођење предвиђених радова. Решења која су скопчана са сувише великим материјалним и финансијским улагањима треба избегавати, а циљеве треба прилагодити мање захтевним, али довољно ефикасним решењима. Ради поштовања редоследа спровођења поступака ремедијације неопходно је постављање одговарајућих временских рокова за извођење појединих ремедијационих радова. Лоше извођење ремедијације којим се побољшава земљиште није ретка појава, пре свега због непажње према потреби да се повеже избор врста и техника извођења са ограничењима раста на земљишном супстрату. Детаљни планови се могу сматрати остварљивим, уколико су засновани на експерименталним истраживањима, која потврђују да су ремедијација и сродни

мелиоративни поступци и предлози за коначно коришћење земљишта технички могући [Dželatović Ž., 2006.].

2.4 Технологије ремедијације земљишта загађеног металима

Физички и хемијски облик метала у земљишту утичу на одабир ремедијационог поступка. Информације о физичким карактеристикама локације, тип и ниво контаминације на локацији се морају познавати како би се утврдио утицај загађујућих материја и алтернативни поступци за ремедијацију. Одабир најповољније ремедијационе методе зависи од карактеристика локације, врсте загађујуће материје и од будуће намене контаминиране локације [Mulligan N.C. и други, 2001.]

Опште се могу разликовати физичка, хемијска и биолошка ремедијација (Слика 2.4.1).



Слика 2.4.1 Технологије ремедијације земљишта загађеног металима

2.4.1 Физичка и хемијска ремедијација

Физичка ремедијација углавном обухвата методе изолације земљишта, метод замене земљишта, механичку сепарацију и методе термичке сепарације: термичку десорпцију и пирометалуршку сепарацију.

Технологије везане за изолацију се односе на спречавање транспорта загађујућих материја чиме се редукује пропустљивост земљишта на мање од 10^{-7} m/s [Jankaite A., Vasarevičius S., 2005.]. Ове технологије се користе за превенцију загађења подземних вода. Међусобно повезани зидови су тако конструисани да не дозвољавају губитак флуида у околно земљиште. За прекривање, вертикално или хоризонтално задржавање кретања загађујућих материја, користе се физичке баријере направљене од челика, цемента, бентонита, геомембрана.

Метода замене земљишта подразумева поступак ремедијације у коме се користи чисто земљиште како би се заменило делимично или потпуно контаминирано земљиште са циљем разблаживања концентрације загађујуће материје, повећања капацитета земљишта у односу на животну средину. Овом методом се може ефикасно изоловати земљиште и екосистем чиме ће се смањити негативни утицаји по животну средину. Ова технологија захтева велику запремину чистог земљишта, па је самим тим скупа и прихватљива за мале површине земљишта и земљишта која су јако загађена [Yao Z. и други, 2012.].

Механичка сепарација је процес који се врши *ex situ*, а базира се на величини честица, густини честица, површинским и магнетним својствима контаминираниог земљишта [Evanko R.S., Dzombak A.D., 1997.]. Овај процес је примењив када су метали у облику одвојених честица у земљишту или су адсорбовани на честице земљишта. Обично се користи као предтретман.

Доступно је неколико техника које укључују [Evanko R.S., Dzombak A.D., 1997., Mulligan N.C. и други, 2001.]:

- (1) Просејавање, односно сепарацију на основу величине честица кроз сита;
- (2) Класификацију, односно сепарацију на основу брзине којом честице пролазе кроз воду или ваздух;
- (3) Гравитационо концентрисање, односно сепарацију која се врши на основу гравитационе или друге силе (центрифугалне и сл.);

- (4) Магнетну сепарацију, односно сепарацију јаким магнетним пољем коришћењем електромагнета или магнетних филтера;
- (5) Површинску флотацију која се базира на различитим површинским карактеристикама загађујућих честица;

Термичка десорпција је технологија третмана новијег датума којом се контаминирано земљиште ископава и загрева ради ослобађања углавном угљоводоника из земљишта [Khan I. и други, 2004.]. Загревање земљишта се врши на температурама од 100 – 600 °C тако да загађујуће материје које имају температуру кључања у овом температурном интервалу испаравају и на тај начин се издвајају из земљишта. Загађујуће материје које испаравају се сакупљају и даље третирају [Dermatas D., Meng X., 2003.]. Често се јавља конфузија у размишљању када се користе термини термичка десорпција и инсинерација. Термичка десорпција нема за циљ да уништи органску материју, већ само да промени облик органске материје у облик прихватљивији за третман, док инсинерација има за циљ потпуну деструкцију органске материје [Alpaslan B., Yukselen M.A., 2002.]. Термичка десорпција се базира на испарљивости загађујућих материја и загревању контаминираниог земљишта коришћењем паре, микроталаса, инфрацрвеног зрачења како би загађујуће материје прешле у испарљиви облик (на пример, Hg и As). Ова технологија је једноставна, користе се мобилна постројења и након ремедијације земљиште се поново користи. Тако је у САД, компанија која се бави сакупљањем живе и услугама везаним за употребу живе, употребила ову технологију за ремедијације на месту загађења и развила је комерцијални сервис [Yaoa Z. и други, 2012.]. Технологија је лимитирана скупом опремом и дугим временом десорпције, а користи се углавном за третман земљишта загађених угљоводоницима.

У пирумталуршком поступку третмана се користи температурна екстракција за уклањање метала из контаминираних земљишта. Земљиште се третира у пећи на температурама од 200 – 700 °C како би се уклонили испарљиви загађивачи из чврсте фазе. Главне врсте пећи које се користе су ротационе пећи и лучне пећи. Након термичког третмана добијени метал и троска се могу поновно искористити за добијање метала или имобилизацију метала, док се чврсти остатак може одложити на одговарајућу депонију. Овај поступак третмана се користи за

земљишта која су јако загађена металима (5 - 20 %) где је исплативо искоришћење добијених метала [Mulligan N.C. и други, 2001.].

Хемијска ремедијација обухвата три типа реакција: оксидација, редукција и неутрализација [Evanko R.S., Dzombak A.D., 1997.]. Хемијска оксидација мења оксидационо стање атома метала кроз губљење електрона. Оксидациони агенси су калијум перманганат, водоник пероксид, хипохлорит и гас хлор. Редукционим реакцијама се мења оксидационо стање метала додавањем електрона. Редукциона средства су: алкални метали (натријум, калијум), сумпор диоксид, сулфитне соли, феро сулфати. Мењање оксидационог стања метала може детоксификовати, преципитирати или растворити метале. Хемијска неутрализација служи за успостављање равнотеже рН вредности. Хемијска ремедијација обухвата следеће технологије: испирање или прање загађеног земљишта, имобилизацију, солидификацију/стабилизацију или витрификацију и електрокинетичку ремедијацију.

Испирање земљишта на самој локацији је иновативна технологија ремедијације загађеног земљишта којом се загађујуће материје транспортују из области из које се могу уклонити [Di Palma L. и други, 2003.]. Испирање се постиже убризгавањем екстракционе течности, воде или одређеног раствора, у земљиште након чега долази до инфилтрације. Контаминирана вода или раствор се испумпају на површину уз помоћ претходно постављених пијезометара, након чега је најчешће потребан даљи третман како би се отпадна вода могла испустити у реципијент или на постројење за пречишћавање отпадних вода [Otterpohl R., 2002.]. Ова метода се може применити на све врсте контаминираних земљишта [Khan I. и други, 2004.].

Прање контаминираног земљишта је хемијско лужење уз коришћење воде, реагенса или других раствора или гасова којима се могу излужити загађујуће материје из земљишта [Tampouris S. и други, 2001.]. Тешки метали прелазе из чврсте у течну фазу при чему се процеђују путем јонске измене, преципитације, адсорпције и хелирањем, односно стварањем комплексних једињења. Овај поступак се користи када је земљиште загађено полуиспарљивим органским материјама, угљоводоницима, тешким металима, РСВ-јима, РАН-овима, или пестицидима [Park J. и други, 2002.]. Прање земљишта је исплативо јер се смањује

количина материјала за даљи третман неком другом технологијом [Khan I. и други, 2004.]. Процеђивање се врши коришћењем најчешће неорганских једињења, једињења за комплексирање и површински активних материја. Овакав поступак је примењен, на пример, за ремедијацију речног седимента загађеног арсеном у околини напуштеног рудника у Кореји [Lee M. и други, 2007.]. Ефикасност методе је била већа од 95 % после 1 сата прања са 0.2 М лимунском киселином. Када је 0.2 М лимунска киселина помешана са 0.1 М калијум фосфатом ефикасност уклањања арсена се повећала на 100 %. Уколико је земљиште контаминирано са више загађујућих материја потребно је коришћење више екстракционих раствора за прање. Тако су на пример, истраживања показала да је раствор *natrijum etilendiamin-tetraacetata*, Na_2EDTA ефикаснији за уклањање тешких метала из земљишта од раствора *natrijum metabisulfita*, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Раствор Na_2EDTA екстрахује првенствено олово, а затим и цинк и кадмијум, али није ефикасан за уклањање хрома из земљишта. Екстракција кадмијума и цинка је ефикаснија у мешавини раствора 0.01 М Na_2EDTA и 0.1 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, што значи да употреба два реагенса може обезбедити економски оптимално решење за нека загађена земљишта. [Abumaizar R.J., Smith E.H., 1999.]. За ремедијацију земљишта загађених тешким металима се може користити и поступак прања земљишта са сапонинима (*saponin glikozidi*) чиме се постиже ефикасност екстракције за кадмијум од 90 – 100 %, а за цинк од 85 – 98 % [Hong K.J. и други, 2002.].

Имобилизација загађујуће материје хемијским путем је третман којим се смањује токсичност и/или мобилност загађујућих материја у земљишту. Третман се врши додавањем реагенса или материјала у загађено земљиште чиме се тешки метали преводе у нерастворни или тешко растворни и мање токсичан облик, и на тај начин се смањује њихова миграција у животну средину [Zhou D.M. и други, 2004.]. Од материјала се могу користити глина, метални оксиди, биоматеријали и друго. Тако су на пример, рађена истраживања ефикасности ремедијације земљишта загађеног кадмијумом коришћењем *natrijum* бентонита, бентонита и диатомејске земље. Резултати су показали да је ефикасност уклањања кадмијума од 21.40 % до 32.30 % у зависности од количине употребљеног материјала [Yaoa Z. и други, 2012.].

Применом технологија имобилизације се редукује мобилност загађујућих материја променом физичких карактеристика или карактеристика процеђивања контаминираних матрикса. Обзиром да се метали сматрају релативно непокретљивим методе за ремедијацију металима загађених земљишта су фокусиране на чврсте фазне процесе као што су солидификација/стабилизација и витрификација [Jankaite A., Vasarevičius S, 2005.]. Солидификација и стабилизација су технологије имобилизације које су највише заступљене за ремедијацију земљишта контаминираних металима. Стабилизација се уопште односи на процес којим се смањује ризик конверзијом загађујуће материје у мање растворну, непокретљиву и мање токсичну форму [Khan I. и други, 2004.]. Солидификација се односи на процес којим се инкапсулира загађујућа материја у монолитне чврсте супстанце високог структурног интегритета [Anderson A., Mitchell P., 2003.]. Уопште, процеси укључују мешање или ињектовање супстанци за третман контаминираних земљишта. Користе се неорганска везујућа средства, као што су цемент, летећи пепео, високопепћна гранулисана троска и органска везујућа средства, као што је битумен. Доминантни механизам којима се метали имобилизују је преципитација хидроксида у чврстим матриксама. Стабилизација на лицу места и солидификација укључују три главне компоненте: (1) начин мешања контаминираних земљишта на месту настанка; (2) складиштење, припрему и систем за дозирање; и (3) начин дозирања реагенса у зону мешања земљишта [Khan I. и други, 2004]. Стабилизација и солидификација на месту настанка или ван места настанка се обично примењују на земљиштима контаминираним тешким металима и другим неорганским једињењима. Већина технологија стабилизације/солидификације су ограничене употребе услед садржаја пестицида или других органских једињења, осим ако се стабилизација/солидификација не врши дозирањем асфалта или витрификацијом којом се деградира већина органских загађивача. Ове технологије нису препоручљиве за контаминације металним анјонима, као што су хром (VI), арсен или метали који не стварају ниско растворљиве хидроксиде [Evanko R.S., Dzombak A.D., 1997.]. Оне нису примењиве на локације које садрже органска загађења, посебно лако испарљиве органске материје. У тим случајевима је

потребан претходни третман, као што је на пример, инсинерација којим би се уклонила органска материја.

Мобилност метала који контаминирају земљиште се може смањити високо температурним третманима контаминираних површина, при чему се добија „остакљени“ материјал, обично оксидована чврста материја. Током овог процеса се користе температуре од 1,400 – 2,000 °C при чему испаравају или се разграђују органски испарљиви загађивачи [Уаоа Z. и други, 2012.]. Произведена пара и пиролизом настао производ се сакупљају у систему за пречишћавање отпадних гасова. Након топљења, хлађењем се формирају облици стакласте стене у коме су тешки метали везани и не могу да мигрирају. Овом технологијом се могу уклонити тешки метали и ефикасност оваквог поступка је висока, али је потребно пуно енергије за топљење што ову технологију чини скупом [Уаоа Z. и други, 2012.].

Електрокинетичка ремедијација земљишта је релативно нова технологија која је изазвала већу заинтересованост међу научницима у последњој деценији, због неколико перспективних лабораторијских и пилот студија и експеримената. Овај метод има за циљ да уклони нечистоће тешких метала из ниско пропустљивог загађеног земљишта под утицајем примењене једносмерне струје [Virkyute J. и други, 2002.]. Овом методом се примењује напон на оба краја земљишта на коме се врши ремедијација при чему се формира градијент електричног поља. Загађујућа материја се спроводи на два пола електромиграцијом, електроосмотским протоком или електрофорезом, а затим се даље третира [Уаоа Z. и други, 2012.]. Ове три појаве се могу дефинисати као [Virkyute J. и други, 2002.]:

- Електроосмоза, кретање влаге у земљишту или подземне воде од аноде до катоде електролитичке ћелије,
- Електромиграција, транспорт јона и комплекса јона до супротне електроде,
и
- Електрофореза, транспорт честица или колоида под утицајем електричног поља.

Ова технологија је препоручљива за ниско пропустљива земљишта, и њене предности су да се опрема лако инсталира и употребљава, није скупа и не нарушава околину [Yaoa Z. и други, 2012,].

2.4.2 Биолошка ремедијација - биоремедијација

Технологије биолошког третмана заснивају се на природним биолошким процесима које воде поједине биљке и микроорганизми кроз различите механизме који укључују адсорпцију, реакције оксидације и редукције, и метилацију.

Биоакумулација укључује преузимање метала са контаминираног земљишта путем живих организама или мртве, неактивне биомасе. Активне биљке и микроорганизми акумулирају метале као резултат нормалних метаболичких процеса кроз механизам јонске измене кроз ћелијске зидове, комплексним реакцијама на ћелијским зидовима или ћелијском преципитацијом. Адсорпција јонских група на површини ћелија је примарни механизам за адсорпцију метала неактивном биомасом. У земљишту могу бити присутни физички и хемијски процеси, на пример, дифузија до неприступачног земљишта и сорпција. Сорпција је уобичајено представљана као брзо уравнотежујући повратни процес. Кинетичке студије су показале да је сорпција представљена као двофазни процес са почетним брзим кораком који је праћен дужом, споријом фазом, од минута до дана. Брзина сорпције и дифузије до неприступачног земљишта може бити приближна брзинама биодеградације. Сорпција хемијског једињења има главни утицај на биодеградацију датог једињења. У истраживањима је посвећена мала пажња кинетици биодеградације сорбованих молекула. Предложени су разни математички модели који описују биодеградацију једињења која су адсорбована.

Микробиолошки изазване реакције оксидације и редукције се такође могу користити за ремедијацију металима загађеног земљишта. Метали као што су арсен, хром, жива и селен су најчешће предмет реакција оксидације и редукције на које утиче њихова специфичност и мобилност. На пример, метали као што су бакар и жива су мање растворни у свом оксидационом облику, док, на пример, растворљивост и мобилност арсена зависи и од његовог оксидационог и јонског облика [Volan N. и други, 2014.].

Методе које се могу применити су биопроцеђивање и оксидо-редукционе реакције. Процеђивање може бити директно, оксидацијом сулфида метала, чиме се добија сумпорна киселина којом се могу десорбовати метали у земљишту процесима супституције протона. Индиректно процеђивање укључује конверзију Fe^{2+} у Fe^{3+} чиме се оксидишу сумпорни минерали уз добијање поново Fe^{2+} и киселине. Биопроцеђивање укључује бактерију *Thiobacillus sp.* у аеробним условима у киселој средини (pH 4) и на температурама између 15 и 55 °C [Mulligan N.C., 2001.]. Микробиолошко излуживање је, на пример, једноставна и ефикасна технологија за екстракцију метала из руда и минералних концентрата. Поред индустријске примене за добијање сировина, микробиолошко лужење се примењује за санацију рударских локалитета, третман рударског отпада, детоксикацију канализационог муља и за санацију земљишта и седимената контаминираних тешким металима [Yao Z. и други, 2012.].

Микроорганизми могу оксидовати или редуковати једињења метала. Жива и кадмијум могу оксидовати, док се арсен и гвожђе могу редуковати уз присуство микроорганизама.

Метилација је биолошки механизам за уклањање токсичних метала конверзијом у метил једињења која се након тога могу уклонити испаравањем [Bolam N. и други, 2014.]. Она укључује додавање метил групе неорганској форми металних јона, као што су арсен, жива, кадмијум и олово и формирању органометалних једињења. Органометална једињења су више испарљива од неорганских метала, али су и више токсична и мобилнија [Mulligan N.C., 2001.].

Биолошка ремедијација укључује биоремедијацију и фиторемедијацију. Биоремедијација се може поделити на два основна типа:

- (1) Пасивну (*енг. passive*) биоремедијацију, која се примењује када су природни услови погодни за одвијање биоремедијације без људске интервенције, и
- (2) Техничку (*енг. engineered*) биоремедијацију, која се примењује када је потребно додати материје које стимулишу микроорганизме.

Пасивна биоремедијација подразумева редуkcију концентрација загађујућих материја природним процесима. За опис пасивне биоремедијације користе се и термини “природно уклањање” (*енг. natural attenuation*) и “спонтана” (*енг.*

intrinsic) биоремедијација. Пасивна биоремедијација се примењује када је природни степен биодеградације загађења бржи од степена миграције загађења. Овај релативни однос зависи од типа и концентрације загађења, микробиолошке заједнице и хидрогеохемијских карактеристика земљишта. Она се углавном користи за чишћење аквифера где је уклоњен извор загађења, мада се може такође користити када је извор и даље присутан или ако су уклоњене неке опасне тачке. Природно уклањање загађења може бити последица деструктивних (аеробна и анаеробна биодеградација, абиотичка оксидација, хидролиза) и недеструктивних (сорпција, разблажење (дисперзија и инфилтрација), волатилизација) процеса [Sara M. N., 2003.]. Предности природног уклањања су нижи трошкови чишћења и минимално нарушавање пејзажа. Недостаци су немогућност уклањања високих концентрација загађења, може доћи до миграције загађења, време разградње тежих фракција је дуго, не може се увек постићи циљна вредност концентрације загађења за разумно време, услови на локалитету могу бити неповољни, потребан је дуготрајан мониторинг. Да би пасивна биоремедијација била фаворизована потребни су следећи услови: сталан проток подземне воде, присуство минерала који штите да не дође до промене рН средине, присуство високих концентрација кисеоника, нитрата, сулфата, гвожђа(III) итд. Примарно код примене пасивне биоремедијације је да земљиште мора бити у потпуности испитано [Cynthia R. и други, 1997.].

Микроорганизми не могу да смање и униште тешке метале, али могу да утичу на њихову миграцију и трансформацију мењањем њихових физичких и хемијских карактеристика. Механизми ремедијације укључују ванћелијско комплексирање, таложeње, реакцију оксидације-редукције и интрацелуларну акумулацију.

Било о ком типу биолошке ремедијације да се ради, успешно успостављање процеса чишћења на загађеном локалитету ометано је хетерогеношћу земљишта и тешкоћом осматрања. Погодно земљиште је оно које је могуће контролисати. Код спонтане биоремедијације нема никаквих интервенција. Критични параметар за успешно спровођење спонтане биоремедијације је предвидљивост тока подземне воде у времену и простору. То је важно да би се могло знати где ће микроорганизми деловати (да ли на свим местима где је присутно загађење) и да ли ће деловати довољно брзо да би спречили ширење загађења путем подземне

воде. Критични параметар за успешно спровођење биремедијације је пропустљивост подземног материјала за флуиде (воду и ваздух). Код оба система загађена зона теже ће се третирати ако постоје напрелине, пукотине или друге неправилности које изазивају струјање флуида око загађења. Загађење у концентрацији мањој од 10,000 mg/kg земљишта често не смањује проток воде и ваздуха, јер је на том нивоу загађење непокретно и заузима много мање пукотина него вода [Rončević S., 2007.].

Варијације температуре утичу на све биолошке процесе. Већина аеробних биолошких третмана се одвија у опсегу 4 - 39 °C. Биоремедијациони систем не може бити практичан под веома топлим и веома хладним временским условима без контролисања температуре у земљишту. У хладном периоду ваздух се може продувати у току топлијег дела дана или се може продувати топао ваздух. Биооксидациони процеси су уобичајено ефикасни унутар одређеног рН опсега. Већина процеса је практично ограничена у опсегу 5 - 9 рН јединица са оптималним интервалом 6.5 – 8.5. Битно је да се у току третмана не мења рН вредност.

Истраживања кинетике процеса биоремедијације теку у два правца: први је проучавање фактора који утичу на количину трансформисаних једињења у току времена; други правац истраживања је одређивање облика кривих које описују трансформације и, испитивање који од графика декомпозиције најбоље приказује метаболизам датих једињења у микробиолошкој култури у лабораторијском микрокосмосу, или, понекад, на терену. Због ометајућих фактора комплексности процеса немогуће је тачно предвидети време трајања биоремедијације. Одређивања из литературних вредности степена деградације су корисна, али мање тачна јер она не узимају у обзир специфичне карактеристике земљишта, температуру, влагу, и, најчешће, прилагођавање бактерија специфичном загађењу. Истраживање кинетике биодеградације у природном окружењу је често емпиријско, и њиме се осликава основни ниво знања о микробиолошкој популацији и њеној активности у датом окружењу [Höhener P. и други, 2003.].

Један пример емпиријског приступа је модел дат изразом (2.4.2.1):

$$- dC/dt = k * Cn, \quad (2.4.2.1)$$

где је C концентрација супстрата, t је време, k је константа нестајања једињења, n је параметар фитовања, ред реакције [Hamaker J. W., 1972.]. Код овог модела може се прилагођавати крива експерименталним подацима нестајања супстрата мењањем n и k док се не добије добар фит, стварна зависност. Из ове једначине евидентно је да је брзина пропорционална степену концентрације супстрата. Научници који проучавају кинетику не приказују увек да ли је модел који користе базиран на теоријској или емпиријској основи, и да ли константе у једначини имају физички смисао или су само параметри фитовања. Биодеградациона кинетика може се апроксимирати кинетиком првог реда. Она дозвољава да се у било које време предвиђа концентрација из полувремена биодеградације. Ако су успостављени оптимални услови, ремедијацијоно време зависи од полувремена деградације, почетне концентрације у најзагађенијем земљишту и крајње концентрације која се жели постићи [Rončević S., 2007.]. Многи истраживачи прихватају кинетику првог реда због лаког представљања и анализирања података, једноставности графичке зависности преосталих једињења од времена у виду праве линије са малим одступањем линије фита од тачака, и због лаког предвиђања концентрације када је једном одређено време полуживота. Овај приступ је најмање поуздан при веома високим и веома ниским концентрацијама загађења. Узимајући исту почетну вредност, различити кинетички модели ће предвидети различите количине заосталих једињења на крају.

2.4.3 Биолошка ремедијација - фиторемедијација

Површински слој земљишта насељавају различите врсте самониклих, аутохтоних биљака међу њима и врсте које расту на земљиштима у којима се налазе високе концентрације различитих токсичних метала. Земљиште је, по дефиницији, термодинамички нестабилан, кинетички ограничена средина чији се хемијски састав, (чврста, течна и гасовита фаза) стално мења. Фиторемедијација је технологија повезана са способношћу биљака да помажу процес ремедијације земљишта контаминираног металима и односи се на коришћење зелених биљака и микробиолошких врста које их прате, измену земљишта и на различите

пољопривредне технике за уклањање или ублажавање утицаја загађујућих материја на животну средину [Freitas H. и други, 2004.].

Слаб раст биљака и покривеност земљишта изазван високим садржајем токсичних метала може довести до преноса метала водама у којима може доћи до каснијег таложења. Голо земљиште је много више изложено ерозији ветра. Ветар доприноси ширењу загађујућих материја путем прашине из ваздуха. У оваквој ситуацији тренутни циљ ремедијације је да се успостави претходно стање вегетативног покривача да би се смањила ерозија и спречило ширење загађења.

Неорганске загађујуће материје (метали, неметали, анјони и радионуклеиди) не могу бити биолошки деградирани, али њихова мобилност у животној средини се може мењати реакцијама оксидо редукције, сорпције, метилације и преципитације микроорганизмима или биљкама. Свака од неорганских загађујућих материја има карактеристичне особине у односу на путеве директних или индиректних биотичких или абиотичких реакција које могу бити искоришћене биремедијационим технологијама. Испитивања мобилности загађујућих материја су основа за одабир потенцијалне технологије за чишћење загађене локације.

Прихватање метала из земљишта од стране биљака које расту на загађеним локацијама је предмет многих научних студија. Неке биљке имају способност да уклањају јоне селективно из земљишта ради регулисања усвајања и дистрибуције метала. Већином се преузимање метала врши у систему корена, преко процеса абсорпције, где су доступни различити механизми којима се спречава токсични ефекат метала због њихових високих концентрација у земљишту. Неке биљне врсте акумулирају метале из земљишта у њихове надземне делове. Ово запажање је навело неке научнике на закључак да биљке могу да се користе за праћење загађења земљишта и да побољшају квалитет загађених земљишта. Организам који пружа квалитативну информацију о квалитету свог окружења назива се биоиндикатор, а онај који даје квантитативну информацију биомонитор. Биоиндикатори и биомонитори могу бити пасивни или активни [Mertens J. и други, 2005.]. Укупна анализа земљишта или секвенцијалне екстракције нису алтернатива за одређивање доступности трагова метала из земљишта за живе организме. Доступност трагова метала у екосистему може се оценити

истовремено анализирајући узорке земљишта и биљака [Mertens J. и други, 2005.]. До сада, концентрације трагова метала у лишћу нису могле бити предвиђене на основу концентрација трагова метала у земљишту. Процена расположивих концентрација елемената у земљишту односно у биљакама може да се користи само за процене на широком плану.

Биоиндикатори и биомонитори садрже интегрисане податке за дужи временски период и обухватају већи простор, а узорак земљишта пружа информације о конкретном времену узорковања и локацији са које је извршено узорковање. Корени дрвећа покривају шири простор земљишта. Они садрже информације о зонама контаминираним тешким металима. Избегавање оваквих зона сматрало се ефикасном стратегијом преживљавања биљака. Лоцирање загађених тачака путем корена има значајан утицај за процену квалитета земљишта [Hsiao С.К. и други, 2000.]. Корени дрвећа остају у земљишту током целе године и због тога се очекује да садрже временски интегрисане информације. Међутим, Madeјón Р. и други, 2004. су анализирали лишће, а не корене. Концентрације елемента у корену се не огледају и у листовима. Концентрације трагова метала у лишћу настају акумулацијом, антагонизмом, гомилањем, ресорпцијом и излучивањем. Сходно томе, мало је вероватно да лишће дрвећа садржи – временски и просторно интегрисану тражену информацију.

Анализе земљишта су најједноставнији метод за процену квалитета земљишта, док коришћење анализа надземног дела биљке за праћење загађења тла има неких практичних ограничења:

- а) Праћење преузетих метала зависи од биљне врсте, или чак и клонске врсте. Мониторинг је у пракси ограничен на области у којима посебна врста или клон расте;
- б) У овом тренутку, нема биљних врста које су познате да реагују на широк спектар елемената. У случају, на пример, белих топола, биомониторинг ће вероватно открити Cd, Zn и As као загађења у земљишту. Међутим, иста биомониторинг стратегија не би открила загађење земљишта, на пример, Pb и Cu [Mertens J. и други, 2004.]. Узорак земљишта који се анализира на широк спектар елемената показује укупну концентрацију тих елемената;

в) Праћење концентрација метала у надземном делу биљке варира са класом и димензијама, могућности заражености, годишњег доба, итд. [Luysaert S. и други, 2002.]. Сходно томе, варијабилност у траговима концентрација метала у надземном делу биљке треба познавати и разумети када се планира процедура узорковања. На пример, концентрације Cd, Zn, Cu и Pb у надземном делу биљке варирају током сезоне раста [Luysaert S. и други, 2002.]. Ако је процена квалитета земљишта заснована на хемијском саставу надземног дела биљке, квалитет земљишта у смислу концентрација Cd, Zn, Cu и Pb ће варирати током периода вегетације;

г) Обзиром на висину дрвећа некада је сакупљање само лишћа као узорка непрактично. Биодеградација је делимично или комплетна деструкција молекуларне структуре загађујућих супстанци уз комплексне генетски регулисане физиолошке реакције које су катализоване микроорганизмима и биљкама. Већина ових реакција је заснована на термодинамичким законима примењивим на геохемијске услове животне средине (на пример, температура, притисак и оксидо – редукциони потенцијал). Биодеградација је сложена серија метаболичких процеса који упрошћавају молекулску структуру органских једињења. Углавном је катализована микроорганизмима;

Биљке могу изазвати биодеградационе процесе, али се оне више везују за процесе усвајања и акумулације.

У земљишту су метали повезани са неколико фракција: (1) у раствору, као слободни јони метала и растворени метални комплекси, (2) адсорбовани у неорганским састојцима у земљишту при јонској измени, (3) ограниченим органски материјалом из земљишта, (4) растворима на бази оксида, хидроксида, карбоната, и (5) укључени у структуру силикатних минерала. Секвенцијална екстракција земљишта изводи се да би се изоловали и одредиле врсте метала који су повезани са различитим фракцијама [Tessier A. и други, 1979.].

Да би фитоекстракција успела загађујуће материје морају бити био-доступне, спремне да буду адсорбоване помоћу корена. Био-доступност зависи од растворљивости метала у земљишту. Неки метали, као на пример Zn и Cd, сматрају се примарним у преносу, лако био-доступни. Други метали, као што је

Pb, који се јављају растворени у земљишту, су знатно у слабијој био-доступној форми.

Хемијске интеракције метала са земљиштем су централна тема за концепт фиторемедијације. Уопште, адсорбцијом у земљишту смањује се активност метала у систему. Резултат је што је виши катјонски капацитет размене земљишта, то је већа сорпција и задржавање метала. У киселим земљиштима десорпција метала у раствор је стимулисана због H^+ јона. рН земљишта утиче не само на био-доступност метала, већ и на процес сорпције метала путем корена биљке. Овај утицај зависи и од врсте метала. На пример, код биљке *T. caerulea*, адсорпција Zn мало зависи од рН, док на адсорпцију Mn и Cd много више утиче киселост земљишта [Brown S.L. и други, 1995.].

Растворљивост земљишта је једна од важних карактеристика. Течна фаза која окружује чврсту фазу земљишта је медијум из кога биљке адсорбују нутријенте. Ако посматрамо неорганске материје, минералне компоненте земљишта, два веома важна параметра условљавају доступност елемената у биљку. То су:

- (1) фактор интензитета, који представља концентрације елемента у раствору земљишта, и
- (2) фактор капацитета, који представља способност чврстих фаза у земљиштима да вежу тај елемент као што га и губе растварањем. Земљишта могу да имају висок масени садржај хранљиве материје (као што је гвожђе) и због тога имају и висок капацитет. Међутим, концентрација хранљивих материја у раствореној фази зависи од доминантности минералног састава. Често, термодинамички најстабилнија минерална фаза је фаза која најмање растворљива и, ако је равнотежна концентрација у стабилној фази испод критичне концентрације за преузимање од стране корена биљке, у биљци ће бити недостатак хранљивих материја [Madsen L.E., 2003.].

Унос јонских хранљивих материја у биљке захтева да оне долазе у контакт са површином корена. Постоје три основна механизма којим јони из земљишта могу стићи до површине корена : (1) масеним протоком јона у раствору, (2) дифузијом јона из раствора земљишта; и (3) пресретање чврсто-фазних јона од стране корена. Масени проток (конвекција) хранљивих материја у корен биљака се јавља када се

растворне супстанце транспортују путем воде до корена. Количина хранљивих материја које корен преузима је одређена степеном потрошње воде од стране биљака и концентрације растворених хранљивих материја у раствору земљишта.

Ризик по животну средину настаје када су метали доступни за живе организме. Анализа укупне концентрације у земљишту не даје никакве информације о доступности. Доступност, на пример, за тополу није иста као и доступност другим врстама. Храст или јасен, на пример, не акумулирају Cd, Cu, Cr, Pb или Zn на локацијама где тополе акумулирају Cd and Zn [Mertens J. и други, 2004.]. Доступност зависи од биљне врсте.

Основни лимитирајући, ограничавајући фактор сорпције метала у корен је спор пренос, транспорт, из честица земљишта до површине корена. Са изузетком испарљиве живе, за све остале метале овај транспорт заузима место у раствору у земљишту. У земљишту, растворљивост метала је ограничена због апсорбције са честицама земљишта. Нека земљишта нису превише селективна. На пример, везују Cd исто тако јако као Ca. Неспецифичне везе јављају се код глине где се врше катјонске размене карбоксилне групе (која садржи органску киселу групу - COOH) са органским материјалом из земљишта. Друга су селективнија, па везују Cd јаче него Ca. На пример, већина честица глине покривени су танким слојем Fe, Mn, и оксида Al. Ова селективна земљишта одржавају ниво активности Cd у раствору на ниском нивоу. Олово је најгори могући додатак земљишту, пре свега због суспендованих метала у раствору као нерастворљивих фосфата, карбоната и хидроксида. Због тога је повећање растворљивости метала у земљишту важан предуслов да би се постигла евентуална фитоекстракција олова.

Два механизма су одговорна за транспорт метала из земљишта до корена биљке: (1) конвекција, или масени проток и (2) дифузија [Lasat M.M., 2000.]. Због конвекције растворљиви метални јони (јони метала) премештају се из земљишта до површине корена биљке. Из ризосфере, вода коју апсорбује корен замењује ону која испари преко лишћа. Апсорпција воде из ризосфере ствара разлику хидрауличког притиска усмерену од земљишта до површине корена. Неки јони се апсорбују у корену брже него путем масеног тока. Због тога се тренутно стварају испражњене зоне у земљишту непосредно уз корен. Овим се ствара разлика притиска усмерена од раствореног земљишта и делића земљишта који садрже

адсорбоване елементе, до раствора који је у контакту са површином корена. Овом разликом притиска омогућен је проток јона право до празних подручја која окружују корен.

Биљке су еволуцијом развиле посебан механизам којим повећавају концентрацију јона метала у раствору земљишта. На пример, при малом дотоку јона, биљке могу да измене окружење ризосфере да би стимулисале испуштање јона из чврстог дела у раствор. Овакав механизам је ацидификација ризосфере због H^+ екстракције из корена [Crowley D.E. и други, 1991.]. Протони се боре да замене јоне метала из зоне размене, стимулишући њихову десорпцију из чврстог дела земљишта у раствор. Додатно, неке од биљака могу да регулишу растворљивост метала у ризосфери тако што врло споро испуштају различите органске компоненте из корена. Корен тако комплексне јоне метала држи у раствору да би били спремни за уношење.

Раст корена утиче на особине ризосфере земљишта и стимулише раст колоније микроорганизама. Различита истраживања су показала да је популација микроорганизама у ризосфери неколико пута већа него у околном земљишту. Ризосферни микроорганизми заузврат, могу да симбиотички делују са кореном да би повећали могућност уноса метала кроз корен. Додатно, неки микроорганизми могу да емитују органске компоненте које повећавају толеранцију, као и да олакшају преко корена сорпцију за биљку важних метала, као што је Fe [Crowley D.E. и други, 1991.] и Mn као и оних мање важних метала, као што је Cd. Микроорганизми из земљишта могу директно да утичу на растворљивост метала променом њихових хемијских особина. *Pseudomonas maltophilia* се показало да може да смањи мобилност, склоност ка везивању и токсичност Cr^{6+} преведећи га у неотровни и инертни Cr^{3+} , такође може да смањи мобилност других токсичних јона као што су Hg^{2+} , Pb^{2+} , и Cd^{2+} [Blake R.C. и други, 1993.].

Због свог наелектрисања метални јони (јони метала) не могу да се слободно крећу кроз ћелијске мембране. Зато транспорт јона у ћелију мора бити праћен мембранским протеинима са транспотном функцијом, уопште познати као транспортери. Трансмембрански транспортери поседују ванћелијско пријемно подручје које јони нападају тренутак пре транспорта као и трансмембранску структуру која повезује ванћелијски и унутарћелијски садржај. То пријемно

подручје отворено је само посебним јонима и одговорно је да се само они транспортују. Трансмембранска структура олакшава процес трансфера ограничене врсте јона из ванћелијског простора кроз хидрофобно окружење мембране у саму ћелију. Ови транспортери се карактеришу одређеним кинематским параметрима као што су транспортни капацитет (V_{max}) и јонски афинитет (K_m). V_{max} мери максималну количину јона који се транспортује кроз мембрану. K_m мери афинитет транспортера према одређеној врсти јона, па представља концентрацију јона у спољњем раствору при коме је транспортни капацитет једнак $V_{max}/2$. За нижу вредност K_m , афинитет је виши, и означава виши ниво јона који се транспортују у ћелију, чак иако је концентрација јона који се налазе ван ћелије ниска. Проучавањем кинематских параметара K_m и V_{max} биолозима је циљ да јасно дефинишу посебност и селективност транспортног система.

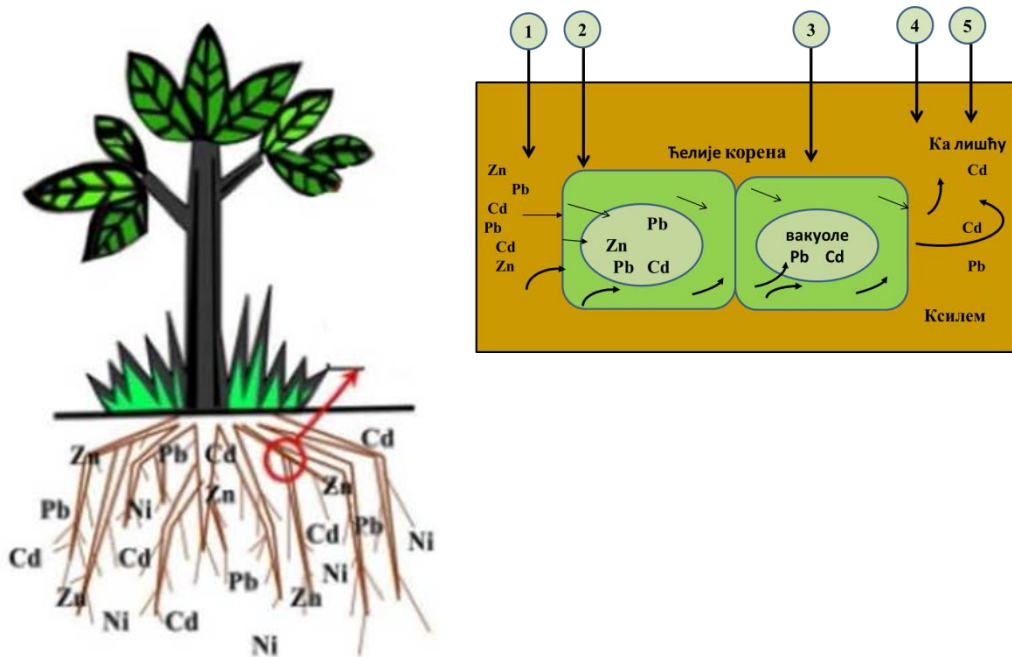
Важно је напоменути да се од целокупне количине јона око корена, само један део апсорбује у ћелије. Знатан део јона физички бива адсорбован на ванћелијској негативно наелектрисаној страни (COO^-) зида ћелије корена. Он се не може пренети даље кроз биљку, па с тога се не може ни искористити при фитоекстракцији биомасе. Тако да је могуће да биљка буде изложена знатној акумулацији метала у корену, али је ограничен капацитет фитоекстракције. На пример, многе биљке акумулирају Pb у корену, али преношење Pb даље кроз биљку (стабло, лишће) је веома мало. Као потврду ове чињенице, Vlaylock M.J. и Huang J.W., 1999., дошли су до закључка да је ограничавајући фактор за фитоекстракцију Pb дугачак пут од корена до горњих делова биљака.

Пријањање на зид ћелије није једини механизам код биљака одговоран за задржавање метала у корену и каснију инхибицију јона у горње делове биљке. Метали такође могу бити комплексни и изоловани у структури ћелије (на пр. вакуоле) тако да постану недоступни за трансфер у горње делове биљке [Lasat M.M. и други, 1998.]. Додатно, неке биљке поседују посебне механизме да спрече апсорпцију метала у корен. Па ипак, овакав концепт још није довољно разјашњен.

Преузимање метала у ћелије корена, место где улазе у део живог организма је од велике важности за процес фитоекстракције. Ипак, за фитоекстракцију морају се такође метали пренети из корена у горње делове биљке. Померање флуида који

садрже метале из корена контролисана је пре свега помоћу два процеса: притиском у корену и испаравањем са лишћа. Транслокацијом у лишће метали могу бити реасорбовани из флуида у ћелију листа. Слика 2.4.3.1 шематски приказује процес транспорта метала који се налазе у корену и горњем делу биљке, а који обухвата следеће:

- 1 Фракције метала се апсорбују са површине корена;
- 2 Био-доступни метали се крећу кроз ћелијску мембрану у ћелије корена;
- 3 Фракције метала апсорбоване у корену имобилизоване су у вакуолама;
- 4 Унутар ћелије покретни метали пролазе ћелијску мембрану до васкуле корена (хулем);
- 5 Метал је транслоциран из корена до надземног дела (стабло и лишће);



Слика 2.4.3.1 Апсорбција метала и акумулација у биљкама [Lasat M.M, , 2000.]

Висок садржај метала у земљишту може бити фитотоксичан. Биљка која садржи високе концентрације метала представља опасност за животињски свет. Фитотоксична концентрација олова износи око 300 mg/kg [Yoon J. и други, 2006.]. Ако биљка која расте на оловом загађеном земљишту усваја већу од ове

концентрације онда се она може сматрати толерантном биљком према олову, а ако може да усвоји више од 1,000 mg/kg онда се сматра хиперакумулатором [Fellet G. и други 2007.]. Максимална концентрација олова која представља толерантну вредност за стоку и живину износи 30 mg/kg [Madejon P. и други, 2002.].

Фитотоксична концентрација цинка износи од 500 – 1,500 mg/kg [Madejon P. и други, 2002., Yoon J. и други, 2006.]. Ако биљка која расте на цинком загађеном земљишту усваја већу од ове концентрације онда се она може сматрати толерантном биљком према цинку, а ако може да усвоји више од 10,000 mg/kg онда се сматра хиперакумулатором [Wenzel W.W., Jockwer F., 1999., Del Rio Celestino M. и други, 2006., Fellet G. и други 2007.]. Максимална концентрација цинка која представља толерантну вредност за стоку износи 500 mg/kg, док за живину износи 1,000 mg/kg [Madejon P. и други, 2002.].

Фитотоксична концентрација бакра износи од 25 – 40 mg/kg [Madejon P. и други, 2002., Yoon J. и други, 2006.]. Ако биљка која расте на багром загађеном земљишту усваја већу од ове концентрације, онда се она може сматрати толерантном биљком према баку, а ако може да усвоји више од 1,000 mg/kg онда се сматра хиперакумулатором [Wenzel W.W., Jockwer F., 1999., Del Rio Celestino M. и други, 2006., Fellet G. и други, 2007.]. Максимална концентрација бакра која представља толерантну вредност за стоку износи 100 mg/kg, док за живину износи 300 mg/kg [Madejon P. и други, 2002.].

Фитотоксична концентрација кадмијума износи од 5 - 700 mg/kg [Madejon P. и други, 2002.]. Ако биљка која расте на кадмијумом загађеном земљишту усваја већу од ове концентрације, онда се она може сматрати толерантном биљком према кадмијуму, а ако може да усвоји више од 100 mg/kg онда се сматра хиперакумулатором [Del Rio Celestino M. и други, 2006., Fellet G. и други, 2007.]. Максимална концентрација кадмијума која представља толерантну вредност за стоку и живину износи 0.5 mg/kg [Madejon P. и други, 2002.].

Арсен не гради комплексе са хлоридима и сулфатима. Арсен је мање мобилан у киселим земљиштима. У биљке, у корен се арсенат транспортује кроз фосфатни систем усвајања. Акумулација арсена се углавном дешава у корену биљака [Medejon P., Lepp N. W., 2007.]. Фитотоксична концентрација арсена износи од 3 - 10 mg/kg [Madejon P. и други, 2002.]. Максимална концентрација арсена која

представља толерантну вредност за стоку и живину износи 50 mg/kg [Madejon P. и други, 2002.].

Фитотоксична концентрација никла износи од 50 - 100 mg/kg [Madejon P. и други, 2002.]. Ако биљка која расте на никлом загађеном земљишту усваја већу од ове концентрације, онда се она може сматрати толерантном биљком према никлу, а ако може да усвоји више од 1,000 mg/kg онда се сматра хиперакумулатором [Wenzel W.W., Jockwer F., 1999., Freitas H. и други, 2004., Del Rio Celestino M. и други, 2007., Fellet G. и други 2007.]. Максимална концентрација никла која представља толерантну вредност за стоку износи 50 mg/kg док за живину износи 300 mg/kg [Madejon P., 2002.].

Фитотоксична концентрација хрома износи од 6 - 100 mg/kg у зависности од врсте [Zayed M. A., Terry N., 2003].

Док су микронутријенти као што је Zn, Ni и Cu важни за раст биљке и њен развој, висока концентрација њихових јона унутар ћелија може бити токсична. Да би се успешно носиле са потенцијалном опасношћу обичне неаккумулирајуће биљке су усвојиле неколико механизма за контролу равнотеже унутарћелијских јона. Овакав механизам укључује регулацију великог прилива јона (стимулација активности транспортера при малом унутарћелијском приливу јона, као и стимулативна инхибиција), и преливање унутарћелијских јона назад у спољашњи раствор. Врсте хиперакумулацијских биљака, које су способне да прихвате количине метала изражене у хиљадама mg/kg (ppm), поседују дотатни детоксификациони механизам. Истраживања су показала да се у *T. goesingense*, биљку која је хиперакумулатор за Ni, висока отпорност биљке десила током комплексације Ni хистидином који је метал учинио неактивним [Krämer U., 1997.]. Задржавање у вакуолама претпостављено је као разлог за контролу равнотеже Zn у горњим деловима биљке Zn - хиперакумулатора *T. caerulescens* [Lasat M.M. и други, 1998.]. Претпостављено је неколико механизма који су одговорни за инактивацију Zn у вакуоли и везивање са органским киселинама малих молекулских тежина. Комплексација на органске компоненте ниске молекуларне тежине такође игра улогу у контроли равнотеже Ni.

Фиторемедијација је технологија која користи неколико процеса базираних на употреби биљних врста за уклањање, трансфер, стабилизацију или уништавање

загађујућих материја у земљишту при чему механизам фиторемедијације може укључити:

(1) Фитоекстракцију, адсорпцију тешких метала биљкама које су толерантне и које могу акумулирати метале, а затим их транспортовати и складиштити у надземном делу [Уаоа Z. и други, 2012.]. За ову врсту фиторемедијације је карактеристично коришћење биљака суперакумулатора за екстракцију метала из загађених земљишта. Биљка посматрано са механистичког аспекта представља сунцем покретану пумпу за абсорпцију, концентровање и транспорт метала из земљишта и воде у надземни део биљке. Неке биљке не усвајају метале и зато они остају на површини корена, друге биљке усвајају метале тако што граде са металима нетоксичне комплексе у корену где и остају. За фиторемедијацију међутим најинтересантније су биљке чији корен гради различите хелатне нетоксичне комплексе са металима, које потом биљка усваја и транспортује у надземни део биљке [Gawel, J.E. и други, 1996.]. Усвајање и расподела јона метала по биљци зависи од врсте јона, његове приступачности (везан или слободан) у земљишном раствору [Chojnacka K. и други, 2005.] и начина метаболизма датог јона у биљци. Расподела јона метала у биљци може се поделити у три категорије:

а) сребро, хром, олово, калај, и ванадијум се првенствено акумулирају у стаблу (листови и делови стабла);

б) кадмијум, кобалт, бакар, гвожђе и молибден у корену и ризому док су;

в) никл, манган и цинк, распоређени по целој биљци;

Овај поступак је примењив када је висока ефикасност акумулације и када се акумулирају високе концентрације загађујућих материја у биљке, када је брз раст биљке и када она има велику биомасу и када су одабране биљке резистентне на пестициде и болести [Уаоа Z. и други, 2012.]. Према Nevel V.L. и други, 2007., фитоекстракција је опција за деконтаминацију земљишта са ниским до умереним садржајем метала док за земљишта која су високо оптерећења или са дубоком пенетрацијом метала у земљишту фитоекстракција није реална опција.

- (2) Фитостабилизацију у којој се користе биљке које су толерантне према тешким металима како би смањиле њихову мобилност и тако редуковале ризике од даље деградације животне средине путем процеђивања у подземне воде [Kumar P.V.A.N. и други, 1995.]. Фитостабилизацијом се везују тешки метали од стране биљке, у којој корен биљке адсорбује, преципитира и концентрише токсичне метале из загађеног земљишта [Dushenkov V. и други, 1995.]. Фитостабилизација риофилизацијом се може користити за ремедијацију подземних вода контаминираних металима [Mulligan N.C., 2001.].
- (3) Фитоволатилизацију при чему биљка усваја испарљиве облике метала или адсорбује метале и преводи у гасовито стање уз коришћење специфичних материја [Yao Z. и други, 2012.].

Фиторемедијација није скупа технологија, а корисна је за заштиту природне средине и за опоравак земљишта од контаминација загађујућим хемикалијама. Чишћење земљишта од неорганских загађујућих материја се може постићи високом продуктивношћу биљне популације комбиновано са поспешивањем преузимања загађујућих материја и транслокације у надземни део биомасе који се може сећи или брати. Са друге стране, фитостабилизација се може користити за смањење мобилности, токсичности и дисперзију загађујућих материја у земљишту. Успостављање вегетационог покривача свакако контролише ерозије, стварање аеробних услова у околини ризосфере, обезбеђује органску материју у земљишту, повећава агрегацију земљишта и везивање загађујућих материја [Pulford I.D., Watson C., 2003.]. Корен такође може изоловати метале, посебно оне са нижом мобилношћу, као што су Pb и Cu [Del Rio Celestino M. и други, 2006.], али може изазвати и њихово таложење или мобилизацију што може или не бити корисно за процес фиторемедијације. Продужен коренов систем дрвећа је више погодан од зељастих врста за ремедијацију дубоко загађених слојева тла [Vamerali T. и други, 2009.].

На основу израза 2.4.3.1 може се израчунати количина метала коју треба уклонити из контаминираниог земљишта (A) и циљане и ремедијационе вредности концентрација у mg метала по хектару површине [Nevel V. L. и други, 2007]:

$$A = V_B \times d_B \times C_v \quad (2.4.3.1)$$

где је:

- A – количина метала (mg/ha),
- V_B – запремина земљишта (m^3/ha),
- d_B – густина контаминираниог земљишта (kg/m^3)
- C_v – концентрација метала (mg/kg).

Да би расле и завршиле животни циклус, биљке морају да се снабдеју не само макронутријентима (N, P, K, S, Ca, i Mg), већ и ретким микронутријентима као што су Fe, Zn, Mn, Ni, Cu, i Mo. Биљке су развиле врло специфичан механизам да апсорбују, пренесу, и сачувају ове нутријенте. На пример, кретање метала по биолошкој мембрани праћено је протеинима са транспортном функцијом. Уз то, осетљиви механизам одржава међућелијску концентрацију металних јона у физиолошким границама. Уопште, апсорбциони механизам је селективан, биљкама више требају једни јони од других. Селективност сорпције јона зависи од структуре и особина мембранских транспортера. Ове карактеристике дозвољавају транспортерима да препознају и омогуће пренос специфичних јона међу-мембранским путем. На пример, неки транспортери омогућавају пренос двовалентних катјона, али не препознају једно или тровалентне јоне.

Многи метали, као што су Zn, Mn, Ni и Cu су најбитнији микронутријенти. Код обичних неакумулирајућих биљака сакупљање ових микронутријената обично не прелази њихове потребе метаболизма (< 10 ppm).

Насупрот њима, биљке које хиперакумулирају метале у стању су да акумулирају изузетно високу количину метала (у хиљадама ppm) [Pollard J.A., Baker A.J.M., 1997.]. Акумулирање метала је процес утрошка енергије. Истраживања су показала да акумулација метала код биљака помаже хиперакумулирајућим врстама да избегну штеточине укључујучи гусенице, гљивице, и бактерије [Pollard J.A., Baker A.J.M., 1997.].

Хиперакумулирајуће биљке не само да акумулирају висок садржај неопходних микронутријената, већ могу да апсорбују и знатне количине непотребних метала, као што је Cd. Могуће је да адсорбција кадмијума преко корена иде преко система који је задужен за транспорт других неопходних двовалентних микронутријената,

вероватно Zn²⁺. Кадмијум је у хемијском смислу аналоган са цинком, па биљке не могу да разликују два различита јона метала.

Интересовање за фиторемедијацију значајно је порасло идентификовањем хиперакумулирајућих биљних врста које могу да акумулирају метале. Хиперакумулатори се обично дефинишу као врсте које су способне да акумулирају метале на нивоу који је 100 пута већи од оног који се измери код обичних неакумулирајућих врста. Тако хиперакумулатори ће сакупити више од: 10 ppm Hg; 100 ppm Cd; 1,000 ppm Co, Cr, Cu, и Pb; 10,000 ppm Ni и Zn. До данас приближно 400 биљних врста из најмање 45 фамилија биљака су способне за хиперакумулацију метала. Већина њих адсорбује Ni, око 30 адсорбује Co, Cu, и/или Zn, још мање врста акумулирају Mn и Cd [Reeves R.D., Baker A.J.M., 1999.]. Табела 2.4.3.1 приказује неколико хиперакумулатора као и њихове биоакумулирајуће способности.

Табела 2.4.3.1 Хиперакумулатори метала и њихов биоакумулирајући потенцијал [Lasat M. M., 2000.]

Биљна врста	Метал	Садржај у листу (mg/kg)
<i>Thlaspi caerulescens</i>	Zn:Cd	39,600 : 1,800
<i>Ipomea alpina</i>	Cu	12,300
<i>Haumaniastrum robertii</i>	Co	10,200
<i>Astragalus racemosus</i>	Se	14,900
<i>Sebertia acuminata</i>	Ni	25 % суве масе

Вероватно најпознатији хиперакумулатор је *Thlaspi caerulescens* (alpine pennycress). Док већина биљака показује симптоме тровања при акумулацији Zn од око 100 ppm, показало се да је *T. caerulescens* могао да акумулира до 26,000 mg/kg без симптома и оштећења. Вероватно хиперакумулирајуће врсте имају веће потребе за металима као што је Zn него неакумулирајуће врсте. У прилог овоме се показало да многи хиперакумулатори, укључујући и *T. caerulescens*, могу да настане земљишта богата металима (земљиште обогаћено Pb, Zn, и Cd). Због ове способности предузети су напори да се идентификују хиперакумулирајуће ендемске биљне врсте за земљу богату металима [Baker A.J.M., Proctor J., 1990.].

Еколошке студије су показале да постоје специфичне биљне заједнице, ендемска флора, које су се адаптирале на контаминирано земљиште са повећаним садржајем Zn, Cu, и Ni. Различити екотипови исте врсте могу се појавити у подручјима где не постоји контаминација металима. Код биљака које се јављају као ендемске на металом контаминираним земљишту подношење високог садржаја метала је најважнија особина. За поређење, код повезаних популација становника незагађеног подручја које насељавају неконтаминирана подручја обично се јавља стална веза између различитих екотипова са мањом или већом толеранцијом између њих. Биљке су развиле неколико ефикасних механизма да би могле да прихвате високе садржаје метала из земљишта. Код неких врста та способност је постигнута спречавањем апсорбције метала у ћелије корена биљке. Овакве биљке имају мали потенцијал за екстракцију метала. Такав пример је “Мерлин,” комерцијална варијанта црвеног феска (*Festuca rubra*), која се користи да се стабилизује ерозија земљишта које је контаминирано металом. Друга група биљака, акумулатори, не спречавају продор метала у ћелије корена. Акумулирајуће врсте су усвојиле специфичан механизам за детоксикацију високих садржаја метала у ћелијама. Овај механизам дозвољава биоаккумуляцију изузетно високих садржаја метала. Трећа група биљака, индикатори, показују јако слабу контролу апсорбције и трансфера метала. Код њих се ниво акумулације метала одражава у концентрацији метала у ризосферичном земљишту. Индикаторске врсте се користе код испитивања рудника ради проналажења нове рудне жиле [Raskin I. и други, 1994.].

Неки истраживачи дефинишу биљке акумулаторе, као биљке које имају веће концентрације од других врста. Многи аутори их дефинишу као биљке које имају веће концентрације метала у биљном ткиву него што су то концентрације које се налазе у земљишту [McGrath S.P., Zhao F.J., 2003.]. То значи да фактор биоконцентрације, *BCF*, дефинисан као однос концентрације метала у корену биљке, *C_{root}*, према концентрацији метала у земљишту, *C_{soil}*, (израз 2.4.3.2), треба да буде већи од 1 [Yoon J. и други, 2006.].

$$BCF = \frac{C_{root}}{C_{soil}} \quad (2.4.3.2)$$

Способност биљака да буду толерантне и да могу да акумулирају тешке метале, односно да се могу користити за процену могућности фиторемедијације, се осим преко фактора биоконцентрације може дефинисати и преко транслокацијског фактора, TF , (израз 2.4.3.3) који је дефинисан као однос концентрација метала у стаблу, тј. надземном делу биљке, C_{shoot} , и концентрације метала у корену биљке, C_{root} [Yoon J. и други, 2006.].

$$TF = \frac{C_{shoot}}{C_{root}} \quad (2.4.3.3)$$

Када се контаминирајућа материја преузета од стране биљке брзо не разграђује, онда долази до акумулације у самој биљци. Процес фитоекстракције уопштено, захтева транслокацију тешких метала у стабилне делове биљке, тј. у надземне делове. Упоређујући BCF и TF, можемо упоредити способност различитих биљака у преузимању метала из земљишта и њихову транслокацију у надземне делове биљке. Толерантне биљке имају тенденцију да ограничавају трансфере метала из земљишта у корен и из корена у надземни део, па због тога имају много мању акумулацију у њиховој биомаси, док хиперакумулатори активно преузимају и транслоцирају метале у њиховој надземној биомаси. Биљке које показују TF, а посебно BCF вредности мање од један су неподобне за фитоекстракцију [Fitz W.J., Wenzel W.W., 2002.].

Међутим, приликом процене могућности фитоекстракције није довољно само поредити концентрације метала у биљакама или концентрације у земљишту са нормалним опсезима концентрација на загађеним локацијама [Mertens J. и други, 2005.].

Постоји разлика у биорасположивости метала. За акумулацију у биљкама, као и за ланац исхране су карактеристични металоиди, арсен (As) и селен (Se), и метали, кадмијум (Cd), жива (Hg), и олово (Pb). Поједини метали (на пример, хром Cr, сребро Ag, жива Hg, или калај Sn) су практично недоступни за ресорпцију биљака, због своје ниске растворљивости у земљишту. Други метали као што је олово, Pb, могу да буду главни загађивачи и могу бити присутни у високим концентрацијама дуж путева, у градовима, а ипак се тешко преносе у биљке због ниске растворљивости и јаке интеракције са честицама земљишта.

Токсични јони метала који бивају преузети од стране биљке преко корена се транспортују у надземни део и акумулирају у јестивим биљним деловима, који представљају главну руту токсичних метала у ланцу исхране [Memon R. A., 2009.].

Информације о биодоступности се одређују експерименталним условима, тако да еколошка релевантност експерименталних услова која се користи у тестовима биодоступности се мора пажљиво надзирати. Низак степен биодоступности из земљишта је главни фактор који ограничава потенцијал за фитоекстракцију значајних метала као загађивача, као што је, на пример, олово [Lasat M., 2002.].

Анализа биодоступности метала се врши кроз израчунавање фактора бидоступности, *BAF* (израз 2.4.3.4) који представља однос концентрације екстрактибилног метала из земљишта (*C_{ext}*) према његовој укупној концентрацији (*C_{soil}*) у испитиваном земљишту [Kidd P.S. и други, 2006.]. Изражава се у %.

$$BAF = \frac{C_{ext}}{C_{soil}} \times 100 \quad (2.4.3.4)$$

Од значајних фактора издваја се још и фактор биоакумулације, *BF*, (израз 2.4.3.5) који представља однос концентрације метала у надземном делу, *C_{shoot}*, према концентрацији екстрактибилног метала из земљишта, *C_{ext}* [Kidd P.S. и други, 2006.].

$$BF = \frac{C_{shoot}}{C_{ext}} \quad (2.4.3.5)$$

Метали у земљишту могу постојати у различитим хемијским облицима или начинима везивања. У загађеним земљиштима метали су углавном везани за силикате и примарне минерале и у таквом облику нису мобилни, док су у загађеним земљиштима трагови метала више мобилни. Утврђивањем различитих начина везивања добија се више информација о мобилности метала, као и њиховој доступности или токсичности, у односу на укупан садржај елемената. Међутим, одређивање различитих начина везивања је проблематично и често немогуће. Различити приступи се користе за анализу земљишта, многи од њих су фокусирани на десорпцију загађујућих супстанци са чврсте фазе, други су

фокусирани на адсорпцију загађивача из раствора чврсте фазе. Процедуре десорпције, лужења су најшире прихваћене и коришћене.

Екстракционе процедуре једним екстракционим једињењем се користе у истраживању земљишта. Ове процедуре су дизајниране тако да се раствори фаза чији је садржај елемента у корелацији са доступности тог елемента у биљци. Овакав приступ је успостављен за главне елементе и хранљиве материје и обично се примењује у студијама које се односе на ђубрење земљишта и квалитет усева, за предвиђање апсорпције значајних елемената, за дијагнозу недостатака или вишка једног елемента у земљишту, у студијама физичко - хемијског понашања елемената за сврхе истраживања.

Примена екстракционих процедура за контаминирана или природно контаминирана земљишта је углавном фокусирана на утврђивање потенцијала доступности и мобилности загађујућих материја који се односе на пренос загађујућих материја између земљишта и биљке и на њихову миграцију у профилу земљишта који се обично повезује са проблемима подземних вода [Rauret G.,1998.].

Екстракциони тестови су увек ограничени на мању групу елемената и када је у питању земљиште они се примењују за одређени тип земљишта; силикатно, карбонатно или органско.

Развијено је и модификовано неколико екстракционих процедура за екстраховање тешких метала из земљишта. У том смислу, могу се издвојити две групе тестова: један екстракциони тест са једним екстракционим раствором, један екстракциони раствор и један узорак земљишта, и секвенцијална екстракција, неколико екстракционих раствора се користи редом на истом узорку. Обе врсте екстракције се примењују коришћењем не само различитих поступака екстракције, већ и у различитим лабораторијским условима. То доводи до примене различитих екстракционих процедура. У Табели 2.4.3.2 је дат приказ најчешће примењених екстракционих тестова.

Табела 2.4.3.2 показује да се за појединачне екстракције користе различити екстракциони раствори. Раствори могу бити веома јаке киселине, као што су царска вода, азотна киселина или хлороводонична киселина, до неутралних непуферованих раствора соли, углавном калцијум хлорид, CaCl_2 или натријум

нитрат, NaNO_3 . Други екстракциони раствори, као што су пуферовани раствори соли или комплексирајући агенси се често примењују, због њихове способности да формирају веома стабилне комплексе растворљиве у води са широким спектром катјона. Врућа вода се такође користи за на пример, екстракцију бора, В. Екстракције натријум хидроксидом се користе за процену утицаја раствореног органског угљеника у ослобађању тешких метала из земљишта.

Табела 2.4.3.2 Екстракциони тестови [Rauret G., 1998]

Група	Тип и јачина раствора
Кисела екстракција	HNO_3 0.43 – 2 mol l ⁻¹ Царска вода HCl 0.1 – 1 mol l ⁻¹
	CH_3COOH 0.1 mol l ⁻¹ HCl 0.05 mol l ⁻¹ + 0.0125 mol l ⁻¹ H_2SO_4
Хелатирајућа средства	Хелатирајуће средство EDTA 0.01–0.05 mol l ⁻¹ при различитим рН вредностима DTPA 0.005 mol l ⁻¹ + TEA 0.1 mol l ⁻¹ CaCl_2 0.01 mol l ⁻¹ CH_3COOH 0.02 mol l ⁻¹ NH_4F 0.015 mol l ⁻¹ HNO_3 0.013 mol l ⁻¹ EDTA 0.001 mol l ⁻¹
Пуферовани раствори соли	NH_4 -ацетат, сирћетна киселина раствор пуфера рН 7; 1 mol l ⁻¹
	NH_4 -ацетат, сирћетна киселина пуфер рН 4.8; 1 mol l ⁻¹
Непуферовани раствори соли	CaCl_2 0.1 mol l ⁻¹ CaCl_2 0.05 mol l ⁻¹
	CaCl_2 0.01 mol l ⁻¹ NaNO_3 0.1 mol l ⁻¹ NH_4NO_3 1 mol l ⁻¹ AlCl_3 0.3 mol l ⁻¹ BaCl_2 0.1 mol l ⁻¹

Повећање перформанси аналитичких техника које се користе за одређивање елемената у екстракту, заједно са чињеницама да су измењиви метали у бољој корелацији са преузимањем од стране биљака, довело је до тога да се употребљавају све мање и мање агресивни раствори [Rauret G., 1998.]. Ова

решења се понекад називају меким екстракцијама и засноване су на непуферованим растворима соли иако су разблажени киселинама и додата комплексирајућа једињења.

Неутралне соли растварају углавном катјонске изменљиве фракције, иако је у неким случајевима способност анјонских комплекса важнија. Разблажене киселине растварају делимично микроелементе повезане са различитим фракцијама, као што су изменљиви карбонати, гвожђе и манган оксиди и органске материје. Агенси за комплексирање растварају не само изменљиве елементе већ и фракције елемената које формирају органске комплексе и фракције елемента фиксираних на хидроксидима у земљишту. Данас је опште прихваћено да екстракциони раствори нису селективни и да мале разлике у аналитичким процедурама имају значајне ефекте на резултате. Неке процедуре излуживања земљишта су званично усвојене или је њихово усвајање у току израдом студија у различитим земљама са различитим циљевима [Rauret G., 1998.].

За доступност садржаја, метали се могу екстраховати методом екстракције са раствором који садржи dietilentriaminopenta sirćetnu kiselinu, kalcijum hlorid dihidrat и trietanolamin при рН вредности једнакој 7.3. Укупни и доступни садржај тешких метала се одређује обично, индуктивно спрегнутом плазма атомском емисионом спектроскопијом или атомском апсорпционом спектроскопијом, у зависности од нивоа концентрација метала.

Неопходно је познавати укупан садржај метала у земљишту како би се могао проценити његов квалитет и потенцијални ризик од загађења. Међутим, само растворљиви, измењиви метали и хелатна метална једињења у земљишту су лабилне фракције доступне биљкама и поред анализа укупних концентрација постоји потреба за одређивањем доступних фракција.

Поред тога, покретљивост тешких метала, њихова биодоступност, њихова екотоксичност зависи од њихових специфичних хемијских форми. Самим тим, ове параметре је потребно одредити и пре него укупне концентрације како би имали исправну процену ризика животне средине [Buccolieriet A. и други, 2010.]. Услови у земљишту играју важну улогу у мобилности и биодоступности тешких метала. Испитано је на пример, да су у добро аерисаним киселим земљиштима, неколико метала (посебно кадмијум и цинк) мобилни и биодоступни, док су у слабо

аерисаним, неутраланим или алкалним земљиштима, метали значајно мање доступни [Wilson C. A. и други, 2006.].

У благо киселим и алкалним земљиштима као једна од метода екстракције, користи се екстракција са diethylenetriaminopenta sirćetnom kiselinom (ДТРА) како би се идентификовала доступност микроелемената и / или токсичних метала [Lindsay W. L., Norvell W. A., 1978.]. ДТРА је комплексно једињење које се користи за ослобађање мобилних метала (комплексни, адсорбовани, и карбонатни облик), јер је у стању да истовремено врши интеракцију са неколико катјона, формирајући веома стабилне, у води растворљиве комплексе. Дакле, метод екстракције са ДТРА је адекватан за процену доступног садржаја метала, и то може да пружи важне информације о потенцијално ризичним фракцијама за дату биљку [Maiz I. и други, 2000.]. Испитивање земљишта раствором ДТРА је ефикасан начин екстракције за неколико метала, осим мангана и гвожђа, црних метала у загађеним земљиштима и користи од стране једног броја истраживача.

У земљишту, метали постоје као различите хемијске врсте које су у динамичкој равнотежи управљаном физичким, хемијским и биолошким својствима земљишта [Lasat M.M., 2002.]. Кинетика ових итеракција које диктирају обим биодоступности метала није довољно позната. Уопште само је фракција метала у земљишту заиста доступна за преузимање од стране биљака. Један део метала се налази у облику нерастворних једињења која су недоступна биљкама. Истраживања биодоступности захтевају студије везане за екстракције земљишта. Уопште, водене екстракције дају приближне количине биодоступних метала у раствору земљишта. Процена укуне доступности метала која укључује металне јоне на граници измене, се постиже екстракцијом земљишта са органским једињењима.

Неузимајући у обзир живу, преузимање метала у корен биљке се јавља у воденој средини. У земљишту се неки метали као што су цинк, Zn, и кадмијум, Cd, јављају примарно у растворном или измењивом, биодоступном облику. Неки метали, као што је олово, Pb, се јављају као нерастворне преципитирајуће супстанце (фосфати, карбонати, хидроксида, оксиди) које су недоступне за преузимање [Pitchel J. и други, 1999.]. Утврђено је да је *Etilen diamino tetrasirćetna kiselina*, EDTA, веома ефикасна у десорбцији Pb из земљишта [Komárek M. и

други, 2007., Mühlbachová G. и други, 2012.]. Међутим, EDTA је у стању да издвоји део од органских и сулфидно-везаних металних фракција, које су обично мање доступне биљкама [Сао А. и други, 2008.].

Додатак различитих једињења како би се извршила активација земљишта у смислу побољшања биодоступности метала може изазвати различите процесе што зависи од врсте примењеног једињења, концентрације, врсте циљне групе метала и биљне врсте. Тако на пример, додатком кречњака, ђубрива, живинског отпада земљишту се значајно смањује фракција биодоступног цинка, док на концентрације кадмијума и олова нема значајнијих ефеката [Pierzynski, G.M., Schwab A.P. 1993.].

Биљке поседују високо специјализоване механизме за стимулацију биорасположивости метала у ризосфери, како би се побољшао унос у корене [Romheld V., Marschner H., 1986.]. Тако, неке врсте трава излучују једну врсту органских једињења чиме се повећава доступност гвожђа из земљишта. Кисела средина стимулише редукцију фери у феро гвожђе које се лако преузима од стране биљака [Lasat M.M., 2002.].

Олово је метал загађивач, који представља значајан ризик за људе, посебно децу. На пример, процењено је да у САД тровањем само оловом погађа више од 800,000 деце између једне и пет година [Pirkle J.L. и други, 1998.]. Потенцијал за фитоекстракцију олова је ограничен првенствено због ниске мобилности из земљишта и ниског степена склоности биљака за преузимање олова. Додатком EDTA у односу 10 mmol kg^{-1} земљишта стимулише се акумулација олова у кукурузу до нивоа од 1.6 % суве масе надземног дела. Такође, додатком EDTA мобилише се олово са јонски измењивом и карбонатном фракцијом земљишта. Олово се задржава у оксидном облику и органска фракција је мање погођена додатком EDTA. Различита хелирајућа једињења имају различит потенцијал за изазивање десорпције олова из земљишта. У опадајућем низу њихова ефикасност је: Етилен диамин тетракарбонатна киселина, EDTA > N-(2-хидроксиетил) - етилендиамин тетракарбонатна киселина, HEDTA > диетилен триамин пентакарбонатна киселина, DTPA > етилен гликол тетракарбонатна киселина, EGTA > етилендиамин-N,N'-bis(2 - хидроксиетил) тетракарбонатна киселина), EDDHA. Високо растворно једињење Pb - EDTA се процеђује кроз земљиште и представља висок ризик за контаминацију подземних

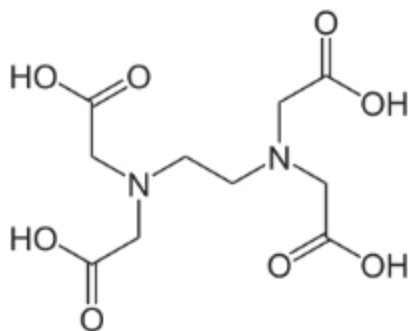
вода [Wu J. и други, 1999.]. Истраживања су била базирана на томе да се максимизује биодоступност метала док се истовремено минимизира ризик по животну средину изазван хелирајућим једињењима. Свакако ризик од загађења се може смањити употребом EDTA на биљкама које су засађене на контаминираном земљишту. У том смислу потребно је идентификовати начин како повећати биодоступност олова за преузимање од биљке, а да се при томе избегне контаминација подземних вода [Lasat M.M., 2002.].

Као што је то случај са оловом, биодоступност осталих метала, као што су кадмијум (Cd), бакар (Cu), никл (Ni), цинк (Zn) се може потстаћи употребом синтетичких хелатних једињења. На пример, EGTA, *Etilen glikol tetrasirćetna kiselina*, има афинитет према Cd^{2+} , али не и према Zn^{2+} . EDTA, HEDTA и DTPA су селективни за Zn^{2+} . Додатак EDTA, лимунске и оксалне киселине контаминираном земљишту доводи до високог повећања преузимања хрома $3+$ (Cr^{3+}) и акумулације у корену и стаблу биљке.

EDTA је присутна у животној средини. Коришћена је у индустријске сврхе, као што је у производњи детерџената, фармацеутској индустрији, фотографији итд.

Мобилизација метала из земљишта у раствор земљишта и преузимање од стране биљке је погодна за експерименте. Органски хелирајући агенс, EDTA, се већ деценијама користи за сличне сврхе.

Многи експерименти везани за ефекте стаклене баште су показали ефективност додатих хелирајућих агенаса у побољшању потенцијала фиторемедијације. На пример, када се EDTA (Слика 2.4.3.2) или N-(2-*hidroksietil*) *etilendiamino triacetat*, HEDTA, додају сунцокрету, *Helianthus annuus*, у фази сазревања, преузимање и преношење кадмијума, Cd, и никла, Ni, из контаминираног земљишта је значајно повећано [Chen H., Cutright T., 2001.].



Слика 2.4.3.2 Структурна формула Етилен диамино тетраацетне киселине, EDTA

Присутност EDTA у земљишту може проузроковати мобилност и транспорт на пример, Zn, Cd и Ni у земљишту због формирања водорстворних хелатних једињења чиме се повећава потенцијал за загађивање природних водотокова. Мобилност метала је у односу са њиховом екстракцибилношћу. Према истраживањима, екстракције Zn, Cd и Ni се повећавају са повећањем степена заступљености EDTA у природним (нултим, неконтaминираним земљишта за поређење) земљиштима и у земљиштима која су контaминирана металима [Adiloglu A., 2002.].

Такође, је истражено да се додатком EDTA повећава акумулација цинка, Zn, у *Indian mustard* (индијском сенфу) засађеном на металом контaминираним земљишту [Ebbs S. D., Kochian V. L., 1998.].

Иако је прелазак метала у раствор земљишта важан аспект стратегије фиторемедијације, дефинисање земљишта и карактеристика биљака које регулишу унос метала су важан део свеобухватног истраживања. Због тога су идентификовани и недоступни облици метала. Истраживана је временска зависност екстракције [Martinez C. E., McBride V.M., 2001.], токсичност за животиње [Lock K., Janssen R.C., 2001.] и преузимање метала као загађивача од стране биљака [Stacey S. и други, 2001.]. Резултати студија су показали да односи између метала, земљишта и биљака значајно варирају у зависности од типа, процедуре и дизајна експерименталног система. Такође дистрибуција тешких метала између раствора земљишта и фазе сорпције може бити функцијска зависност садржаја укупног органског угљеника [Carriuns V. и други, 2006.].

Степен мобилизације метала из земљишта у раствор земљишта коришћењем хелирајућег једињења *Etilen diamino tetrasirćetne kiseline*, EDTA, а са тим у вези и одабир експеримента зависи од:

- врсте односно текстуре испитиваног земљишта;
- водних особина земљишта и његове оцедности;
- рН вредности испитиваног земљишта;
- примењене концентрације EDTA;
- врсте испитиваних метала и њихове екстрактивности у EDTA;

Земљиште се сматра четворофазним дисперзним системом, састављеним од чврстих честица (органичних и минералних), воде односно воденог раствора чврстих материја и апсорбованих гасова, ваздуха и организама (микроба и макроба). Да би неко земљиште било супстрат за гајење биљака, мора бити плодно. А оно је плодно ако биљкама пружа довољно храњивих састојака, воде, кисеоника и топлоте. Механички састав земљишта (текстура) је у великој мери константна величина од које зависи вредност земљишта као супстрата за гајење биљака, односно њихов бонитет. Текстура земљишта представља однос појединих фракција у њему. Бонитетна вредност културног земљишта расте од скелета према иловачи и пада према глини [Комљеновић I., 2014.]. Подела земљишта према текстури дата је у Табели 2.4.3.3.

Табела 2.4.3.3 Подела земљишта према текстури (механичком саставу)

Група земљишта	Величина агрегата	Типови земљишта
Песковита земљишта (пескуше)	Крупни	Пескуша
		Иловаста пескуша
	Умерени крупни	Песковита иловача
		Ситна (фина) песковита иловача
		Врло ситна (фина) песковита иловача
Иловаста земљишта	Средњи	Иловача
		Прашката иловача
		Праш (прахуља)

Група земљишта	Величина агрегата	Типови земљишта
	Умерено ситни	Глинаста иловача
		Прашкасто глинаста иловача
Глинаста земљишта	Ситни	Песковита глина
		Прашкаста глина
		Глина

За успешно узгајање већине култивисаних биљака најповољније услове пружају иловаче [Комљеновић I., 2014.]. Биолошки значај воде потиче из чињенице да је живот настао у води и да без воде нема живота. Вода је одлучујући фактор у биљној производњи. Редовни је састојак земљишта и чини његову течну фазу. Има значајну улогу у растварању органских и неорганских материја у земљишту, омогућује усвајање и транспорт тих материја кроз биљку, као и њихово учешће у метаболизму биљака. Спољашњи чиниоци који утичу на усвајање воде су: количина приступачне воде у земљишту, њена температура и аерација, концентрација и састав земљишног раствора. У зависности од начина везивања молекуле воде у земљишту, а од значаја за приступачност биљкама разликују се: опнена која се налази око честица земљишта, капиларна и гравитациона вода која се несметано процеђује. Хемијски везана вода у земљишту није од значаја за биљке.

Земљиште на коме се узгајају биљке треба да буде вододрживо и дренирано, односно таквих особина да задржава количину воде која је биљци потребна, а да вишак воде који би био штетан пропушта наниже [Комљеновић I., 2014.].

Од укупно усвојене воде, кроз биљку прође 90 % транзитне воде, која се губи у процесу транспирације, док 1 % представља хемијски везану воду или конституциону воду која има улогу у хидратацији биљног ткива, као и у фотосинтези за синтезу органских једињења. Вода је: саставни део ћелија и биљног ткива; растварач минералних материја потребних у исхрани биљака; транспортно средство за минералне храниве материје у биљкама и биљне асимилате из листа у друге делове биљке; неопходна за изградњу органске материје у процесу фотосинтезе; учествује у биохемијским процесима у биљци; неопходна за стварање одређене напетости у ћелијама биљке који се ствара по

законима осмозе, а назива се тургор; терморегулатор за време високих температура ваздуха.

Оцедност земљишта је од важности у искоришћавању неког земљишта, јер су у њима одређени водо - ваздушни односи, а они су кључни за биокомпоненту земљишта. Оцедност утиче на оксидацијске процесе земљишта па у земљишту у глобалу морају преовладавати оксидациони изнад редукционих процеса. Земљишта са више песка и шљунка, са већим садржајем глине, мање су оцедита, подложна су забаривању и биљке трпе због сувишка влаге. Процес отпуштања влаге из биљке у атмосферу назива се транспирација. То је врло важан физиолошки процес, јер се на њему заснива транспорт биљних храњивих материја растворених у води коју биљка усваја својим кореном и преноси их спроводним снопићима (ксилем) у надземне делове. Створена органска материја у надземним деловима биљке, преноси се водом кроз спроводни систем (флоем) у друге делове биљке. Може се рећи да је вода незамењив вегетациони фактор јер обавља више функција, [Комљеновић I., Кондић D., 2011.] најбоља су земљишта умерене оцедности јер имају оптималан однос глине и песка, као и повољан ваздушни режим.

Реакција земљишта или његова рН вредност, упозорава на степен засићености базама адсорптивног комплекса и раствора земљишта. Уколико у раствору земљишта превладавају Н јони, онда је земљиште кисело, а ако превладавају ОН јони онда је оно алкално, а уколико је подједнако Н и ОН јона, онда је земљиште неутралне реакције. У киселој средини превладавају процеси испирања, а то значи да адсорптивни комплекс нема довољно храњивих материја. Киселост не погодује раду бактерија, па превладавају гљивице и у земљишту се нагомилавају фулвокиселине. Нагомилавањем фулвокиселина подупире се процес разарања комплекса апсорпције, што је врло штетно за плодност земљишта. Ни јача алкалност није позитивна. Она блокира већи број микроелемента, убрзава минерализацију органске материје, фаворизује појаву неких биљних болести. Посебно су штетне лако растворљиве алкалне соли јер повећавају концентрацију раствора земљишта до степена токсичности. Осим тога, рН земљишта одређује степен примања храњивих елемената од стране биљака као и њихов степен токсичности. Најбољи услови за нормалан пораст и развиће биљака је у интервалу

pH 6 – 7.5 [Komljenović I., 2014.]. Више pH вредности су обично повољне за развој микроба. Микроорганизми у земљишту могу да се прилагоде утицајима тешких метала ако су ови елементи присутни у земљиштима дужи временски период.

Контаминација земљишта тешким металима представља озбиљан проблем у индустријским областима. Токсични елементи се акумулирају у земљиштима дуже време и на тај начин улазе у ланац исхране. Концентрације појединих метала у раствору земљишта и њихова биодоступност у односу на укупну концентрацију у земљишту је веома ниска, због реакција комплексирања металних јона на органске и неорганске колоиде, сорпције на глини, таложења метала као карбоната, хидроксида или фосфата [Mühlbachová G., 2009.] Један од начина да се повећа биодоступност метала може бити додатак синтетичког хелатирајућег агента, земљишту, који има потенцијал да ремобилише метале и да формира растворљиве комплексе. EDTA је коришћена за испитивања повећања доступности метала у процесима фитоекстракције ради усвајања од стране биљака.

Ниже pH вредности и веће концентрације EDTA утичу на веће екстракционо поновно искоришћење [Mahavi A.H. и други, 2005.]. Табела 2.4.3.4 и Табела 2.4.3.5 [Mahavi A.H. и други, 2005.] приказују зависности екстрактивности Pb, Cd и Zn од концентрације EDTA и pH вредности при екстракционом времену од 2 часа.

Табела 2.4.3.4 Ефикасност ремедијације у % земљишта контаминираног појединачним металима коришћењем различитих концентрација EDTA, pH вредност земљишта непромењена [Mahavi A.H. и други, 2005.]

M EDTA	Pb	Cd	Zn	pH
0.1	96.2	73.8	78.6	7
0.01	85.6	68.3	75.2	7
0.005	55.3	62.1	67.8	7

Табела 2.4.3.5 Ефикасност ремедијације у % земљишта контаминираног појединачним металима различитих pH вредности, концентрација EDTA непромењена [Mahavi A.H. и други, 2005.]

M EDTA	Pb	Cd	Zn	pH
0.1	96.4	72.5	73.5	3
0.1	93.7	71.8	75.3	5
0.1	89.4	71.2	76.3	7
0.1	86.5	70.2	77.4	9

На основу Табеле 2.4.3.4 ефикасност ремедијације за олово, Pb, са 0.1 М EDTA је 96.2 %, док је значајно нижа за екстракцију са 0.005 М EDTA. У случају кадмијума, Cd, и цинка, Zn, разлика у ефикасности ремедијације није изражена. Што значи да би употребом веће концентрације EDTA при рН 7 земљишта постигли боље резултате ремедијације. Овако велика ефикасност се може тумачити формирањем стабилних металних комплекса који се супротстављају адсорпцији метала на честицама земљишта.

На основу Табеле 2.4.3.5 може се закључити да рН вредност земљишта нема сувише ефеката на ефикасност ремедијације. Ремедијациона ефикасност за рН 3 за олово је већа за око 10 % у односу на рН 9. За кадмијум је још нижа разлика, око 2 %. Поновно искоришћење олова или његова десорпција је највеће у киселој средини и опада са повећањем рН вредности земљишта. Пад ефикасности ремедијације цинком контаминираног киселог земљишта се тумачи дистрибуцијом метала у различитим слојевима земљишта. Цинк се десорбује при вишим рН вредностима од бабра, а бакар се десорбује на вишим рН вредностима од олова. Крећући се ка алкалној средини доступност хелата који повећавају растворљивост оксида и других чврстих облика опада јер је хидролиза доминирајућа (придруживање ОН јона као лиганда). Промене ремедијационих процеса се обично дешавају у иницијалним сатима, као што је то случај са на пример, оловом из контаминираног земљишта [Mañavi A.H. и други, 2005.].

Екстракцибилност метала: бабра, цинка и олова у 24 часовном периоду је како следи $Cu > Zn \gg Pb$. Супротно понашање Pb, у поређењу са Zn и Cu (25 % са EDTA), указује да је олово чвршће повезано са састојцима у земљишту. Једностепена екстракција у периоду од 144 часова уклања 65 до 70 % Cu, 45 до 50 % Zn, и 25 до 35 % Pb. Кинетичке студије су показале да се екстракциона равнотежа достиже већ после 72 часа са EDTA. Уклањање метала се повећава када се поступак екстракције понавља. Екстракција метала из земљишта са EDTA је линеарна функција екстракционог времена [Kirpichtchikova T. и други, 2003.].

Микроелементи у земљишту су природног али и антропогеног порекла [Adriano D.C., 2001.]. Нормалне концентрације једног или више елемената, под утицајем антропогеног фактора и даљинског транспорта загађујућих материја, могу се значајно повећати [Kadović R., Knežević M., 2002.]. Микроелементи у

земљишту могу бити у различитим формама растворљивости, што утиче на њихову покретљивост и кружење у земљишту [Yi L. и други, 2007.]. Хемијске карактеристике микроелемената су од пресудног значаја за њихову активност у земљишту, и зависе од неколико фактора укључујући почетну концентрацију, присуство других јона, као што је хлоридни јон, и степена везивања за органску материју [Lumsdon D.G. и други, 1995.]. Мобилност микроелемената зависи, како од растворљивости, тако и од биолошке и хемијске деградације органоминералних комплекса. Активности између микроелемената у различитим облицима везаним за земљишне компоненте, временом се мењају услед дејства процеса педогенезе. Јони микроелемената у земљишту везују се за оксиде и хидроксиде Fe, Mg и Al, глинене минерале, калците и органску материју. На јачину везе микроелемената са појединим компонентама земљишта утичу својства земљишта као и концентрације појединих елемената. Јачина везе микроелемената за органску материју опада редоследом $Cu > Cd > Zn > Pb$, док растворљивост микроелемената опада са порастом рН вредности према редоследу $Cd > Zn > Cu > Pb$. Афинитет микроелемената према везивању за глину расте $Zn < Cu < Ni < Pb$ [Belanović S. и други, 2012.].

Олово, Pb је један од најважнијих загађујућих елемената у животној средини. Има ограничену растворљивост у земљишту и доступност за биљке услед узимања комплекса са органском материјом, сорпције на оксидима и глинама, и таложења, у облику карбоната, хидроксида и фосфата. У земљиштима са рН између 5.5 и 7.5, растворљивост Pb је контролисана преципитацијом, таложењем фосфата или карбоната. Активност Pb^{2+} у раствору земљишта треба да остане константна без обзира на величину концентрације Pb у земљишту, због равнотеже између раствора и чврсте фазе у земљишту. Екстремно за рН земљишта изнад 7.5 или испод 5.5 активност Pb ће се смањити или повећати у складу са растворљивости. У већини земљишта која могу да подрже раст биљака, растворљиви нивои Pb ће остати веома ниски и неће дозволити суштински унос од стране биљке чак и ако она има генетски капацитет да акумулира овај метал. Многе биљке задржавају Pb у својим коренима сорпцијом и преципитацијом са минималним транспортом до надземних делова биљке. Формирање Pb -EDTA комплекса се очекује да буде доминантан метални EDTA комплекс у земљиштима

између рН 5.2 и рН 7.7, с тим да је укупна концентрација Pb и растворљивост специфичне чврсте фазе Pb неограничавајућа. Ако се EDTA додаје у довољним количинама, скоро сво растворљиво Pb ће бити комплексирано у Pb-EDTA са ниском активношћу Pb^{2+} . На пример, додавањем 10 mmol EDTA / kg земљишта, што превазилази количину Pb у земљишту од приближно 3 mmol/kg, долази до екстракције 2.2 mmol/kg растворљивог Pb (73 % од укупног Pb у земљишту). Преостало Pb није доступно за комплексирање са EDTA због његове особине да гради високо стабилни комплекс. Количина Pb у надземном делу биљке је директно пропорционална количини EDTA додатој на земљиште. Количина растворљивог Pb у земљишту је кључни фактор за пружање Pb. Када је укупна концентрација Pb ограничавајућа у земљишту, ограничавајући је и садржај растворљивог Pb, чак у присуству хелирајућих агенаса као што је EDTA. Способност хелирања Pb^{2+} при рН 7 се смањује, у редоследу: EDTA > DTPA > CDTA > EGTA [Blaylock M. и други, 1997.].

Кадмијум, Cd, при екстракцији са EDTA не показује повећање својства екстрактибилности из неконтаминираних земљишта, као ни у контаминираним земљиштима крупније текстуре. EDTA има негативан ефекат на сорпцију Cd и он варира са природом односа метал – лиганд и лиганд- глина интеракција. Јачина стварања Cd – лиганд комплекса може бити један од параметара за контролу адсорпционих процеса. До повећања сорпције метала може доћи директним комплексирањем метала или металним комплексом земљишта –лиганд. EDTA има инхибиторни ефекат на везивање Cd [Karaca A. и други, 2000.].

Екстрактибилност *Цинка Zn*, се повећава са повећањем количине EDTA у металима контаминираним земљиштима. Повећање концентрације екстрактибилног Zn у земљишту додавањем EDTA је последица повећања растворљивости метала формирањем растворних металних хелата. У крупно текстурним земљиштима је екстрактибилност Zn већа. У земљишту са већим садржајем глине већа је адсорпција Zn, али је мање преузимање од стране биљака. Адсорпција Zn од стране честица земљишта зависи од садржаја глине, органске материје и рН земљишта [Karaca A. и други, 2000.].

Бакар, Cu, као метал са вишим степеном растворљивости гради са EDTA органске комплексе. Примена EDTA чини Cu више мобилним. Међутим, сама

EDTA може негативно да утиче на физиолошко понашање биљака које контролише транслокацију и апсорпцију минерала од корена биљака [Vassil A.D. и други, 1998].

Хром, Cr, се најчешће јавља у облику Cr(III) у природи. Релативно је ниске мобилности у животној средини, што обично резултује налажењем хрома у води само у траговима, осим ако природна вода нема врло низак рН. Под јаким оксидационим условима, хром је присутан у Cr(VI) стању, као хроматни ањон, практично увек индустријског порекла [Palmer C.D., Wittbrodt P.R., 1991.]. Под редукционим условима, Cr(III) је термодинамички најстабилнији, али Cr(VI) такође може остати стабилан у дугом временском периоду, па су у земљиштима и акватичним системима, ово два доминантна оксидациона стања. Cr³⁺ је заступљен на рН < 3.0. На рН > 3.5 почиње хидролиза Cr(III)-аква јона у хидрокси врсте [CrOH²⁺, Cr(OH)²⁺, Cr(OH)₃, Cr(OH)⁴⁻]. Cr(OH)₃ је једина чврста фаза, која се јавља у облику аморфног преципитата. Постојање нерастворног хидроксида у процесу ремедијације земљишта путем редукције Cr(VI) у Cr(III) је главни фактор у ремедијационим третманима технологијом реактивних зона, као што је микробиолошка биоредукција. Хром (III) гради стабилне, растворне и због тога мобилне органске комплексе са органским киселинама ниске и средње молекулске масе (на пример, лимунска киселина и фулво киселине), чији се значај огледа у томе да они омогућавају опстанак Cr(III) у раствору на рН вредностима при којима хром иначе преципитује у облику хидроксида [James B.R., Bartlett R.J., 1983.]. Cr(VI) је највише оксидовано, најмобилније, реактивно и токсично стање хрома. У одсуству антропогене контаминације, само мале концентрације Cr(VI) су присутне, као последица природне оксидације Cr(III). Влажна земљишта, у делимичној равнотежи са атмосферским кисеоником, поседују услове под којима се процеси оксидације и редукције могу одигравати симултано. Cr(III) врсте могу бити оксидоване до Cr(VI) преко оксидујућих компоненти земљишта (на пример, mangan-dioksid – MnO₂), док се истовремено Cr(VI) може редуковати до Cr(III) уз MnO₂ у присуству редукованог mangan(II)-оксида (MnO) и органских киселина из органске материје земљишта [Anđelković H.D., 2012.].

Екстракција *Никла, Ni*, у природним земљиштима, се повећава са повећањем количине EDTA у крупно-текстуром земљишту [Karaca A. и други, 2000.].

Повећање растворљивости Ni у земљишту са EDTA, која повећава доступност Ni биљкама има за последицу смањење укупног раста биљака и може довести до токсичних нивоа Ni у биљци. Релативна концентрација Ni у деловима биљака варира значајно са генотиповима и повећава се са повећањем нивоа Ni у земљишту. При вишим концентрацијама Ni уз примену EDTA, транслокација у надземни део биљке може да буде спречена [Panwar S.B., Ahmed S.K., 2002]. Сама EDTA има деструктиван ефекат на физиолошко понашање у корену који контролише унос минерала и транслокацију [Vassil A.D. и други, 1998].

Арсен, As, има висок афинитет за оксидационе површине земљишта, везујући се за оксиде гвожђа који адсорбују анјоне као што је арсенат, AsV, из раствора земљишта. Адсорпција As зависи од трошења површине оксида гвожђа, док количина анјона која се адсорбује зависи од рН. У алкалној средини долази до десорпције арсената, AsV а понекад и арсенита AsIII. рН вредност земљишта је од значаја за биодоступност As, обзиром да је рН за оксиде гвожђа у опсегу 7 - 10. As је мање мобилан у киселим растворима земљишта услед адсорпционих ефеката на површини оксида гвожђа. Земљишта рН вредности 6.5 – 7.6 могу бити ризичнија услед мобилности As. У раствору земљишта, As је присутан као негативно наелектрисан окси-анјон и постоји у неколико оксидационих облика. AsIII је токсичнији од арсената AsV. Оксидација AsIII у AsV тежи да се врши брзо, посебно у присуству манган (Mn) оксида, који побољшава сорпцију из земљишта. Органска материја такође утиче на мобилност As потискивањем As са оксида гвожђа [Hartley W. и други, 2009.].

Комплексирање метала са EDTA смањује активности слободних металних јона у раствору земљишта, и, самим тим, смањује токсичност метала у односу на биљке. Додавање EDTA повећава металну растворљивост, и подиже концентрацију укупних катјона у раствору земљишта. EDTA на природним земљиштима често побољшава доступност микроелемената [Kagasa A. и други, 2000.].

Земљиште загађено металима је изузетно тешко довести у стање употребе. Тренутно доступан избор технологија ископавања земљишта, као и загађеног земљишта или испирање земљишта праћено је физичком или хемијском сепарацијом загађујућих материја. Цена чишћења земљишта је веома промењива

и зависи од загађивача који су присутни, од особина земљишта, и конкретних услова на лицу места. Износи предвиђених трошкова употребом различитих технологија за чишћење земљишта од метала приказани су у Табели 2.4.3.6.

Табела 2.4.3.6 Цена третмана земљишта [Lasat M.M., 2000.]

Третман	Цена (\$/тони)	Додатни фактори/трошкови
Витрификација	75-425	Дугорочан надзор
Депоније	100-500	Транспорт/ископавање/надзор
Хемијски третман	100-500	Рециклажа загађујућих материја
Електрокинетика	20-200	Надзор
Фитоекстракција	5- 40	Надзор

Фиторемедијација представља једно од трошковно ефективних решења. Неколико анализа показало је да трошак фитоекстракције метала представља само један део трошкова који су повезани са конвенционалним технологијама. Такође, због чишћења земљишта *in situ*, фиторемедијацијом су избегнути озбиљнији поремећаји земљишта и очуван је екосистем.

Упркос ових предности, постоји неколико ограничења и недостатака примене фитоекстракције (Табела 2.4.3.7).

Табела 2.4.3.7 Основни фактори ограничења који се односе на успешности примене фитоекстракције

Биолошка ограничења везана за биљке	Контролна ограничења	Остала ограничења
Мала отпорност биљака	Недостатак података о успешности и цени	Загађујуће материје испод зоне корена
Недостатак померања загађујућих материја од корена до надземних делова биљке	Недостатак претходног искуства у вези технологије чишћења	Дугачак процес

Биолошка ограничења везана за биљке	Контролна ограничења	Остала ограничења
Мала величина биљака за пречишћавање	Одлагање контаминираних биљака као отпада	Загађујуће материје у биолошки неприхватљивом облику
	Ризик од контаминације ланца исхране	Недовољно врста биљака за пречишћавање

Један од главних недостатака фиторемедијације је висок временски фактор. Фактор за одређивање дужине трајања фиторемедијације (t) представља масу метала која се уклони биљном културом у неком периоду времена (обично за једну годину) у поређењу са масом метала у земљишту. Теоријски, број година за које је потребно снизити ниво концентрације метала у земљишту до граничне или ремедијационе вредности се може израчунати на основу израза 2.4.3.6 [Robinson В. и други, 2006.]:

$$t = \frac{M_i - M_f}{P(M) \times B(M)} \quad (2.4.3.6)$$

где је:

- t - време (година),
- M_i – оптерећење земљишта металом (g/ha),
- M_f – гранична или ремедијациона вредност концентрације метала у земљишту (g/ha),
- $P(M)$ – концентрација метала у биљци (g/t), и
- $B(M)$ – продукција биљне биомасе (t/ha/yr).

Овај математички израз даје најкраће време за фитоекстракцију, јер у њему нису узети у обзир просторна и временска хетерогеност, али је корисна за одређивање који је сценарио погодан за фитоекстракцију.

Стратегија примене фиторемедијације може укључити вишегодишње биљке као што су дрвенасте биљке *Populus ssp.* (топола), *Robinia pseudoacacia* L. (багрем), *Ailanthus glandulosa* L. (кисело дрво), *Salix* (врба), двогодишње зељасте

лековите биљке као *Verbascum thapsus* L. (дивизма) или годишње биљне врсте, као што је коровска биљка *Artemisia artemisiifolia* L.(амброзија), а које се могу периодично садити и брати. Одабир одговарајуће биљне врсте је важан како би се обезбедио самоодржив вегетациони прекривач.

Топола, *Populus ssp.*, је род који се јавља као 25 - 35 врста листопадних биљака цветница породице *Salicaceae*. Род има велику генетску разноликост, а може да нарасте од негде између 15 - 50 m висине, док је стабало пречника и до 2.5 m. Хибридне тополе имају доњу топлотну моћ од око 18.5 GJ/t суве масе [TSEC-Biosys, 2006.]. *Populus ssp.* су проучавали у системима за производњу биомасе ради више намена, као што су добијање влакана, горива и због еколошке користи због њених особина: лакоће ожиљавање, брзог оснивања, брзог раста и повишеног степена фотосинтезе и коришћење воде. Еколошке предности су остварене при коришћењу као компоненте у приобаљу, дуж водотока и као вегетативни филтери за фиторемедијацију [Zalesny Jr. S. R., 2007.]. Постоји интерес у коришћењу тополе као енергетског усева за добијање биомасе или биогорива. У Великој Британији, топола се обично гаји за две до пет година (са једном или више стабљика), онда се бере и спаљује - принос неких сорти може бити висок до 12 тона суве масе сваке године. Изданци који остану могу се даље користити, при чему је животни век усева најмање 30 година. Топола расте у већини земљишта. Земљишта плодне средње текстуре и са добрим преносом ваздуха пружа максимални принос. Оптимална рН вредност земљишта је 6.5, а опсег је 5.5 – 7.5. Тополе апсорбују чак 4.8 mm воде дневно, и ако је годишње падавина на локацији испод 600 mm онда наводњавање треба размотрити [TSEC-Biosys, 2006.].

Висока производња биомасе се постиже избором клонова са високом енергетском вредношћу и отпорношћу на болести и применом одређених пољопривредних техника, као што су припреме терена, корова и повећањем густине садње [Laureysens I., 2005.]. Клонови треба да буду изабрани тако да брзо и добро расту и под мање оптималним условима [Wang Z., 2012.]. Топола може да обезбеди ефикасну и економичну методу чишћења земљишта загађених тешким металима [Vamerali T. и други, 2009.]. Према истраживањима Labrecque M. и Teodorescu T., 2005., клонови биљне врсте *Populus* имају највећу регистровану надземну биомасу након 4 сезоне раста при чему то износи од 66.48 t/ha до 72.20

t/ha. Дрвеће ће стабилизovati површину, спречити расипање прашине, и смањити цурење и отицање воде. Због тога брзо растуће биљне врсте као што је *Populus* на контаминираном земљишту обезбеђује не само стабилизацију и деконтаминацију на локацији, већ и економски повраћај са земље. Биљна врста *Populus spp.* се често користи за фиторемедијацију фитоекстракциојом поред фитостабилизације јер акумулира тешке метале у лишћу [Mertens J. и други, 2004.; Laureysens I. и други, 2005., Brunner I. и други, 2008.] и има брз раст [Sebastiani L. и други, 2004.]. Тешки метали са ниском мобилношћу, као што је на пример Pb, се акумулирају у већим концентрацијама у корену што је са аспекта фитостабилизације пожељно [Marmiroli и други, 2005.]. Са друге стране фитостабилизација може довести до имобилизације метала изван корена што под утицајем корена може изазвати преципитацију метала [Marmiroli M. и други, 2005.; Yang X. и други, 2005.].

Багрем (false acacia, *Robinia pseudoacacia* L.) је листопадно дрво. Стабло може да нарасте до 25 m, а дебљина му може бити до 50 cm. *Robinia pseudoacacia* L., се одликује широким кореновим системом и због тога се користи за заштиту земљишта од ерозије и контролу [Zhou Z.C., Shangguan Z.P., 2005.]. Захтева добро аерисана земљишта, отпоран је на сушу. Багрем се сматра погодном врстом дрвећа за регенерацију земљишта на локацијама бивших рудника [Grünwald и други, 2009.]. Његова способност да расте на голим земљиштима под екстремним условима, да младице брзо израстају, да има особину поновног клијања после сечења, и његова висока густина дрвета довело је до тога да се посебно користи за производњу дрвне биомасе у областима са маргиналним земљиштем [Böhm Ch. и други, 2011.].

Кисело дрво, *Ailanthus glandulosa* L. се назива небеским дрветом. Средином 18. века кисело дрво је из Кине пренесено у Европу као парковско дрво. Веома брзо се аклиматизовало, и сада расте полудивље, потискујући као јачи конкурент домаће врсте дрвећа. Једно је од ретких дрвенстих биљака које подносе веће концентрације загађујућих и отровних материја у ваздуху и земљишту. *Ailanthus* је средње дрво које достиже максималну висину 27 – 30 m. *Ailanthus* се традиционално у Кини користи као лековито средство против спазма, као наркотик и сл. [Kowarik I., Saumel I., 2007.]. *Ailanthus* настањује широк спектар урбаних станишта, од зидова, ограда, пукотина на тротоарима, путних и

железничких насипа, напуштених парцела и градских паркова. Расте на широком спектру природних и људских модификованих земљишта у распону од неплодних стеновитих подлога са пешчаним или глиновитим саставом до сувих кречњачких и плитких земљишта и вештачких наслага шљунка, песка и других материјала, толерантно је на слана и алкална земљишта [Kowarik I., Saumel I., 2007.]. У областима које подлежу високом нивоу загађења, *Ailanthus* је међу толерантним врстама дрвећа. Веома је отпоран на CO₂ [Kowarik I., Saumel I., 2007.]. и друге загађујуће материје из ваздуха. Већина европских популација *Ailanthus* су ограничене на поремећена урбана и рурална станишта, пре свега дуж саобраћајних коридора, при чему могу оштетити асфалт својим корењем [Danin A., 2000.], као и да наруше бунаре, грађевине, канализационе системе.

Амброзија, *Artemisia artemisiifolia* L. је једногодишња, зељаста биљка, са много грана. Достиже висину између 1 - 2 m [Buttenschøn R.M. и други, 2008 .- 2009.] Листови су дужине 4 - 10 cm. Обично се налази на рударском земљишту или на локацијама на којима је одлаган отпад. Такође расте на локацијама око путева, железничких пруга, локацијама изградње објеката, пољопривредним имањима и урбаним подручјима. Тражи топлу климу и сунце, благо кисело земљиште богато нутријентима. Донета је из Америке на неком од прекоокеанских бродова крајем 19. века и од тада се полако и незадрживо шири Европом. Тренутно је има више у Европи него у Америци. Једна биљка може произвести и више од милијарду зрна полена који се уз помоћ ветра могу распршити на површину од више квадратних километара. Зрно полена задржава клијавост и до 40 година. Амброзија првенствено настањује неуређено и запуштено земљиште. У случају већих површина примењује се редовно кошење до 5 cm изнад земље, а само понекад и третман тоталним хербицидима. Ако се не коси ниско израста поново у року од 20 дана. Полен амброзије изазива алергију код 10 % људи [Kovačević N.D., 2005.]. *Artemisia artemisiifolia* се може користити за ремедијацију подручја контаминираних Zn [Franco-Hernández M.O. и други, 2010.].

Дивизма, *Verbascum thapsus* L. је позната као вунаста дивизма. Двогодишња је врста и припада групи *Scrophulariaceae* [Arslan H. и други, 2010.]. Прве године дивизма је ниска растом са сиво-зеленим листовима, који се крећу од 4 - 12 cm у

дужину и 1 - 5 cm у ширину. Листови су код старије дивизме широки, дебели. Расте од 5 до 10 метара у висину. Жути цветови су распоређени у лиснатом класу и цвета у време од јуна до августа [Remaley T., 2005.]. Ситно семе може да се задржи у дубоким жлебовима и може клијати после лежања у земљишту и за неколико деценија. Нетолерантан је на хладовину, расте у готово сваком отвореном простору, укључујући и ливаде и шуме, као и на запуштеним пашњацима, индустријским областима. Дивизма воли, али није ограничено, сува песковита земљишта. Ова врста се сматра биоиндикатором у мониторингу неких тешких метала у животној средини. Специфичан биљни састав или њихова распрострањеност на некој локацији може да укаже на области контаминирани тешким металима [Arslan H. и други, 2010.]. Дивизма може имати важну улогу у мониторингу: Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , и Zn^{2+} у животној средини. Ови метали, осим Zn^{2+} , могу бити ефикасно акумулирани овом врстом биљака [Freitas и други, 2004.]. *Verbascum thapsus* L. се може користити за фиторемедијацију фитоекстракцијом уз контролисање раста и сече, односно брања, што је показано истраживањима о капацитетима акумулације тешких метала и карактеристикама као био индикатора биљне врсте *Verbascum thapsus* L. [Kfayatullah Q. и други, 2001.; Freitas и други, 2004.; Arslan H. и други, 2010.].

Интензивна истраживања се обављају и на гајеним биљкама које могу да усвајају метале, али у нижим концентрацијама од самониклих биљака суперакумулатора. У ову сврху испитиване су: сунцокрет, соја, кукуруз, уљана репица, конопља и др. Разлог ових истраживања је у чињеници да већина самониклих биљака суперакумулатора има мали биолошки принос без обзира што усваја велике количине метала по сувој тежини, који износи од 2 - 5 t/ha, док већина гајених биљака, међутим, омогућавају преко 20 t/ha суве масе [Jovanović Lj. и други, 2004.]. Захваљујући високом приносу биомасе, гајене биљке могу да се користе за добијање енергије поред улоге у ремедијацији. Када је концепт фитоекстракције представљен јавности, инжењерске калкулације сугерисале су да би била успешна деконтаминација путем биљака, чак и код средње контаминираних земљишта, потребне су агрокултуре које су у стању да концентришу метале у додатној количини од 1 - 2 %. Акумулирање овако високог степена тешких метала сигурно би убило обичне неакумулирајуће биљке. Па

ипак, код хиперакумулирајућих врста овакве концентрације је могуће постићи. Али, ниво уклањања метала на крају је ограничен способношћу биљака да уклоне и дозволе само неку коначну количину метала. У случајевима суве масе овај ниво је око 3 % за Zn и Ni, а значајно мање су нивои код више токсичних метала као што су Cd и Pb. Друга биолошка особина која представља ограничење за количину фитоекстракованих метала је производња биомасе. Код високо продуктивних врста потенцијал производње биомасе износи око 100 t/ha. Вредност овог параметра ограничава потенцијално годишње уклањање метала на највише 400 kg метал/хектару/год. Треба ипак напоменути да су већина хиперакумулатора метала спорорастуће биљке које производе малу количину биомасе. Ове особине доста ограничавају коришћење хиперакумулирајућих биљних врста за чишћење животне средине.

Већина хиперакумулатора је веома отпорна. По својим особинама могу се сврстати у корове јер се брзо репродукују, расту у неповољним условима и адаптирани су на широки спектар услова. Један од разлога зашто се фиторемедијацији прилази са опрезношћу је опасност да се хиперакумулатори прошире са површина које се опорављају и постану инвазивне коровске врсте. Чест је случај да се врста интродукује као украсна или пољопривредно корисна, а услед недовољне контроле прошири и постане коров. У областима које су антропогено загађене број аутохтоних врста је обично мали, јер су осетљивије врсте нестале, па се доминантност хиперакумулатора сматра позитивним јер утиче на опоравак земљишта. Када се концентрација метала у земљишту смањи, конкуритивност хиперакумулатора ће ослабити. Инвазија хиперакумулатора ван металима обogaћених области је мало вероватна.

Упркос одређених успеха, разумевање механизма помоћу којег биљке остварују екстракцију метала је још увек непотпуно. Додатан проблем представља чињеница да су ефекти агрономске праксе уклањања метала помоћу биљака у великој мери недовољно проучени. Постоји уверење да ће увођење фитоекстракције у економску праксу зависити од објашњења механизма који се одвијају у биљкама, као и конкретне агротехничке примене. Број биљних врста које су способне да акумулирају изузетно велике количине метала чини истраживање тих процеса у оквиру ове области изузетно интересантним.

Пре него што се приступи поступку фиторемедијације процењује се ризик и утицај на животну средину, као и на који начин ће се управљати процесом. На основу прикупљених података и добијених закључака процењује се да ли ће фиторемедијација бити прихваћена у широкој јавности. Поред потенцијалних опасности, фиторемедијација је прихватљива метода у поређењу са конвенционалним и ризици су мањи, а у крајњој линији свакако је боље применити фиторемедијацију, него уопште не третирати загађене области.

Ризици су у случају фиторемедијације краткотрајни и трају само за време самог процеса. У највећем броју случајева, потенцијални ризици су прихватљиви и оправдавају примену фиторемедијације.

Биотехнологија је већ постигла успешан начин да управља пријемом метала као и њиховом толеранцијом, која у ствари значи способност биљке да преживи екстремне услове, код неколико биљних врста. Једна од важнијих примена биотехнологије је стварање биљака које су способне за волатилизацију (прелазак у пару, гасно стање) живе из земљишта које је контаминирано метил-живом. Метил-жива, јак неуролошки отров, је биосинтетизована у земљиштима загађеним са Hg. Да би се детоксификовала, произведене су трансгенске биљке (*Arabidopsis* и дуван) да би дефинисали геном бактерије *мерБ* и *мерА*. Код ових модификованих биљака *мерБ* је катализатор протонолизе једињења угљеника и живе при чему настаје мање отровна Hg²⁺, инертнија врста живе. Затим, *МерА* преводи Hg(II) у Hg(0) мање отровну супстанцу, испарљиви елемент који се испушта у атмосферу [Heaton A.C.P. и други, 1988.]. Упркос предностима биотехнологије, мало се зна о акумулацији метала, тј. генетици код хиперакумулирајућих врста биљака, преносу генетских карактеристика код одређених механизма код биљке, као што су преношење, транспорт метала кроз биљку и њихово складиштење, као и о толеранцији према металима [Lasat M.M., 2000.]. Предложено је коришћење традиционалних приступа производњи биљака са бољим особинама које се односе на повећану акумулацију метала код хиперакумулирајућих врста и преношење поједних карактеристика, као што је толеранција према металима и особина пријема метала у биљке које производе велике количине биомасе. На пример, Brewer E.P. и други, 1997. су генерисали ћелијски хибрид између *T.caerulescens* (хиперакумулатор Zn) и *Brassica napus*

(цанола, једногодишња биљка из рода рена). Настао је хибрид који даје велику биомасу са способношћу да акумулира висок садржај Zn.

3. Опште карактеристике и могућности употребе биомасе биљног порекла из ремедијације локација загађених тешким металима

Последњих деценија актуелно је глобално загревање као „горући“ проблем данашњег света. Један од узрока повећања концентрације CO₂ је људска активност и коришћење фосилних горива која сагоревањем производе CO₂. Други проблем је чињеница да се са развојем и повећањем броја становника, из године у годину повећава потреба за енергијом. Енергетске потребе света се углавном покривају коришћењем фосилних горива. Фосилна горива: угаљ, нафта и земни гас се добијају разним технолошким процесима и већином се налазе дубоко испод земљине површине. Природне залихе фосилних горива су ограничене па се, на пример за нафту, већ претпоставља да је њена производња дошла до свог врхунца.

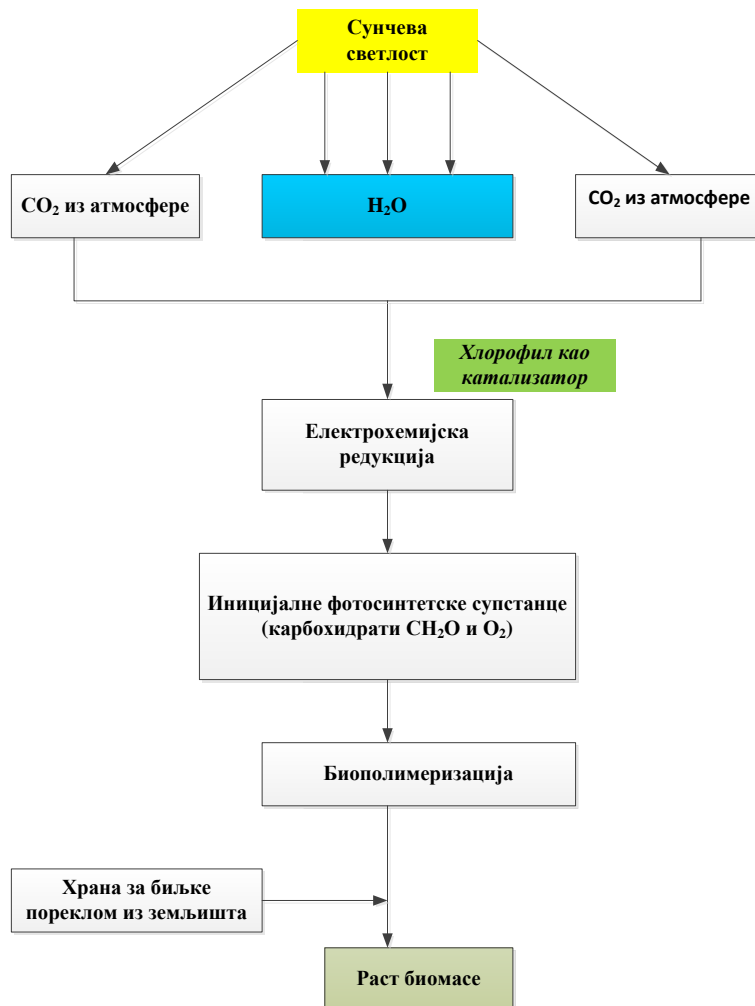
Примена биомасе, као енергента за производњу топлоте, се сматра коришћењем обновљивог извора енергије. Биомаса је биоразградиви део производа, отпада и остатака биолошког порекла из пољопривреде (укључујући биљне и животињске материје), шумарства и повезаних индустрија, као и биоразградиви део индустријског и комуналног отпада [Službeni glasnik RS, 145/14]. Биомаса настаје фотосинтезом соларне енергије, угљендиоксида и воде (биоконверзија), због чега је то регенеративни или обновљиви извор топлотне енергије, који се сваке године обнавља. Биомаса је препозната као важан обновљиви извор енергије, где се сунчева енергија складишти као хемијска енергија у процесу фотосинтезе током раста биљака и која се може ослободити директним или индиректним сагоревањем. Фотосинтеза је природан процес за преузимање и концентрисање CO₂ из ваздуха. Слика 3.1 показује процес раста биомасе са аспекта процеса фотосинтезе [Demirbas A., 2009.]. Конверзијом сунчеве енергије од стране биљака фотосинтезом се добија хемијски облик енергије и органски угљеник. Стратегија биоинжењеринга везана за биогорива укључује могуће опције за диспозицију органске материје произведене фотосинтезом. Током процесирања и употребе биљака настаје органска материја

која се може користити за производњу енергије сагоревањем, пиролизом или биохемијском конверзијом у етанол, водоник, метан и изопропанол.

Фотосинтеза је основни процес везан за енергију биомасе који се састоји од три међусобно повезане оксидо – редукционе реакције: издвајање кисеоника из воде, трансфер атома водоника, H, према примарном акцептору водоника и редукцију CO₂ у карбохидрате помоћу примарног акцептора водоника (Слика 3.1). Светлосна енергија потребна за фотосинтезу се користи за покретање H атома.

Продуктивност биомасе зависи од количине сунчеве светлости, воде, различитих нутријената, као и од услова животне средине, као што су температура и влажност ваздуха. Биомаса се сматра, као гориво које сагоревањем емитује CO₂, неутралним горивом. Сав CO₂, који настаје сагоревањем биомасе се апсорбује приликом гајења нове биомасе која ће се користити за исту намену тако да нема повећања укупног CO₂ у атмосфери. Коришћење биомасе као извора енергије према томе креира „затворен циклус угљеника“. При сагоревању биомасе се ослобађа CO₂ који биљке апсорбују из атмосфере и који је складиштен у биомаси као енергетском извору чинећи биомасу као гориво „неутралног угљеника“. Коришћење биомасе као извора за добијање енергије је од значаја за смањење утицаја по животну средину од сагоревања фосилних горива. У Великој Британији у умереним климатским условима за термичке процесе конверзије биомасе су значајне: дрвенасте врсте, врба и топола [Mc Kendry P., 2002.]. У земљи као што је Шведска, која нема фосилних извора енергије, шумарство и пољопривреда су од великог значаја за добијање енергије. Већ око 20 % енергије која се тренутно користи долази из шумарства. Посебно је било важна употреба брзо растућих врста због увоза нафте од стране Кине и интереса Сједињених Америчких Држава у подршци Саудијској Арабији чиме је показан и политички интерес у приступу енергији. Годишњи раст брзорастућих шведских шума је око 105 милиона m³, док је посечено само 80 - 85 милиона m³ [Christersson L., 2008.]. Посечено дрво је коришћено за производњу целулозе и горива. Укупни светски ресурси биомасе, који посредно потичу од сунчевог зрачења, имају теоретски потенцијал који је десет пута већи од укупне светске потрошње примарне енергије, што је око 7 милијарди тона еквиваленте нафте годишње. Укупни

енергетски потенцијал биомасе која расте на земљи, процењује се на 70 милијарди тона еквиваленте нафте годишње [Dragićević V., 2011.].



Слика 3.1 Процес раста биомасе са аспекта процеса фотосинтезе [Demirbas A., 2009.]

Обзиром на проблеме са глобалним загревањем и променом климе, коју између осталог узрокује емисија CO_2 у атмосферу, није прихватљиво да се настави са досадашњим моделом коришћења фосилних горива, већ је потребно постепено их заменити са обновљивим изворима енергије који нису извори емисије CO_2 . Претпоставка је да ће до 2050. године биомаса представљати 38 % укупно коришћеног горива [Demirbas A., 2004.].

Табела 3.1 приказује опште типове биомасе и отпада на бази биомасе. Најважнији су отпад и остаци из пољопривреде, шумарства и других активности.

Препозната је њихова вредност као обновљивих извора енергије и почело је њихово организовано сакупљање, прерада уколико је неопходна и коришћење као извора енергије [Livingston R.W., 2007.].

Табела 3.1 Биомасе значајне за идустијске процесе [Livingston R.W., 2007.]

Пољопривредни производи	Шумски производи	Отпад из домаћинства и остали комунални отпад	Енергетски усеви
Остаци од жетве	Остаци од сече	Из домаћинства/индустијски	Дрво
Слама од жита Остаци семена уљане репице и лана Стабљике биљака богатих уљем (на пр. сунцокрет) Слама од лана Стабљике кукуруза	Шумски остаци	Комунални чврст отпад Гориво из отпада Отпадно дрво пореклом од изградње или рушења Отпад од гуме Отпадне палете	Топола Врба Јаблан
Процесни остаци	Примарна обрада	Зелени отпад из градова	Трава и други усеви
Пиринчане љуспице Отпаци из прераде шећерне трске Остаци прераде маслина Остаци од прераде палми Остаци прераде лимунастог воћа	Пиљевина Кора Остаци од сечења	Лишће Трава Остаци од сечења живе ограде	Panicum virgatum Phalaris arundinacea Miscanthus
Отпад од животиња	Секундарна обрада		

Пољопривредни производи	Шумски производи	Отпад из домаћинства и остали комунални отпад	Енергетски усеви
Отпад од живине Лој Месо/коштано брашно	Прашина Одресци		

Дрвна биомаса укључује дрвеће и шумске остатке који се не користе у дрвној индустрији. Шумски остаци се односе на делове дрвећа, као што су крошње, гране, дрвеће малих пречника, паљеви и мртво дрво, као и на ниско растиње. Шумски остаци чине око 50 % од укупне шумске биомасе и раније су обично остављани да труну у шуми [Demirbas A., 2001.].

Пољопривредни остаци, трава, алге, лишајеви и маховина су такође важни извори биомасе у свету. Алге расту на сваком месту где има довољно сунчеве енергије. Неке алге могу расти у сланим водама. Око 46 тона биогорива / ha / годишње се може произвести из групе *Diatomi algi* [Demirbas A., 2004.].

Док је већина горива од биомасе чиста, не садрже штетне метале, хемикалије или друге загађујуће материје и на тај начин сагоревањем не изазива проблеме заштите животне средине, као што су киселе кише и респираторне проблеме код људи, у процесу фиторемедијације локација загађених тешким металима се ствара биомаса са одређеном концентрацијом метала која се одстрањује са земљишта. Фиторемедијација може постати високо продуктиван начин уклањања метала из земљишта загађеног тешким металима уколико се својства хиперакумулирајућих врста могу пренети на врсте које дају велику количину биомасе. Контаминираном биомасом је важно даље управљати у складу са принципима заштите животне средине.

Бројне биљне културе предложене су или се тестирају за комерцијално узгајање енергетских биљних култура. Потенцијале енергетске биљне културе укључују дрвенасте и зељасте вишегодишње биљне културе, скроб и шећерну репу, као и уљарице. Критеријуми за одабир врсте за комерцијално узгајање биљних култура су: стопа раста, лако управљање, особине везане за сечу, као и

друге особине као што су садржај влаге, пепела, алкалних метала. Уопштено, карактеристике идеалне енергетске културе су:

- Висок принос (максимална производња суве материје по хектару),
- Мали утрошак енергије за производњу,
- Ниска цена,
- Састав са најмање загађујућих материја,
- Скромни нутритивни захтеви.

Жељене карактеристике ће такође зависити од локалне климе и услова тла. Потрошња воде може бити највеће ограничење у многим областима света па је отпорност културе према суши битан фактор. Друге битне карактеристике су отпорност културе према штеточинама и потреба за ђубрењем. Биомаса може да буде преведена у електричну/топлотну енергију, транспортна биогорива или хемијске резерве.

3.1 Карактеристике биомасе

Главне карактеристике биомасе као извора енергије су [McKendry P., 2002.]:

- садржај влаге,
- топлотна моћ или калоријска вредност,
- однос коксног остатка и волатила,
- садржај пепела као остатка,
- садржај алкалних метала,
- однос целулоза/лигнин.

Заједно са минералним материјама, влага представља спољни баласт и као таква је непожељна. Топлотна конверзија захтева низак садржај влаге (обично < 50 % m/m). Технологије за термичку конверзију биомасе могу да користе и сировине са високим садржајем влаге, али је укупни енергетски биланс за процес конверзије негативан. Дрвенасте и зељасте биљне врсте са ниским садржајем влаге су најчешће извор биомасе за термичку конверзију у течна горива, као што је метанол. За производњу етанола биохемијском конверзијом (ферментацијом), више одговарају зељасте биљке са високим процентом влаге, као што је шећерна трска. Неке врсте могу бити ферментисане преко других биохемијских процеса, анаеробном дигестијом како би се произвео метан. Компоненте биомасе укључују

целулозу, хемицелозу, лигнин, липиде, протеине, једноставне шећере, скроб, воду, угљоводонике, пепео, и друга једињења, при чему су значајне компоненте угљени хидрати, целулоза и хемицелулоза [Demirbas A., 2004.]. Лигноцелулоза је један од најчешћих биополимера у природи. Лигноцелулозна биомаса (пољопривредни остаци, шумски остаци и чврст комунални отпад) се може користити за производњу биоетанола. За разлику од житарица, у којима је скроб најзначајнији угљени хидрат, лигноцелулозна биомаса се састоји од целулозе (40 – 50 %), хемицелулозе (25 – 35 %) и лигнина (15 – 20 %) [Janusić V. и други, 2008.]. За разлику од производње биоетанола из скробних сировина да би се произвео биоетанол из лигноцелулозне биомасе примењују се различити поступци предтретмана са циљем разградње структуре лигноцелулозне биомасе до мономера шећера, а који омогућавају боље искоришћење сировине и већи принос биоетанола.

Хемијски састав чврстих биогорива има вишеструки ефекат на њихово термичко коришћење. Угљеник (C), водоник (H) и кисеоник (O) су главне компоненте чврстих биогорива и од посебног су значаја за топлотну моћ горива. Садржај водоника (H) је параметар од значаја за доњу топлотну моћ горива, садржај азота (N) за формирање азотних оксида при емисијама отпадних гасова сагоревањем биомасе, док су садржај хлора (Cl) и сумпора (S) значајни за процесе формирања депозита при сагоревању биомасе и корозију делова постројења у којима се врши сагоревање биомасе, а такође су оба елемента су укључена у субмикронску емисију честица.

Хемијске особине различитих биогорива утичу на њихову термичку утилизацију и на одабир потребне технологије сагоревања и технологије пречишћавања отпадних гасова. Дрвна биомаса садржи обично мање количине азота, сумпора и хлора у односу на зељасте врсте.

Као извор енергије који је високо продуктиван, обновљив, угљеник-неутралан, и лак за складиштење и транспорт, биомаса је постала предмет пажње светске јавности. У поређењу са чврстим фосилним горивима, биомаса садржи много мање угљеника и више кисеоника и има ниску топлотну моћ. Због већег садржаја кисеоника од фосилних горива, биомаса има суштински нижи садржај енергије.

Максимална корисна енергија која може да се теоретски добије из биомасе је њена хемијска ексергија.

Табела 3.1.1 показује елементарне анализе и горњу топлотну моћ узорака биомасе [Demirbas A., 2004.].

Састав биомасе варира, нарочито у односу на неорганске компоненте које су од значаја за проблеме при сагоревању у смислу стварања депозита у пећима, у деловима који су директно изложени пламену, као што су зидови пећи и у деловима постројења који нису директно изложени пламену, као што су изводи за отпадне гасове [Demirbas A., 2004.]. Алкални и земноалкални метали, у комбинацији са другим елементима, као што су силицијум диоксид и сумпор или хлор, су од значаја за многе нежељене реакције при сагоревању у пећима и енергетским котловима. Неорганска материја која је саставни део већине чврстих горива може бити подељена на две врсте [Livingston R.W., 2007.]:

- (1) неорганска материја која је саставни део горива, која постоји као део органске структуре горива и која је везана са кисеоником, сумпором и азотом као функционалном групом у форми катјона или хелата. Биомасе имају тенденцију да буду богате садржајем кисеоничне функционалне групе. Такође је могуће да неорганска једињења буду присутна у облику финих честица у самој органској структури неких горива при чему се понашају као саставни део горива.
- (2) Посебно додата неорганска материја која може потицати од додатака гориву кроз геолошке процесе, или током сече, руковања и процесирања горива. Биомаса је обично контаминирана земљом и другим материјалима са којима се помеша током сакупљања, руковања или складиштења.

Листа значајних неорганских једињења која су саставни део већине биомаса је дата у Табела 3.1.2 [Korbee R. и други, 2001.]. У Табели 3.1.2 квантитативно су приказани главни облици неорганских елемента у три категорије:

- (1) водорастворни, тј. у слободном јонском облику,
- (2) органски везани, и
- (3) исталожени као релативно чиста једињења, у кристалном или аморфном облику.

Табела 3.1.1 Елементарне анализе (масени %) и топлотна моћ (MJ/kg) узорака биомасе

Узорак биомасе	С	Н	О	Н	Пепео	Горња топлотна моћ
	мас.%	мас.%	мас.%	мас.%	мас.%	MJ / kg
Комина из производње маслиновог уља	50.0	6.2	42.2	1.6	3.6	19.0
Спољна љуска од лешника	52.9	5.6	42.7	1.4	1.4	19.3
Унутрашња љуска од лешника	51.0	5.4	42.3	1.3	1.8	19.3
Меко дрво (четинари)	52.1	6.1	41.0	0.2	1.7	20.0
Тврдо дрво (као што су орах, јавор, храст и слично)	48.6	6.2	41.1	0.4	2.7	18.8
Слама од жита	45.5	5.1	34.1	1.8	13.5	17.0
Кора од дрвета	53.1	6.1	40.6	0.2	1.6	20.5
Отпадни материјал	48.3	5.7	45.3	0.7	4.5	17.1
<i>Eichhornia crassipes</i> (водени зумбул)	39.8	5.0	34.3	1.9	19.0	14.6
Клип од кукуруза	49.0	5.4	44.6	0.4	1.0	18.4
Остаци од брања кукуруза	45.1	6.0	43.1	0.9	4.9	17.4
Смеђе алге	28.4	4.1	24.3	4.8	38.4	10.8
Отпаци од производње чаја	48.6	5.5	39.5	0.5	1.4	17.1
Отпаци од прераде шећерне трске	45.3	5.1	40.2	0.1	9.3	16.9
Оморика	51.9	6.1	40.9	0.3	1.5	20.1
Буква	49.5	6.2	41.2	0.4	1.4	19.2
Топола (<i>Poplar</i>)	49.0	6.1	42.8	0.1	1.0	18.8
Кисело дрво (<i>Ailanthus</i>)	49.5	6.2	41.0	0.3	1.7	19.0

Табела 3.1.2 Листа значајних неорганских једињења [Korbee R. и други, 2001.]

Елемент	Једињење	Формула	Укупно учешће елемента %
Класа 1. водорастворни (слободна јонска форма)			
Na	Natrijum nitrat, Natrijum hlorid	$\text{NaNO}_3, \text{NaCl}$	> 90
K	Kalijum nitrat, Kalijum hlorid	KNO_3, KCl	> 90
Ca	Kalcijum nitrat, Kalcijum hlorid, Kalcijum fosfat	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{CaCl}_2, \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	20 - 60
Mg	Magnezijum nitrat, Magnezijum hlorid, Magnezijum fosfat	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2, \text{MgCl}_2, \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	60 - 90
Si	Silicijum hidroksid	$\text{Si}(\text{OH})_4$	< 5
S	Сулфатни јон	SO_4^{2-}	> 90
P	Фосфатни јон	PO_4^{3-}	> 80
Cl	Хлоридни јон	Cl^-	> 90
Класа 2. органски везани (ковалентно или јонски везани за ткиво)			
Ca	Kalcijum pektat	макромолекули	0.8 – 2.6
Mg	Хлорофил, Magnezijum pektat	$\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{MgN}_4\text{O}_5$, макромолекул	8 до 35
Mn	различите органске структуре	$\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$	> 90
Fe	органски комплекси, органски сулфати	$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$	> 80
S	сулфолипиди, аминокиселине, протеини	$\text{SO}_4^{2-}, \text{S}^-$	/
P	нуклеинске киселине	PO_4^{3-}	/
Класа 3. исталожени (релативно чиста једињења, у кристалном или аморфном облику)			
Ca	Kalcijum oksalat	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	30 - 85
Fe	Биљни Feritin	$(\text{FeO} \cdot \text{OH})_8 \cdot (\text{FeO} \cdot \text{OPO}_3\text{H}_2)$	до 50 у лишћу
P	Соли Fitinske киселине	Ca-Mg(-K)-co $\text{C}_6\text{H}_6[\text{OPO}(\text{OH})_2]_6$	до 50 - 86 у семену
Si	Соли Silicijumove киселине	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	

На основу података приказаних у Табели 3.1.2 закључује се да алкални метали, сумпор, фосфор и хлор имају тенденцију да буду присутни у великој мери у растворљивом облику, као једноставне неорганске соли. Силицијум је присутан углавном као силицијум диоксид, у преципитираном облику. Земноалкални метали су сложенији и могу бити присутни у великом броју облика.

Биомасе обично имају висок садржај алкалних метала, који, заједно са другим минералним компонентама пепела, доводе до таложења пепела насталог у процесу сагоревања, чиме се смањује пренос топлоте и долази до изазивања повећане корозије котловских цеви [Carablo J. и други, 2009.]. Током сагоревања биомасе, долази до упаравања, калцинисања, оксидације и сулфатизације неких од неорганских садржаја. Сходно томе, садржај елемената и једињења се мења у складу са температурама сушења пепела. На температурама изнад 600 °C долази до ослобађања CO₂ у исто време као и до ослобађања других испарљивих неорганских једињења, као што су једињења натријума и калијума.

Садржај пепела утиче на избор одговарајуће технологије за сагоревање и на формирање депозита, формирање летећег пепела и логистику везано за складиштење пепела и његово коришћење / одлагање. Пепео формиран током сагоревања се може поделити на пепео са дна ложишта и летећи пепео [Ћудић V. и други, 2007.; Obernberger I. и други, 2006.]. Летећи пепео се састоји од грубе и fine фракције. Грубу фракцију чине честице чији је пречник већи од неколико микрона (µm), док фину фракцију чине честице чији је пречник мањи од 1 µm [Obernberger I. и други, 2006.].

Техника која је највише примењивана за одређивање садржаја пепела и састава пепела од сагоревања угљева и других чврстих горива у лабораторијским условима укључује постепено загревање горива у струји ваздуха на температури 815 °C до константне масе и подвргавање добијеног остатка хемијској анализи. Заостали пепео се мери како би се прорачунао садржај пепела након сагоревања горива. Обично се врши даља анализа садржаја пепела на елементе који су присутни у пепелу од сагоревања, као што су, на пример: Si, Al, Fe, Ca, Mg, Ti, Na, K, P и S како би се утврдио даљи начин управљања пепелом. Концентрације елемената се обично дају за њихове оксидне форме у њиховом највишем оксидационом стању [Livingston R.W., 2007.].

Obernberger I. и Thek G., 2004. су радили истраживања одређивања садржаја пепела биомаса, на узорцима дрвне биомасе у пелетима и брикетима и на узорцима брикетираних дрвене коре и пелета сламе на две температуре сагоревања, 550 °C и 815 °C, при чему су разлику у одређивању пепела приказали релативном разликом између садржаја пепела добијеног сагоревањем биомасе на две температуре изражено у процентима, Δ_{ash} (израз 3.1.1):

$$\Delta_{ash} = 100 - \frac{X_{ash,t1}}{X_{ash,t2}} \times 100 \quad (3.1.1)$$

где су $X_{ash, t1}$ и $X_{ash, t2}$ садржаји пепела одређени на t_1 односно t_2 температури сагоревања.

Резултати њиховог истраживања су показали да релативне разлике у садржају пепела добијеног сагоревањем биомасе на две температуре зависе од врсте биомасе при чему је: релативна разлика између садржаја пепела добијеног сагоревањем дрвених пелета на две температуре варирала између 15 % и 32 %, са средњом вредношћу од 23 %, за дрвене брикете је средња вредност била незнатно виша (25 %), док је разлика између садржаја пепела добијеног сагоревањем брикетираних коре на две температуре у истом опсегу била као код дрвених пелета. Што се тиче пелета сламе, релативна разлика између садржаја пепела добијеног сагоревањем на две температуре је само око 5 % [Obernberger I., Thek G., 2004.]. Нижи садржај пепела одређен на 815 °C се објашњава повећањем разлагања карбоната, као и делимичног испаравања алкалних метала (посебно К) и хлорида са порастом температуре. Директна зависност ове разлике на концентрације К у узорцима биомаса није одређивана у тим истраживањима.

За основне хемијске анализе биомасе се препоручује мокра хемијска дигестија сирове биомасе пре него лабораторијски припремљеног пепела, уз коришћење технике идуковане купловане плазме - емисионом атомском спектроскопијом [SRPS CEN/TS 15290, 2009.] због потенцијалних губитака испарљивих компоненти током процеса сагоревања.

Табела 3.1.3 приказује резултате елементарне анализа пепела за неке од неконтаминираних биомаса које су значајне као гориво [Livingston R.W., 2007.]. Из података из Табеле 3.1.3 закључује се да за већину биомаса, осим за живински

отпад, садржај пепела износи око 5 – 7 % суве масе или ниже. Дрво које није контаминирано има релативно низак садржај пепела, мање од 2 %, док слама и трава сагоревањем дају око 4 – 7 % пепела. Такође се на основу података из Табела 3.1.3 може закључити да све биомасе теже да буду богате са сличним неорганским једињењима, као што су једињења калцијума, Ca, калијума, K, силицијума, Si, фосфора, P и магнезијума, Mg. Неконтаминирано дрво је обично богато са Ca, Si и K. Алкални метал K, као и натријум, Na, који су испарљиви на температурама сагоревања, као и фосфорна једињења и неки метали се могу наћи у отпадним гасовима који су последица сагоревања у виду кондензоване паре. Може се десити да отпад који се састоји од дрвне биомасе буде и контаминиран металима, при чему је то обично Pb и Zn.

Баланс неорганских фракција је подложен бројним хемијским и физичким трансформацијама у зависности од услова температуре сагоревања и резидентног времена боравка.

Важни параметри за процену хемијских особина чврстих биогорива су садржаји главних елемената: Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si, Ti и минорних елемената: As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Tl, V, Zn у формираном пепелу од сагоревања. Ови елементи су од значаја за топљење пепела, формирање депозита, емисије летећег пепела и аеросола као и за корозију, заједно са сумпором (S) и хлором (Cl) и за утилизацију/одлагање пепела [Obernberger I. и други, 2006.]. Док су главни елементи од кључног значаја у погледу топљења пепела, шљаке и формирању депозита, као и корозије, минорни елементи су од посебног значаја за емисије честица и касније искоришћење пепела [Baerenthaler G. и други, 2006.].

Потребно је познавати количине неорганских елемената у различитим биогоривима и реакције и ефекте које изазивају током сагоревања у циљу пројектовања постројења за сагоревање и контролног система који одговара употреби одређене врсте биогорива које ће се користити. Могуће је и вршити одабир биогорива за постојеће постројење [Obernberger I. и други, 1997.].

Табела 3.1.3 Елементарна анализа пепела неконтаминираних биомаса које су значајне као гориво [Livingston R.W., 2007]

Тип биомасе	Шумски остатак од четинара	Остатак од врба	Слама од житарица	Слама уљане репице	Miscanthus	Phalaris arundinacea	Остатак од маслина	Палмино језгро	Живински отпад
Садржај сумпора (% м/м)	0.04	0.05	0.1	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5
Садржај хлора (% м/м)	0.01	0.03	0.4	0.5	0.2	0.6	0.2	0.1	/
Садржај пепела (% м/м)	2	2	5	5	4	6	7	4	13
Анализа садржаја елемената mg/kg									
Al	/	/	50	50	/	/	1,500	750	600
Ca	5,000	5,000	4,000	15,000	2,000	3,500	6,000	3,000	20,000
Fe	/	100	100	100	100	/	900	2,500	900
K	2,000	3,000	10,000	10,000	7,000	12,000	23,000	3,000	21,000
Mg	800	500	700	700	600	1,300	2,000	3,000	5,000
Na	200	/	500	500	/	200	100	200	3,000
P	500	800	1,000	1,000	700	1,700	1,500	7,000	14,000
Si	3,000	/	10,000	1,000	/	12,000	5,000	3,000	9,000

Калцијум (Ca) формира хлориде и сулфате. али је мање испарљив него K и обично је главни узрочник повећања тачке топљења пепела, што важи и за Mg. Током сагоревања биомасе главни облици Ca и Mg су оксиди и у мањем обиму карбонати. Ca, Mg, K и P су биљни нутријенти значајни за утилизацију биомасе, пепела на шумским подручјима и пољопривредним земљиштима. Такође њихова концентрација у биомаси директно утиче и на количину пепела која ће настати сагоревањем [Obernberger I. и други, 1997.].

K је релативно испарљив метал који формира хлориде, хидроксиде и сулфате. K и Na су главни елементи механизма корозије обзиром да са хлором (Cl) граде алкалне хлориде. KCl и NaCl који се налазе углавном у облику честица. У постројењу за сагоревање биомасе током хлађења отпадних гасова велики део хлорних соли формира честице или кондензат на површини измењивача топлоте или на честицама летећег пепела. Повећање садржаја K доводи до смањења температуре топљења пепела што изазива стварање шљаке и депозита у пећима и котловима. Повећане концентрације K, повећавају количину аеросола који се формира током сагоревања [Obernberger I., Thek G. 2004.].

Алкални хлориди се у постројењима за сагоревање биомасе кондензују на површини измењивача топлоте и реагују са SO₂ у отпадним гасовима при чему настају алкални сулфати и долази до ослобађања хлора. Хлор реагује са Fe при чему настаје FeCl₂. Главни покретач корозивних механизма је притисак паре FeCl₂ обзиром да испарљиво једињење FeCl₂ испарава и дифундује кроз оксидне слојеве при чему прелази у Fe₃O₄ и Cl при чему се поново ослобађа Cl.

Сумпор. S који се налази у биомасама приликом сагоревања прелази углавном у гас SO₂ и алкалне и земно алкалне сулфате. Током хлађења отпадних гасова сумпорни оксиди прелазе у форме сулфата и кондензата који се таложе на површинама измењивача топлоте или се издвајају у облику финих честица летећег пепела. или директно реагују са честицама летећег пепела које се налазе као депозит на површинама измењивача топлоте (сулфатација). Већа концентрација SO₂ у отпадним гасовима изазива сулфатацију алкалних и земно алкалних металних хлорида при чему долази до смањења температуре отпадних гасова што доводи до ослобађања Cl [Obernberger I. и други, 2006.]. Ако се овакве реакције дешавају на преципитираним честицама пепела на површинама

измењивача топлоте ослобођени Cl може довести до корозије стварањем Ferro hlorida (FeCl_2) или Cink hlorida (ZnCl_2). Мере које би ублажиле корозију би требало да укључе аутоматски систем чишћења измењивача топлоте. одабир одговарајућих материјала за опрему у постројењу за сагоревање као и оптимизацију сагоревања и примену технологија за контролу процеса. Прање биомасе како би се смањило садржај Cl, чиме би се Cl процедио, је једна од додатних мера која се може применити за смањење емисије HCL. HCl емисије се могу редуковати применом скрубера са кречњаком или применом суве сорпције са Kalcijum hidroksidom ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) [Obernberger I. и други, 2006.].

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ је једно од најстабилнијих једињења Ca у пепелима. Фосфор у пепелу обично остаје кондензован у облику фосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ или $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Обзиром да је концентрација P мања од Ca може се претпоставити да се остатак Ca налази у облицима CaCO_3 испод $770\text{ }^\circ\text{C}$ и CaO на вишим температурама. На температурама изнад $1450\text{ }^\circ\text{C}$ обично се формира облик гасовитог $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [Ljung A., Nordin A. 1997.]. Проблеми везано за топљење пепела се могу очекивати при концентрацијама Ca у пепелу испод 15 % [Obernberger I. и други, 2006.].

Магнезијум (Mg) је углавном у облику MgO, чврстог оксида. Испод $325\text{ }^\circ\text{C}$ Mg гради карбонат $\text{MgCO}_3(\text{s})$, што представља његову стабилну форму [Ljung A., Nordin A., 1997.].

Садржај K и Na су условљени количинама присутног S и Cl. Испод $800\text{ }^\circ\text{C}$ целокупне концентрације S и Cl могу бити преузете у формама алкалних сулфата или хлорида. док је остатак алкалних метала у форми карбоната. На $800 - 850\text{ }^\circ\text{C}$. почиње формирање гасовитих хидроксида и они постају доминантни на температурама сагоревања преко $1,100\text{ }^\circ\text{C}$ [Ljung A., Nordin A., 1997.].

Пепели од сагоревања дрвенстих биљних култура обично имају већи садржај тешких метала него што је то код зељастих биомаса услед ниже pH вредности и због дужег таложења тешких метала услед дужег животног века шумских биомаса [Obernberger I. и други, 2006.].

Понашање Pb је условљено количинама доступног S и Cl. Уколико нема присутног S и Cl или су ови елементи присутни у малим количинама, при сагоревању биомасе која садржи олово, издвајала би се једињења Pb у форми чврстог карбоната (PbCO_3) или оксида (Pb_3O_4) који је стабилан на нижим

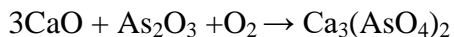
температурама, док би PbO гас почео испаравање на око $550\text{ }^{\circ}C$. У присуству око 1% S и Cl на нижим температурама би се формирао $PbSO_4$ уместо дела карбоната и оксида [Ljung A., Nordin A., 1997.]. Уколико су присутне веће количине S и Cl , гасовити хлориди олова $PbCl_4$ се формирају на температурама већ око $100\text{ }^{\circ}C$. Ако су концентрације S и Cl изнад 10% , $PbCl_4$ се формира на око $700\text{ }^{\circ}C$ [Ljung A., Nordin A., 1997.].

Облици Cd у пепелу од сагоревања биомасе такође зависе од концентрација доступног S и Cl . Ако нема већих количина S и Cl стварају се чврсти кондензати $CdCO_3$ и CdO који су стабилни на нижим температурама. Гасовити облик Cd се јавља на температурама $700 - 750\text{ }^{\circ}C$. Уколико је присутно $50 - 100\%$ S и Cl у гориву, они су доступни за реакцију са Cd при чему на нижим температурама настају стабилни сулфат кадмијума и гасовити $CdCl_2$ који испарава на температурама $600 - 800\text{ }^{\circ}C$ [Ljung A., Nordin A., 1997.]. На вишим температурама се може формирати елементарни гасовити Cd .

Цинк (Zn) испарава на температури од $1,170\text{ }^{\circ}C$ [Ljung A., Nordin A., 1997.]. Облици Zn у пепелу од сагоревања биомасе такође зависе од концентрација доступног S и Cl . Ако има већих количина Cl , настају честице $ZnCl_2$. Једињења Zn која се формирају у оксидационој средини могу бити чврста или течна. На температурама испод $1,100\text{ }^{\circ}C$ формира се ZnO , који је делимично у течној фази (преко $600\text{ }^{\circ}C$), али је углавном у чврстој фази. У редукционој средини паре Zn се могу кондензовати формирајући аеросоле, а делимично реаговати са површинама честица летећег пепела [Oberberger I., Biedermann F., 1997.].

Понашање арсена при сагоревању биомасе зависи од садржаја S и Cl . Температура испаравања за As_4O_6 је $550\text{ }^{\circ}C$. Испод ове температуре настаје чврсти облик As_2O_5 . На температурама вишим од $850\text{ }^{\circ}C$ настаје гасовито једињење AsO . Арсен се везује примарно за честице пепела из хладнијих делова система или ако је температура виша од $193\text{ }^{\circ}C$ (тачка сублимације As_2O_3) арсен остаје у отпадним гасовима. Влажност биомасе има утицаја на смањење температуре у систему. На температури од $179\text{ }^{\circ}C$ мање од 1% As који испарава може да се кондензује на честицама или да реагује са честицама у гасу. На температурама преко $500\text{ }^{\circ}C$ може доћи до реакција арсенатних форми са Калцијум

oksidom (CaO) који је настао током сагоревања биомасе у складу са једначином хемијске реакције [Dare P. и други, 2001.]:



Ефекат садржаја S и Cl је много израженији када је у питању Cu у односу на Cd. Ако су S и Cl доступни у систему за сагоревање биомасе у мањој количини чврсти оксиди бакра, CuO и Cu₂O, биће стабилни до 1100 °C. Уколико постоји већи садржај S и Cl, Cu испарава у облику CuCl на температурама од око 900 °C. На нижим температурама чврсти сулфати бакра, као што је CuSO₄ су стабилни [Ljung A., Nordin A., 1997.].

На понашање Cr утицај има само доступни S, Cr формира у присуству S на температурама до 1,000 °C чврсте облике једињења CrSO₄ и Cr₂O₃. Такође може наградити и Cr₂(SO₄)₃ који је стабилан само до 350 °C. На 1,000 °C формира се гасовити CrO₃ и на 1,250 °C је то доминантна форма Cr. Са порастом температуре такође расте и концентрација гасовитог облика CrO₂. Cr може испаравати и на нижим температурама, од 500 °C, у облику гасовитих хидроксида или оксихидроксида: CrO(OH), CrO(OH)₂, CrO₂(OH)₂ [Ljung A., Nordin A., 1997.].

Никл формира једињење NiO у чврстом облику на температурама које су више од 1,500 °C. Уколико је присутан S долази до формирања чврстог NiSO₄ на нижим температурама [Ljung A., Nordin A., 1997.].

Ванадијум се јавља у облику стабилног једињења V₂O₅ на температурама до 1,200 °C и у облику гасовитог једињења VO₂. Утицај Cl је безначајан на формирање појединих облика V док постоји мањи утицај доступног S који доводи до формирања VOSO₄, једињења које је стабилно на температурама до 275 °C [Ljung A., Nordin A., 1997.].

За многе биомасе, значајан је садржај испарљивих неорганских једињења која су испарљива на уобичаеној температури за испитивање садржаја пепела од сагоревања угља на 550 °C. Температура од 550 °C је одређена и усвојена као стандардна температура за одређивање садржаја пепела након сагоревања горива како би се избегле могуће грешке у садржају пепела због губитка испарљивих неорганских компоненти [SRPS EN 14775, 2011.].

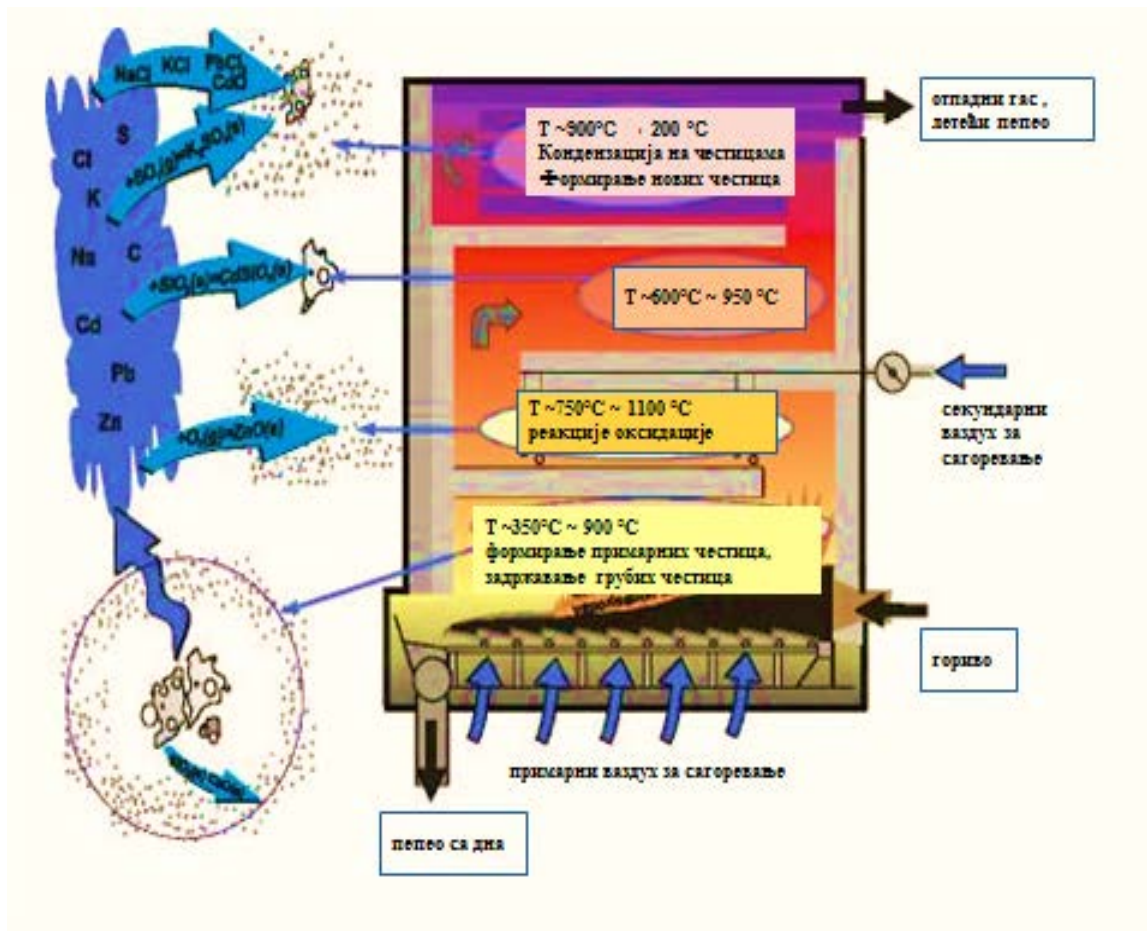
У својим истраживањима трансфера метала и других елемената у инсинератору за комунални отпад, St. Gallen у Швајцарској, које је дизајнирано за спаљивање 5.2 тоне отпада по часу, и температури пећи између 820 °C и 880 °C везано за добијање информација о испарљивости метала и других елемената на узорцима направљеним у лабораторији Belevi H. и Langmeier M., 2000. су дошли до следећих закључака:

- око 70 % *Zn* се преводи у гасну фазу на 700 °C, а око 80 % на 800 °C и 900 °C, 30 % *ZnO* (cink oksid) се преводи у *ZnCl₂* (cink hlorid) уколико су присутна једињења хлора при чему долази до испаравања *ZnCl₂* (температура кључања је 732 °C). Смањењем оксидационих услова (додатком на пр. угљеника) редукује се овај прелаз *Zn*. док се додатком угљеника и хлора повећава трансфер *Zn*. Висока температура и високи оксидациони услови подстичу прелаз *Zn* у отпадни гас. Такође повећавањем резидентног времена (време задржавања) од 10 до 120 min повећава се трансфер *Zn* само на температури између 500 °C and 700 °C. Претпоставља се да већина *Zn* испарава уколико се спречи формирање цинк силиката и уколико се подстиче стварање *ZnCl₂*;
- Превођење *Cu* у гасну фазу је занемарљиво. Изведени експерименти су показали да додаток угљеника или угљеника и хлора нема утицаја на трансфер *Cu*. Трансфер *Cu* зависи од редокс потенцијала, температуре и концентрације хлора. Бакарни хлориди су стабилни једино у високсо оксидативној средини. Висока температура и оксидациони услови подстичу прелазак *Cu* у отпадни гас. Прелаз *Cu* значајно опада (од 18 % до 84 %) на 900 °C, и када је време задржавања кратко при температурама између 500 °C и 700 °C;
- Око 67 % *Cd* испарава на 700 °C. и око 86 % на 900 °C. 30 – 70 % *CdO* (kadmijum oksid) се преведе у *CdCl₂* (kadijum hlorid) или у *Cd* и на тај начин испарава (765 °C је температура кључања *Cd* и 960 °C је температура кључања *CdCl₂*). Смањење оксидационих услова средине као и редукциони услови немају већих ефеката на процес испаравања. Трансфер *Cd* је већи ако температура расте. Веће време задржавања повећава трансфер *Cd* на

свим температурама. После 30 min трансфер Cd достиже скоро максималне вредности на 900 °C;

- Око 53 % *Pb* се преводи у гасовиту фазу на 500 °C, и око 73 % на 900 °C. Део PbO (olovo oksid) се преводи у $PbCl_2$ (olovo hlorid) и даље испарава (950 °C је температура кључања $PbCl_2$). Температура је најважнији параметар утицаја на трансфер *Pb*. Веће време задржавања у пећи повећава трансфер *Pb* на свим температурама. Након 10 min. трансфер *Pb* скоро достиже максималну вредност на 900 °C;
- *Ni* не испарава у инсинераторима и количине које се преводе у гасовито стање нису од значаја. Значајне количине *Ni* (> 60 %) могу бити уклоњене млевењем и просејавањем, што објашњава разлику у концентрацијама елемената у узорцима пепела пре његове термичке обраде;
- *Hg* се комплетно преводи у отпадни гас;
- *As* може реаговати са *calcijum oksidom* до облика *calcijum arsenata* који остаје у пепелу са дна. На трансфер *As* негативно утиче повећавање оксидационих услова средине и температуре;
- Трансфер *Cr* у гасну фазу не зависи значајно од физичко – хемијских услова сагоревања;

Већи део испарљивих тешких метала испари током сагоревања у редукционој средини и акумулира се у летећи пепео услед накнадне кондензације или хемијским реакцијама на честицама пепела у отпадним гасовима (Слика 3.1.1). Фине честице летећег пепела показују веће концентрације ових метала у односу на грубе честице углавном због њихове велике специфичне површине, али и због формирања нових честица. Иако је концентрација испарљивих тешких метала нижа у грубој фракцији честица пепела у односу на фину фракцију честица летећег пепела, значајне количине ових елемената су везани у грубој фракцији што може износити и од 10 до 35 % m/m од укупно произведеног пепела, када се користи конвенционална технологија сагоревања [Dahl J. и други, 2002.].



Слика 3.1.1 Механизми настајања различитих фракција пепела сагоревањем биомасе [Dahl J. и други, 2002.]

3.2 Употреба биомасе

Термин "енергетска култура" може да се користи за биомасу од култивисаних биљака чији је висок степен производње по хектару и за биомасу из које се могу добити специфични производи, као што су шећер или скроб, који се могу користити за производњу биоетанола ферментацијом. или биљна уља. која се могу користити за производњу биодизела трансестерификацијом.

Термохемијским и биохемијским процесима се могу од енергетских биљних култура, као што су брзо растуће дрвеће, зељасте биљке, трава, скробне житарице, шећерне културе и уљарице добити течна биогорива.

Енергетске културе могу бити брзо растуће чији је циклус бербе и сакупљања од две до двадесет година, у зависности од врсте културе, и зељасте чије се брање и сакупљање врши на годишњем нивоу [Demirbas A., 2009.]. Енергетске културе

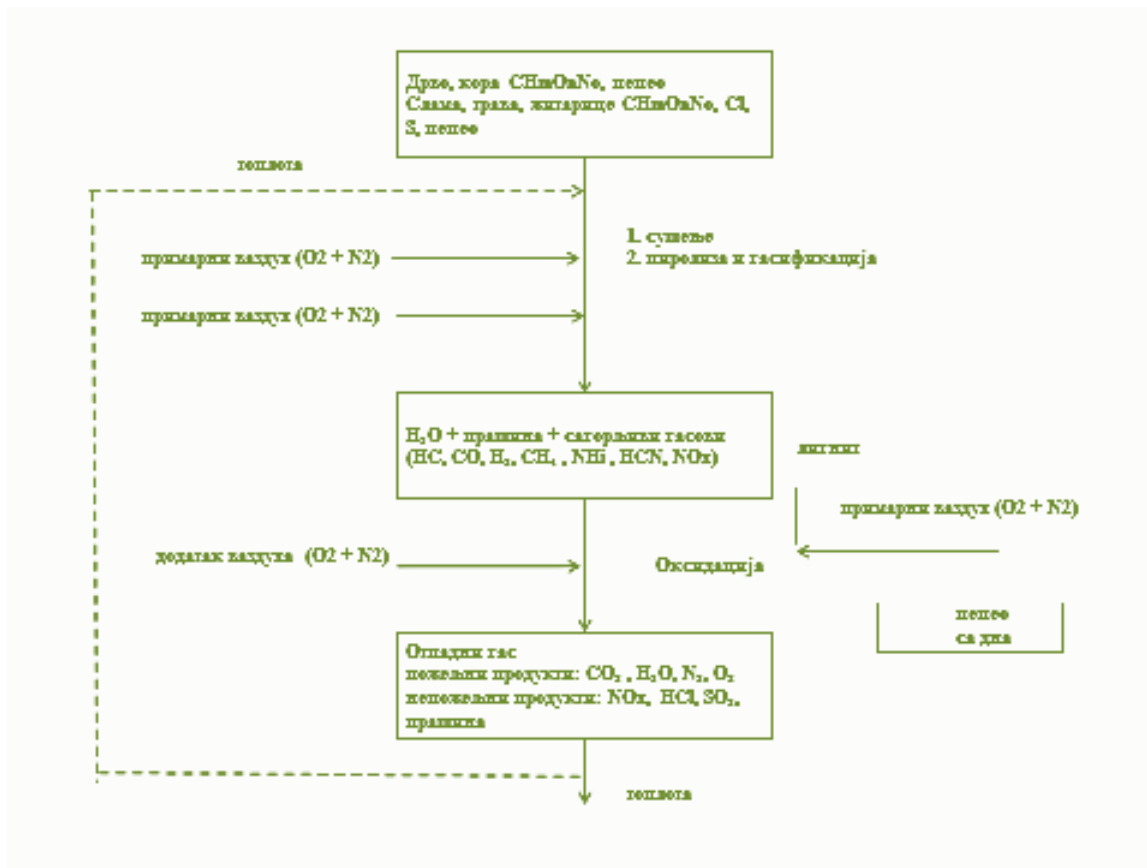
се користе у електранама на биомасу или у постројењима за добијање топлотне и/или електричне енергије у којима се користе комбиновано са горивима.

Сагоревање биомасе у идеалном случају би било комплетна конверзија чврсте органске фазе у гасовиту: CO_2 и водену пару, H_2O . Ова конверзија се спроводи кроз три корака: сушење горива, пиролиза или гасификација (термичка деградација у одсуству или присуству кисеоника, ваздуха) и на крају финална оксидација. Главни контролни параметар сагоревања је однос између додатог и потребног кисеоника (ваздуха) који је неопходан за потпуно сагоревање сагорљивог дела горива. Уколико дође до непотпуног сагоревања биомасе (гасификација) само се део енергије биомасе преводи у термичку енергију. Додатком великог вишка ваздуха може доћи до хлађења у процесу при чему долази такође до непотпуног сагоревања. У стварности је врло тешко постићи равнотежу додатог и потребног ваздуха, односно кисеоника због односа горива, отпадног гаса и додатог ваздуха. Овај однос у постројењима у зависности од технологије иде и до два пута додатог кисеоника, тј. ваздуха у односу на потребан за потпуно сагоревање [Obernberger I. и други, 2006.].

Широка лепеза различитих чврстих и течних биомаса и биомаса као компоненте мешаних отпада, сагоревају се у веома широком спектру уређаја за сагоревање, за потребе производње топлотне и електричне енергије:

- Веома мале пећи, горионици и котлови за домаћинства за потребе грејања,
- Мали и средњи котлови за комерцијалне објекте, индустријске процесе и снабдевање топлотном енергијом округа,
- Мали и средњи котлови за комбиновану производњу топлотне и електричне енергије, или само електричне енергије,
- ко-сагоревање биомасе у веома великим количинама са угљем у великим енергетским, индустријским и комуналним котловима.

Процеси сагоревања у ложиштима се могу уопште поделити на три зоне: сушење, гасификација/пиролиза и сагоревање (Слика 3.2.1). Зона сагоревања је значајна за трансфер елемената у отпадни гас као и даљу минерализацију органске супстанце. У зависности од физичких и хемијских услова у овим зонама елементи имају различите степене испаравања.



Слика 3.2.1 Процес сагоревања биомасе – принцип [Oberberger I. и други, 2006.]

Детаљи механизма процеса формирања пепела зависе од типа постројења за сагоревање. Разликују се три типа постројења за сагоревање која су од индустријског значаја [Livingston R.W., 2007.]:

- Постојења са решеткама која су углавном за мала и средња индустријска предузећа и комерцијалне установе,
- Постојења са флуидизованим слојем за сагоревање, CFB котлови; котлови у мехурастом флуидизованом слоју и циркулациони котлови који се обично користе за средња до велика индустријска постројења, комерцијалне и комуналне апликације, и
- Постојења за сагоревање спрашеног горива (прашине) која се користе за велике енергетске, индустријске и комуналне примене. Ретко се користе са 100% биомасом као горивом, већ углавном за ко-сагоревање у котловима на угаљ.

Као што је случај са свим чврстим горивима, биомаса садржи састојке који нису сагорљиви, и природа и понашање тих састојака имају значајан утицај на функционисање и учинак сагоревања у постројењима за сагоревање.

Све врсте бимаса и отпада на бази биомасе имају карактеристику релативно ниске топлотне моћи, високог садржаја лако испарљивих материја и ниске густине у расутом стању у поређењу са осталим индустријским горивима. Већина биомаса, у сировом или обраном облику, имају веома променљив садржај влаге и у неким случајевима, може бити пожељно сушење биомасе пре транспорта, руковања и складиштења као горива. Много проблема везано за сагоревање биомасе или ко-сагоревање биомасе је везано за природу биомасе, компоненте пепела од сагоревања биомасе и других неорганских састојака. Кључни технички проблеми везано за пепео од сагоревања биомасе су:

- Формирање спојених или делимично спојених-агломерата и депозитне шљаке на високим температурама у ложишта и пећи,
- Формирање слепљених површина пепела и акумулација пепела на нижим температурама на површинама у конвективним деловима котлова,
- Убрзано пропадање металних делова пећи и котлова испод пепела због гасова који изазивају корозију, и због честица пепела које изазивају ерозије или абразије котловских компоненти и друге опреме,
- Формирање и емисија суб-микронских аеросола и гасова,
- Пепео од сагоревања биомасе утиче на перформансе опреме за пречишћавање гасова, и
- Руковање и коришћење / одлагање пепела као остатка из постројења за сагоревање биомасе, и мешовитих пепела као остатка из ко-сагоревања биомасе у котловима на угаљ.

За системе гасификације и пиролизе питања која се односе на пепео су у великој мери слична овима која се тичу сагоревања, односно, акумулација пепела у реактору и пратећој опреми, утицај пепела на интегритет процесног постројења и измењивача топлоте и утицаја процеса на животну средину.

Примена сагоревања чврстих биогорива обухвата постројења мањег обима углавном за грејање домаћинства (са номиналним капацитетом котла до око 100 kWth), као и постројења за индустријску примену са обезбеђењем енергије за

даљинско грејање, процес грејања или производњу електричне енергије, као и комбинована постројења за добијање топлотне и електричне енергије, когенеративна постројења. Пећи за индустријске примене су обично опремљене механичким или пнеуматским системима за гориво и системима за контролу процеса који подржавају потпуно аутоматски рад система. Уопште већа постројења за сагоревање су флексибилнија у погледу квалитета чврстих биогорива које користе. Тако, чврста биогорива која се могу користити у средњим и постројењима већих размера обухватају не само дрво, већ и кору, енергетске културе, пољопривредне отпадне производе. Састав и карактеристике биомасе и услови сагоревања утичу на количине насталог пепела и његову дистрибуцију, састав отпадних гасова и реактивност чађи [Zanzi R. и други, 2002.].

Пепео који настаје сагоревањем биомасе је од суштинског значаја за избор одговарајућих технологија сагоревања и технологија за пречишћавање отпадних гасова. Осим тога, формирање летећег пепела, стварање наслага пепела као и логистика везана за складиштење пепела и искоришћење / одлагање пепела зависи од садржаја пепела. Предност имају биомасе које при сагоревању дају мање пепела. Дрво обично садржи релативно ниске количине пепела, док су значајно веће вредности пепела при сагоревању коре, сламе, траве, остатака житарица и воћа. Сагоревање на решетки или у флуидизованом слоју су погодне технологије за сагоревање биомаса са високим садржајем пепела [Oberberger I. и други, 2006.].

Због високог садржаја алкалних метала, који заједно са другим минералним компонентама пепела доводе до таложења пепела, смањује се пренос топлоте и долази до корозије котловских цеви [Carablo J. и други, 2009.]. Током сагоревања биомасе долази до упаравања, калцинисања, оксидације и сулфатизације неких од неорганских садржаја. Сходно томе садржај елемената и једињења се мења у складу са температурама сушења пепела. На температурама изнад 600 °C, ослобађање CO₂ ће се дешавати у исто време као и ослобађање других испарљивих неорганских једињења као што су једињења натријума и калијума.

Коришћење биомасе за производњу електричне енергије доводи до емисија у атмосферу и до стварања чврстог отпада у коме се концентришу метали и други састојци из оригиналне биомасе. Међутим, мало информација постоји о

мобилности метала и њиховим концентрацијама у нуспроизводима сагоревања. Таква информација је од суштинског значаја за коришћење пепела као и за мониторинг и заштиту животне средине.

Потреба за оваквим информацијама расте. Ако се буде повећавала искоришћеност биомасе као горива према предвиђањима, укупна запремина нуспроизвода и отпада ће се такође драстично повећати, што доводи до још јачих притисака на електропривреду да открију алтернативне употребе и / или сигуран начин складиштења нуспроизвода сагоревања биомасе. Поред тога, усвајање напредних технологија конверзије биомасе под различитим реакционим условима другачијим од оних који се користе у системима за сагоревање захтева претходно познавање садржаја микроелемената у биомаси, као и информације о њиховој судбини током конверзије.

У процесу фиторемедијације загађених локација ствара се биомаса са одређеном концентрацијом метала која се одстрањује. Контаминирани биљни отпад може да се складишти на депонијама, редукује помоћу микроорганизама, физичким или хемијским методама или се сагорева. Пепео настао при сагоревању загађене биомасе се солидификује у асфалт, цемент или стакло. Неки метали, као што су Ni, Zn и Cu, могу се рециклирати из отпада и поново користити, при чему се делимично надокнађују трошкови фиторемедијације.

Елементи у траговима, посебно тешки метали, се сматрају једним од главних извора загађења у животној средини. Микроелементи су добили већу пажњу у последњих неколико година, због растуће научне и јавне свести о питањима заштите животне средине и због развоја аналитичких техника за мерење њихових прецизних концентрација [Bakiskan C. и други, 2009.].

Пепео од сагоревања природне биомасе се може користити за потребе ђубрења и обогаћивање земљишта [Obernberger I., Supancic K., 2009.]. Пепео са дна који настаје ко-сагоревањем угља (до 20 % (м/м) биомаса/угаљ) је успешно примењен у изградњи путева и као конкретан агрегат, замена природног камена, док се летећи пепео који настаје ко-сагоревањем угља (до 20 % (м/м) биомаса/угаљ) се користи као адитив у цементу или бетону и као асфалтни филер [Van Eijk R.J. и други, 2012.]. Резултати међународних испитивања су показали да је употреба

пепела са дна од сагоревања биомаса са подручја индустријских активности технички могућа у цементној индустрији или производњи бетона.

Пепео који се добија спаљивањем загађене биомасе може да садржи до 30% метала. Ова концентрација неколико пута премашује концентрацију метала у рудама. Био-пепео или био-руда представља богат извор метала и зависно од исплативости процеса и вредности метали се могу екстраховати. Биомаса садржи око 4 % метала по јединици суве масе, а био-пепео 30 %. Проблем за утилизацију пепела за потребе рециклаже пепела се јавља, на пример, када су концентрације Zn и Cd редом преко 0.08 % и 0.0005 % [Oberberger I. и други, 2006.].

4. Преглед стања проблема на локацији истраживања и избор поступка управљања загађеном локацијом истраживања

Истраживање које је предмет докторске дисертације је вршено на локацији хемијске индустрије „Обојена металургија“, акционарског друштва за производњу и прераду цинка „Зорка“, Шабац у реструктурирању. Ова фабрика је почела са радом 1955. године са капацитетом производње 12,000 тона електролитичког цинка (Zn) како би кроз реконструкције током година достигла производња од 40,000 тона електролитичког цинка и 110 тона кадмијума (Cd) [Despotović S., 2006.]. Локација фабрике је у близини града Шапца, 85 km од Београда и 50 до 200 m од реке Саве, западна Србија (око 44°44'47.41" N, 19°43'16.56" E), (Слика 4.1).



Слика 4.1 Локација истраживања

Током процеса производње у фабрици је настајао индустријски отпад у великим количинама. У време интензивне производње свест о заштити животне средине је била на ниском нивоу. Пракса је била да се индустријски отпад одлаже директно на земљиште у кругу фабрике на за то предвиђеној посебној локацији и да се повремено прекрива слојем земљишта или другог инертног материјала. Временом је дошло до мешања отпада и земљишта и процеђивања отпада у земљиште услед одлагања на отвореном простору. Оваква индустријска одлагалишта нису укључивала посебне конструкције у смислу заштите подземних и површинских вода.

Током година дошло је до развоја људске свести о значају заштите животне средине и заштите здравља људи. Различита истраживања локација индустријских депонија на којима су одложене велике количине отпада, а које нису израђене по техничким препорукама и стандардима су показала да постоји утицај ових депонија на животну средину што је довело до развоја технологија за „чишћење“ или санацију загађених локација.

4.1 Карактеристике процеса производње цинка као узрок постојања извора загађивања

У фабрици „Обојена металургија“, акционарско друштво за производњу и прераду цинка, „Зорка“ Шабац у реструктурирању вршила се производња цинка и кадмијума хидрометалуршким поступком. Цинк се највише употребљава за галванизацију, израду месинга, бронзе и других легура, производњу лимова, трака, цеви, жице, хемијских производа и производа специфичне намене. Животни циклус цинка обухвата вађење руда цинка, примарну производњу цинк, индустријску производњу производа или полу-производа од цинка, широку потрошњу производа од цинка, рециклажу и секундарну прераду и настајање отпада који садржи цинк и који нема употребну вредност.

Процес производње цинка хидрометалуршким поступком је најчешће примењени поступак за производњу цинка. Цинк се углавном добија из руде цинк сулфида, сфалерита, ZnS . Процес се састоји од пет основних корака (Слика 4.1.1):

- (1) концентрисање садржаја цинка флотацијом сулфидне руде како би се из руде добио концентрат цинка са око 44 – 56 % цинка (Zn) и око 31 %

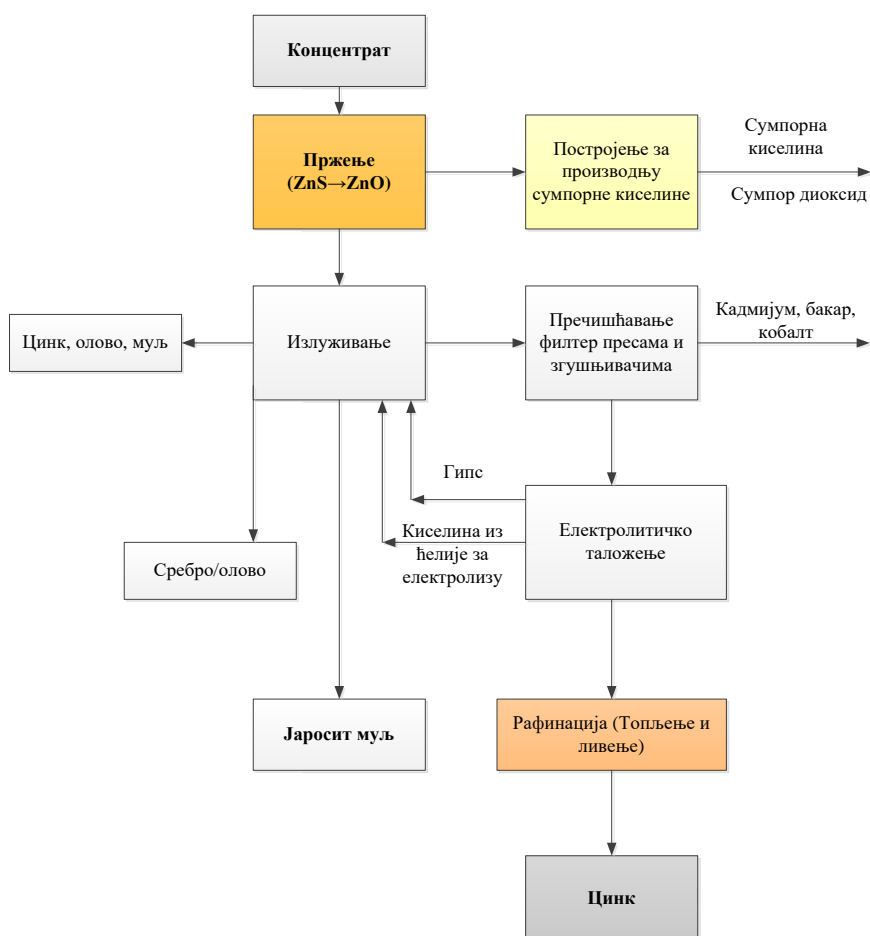
сумпора (S). Цинк концентрат садржи елементарни цинк око 53 %, а остатак чини сумпор (32 %), гвожђе (7,3 %), олово (1.6 %), титан (1.2 %), силицијум (0.81 %), бакар (0.59 %), калцијум (0.42 %), манган (0.36 %), кадмијум (0.24 %), магнезијум (0.19 %), арсен (0.14 %), жива (0.0011 %) итд. [Moors E. H.M., Dijkema J.P.G., 2006.];

- (2) превођење концентрисаног цинк сулфида у цинк оксид (ZnO), такозвано, пржење концентрата цинка сулфидног типа ($ZnS \rightarrow ZnO$), у пећима у флуидизованом слоју на $920\text{ }^{\circ}\text{C}$ при чему се издвајају ферити и процесни отпадни гасови са 7 до 9 % сумпора који се хладе, филтрирају и одводе у погон за производњу сумпорне киселине [Nikolić B. и други, 2002.];
- (3) излуживање ZnO при чему се ZnO раствара. Примењује се неутрално излуживање благим раствором сумпорне киселине и кисело, вруће излуживање сумпорном киселином, концентрације 200 g/l , при температурама од $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ [Nikolić B. и други, 2002.]. У благом раствору сумпорне киселине се врши слабо растварање цинк оксида, али се таложје неке од нечистоћа као што су гвожђе, арсен и антимоно. При процесу излуживања долази до разарања структуре сложеног ферита, ферит цинка, при чему се издваја јаросит муљ као отпад. Да би се гвожђе исталожило додају се алкални метали, натријум или калијум или амонијак. При овим реакцијама добија се нерастворни јаросит муљ, чија је хемијска формула $X - Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ где X може да буде јон амонијума, натријума или калијума. У саставу јаросит муља се налазе и ниже концентрације олова, арсена, кадмијума и живе [Moors E. H.M., Dijkema J.P.G., 2006.]. Поред јаросит муља настаје гипс, $CaSO_4$, и долази до емисије сумпор диоксида, SO_2 . На једну тону произведеног цинка настаје око 0.6 тона јаросит муља и око 0.06 тона гипса, док емисија SO_2 износи око 0.004 тоне [Moors E.H.M. и други, 2005.]. Обзиром да су у јаросит муљу присутни тешки метали, постоји ризик од процеђивања тешких метала. Поред високог садржаја гвожђа, јаросит муљ се не може користити у челичанама због високог садржаја цинка;
- (4) Пречишћавање добијеног раствора Zn филтер пресама и згушњивачима при чему се настаје цинкова прашина која садржи нечистоће племенитих и

других метала као што је кадмијум. Пречишћавање се може вршити цементирањем цинк прашине чиме се уклањају бакар и кадмијум, са Na-Sb tartaratom чиме се уклања арсен, антимон и никл, са ксантогенатом чиме се уклања германијум, са α -nitroso β -naftolom чиме се уклања кобалт и са Ag_2SO_4 чиме се уклања хлор. Настали талози се прерађују са циљем добијања Co, Ge, Cd, Cu или Zn [Lenhard Z., 2008.];

- (5) Електролитичко таложење цинка уз употребу оловне аноде и алуминијумске катоде. На катоди се таложи цинк чистоће до 99.99 %, док се на аноди издваја кисеоник;

Електролитичким таложењем се добија цинк високе чистоће, али уколико добијени цинк има 1 – 3 % примеса, потребна је његова рафинација која се може вршити топљењем катодног цинка у електропешима снаге 600 kW. При топљењу катодног цинка се као топитељ користи амонијум хлорид, око 1 kg / 1 t цинка.



Слика 4.1.1 Процес производње цинка хидрометалуршким поступком

Производња цинка доводи до озбиљних еколошких проблема. Свака тона цинка укључује потрошњу велике количине руде коју треба ископати, пречистити и прерадити. Цинк се добија из природног рудног тела које само по себи укључује и трагове других елемената. У примарној производњи цинка многи од ових елемената се не могу у потпуности издвојити, већ остају у отпадном јаросит муљу. Најважнији еколошки проблеми у индустрији производње цинка су производња великих количина јаросит отпада, емисија сумпор-диоксида из производње сумпорне киселине; висока потрошња енергије примарног производног процеса добијања цинка и са тим у вези емисија угљен-диоксида; широко распрострањена употреба цинка као антикорозивног средства. Иако је степен рециклаже отпада који садржи цинк, као што је отпад из галванизације или отпад од месинга, висок, ипак је значајан губитак цинка у животној средини. Цинк се често користи у врло ниским концентрацијама у неким производима што отежава и поскупљује процес његовог поновног искоришћења [Moors H.M.E., Dijkema P.J. G., 2006.].

4.2 Отпадни јаросит муљ као еколошки проблем

Отпадни јаросит муљ је најважнији ток отпада из производње цинка чије одлагалишта имају негативан утицај на животну средину. Управљање отпадним јаросит муљем је представљало велики проблем у југоисточном делу Холандије, у једном од највећих погона за производњу цинка у свету, компанији Budelco, сада Budel Zink у Budel-Dorplein. Годишњи производни капацитет овог предузећа је више од 200,000 тона цинка, што представља око 4 % светске производње цинка. До 1973. године, отпадни јаросит муљ је одлаган у четири изолована одлагалишта у количини од 120,000 тона годишње [Moors H.M.E., Dijkema P.J. G., 2006.]. На истим одлагалиштима је одлаган и отпадни гипс из производње. Од 1970. године су започели протести еколошких и друштвених група у Холандији због пораста загађења животне средине проузрокованог индустријским активностима. Истраживања која су спроведена 1980. године у самом насељу и у околини Budel-Dorplein су показала загађење баштенског и пољопривредног земљишта кадмијумом и цинком, што је представљало директну опасност за ланац исхране [Moors H.M.E., Dijkema P.J. G., 2006.]. Према овим истраживањима порекло

загађења је било од одлагања отпада насталог процесом добијања цинка. На првом одлагалишту јаросит муља дошло је до процеђивања отпада, што је допринело загађењу подземних вода. Јавност, локалне организације за заштиту животне средине, суседне општине, политичке партије, разне невладине организације врше притисак на предузеће да реши проблем јаросит отпада и да спроведе најбоље доступне технике у данашњој производњи цинка како би спречили даље загађивање животне средине.

Као и у Холандији, одлагани отпадни јаросит муљ на локацији у Шапцу представља велики еколошки проблем посебно због близине међународне реке Саве. Одлагалиште јаросит муља је удаљено од реке Саве око 100 – 500 метара при нормалном водостају. Одлагање јаросит муља је започето 1977. године, при чему је производња цинка на годишњем нивоу била нешто испод 30,000 тона. Производњом једне тоне цинка, генерисано је око једне тоне влажног отпадног јаросит муља (јаросита). До 2006. године, производња се одвијала у прекидима, тако да се данас на депонији налази око 300,000 тона влажног јаросит талога [Despotović S., 2006]. Привремено одлагање овог талога се налази на југоисточном делу комплекса Холдинг Компаније „Зорка“, између крака железничког колосека према „Зорка“ Керамика и Железаре Смедерево - Бели лимови Шабац и Церског ободног канала. Јароситни муљ је годинама одлаган на земљиште површине 7 хектара ($70,000 \text{ m}^2$) у саставу фабричког комплекса (Слика 4.2.1). Дебљина наноса муља је око 2 m, док је запремина одложеног муља око $15,500 \text{ m}^3$. Одлагалиште је обезбеђено насипом [Despotović S., 2006]. Јароситни муљ је помешан са земљом, тако да се ова локација може посматрати као локација са контаминираним земљиштем, а не само као индустријска депонија. У делу одлагалишта је одлаган и други отпад: хемијски отпад и амбалажа од хемикалија из лабораторије, грађевински отпад, амбалажни отпад (Слика 4.2.2). У централном делу одлагалишта је удубљење дубине од 1 до 5 m у коме се скупља вода (Слика 4.2.3). Претпоставка је да је реч о подземним водама.



Слика 4.2.1 Одлагалиште јаросит муља



Слика 4.2.2 Одлагање разног отпада на одлагалишту јароситног муља



Слика 4.2.3 Централни део одлагалишта јаросит муља („Обојена металургија“, А.Д. „Зорка“, Шабац,)

Састав депонованог јаросит муља према пројектованом процесу у фабрици је: цинк, Zn 3 – 5 %, гвожђе, Fe 30 – 32 %, олово, Pb 2 – 2.5 %, бакар, Cu око 0.004 %, вода до 4 %. Према добијеним информацијама од запослених у фабрици стварни састав одложеног јаросита је: цинк, Zn око 10 %, гвожђе, Fe око 23 %, олово, Pb око 4 %, бакар, Cu око 0.4 %, вода до 4 % [Despotović S., 2006.].

Извршена су лабораторијска испитивања отпадног јаросит муља са локације одлагања. Испитивања су обављена у Градском заводу за јавно здравље, Београд [Izveštaj o ispitivanju: 11-730 од 05.12.2003. године] ради утврђивања могућих контаминираних подручја на територији Републике Србије. Табела 4.2.1 приказује резултате испитивања спроведених у Градском заводу за јавно здравље.

Табела 4.2.1 Резултати физичко – хемијских и хемијских анализа отпадног јаросит муља са локације одлагања у кругу фабрике у Шапцу

Параметар	Нађена вредност
рН вредност (10 % воденог раствора)	3.1
Садржај влаге (%)	29.18
Укупни угљоводоници (mg/kg)	< 5
Садржај метала (mg/kg)*	
Cd	472.3
Zn	52,452
Cu	3,807
Ni	14.1
Hg	0.85
As	1,692
Fe	282,000

*сува маса

На основу резултата испитивања се може закључити да је отпадни јаросит муљ опасан отпад, а на основу важећих прописа Европске Уније [Commission Decision 2000/532/EC, Commission Decision 2003/33/EC] као и на основу законских прописа Републике Србије [Sužbeni Glasnik RS, 92/2010, Službeni Glasnik RS, 56/2010].

Отпадни јаросит муљ се класификује као опасан отпад, групе отпада 11 - отпади од хемијског третмана површине и заштите метала и других материјала; хидрометалургија обојених метала (активност у којој настаје отпад), у процесу у коме настаје отпад: 11 02 - отпади из хидрометалуршких процеса обојених метала, индексног броја отпада 11 02 02 - муљеви из хидрометалургије цинка (укључујући јаросит и гетит), а према Каталогу отпада који је збирна листа неопасног и опасног отпада према којој се врши разврставање отпада у зависности од места настанка и његовог порекла [Commission Decision 2000/532/EC, Council Directive 91/689/EEC, Sužbeni Glasnik RS, 56/2010].

Такође, отпадни јаросит муљ се категорише као отпад категорије Q8 - Остаци из индустријских процеса (нпр. шљака, дестилациони талози и др.) према Листи

Категорије отпада [Council Directive 91/156/EEC, Directive 2006/12/EC; Directive 2008/98/EC; Sužbeni Glasnik RS, 56/2010].

На основу укупног садржаја токсичних метала: олова Pb, кадмијума Cd, бакра Cu и цинка Zn, од 5.67 % у отпадном јароситном муљу што је више од 0.3 % који је гранична вредност концентрације за укупан садржај токсичних супстанци у отпаду које га чине опасним [Commission Decision 2000/532/EC, Sužbeni Glasnik RS, 56/2010], садржаја кадмијума, Cd, од 472.3 mg/kg (\approx 0.05 %), референтна вредност, гранична вредност концентрације за укупан садржај Cd у отпаду који га чине опасним 60 mg/kg и металоида (хемијски елементи који су између метала и неметала и немају изразите особине метала) арсена, As од 1,692 mg/kg (\approx 0.17 %), референтна вредност, гранична вредност концентрације за укупан садржај As у отпаду који га чине опасним 50 mg/kg отпад показује карактеристику опасности токсичност [Committee on Risk-Based Criteria for Non-RCRA Hazardous Waste, 1999.] рН вредност 10 % воденог раствора јаросит муља од 3.1 показује киселу средину. У животној средини при процеђивању јаросит муља у природним условима долази до стварања киселог елуата који показује особине корозивних материја. Доња гранична рН вредност за одлагање отпада у животну средину је 6 [UNEP/CHW.7/11/Add.3, 22.07.2004.; Council Decision 2003/33/EC; Sužbeni Glasnik RS, 56/2010]. Отпадни јаросит муљ се не може директно одлагати у животну средину, на и у земљиште. Одлагање је једино могуће на специјално пројектовану депонију за опасан отпад под контролисаним условима [Council Directive 1999/31/EC, Council Decision 2003/33/EC, Sužbeni Glasnik RS, 92/2010, Sužbeni Glasnik RS, 56/2010].

Отпад се може класификовати као опасан отпад који показује опасне карактеристике:

- H6 - „Отрован“: супстанце и препарати (укључујући веома токсичне супстанце и препарате) који, ако се удишу или гутају или ако продиру кроз кожу, могу укључити озбиљне, акутне или хроничне ризике по здравље, и чак смрт;
- H15 - Отпад који има својство да на било који начин, након одлагања, производи друге супстанце, нпр. излужевине, које поседују било коју наведену карактеристику (H1-H14). Јаросит муљ се према Y листи - Листа

категорија или сродних типова опасног отпада према њиховој природи или према активности којом се стварају категорише категоријом Y27 - течности или муљева који садрже метале или метална једињења, док су компоненте које га чине опасним (С листа): С6 – једињења бакра, С7 – једињења цинка, С8 – арсен, једињења арсена, С11- кадмијум, једињења кадмијума [Council Directive 91/689/EEC, Sužbeni Glasnik RS, 56/2010].

4.3 Избор поступка

Управљање отпадним јаросит талогом у фабрици „Обојена металургија“, А.Д. „Зорка“, Шабац није било у складу са заштитом животне средине. Отпад се одлагао директно на земљиште у слојевима, мешао се и прекривао земљом на чијој се површини након престанка одлагања отпада формирао биљни прекривач. Обзиром на количину одложеног отпада на локацији је присутна већа количина отпада у односу на само земљиште. Физичке и хемијске карактеристике земљишта на испитиваној локацији су дате у Табели 4.3.1. На основу података о саставу земљишта се закључује да је земљиште на локацији истраживања иловасто са ниским садржајем органске материје што утиче на друге карактеристике земљишта, порозност и проводност воде, као и на раст биљака [Јовановић Лј. и други, 2004.]. На локацији истраживања постоји биљни прекривач при чему су заступљене самоникле биљке као што су: дрвенасте биљке: *Populus ssp.* (топола), *Robinia pseudoacacia* L. (false acacia, багрем), *Ailanthus glandulosa* L. (кисело дрво), коровска биљка (полудрвенаста), *Artemisia artemisiifolia* L. и зељаста лековита биљка, *Verbascum thapsus* L. (дивизма).

Табела 4.3.1 Састав земљишта на локацији „Обојена металургија“, А.Д. „Зорка“, Шабац

Структура тла %					
Крупна гранулација – фрагменти стена > 2,0 mm укључујући шљунак и камење	Песак 2.0-0.05 mm	Муљ 0.05-0.002 mm	Глина <0.0002 mm	СаСО ₃ %	Органски С %
39.69	39.51	14.56	5.97	3.74	1.41

На основу резултата испитивања јаросит муља (Табела 4.2.1) претпоставило се да је земљиште контаминирано тешким металима: оловом, кадмијумом, цинком, багром и арсеном. Физички и хемијски облик метала у земљишту утичу на одабир ремедијационог третмана. Информације о физичким карактеристикама локације, тип и ниво контаминације на локацији се морају познавати како би се утврдио утицај загађујућих материја и алтернативни поступци за ремедијацију. Контаминација земљишта би требало да се карактеризује и да се установе тип, количина и дистрибуција загађујућих материја кроз различите медије. Такође би требало познавати ремедијационе циљеве. Табела 4.3.2 садржи податке о израчунатим циљним, односно граничним вредностима концентрација и ремедијационим вредностима концентрација за укупан садржај појединих метала у земљишту на локацији истраживања, а на основу важећих законских прописа који се односе на управљање и контаминацију земљишта и на основу испитаног састава земљишта на локацији истраживања.

Табела 4.3.2 Граничне и ремедијационе вредности концентрација метала у земљишту на локацији одлагалишта јаросит муља „Обојена металургија“, А.Д. „Зорка“, Шабац

Метал	Гранична вредност mg/kg	Ремедијациона вредност mg/kg
Арсен As	17.95	34.05
Кадмијум Cd	0.48	7.21
Хром Cr	61.94	235.37
Бакар Cu	19.43	102.54
Олово Pb	57.38	357.78
Никл Ni	15.97	95.82
Цинк Zn	70.03	360.13

Хемијски облик, токсиколошке особине и специфичност метала који су били предмет проучавања су важан аспект контаминаности земљишта. Утицај хемијског облика у коме се налазе метали на транспортне путеве у животној

средини и њихова мобилност су од значаја за разумевање процеса и избор ремедијационе технологије.

Како би се дошло до одабира ремедијационе технологије коју би било могуће применити на локацији истраживања развијене су фазе у истраживању: карактеризација локације, помоћна испитивања, одабир процеса ремедијације на основу претходних истраживања, опција ремедијације и одржавање и праћење одабране опције ремедијације. Табела 4.3.3 описује сврху и функцију сваке од фаза вршеног истраживања.

При испитивању потенцијалне контаминације испитиване локације коришћене су две фазе: 1) карактеризација локације и 2) истраживање процеса ремедијације. Карактеризација локације је примењена због очекиваног одлагања опасног отпада на испитиваној локацији. Почетна анализа локације је примењена због идентификације присуства и типа загађујућих материја. Обзиром на информације о ранијим активностима на локацији, одлагања јаросит муља, предузети су кораци као што су обилазак локације, узорковање и испитивање изабраних медија како би се обезбедио довољан број података о загађености земљишта на локацији и потреби за ремедијацијом (Слика 4.3.1). Узорци који су се узимали и испитивали су резултат професионалног знања и познавања историје локације.

Фаза детаљног и циљаног истраживања ремедијационог поступка је био даљи примењени поступак карактеризације. Подаци који су добијени истражним поступком су коришћени за процену угрожености животне средине и здравља људи. Био је потребан довољан број података и знање о самој локацији истраживања како би се идентификовали и евалуирали будући ремедијациони поступци.

Слика 4.3.1 приказује процес од почетног истраживања локације истраживања, преко одабира ремедијационе технологије до саме акције ремедијације уз затварање локације.

Табела 4.3.3 Кораци истраживања, сврха и функција

Фаза истраживања	Сврха и функција	Напомена
Карактеризација локације	<p>Идентификација присуства и тип загађујуће материје</p> <p>Утврђивање да ли су примењени одговарајући стандарди, критеријуми и препоруке</p> <p>Идентификација области интересовања</p> <p>Утврђивање да ли су оправдане наредне операције</p>	<p>Коришћени постојећи подаци, евалуација података на локацији, узорковање и лабораторијске анализе</p> <p>Типично прва и најчешће примењивана операција</p>
Помоћна испитивања	<p>Одређивање природе и обима контаминација за сваку област од интереса (земљиште, отпад, биљни свет, процедурна вода)</p> <p>Детаљна разграничавања који се од медија истражују на локацији</p> <p>Идентификација извора загађујућих материја</p> <p>Идентификација путева миграције загађујућих материја</p> <p>Одрђивање утицаја на здравље људи и животну средину</p> <p>Сакупљање података ради утврђивања одабраног подручја и метода ремедијације</p>	<p>Коришћење испитивања на локацији, узорковање и лабораторијске анализе</p> <p>Карактеризација фаза, утврђују се негативни утицаји на биљни и животињски свет, опасности по здравље људи и животну средину, могућност да загађујуће материје потичу са друге локације</p>
Одабир процеса ремедијације	<p>Одабир најбоље опције за ремедијацију или чишћење локације</p>	<p>Укључује успостављање циљева ремедијације и идентификацију / евалуацију алтернативних процеса ремедијације</p>
Опција ремедијације/ Акција	<p>Имплементација одабраног процеса</p>	<p>Укључује припрему документације</p>

Фаза истраживања	Сврха и функција	Напомена
Операција, одржавање и праћење	Операција која је у дужем временском трајању, одржавање и праћење ефеката изабраног поступка	Укључује и затварање локације након примењеног поступка

Извршена је иницијална карактеризација локације истраживања која се састоји од фазе истраживања и анализе информација о локацији: историја локације и њено тренутно стање, процеси који су се вршили на испитиваној локацији, обилазак локације, промене у процесима на локацији и управљање отпадом из технолошких процеса, анализа законских прописа, процена загађујућих материја, критеријуми за ремедијацију и планирана је друга фаза карактеризације локације кроз одабир медија за испитивање, планирање узорковања, контроле квалитета лабораторијских анализа, аналитичке процедуре.

Такође су анализирани могући рецептори загађујућих материја пореклом из отпада који је одлаган на испитиваној локацији и утицаји на животну средину и живи свет, као и даља намена локације у индустријској зони Шапца.

Одређивање која је акција или процес ремедијације потребан за решавање контаминације локације представља степенован процес од широко идентификованих опција, преко законских критеријума и смерница, до одабира одговарајуће мере за ремедијацију. Успостављене су реалне акције ремедијације уз идентификацију обима активности, провере одговарајуће технологије и коначно одабира одговарајућег процеса ремедијације.

Одабир ремедијационог поступка обухвата анализе усаглашености са стандардима, критеријумима и препорукама у међународној и домаћој литератури и прописима, ефикасности поступка, смањења токсичности загађеног земљишта, анализу свеобухватности у заштити здравља људи и животној средине, анализу економичности. Примена одабраног ремедијационог поступка укључује пројектовање којим се успостављају величина, обим и карактер ремедијације и планирање радова који ће се предузети.

Основ за избор поступка ремедијације је остваривање оптималног могућег техничког решења и по будућем изгледу и намени ових површина и по цени за извођење предвиђених радова. Током избора поступка ремедијације извршен је и

преглед трошкова за поједине ремедијационе технологије које би се могле применити на локацији истраживања. Тако на пример, трошкови хемијске ремедијације испирања земљишта која се може применити за земљишта која су загађена Pb, Cr, As, Cd и Cu [Cynthia R. и други, 1997.] износе 25 - 300 \$US / t [Mulligan N.C. и други, 2001.], трошкови солидификације која се може применити за земљишта која су загађена Pb, Cr, As, Cd, Zn и Cu [Cynthia R. и други, 1997.] износе 60 - 290 \$US / t [Mulligan N.C. и други, 2001.], трошкови витрификације која се може применити за земљишта која су загађена Pb, Cr, As и Cd [Cynthia R. и други, 1997] износе 400 - 870 \$US / t [Mulligan N.C. и други, 2001.], док трошкови фиторемедијације која се може применити за земљишта која су загађена Pb, Cr, As, Cd и Zn [Cynthia R. и други, 1997.] износе 10 - 50 \$US / m² [Mulligan N.C. и други, 2001.].

При одабиру ремедијационе технологије требало је избегавати решења која су скопчана са сувише великим материјалним и финансијским улагањима, а циљеве је требало прилагодити мање захтевним, али довољно ефикасним решењима. Постављање одговарајућих временских рокова за извођење појединих ремедијационих радова је подразумевано, ради поштовања редоследа спровођења поступака ремедијације.

Неуспеси и лоше извођење ремедијације и сличних поступака којим се побољшава земљишни простор нису ретки, пре свега због непажње према потреби да се повеже избор врста и техника извођења са ограничењима раста на земљишном супстрату. Детаљни планови се могу сматрати остварљивим, уколико су засновани на експерименталним истраживањима, која потврђују да су ремедијација и сродни мелиоративни поступци и предлози за коначно коришћење земљишта технички могући [Dželatović Ž., 2006.].

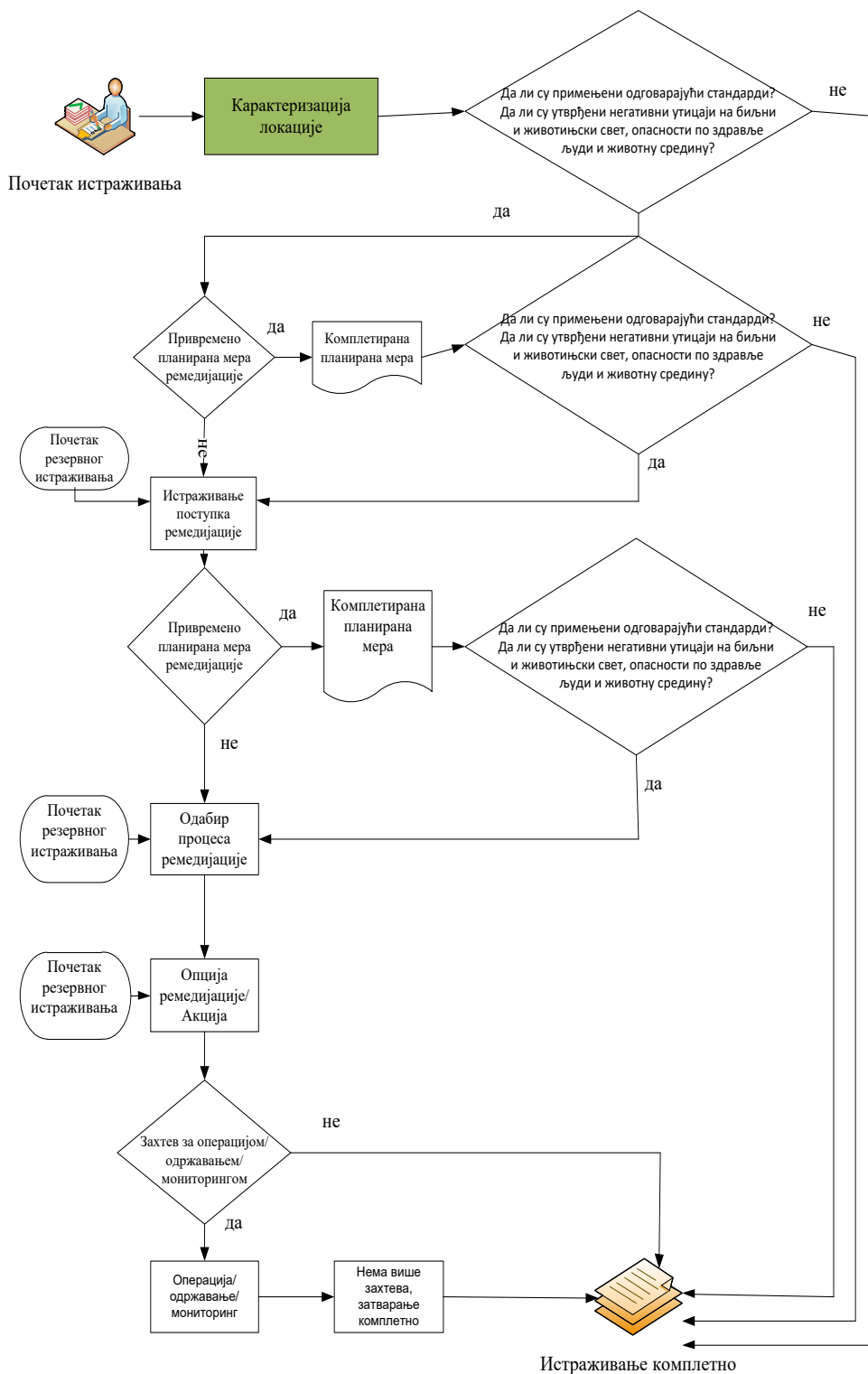
Постављене су основе за акциони план за ремедијацију чија реализација зависи од добијених резултата испитивања изабраних медија у одређеном времену. У оквиру истраживања препознати су кључни медији: земљиште које је помешано са одложеним отпадом и биљке које самоникло расту на локацији истраживања. Обзиром на карактеристике биљака и врсте загађујућих материја, могућих путева експозиције загађујућих материја, као и могућих бенефита од употребе биљне масе и узимајући у обзир статус фабрике „Зорка Обојена

металургија“ акционарско друштво за производњу и прераду цинка Шабац у реструктурирању у процесу приватизације и расположеност јавности Шапца према технологијама за третман или одлагање отпада закључено је да правац истраживања буде могућност фиторемедијације као одабране технологије ремедијације и одабир биљне културе која је заступљена на локацији и могућа употреба добијене биомасе као извора за добијање енергије. У том смислу су вршени узорковање и анализа изабраних медија. Обзиром да је фиторемедијација дуготрајан поступак било је потребно одржавање и праћење ефеката изабраног поступка у дужем временском периоду. Праћење изабраног поступка фиторемедијације самониклим (аутохтоним) биљним врстама у оквиру израде ове докторске дисертације трајало је 7 година.

5. Поставка истраживања – материјал и методе

Локација истраживања, индустријска „депонија“ фабрике „Зорка-Обојена металургија“ акционарско друштво за производњу и прераду цинка Шабац у реструктурирању, је била одлагалиште индустријског отпада, првенствено јаросит муља, који је одлаган директно на земљиште. Временом је дошло до мешања отпада и земљишта и процеђивања отпада у земљиште услед одлагања на отвореном простору. Због загађења животне средине на локацији одлагања отпадног јаросит муља и ризика од процеђивања тешких метала из јаросит муља у подземне воде и реку Саву, постојала је потреба за истраживања везано за санацију и ремедијацију локације. Правац одабраног истраживања је испитивање опција фиторемедијације као одабране технологије ремедијације, са циљем примене истражених опција на земљиштима загађеним тешким металима уз одабир биљне културе за фиторемедијациони поступак чија би се биомаса употребила у енергетске сврхе.

Примењени поступци у истраживању и методе узорковања и анализе су засновани на стандардним методама и међународним препорукама које се односе на контаминирано земљиште при чему су коришћени стандардни материјали и опрема.



Слика 4.3.1 Токови истраживања ремедијације загађеног земљишта на одабраној локацији и ток примене одабраног поступка ремедијације

Током истраживања требало је идентификовати типове и локације узорковања, као и материјале који ће се узорковати ради карактеризације и могућностима примене могућег процеса фиторемедијације и одабира биљне културе за фиторемедијацију, поставити кораке унутар самог процеса узорковања и идентификовати друге информације од значаја за развој плана узорковања, развити план истраживања на основу иницијалног узорковања и анализа супстрата за испитивање: контаминираног земљишта и биљних култура које чине биљни прекривач на локацији истраживања, вршити одабир параметара испитивања који су од значаја за одабрани поступак ремедијације, а који ће бити праћени током истраживања уз идентификацију протокола и процедура за обезбеђење квалитета добијених података.

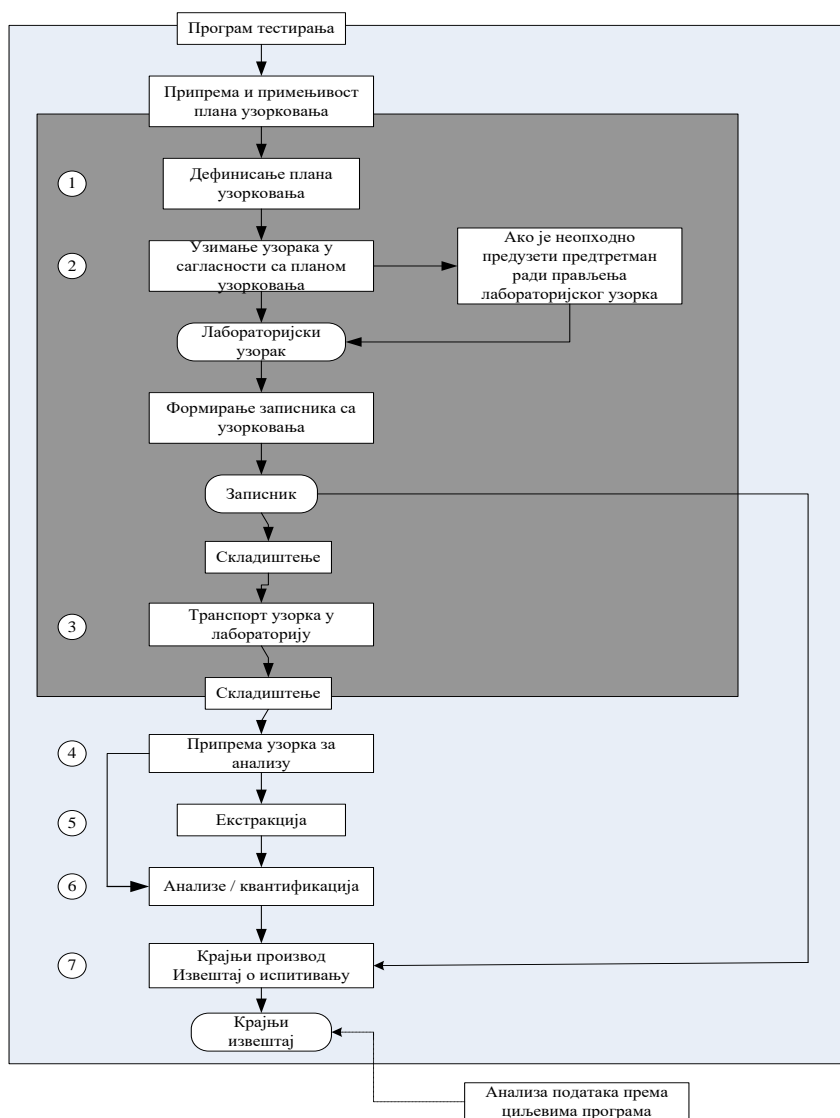
Обзиром да је реч о хетерогеним материјалима, опасним отпадом загађеном земљишту и биљним културама са загађене локације, а који су предмет истраживања развијен је програм анализа за, на локацији затечене количине испитиваних материјала и њихове карактеристике које су од значаја за његово дефинисање имајући у виду циљеве истраживања. У свакој од година истраживања су: дефинисани програм узорковања и узимање узорака у складу са програмом узорковања, вршен је транспорт узорака до акредитоване лабораторије где су вршене анализе узорака, припремане су тест порције узорака, вршена су експериментална испитивања у лабораторијским условима и анализа и квантификација одабраних параметара испитивања са израдом извештаја о мерењима (Слика 5.1).

5.1 Процес дефинисања плана узорковања

Процес дефинисања плана узорковања је итеративни процес који се понавља неколико пута пре него што се прихвати последња верзија плана узорковања [EN 14899, 2005]. Као производ процеса настаје План узорковања.

План узорковања садржи циљ и сврху узорковања, податке о власнику локације и о локацији на којој се врши узорковање, технике узорковања, опрему и прибор за узорковање, мере заштите и безбедности узоркивача, начин транспорта узорака у зависности од врсте супстрата који се узоркује и друге податке од важности за валидност аналитичких резултата.

Истраживач одлучује кроз процес дефинисања плана узорковања да ли је потребна претходна квантитативна анализа или је неопходна детаљна квантитативна анализа, који супстрати се узоркују, који параметри треба да буду анализирани, који ће типови опреме бити употребљени и које врсте мерења су потребне.



Слика 5.1 Програм анализа за, на локацији истраживања, затечене количине испитиваних материјала и њихове карактеристике

У процесу карактеризације локације и израде плана истраживања су:

- (1) Издвојени супстрати за испитивање:
 - а) контаминирано земљиште и

- б) биомаса на контаминираним земљишту;
- (2) Идентификовани су циљеви истраживања: могућност фиторемедијације контаминираним земљишта тешким металима и арсеном и одабир биљне врсте која је присутна на локацији истраживања и употреба биомасе биљних врста у енергетске сврхе,
- (3) Истражени су подаци о локацији истраживања и одабраним супстратима за испитивање.

Анализом информација о локацији је утврђено да је недовољно познат процес на локацији, посебно механизам процеса између контаминираним земљишта и аутохтоних биљних врста које су опстале на локацији после више година. Идентификовани су кључни елементи који би могли утицати на узорковање: јаросит муљ је одлаган на локацији истраживања, биљке су малог раста, а потребно је вршити мониторинг процеса на истој биљци, постоји могућност оштећења биљака при узорковању, у деловима године постоји могућност подизања нивоа подземних вода што би довело до испирања контаминираним земљишта. Дефинисана су места и тачке узорковања која су везана за биљне врсте чије је присуство утврђено на локацији истраживања. У првој години истраживања места и тачке узорковања су били везани за дрвенасте биљке: *Robinia pseudoacacia* L. (False acacia, багрем), Слика 5.1.1 и *Ailanthus glandulosa* L. (кисело дрво), Слика 5.1.2 и коровску, полудрвенасту биљку *Artemisia artemisiifolia* L., Слика 5.1.3, да би у следећим годинама истраживање обухватило и маста узорковања која су везана и за дрвенасту биљку, *Populus ssp.* (топола), Слика 5.1.4 и зељасту биљку, *Verbascum thapsus* L. (дивизма), Слика 5.1.5. Изабран је ручни метод узорковања, копањем земљишта ашовом и лопатицом за узорковање, ископавањем дела корена и сечом одговарајућим секачима дела корена и дела надземног дела са листом. Одређена је величина и начин обележавања узорака, као и начин паковања и транспорта узорака до аналитичке лабораторије. Предвиђена је величина узорака земљишта од 2 - 5 kg, а за узорке надземног дела или корена одабране биљне културе 0.5 - 1 kg у зависности од доступности.



Слика 5.1.1 *Robinia pseudoacacia*
L. (False acacia, багрем)



Слика 5.1.2 *Ailanthus glandulosa* L.
(кисело дрво)



Слика 5.1.3 *Artemisia artemisiifolia* L.



Слика 5.1.4 *Populus ssp.* (топола)



Слика 5.1.5 *Verbascum thapsus* L.

Узорци су обележавани на следећи начин: узорку је додељен идентификациони број коме је придодата ознака за испитивани супстрат: за земљиште „soil“, што у преводу са енглеског језика значи земљиште, за надземни део биљке „shoot“ што у преводу са енглеског језика значи надземни део, а за корен биљке „root“ што у преводу са енглеског језика значи корен. Прилог А, садржи називе, врсте узорака и идентификационе бројеве узорака земљишта и делова биљака узоркованих у време периода истраживања. Планом узорковања је било предвиђено да се паковање земљишта врши у пластичним врећама које се складиште у ручном фрижидеру ради транспорта до аналитичке лабораторије, док су делови биљака паковани у папирне вреће.

За физичко хемијска испитивања узорака је одабрана Лабораторија за хуману екологију и екотоксикологију, Градски завод за јавно здравље, Београд.

Током истраживања водило се рачуна да буду покривена сва годишња доба како би се пратиле истраживане биљне културе и њихово понашање услед временских услова (Слика 5.1.6). Временски период истраживања је трајао седам година, при чему је узорковање и испитивање супстрата вршено у 5 од 7 година истраживања.

Праметри испитивања су одабрани према врсти загађујућих материја које потичу из отпада који је одлаган на локацији истраживања и утицају појединих параметара на биодоступност загађујућих материја. Поред узорака који су дати у Прилогу А једнократно је, ради провере података и испитивања могућих промена на локацији истраживања, извршено композитно узорковање земљишта са контаминираним локације у четвртој експедицији.



Слика 5.1.6 Изглед локације узорковања кроз године истраживања

5.2 Опис метода узорковања

Узорковање се одвијало у више фаза при чему су јединице за узорковање у свакој фази подузорковане из веће јединице, одабране у претходној фази. Узорци земљишта које је контаминирано опасним отпадом су узимани како би се одредиле физичке, физичко – хемијске и хемијске карактеристике земљишта на коме је одложен опасан отпад. Узорци који су сакупљени требали су да буду репрезентативни и да буду предузете све мере да узорци не претрпе неке промене између узорковања и анализе. Узорци су третирани као поремећени узорак [ISO 10381-2, 2002.] у коме везе честица земљишта олабављују и раздвајају се током процеса узорковања. Техника узорковања је одабрана тако да сакупљени узорци који су достављени лабораторији за анализе могу дати информације о хемијском саставу испитиваног земљишта и његових физичких карактеристика на локацији истраживања. Избор технике узорковања је зависио од захтеване прецизности резултата у зависности од интервала концентрација компоненти и типа анализа. Такође је морало да се води рачуна о мерама које је требало преузети како не би дошло да контаминација, промене састава током излагања ваздуху и другим могућим утицајима који би утицали на резултате испитивања. Техника

узорковања се састоји из две фазе: приступа месту узорковања, уклањање површинског слоја и копање, бушење до жељене дубине, и узимање узорака. Како би се верификовала контаминираност локације и степен чишћења требало је комбиновати узорке земљишта на локацији истраживања, а да би се верификовали процеси између биљака и земљишта било је потребно узети узорке земљишта у непосредној близини корена биљака. Обзиром да циљ узорковања није био одређивање профила земљишта, нити микробиолошка испитивања, нити присуство испарљивих материја приступљено је узорковању поремећеног узорка земљишта.

Укупна површина локације истраживања је око 45,000 m², што значи да је реч о великој локацији за чишћење од контаминације. Према препорукама за карактеризацију земљишта и верификацију контаминираности средњих и великих локација (већих од 10,890 m²) потребано је применити стратегију стратешког случајног узорковања којим се минимизира пристрасност у узорковању [DNR Guidance document, 1994.]. Обзиром да циљ истраживања није простирање контаминације, приступљено је једноставном, случајном узорковању поремећених узорака земљишта.

5.3 Опис поступка узорковања и припреме узорака за транспорт

Појединачни, случајан узорак (порција за узорковање) земљишта је узет са дубине која није мања од 10 cm. Узорци земљишта се обично узимају до дубине од 25 – 30 cm, или са мање дубине, ако је дубина површинског слоја мања од те дубине. Узорци са локације истраживања су углавном узети ашовом, сондом или сврдлом. Примењен је поступак добијања репрезентативног узорка земљишта који се састоји од 20 – 25 појединачних, случајних порција земљишта [HE UZ 010, 2009.].

Ашовом је вађено грумење земље. Уз ивицу направљене су рупе забадањем ашова од површине до дубине од око 25 cm пажљиво извађено земљиште (Слика 5.3.1).

Ножем је направљен „каиш“ по земљишту које је на ашову, ширине 3 - 4 cm, уздужно. Земљиште лево и десно од „каиша“ је одбачено, а „каиш“ земљишта је пренесен у кофу. Овај поступак је понављан за све порције узорака земљишта.

Након узимања последњег појединачног узорка земљиште је добро измешано у кофи, а веће грудве земљишта, камење и делови биљака су одстрањени.



Слика 5.3.1 Припремљена површина земљишта на месту узорковања



Слика 5.3.2 Упаковани узорци земљишта

Обзиром на број појединачних узорака, узорак који је добијен мешањем је велике запремине. Због тога се поступком „четвртања“ смањила количина узорка. Узорци земљишта (Слика 5.3.2) су паковани у полиетиленске кесе или у стаклене тегле са поклопцем у количини од око 2 kg. При самом паковању се водило рачуна да се спречи физичко оштећење амбалаже како не би дошло до губитка или контаминације узорка. Из разлога предострожности коришћено је паковање једне амбалаже унутар друге. Такође се водило рачуна да у кеси или тегли буде минималан ваздушни простор.

Узорковани узорци земљишта су обележени јасним ознакама. Обележавање је вршено директно на амбалажи у коју су узорци упаковани, на самолепљивим етикетама или убацивањем папира са ознакама у дуплу пластичну врећу. Обележавање узорака је вршено тако да ознака садржи идентификациони број и назив узорка, локацију и датум узорковања и ознаку лабораторије у којој се врши испитивање.

До лабораторије у којој су рађене анализе узорака земљишта, узорци су складиштени у ручном фрижидеру (4 ± 2 °C), док је превоз узорака вршен током дана када је вршено узорковање.

Узорковање биљних култура је вршено са циљем добијања информације за улаз биомасе у систем. За на пример, сирове житарице и неке хортикултуре, врсте (род), периоди резања, датум сађења, ширина редова садница или старост у време узорковања су важни подаци који се евидентирају. Стање приноса и биомасе се одређује по јединици површине, а такође од значаја информација о стању корена. Време и фреквенција одређивања зависи од система, његове старости и физиолошких фаза. Уопште већина техника за узимање узорака које се користе за усеве важе и за узорковање аутохтоних врста. Методологија узорковања зависи од природе локације и области животне средине. Обзиром да је локација узорковања по површини била велика област узорковања, онда је коришћена метода случајних узорака.

Локација истраживања је сложено удружење више култура просторно хетерогених, тако да је узорковање зависило од циљева самог истраживања и дистрибуција биљних култура је занемарена. Узорковане су само доминантне биљне културе. Узорковање је вршено ручно, сечењем и резањем (Слика 5.3.3, Слика 5.3.4). Узорци су паковани у папирне или полиетиленске вреће и обележени самолепљивом налепницом на спољњој страни амбалаже.



Слика 5.3.3 Узорковање корена дела одабране биљне културе



Слика 5.3.4 Узорковање надземног дела одабране биљне културе

Узорковање корена одабраних биљних врста је вршено на дубини од око 25 – 40 cm дубине (Слика 5.3.3). Узорак дела корена је узоркован тако да буде у непосредној близини ископа из кога је узиман узорак земљишта, осим код

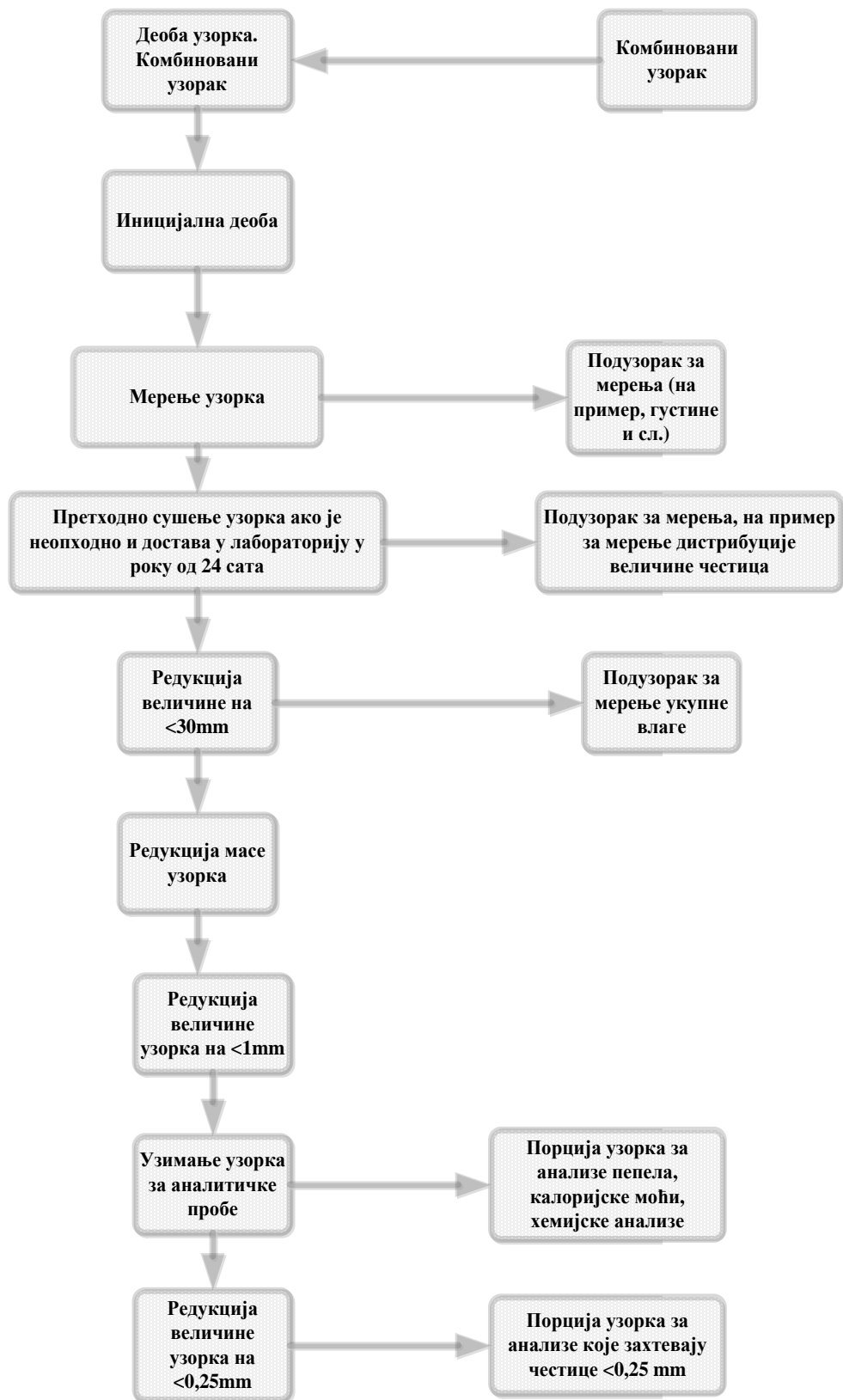
биљака, као што је то био случај код багрема, где је морало да се приступи узорковању са веће дубине. Узорковани су делови корења, како би се вршио мониторинг усвајања метала на истој биљци. Узорковање је вршено ручно, методама ископавања, сечења и резања. Узорци су паковани у пластичне и папирне вреће са ознаком биљне врсте и идентификационим бројем узорка.

При узорковању корена сачувана су језгра земљишта са кореном. Узорке је било могуће чувати на 4 °C током једне недеље.

5.4 Опис метода хемијских анализа и примењених техника

Да би се извршиле хемијске анализе узорака земљишта и биљног материјала узоркованих на локацији истраживања било је потребно извршити припрему узорака у лабораторији за испитивање.

Узорци земљишта који се анализирају у лабораторији се деле у подузорке или узорке за аналитичку процедуру. Основни принцип за смањење узорка је да се састав узорка узет на локацији истраживања неће мењати током сваке фазе припреме. Сваки под узорак треба да буде репрезент оригиналног узорка [SRPS CEN/TS 14780, 2009.]. Током припреме узорака коришћене су две основне методе: редукција масе деобом узорка и редукција величине честица узорка (Слика 5.4.1). Обзиром да је количина узорка земљишта узоркованог на локацији истраживања била око 2 kg у лабораторији је примењен поступак четвртања до масе од око 1 kg [ISO 23909, 2008.]. Поступак припреме узорака земљишта за физичко-хемијске анализе је спроведен кроз следеће поступке припреме узорака: сушење, уситњавање, просејавање, делење и млевење (Слика 5.4.2).



Слика 5.4.1 Процедура смањења узорка са локације истраживања



Слика 5.4.2 Дијаграм претходне обраде узорка земљишта

Узорци земљишта су сушени на ваздуху или у електричној сушници на температури која не прелази 40 °C [SRPS ISO 11464, 2004.]. Узорак земљишта је сушен до тренутка када губитак масе није већи од 5 % масеног удела за 24 h и након сушења уситњен дробљењем или млевењем [SRPS ISO 11464, 2004.]. Земљиште је просејно и фракција мања од 2 mm је раздвојена механички или руком, да би се обезбедила репрезентативност подзорковања за анализе. За анализе садржаја метала у узорцима земљишта су потребни подзорци мањи од 2 g, па је величина честица смањена на фракције мање од 2 mm. Припремљен лабораторијски узорак је подељен у репрезентативне делове од 100 g до 300 g.

За припрему земљишта и узорковање у лабораторији коришћена је следећа опрема: електрична сушница, са терморегулацијом и брзом вентилацијом, која омогућава одржавање температуре од 40 ± 2 °C; дробилица, млин, аван са тучком, дрвени чекић или чекић од другог меког материјала (Слика 5.4.3); плочасто сито, са отворима величине 2 mm; сито са отворима величине 250 μ m; аналитичка вага, са могућношћу читавања и са тачношћу од 0.1 g; вага, погодна за употребу и са тачношћу од 1 g; разделявач узорака.



Слика 5.4.3 Млевење узорака на млину за млевење: Model: Cutting Mill SM 200, Retsch, Градски завод за јавно здравље Београд

Биљни материјал се анализира као свеж или лиофилизиран (осушен замрзавањем), посебно ако су од интереса за истраживање растворљива једињења. Примењен је метод сушења биљног материјала на ваздуху током 2 недеље, уз адекватну вентилацију како би се минимизирао губитак микроба или ензима.

После сушења, узорак биљног материјала је припремљен и просејан кроз једномилитарско сито.

Поступак припреме корена је спроведен на следећи начин: прво је корен одвојен од земљишта, а затим је опран од земљишта. Да би се опрао употребљено је сито, од 2 mm и млазница за воду. Млазом воде и потапањем у воду је скинута земља са корена уз мешање руком, а затим је корен испран са дејонизованом водом. Када је корен испран остављен је да се осуши на ваздуху током 2 недеље.

Након сушења биљног материјала на ваздуху вршена је редукција масе и величине честица мљењем [Retsch GmbH & Co. KG, 2004.]. Узорци су припремани сечењем до величине честице мање од 30 mm за одређивање укупне влаге, мљењем до величине честица мање од 1 mm за одређивање пепела, топлотне моћи и друге анализе, док је за одређене хемијске анализе припрема рађена мљењем уз гњечење до величине честица мање од 250 μ m за [CEN/TS 14780, 2005.]. Ради добијања репрезентативних узорака за сваку врсту анализа у лабораторији потребно је раздељивање узорка [EN 15002, 2006.]. Након раздељивања узорци су анализирани или су чувани у мраку до анализе, на 4 ± 2 °C у одговарајућој амбалажи. Током истраживања су коришћене домаће и међународне методе испитивања и друге међународне препоруке.

Преглед основних параметара испитивања, примењених метода испитивања и коришћених техника и опреме за анализе је дат у Прилогу Б ове тезе.

Одређивање влаге је вршено сушењем у сушници на температури 105 ± 5 °C стандардном методом, док је одређивање пепела вршено у пећи за жарење на температурама од 550 ± 25 °C, односно на 815 ± 25 °C стандардним методама. Мерење рН вредности земљишта је извршено на следећи начин: суспензија земљишта је припремљена са петоструком запремином воде. Вредност рН суспензије је мерена помоћу рН-метра. Суспензија је мешана 60 ± 10 min, помоћу механичке мешалице, и након 3 h је измерена рН вредност у суспензији на 20 ± 2 °C.

Метода за одређивање метала, неметала и металоида испитиваних у узорцима земљишта и биљака се састоји од метода припреме и метода одређивања. Припрема чврстих узорака је вршена поступком киселе дигестије [EPA Method 3050 B, 1996.]. Припремљени узорци су анализирани атомском емисионом

спектрометријом у индуковано спрегнутој плазми (ICP – OES) [EPA 200.7, 2001., ISO 11885, 1996., CEN/TS 15297, 2006., SRPS EN ISO 11885, 2011.] или техникама атомске апсорбционе спектрофотометрије ААС пламена (FLAAS), хидридна (GHAAS) – анализа As [SRPS EN ISO 11969, 2009.] и техника хладне паре (CVAAS) – анализа Hg [EPA 245.1, 1983.]. Припрема узорака за одређивање метала, неметала и металоида је рађена дигестијом 1 g одмереног, припремљеног узорка који се дигестује уз поновљено додавање порција концентроване азотне киселине, HNO₃ и концентроване хлороводоничне киселине, HCl и 30 % водоник - пероксида, H₂O₂.

Ова јака киселина дигестија раствара све елементе који могу да се нађу у животној средини. Елементи везани у силикатну структуру обично се не растварају овим поступком, као што нису обично ни мобилни у животној средини. Обзиром да ови елементи нису мобилни у земљишту њихов утицај на животну средину је занемарљив.

Анализа припремљеног узорка је извршена техникама атомске апсорбционе спектрофотометрије ААС или атомском емисионом спектрометријом у индуковано спрегнутој плазми, ICP-OES.

За анализу As је коришћена техника хидрида на инструменту VGA - 77, Spectra AA20+, Varian, Australia. Концентрације Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn и осталих метала су одређивани пламеном атомском апсорпционом спектрометријом користећи инструмент Varian Spectra AA - 200 и оптичком емисионом спектрометријом индуктивно спрегнутом плазмом на инструменту ICP – OES, VISTA – PRO, Varian. У фази припреме дигестијом, три контролна узорка квалитета (слепа проба, дупли узорак и узорак у који је додата одређена концентрација испитиваног анализата) су дигестирани на сваких 12 испитиваних узорака. Узорци за контролу квалитета (аналитичке нуле и стандарди за калибрацију) су испитивани на сваких 10 узорака при одређивању концентрација на инструментима. Принос се кретао од 93.6 до 98.7%. У поступку контроле квалитета коришћен је стандардни сертификовани материјал земљишта (Certificate Set of Czech certified reference materials 7001, 7002, 7003, 7004) са Чешког метролошког института, Брно (тачности 100 ± 20 %).

5.5 Опис експерименталних испитивања

У лабораторијским условима вршена су експериментална испитивања биодоступности метала, металоида, односно садржаја лако приступачних метала, металоида који су били предмет истраживања и испитивања продукта сагоревања, пепела са дна након експерименталног подвргавања предметних биомаса два температура сагоревања.

5.5.1 Испитивања биодоступности метала – опис експеримента

Сагледавајући све аспекте екстракцибилности метала Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr и As идентификованих као главне загађујуће супстанце у земљишту помешаном са јаросит муљем на локацији истраживања, анализом литературних података о истраживањима биодоступности метала и узимајући у обзир текстуру испитиваног земљишта и његову влажност, за сврху истраживања у оквиру ове докторске тезе је одабран експеримент мобилизације метала из земљишта у раствор земљишта коришћењем хелирајућег једињења *Etilen diamino tetrasirćetne kiseline*, EDTA. Количина биљкама доступних метала је функција стабилности комплекса формираних од металних јона и комплексирајућих једињења у екстракционом раствору [Savin A. и други, 2004.]. Обзиром на рН вредност испитиваног земљишта мешаног са отпадним јаросит муљем (слабо алкално земљиште) за екстракцију лакоприступачних Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr и As је коришћен раствор за екстракцију: 0.05 mol/l раствор натријумове соли EDTA, 0.05 M Na₂EDTA и 0.1 mol/l калијум хлорида, 0.1 M KCl, при чему је рН вредност раствора за екстракцију подешавана на 6.2 са hlorovodoničnom kiselinom, HCl или Natrijum hidroksidom, NaOH [Manojlović S. и други, 1991.]. Одабрано је време трајања екстракције, мућкањем од 2 сата јер се и промене ремедијационих процеса обично дешавају у иницијалним сатима, док је однос масе земљишта према запремини раствора за екстракцију, а према високо очекиваним концентрацијама испитиваних метала, одабран у односу 1 : 10 (земљиште: раствор за екстракцију). За мућкање је коришћен орбитални шејкер, Gerhardt, Laboshake, фреквенција мућкања 20 – 200 1 /min. Добијени екстракти су испитивани на садржај метала.

5.5.2 Испитивање сагоревања одабраних биомаса на две температуре - опис експеримента

На основу анализе литературних података везано за сагоревање различитих биомаса и потребе за одређивањем могућности сагоревања испитиваних биомаса у одређеним постројењима у оквиру ове докторске тезе у лабораторијским условима је извршено испитивање биомаса са локације истраживања у односу на две температуре сагоревања: на 550 °C [SRPS EN 14775, 2011.] и на 815 °C [ISO 1171:1997.] како би се евалуирале разлике међу њима. Садржај пепела је одређен гравиметријском методом. За сагоревање у пећи за жарење у лабораторијским условима је коришћен надземни део испитиваних биљака. Након одређивања влаге у узорцима испитиваних биљака, вршено је сагоревање у пећи за жарење у струји ваздуха на одабраним температурама испитивања до константне масе. Након сагоревања и одређивања садржаја пепела извршено је испитивање садржаја елемената Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr, As, Sb, Ba, Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P и Mn инструменталним методама: атомска апсорпциона спектрофотометрија уз примену технике пламена (FLAAS) и идукована куплована плазма - емисионом атомском спектроскопијом (ICP). Прорачуном су утврђене релативне разлике у садржају пепела добијеног сагоревањем испитиваних биомаса на две температуре и њихова зависност од врсте биомасе и добијене су информације о саставу пепела и испарљивости метала и других елемената који су били индикација за истраживање у односу на њихово порекло.

6. Резултати истраживања

У складу са циљевима ове докторске тезе спроведена је експериментална провера претпоставки о загађењу и могућности уклањања загађења уз процену потенцијалних метода коришћења одабраних биљних врста за одабрану технологију ремедијације, фиторемедијације на локацији истраживања загађеној идентификованим загађујућим елементима: Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As са нагласком на енергетском коришћењу биомасе и с тим у вези повезаних процеса.

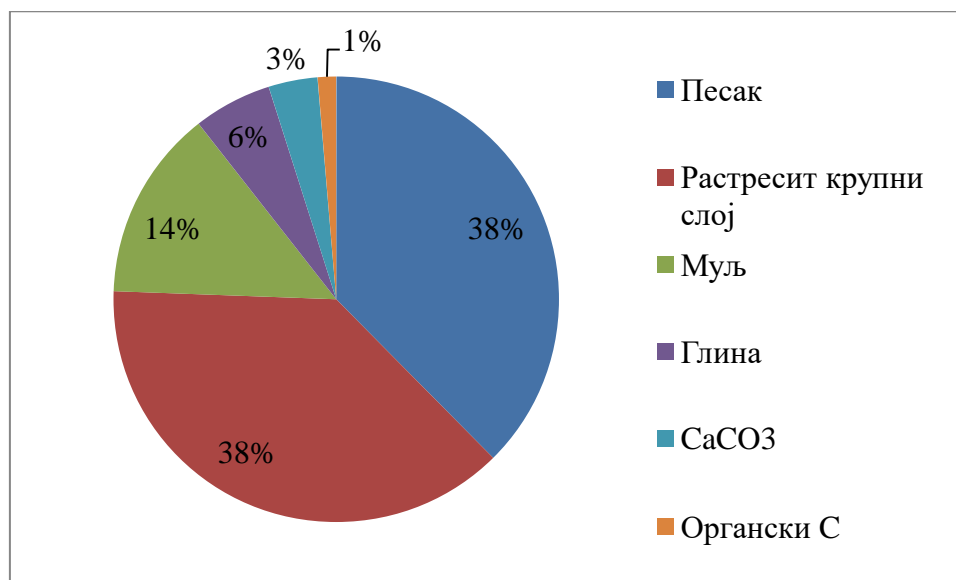
У смислу експерименталне провере претпоставки о загађењу и могућности уклањања загађења фиторемедијационим процесима самониклим биљним културама са експерименталним подацима на локацији истраживања и на основу прегледа постојећих извора информација и прелиминарних испитивања на терену вршена су детаљнија испитивања карактеризације локације као и помоћна испитивања спроведена кроз детаљан и циљани увиђај са евалуацијом ремедијације и са дугорочним процесима ремедијације и надзором над тим процесима.

За анализе у односу на примењени поступак фиторемедијације самониклим биљкама од основних карактеристика локације се издваја следеће:

- Отпадни јароситни муљ је кисео и помешан је са земљом.
- На локацији је утврђено присуство самониклих биљака:
 - а) дрвенасте биљке: *Populus ssp.* (топола), false acacia (*Robinia pseudoacacia* L., багрем), *Ailanthus glandulosa* L. (кисело дрво),
 - б) коровске биљке (полудрвенаста): *Artemisia artemisiifolia* L.,
 - в) зељаста лековита биљка: *Verbascum thapsus* L. (дивизма).
- Идентификоване су загађујуће супстанце: цинк, Zn, бакар, Cu, олово, Pb кадмијум, Cd и арсен, As.
- Геолошка структура земљишта је иловасто земљиште са саставом приказаним на Слици 6.1.

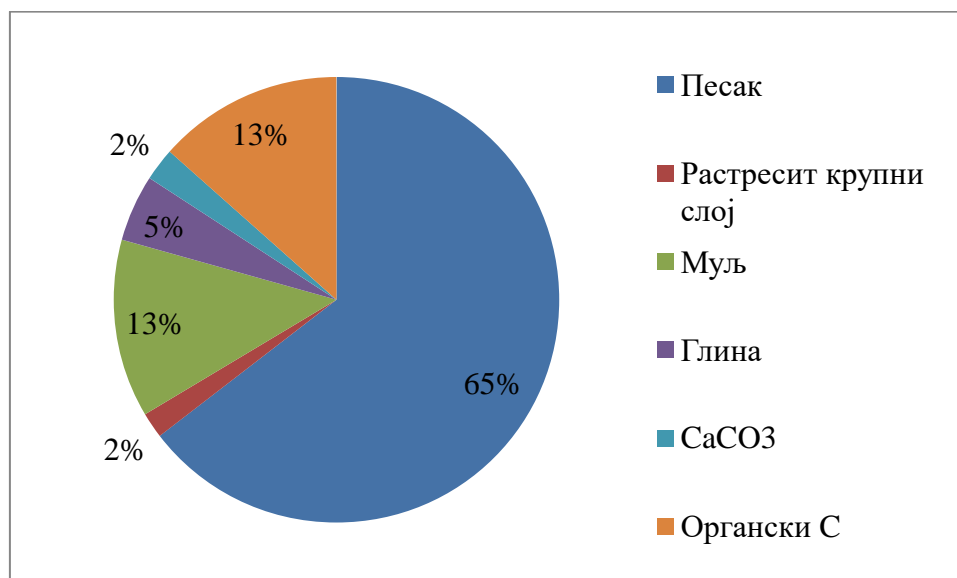
Обзиром на циљани наставак карактеризације локације у првој години су извршена истраживања везано за контаминираност земљишта и

идентификацију биљака као могућих акумулатора загађујућих материја као области од интереса.



Слика 6.1 Структура контаминираног земљишта

Као узорак земљишта за поређење у првој години истраживања је коришћен узорак са локације у Београду. Слика 6.2. показује структуру неконтаминираног земљишта. Коришћени узорак земљишта за поређење је по структури песковита иловача са вишим садржајем органске материје и по саставу се разликује од земљишта са локације истраживања у Шапцу, јер има већи садржај песка и органске материје. Ова разлика у саставу земљишта је узета у обзир при поређењу параметара извршених анализа и прорачуна. Контаминираност земљишта је процењена кроз хемијске анализе композитног узорка земљишта са локације истраживања узетог као композит узорка земљишта у области корена *Ailanthus glandulosa* L. (кисело дрво), *Artemisia artemisiifolia* L. и false acacia (*Robinia pseudoacacia* L., багрем). У том смислу су извршене анализе садржаја укупних метала у земљишту методама атомске абсорпционе спектрофотометрије уз примену технике генерације хидрида и технике хладне паре. Као узорак за поређење, „чист“ или „нулти“ узорак неконтаминираног земљишта са неутралне локације, је испитиван узорак земљишта са локације Београд.



Слика 6.2 Структура неконтаминираног земљишта

Резултати испитивања земљишта у првој години истраживања су дати у Табели 6.1 са упоредном табелом израчунатих граничних и ремедијационих вредности концентрација према саставу земљишта.

У узорку за поређење као неконтаминираном земљишту је приметна нешто виша концентрација Ni. Загађење земљишта у Београду никлом није толико високо да би морала да се врши његова ремедијација, али свакако ова концентрација указује да постоји ризик екосистема. Разлог за овакве концентрације Ni у земљишту Београда потичу од педогенетских процеса који су се дешавали у прошлости, па је земљиште у овом региону обогаћено никлом [Crnković D., 2005.], што значи да је Ni садржан у земљишту природног порекла и да се не ради о спољашњој контаминацији. На основу добијених резултата испитивања земљишта на садржај метала потврђено је да постоји значајна контаминација земљишта са локације истраживања следећим металима: Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As упоређивањем са граничним вредностима концентрација у земљишту према важећим законским прописима и техничким стандардима, доступној литератури и међународним препорукама. Pb, Cd, Cu, Zn, и As су потврђени као загађујуће материје и утврђена је Ni и Cr контаминација земљишта. Поређењем резултата испитивања Ni и Cr у контаминираном и неконтаминираном земљишту закључено је да контаминација никлом постоји и у узорку земљишта за поређење, што се може тумачити као природним стањем, док је засигурно

утврђено постојање контаминације хромом у контаминираним земљишту. Контаминација хромом се може објаснити самим производним процесом добијања цинка и локацијом истраживања у индустријској зони Шапца на којој су у њеној околини смештени комплекси фабрика металопрерађивачке и машинске индустрије.

6.1 Проширена карактеризација локације у првој години истраживања

На основу карактеризације земљишта узимајући у обзир претходно рађена истраживања земљишта загађених са првенствено Pb, Cd, Cu, Zn, и As, а да би се добиле информације о биљкама доступним металима на испитиваном земљишту, одабран је експеримент мобилизације метала из земљишта у раствор земљишта коришћењем хелирајућег једињења Etilen diamino tetrasirćetne kiseline, EDTA која може проузроковати мобилност и транспорт идентификованих загађујућих метала. Обзиром да су за мобилност метала поред састава земљишта, значајни параметри рН вредност и влажност земљишта извршена је анализа рН вредности земљишта и садржај укупне влаге у земљишту.

Садржај лако доступних метала у земљишту је одређиван методама атомске апсорпционе спектрофотометрије уз примену технике генерације хидрида и технике хладне паре. Узорак за поређење, „чист“ узорак земљишта, је такође испитиван у смислу мобилности метала у EDTA. Резултати испитивања рН вредности земљишта, садржаја фине влаге у земљишту и садржаја лако доступних метала у земљишту су дати у Табели 6.1.1 Резултати испитивања влаге у земљишту које је било предмет истраживања показују да је земљиште умерене влажности и у односу на овај параметар погодно за биљке.

Резултати испитивања рН вредности земљишта које је било предмет истраживања показали су да је у I години истраживања земљиште јако слабо кисело и налази се у опсегу рН 6 – 7.5 што су према анализи прегледа литературних података најбољи услови за нормалан пораст и развиће биљака.

Табела 6.1 Резултати испитивања земљишта са локације истраживања и узорка земљишта за поређење у I години истраживања и израчунате граничне и ремедијационе вредности концентрација метала [Čudić V. и други, 2016.]

Параметар	Неконтаминирано земљиште	Контаминирано земљиште	Гранична вредност**	Ремедијациона вредност**
	Csoil mg/kg*	Csoil mg/kg*	mg/kg*	mg/kg*
As	9.2	978.6	17.95	34.05
Ba	/	790.65	61.78	241.33
Cd	<0.7	1,161.3	0.48	7.21
Cr	44.65	1,077.3	61.94	235.37
Cu	45.75	2,940	19.43	102.54
Ni	68.6	66.15	15.97	95.82
Pb	61.1	36,330	57.38	357.78
Sb	/	72.45	3	15
Zn	185.2	10,1220	70.03	360.13
Hg	<0.2	<0.4	0.22	7.37
P	/	533.4	није дефинисана	није дефинисана

*сува маса

**Обрачунато на основу садржаја глине од 5.97 % и садржаја органске материје од 1.41 % [Sužbeni Glasnik RS, 88/2010]

/ нису вршена испитивања

Csoil – концентрација укупног метала у земљишту

Табела 6.1.1 Експериментално испитивање бидоступности метала из земљишта у I години истраживања

I		
Параметар	Контаминирано земљиште	Земљиште за поређење
pH	6.7	6.9
Влага (105 °C)	5.21 %	4.85 %
Метали	Cedta mg/kg*	Cedta mg/kg*
As	14.49	/
Cd	8.29	0.5
Cr	1.26	/
Cu	45.15	28.4
Ni	1.89	/
Pb	6,793.5	4.23
Sb	1.16	/
Zn	570.15	50.4
Hg	0.019	/
P	4.72	/

*сува маса земљишта, Cedta – концентрација метала екстрахованог у раствору Етилен диамин тетраацетне киселине, EDTA

/ нису вршена испитивања

Анализа разлика у бидоступности, односно степену екстракцибилности метала Pb, Cu и Zn (Табела 6.1.2) је вршена кроз израчунавање фактора бидоступности, BAF (израз 2.4.3.4, поглавље 2, одељак 2.4.3 ове тезе).

Табела 6.1.2 Фактор бидоступности, BAF, метала у контаминираним земљишту и неконтаминираним земљишту

Параметар	Контаминирано земљиште	Неконтаминирано земљиште
	BAF* %	BAF* %
Cu	1.54	62.08
Pb	18.70	6.92
Zn	0.56	27.21

* Фактор бидоступности, $BAF = Cedta/C_{soil} \times 100$

Обзиром да је при експерименту коришћена увек иста концентрација раствора EDTA и да је време екстракције за сва испитивања исто, екстракцибилност метала у земљишту у раствору EDTA је зависила од облика једињења у коме се они налазе и pH вредности земљишта и његовог састава.

Екстрактивност, значајних елемената у раствору EDTA у контаминираним земљишту у 2 часовном периоду је како следи: Pb » Cu > Zn. Једињења Pb су знатно више доступна од осталих металних једињења. As је мање мобилан у киселим земљиштима што је и овде случај, док су никл и хром слабо доступни.

У поређењу са екстрактивности значајних елемената у раствору EDTA у неконтаминираним земљишту екстрактивност метала је дата следећим редоследом: Cu > Zn > Pb. Обзиром да неконтаминирани земљиште према његовом саставу садржи скоро дупло већи садржај песка и скоро десет пута већи садржај органске компоненте очекивана је разлика која се овде намеће при поређењу са контаминираним земљиштем. Биодоступност Cu је висока, јер је познато да Cu лако гради комплексе са EDTA.

Разлика у понашању Pb које је значајно мање биодоступно у односу на Cu указује да је олово чвршће повезано са састојцима у неконтаминираним земљишту, односно за честице песка и органску материју чији је садржај у неконтаминираним земљишту далеко већи. Узимајући у обзир састав неконтаминираним земљишта и доступну литературу овакво понашање олова се објашњава на следећи начин, растворљивост олова расте са опадањем рН вредности земљишта и врло мала промена рН вредности земљишта од на пример 5.5 до 6.1 редукује екстрактивност олова од 118 на 14 mg/kg Pb, док је органска материја у негативној корелацији са измењивим облицима Pb. Додатак Pb земљишту повећава његову биодоступност биљним врстама.

Такође уочена је и разлика у доступности Cu и Zn у загађеном земљишту и неконтаминираним земљишту што указује на присуство нерастворних једињења Cu и Zn, што се тумачи контаминацијом земљишта са отпадним јаросит муљем из кога потичу ови облици.

Иако су у I години истраживања резултати испитивања показали да су фактори биодоступности ниски за контаминираним земљиште приметно је да су концентрације метала посебно Pb и Zn, у екстракту EDTA високе. Са аспекта одрживости и токсичности биљака које расту на овако загађеном земљишту и поред екстремно високих концентрација испитиваних елемената, анализа процеса у биљкама је од значаја.

У том смислу је у оквиру истраживања, спроведена анализа садржаја Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr, Hg и As у надземним деловима биљака: *Ailanthus glandulosa* L., *Artemisia artemisiifolia* L., и false acacia (*Robinia pseudoacacia* L., багрем) које су узорковане са обе локације [Čudić V. и други, 2016.]. Резултати испитивања су дати у Табели 6.1.3.

Из резултата који су добијени испитивањем произилази да све три испитиване биљке које природно расту на контаминираним земљишту садрже дефинисане загађујуће елементе: Pb, Cd, Zn, Cu, и As.

Поређењем са истим врстама биљака које природно расту на неконтаминираним земљишту се закључује да су све три биљке у оба стања земљишта акумулисале одређене концентрације Zn и Cu, без обзира на вредност укупне концентрације у земљишту. Анализа садржаја Pb у испитиваним биљним врстама је показала да концентрација Pb у надземном делу биљке зависи од концентрације у земљишту и његове биодоступности. Већа концентрација Pb у земљишту значи већу концентрацију Pb у надземном делу испитиваних биљних врста. Већа биодоступност Pb у земљишту доприноси већем садржају Pb у надземном делу испитиване биљне врсте.

Што се тиче Cd, његова укупна концентрација у неконтаминираним земљишту није бројно прецизирана и нижа је од границе детекције инструмента за анализу, али на основу резултата експеримента екстракције у раствору EDTA се претпоставља да га биљка садржи у јако ниским концентрацијама, испод границе детекције. Растворљивост Cr, Ni и As у неконтаминираним земљишту није испитивана обзиром на њихове ниске концентрације у земљишту у односу на садржај: Pb, Cd, Zn и Cu тако да са овог аспекта није могуће коментарисати њихову доступност или недоступност у надземним деловима биљака. Оно што је могуће коментарисати јесте, да у случају As, на пренос овог металоида у надземни део биљака има утицај укупан садржај As у земљишту: што је већи садржај у земљишту већа је концентрација As у надземном делу биљне врсте. У случају Cr његова концентрација у земљишту нема утицаја на садржај у надземном делу испитиваних биљних врста. Концентрације Ni у оба испитивана земљишта су приближне вредности при чему одређене концентрације Ni у земљиштима немају утицаја на садржај у надземном делу испитиваних биљних врста.

Табела 6.1.3 Садржај Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr, Hg и As у надземном делу биљака: *Ailanthus glandulosa* L., *Artemisia artemisiifolia* L. и *false acacia* које чине испитивану биљну популацију у I години истраживања и фитотоксичне концентрације

I							
Параметар	Биљке са контаминираног земљишта			Биљке са неконтаминираног земљишта - нулто стање			Фитотоксична концентрација**
	Artemisia	Acacia	Ailanthus	Artemisia	Acacia	Ailanthus	
			mg/kg*				mg/kg*
Pb	248.40	98.10	77.00	<10	<10	<10	300
Cd	101.52	13.08	17.38	<2	<2	<2	5 - 700
Zn	1,382.40	283.40	605.00	22.20	18.40	33.1	500 – 1,500
Cu	42.12	1.99	7.70	9.99	7.56	11.20	25 - 40
Ni	<10	<10	<10	<10	<10	<10	50 - 100
Cr	<10	<10	<10	<10	<10	<10	6-100
Hg	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	1.0-8.0
As	9.18	1.96	2.53	<0.2	<0.2	<0.2	3.0 - 10

*сува маса

** Поглавље 2, одељак 2.4.3 ове тезе

Artemisia artemisiifolia L. са контаминираног земљишта је показала највећи садржај Pb, Cd, Zn, Cu и As у надземном делу у односу на *false acacia* и *Ailanthus glandulosa* L. *Artemisia artemisiifolia* L. се према истраживањима [Franco Hernandez M.O. и други, 2010.] може користити за ремедијацију цинком контаминираног земљишта. *False acacia* је у односу на *Ailanthus glandulosa* L. са контаминираног земљишта показала већи садржај Pb и Cu у надземном делу.

У односу на концентрације везано за фитотоксичност биљних врста (Табела 6.1.3) садржај метала у испитиваним биљкама је у границама концентрација испитиваних метала које имају ефекат фитотоксичности код биљних врста, осим концентрације Cu у надземном делу *Artemisia artemisiifolia* L. са контаминираног земљишта која врло мало прелази горњу граничну вредност од 40 mg/kg. Вредности концентрација Pb, Cd, Zn, Cu и As у надземном делу *Artemisia artemisiifolia* L. су блиске или су на горњој граници фитотоксичности што значи да је *Artemisia artemisiifolia* L. толерантна биљна врста у односу на Pb, Cd, Zn, Cu и As. Међутим исто тако ове концентрације Pb, Cd, Zn, Cu и As у надземном делу указују на питање одрживости *Artemisia artemisiifolia* L на испитиваној контаминираној локацији.

Да би се могао анализирати степен усвајања Pb, Cd, Zn и Cu у надземном делу биљних врста, са контаминираног и неконтаминираног земљишта, израчунат је фактор биоакумулације, BF, (израз 2.4.3.5, поглавље 2, одељак 2.4.3 ове тезе). (Табела 6.1.4) даје резултате биоакумулације за испитиване биљне врсте *Artemisia artemisiifolia* L., *false acacia*, *Ailanthus glandulosa* L.

На основу израчунатих фактора биоакумулације за загађено земљиште и неконтаминирано земљиште се види да вишак биодоступних облика једињења Cd, Zn и Cu у земљишту доводи до повећавања њихове акумулације у надземном делу *Artemisia artemisiifolia* L.

Биоакумулација Pb и Cu је у испитиваним биљним врстама у опадајућем реду: *Artemisia artemisiifolia* L. > *false acacia* > *Ailanthus glandulosa* L.

Биоакумулација Cd и Zn је у испитиваним биљним врстама у опадајућем реду: *Artemisia artemisiifolia* L. > *Ailanthus glandulosa* L. > *false acacia*.

Табела 6.1.4 Фактор биоаккумуляције Pb, Cd, Zn и Cu у надземном делу *Artemisia artemisiifolia* L., *false acacia*, *Ailanthus glandulosa* L. на контаминираном и неконтаминираном земљишту

I			
Контаминирано земљиште			
Биљна врста	Artemisia	False acacia	Ailanthus
Параметар	BF*	BF*	BF*
Pb	0.04	0.01	0.01
Cd	12.25	1.58	2.10
Zn	2.42	0.50	1.06
Cu	0.93	0.27	0.17
Неконтаминирано земљиште			
	Artemisia	False acacia	Ailanthus
	BF*	BF*	BF*
Pb	<2.36	<2.36	<2.36
Cd	<4.00	<4.00	<4.00
Zn	0.44	0.37	0.66
Cu	0.35	0.27	0.39

*фактор биоаккумуляције, $BF = C_{shoot}/C_{edta}$

6.2 Одређивање природе и обима контаминација за сваку област од интереса (земљиште, биљни свет, процедурна вода) и одржавање и праћење ефеката изабраног поступка

Истраживања спроведена током I године су указала на значајну контаминацију локације истраживања металима Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и металоидом As што указује на потребу ремедијације на локацији. Кроз прелиминарна испитивања током I године биљне врсте које су изабране за испитивања, *Artemisia artemisiifolia* L., *false acacia* и *Ailanthus glandulosa* L., су показале да су толерантне према високим садржајима доступних метала из земљишта и показале су одређене степене усвајања, од којих је највећу толерантност показала *Artemisia artemisiifolia* L. је због свог штетног ефекта на здравље људи, велике продукције семена и полена који доводе до јаких алергијских реакција код људи, а са друге стране због тога што је потенцијални акумулатор штетних и токсичних метала из контаминираног земљишта издвојена као биљна врста од интереса на којој су вршена и додатна испитивања везано за њен потенцијал као биомасе за сагоревање. Са аспекта количине добијене биомасе је значајан и податак да се препоручује сеча *Artemisia artemisiifolia* L. два пута годишње на висини од 10 cm од

земље када биљка достигне висину од 15 cm због смањења продукције семена и полена [Simard J.M., Benoit D.L.,2011.].

Истраживање прве године није могло у потпуности да доведе до закључака о поступку фиторемедијације, јер није било комплетно. Било је усмерено на потенцијалну могућност употребе испитиваних биљака као биомасе. За доношење закључака о фиторемедијацији као одабраној технологији ремедијације недостајала је временска периодичност у истраживању, као и детаљније истраживање одабраних медија, земљишта и биљних врста и путева загађујућих елемената, метала, од земљишта до надземног дела биљке, у коме значајну улогу има корен.

У периодима следећих година истраживања рађена су помоћна истраживања, која су из године у годину била детаљнија, осим у четвртој години узорковања и анализа, када су помоћна истраживања била успостављена за брзу контролу праћења ефеката изабраног поступка ремедијације.

Даља истраживања су била углавном усмерена ка циљним идентификованим загађујућим елементима, металима Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As. Повремено су рађене једнократне анализе осталих елемената и једнократне анализе у различитим медијима.

На локацији истраживања су на почетку истраживања биле заступљене у највећем броју биљне културе *Artemisia artemisiifolia* L., а затим *Ailanthus glandulosa* L. и false асасиа, док су касније посебно због престанка рада фабрике на локацији истраживања идентификоване бројније и друге биљне културе, међу којима су као значајне издвојене *Populus ssp.* (топола) у табелама и фигурама *Populus*, и *Verbascum thapsus* L. (дивизма), у табелама и фигурама *Verbascum*, не само са аспекта заступљености на локацији већ и са аспекта биомасе.

У четири године даљих истраживања су вршена следећа испитивања која су у релацији са одабраним методом ремедијације:

- (1) Испитивање рН вредности земљишту у области корена одабраних биљних врста,
- (2) Испитивање садржаја елемената у земљишту у области корена одабраних биљних врста,
- (3) Испитивање доступности елемената у земљишту кроз експериментално истраживање у лабораторијским условима. Доступност елемената је вршена у раствору Etilen di amino tetrasirćetne kiseline, EDTA,
- (4) Испитивање садржаја елемената у корену одабраних биљних врста,
- (5) Испитивање садржаја елемената у надземном делу одабраних биљних врста,

(6) Испитивање површинске воде на локацији узорковања.

Као узорак земљишта за поређење је испитиван узорак земљишта са неконтаминираних локација у Шапцу у близини локације истраживања како би текстура земљишта била приближнија због поређења резултата и због циља ремедијације, што није био случај у I години.

Значајне биљне врсте које су биле предмет истраживања са аспекта биоремедијације и са аспекта употребе биљних врста са великом биомасом су:

- (1) *Artemisia artemisiifolia* L. (у табелама и фигурама обележено скраћено *Artemisia*),
- (2) *Ailanthus glandulosa* L. (у табелама и фигурама обележено скраћено *Ailanthus*),
- (3) *False acacia* (у табелама и фигурама обележено скраћено *Acacia*),
- (4) *Populus ssp.* (у табелама и фигурама обележено скраћено *Populus*), и
- (5) *Verbascum thapsus* L. (у табелама и фигурама обележено скраћено *Verbascum*).

6.2.1 рН вредност земљишта

Испитивање рН вредности земљишта су вршена на узорцима земљишта из области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., *false acacia*, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. Резултати испитивања током година су дати у Табели 6.2.1.1. Промене рН вредности земљишта у области корена испитиваних биљних врста током година и средње вредности рН током година у области корена испитиваних биљних врста су дате на Слика 6.2.1.1.

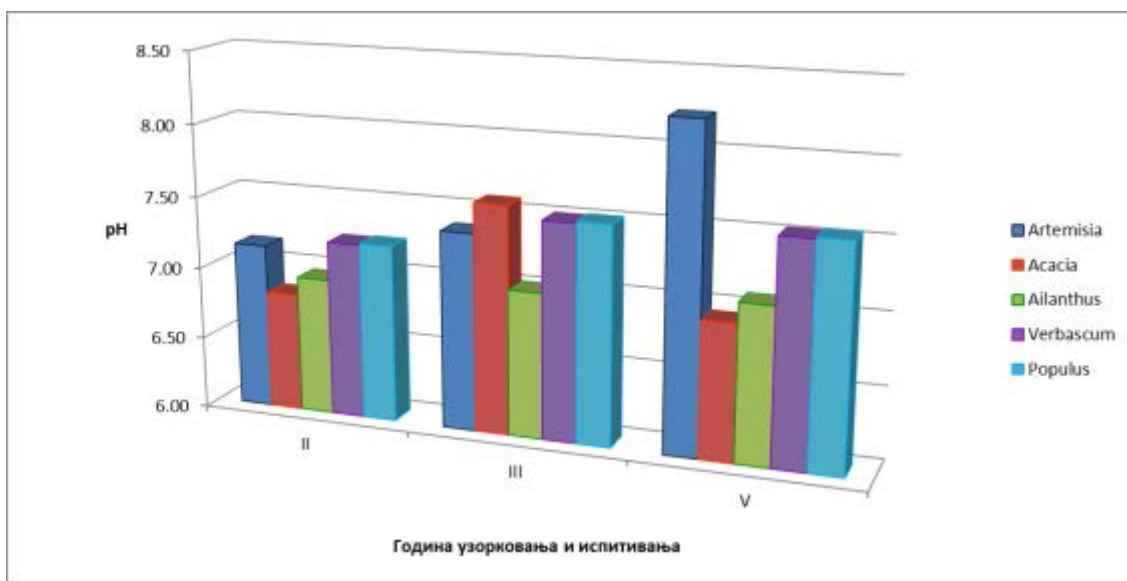
Табела 6.2.1.1 Резултати испитивања рН вредности земљишта

Земљиште - област корена					
Година узорковања и испитивања	<i>Artemisia</i>	<i>Acacia</i>	<i>Ailanthus</i>	<i>Verbascum</i>	<i>Populus</i>
	рН				
II	7.15	6.82	6.95	7.22	7.23
III	7.37	7.58	7.01	7.50	7.51
V	8.23	6.94	7.08	7.53	7.54
Средња рН вредност	7.58	7.01	7.11	7.43	7.42

Резултати испитивања су показали да земљиште у области корена *Verbascum* и *Populus ssp.* имају приближно исте вредности рН. Средње рН вредности земљишта у

области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. указују да је земљиште неутрално до благо алкално, док су резултати истраживања у I години показивали слабу киселост земљишта. Крећући се ка алкалној средини хидролиза постаје доминирајућа реакција у којој се ОН јони придружују као лиганди хелирајућим комплексним једињењима услед чега се смањује доступност хелата који повећавају растворљивост оксида и других чврстих облика.

Земљиште у области корена *Artemisia artemisiifolia* L. има највишу средњу рН вредност, док земљиште у области корена *Ailanthus glandulosa* L. има најнижу средњу рН вредност.



Слика 6.2.1.1 Промена рН вредности земљишта у области корена испитиваних биљних врста током година

Добијени резултати испитивања показују највећу промену рН вредности земљишта у зони корена *Artemisia artemisiifolia* L. током година, где је рН вредност земљишта у порасту.

рН вредности земљишта у зони корена *Ailanthus glandulosa* L., *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. показују јако благ и стабилан пораст током година истраживања тако да можемо рећи да је пораст скоро линеаран, док то није случај са рН вредности земљишта у зони корена false acacia где је уочљив скоковит тренд.

6.2.2 Садржај елемената у земљишту у области корена одабраних биљних врста

У периодима следећих година истраживања рађена су стална и повремена испитивања земљишта у области корена биљних врста. Током свих година испитивања вршене су анализе садржаја Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у земљишту [Čudić V. и др., 2016.], као елемената који су идентификовани у иницијалној години истраживања као значајни загађујући елементи. Повремено су вршена испитивања земљишта на садржај Hg, Sb, Ba, Fe и Mn.

У II, III и V години узорковања и анализа вршена су испитивања земљишта у области корена одабраних биљних врста: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., *false acacia*, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. појединачно, док је у IV години вршено испитивање композитног узорка земљишта. Резултати испитивања су дати табеларно (Табела 6.2.2.1). Највеће концентрације Pb, Cd, Zn и Cu у земљишту су идентификоване у узорцима земљишта у области корена *Ailanthus* и износиле су 46,359 mg Pb /kg (III година узорковања), 1,367.54 mg Cd /kg (V година узорковања), 158,000 mg Zn /kg (II година узорковања) и 6,019.6 mg Cu /kg (III година узорковања).

Највећа концентрација Ni у земљишту је идентификована у узорку земљишта у области корена *Populus*, у II години и износила је 65 mg/kg суве масе.

Највеће концентрације Cr и As у земљишту су идентификоване у узорку земљишта у области корена *Acacia*, у V години и износиле су редом 59.59 mg/kg суве масе и 1,060.5 mg/kg суве масе.

Из резултата испитивања може се видети да су концентрације Zn далеко изнад осталих концентрација метала, а за њим следе концентрације Pb и Cu. Упоредна анализа концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у земљишту у области корена одабраних биљних врста: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., *false acacia*, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. извршених у II, III и V години је дата у Табели 6.2.2.2 у опадајућем низу (од највећих ка најмањим концентрацијама).

Табела 6.2.2.1 Резултати испитивања садржаја Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у земљишту у области корена одабраних биљних врста: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. извршених у II, III и V години, резултати испитивања у IV години Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у композитном узорку земљишта и резултати испитивања неконтаминираниог земљишта као „нултог стања“ са локације Шабац

Испитивани елемент		Pb mg/kg*	Cd mg/kg*	Zn mg/kg*	Cu mg/kg*	Ni mg/kg*	Cr mg/kg*	As mg/kg*
Неконтаминирано земљиште Шабац	Нулто стање	23.28	0.40	77.66	25.96	39.76	35.02	10.09
Земљиште у области корена	Година узорковања и анализа							
Artemisia	II	6,500.00	250.00	19,875.00	932.50	55.00	47.50	187.25
Acacia	II	15,000.00	1,165.00	12,3000.00	4,690.00	42.50	45.00	688.50
Ailanthus	II	14,250.00	955.00	15,8000.00	2,862.50	55.00	50.00	579.25
Verbascum	II	11,450.00	1,157.50	6,6500.00	2,895.00	47.50	42.50	325.00
Populus	II	12,425.00	517.50	48,500.00	1,692.50	65.00	50.00	320.00
Artemisia	III	17,601.00	534.30	51,914.00	190.90	52.20	38.20	540.40
Acacia	III	30,603.00	878.70	85,749.00	3,959.20	48.30	32.40	530.20
Ailanthus	III	46,359.00	1,191.80	126,250.00	6,019.60	38.00	33.10	847.40
Verbascum	III	21,008.00	571.70	59,287.00	2,571.00	42.80	32.10	651.40
Populus	III	31,815.00	937.30	93,526.00	3,999.60	44.70	30.10	738.30
Композитни узорак земљишта	IV	44,520.00	896.76	121,688.00	3,392.00	46.90	1,289.00	1,151.16
Artemisia	V	2,282.60	90.70	7,171.00	391.80	58.38	43.83	82.01
Acacia	V	39,592.00	1,254.42	121,604.00	5,393.40	59.59	59.59	1,060.50
Ailanthus	V	33,532.00	1,367.54	106,050.00	4,666.20	56.76	41.21	864.56
Verbascum	V	34,946.00	1,222.10	102,818.00	4,423.80	46.26	44.84	1,054.40
Populus	V	26,866.00	886.78	109,282.00	3,211.80	48.88	34.74	799.92

*сува маса

Табела 6.2.2.2 Упоредна анализа концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у земљишту у области корена одабраних биљних врста: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. извршених у II, III и V години

Земљиште у области корена	Година узорковања и испитивања	Испитиване концентрације метала у опадајућем низу
Artemisia	II	Zn>>Pb>>Cu>>Cd>As>Ni>Cr
	III	Zn>>Pb>>As>Cd>Cu>Ni>Cr
	V	Zn>>Pb>>Cu>>Cd>As>Ni>Cr
Acacia	II	Zn>>Pb>>Cu>Cd>As>>Ni>Cr
	III	Zn>>Pb>>Cu>Cd>As>>Ni>Cr
	V	Zn>>Pb>>Cu>Cd>As>>Ni=Cr
Ailanthus	II	Zn>>Pb>>Cu>Cd>As>>Ni>Cr
	III	Zn>>Pb>>Cu>Cd>As>>Ni>Cr
	V	Zn>>Pb>>Cu>Cd>As>>Ni>Cr
Verbascum	II	Zn>>Pb>>Cu>Cd>As>>Ni>Cr
	III	Zn>>Pb>>Cu>As>Cd>>Ni>Cr
	V	Zn>>Pb>>Cu>Cd>As>>Ni>Cr
Populus	II	Zn>>Pb>>Cu>Cd>As>>Ni>Cr
	III	Zn>>Pb>>Cu>Cd>As>>Ni>Cr
	V	Zn>>Pb>>Cu>Cd>As>>Ni>Cr

На основу Табеле 6.2.2.2 закључује се да су концентрације испитиваних метала Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у земљишту у области корена одабраних биљних врста: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у следећем опадајућем низу: Zn >> Pb >> Cu > Cd > As > Ni > Cr.

Средње вредности концентрација Pb, Cd, Zn, Cu, Cr, Ni и As током година су: 22,948.64 mg Pb/kg, 865.36 mg Cd/kg, 85,301.73 mg Zn/kg, 3,193.32 mg Cu/kg, 50.72 mg Ni/kg, 41.67 mg Cr/kg и 617.94 mg As/kg израчунато на суву масу земљишта (Табела 6.2.2.3).

У поређењу са I годином као прелиминарном годином испитивања средње вредности концентрација Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr и As су ниже од вредности концентрација ових елемената у I години, али су вредности концентрација далеко изнад ремедијационих вредности осим у случају хрома где је средња вредност концентрације нижа од ремедијационе вредности за хром у испитиваном земљишту.

Табела 6.2.2.3 Средње вредности концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у земљишту у области корена одабраних биљних врста: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у периоду од II до V године узорковања и анализа у поређењу са вредностима концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у композитном узорку земљишта са локације истраживања у I години, вредностима концентрација у неконтаминираним земљишту и ремедијационим вредностима концентрација

Испитивани елемент	Pb mg/kg*	Cd mg/kg*	Zn mg/kg*	Cu mg/kg*	Ni mg/kg*	Cr mg/kg*	As mg/kg*
Неконтаминирано земљиште, Шабац	23.28	0.40	77.66	25.96	39.76	35.02	10.09
Земљиште у области корена							
Artemisia	8,794.53	291.67	26,320.00	505.07	55.19	43.18	269.89
Acacia	28,398.33	1,099.37	110,117.67	4,680.87	50.13	45.66	759.73
Ailanthus	31,380.33	1,171.45	130,100.00	4,516.10	49.92	41.44	763.74
Verbascum	22,468.00	983.77	76,201.67	3,296.60	45.52	39.81	676.93
Populus	23,702.00	780.53	83,769.33	2,967.97	52.86	38.28	619.41
Средња вредност концентрација (II-V година истраживања)	22,948.64	865.36	85,301.73	3,193.32	50.72	41.67	617.94
I година испитивања композитни узорак земљишта	36,330	1,161.3	101,220	2,940	66.15	1,077.3	978.6
Ремедијациона вредност	357.78	7.21	360.13	102.54	95.82	235.37	34.05

*сува маса

Вредности концентрација су опале у односу на I годину за 36.83 % у случају Pb, 25.48 % у случају Cd, 15.73 % у случају Zn, 23.32 % у случају Ni, 96.13 % у случају Cr, 36.85 % у случају As [Čudić V. и др., 2016.]. У случају Cu није дошло до значајније промене концентрације у земљишту у односу на I годину узорковања и испитивања.

Испитивање композитног узорка земљишта у IV години, спроведено као брзо контролно испитивање, показало је да нема значајнијих промена у садржају испитиваних загађујућих елемената, метала: Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr и As.

Резултати повремено вршених испитивања земљишта на садржај Hg, Sb, Ba, Fe и Mn су показали следеће средње вредности концентрација: 0.29 mg Hg /kg, 101.43 mg Sb /kg, 589.49 mg Ba /kg, 155.80 g Fe/kg и 8.40 g Mn/kg. Вредности концентрација Sb, Ba и Hg су изнад вредности концентрација за ремедијацију према законском пропису Републике Србије, [Službeni Glasnik RS, 88/2010]. Концентрација за ремедијацију за Sb је 15 mg Sb /kg, за Ba је 228 mg Ba /kg а за Hg је 0.21 mg Hg /kg. Ови метали нису били идентификовани као значајни за спровођење истраживања везаног за ову тезу, али су свакако индикација додатног загађења које би требало посебно истражити.

Графички приказ у даљем тексту је дат појединачно за сваки од елемената од значаја, Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As, при чему је анализирано стање земљишта у областима корена сваке од одабраних биљних врста у смислу промена концентрација одабраних елемената испитивања у односу на анализирани елемент током година истраживања (Слика 6.2.2.1, Слика 6.2.2.2, Слика 6.2.2.3, Слика 6.2.2.4, Слика 6.2.2.5, Слика 6.2.2.6, Слика 6.2.2.7). Израчунате средње вредности концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As, у земљишту у областима корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година истраживања, минималне и максималне вредности Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As (на сликама означена усправном дужи) и стандардна девијација концентрација (на сликама означена усправном дужи) у испитиваним узорцима која нам говори колико у просеку концентрације Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni или As у испитиваним узорцима одступају од аритметичке средине узорка у свакој години истраживања, што представља параметар за процену репродуктивности испитивања су дати на сликама у Прилогу В.

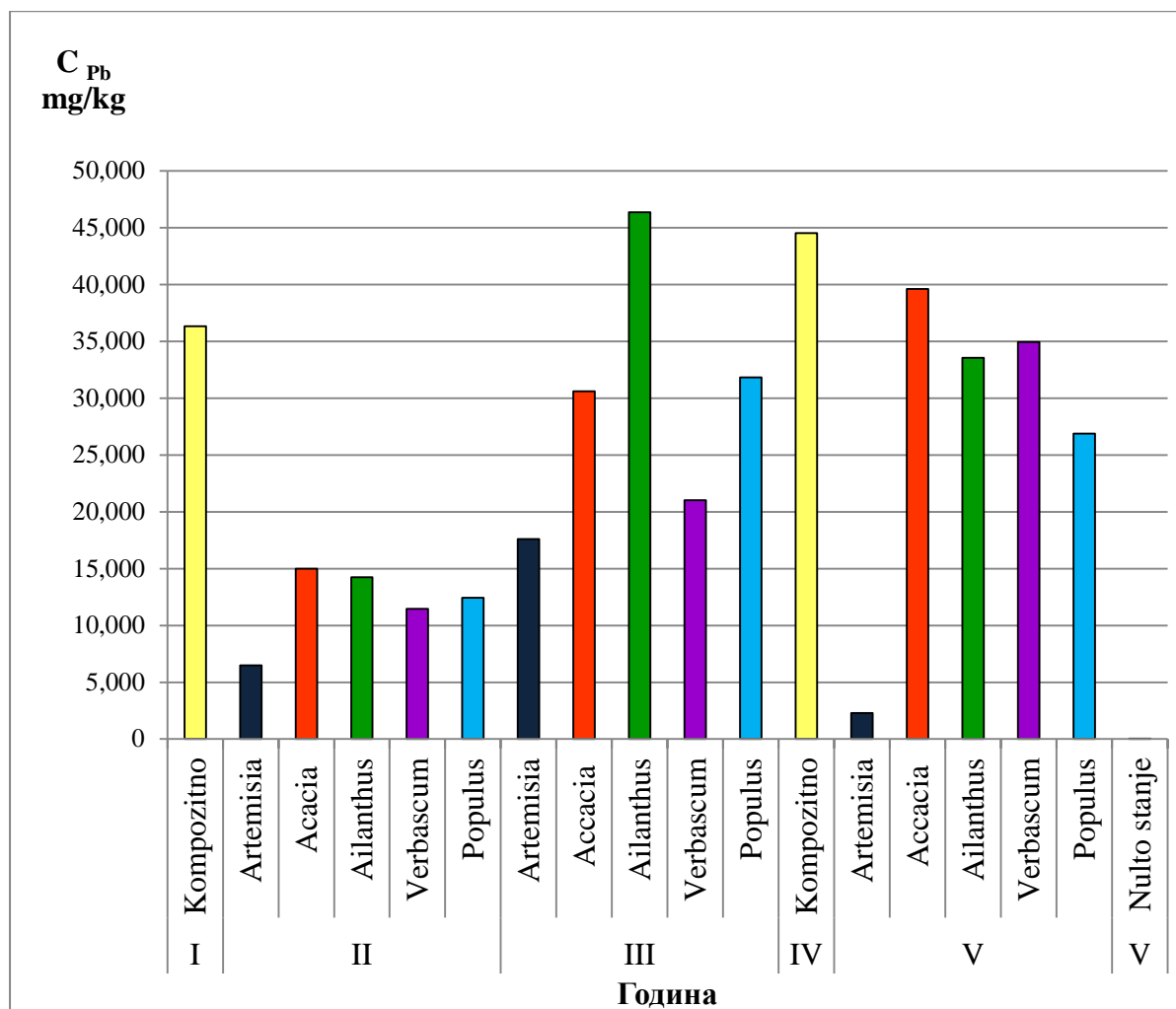
Резултати испитивања о променама садржаја Pb у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година истраживања су приказани на Слици 6.2.2.1.

Израчунате средње вредности, минималне и максималне вредности концентрација и стандардна девијација Pb у земљишту у областима корена *Artemisia artemisiifolia* L.,

Ailanthus glandulosa L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година истраживања су дате у Прилогу В: Слика В.1., В.1.1., В.1.2., В.1.3., В.1.4. и В.1.5.

Промене у садржају Pb у земљишту у области корена false acacia и *Verbascum thapsus* L. током година показују пораст концентрација Pb у земљишту у области корена, при чему је тај пораст већи у земљишту у области корена false acacia.

Анализом резултата испитивања земљишта у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L. и *Populus ssp.* концентрације Pb у земљишту имају тенденцију пораста у првој години, а затим опадају током следећих година испитивања.

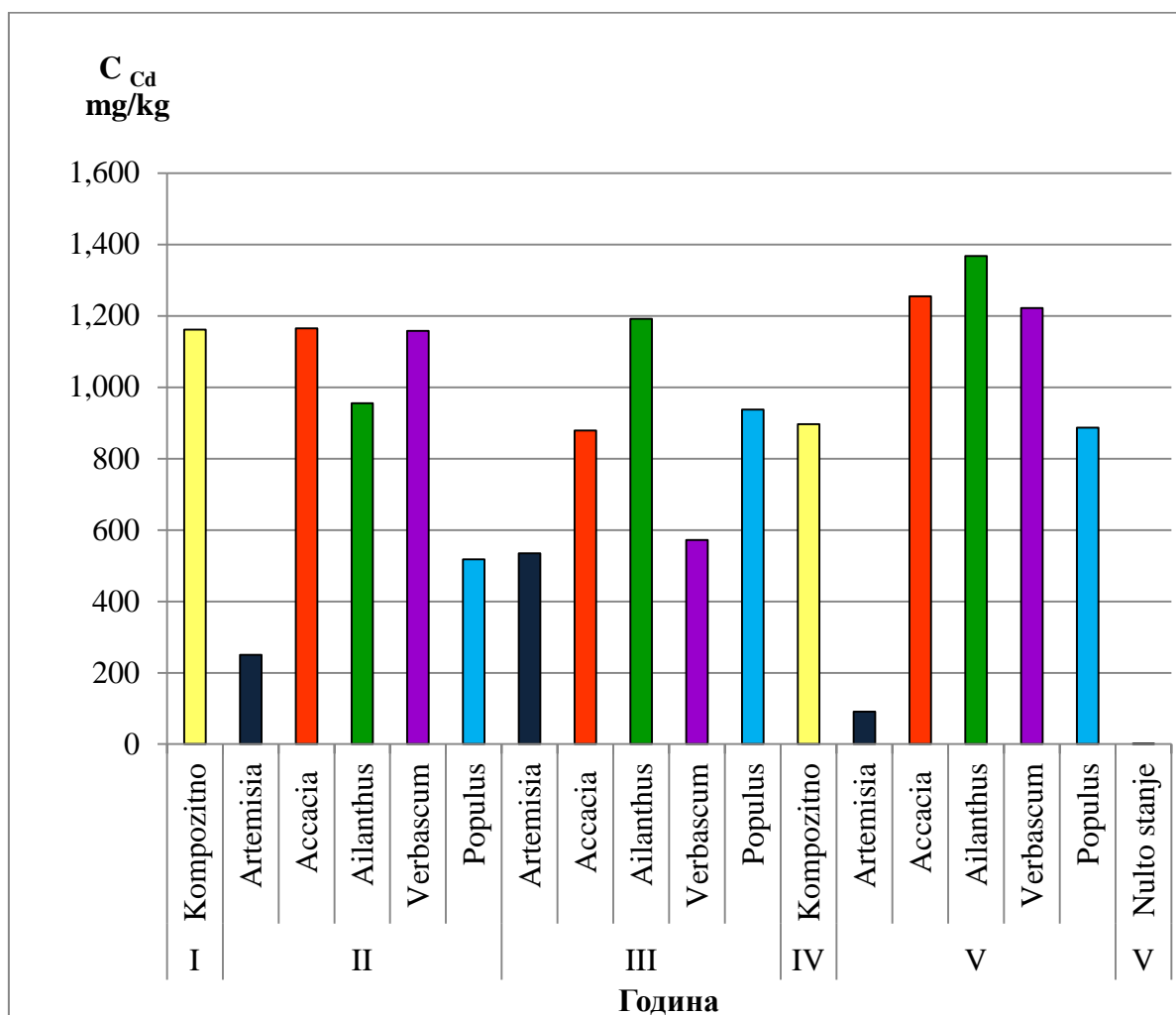


Слика 6.2.2.1 Резултати истраживања – промене у садржају Pb у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година испитивања

Резултати испитивања о променама садржаја Cd у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година истраживања су приказани на Слици 6.2.2.2.

Промене у садржају Cd у земљишту у области корена *Ailanthus glandulosa* L. током година показују пораст концентрација Cd у земљишту у области корена.

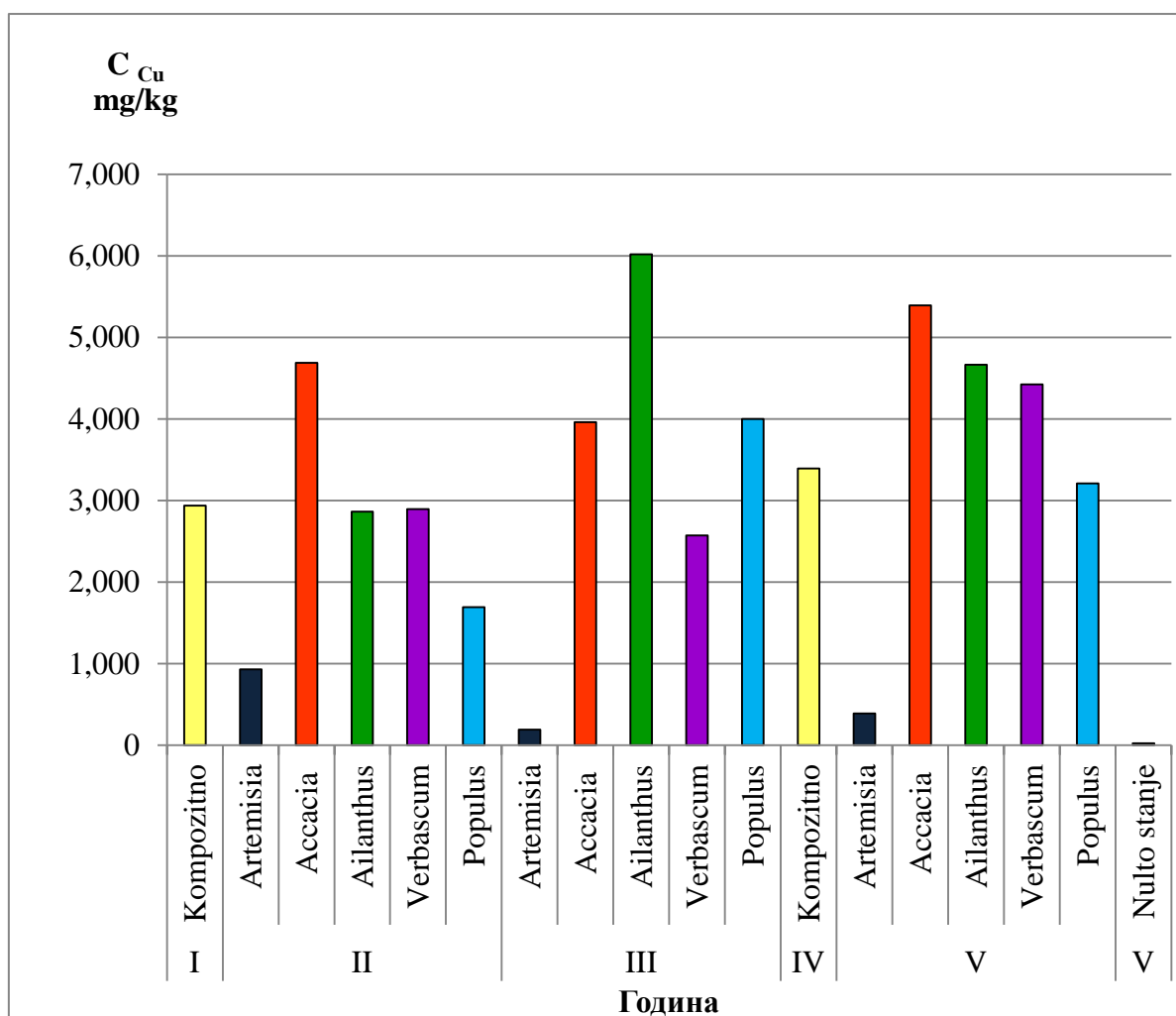
Анализом резултата испитивања земљишта у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., и *Populus ssp.* концентрације Cd у земљишту имају тенденцију пораста у првој години, а затим опадају током следећих година. Анализом резултата испитивања земљишта у области корена false acacia и *Verbascum thapsus* L. концентрације Cd у земљишту имају тенденцију пада у првој години, а затим нагло расту у следећим годинама узорковања и испитивања.



Слика 6.2.2.2 Резултати истраживања – промене у садржају Cd у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година испитивања

Израчунате средње вредности концентрација Cd у земљишту у областима корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година истраживања, минималне и максималне вредности и стандардна девијација концентрација Cd дате су у Прилогу В на Сликама В.2., В.2.1., В.2.2., В.2.3., В.2.4. и В.2.5.

Резултати испитивања о променама садржаја Cu у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година истраживања су приказани на Слици 6.2.2.3.



Слика 6.2.2.3 Резултати истраживања – промене у садржају Cu у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година испитивања

Анализом резултата испитивања земљишта у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., false acacia и *Verbascum thapsus* L. концентрације Cu у земљишту имају тенденцију

пада у првој години, а затим расту током следећих година, с тим што је повећање незнатно у случају земљишта у области корена *Artemisia artemisiifolia* L. Анализом резултата испитивања земљишта у области корена *Ailanthus glandulosa* L. и *Populus ssp.* концентрације Cu у земљишту имају тенденцију наглог скока у првој години, док током следећих година имају тенденцију пада.

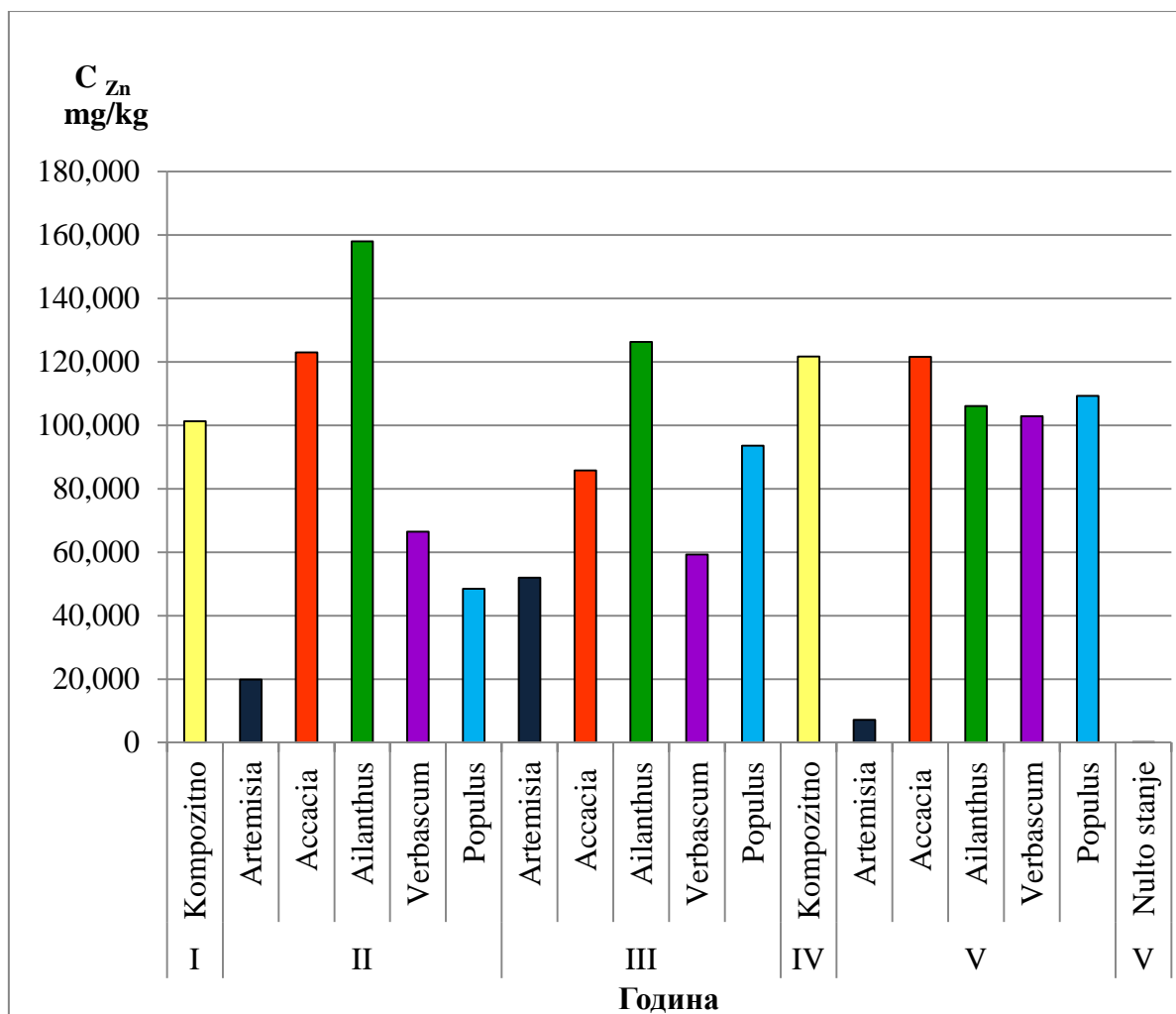
Израчунате средње вредности концентрација Cu у земљишту у областима корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година истраживања, минималне и максималне вредности и стандардна девијација су дати у Прилогу В на Сликама В.3., В.3.1., В.3.2., В.3.3., В.3.4. и В.3.5.

Резултати испитивања о променама садржаја Zn у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година истраживања приказани су на Слици 6.2.2.4.

Промене у садржају Zn у земљишту у области корена током година показују пораст концентрација Zn у земљишту у области корена *Populus ssp.*

Анализом резултата испитивања земљишта у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., концентрације Zn у земљишту имају тенденцију раста у првој години, а затим пада током следећих година. Анализом резултата испитивања земљишта у области корена *Ailanthus glandulosa* L., false acacia и *Verbascum thapsus* L. концентрације Zn у земљишту имају тенденцију пада у првој години као и током следећих година.

Израчунате средње вредности концентрација Zn у земљишту у областима корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година истраживања, минималне и максималне вредности и стандардна девијација су дати у Прилогу В на Сликама В.4., В.4.1., В.4.2., В.4.3., В.4.4. и В.4.5.



Слика 6.2.2.4 Резултати истраживања – промене у садржају Zn у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година испитивања

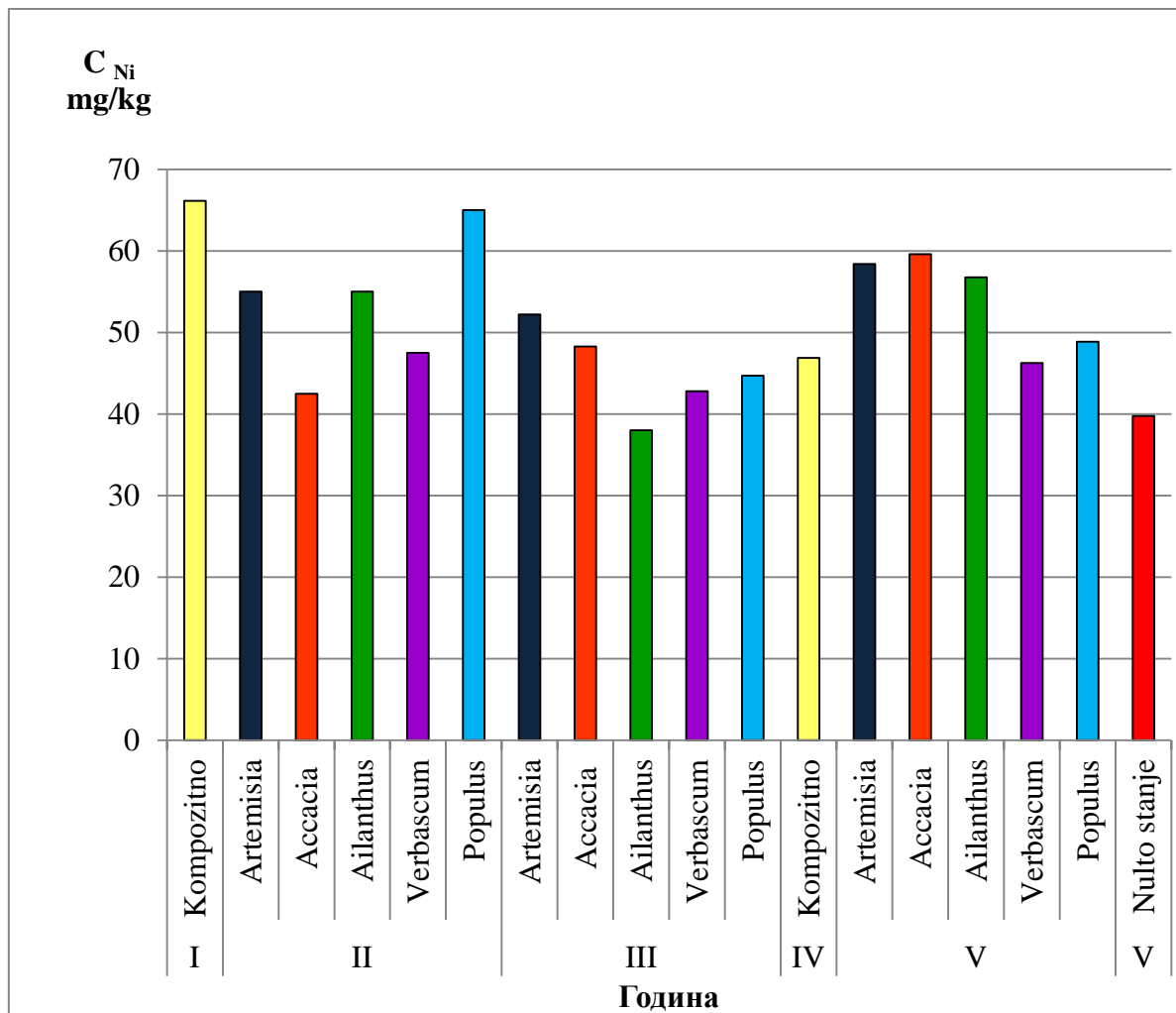
Резултати испитивања о променама садржаја Ni у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година истраживања приказани су на Слици 6.2.2.5.

Промене у садржају Ni у земљишту у области корена током година показују пораст концентрација Ni у земљишту у области корена false acacia.

Анализом резултата испитивања земљишта у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L. и *Verbascum thapsus* L. концентрације Ni у земљишту имају тенденцију пада у првој години и током следећих година расту. Земљишта у области корена *Artemisia artemisiifolia* L. показује најмању промену.

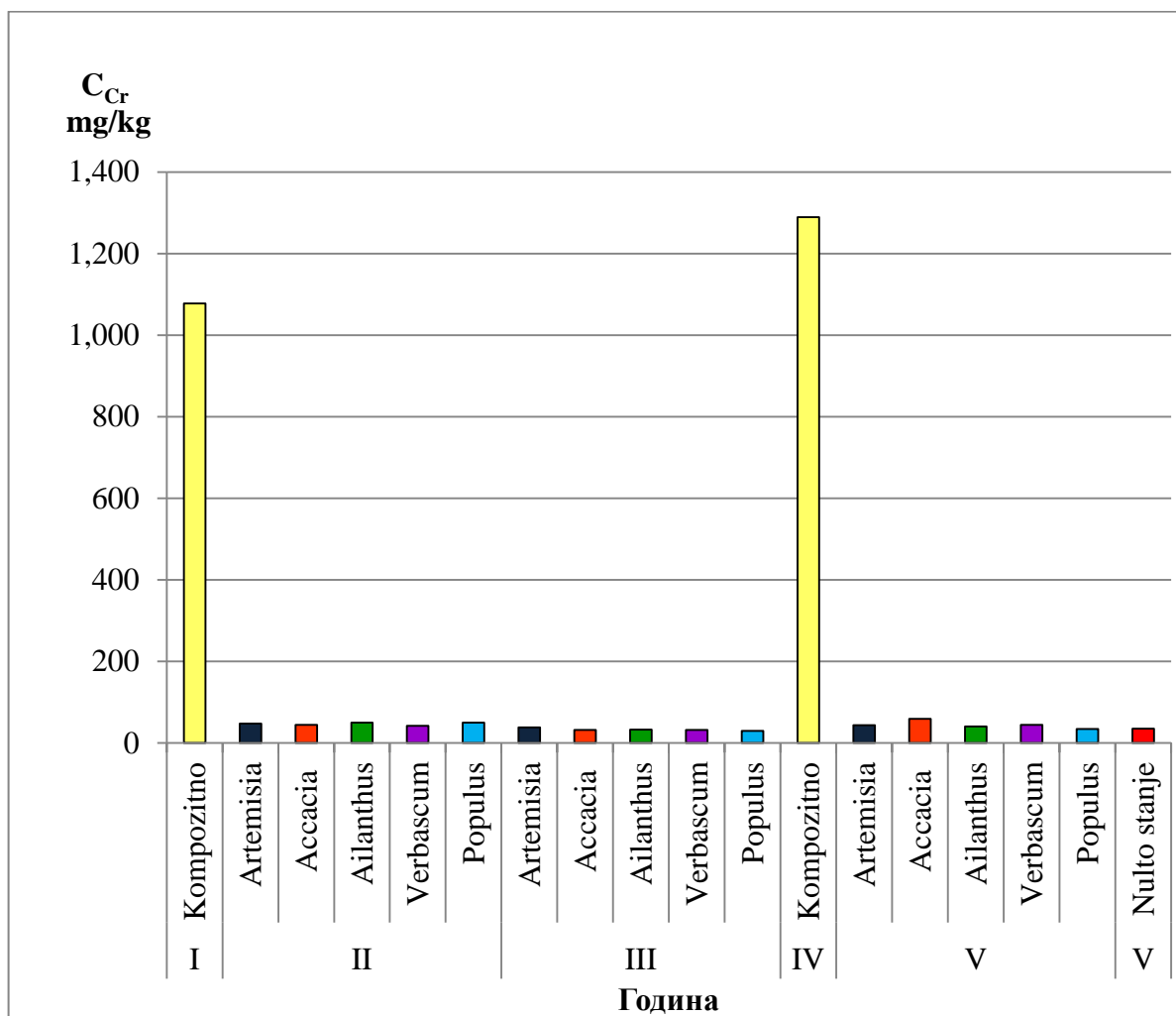
Израчунате средње вредности концентрација Ni у земљишту у областима корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum*

thapsus L. током година истраживања, минималне и максималне вредности и стандардна девијација су дати у Прилогу В на Сликама В.5., В.5.1., В.5.2., В.5.3., В.5.4. и В.5.5.



Слика 6.2.2.5 Резултати истраживања – промене у садржају Ni у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година испитивања

Резултати испитивања о променама садржаја Cr у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година истраживања приказани су на Слици 6.2.2.6.



Слика 6.2.2.6 Резултати истраживања – промене у садржају Cr у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година испитивања

Промене у садржају Cr у земљишту у области корена током година су незнатне. Анализом резултата испитивања земљишта у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. концентрације Cr у земљишту имају тенденцију пада у првој години и током следећих година благо расту.

Израчунате средње вредности концентрација Cr у земљишту у областима корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година истраживања, минималне и максималне

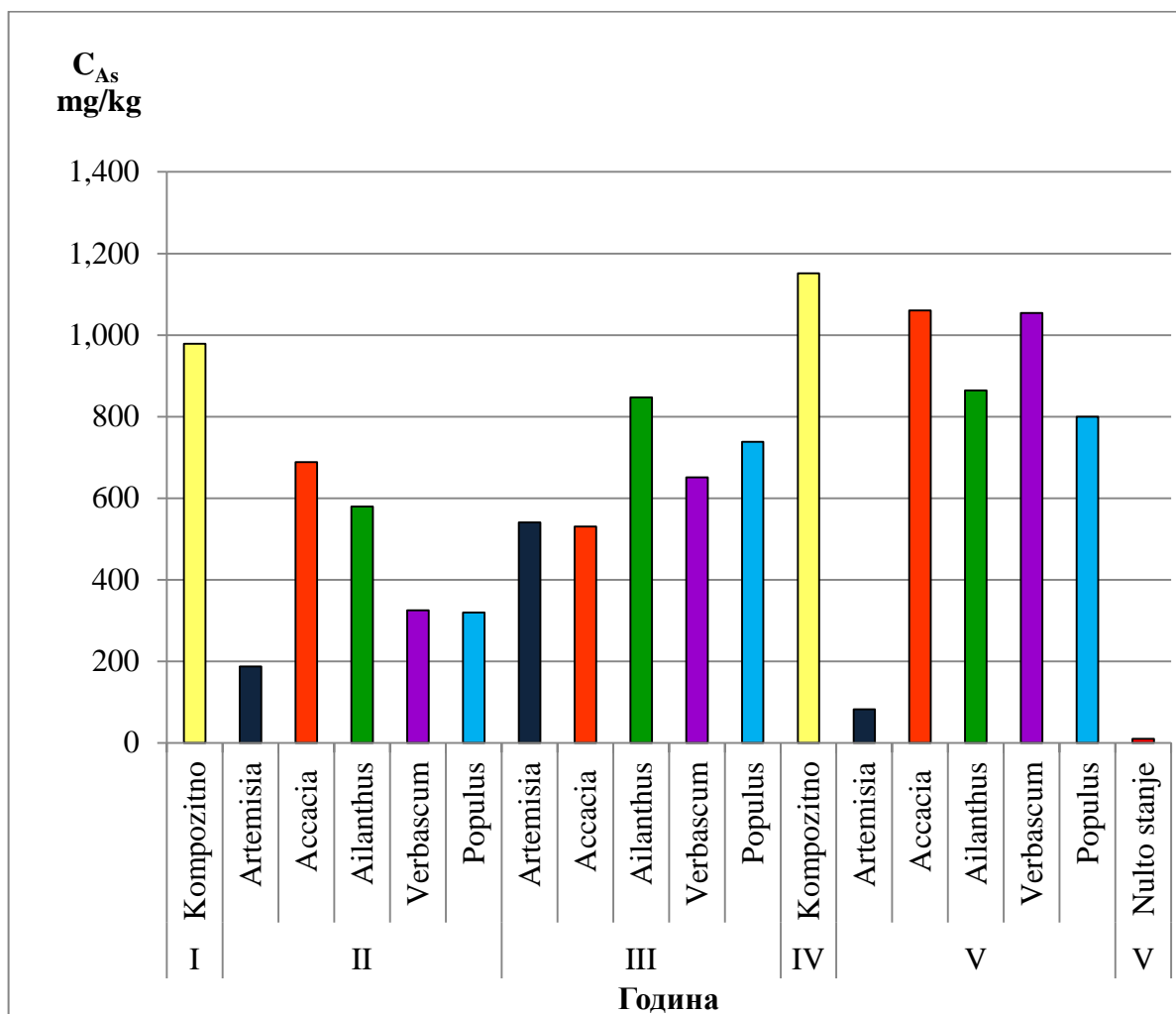
вредности и стандардна девијација су дати у Прилогу В на Сликама В.6., В.6.1., В.6.2., В.6.3., В.6.4. и В.6.5.

Резултати испитивања о променама садржаја As у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година истраживања приказани су на Слици 6.2.2.7.

Анализом резултата испитивања земљишта на садржај As у области корена *Ailanthus glandulosa* L., *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. показано је да постоји тенденција пораста концентрација As у земљишту током година. Анализом резултата испитивања земљишта у области корена *Artemisia artemisiifolia* L. је показано да концентрација As има тенденцију раста у првој години, а затим пада следећих година испитивања. Анализом резултата испитивања земљишта у области корена *False acacia*, концентрације As у земљишту имају тенденцију пораста у првој години и током следећих година расту.

Израчунате средње вредности концентрација As у земљишту у областима корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година истраживања, минималне и максималне вредности и стандардна девијација дати су у Прилогу В на Сликама В.7., В.7.1., В.7.2., В.7.3., В.7.4. и В.7.5.

Резултати испитивања о променама садржаја испитиваних метала у земљишту су у једнократним композитним узорцима земљишта у области корена испитиваних биљних врста у I и IV години истраживања показали високе концентрације испитиваних метала у односу на концентрације испитиваних метала у појединачним узорцима земљишта у II, III и V години истраживања узоркованим у области корена појединачно сваке од испитиваних биљних врста. Резултати испитивања оваквих композитних узорака земљишта указују на нерепрезентативност великих површина земљишта за истраживање и на значај правилног и детаљног узорковања земљишта, као и на значај квалитетне припреме узорака за лабораторијска испитивања. Овакви композитни узорци могу бити корисни за брзу идентификацију загађења, при чему је потребно узорковати велике количине појединачних узорака од којих ће бити припремљен један композитни узорак за испитивање.



Слика 6.2.2.7 Резултати истраживања – промене у садржају As у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbasum thapsus* L. током година испитивања

Статистичка анализа измерених концентрација Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr и As у земљишту у области корена испитиваних биљних врста у II, III и V години истраживања је показала да је:

- Стандардна девијација концентрација Pb у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L. и *Populus ssp.* је најмања у III години испитивања док је стандардна девијација концентрација Pb у земљишту у области корена false acacia и *Verbasum thapsus* L. најмања у V години испитивања (Табела 6.2.2.4),

- Стандардна девијација концентрација Cd у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L. и *Populus ssp.* је најмања у III години испитивања, док је стандардна девијација концентрација Cd у земљишту у области корена *Ailanthus glandulosa* L., false acacia и *Verbascum thapsus* L. најмања у V години испитивања (Табела 6.2.2.4),
- Стандардна девијација концентрација Zn у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L. је најмања у III години испитивања, док је стандардна девијација концентрација Zn у земљишту у области корена false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. најмања у V години испитивања, док је за *Ailanthus glandulosa* L. најмања у II години испитивања (Табела 6.2.2.4),
- Стандардна девијација концентрација Cu у земљишту у области корена, *Ailanthus glandulosa* L. и *Populus ssp.* је најмања у III години испитивања, док је стандардна девијација концентрација Cu у земљишту у области корена *False acacia* и *Verbascum thapsus* L. најмања у V години испитивања, док је за *Artemisia artemisiifolia* L. најмања у II години испитивања (Табела 6.2.2.4),
- Стандардна девијација концентрација Ni у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L. и false acacia је најмања у V години испитивања, док је стандардна девијација концентрација Ni у земљишту у области корена *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. је најмања у II години испитивања (Табела 6.2.2.4),
- Стандардна девијација концентрација Cr у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L. и *Populus ssp.* је најмања у II години испитивања, док је стандардна девијација концентрација Cr у земљишту у области корена false acacia и *Verbascum thapsus* L. најмања у V години испитивања (Табела 6.2.2.4),
- Стандардна девијација концентрација As у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L. је најмања у III години испитивања, стандардна девијација концентрација As у земљишту у области корена *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. је најмања у V години испитивања (Табела 6.2.2.4),

- Одступања у измереним вредностима концентрација метала од средњих концентрација су била највећа углавном за већину метала и биљних врста у II години испитивања,
- Одступање у измереним вредностима концентрација метала од средњих концентрација се мења током времена, неуједначено и у зависности је од врсте метала за испитивање и у зависности од квалитета земљишта у области корена испитиване биљне врсте. Близкост слагања резултата мерења концентрација метала у земљишту (иста мерена величина) је зависна од места са кога су узети узорци земљишта у области корена, периода, годишњег доба, у коме су узимани узорци за испитивање, примењене технике одређивања (AAS или ICP), аналитичке грешке и мерне несигурности, итд.

Табела 6.2.2.4 Преглед година истраживања (II, III, V) у којима је најмања стандардна девијација вредности концентрација испитиваних метала за испитиване биљне врсте

Елемент	Биљна врста				
	Artemisia	Ailanthus	Populus	Acacia	Verbascum
Pb	III	III	III	V	V
Cd	III	V	III	V	V
Zn	III	II	V	V	V
Cu	II	III	III	V	V
Ni	V	V	II	V	II
Cr	II	II	II	V	V
As	III	V	V	V	V

6.2.3 Доступност елемената у земљишту у области корена биљних врста кроз експериментално истраживање у лабораторијским условима

Након узорковања и испитивања у првој години истраживања рађена су стална и повремена испитивања доступности елемената у земљишту у области корена биљних врста кроз експериментално истраживање у лабораторијским условима, при чему је доступност елемената вршена у раствору EDTA.

Током свих година испитивања вршене су анализе доступности Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у земљишту, као елемената који су идентификовани у иницијалној години истраживања као значајни загађујући елементи.

У II, III и V години су вршена испитивања доступности у земљишту у области корена одабраних биљних врста: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. појединачно, док је у IV години вршено испитивање на композитном узорку земљишта. Резултати испитивања су дати табеларно (Табела 6.2.3.1).

На основу резултата испитивања доступности Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у земљишту у оИИласти корена одабраних биљних врста: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. може се закључити да су вредности доступне концентрације метала Pb, Cu и металоида As биле највеће у земљишту у области корена *Ailanthus glandulosa* L. у III години у вредностима концентрација 31,209 mg Pb/kg, 608 mg Cu/kg, 90.40 mg As/kg екстрахованог земљишта, док су вредности доступних концентрација метала Zn и Ni биле највеће у земљишту у области корена false acacia у вредностима концентрација 2,555.30 mg Zn/kg (III година испитивања) и 1.62 mg Ni/kg (V година испитивања) екстрахованог земљишта. Вредност доступне концентрације Cd је била највећа у земљишту у области корена *Verbascum thapsus* L. у II години, 58 mg Cd/kg екстрахованог земљишта.

На основу Табеле 6.2.3.2 може се закључити да су доступне концентрације испитиваних метала Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и металоида As у земљишту у области корена одабраних биљних врста: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у раствору EDTA у следећем опадајућем низу: Pb >> Zn > Cu > As > Cd > Ni > Cr.

Средње вредности доступних концентрација Pb, Cd, Zn, Cu, Cr, Ni и As су: 9,455.97 mg Pb/kg, 29.60 mg Cd/kg, 1,176.85 mg Zn/kg, 194.46 mg Cu/kg, и 40.14 mg As/kg израчунато на суву масу земљишта (Табела 6.2.3.3).

У поређењу са првом годином као прелиминарном годином испитивања средње вредности доступних концентрација Pb, Cd, Zn, Cu, и As су више од вредности доступних концентрација ових елемената у I години истраживања, осим у случају Cr и Ni који се понашају приближно исто у екстракту.

Графички приказ у даљем тексту је дат појединачно за сваки од елемената од значаја, Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As, при чему је анализирана њихова доступност у земљишту у областима корена сваке од одабраних биљних врста у смислу промена доступних концентрација одабраних елемената испитивања у односу на анализирани елемент током година истраживања (Слика 6.2.3.1, Слика 6.2.3.2, Слика 6.2.3.3, Слика 6.2.3.4, Слика 6.2.3.4, Слика 6.2.3.5, Слика 6.2.3.6, Слика 6.2.3.7).

Израчунате су средње вредности концентрација доступних метала и металоида, Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As, у земљишту у областима корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година истраживања, минималне и максималне вредности Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As (на сликама означена усправном дужи) и стандардна девијација концентрација (на сликама означена усправном дужи) у испитиваним узорцима која нам говори колико у просеку доступне концентрације Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni или As у испитиваним узорцима одступају од аритметичке средине узорка у свакој години истраживања, што представља параметар за процену репродуктивности испитивања и дати су на сликама у Прилогу Г.

Табела 6.2.3.1 Резултати испитивања доступности Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у земљишту у области корена одабраних биљних врста: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. извршених у II, III и V години испитивања, резултати испитивања доступности Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у IV години у композитном узорку земљишта и резултати испитивања доступности Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у неконтаминираним земљишту као „нулто стању“ са локације Шабац

Испитивани елемент		Pb mg/kg*	Cd mg/kg*	Zn mg/kg*	Cu mg/kg*	Ni mg/kg*	Cr mg/kg*	As mg/kg*
Екстракт неконтаминираниог земљишта Шабацу у раствору EDTA	Нулто стање	<1.00	0.20	2.06	2.88	<1.00	1.00	0.28
Екстракт земљишта у раствору EDTA у области корена	Година узорковања и испитивања							
Artemisia	II	3,520.00	11.00	410.00	70.00	1.16	0.10	54.90
Acacia	II	6,600.00	20.00	1,450.00	160.00	0.75	0.20	0.30
Ailanthus	II	9,205.00	56.50	1,735.00	220.00	0.95	0.20	23.21
Verbascum	II	5,290.00	58.00	2,000.00	160.00	1.31	0.10	54.25
Populus	II	8,700.00	50.00	1,380.00	90.00	1.01	0.30	48.20
Artemisia	III	9,180.90	24.70	672.70	72.70	0.50	0.20	25.60
Acacia	III	17,574.00	31.90	2,555.30	374.70	0.70	0.10	57.80
Ailanthus	III	31,209.00	31.70	2,323.00	608.00	0.50	0.30	90.40
Verbascum	III	1,282.70	19.80	723.20	173.70	0.40	0.20	41.00
Populus	III	19,634.40	34.40	1,818.00	317.10	0.80	0.10	87.80
Композитни узорак земљишта	IV	8,448.20	12.72	713.38	57.24	2.01	1.17	21.84
Artemisia	V	1,515.00	5.05	121.20	55.55	1.41	1.00	20.81
Acacia	V	1,111.00	33.33	939.30	191.90	1.62	1.00	52.01
Ailanthus	V	9,191.00	32.32	525.20	141.40	1.52	1.00	5.96

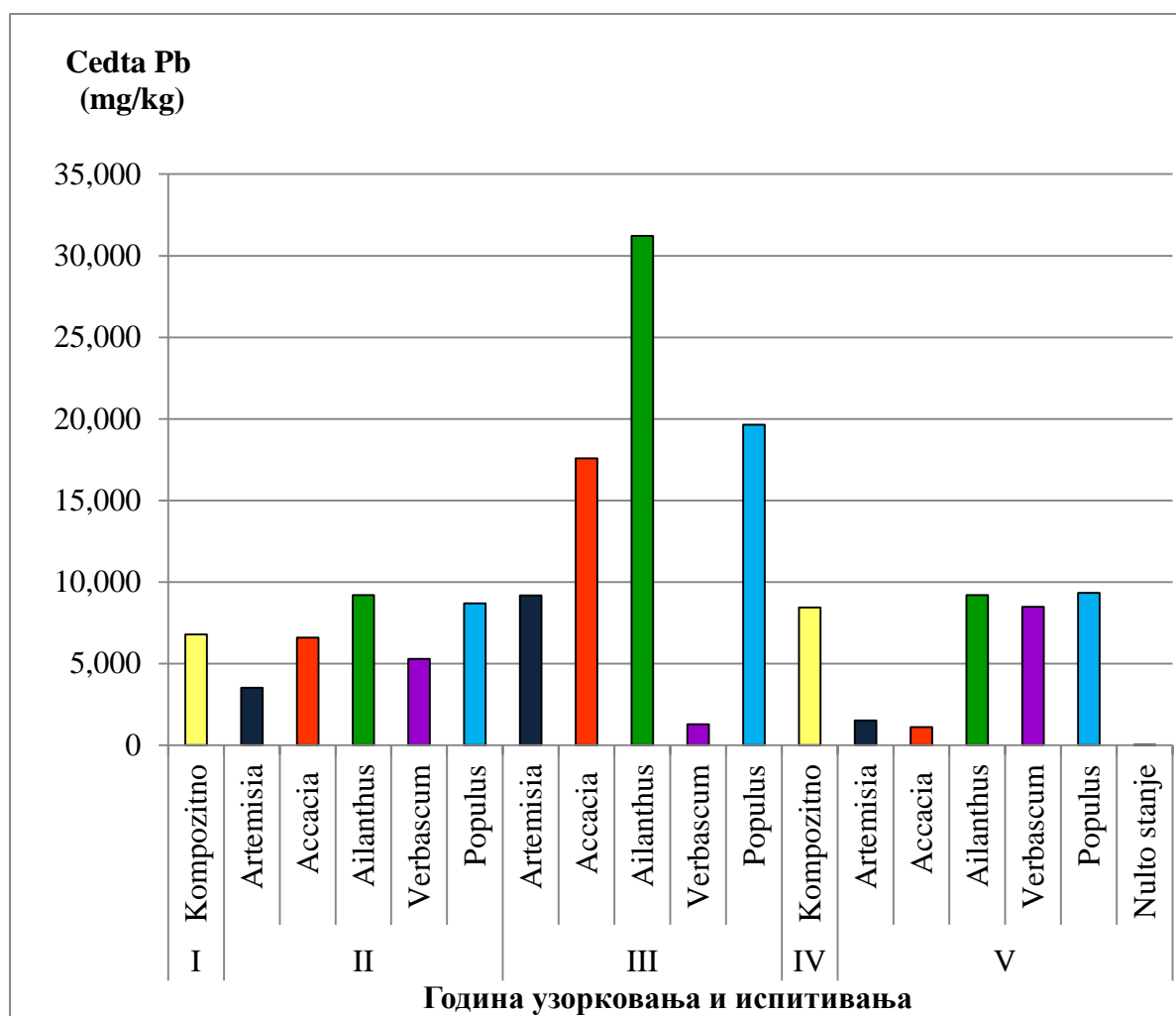
Испитивани елемент		Pb mg/kg*	Cd mg/kg*	Zn mg/kg*	Cu mg/kg*	Ni mg/kg*	Cr mg/kg*	As mg/kg*
Verbascum	V	8,484.00	11.11	474.70	89.89	1.11	1.00	19.20
Populus	V	9,342.50	24.24	525.20	191.90	1.82	1.00	20.71

*сува маса

Табела 6.2.3.2 Упоредна анализа испитивања доступности Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у земљишту у области корена одабраних биљних врста: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у II, III и V години

Земљиште у области корена	Година узорковања и испитивања	Доступност метала у земљишту у области корена у раствору EDTA у опадајућем низу
Artemisia	II	Pb>>Zn>>Cu>As>Cd>>Ni>Cr
	III	Pb>>Zn>>Cu>As>Cd>>Ni>Cr
	V	Pb>>Zn>Cu>As>Cd>>Ni>Cr
Acacia	II	Pb>>Zn>>Cu>Cd>Ni>As>Cr
	III	Pb>>Zn>>Cu>As>Cd>>Ni>Cr
	V	Pb>Zn>Cu>As>Cd>>Ni>Cr
Ailanthus	II	Pb>>Zn>>Cu>>Cd>As>>Ni>Cr
	III	Pb>>Zn>>Cu>>As>Cd>>Ni>Cr
	V	Pb>>Zn>Cu>Cd>As>Ni>Cr
Verbascum	II	Pb>>Zn>>Cu>Cd>As>>Ni>Cr
	III	Pb>Zn>Cu>As>Cd>Ni>Cr
	V	Pb>>Zn>Cu>As>Cd>Ni>Cr
Populus	II	Pb>>Zn>>Cu>Cd>As>Ni>Cr
	III	Pb>>Zn>>Cu>As>Cd>Ni>Cr
	V	Pb>>Zn>Cu>Cd>As>Ni>Cr

Резултати испитивања о променама доступног Pb у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година истраживања су приказани на Слици 6.2.3.1. Израчунате средње вредности доступних концентрација Pb у земљишту у областима корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година истраживања, минималне и максималне вредности и стандардна девијација концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у земљишту су приказане у Прилогу Г: Слика Г.1., Г.1.1., Г.1.2., Г.1.3., Г.1.4. и Г.1.5.



Слика 6.2.3.1 Резултати истраживања – промене у доступности Pb у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година испитивања

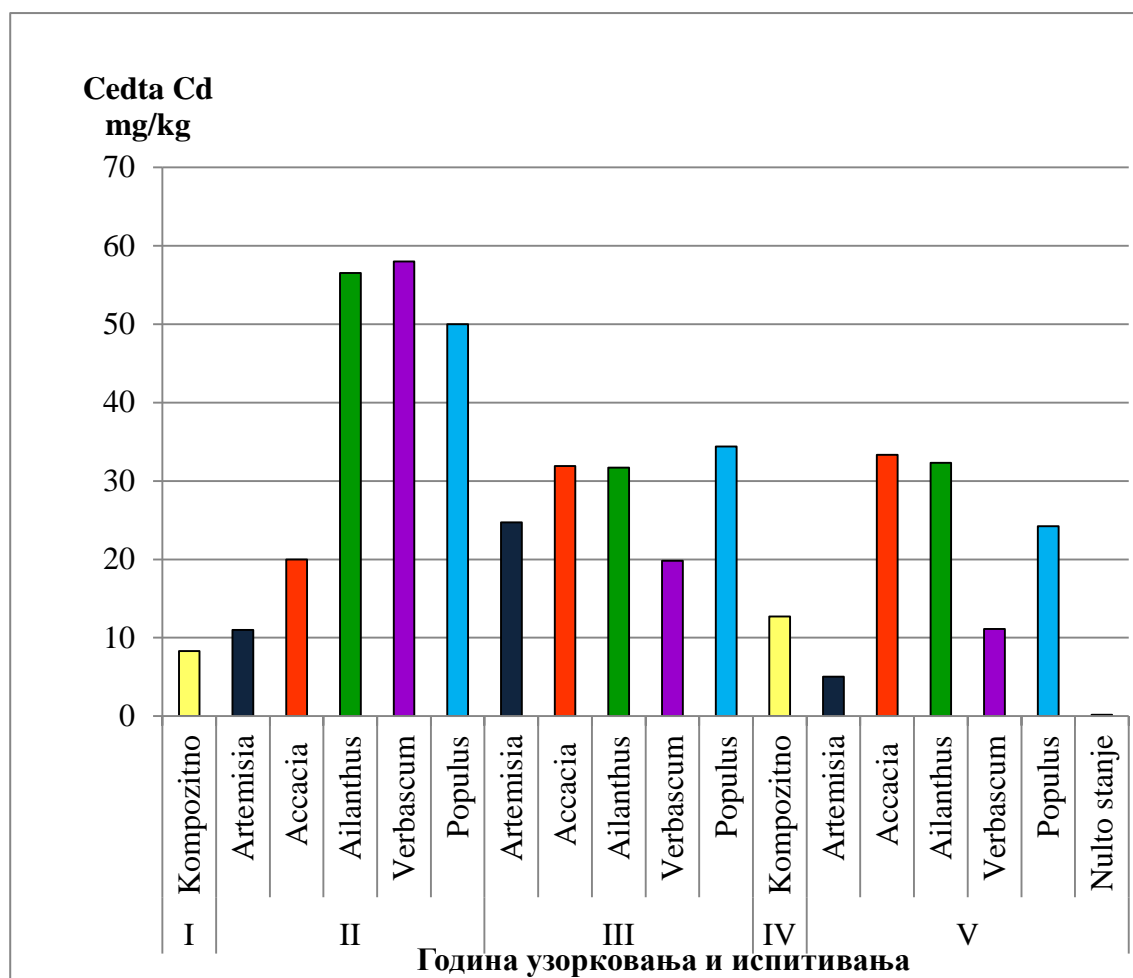
Табела 6.2.3.3 Средње вредности доступних концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у земљишту у области корена одабраних биљних врста: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања у поређењу са вредностима доступних концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у композитном узорку земљишта са локације истраживања у првој години истраживања и вредностима доступних концентрација у неконтаминираним земљишту

Испитивани елемент	Pb mg/kg*	Cd mg/kg*	Zn mg/kg*	Cu mg/kg*	Ni mg/kg*	Cr mg/kg*	As mg/kg*
Екстракт неконтаминираниог земљишта Шабацу у раствору EDTA	<1.00	0.20	2.06	2.88	<1.00	<1.00	0.28
Екстракт земљишта у раствору EDTA у области корена							
Artemisia	4,738.63	13.58	401.30	66.08	1.02	0.43	33.77
Acacia	8,428.33	28.41	1,648.20	242.20	1.02	0.43	36.70
Ailanthus	16,535.00	40.17	1,527.73	323.13	0.99	0.50	39.86
Verbascum	50,18.90	29.64	1,065.97	141.20	0.94	0.43	38.15
Populus	12,558.97	36.21	1,241.07	199.67	1.21	0.47	52.24
Средња вредност концентрација период од II до V године узорковања и испитивања	9,455.97	29.60	1,176.85	194.46	1.04	0.45	40.14
I година истраживања композитни узорак земљишта	6,793.5	8.29	570.15	45.15	1.89	1.26	14.49

*сува маса

Резултати испитивања о променама садржаја Cd у земљишту у области корена *Artemisia artemisiofolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., *False acacia*, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година истраживања су приказани на Слици 6.2.2.2.

Промене у садржају Cd у земљишту у области корена *Ailanthus glandulosa* L. током година показују пораст концентрација Cd у земљишту у области корена.

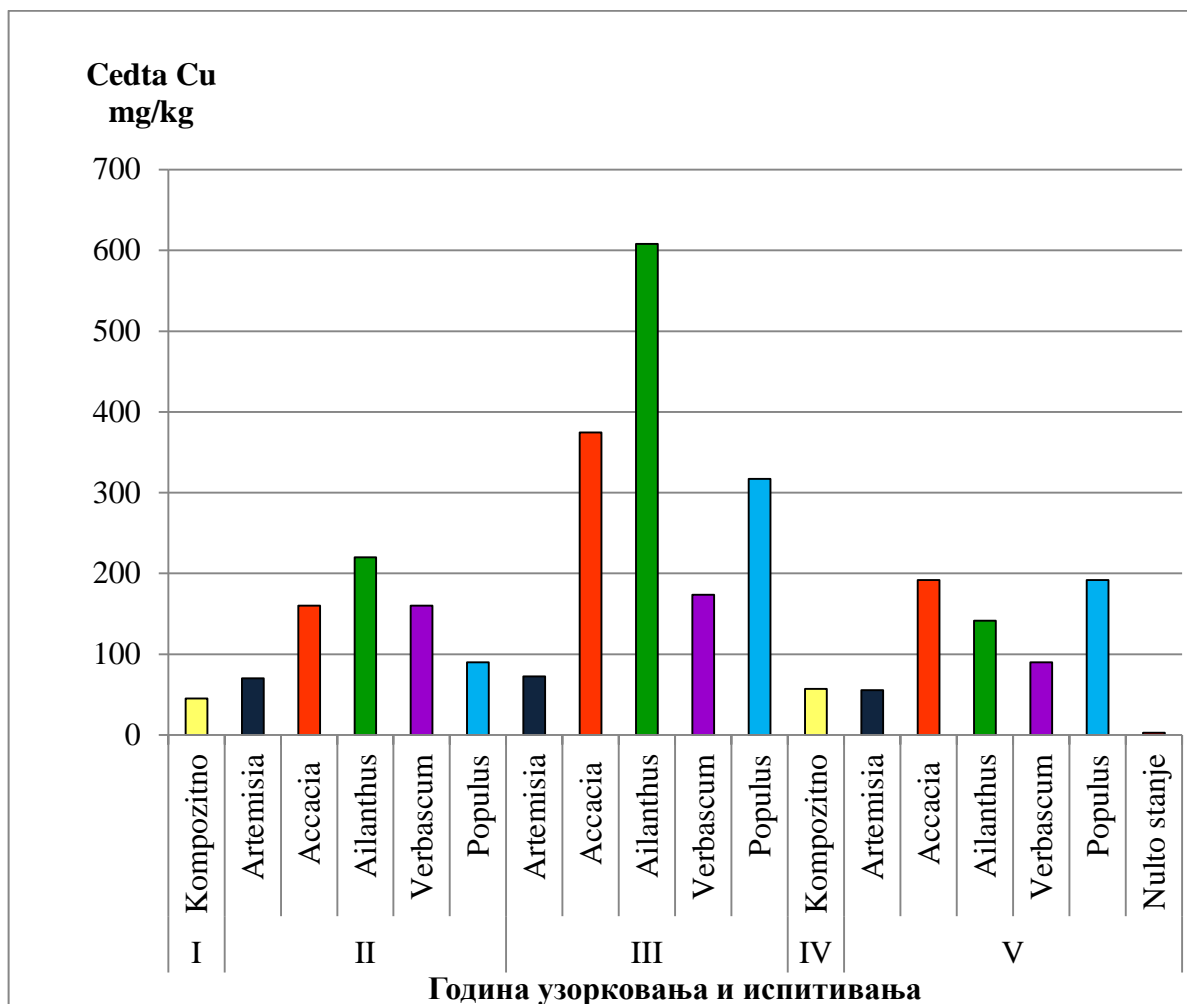


Слика 6.2.3.2 Резултати истраживања – промене у доступности Cd у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., *false acacia*, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година испитивања

Анализом резултата испитивања земљишта у области корена *Artemisia artemisiofolia* L., и *Populus ssp.* концентрације Cd у земљишту имају тенденцију пораста у првој години, а затим опадају током следећих година. Анализом резултата испитивања земљишта у области корена *False acacia* и *Verbascum*

thapsus L. концентрације Cd у земљишту имају тенденцију пада у првој години, а затим нагло расту у следећим годинама узорковања и испитивања. Израчунате средње вредности концентрација Cd у земљишту у областима корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., *False acacia*, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година истраживања, минималне и максималне вредности и стандардна девијација концентрација Cd дате су у Прилогу В на Сликама В.2., В.2.1., В.2.2., В.2.3., В.2.4. и В.2.5.

Резултати испитивања о променама доступног Cu у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., *false acacia*, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година истраживања су приказани на Слици 6.2.3.3.



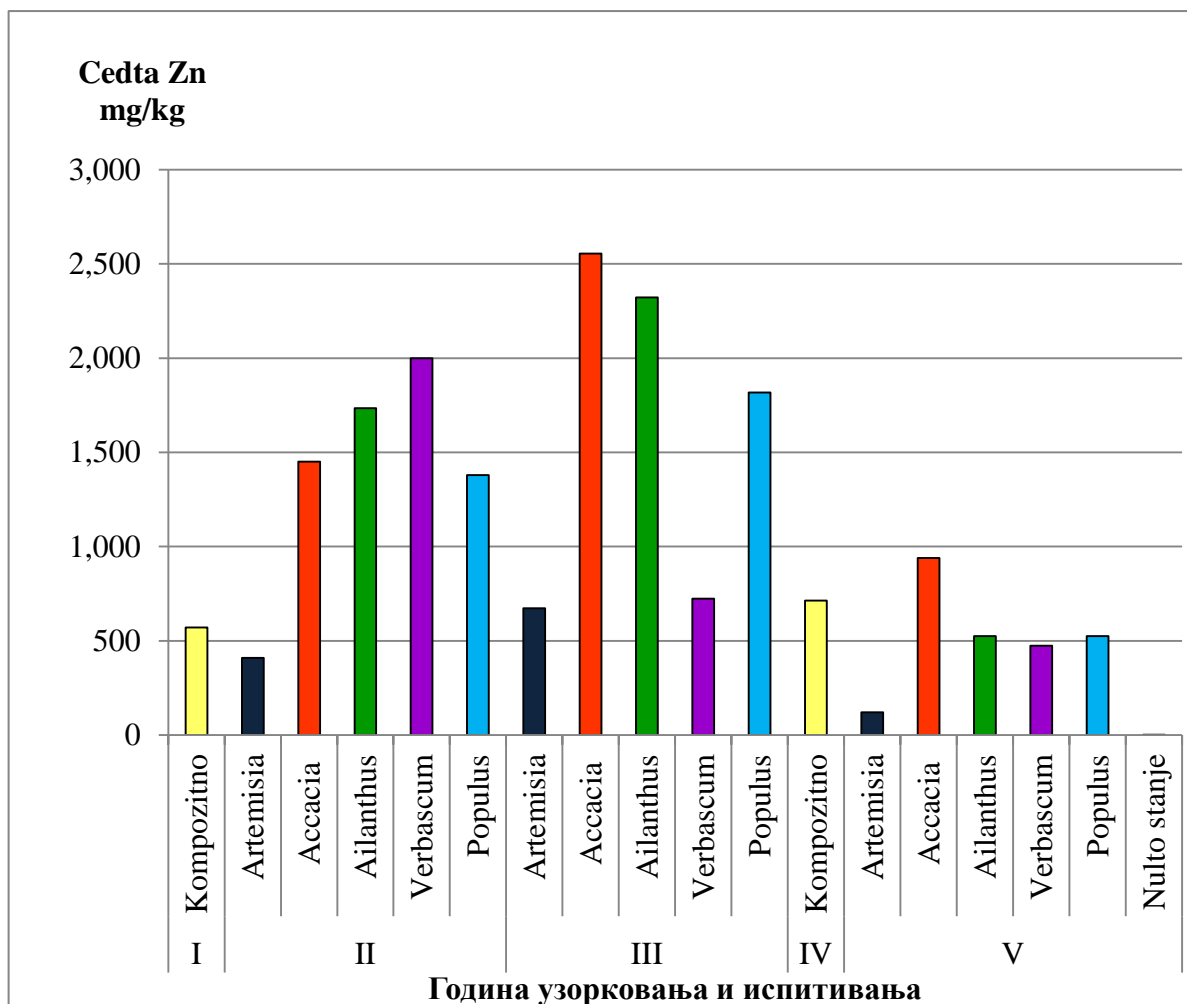
Слика 6.2.3.3 Резултати истраживања – промене у доступности Cu у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., *false acacia*, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година испитивања

Израчунате средње вредности доступних концентрација Cu у земљишту у областима корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година истраживања, минималне и максималне вредности и стандардна девијација су дати у Прилогу Г Слика Г.3., Г.3.1., Г.3.2., Г.3.3., Г.3.4. и Г.3.5. Промене у садржају доступног Cu у земљишту у области корена false acacia, *Ailanthus glandulosa* L. и *Populus ssp.* показују пораст, па пад доступних концентрација Cu у земљишту у области корена, при чему је та промена најизраженија у случају *Ailanthus glandulosa* L. Анализом резултата испитивања доступности Cu у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L. и *Verbascum thapsus* L. током година се закључује да се доступне концентрације Cu у земљишту у области корена током година не мењају и да у задњој години истраживања су биле у благом паду.

Резултати испитивања о променама доступног Zn у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година истраживања су приказани на Слици 6.2.3.4. Израчунате средње вредности доступних концентрација Zn у земљишту у областима корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година истраживања, минималне и максималне вредности и стандардна девијација су дати у Прилогу Г Слика Г.4., Г.4.1., Г.4.2., Г.4.3., Г.4.4. и Г.4.5. Промене у садржају доступног Zn у земљишту у области корена false acacia, *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L. и *Populus ssp.* су показале раст доступних концентрација Zn у земљишту у првој години, а у следћим годинама истраживања пад доступних концентрација. Анализом резултата испитивања доступности у земљишту у области корена *Verbascum thapsus* L. је утврђено да доступне концентрације Zn у земљишту у области корена током година показују пад концентрација.

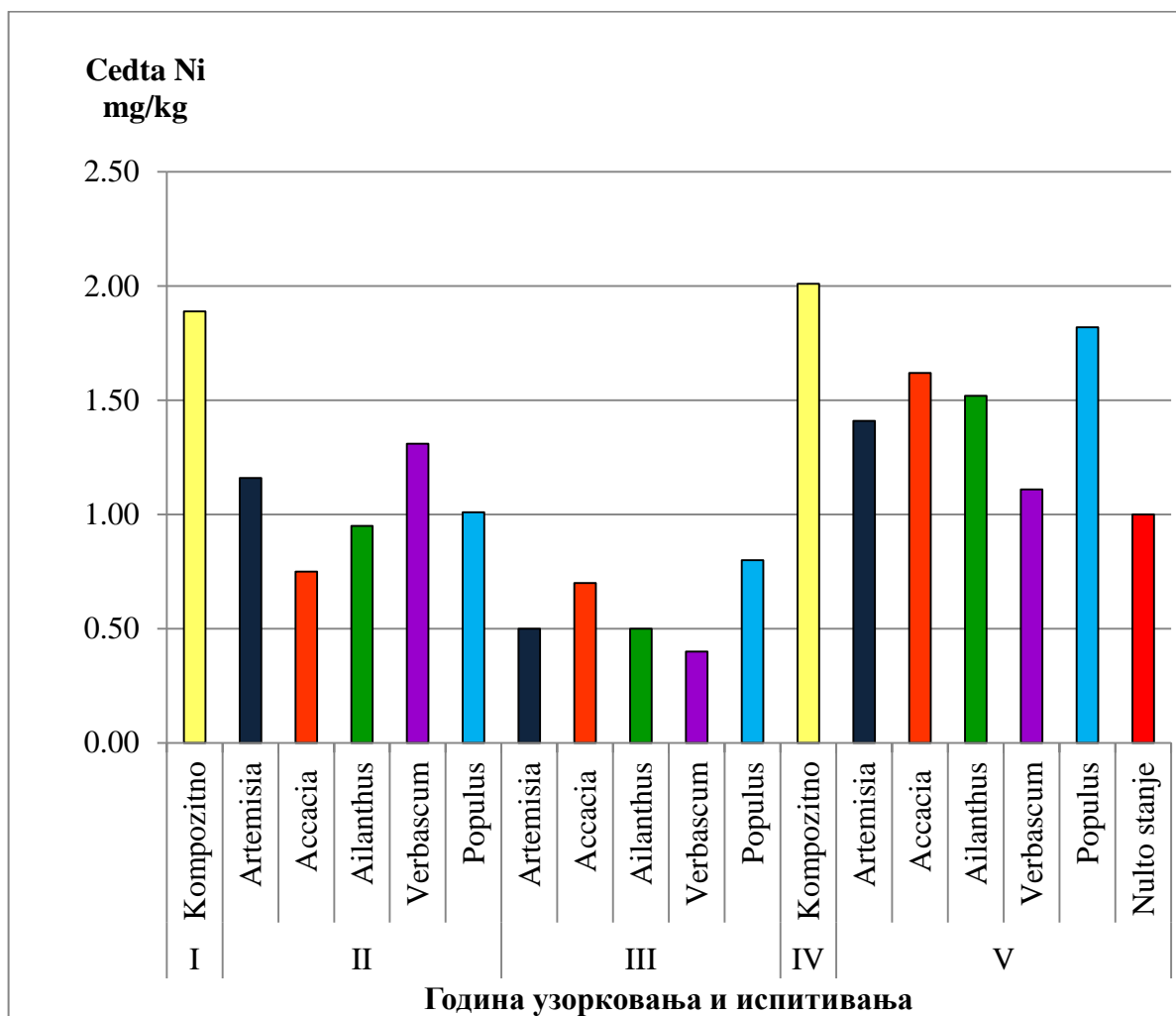
Резултати испитивања о променама доступног Ni у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година истраживања су приказани на Слици 6.2.3.5. Израчунате средње вредности доступних концентрација Ni у земљишту у областима корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година истраживања, минималне и

максималне вредности и стандардна девијација су дати у Прилогу Г Слика Г.5., Г.5.1., Г.5.2., Г.5.3., Г.5.4. и Г.5.5.



Слика 6.2.3.4 Резултати истраживања – промене у доступности Zn у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година испитивања

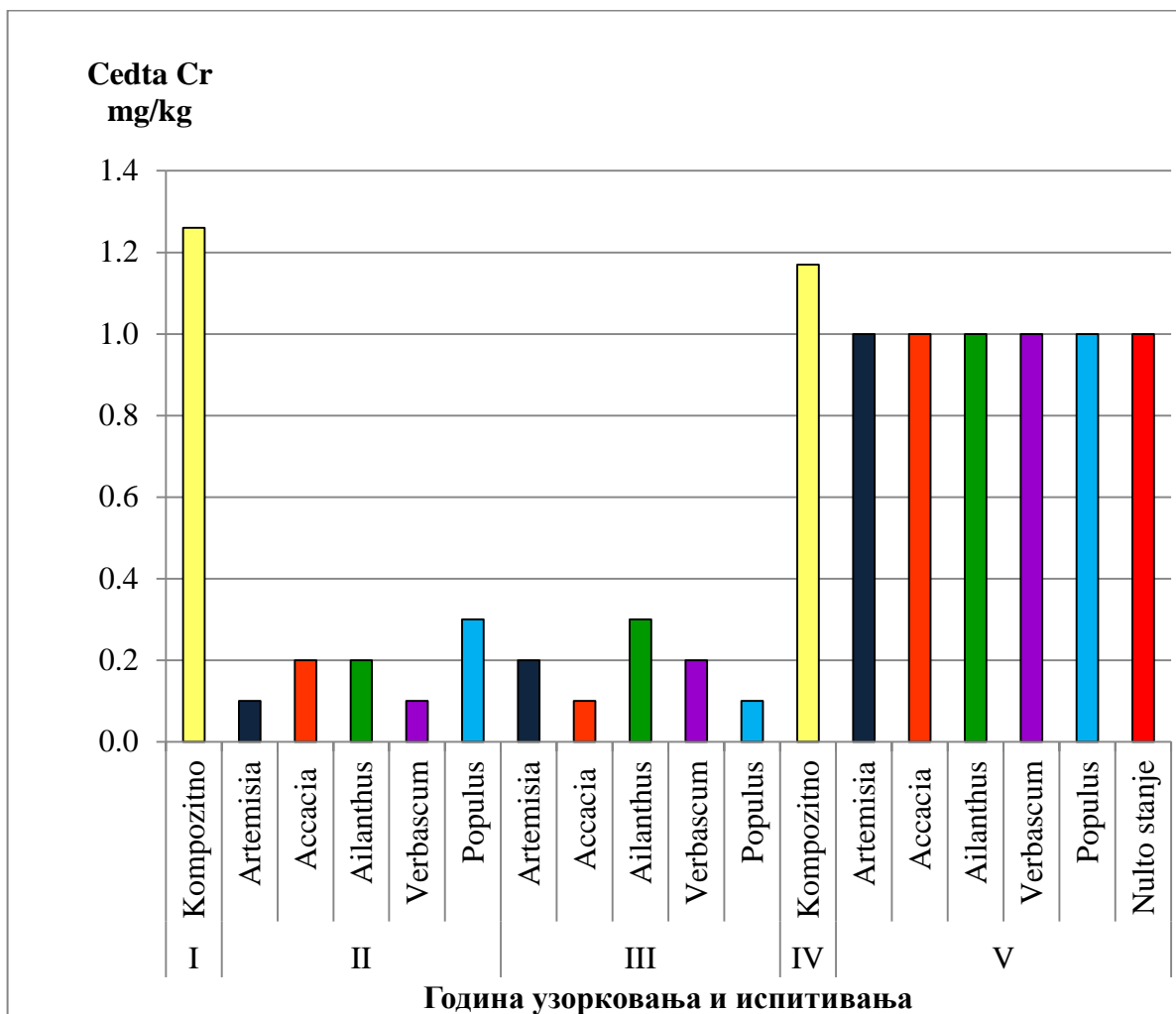
Промене у садржају доступног Ni у земљишту у области корена false acacia, *Verbascum thapsus* L., *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L. и *Populus ssp.* током година истраживања показују пад доступних концентрација Ni у земљишту у области корена након прве године истраживања, а затим пораст у наредним годинама испитивања.



Слика 6.2.3.5 Резултати истраживања – промене у доступности Ni у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus* ssp. и *Verbascum thapsus* L. током година испитивања

Резултати испитивања о променама доступног Cr у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus* ssp. и *Verbascum thapsus* L. током година истраживања су приказани на Слици 6.2.3.6. Израчунате средње вредности доступних концентрација Cr у земљишту у областима корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus* ssp. и *Verbascum thapsus* L. током година истраживања, минималне и максималне вредности и стандардна девијација су дати у Прилогу Г Сликама Г.6., Г.6.1., Г.6.2., Г.6.3., Г.6.4. и Г.6.5. Промене у садржају доступног Cr у земљишту у области корена false acacia, *Verbascum thapsus* L., *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L. и *Populus* ssp. су током година незнатне. У V години

испитивања нису прецизно дефинисане доступних концентрација, обзиром да су испитиване концентрације биле ниже од границе детекције инструмента, па их не можемо коментарисати.



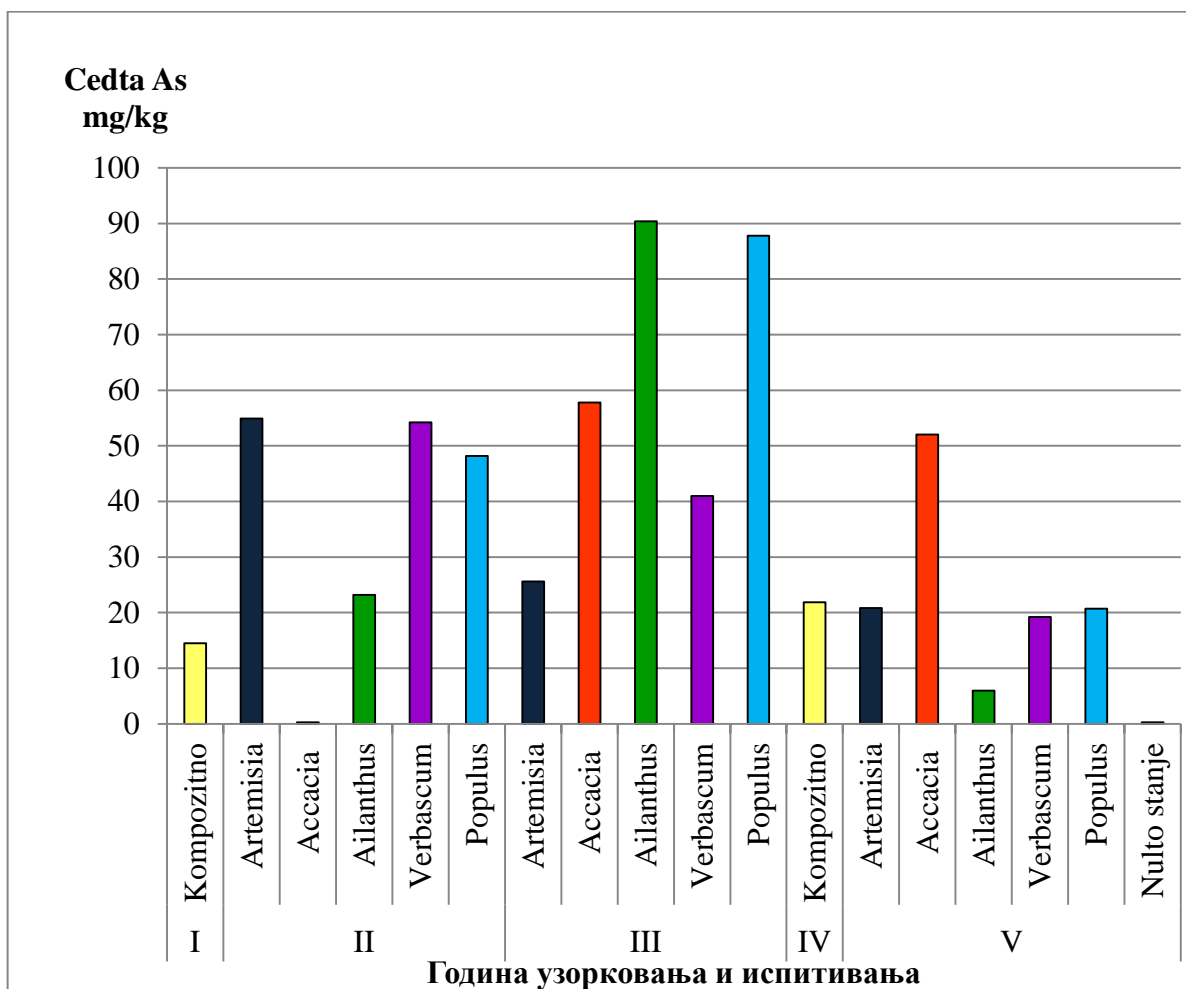
Слика 6.2.3.6 Резултати истраживања – промене у доступности Cr у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година испитивања

Резултати испитивања о променама доступног As у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година истраживања су приказани на Слици 6.2.3.7. Израчунате средње вредности доступних концентрација As у земљишту у областима корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia,

Populus ssp. и *Verbascum thapsus* L. током година истраживања, минималне и максималне вредности и стандардна девијација су дати у Прилогу Г Слика Г.7., Г.7.1., Г.7.2., Г.7.3., Г.7.4. и Г.7.5. Промене у садржају доступног As у земљишту у области корена *False acacia* током прве године показује нагли пораст доступних концентрација As, док је у наредним годинама вредност доступне концентрације скоро непромењива. Промене у садржају доступног As у земљишту у области корена *Verbascum thapsus* L. током година показују константан пад доступних концентрација As, док доступне концентрације As у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L. показују у првој години пад концентрација, а затим непромењивост у доступним концентрацијама у следећим годинама испитивања. Анализом резултата испитивања доступности у земљишту у области корена *Ailanthus glandulosa* L. и *Populus ssp.* концентрације As у земљишту имају тенденцију пораста у првој години, а затим нагло опадају током следећих година испитивања.

Статистичка анализа измерених концентрација доступног Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr и As у земљишту у области корена испитиваних биљних врста је показала да је:

- Стандардна девијација концентрација доступног Pb у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *false acacia*, *Ailanthus glandulosa* L. и *Populus ssp.* је најмања у III години испитивања, док је стандардна девијација концентрација доступног Pb у земљишту у области корена *Verbascum thapsus* L. најмања у V години испитивања (Табела 6.2.3.4);
- Стандардна девијација концентрација доступног Cd у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L. је најмања у III години испитивања, док је стандардна девијација концентрација доступног Cd у земљишту у области корена *Ailanthus glandulosa* L., *Verbascum thapsus* L. и *Populus ssp.* најмања у II години испитивања, а за *false acacia* у V години (Табела 6.2.3.4);



Слика 6.2.3.7 Резултати истраживања – промене у доступности As у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година испитивања

- Стандардна девијација концентрација доступног Zn у земљишту у области корена *Verbascum thapsus* L. је најмања у II години испитивања, док је стандардна девијација концентрација доступног Zn у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Ailanthus glandulosa* L. најмања у III години (Табела 6.2.3.4);
- Стандардна девијација концентрација доступног Cu у земљишту у области корена свих испитиваних биљака је најмања у III години испитивања (Табела 6.2.3.4);
- Стандардна девијација концентрација доступног Ni у земљишту у области корена *Verbascum thapsus* L. је најмања у II години испитивања, док је

стандардна девијација концентрација доступног Ni у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Ailanthus glandulosa* L. најмања у V години испитивања (Табела 6.2.3.4);

- Стандардна девијација концентрација доступног Cr у земљишту у области корена свих испитиваних биљака је најмања у V години испитивања (Табела 6.2.3.4);
- Стандардна девијација концентрација доступног As у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L. и *Verbascum thapsus* L. је најмања у II години испитивања, стандардна девијација концентрација доступног As у земљишту у области корена *Ailanthus glandulosa* L., false acacia и *Populus ssp.* је најмања у III години испитивања (Табела 6.2.3.4);
- Опште, одступања у измереним вредностима концентрација доступних метала од средњих концентрација су била највећа углавном за већину метала и биљних врста у II години испитивања;
- Одступање у измереним вредностима концентрација метала од средњих концентрација је углавном промењиво током времена и неуједначено и у зависности је од врсте метала за испитивање. Блискост слагања резултата мерења доступних концентрација метала у земљишту (иста мерена величина) је зависна од врсте узорка, периода, годишњег доба, у коме су узимани узорци земљишта за испитивање, примењене технике одређивања (AAS или ICP), аналитичке грешке и мерне несигурности, итд.

Табела 6.2.3.4 Преглед година истраживања (II, III, V) у којима је најмања стандардна девијација вредности доступних концентрација испитиваних метала за испитиване биљне врсте

Елемент	Биљна врста				
	Artemisia	Ailanthus	Populus	Acacia	Verbascum
Pb	III	III	III	III	V
Cd	III	II	II	V	II
Zn	III	III	III	III	II
Cu	III	III	III	III	III
Ni	V	V	V	V	II

Елемент	Биљна врста				
	Artemisia	Ailanthus	Populus	Acacia	Verbascum
Cr	V	V	V	V	V
As	II	III	III	III	II

6.2.4 Садржај елемената у корену одабраних биљних врста

Током прве године када је извршено испитивање надземних делова одабраних биљних врста *Artemisia artemisiifolia* L., false acacia и *Ailanthus glandulosa* L. ове врсте су показале да су толерантне према високим садржајима доступних метала из земљишта и показале су одређене степене усвајања Pb, Cd, Zn, и Cu. За доношење закључака о фиторемедијацији као одабраној техници ремедијације требало је спровести временску периодичност у истраживању као и детаљније истраживање биљних врста и путева загађујућих елемената, од земљишта преко корена до надземног дела биљке.

Током следећих година истраживања су вршена испитивања садржаја Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr, и As у корену биљака: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. како би се утврдио њихов садржај у коренима и степен уклањања Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr, и As из земљишта у области корена испитиваних биљака у корен испитиване биљке као и разлике у способностима корена испитиваних биљака да преузимају и акумулирају Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr, и As из земљишта.

Резултати испитивања садржаја Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr, и As у коренима *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. дати су у Табели 6.2.4.1.

Највећи садржај Pb, Zn, Cu и As у корену *Verbascum thapsus* L. је идентификована у II години, док је највећа вредност концентрације Cd у корену *False acacia* такође идентификована у II години. Највеће концентрације Ni и Cr су идентификоване у корену *Artemisia artemisiifolia* L. у III години.

Вредности концентрација Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr, и As у коренима *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. имају тенденцију пада концентрација током година. Обзиром да су и доступне концентрације Pb, Cd, Zn, Cu и As у земљишту у

области корена у опадајућем тренду (Табела 6.2.3.1) постоји сразмерна зависност у вредностима концентрација Pb, Cd, Zn, Cu и As.

Вредности концентрација Pb, Cd, Zn, Cu и As у коренима *Artemisia artemisiifolia* L. и *false acacia* су углавном у опадајућем па у растућем тренду што је обрнуто сразмерно доступним концентрацијама Pb, Cd, Zn, Cu и As у земљишту у области корена из Табеле 6.2.3.1.

Вредности концентрација Cd, Zn, Cu, Ni и As у корену *Ailanthus glandulosa* L. су у растућем па опадајућем тренду што је сразмерно доступним концентрацијама Cd, Zn, Cu, Ni и As у земљишту у области корена датих у Табела 6.2.3.1. Вредности концентрација Pb и Cr у корену су у опадајућем па растућем тренду што је обрнуто сразмерно доступним концентрацијама Pb и Cr у земљишту у области корена из Табеле 6.2.3.1.

Са аспекта усвајања загађујућих елемената који су предмет истраживања: Pb, Cd, Zn, Cu и As из испитиваног контаминираног земљишта у корен биљних врста, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. показују сразмерност у понашању у односу на природне услове.

На основу података у Табели 6.2.4.2. и њеног графичког приказа, Слика 6.2.4.1, у којима су приказане средње вредности концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у коренима одабраних биљних врста: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., *false acacia*, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања може се закључити да је задржавање испитиваних елемената: Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у коренима одабраних биљних врста у опадајућим низовима како следи [Čudić V. и др., 2016.]:

- Корен *Artemisia artemisiifolia* L., Zn > Pb > Cu > Cd > As > Cr > Ni,
- Корен *Ailanthus glandulosa* L., Zn > Pb > Cd > Cu > As > Ni > Cr,
- Корен *false acacia*, Zn > Pb > Cu > Cd > As > Cr > Ni,
- Корен *Populus ssp.*, Zn >> Pb >> Cu > Cd > As > Cr > Ni,
- Корен *Verbascum thapsus* L., Zn >> Pb >> Cu > Cd > As > Ni > Cr.

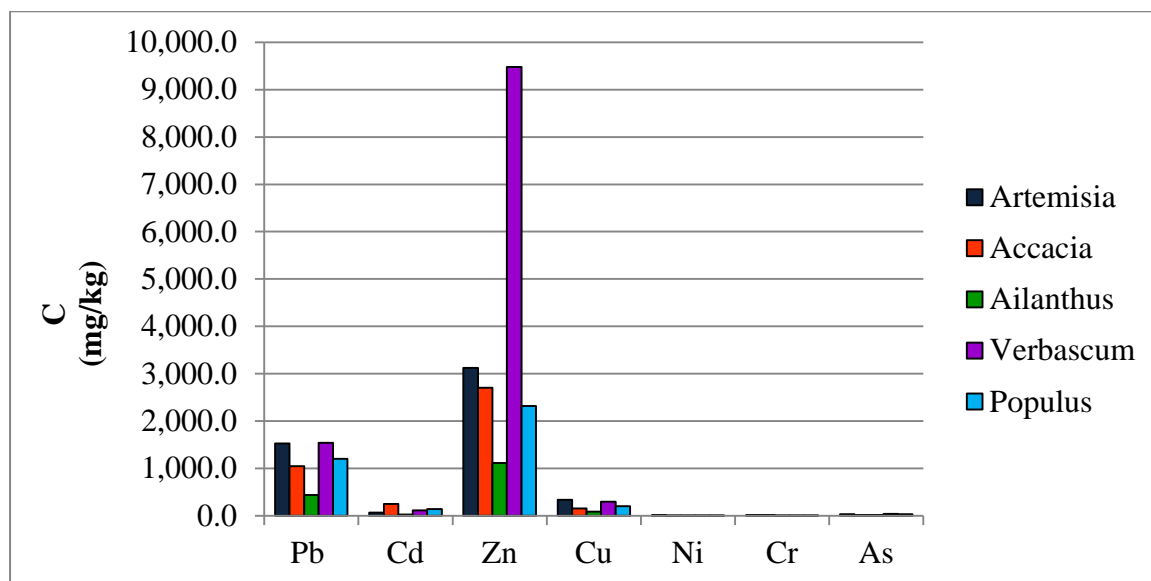
Табела 6.2.4.1 Резултати испитивања садржаја Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у корену одабраних биљних врста: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. извршених у II, III и V години узорковања и испитивања

Испитивани елемент		Pb mg/kg*	Cd mg/kg*	Zn mg/kg*	Cu mg/kg*	Ni mg/kg*	Cr mg/kg*	As mg/kg*
Корен биљне врсте	Година истраживања							
Artemisia	II	1,527.90	50.00	3,122.20	657.30	10.00	10.00	32.81
Acacia	II	1,774.26	703.29	6,530.57	331.34	10.00	10.00	22.77
Ailanthus	II	224.70	23.54	791.78	75.47	10.00	10.00	3.53
Verbascum	II	3,849.50	326.23	26,705.00	793.82	11.00	10.00	91.78
Populus	II	1,481.40	313.33	3,858.04	426.30	10.00	10.00	20.36
Artemisia	III	852.80	52.30	2,086.50	134.80	12.40	18.40	27.40
Acacia	III	244.40	7.60	514.80	35.80	4.70	4.90	5.70
Ailanthus	III	167.50	24.60	1,452.20	98.50	4.40	7.60	13.00
Verbascum	III	515.90	3.10	1,166.00	58.40	4.80	10.00	16.20
Populus	III	1,727.80	69.10	2,586.40	135.70	5.30	7.50	60.60
Artemisia	V	2,203.20	91.04	4,158.00	214.92	7.34	5.72	38.23
Acacia	V	1,112.80	41.73	1,057.16	95.87	8.24	13.16	9.84
Ailanthus	V	916.16	29.00	1,106.56	90.50	6.50	1.79	9.63
Verbascum	V	254.10	12.10	561.00	24.20	0.55	0.55	5.50
Populus	V	399.62	32.65	500.32	31.38	5.09	6.15	5.19

*сува маса

Табела 6.2.4.2 Средње вредности концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у коренима одабраних биљних врста: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања

Испитивани елемент	Pb mg/kg*	Cd mg/kg*	Zn mg/kg*	Cu mg/kg*	Ni mg/kg*	Cr mg/kg*	As mg/kg*
Корен биљне врсте							
Artemisia	1,528.0	64.4	3,122.2	335.7	9.9	11.4	32.8
Acacia	1,043.8	250.9	2,700.8	154.3	7.6	9.4	12.8
Ailanthus	436.1	25.7	1,116.8	88.2	7.0	6.5	8.7
Verbascum	1,539.8	113.8	9,477.3	292.1	5.5	6.9	37.8
Populus	1,202.9	138.4	2,314.9	197.8	6.8	7.9	28.7
Средња вредност концентрација (II, III и V година узорковања и испитивања)	1,150.1	118.6	3,746.4	213.6	7.4	8.4	24.2



Слика 6.2.4.1 Средње вредности концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у коренима одабраних биљних врста: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања

6.2.5 Садржај елемената у надземном делу одабраних биљних врста

У првој години када је извршено испитивање надземних делова одабраних биљних врста *Artemisia artemisiifolia* L., false acacia и *Ailanthus glandulosa* L. ове врсте су показале да су толерантне према високим садржајима доступних метала из земљишта и показале су одређене степене усвајања Pb, Cd, Zn, и Cu, али ради доношења закључака о фиторемедијацији као одабраној техници ремедијације спроведена је временска периодичност и детаљније истраживање са ширим опсегом биљних врста од интереса. Од II до V године узорковања и испитивања су вршена испитивања садржаја Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr, и As у надземном делу биљака: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. како би се утврдио њихов садржај у надземним деловима и степен уклањања Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr, и As из корена испитиваних биљака у надземни део испитиване биљке као и промене у толеранцији биљака које су предмет истраживања односу на Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr, и As. Резултати испитивања садржаја Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr, и As у надземним деловима *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. су дати у Табели 6.2.5.1. На основу резултата испитивања садржаја Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr, и As у надземним деловима *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током истраживања у периоду од II до V године узорковања и испитивања може се закључити да су највеће концентрације Pb, Cd, Zn и As биле у надземним деловима *Verbascum thapsus* L., а највећа концентрација Cu је детектована у надземном делу false acacia у II години.

Вредности концентрација Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr, и As у надземном делу *Verbascum thapsus* L. и *Ailanthus glandulosa* L. имају тенденцију пада концентрација током година. Обзиром да су и концентрације Pb, Cd, Zn, Cu и As у коренима у опадајућем тренду (Табела 6.2.4.1) постоји сразмерна зависност у вредностима концентрација Pb, Cd, Zn, Cu и As.

Вредности концентрација Pb, Cd, Zn, Cu и As у надземном делу *Populus ssp.* су углавном у опадајућем па у растућем тренду што је обрнуто сразмерно концентрацијама Pb, Cd, Zn, Cu и As у корену (Табела 6.2.4.1).

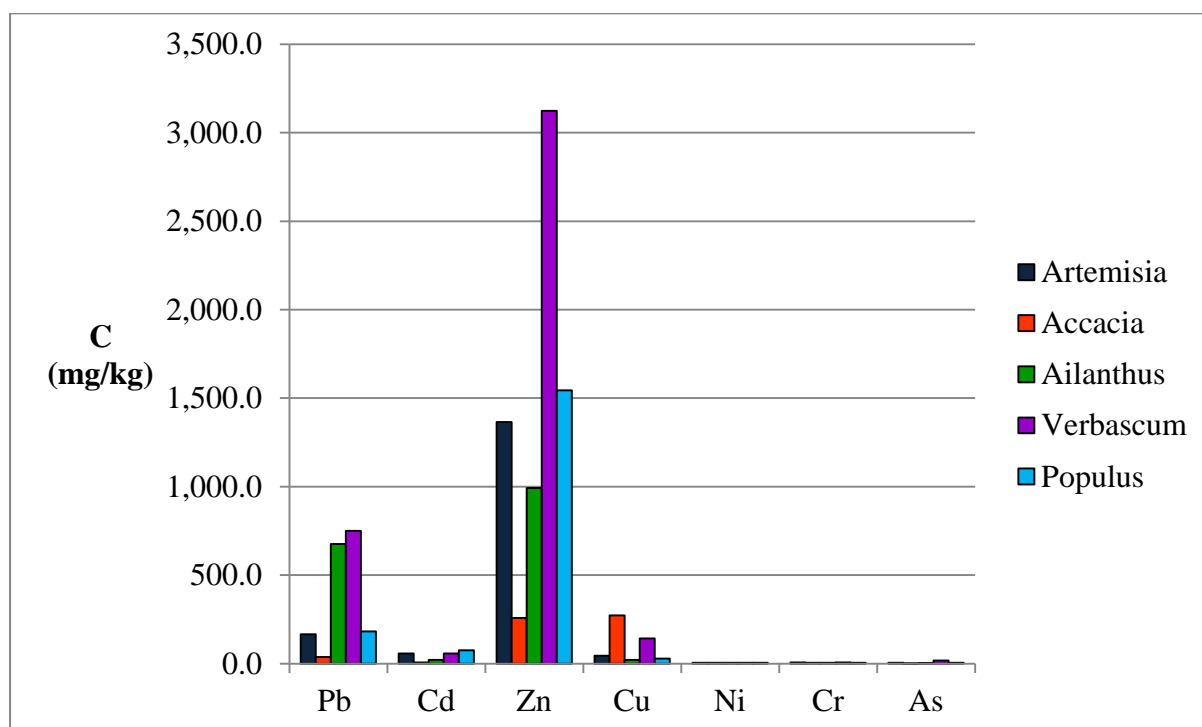
Вредности концентрација Pb, Cd, Zn и As у надземном делу *Artemisia artemisiifolia* L. су у опадајућем тренду током година што је обрнуто сразмерно концентрацијама Pb,

Cd, Zn, и As у корену, док је вредност концентрације Cu сразмерна растућој концентрацији у корену (Табела 6.2.4.1).

Вредности концентрација Pb, Cd и Cu у надземном делу false acacia су углавном у растућем тренду што је сразмерно доступним концентрацијама Pb, Cd и Cu у корену, док су вредности концентрација Zn и As у надземном делу false acacia обрнуто сразмерне растућој концентрацији у корену (Табела 6.2.4.1).

Са аспекта усвајања загађујућих елемената који су предмет истраживања: Pb, Cd, Zn, Cu и As из корена у надземни део биљних врста, *Verbascum thapsus* L., *Ailanthus glandulosa* L. и *Populus ssp.* показују јединственост понашања у односу на све укупно испитиване елементе.

У Табели 6.2.5.2 и њеног графичког приказа на Слици 6.2.5.1 приказане су средње вредности концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у надземним деловима одабраних биљних врста: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања.



Слика 6.2.5.1 Средње вредности концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у надземним деловима одабраних биљних врста: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања

Табела 6.2.5.1 Садржај Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr, и As у надземним деловима *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током истраживања у периоду од II до V године узорковања и испитивања

Испитивани елемент		Pb mg/kg*	Cd mg/kg*	Zn mg/kg*	Cu mg/kg*	Ni mg/kg*	Cr mg/kg*	As mg/kg*
Надземни део биљне врсте	Година испитивања							
Artemisia	II	305.80	65.40	2,332.43	87.19	10.00	10.00	7.08
Acacia	II	28.55	5.30	254.61	793.82	10.00	10.00	1.24
Ailanthus	II	1,804.41	39.51	2,037.50	32.10	10.00	10.00	2.00
Verbascum	II	1,840.82	141.85	7,807.26	368.16	10.00	10.00	37.79
Populus	II	289.70	111.59	3,358.37	53.65	10.00	10.00	6.97
Artemisia	III	95.40	59.10	1,298.00	16.20	2.80	2.50	4.50
Acacia	III	42.90	3.00	326.20	13.70	2.70	2.40	1.60
Ailanthus	III	179.10	14.10	757.90	23.70	2.20	5.20	4.60
Verbascum	III	269.20	26.70	1,089.00	38.00	3.40	7.50	8.94
Populus	III	57.30	28.10	302.00	8.60	1.30	2.70	2.10
Artemisia	V	93.31	48.82	465.48	27.65	3.13	4.21	3.13
Acacia	V	42.02	11.11	190.30	8.14	2.31	0.22	0.55
Ailanthus	V	42.07	7.41	183.12	6.00	0.54	0.33	1.09
Verbascum	V	138.43	0.10	474.15	21.04	2.83	3.49	3.92
Populus	V	197.64	86.94	972.00	22.57	1.94	1.19	4.97

*сува маса

Табела 6.2.5.2 Средње вредности концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у надземним деловима одабраних биљних врста: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања

Испитивани елемент	Pb mg/kg*	Cd mg/kg*	Zn mg/kg*	Cu mg/kg*	Ni mg/kg*	Cr mg/kg*	As mg/kg*
Надземни део биљне врсте							
Artemisia	164.8	57.8	1,365.3	43.7	5.3	5.6	4.9
Acacia	37.8	6.5	257.0	271.9	5.0	4.2	1.1
Ailanthus	675.2	20.3	992.8	20.6	4.2	5.2	2.6
Verbascum	749.5	85.2	3,123.5	142.4	5.4	7.0	16.9
Populus	181.5	75.5	1,544.1	28.3	4.4	4.6	4.7

*сува маса

На основу података у Табели 6.2.5.2. и њеног графичког приказа на Слици 6.2.5.1 у којима су приказане средње вредности концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у надземним деловима одабраних биљних врста: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања може се закључити да је задржавање испитиваних елемената: Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у надземним деловима одабраних биљних врста у опадајућим низовима како следи [Ћудић V. и др., 2016.]:

- Надземни део *Artemisia artemisiifolia* L., Zn > Pb > Cd > Cu > Cr > Ni > As,
- Надземни део *Ailanthus glandulosa* L., Zn > Pb > Cu > Cd > Cr > Ni > As,
- Надземни део false acacia, Cu > Zn > Pb > Cd > Ni > Cr > As,
- Надземни део *Populus ssp.*, Zn >> Pb > Cd > Cu > As > Cr > Ni,
- Надземни део *Verbascum thapsus* L., Zn >> Pb >> Cu > Cd > As > Cr > Ni.

6.2.6 Површинска вода на локацији узорковања

Као помоћно испитивање медија од значаја једнократно је извршена анализа површинске воде на локацији истраживања. Резултати испитивања су дати у Табели 6.2.6.1.

Табела 6.2.6.1 Резултати испитивања површинске воде на локацији истраживања

Параметар	Нађена концентрација mg/l	Ремедијационе вредности концентрација подземних вода mg/l*	Површинске воде I класе mg/l**
As	0.2	0.06	0.005
Cd	37.7	0.006	/
Cr	0.02	0.03	0.025
Cu	0.6	0.075	0.11
Ni	2.8	0.075	/
Pb	3.9	0.075	/
Zn	3,440	0.8	0.5

* вредности концентрација су дате према важећем законском пропису Републике Србије [Službeni Glasnik RS, 88/2010]

** вредности концентрација су дате према важећем законском пропису Републике Србије [Službeni Glasnik RS, 50/2012]

Добијене вредности концентрација су упоређиване са граничним вредностима концентрација које се односе на ремедијацију подземних вода, обзиром да је на локацији уочено постојање подземних вода, и на основу граничних вредности концентрација везано за површинске воде I класе, обзиром да је река Сава у непосредној близини, прописане у законским прописима Републике Србије.

На основу добијених вредности концентрација након испитивања може се закључити да постоји контаминација површинске воде на локацији истраживања Pb, Cd, Zn, Cu, Ni и As и да је концентрација Cr блиска граничним вредностима концентрација датим у Табели 6.2.6.1.

6.3 Резултати испитивања карактеристика биомаса одабраних самониклих биљних култура *Populus ssp.*, *false acacia*, *Ailanthus glandulosa L.*, *Artemisia artemisiifolia L.*, *Verbascum thapsus L.*

Током истраживања су анализиране карактеристике биомасе као извора енергије:

- садржај влаге,
- топлотна моћ,
- садржај коксног остатка и волатила,
- садржај пепела.

При анализи могућности примене могућих биомаса узета је у обзир потенцијална контаминација посечене биомасе са земљишта, што може имати значајан штетан утицај за њен даљи третман и за управљање остатком који би настао након третмана. Параметри од интереса који су испитивани у овом смислу су садржај пепела након сагоревања биомасе и његове карактеристике са аспекта садржаја елемената од значаја.

У Табели 6.3.1 дати су резултати испитивања биомаса са контаминираног земљишта са локације истраживања од самониклих биљних култура: *Artemisia artemisiifolia L.*, *Ailanthus glandulosa L.*, *false acacia*, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus L.* и резултати испитивања биомасе од биљне културе *Artemisia artemisiifolia L.* са неконтаминираног земљишта као нулте вредности за поређење.

Влага у биомаси је важан параметар са аспекта утрошка потребне енергије за њено сушење. Садржај влаге у биомаси је одређиван према стандардним гравиметријским методама испитивања. Истраживања [McKendry P., 2002.] су показала да је садржај влаге у дрвној биомаси око 20 m/m %, док је за биомасу од сламе садржај влаге у зависности од врсте гајене културе од 16 - 30 m/m %. Просечна вредност укупне влаге у испитиваним биомасама је 46 m/m % што је већа вредност у поређењу са истраживањима [McKendry P., 2002.].

Табела 6.3.1 Резултати испитивања карактеристика биомаса *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L.

Биомаса	Укупна влага $W_{uk}\%$	Пепео Ad (550°C)	Пепео 750 ° - 815°C	Релативна разлика сагоревања, $\Delta_{ash}\%$	Волатили V_g (%)	Коксни остатак K (%)	Доња топлотна моћ H_d (kJ/kg)	Горња топлотна моћ H_g (kJ/kg)
Неконтаминирано земљиште								
Artemisia	48.54	6.16	2.25	63.47	74.53	20.48	19,507	20,884
Контаминирано земљиште								
Artemisia	56.92	9.28	4.41	52.48	72.06	22.05	15,112	16,469
Acacia	51.92	7.82	5.86	25.06	72.52	21.55	14,451	15,789
Ailanthus	44.79	7.16	7.27	1.51	72.31	22.72	14,813	16,122
Verbascum	60.38	6.41	5.6	12.64	75.79	11.4	14,025	15,991
Populus	53.59	8.49	5.32	37.34	79.73	16.21	18,078	19,735

Анализа садржаја пепела је рађена гравиметријском стандардним методама. Резултати садржаја пепела одређеног сагоревањем биомасе са контаминираним земљишта у пећи за жарење, на стандардној температури сагоревања од 550 °C се крећу од 7 - 9.3 % и у односу на истраживања [Demirbas A., 2004., Livingston R.W., 2007.], која су се односила на карактеристике биомаса са незагађених подручја, садржај пепела је већи од просечних вредности садржаја пепела након сагоревања узорака биомаса разних дрвенстих врста, док је мањи у односу на испитивања [Monti A. и други, 2008.], која су показала да је пепео од сагоревања биомасе артичоке, *Synagoga*, 11.7 %.

Разлика у одређивању пепела на две температуре сагоревања је приказана релативном разликом између садржаја пепела добијеног сагоревањем биомасе на две температуре изражено у процентима, Δ_{ash} , израчунато према изразу 3.1.1, поглавље 3, потпоглавље 3.1 ове тезе. Поређењем просечне вредности релативне разлике садржаја пепела добијеног сагоревањем *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. од 26 % и добијене ниске вредности релативне разлике у сагоревању на две температуре биљне културе *Ailanthus glandulosa* L. са истраживања Obernberger I., Thek G., 2004., утврђена је идентичност у резултатима истраживања.

На основу резултата испитивања садржај пепела након сагоревања биомаса на 550 °C опада у следећем низу: *Artemisia artemisiifolia* L. > *Populus ssp.* > false acacia > *Ailanthus glandulosa* L. > *Verbascum thapsus* L.

На основу резултата испитивања садржај пепела након сагоревања биомаса на 815 °C опада у следећем низу: *Ailanthus glandulosa* L. > false acacia > *Verbascum thapsus* L. > *Populus ssp.* > *Artemisia artemisiifolia* L.

У поређењу са истраживањима Zanzi R. и други, 2002., McKendry P., 2002., Demirbas A., 2004., Obernberger I., Thek G., 2004., Monti A. и други, 2008., садржаји одређених горивих материја: волатила и израчунатог коксног остатка, имају вредности које су блиске вредностима које се односе на дрвенасту биомасу.

Горња топлотна моћ, H_g , одређена је експериментално стандардном методом, док је доња топлотна моћ, H_d , израчуната рачунским путем у складу са стандардном методом. Поређењем са литературним подацима о вредностима горње топлотне моћи може се закључити да су топлотне моћи биомаса *Artemisia*

artemisiifolia L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у рангу топлотних моћи дрвета и сламе. Поређењем топлотних моћи *Artemisia artemisiifolia* L. са контаминираниог и неконтаминираниог земљишта може се закључити да је топлотна моћ биомасе са неконтаминираниог земљишта виша. Обзиром да постоји разлика у вредностима пепела, садржај пепела је нижи при сагоревању *Artemisia artemisiifolia* L., очекивано је потпуније сагоревање *Artemisia artemisiifolia* L. са неконтаминираниог земљишта.

На основу резултата испитивања се закључује да топлотна моћ испитиваних биомаса опада у следећем низу: *Populus* > *Artemisia* > *Ailanthus* > *Verbascum* > *Acacia*.

6.3.1 Пепео добијен сагоревањем биомаса одабраних самониклих биљних култура *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. са локације истраживања

Након утврђивања потенцијала *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. и одређивања основних елемената везаних за енергетске процесе циљ даљег истраживања је био одређивање садржаја метала у чврстом остатку након сагоревања, као и дистрибуција метала у различитим фракцијама пепела и на основу свих сазнања током истраживања извођење закључака у погледу коришћења чврстог остатка након сагоревања испитиване биомасе узимајући у обзир могућност коришћења пепела као ђубрива, односно компоста или као материјала за поновно искоришћење метала или његовог одлагања на депоније.

Резултати испитивања, у периоду истраживања од II до V године узорковања и испитивања, садржаја метала Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As у пепелима биомаса *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. након сагоревања на температури од 550 °C, у пећи за жарење у лабораторијским условима, дати су у Табела 6.3.1.1. Методе припреме и анализе Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As у пепелима су описане и дате у 5. поглављу ове тезе.

У почетној години истраживања, вршено је испитивање *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L. и false acacia на надземним деловима ових биљака, а у

каснијим годинама истраживања су узете у обзир за испитивање и биљне културе *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L., што је разлог недостатка података о садржају Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As у пепелима након сагоревања *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у I години истраживања. Поред Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As, значајних елемента са аспекта контаминације локације, а који су били одабрани за мониторинг при истраживању у пепелима након сагоревања биомаса *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L., методом идуковане купловане плазме - емисионом атомском спектроскопијом (ICP) извршене су и једнократне анализе садржаја следећих метала у пепелима насталим сагоревањем биомаса у пећи за жарење: антимонона Sb, баријума Ba, алуминијума Al, берилијума Be, кобалта Co, молибдена Mo, ванадијума V, калцијума Ca, гвожђа Fe, калијума K, магнезијума Mg, натријума Na, фосфора P, титана Ti, мангана Mn и стронцијума Sr. Резултати додатних једнократних испитивања су приказани у Табели 6.3.1.2.

Табела 6.3.1.1 Резултати испитивања садржаја Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As у пепелима након сагоревања на температури од 550 °C биомаса *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања

Биомаса	Година узорковања и испитивања	Пепео 550°C	Pb	Cd	Zn	Cu	Ni	Cr	As
Неконтaминирана локација		%	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Artemisia	I	6.16	80.36	3.57	901.80	241.08	/	/	6.34
Контaминирана локација									
Artemisia	I	11.54	2,740.00	580.00	15,020.00	720.00	34.36	51.08	117.20
Acacia	I	6.86	509.45	65.95	3,468.40	172.52	37.33	31.10	9.86
Ailanthus	I	6.96	1,269.66	128.69	6,990.62	230.36	24.33	57.90	34.25
Artemisia	III	6.80	1,182.00	602.60	18,589.70	217.90	26.90	43.70	52.60
Acacia	III	5.89	501.50	25.30	4,661.80	216.20	44.10	57.90	14.90
Ailanthus	III	6.75	1,976.20	170.20	11,333.30	339.30	37.90	107.70	55.20
Verbascum	III	4.44	5,102.60	597.40	28,205.10	930.80	67.90	187.20	192.30
Populus	III	3.53	1,078.30	330.40	5,347.80	213.00	30.40	60.00	26.70
Artemisia	V	11.76	805.86	365.90	4,138.20	277.92	41.82	58.46	26.05
Acacia	V	7.82	517.40	106.60	2,275.00	128.83	30.55	4.29	4.81
Ailanthus	V	7.16	563.12	87.18	2,647.93	121.41	10.75	8.09	13.30
Verbascum	V	7.40	1,847.27	155.04	7,695.65	370.37	61.28	117.11	57.32
Populus	V	10.98	2,686.04	1,209.25	15,179.48	387.03	37.50	34.32	71.49

/ није извршено испитивање

Табела 6.3.1.2 Резултати испитивања садржаја Sb, Ba, Al, Be, Co, Mo, V, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Ti, Mn и Sr у пепелима након сагоревања на температури од 550 °C биомаса *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus L.*

Параметар	Биомаса	
	Verbascum	Populus
	mg/kg	mg/kg
Sb	11.00	14.40
Ba	338.00	284.00
Al	7,440.00	2,180.00
Be	0.24	0.08
Co	7.40	4.60
Mo	23.60	8.60
V	21.00	12.40
Ca	11,6400.00	25,4600.00
Fe	34,200.00	18,420.00
K	19,3400.00	121,200.00
Mg	23,800.00	16,960.00
Na	2,260.00	1,946.00
P	15,460.00	7,540.00
Ti	254.00	89.20
Mn	1,432.00	1,704.00
Sr	20.20	508.00

У Табели 6.3.1.3 дате су средње вредности садржаја пепела и Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As у пепелима након сагоревања на температури од 550 °C биомаса *Artemisia artemisiifolia L.*, *Ailanthus glandulosa L.*, false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus L.* за целокупан период истраживања.

У пепелу од сагоревања биомасе *Artemisia artemisiifolia L.* садржај метала је у опадајућем низу: Zn >> Pb > Cd > Cu > As > Cr > Ni.

У пепелу од сагоревања биомасе *Ailanthus glandulosa L.* садржај метала је у опадајућем низу: Zn > Pb > Cu > Cd > Cr > As > Ni.

У пепелу од сагоревања биомасе false acacia садржај метала је у опадајућем низу: Zn > Pb > Cu > Cd > Ni > Cr > As.

У пепелу од сагоревања биомасе *Populus ssp.* садржај метала је у опадајућем низу: Zn >> Pb > Cd > Cu > As > Cr > Ni.

Пепео од сагоревања биомасе *Verbascum thapsus* L. садржај метала је у опадајућем низу: Zn >> Pb > Cu > Cd > As > Cr > Ni.

У трећем поглављу ове тезе је дат литературни преглед истраживања понашања главних и минорних елемената у пепелима од сагоревања биогорива. Резултати испитивања садржаја Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As у пепелима након сагоревања испитиваних биомаса на температури од 550 °C су показали слагање са ранијим истраживањима. Пепели од сагоревања испитиваних биомаса показују највећи садржај цинка, а затим олова, што је очекивано, обзиром да цинк и олово испаравају на температурама вишим од примењене температуре сагоревања, 550 °C. Садржај бакра и кадмијума у пепелима од сагоревања испитиваних биомаса показују присуство хлора и сумпора у биомаси, обзиром да већи садржаји доводе до нестабилности једињења бакра и кадмијума и стварања испарљивих облика. Арсен испарава и на нижим температурама од примењене температуре сагоревања. Хром и никл при сагоревању биомасе формирају чврсте облике у пепелу на температурама сагоревања које су много више од примењене температуре сагоревања.

Табела 6.3.1.3 Средње вредности садржаја пепела и Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As у пепелима након сагоревања на температури од 550 °C биомаса *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. - целокупан период истраживања

Биомаса	Пепео 550 °C	Pb	Cd	Zn	Cu	Ni	Cr	As
	%	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Artemisia	10.0	1,575.9	516.2	12,582.6	405.3	34.4	51.1	65.3
Acacia	6.9	509.5	65.9	3,468.4	172.5	37.3	31.1	9.9
Ailanthus	6.96	1,269.7	128.7	6,990.6	230.4	24.3	57.9	34.3
Verbascum	6.41	2,932.4	302.5	14,532.1	557.2	63.5	140.5	102.3
Populus	8.49	2,150.1	916.3	11,902.2	329.0	35.1	42.9	56.6

6.3.2 Сагоревање биомаса *Artemisia artemisiifolia* L., *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. на температурама 550 °C и 815 °C

У оквиру експерименталних испитивања биомасе које су у годинама истраживања показале карактеристике фиторемедијатора, било за фитоекстракцију било за фитостабилизацију, подвргнуте су сагоревању на стандардној температури од 550 °С и на температури од 815 °С и извршено је испитивање садржаја метала у пепелима који су добијени сагоревањем на ове две температуре. У првој години истраживања за анализу одабрана је биомаса биљне културе *Artemisia artemisiifolia* L., док су у каснијим истраживањима одабране биомасе биљних култура *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. које су према истраживањима показале својства од значаја за фиторемедијацију.

Анализе пепела насталог сагоревањем биомаса биљних култура *Artemisia artemisiifolia* L., *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L., у пећи за жарење у лабораторијским условима на две температуре сагоревања, спроведене су у одабраној хемијској лабораторији у складу са принципима добре лабораторијске праксе која се спроводи у акредитованим лабораторијама, стандардним методама. Поред садржаја пепела насталог на две температуре сагоревања, извршено је испитивање садржаја тешких метала у пепелима добијеним сагоревањем.

Резултати анализе пепела од сагоревања биомасе биљне културе *Artemisia artemisiifolia* L. на две температуре сагоревања дати су у Табели 6.3.2.1. За испитивање су коришћени узорци биомасе *Artemisia artemisiifolia* L. са два места узорковања (место узорковања 1 и место узорковања 2) на локацији истраживања. Место узорковања 1 је место са кога су и у каснијим годинама истраживања узимани узорци за испитивање, док је место узорковања 2 удаљено око 100 m од места узорковања 1.

Табела 6.3.2.1 Садржај Pb, Cd, Cu, Zn, As, Mn и Fe у пепелу од сагоревања биомасе биљне културе *Artemisia artemisiifolia* L. извршеног на две температуре сагоревања, 550 °С и 815 °С

Параметар	Pb	Cd	Zn	Cu	As	Mn	Fe
	mg/kg*	mg/kg*	mg/kg*	mg/kg*	mg/kg*	mg/kg*	mg/kg*
<i>Artemisia artemisiifolia</i> L.							
Место узорковања 1							
Пепео, 550 °С	2822.5	607.5	20160.0	742.5	108.7	1220.0	22020.0

Параметар	Pb	Cd	Zn	Cu	As	Mn	Fe
	mg/kg*	mg/kg*	mg/kg*	mg/kg*	mg/kg*	mg/kg*	mg/kg*
<i>Artemisia artemisiifolia</i> L.							
Пепео, 815 °C	2885.0	1215.0	28750.0	1045.0	150.7	1665.0	29500.0
Место узорковања 2							
Пепео, 550 °C	2782.2	648.0	19685.7	755.4	112.5	1225.4	21249.6
Пепео, 815 °C	3007.60	1320.95	27016.10	804.48	181.4	1798.6	33956.6
Средња вредност – Место узорковања 1 и место узорковања 2							
Пепео, 550 °C	2802.3	627.8	19922.8	748.9	110.6	1222.7	21634.8
Пепео, 815 °C	2946.3	1268.0	27883.1	924.7	166.1	1731.8	31728.3

*сува маса

Резултати испитивања на садржај метала, пепела од сагоревања, на две температуре сагоревања од 550 °C и 815 °C, биомасе биљних култура *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у пећи за жарење у лабораторијским условима, а која су вршена у току V године испитивања дати су у Табели 6.3.2.2. Поред анализе пепела насталог сагоревањем биомасе на садржај метала Pb, Cd, Cu, Zn, As, Ni и Cr чији је мониторинг рађен током периода истраживања, урађене су и анализе садржаја Sb, Ba, Al, Co, Mo, V, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Ti и Mn техником идуковане купловане плазме - емисиона атомска спектроскопијом (ICP).

Табела 6.3.2.2 Садржај Pb, Cd, Cu, Zn, As, Ni, Cr, Sb, Ba, Al, Co, Mo, V, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Ti и Mn у пепелу од сагоревања биомасе *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. на два температура сагоревања, 550 °C и 815 °C

Биомаса	Verbascum		Populus	
	550 °C	815 °C	550 °C	815 °C
Температура сагоревања				
Пепео %	7.56	2.94	14.47	6.7
Садржај у пепелу	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Pb	1,890.0	2,840.0	2,840.0	2,260.0
Cd	154.6	1,228.0	1,354.0	175.2
Zn	7,840.0	17,540.0	16,200.0	9,300.0
Cu	384.0	528.0	402.0	476.0
Ni	81.2	83.0	41.0	106.0
Cr	156.2	162.4	36.8	290.0
As	59.4	93.2	75.6	70.8

Биомаса	Verbascum		Populus	
Температура сагоревања	550 °C	815 °C	550 °C	815 °C
Sb	11.0	8.8	14.4	10.2
Ba	338.0	428.0	284.0	476.0
Al	7,440.0	9,120.0	2,180.0	18,360.0
Co	7.4	8.0	4.6	10.2
Mo	23.6	17.6	8.6	27.2
V	21.0	25.0	12.4	37.4
Ca	116,400.0	271,200.0	254,600.0	136,600.0
Fe	34,200.0	32,400.0	18,420.0	42,400.0
K	193,400.0	123,000.0	121,200.0	165,200.0
Mg	23,800.0	24,200.0	16,960.0	28,600.0
Na	2,260.0	7,740.0	1,946.0	11,620.0
P	15,460.0	12,040.0	7,540.0	17,420.0
Ti	254.0	488.0	89.2	550.0
Mn	1,432.0	2,200.0	1,704.0	1,722.0
Укупан садржај метала mg/kg	405,612.4	505,350	445,912.6	435,711
Укупан садржај метала %	40.56	50.54	44.59	43.57

7. Анализа резултата истраживања

Примењени поступак истраживања одабраног поступка ремедијације контаминираног земљишта на локацији истраживања, који је у складу са постављеним научним циљевима експерименталне провере претпоставки о загађењу на локацији истраживања и могућности уклањања загађења са експерименталним подацима је укључио евалуацију података о загађењу, успостављање циљева ремедијације, идентификацију ризика, фитоекстракциони потенцијал пет одабраних биљних врста: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. за ремедијацију земљишта контаминираног металима Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и металоидом As, евалуацију одабране ремедијационе опције и одређивање могуће ремедијационе стратегије за локацију истраживања. Одабраним поступком је спроведен планирани програм истраживања уз утврђивање погодних самониклих биљних врста како би се обезбедио самоодржив вегетациони прекривач на локацији истраживања.

Експерименталном провером претпоставки о загађењу земљишта на локацији истраживања потврђено је загађење земљишта Zn, Cu, Pb, Cd и As, које евидентно потиче од активности одлагања процесног отпада, јаросит муља, из хемијске индустрије „Зорка“ А.Д. у Шапцу, фабрика „Обојена металургија“ у којој је рађена производња електролитичког цинка и кадмијума. Поред очекиване контаминације земљишта Pb, Cd, Cu, Zn и As утврђена је контаминираност земљишта Ni и Cr кроз вишегодишње истраживање и контаминација антимоном, живом и баријумом кроз једнократно испитивање. Фокус истраживања је био на елементима Pb, Cd, Cu, Zn и As и проширен је на елементе Ni и Cr. Вредности концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As у земљишту су током година истраживања биле изнад граничних вредности датих законским прописима Републике Србије.

Кроз извршену анализу поређења узорака земљишта са контаминираним локацијом истраживања са узорцима земљишта са неконтаминираних локација у Београду и Шапцу, као „нултих стања“ и комбиновањем са граничним вредностима концентрација датих законским прописом Републике Србије [Službeni Glasnik RS, 88/2010] могу се предвидети граничне вредности концентрација метала и металоида у испитиваном контаминираном земљишту узимајући средњу вредност свих наведених концентрација од значаја, које би биле далеко испод граничних вредности за ремедијацију.

Израчунате граничне вредности концентрација у земљишту Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As при ремедијацији испитиваног земљишта су: 47 mg Pb / kg, 0.5 mg Cd / kg, 90 mg Cu / kg, 110 mg Zn / kg, 42 mg Ni / kg, 47 mg Cr / kg и 18 mg As / kg.

Тешки метали, када су присутни у вишку утичу на метаболизам биљака, на дисање, фотосинтезу и раст. Степен асимилације метала из земљишта зависи од тога у ком облику су присутни, а који може бити апсорбован од стране биљака. Само део елемената који су доступни у земљишту се преносе у биљке.

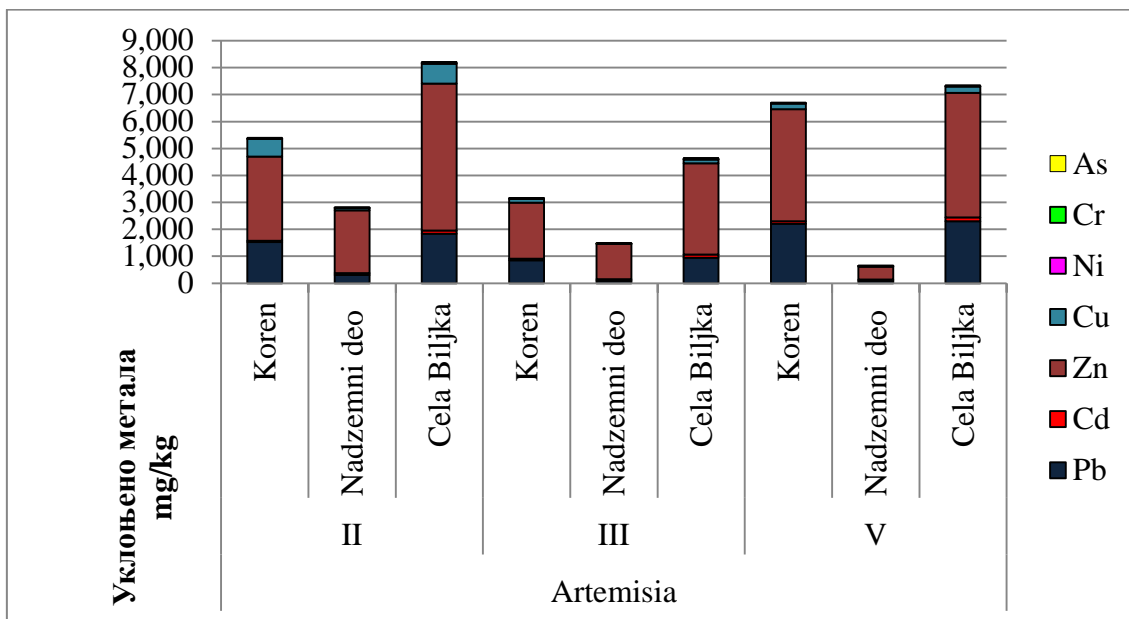
Мерене рН вредности испитиваних медија указују да је одлагани отпад изгубио киселински потенцијал и да је рН вредности земљишта била углавном у порасту ка благо алкалној средини. Са аспекта животне средине то значи нижу мобилност Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As кроз профил земљишта, али на другој страни смањену биодоступност. Повећање рН вредности земљишта може указати на формирање карбонатних облика. Треба имати у виду и растворљивост

хемијских форми испитиваних метала/металоида и међусобне утицаје једињења различитог производа растворљивости који могу довести до преципитације једног или више присутних једињења. Такође растворљивост једињења Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As у земљишту зависи и од растворљивости њихових комплекса у којима су везани са хумусном материјом, тако што са порастом рН вредности земљишта расте и њихова растворљивост, а тиме и доступност биљкама. Обзиром да параметри садржаја органске материје у земљишту у области корена испитиваних биљних врста нису праћени током година тешко је успоставити свеобухватно зависност растворљивости једињења Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As и рН вредности земљишта у области корена. Утицај органске материје земљишта у области корена на мобилизацију Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As би могао да буде предмет будућих истраживања како би се добило више информација о облицима присутних загађујућих материја.

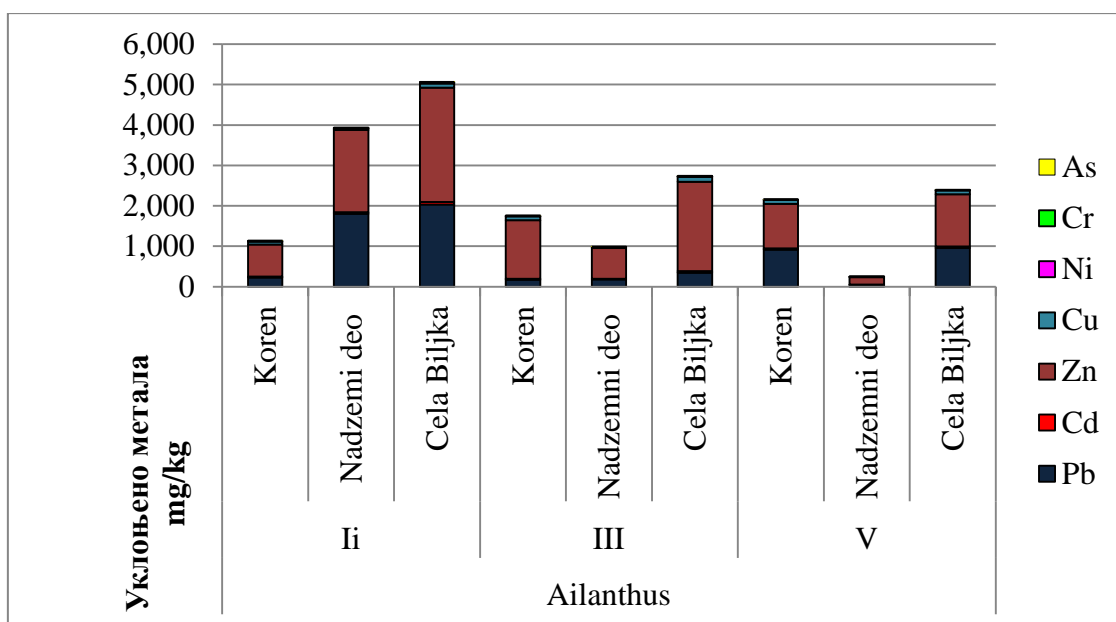
7.1 Истраживања добијена примењеним поступком фиторемедијације контаминираног земљишта

Резултати испитивања анализираних био материјала, корена и надземног дела одабраних биљних култура, су показали релевантне разлике у просечној концентрацији метала у ткивима биљака током година истраживања. Сlike, Слика 7.1.1 до Слика 7.1.5 приказују односе усвојених концентрација испитиваних метала / металоида, Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As, у корену и надземном делу биљке, као и њихов укупан садржај у испитиваним биљним културама, *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L., током времена истраживања.

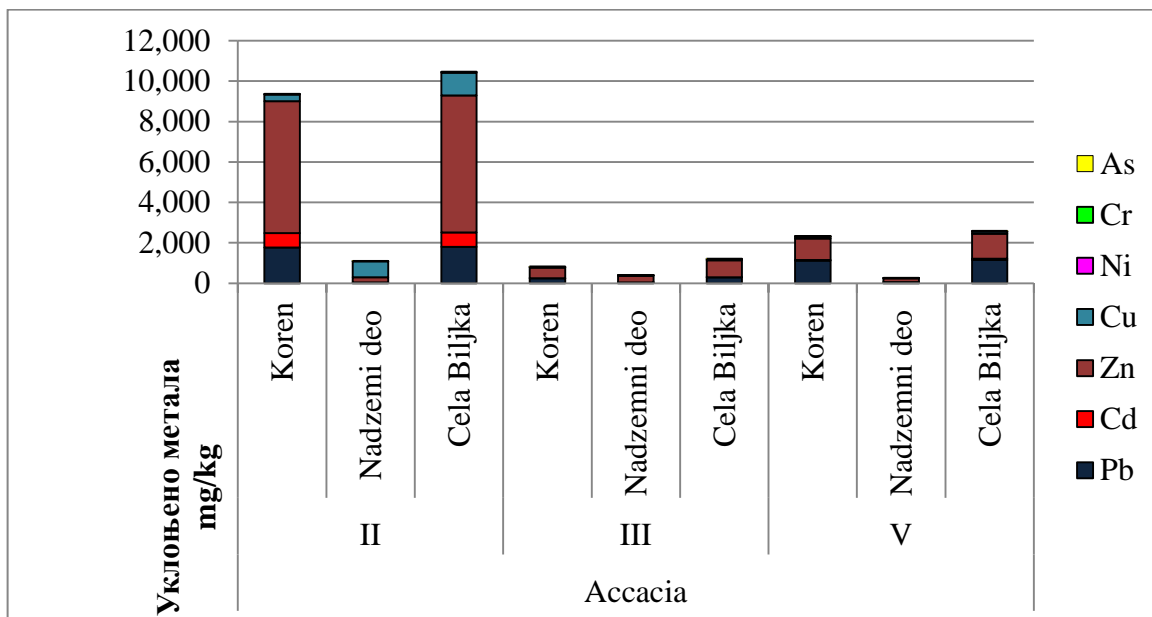
Највећу толерантност у односу на Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As је показала биљна култура *Verbascum thapsus* L., затим *Artemisia artemisiifolia* L., *Populus ssp.* и *Ailanthus glandulosa* L., док је најмању толерантност показала биљна култура false acacia.



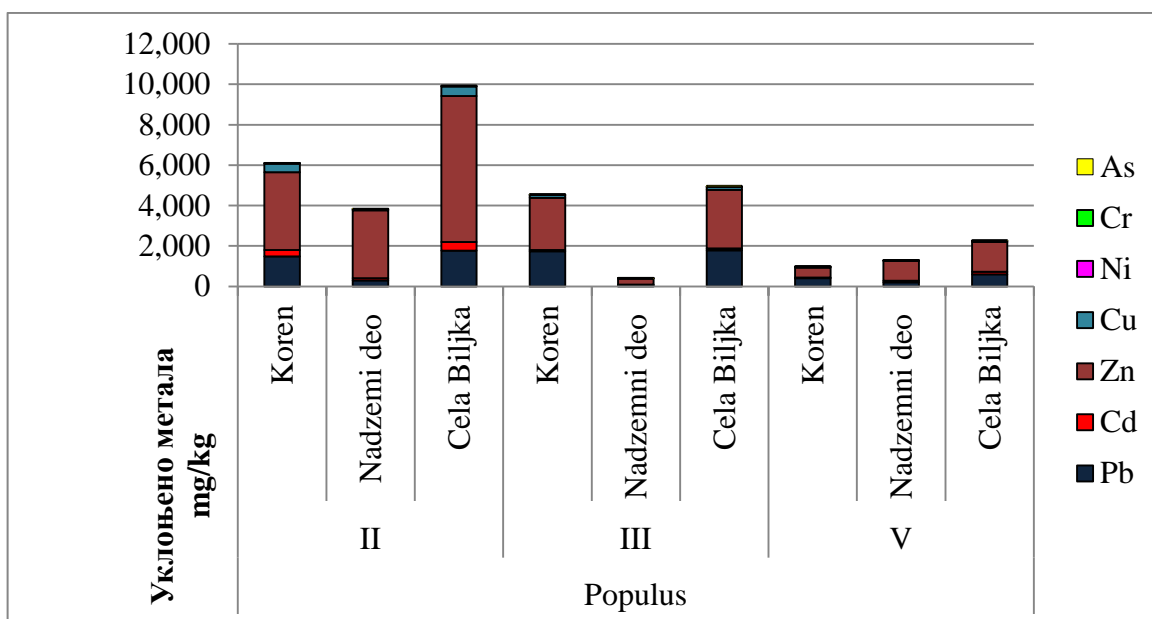
Слика 7.1.1 Садржај испитиваних метала /металоида у испитиваним биљним материјалима биљне културе *Artemisia artemisiifolia* L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања



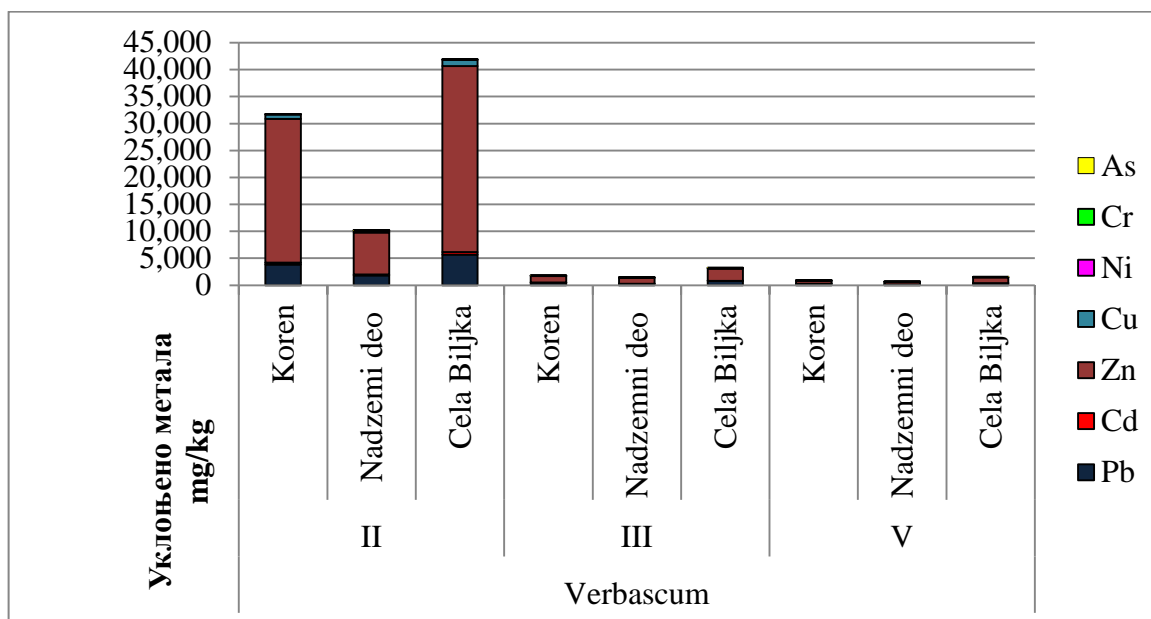
Слика 7.1.2 Садржај испитиваних метала /металоида у испитиваним биљним материјалима биљне културе *Ailanthus glandulosa* L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања



Слика 7.1.3 Садржај испитиваних метала / металоида у испитиваним биљним материјалима биљне културе false acasia у периоду од II до V године узорковања и испитивања



Слика 7.1.4 Садржај испитиваних метала / металоида у испитиваним биљним материјалима биљне културе *Populus ssp.* у периоду од II до V године узорковања и испитивања



Слика 7.1.5 Садржај испитиваних метала/металоида у испитиваним биљним материјалима биљне културе *Verbascum thapsus* L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања

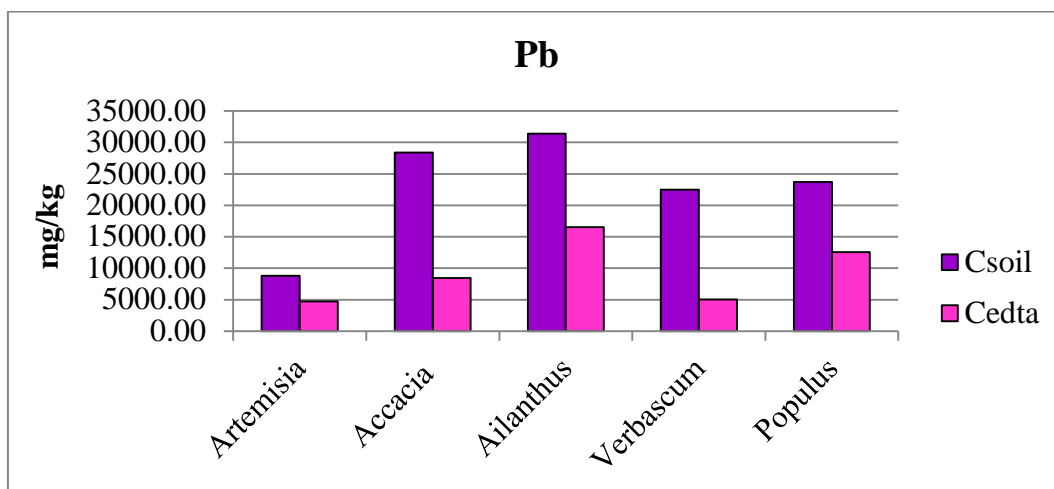
У перспективи фиторемедијације, ово није довољно, јер је дат само наговештај о способности испитиваних биљних врста за апсорпцију загађујућих материја присутних у земљишту. За будуће импликације теренског експеримента, најважнији докази су били они везани за одређивање фактора биодоступности, BAF; биоконцентрације, BCF и фактора транслокације, TF. Ови параметри се сматрају основним за процену потенцијала биљака за фиторемедијацију, што је у наставку тезе обрађено.

7.2 Одређивање потенцијала за фиторемедијацију самониклих биљних култура: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L.

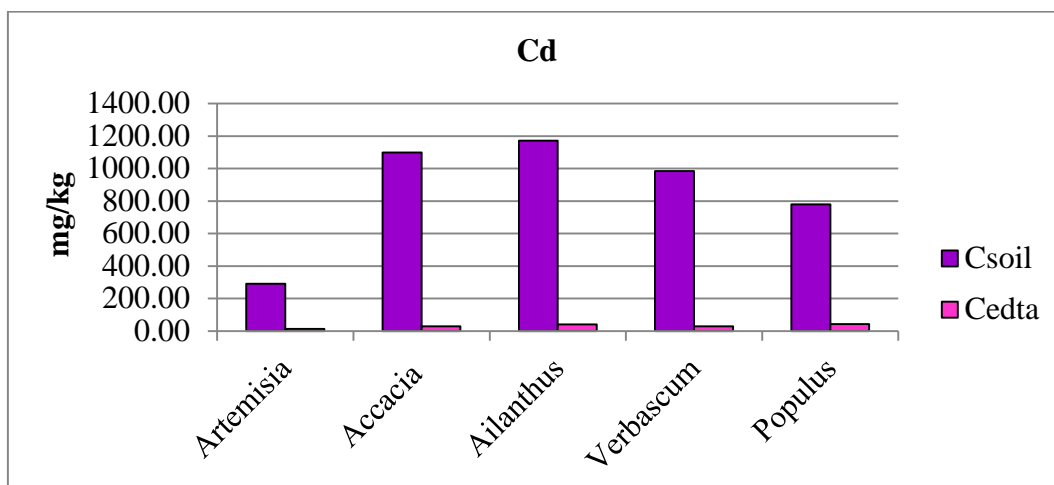
За утврђивање потенцијала одабраних самониклих биљних култура са локације истраживања за ремедијацију земљишта загађеног Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As анализирани су односи концентрација укупних и екстрактивних испитиваних метала, односи концентрација испитиваних метала у корену биљке према концентрацијама метала у земљишту и односи концентрација испитиваних метала у стаблу, тј. надземном делу биљке, и концентрација метала у корену

биљке. Анализа односа укупних и екстрактибилних метала Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и металоида As и њихова разлика у биодоступности је извршена у два правца:

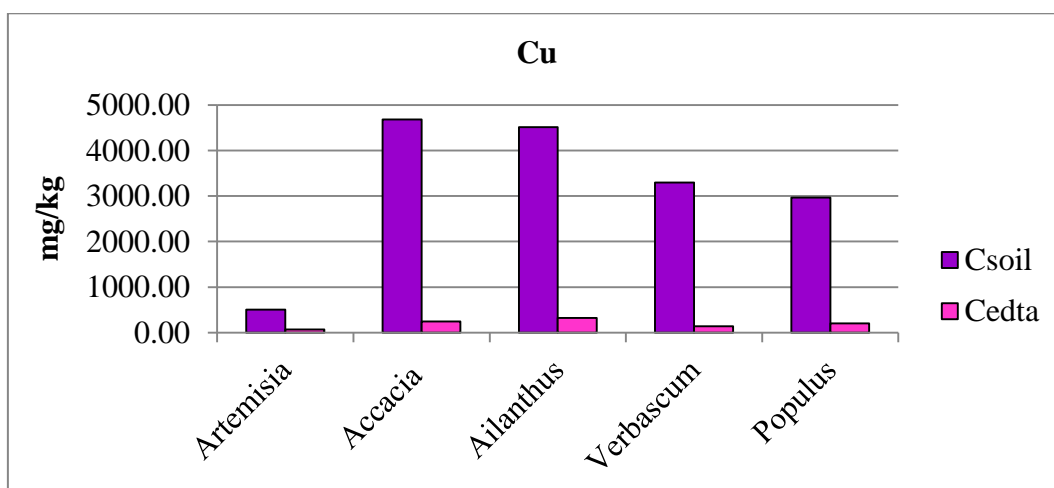
- (1) Поређењем средњих концентрација садржаја укупних и доступних метала Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и металоида As у земљишту у области корена појединачно, током времена истраживања за све биљне врсте од интереса: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. (Слика 7.2.1, Слика 7.2.2, Слика 7.2.3, Слика 7.2.4, Слика 7.2.5, Слика 7.2.6, Слика 7.2.7);
- (2) Израчунавањем фактора биодоступности, BAF (израз 2.4.3.4, поглавље 2, одељак 2.4.3 ове тезе), израженог у масеним процентима испитиваних елемената, метала Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и металоида As, појединачно за све биљне врсте које су биле предмет истраживања: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. за сваку годину истраживања (Слика 7.2.8, Слика 7.2.9, Слика 7.2.10, Слика 7.2.11, Слика 7.2.12, Слика 7.2.13, Слика 7.2.14);



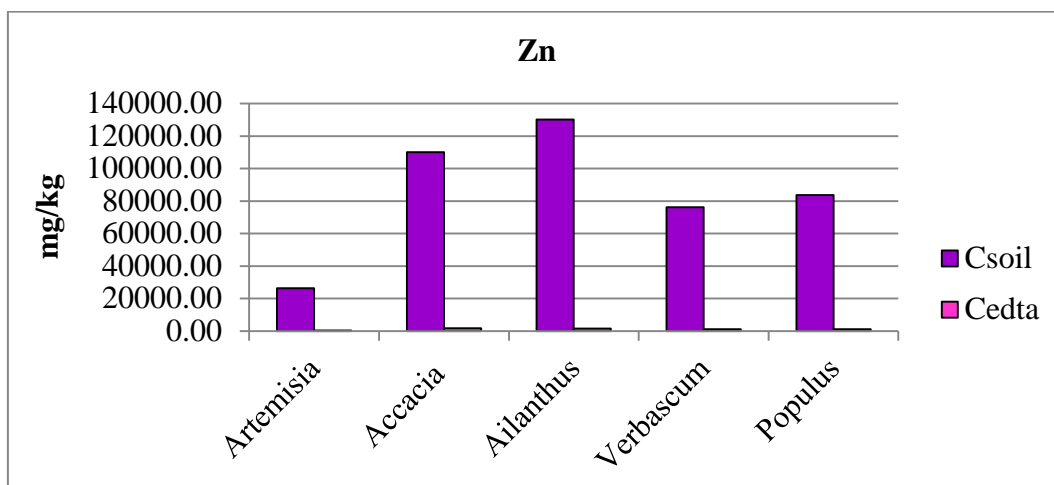
Слика 7.2.1 Упоредне вредности средњих концентрација укупног и доступног Pb у земљишту у области корена биљних врста: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања



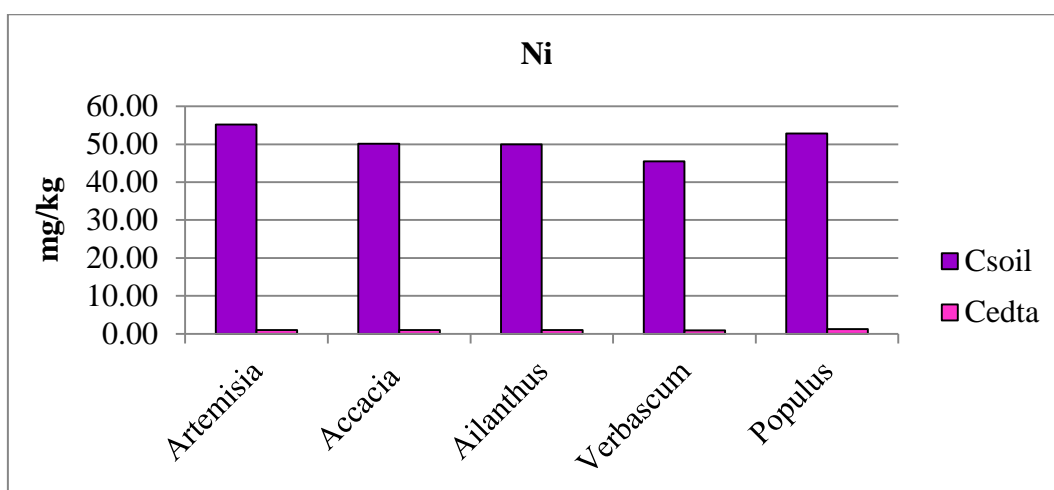
Слика 7.2.2 Упоредне вредности средњих концентрација укупног и доступног Cd у земљишту у области корена биљних врста: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања



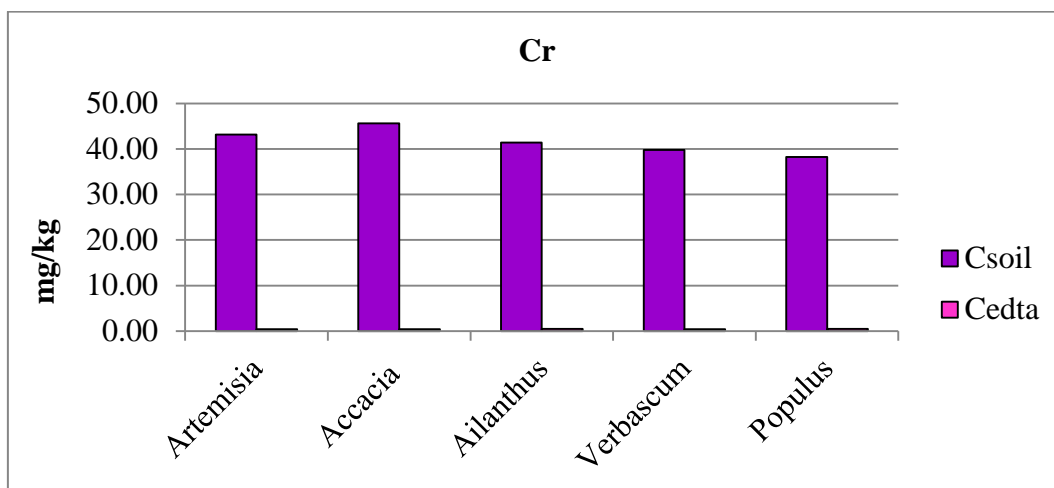
Слика 7.2.3 Упоредне вредности средњих концентрација укупног и доступног Cu у земљишту у области корена биљних врста: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања



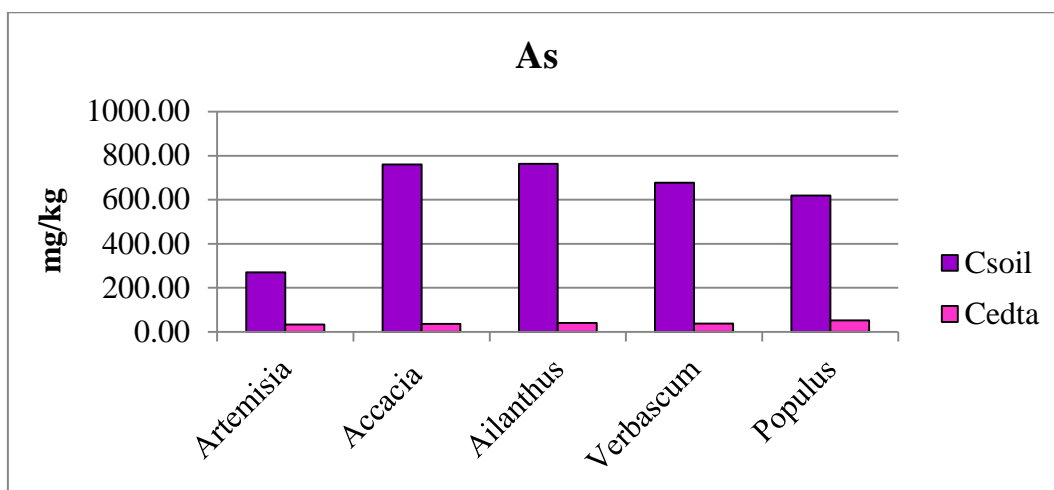
Слика 7.2.4 Упоредне вредности средњих концентрација укупног и доступног Zn у земљишту у области корена биљних врста: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања



Слика 7.2.5 Упоредне вредности средњих концентрација укупног и доступног Ni у земљишту у области корена биљних врста: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања



Слика 7.2.6 Упоредне вредности средњих концентрација укупног и доступног Cr у земљишту у области корена биљних врста: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања



Слика 7.2.7 Упоредне вредности средњих концентрација укупног и доступног As у земљишту у области корена биљних врста: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања

На основу приказа вредности средњих концентрација садржаја укупних и доступних испитиваних метала и металоида у земљишту у области корена испитиваних биљних култура у периоду од II до V године узорковања и испитивања, Слика 7.2.1 - Слика 7.2.7., може се закључити следеће:

- да је разлика у средњим концентрацијама садржаја укупног и доступног Pb у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L. најмања, док је разлика у средњим концентрацијама укупног и доступног Pb у земљишту у области корена *false acasia* највећа и да је готово половина укупног садржај Pb у земљишту у области корена доступна корену *Artemisia artemisiifolia* L., *Populus ssp.* и *Ailanthus glandulosa* L. (Слика 7.2.1);
- да постоји велика разлика у средњим концентрацијама садржаја укупног и доступног Cd у земљишту у области корена испитиваних биљних врста и да је мали део од укупних концентрација Cd у земљишту доступан корену биљке (Слика 7.2.2);
- да је разлика у средњим концентрацијама садржаја укупног и доступног Cu у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L. најмања (Слика 7.2.3);
- да је разлика у средњим концентрацијама садржаја укупног и доступног Zn у земљишту у области корена свих испитиваних биљака велика због јако високих концентрација укупног Zn у земљишту и да је та разлика најмања у области корена *Artemisia artemisiifolia* L. (Слика 7.2.4);
- да је разлика у вредностима средњих концентрација садржаја укупног и доступног Ni у земљишту у области корена испитиваних биљних врста велика, а да је мали део од укупних концентрација Ni у земљишту доступан корену биљке (Слика 7.2.5);
- да је разлика у вредностима средњих концентрација садржаја укупног и доступног Sr у земљишту у области корена испитиваних биљних врста велика, а да је мали део од укупних концентрација Sr у земљишту доступан корену биљке (Слика 7.2.6);
- да су вредности средњих концентрација доступног As у земљишту у области корена блиске за све испитиване узорке земљишта, а да је најмања разлика вредности средњих концентрација садржаја укупног и доступног As у земљишту уочена у области корена *Artemisia artemisiifolia* L.;

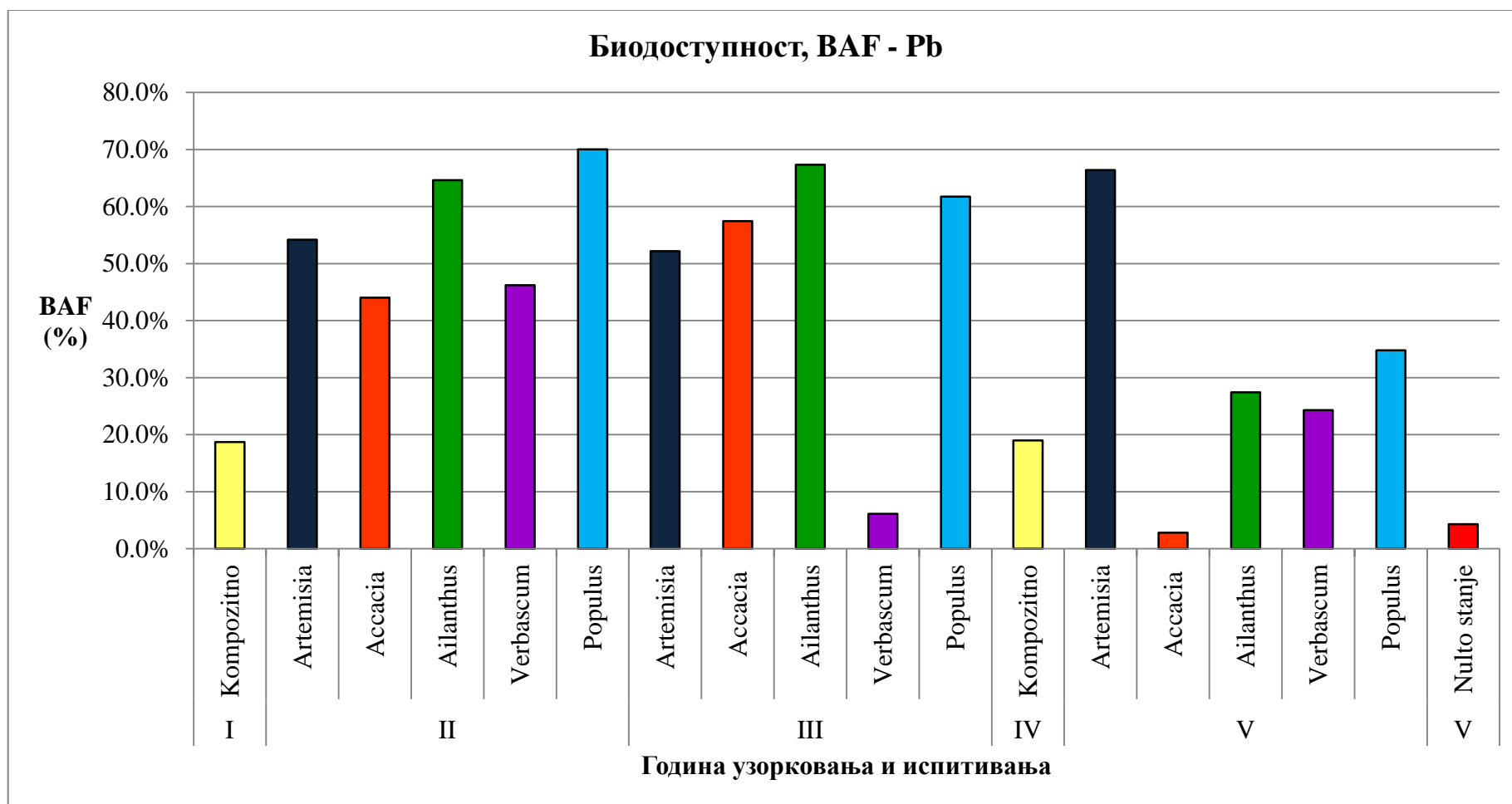
Слика 7.2.1 приказује разлике вредности средњих концентрација садржаја укупног и доступног испитиваног метала и металоида појединачно, у земљишту, у области корена испитиваних биљних култура, у растућим низовима.

Табела 7.2.1 Разлика вредности средњих концентрација садржаја укупног и доступног метала / металоида у земљишту у области корена испитиваних биљних култура – упоредна анализа према испитиваним биљним културама

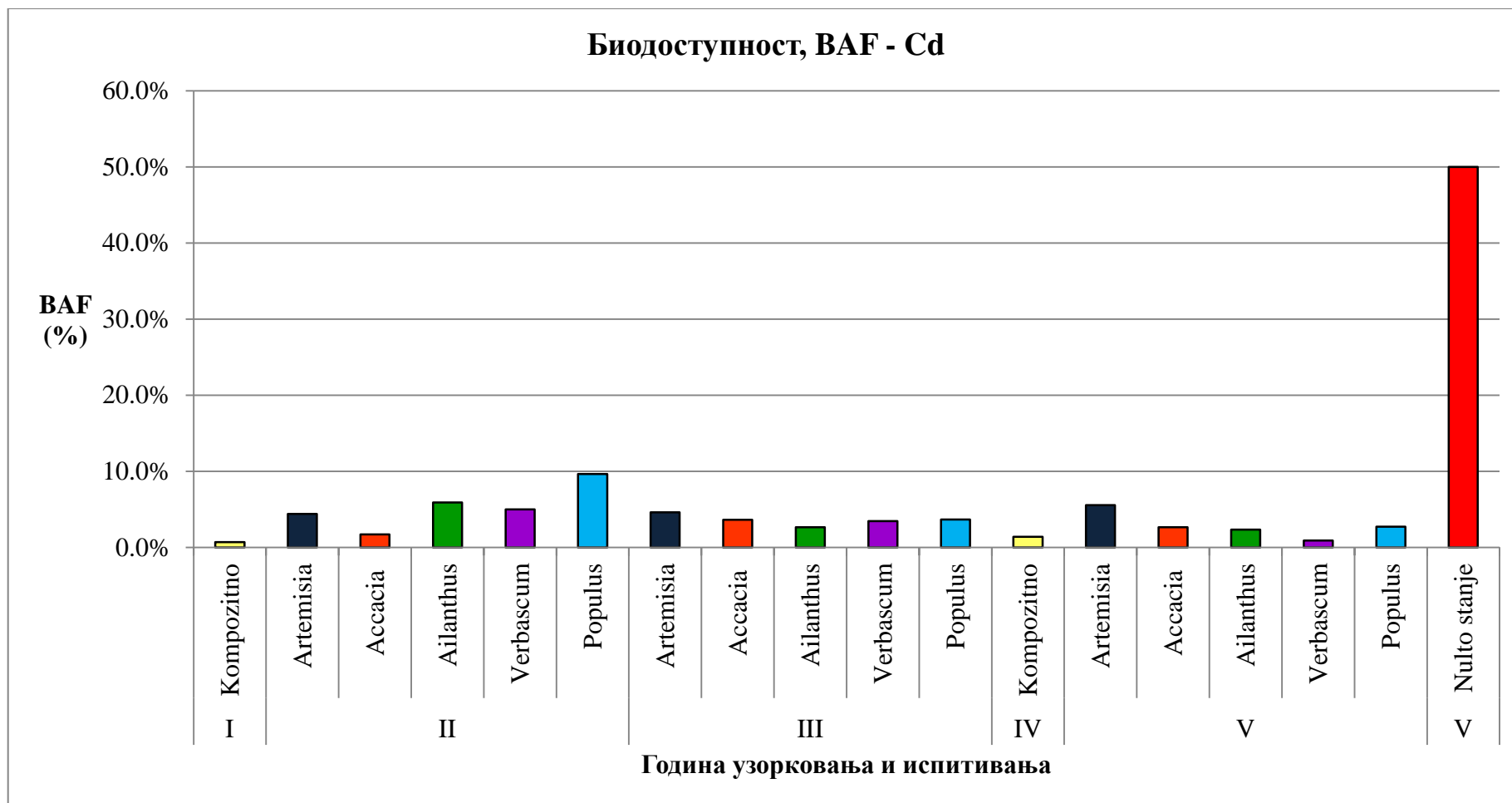
Метал/ металоид	Разлика вредности средњих концентрација садржаја укупног и доступног метала/ металоида у земљишту у области корена
Pb	<i>Artemisia artemisiifolia</i> L.< <i>Populus ssp.</i> < <i>Ailanthus glandulosa</i> L. < <i>Verbascum thapsus</i> L. < false acacia
Cd	<i>Artemisia artemisiifolia</i> L.< <i>Populus ssp.</i> < <i>Verbascum thapsus</i> L. < false acacia < <i>Ailanthus glandulosa</i> L.
Cu	<i>Artemisia artemisiifolia</i> L.< <i>Populus ssp.</i> < <i>Verbascum thapsus</i> L. < <i>Ailanthus glandulosa</i> L.< false acacia
Zn	<i>Artemisia artemisiifolia</i> L.< <i>Verbascum thapsus</i> L. < <i>Populus ssp.</i> < false acacia < <i>Ailanthus glandulosa</i> L.
Ni	<i>Verbascum thapsus</i> L. < <i>Ailanthus glandulosa</i> L.< false acacia < <i>Populus ssp.</i> < <i>Artemisia artemisiifolia</i> L.
Cr	<i>Populus ssp.</i> < <i>Verbascum thapsus</i> L. < <i>Ailanthus glandulosa</i> L. < <i>Artemisia artemisiifolia</i> L.< false acacia
As	<i>Artemisia artemisiifolia</i> L.< <i>Populus ssp.</i> < <i>Verbascum thapsus</i> L. < false acacia < <i>Ailanthus glandulosa</i> L.

Што је мања разлика у вредности средњих концентрација укупног и доступног метала, металоида у земљишту у области корена, то је већи део од укупних испитиваних елемената доступан корену биљке на усвајање у растворном облику. Уочљиво је да су биљне културе *Artemisia artemisiifolia* L., *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. значајније са аспекта приступачности Pb, Cd, Cu, Zn и As из контаминираног земљишта које је било предмет истраживања у односу на биљне културе *Ailanthus glandulosa* L. и false acacia.

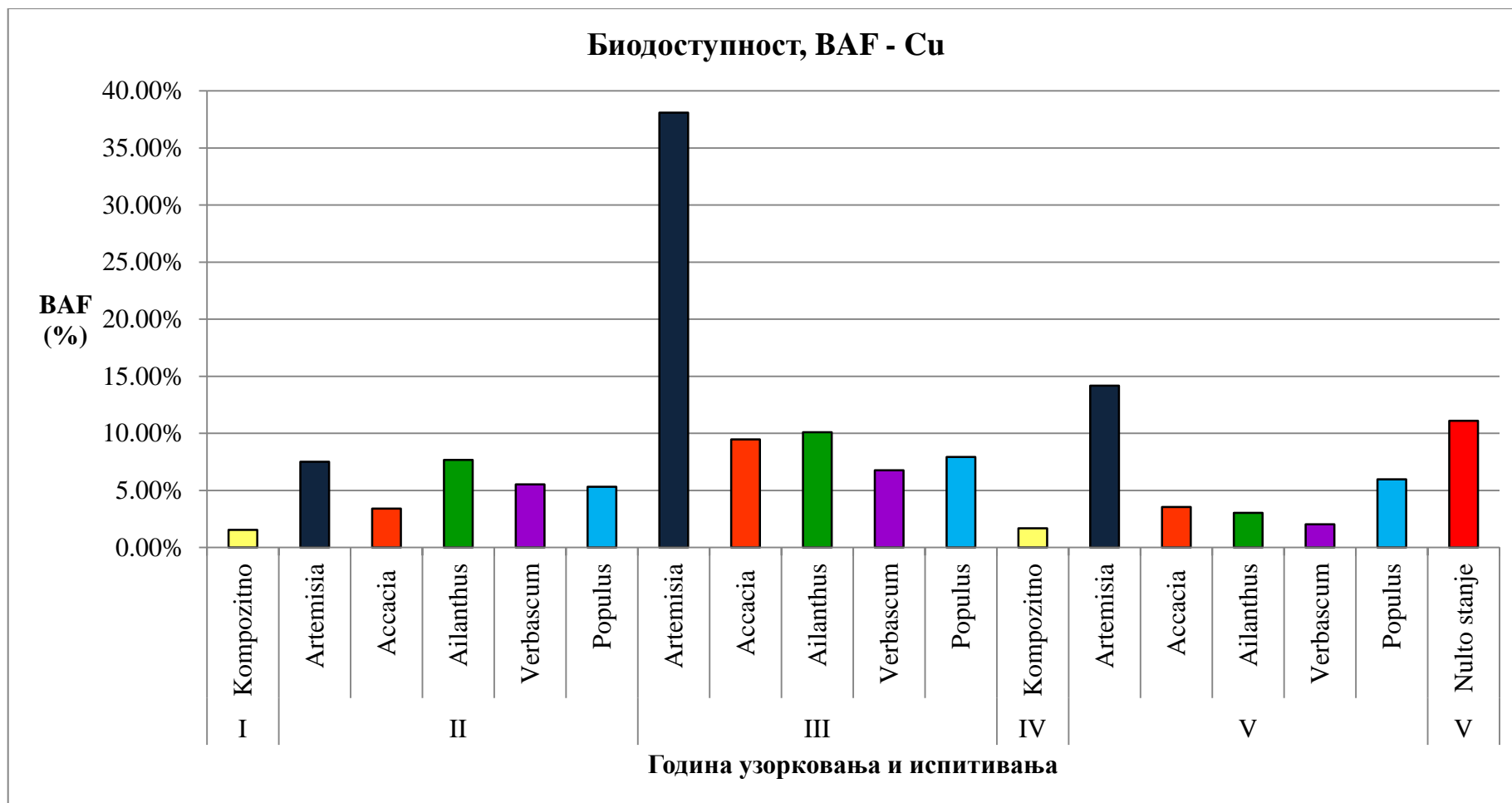
Даља евалуација и верификација ових анализа је рађена кроз анализу фактора биодоступности, BAF током година (Слика 7.2.8 до Слика 7.2.14).



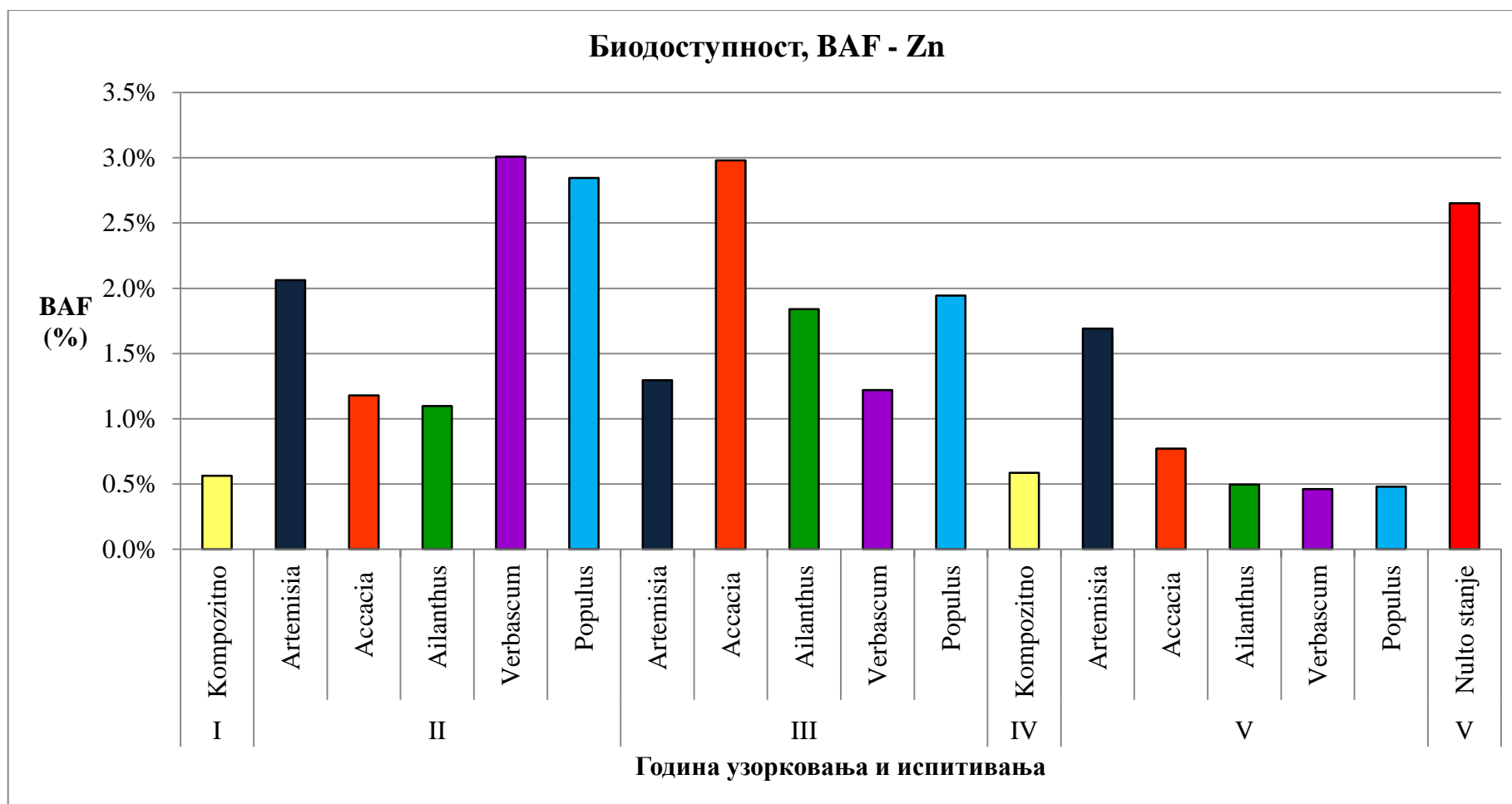
Слика 7.2.8 Фактор бидоступности, BAF, Pb у земљишту у области корена биљних врста: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година истраживања



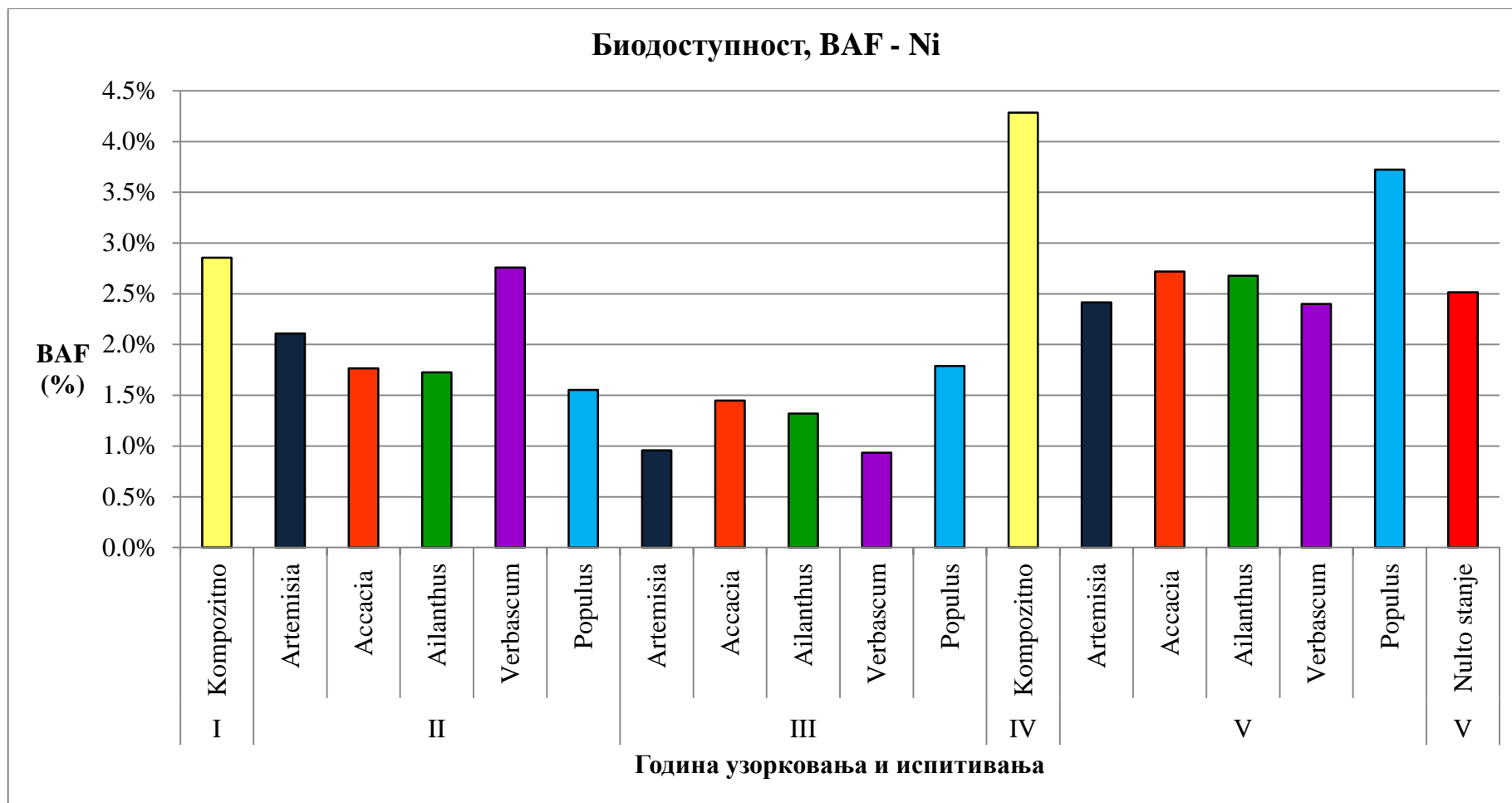
Слика 7.2.9 Фактор бидоступности, BAF, Cd у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година истраживања



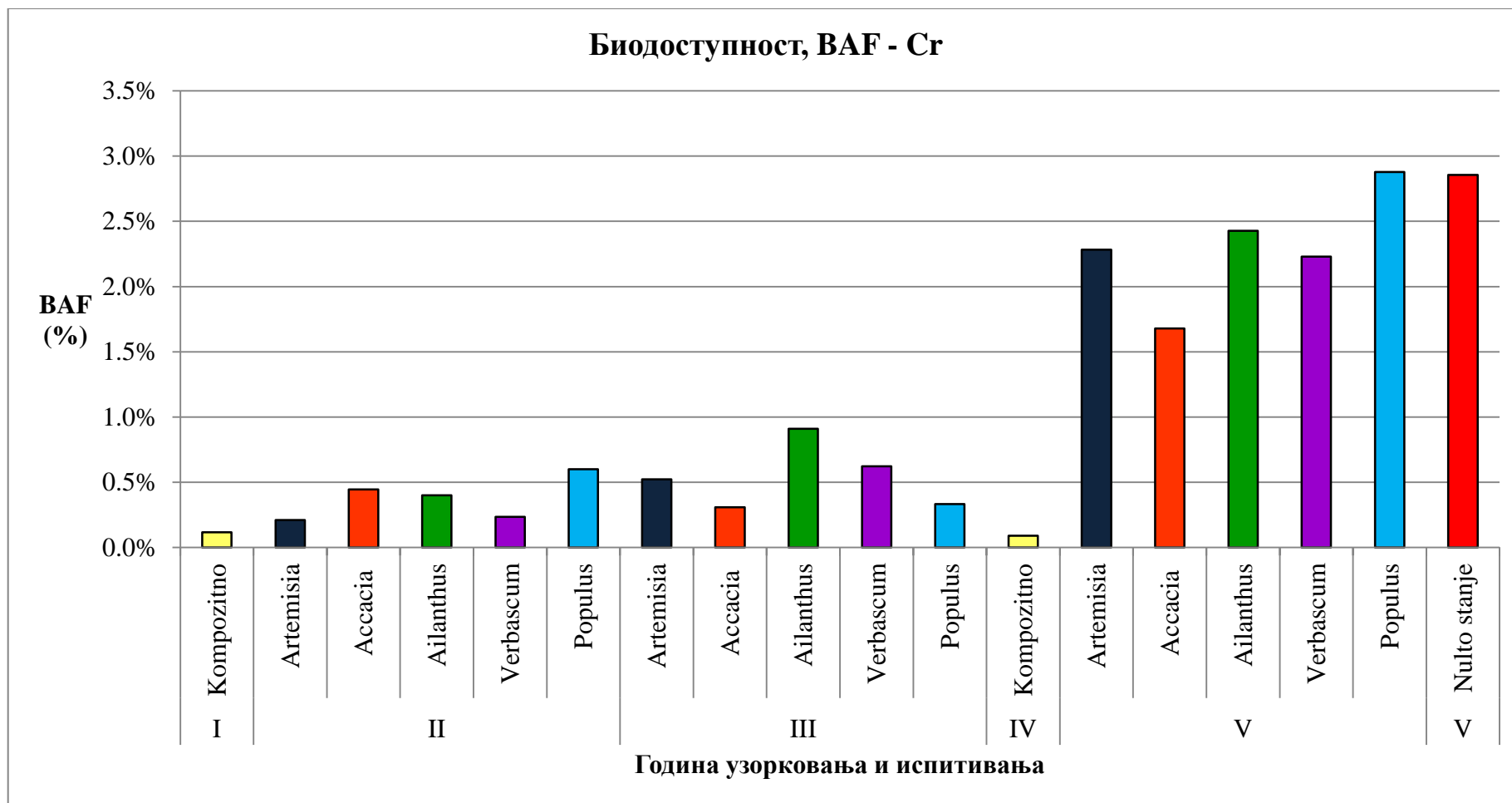
Слика 7.2.10 Фактор бидоступности, BAF, Cu у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., *false accacia*, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година истраживања



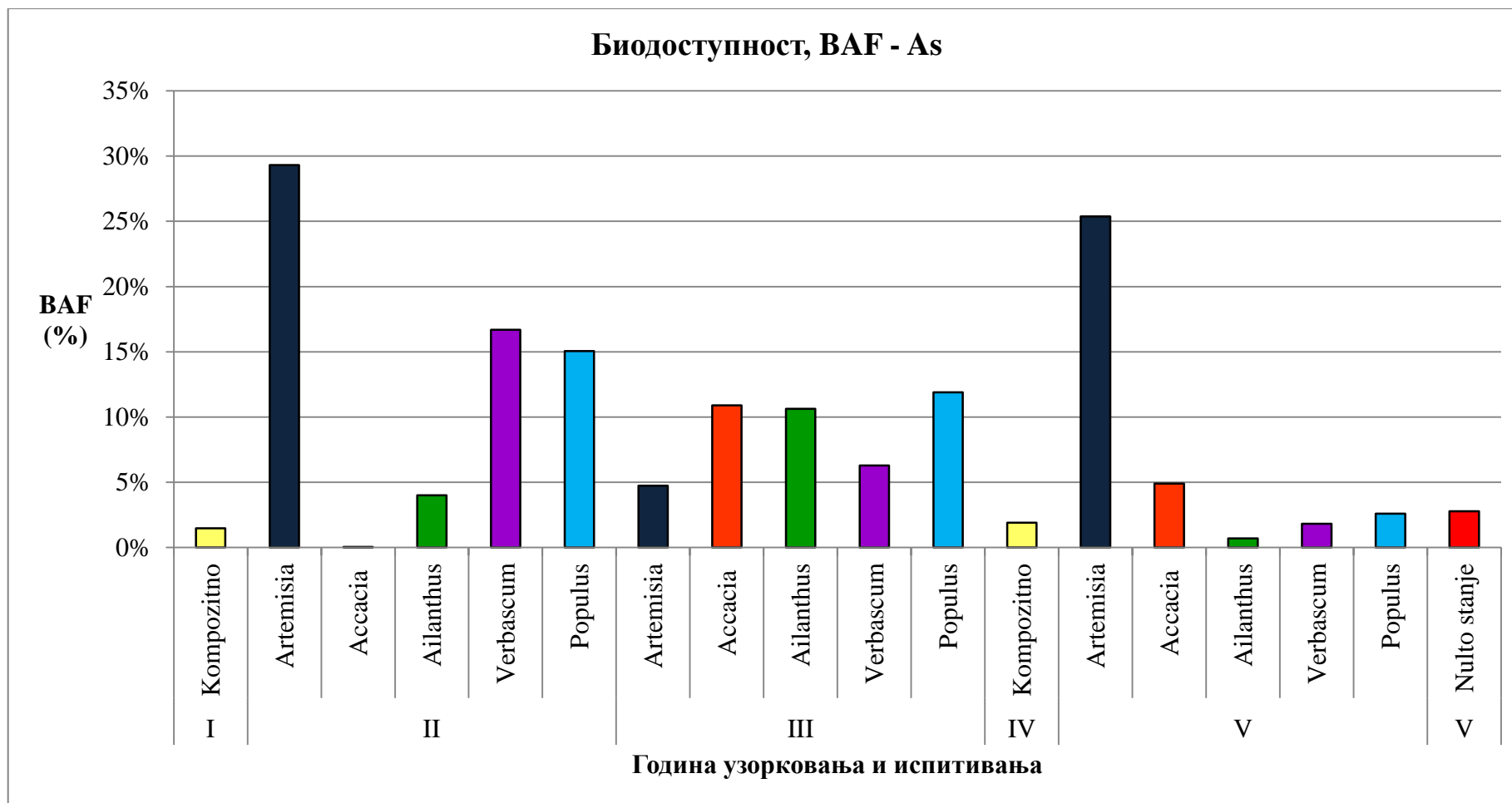
Слика 7.2.11 Фактор бидоступности, BAF Zn у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година истраживања



Слика 7.2.12 Фактор бидоступности, BAF, Ni у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbasum thapsus* L. током година истраживања



Слика 7.2.13 Фактор бидоступности, BAF, Cr у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., *false acacia*, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година истраживања



Слика 7.2.14 Фактор бидоступности, BAF, As у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus* ssp. и *Verbascum thapsus* L. током година истраживања

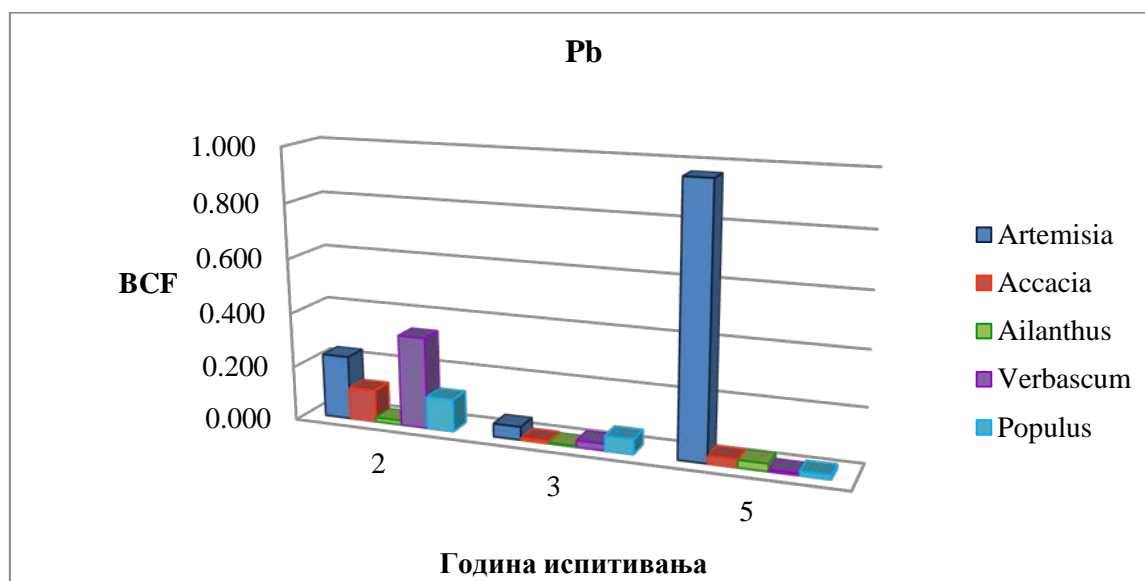
На основу анализе фактора доступности закључује се следеће:

- Максимална биодоступност испитиваних елемената у годинама истраживања је била доступност Pb у II години, 70%,
- Минимална биодоступност испитиваних елемената у годинама истраживања је била доступност As у II години, 0.04%,
- Биодоступност Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As у земљишту је различита у областима корена испитиваних биљних врста,
- Биодоступност Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As у земљишту у областима корена испитиваних биљних врста је временски промењива величина,
- Биодоступност Pb, Cd, Zn и As у земљишту у области корена *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. опада временом. Узимајући у обзир приближне вредности рН земљишта и истоветне промене у рН вредностима земљишта, благи пораст рН вредности земљишта у областима корена *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. (Слика 6.2.1.1, поглавље 6, одељак 6.2.1 ове тезе) растворљивост метала у областима корена *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. опада са порастом рН вредности земљишта, а тиме и доступност корену њихових растворних облика,
- Биодоступност Pb, Cd, Zn и As у земљишту у области корена *Ailanthus glandulosa* L. и false acacia је промењива током времена, при чему долази до раста у првој години истраживања па до пада биодоступности следећих година,
- Биодоступност Pb, As и Zn у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L. током прве године истраживања опада, а затим расте следећих година, док је за биодоступност Cd карактеристичан благи пораст биодоступности у периоду од 7 година. За промену у рН вредности земљишта у области корена *Artemisia artemisiifolia* L. је карактеристичан нагли скок рН (Слика 6.2.1.1, поглавље 6, одељак 6.2.1 ове тезе) до 8.23, што указује на екстремно понашање метала у земљишту за рН земљишта изнад 7.5 при чему се активност метала повећава у складу са растворљивости,
- Промена у биодоступности Cu у земљишту у области корена свих испитиваних биљака је иста: пораст биодоступности у првој години истраживања, а затим пад биодоступности следећих година.

За дефинисање својстава испитиваних биљних култура као акумулатора, односно хиперакумулатора, за испитиване загађујуће елементе израчунати су фактори биоконцентрације, BCF, (израз 2.4.3.2, поглавље 2, одељак 2.4.3 ове тезе) за сваки од

испитиваних елемената и с њим у вези одговарајућу испитивану биљну културу у свакој од година истраживања (Табела 7.2.2). Фактор биоконцентрације, BCF, треба да буде већи од 1 [Уооп и други, 2006.] уколико је биљка хиперакумулатор загађујућег елемента. На основу података у Табели 7.2.2 закључује се да фактор биоконцентрације, BCF, испитиваних елемената Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у периоду од II до V године узорковања и испитивања за испитиване биљне врсте: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. није већи од 1, што значи да ни једна од испитиваних биљака није показала својство хиперакумулатора Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni или As. На основу ових резултата се закључује да је *Artemisia artemisiifolia* L. у V години испитивања показала својство доброг акумулатора за Pb, Cd, Cu, Zn и As и својство хиперакумулатора у случају Cd.

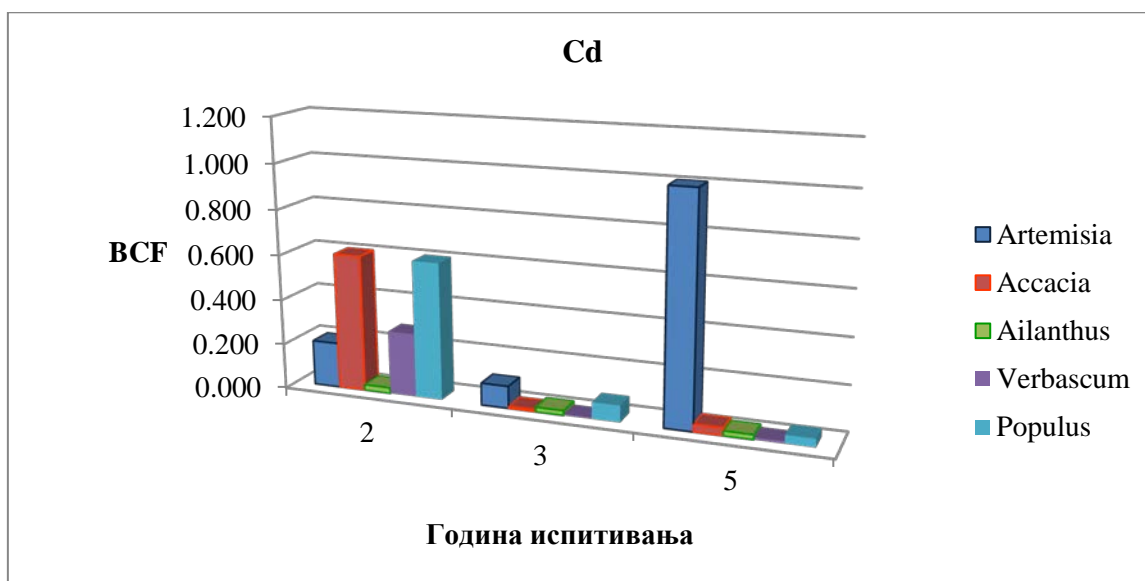
Промена фактора биоконцентрације испитиваних елемената појединачно током година за испитиване биљне врсте: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. је приказана на сликама, Слика 7.2.15 до Слика 7.2.21.



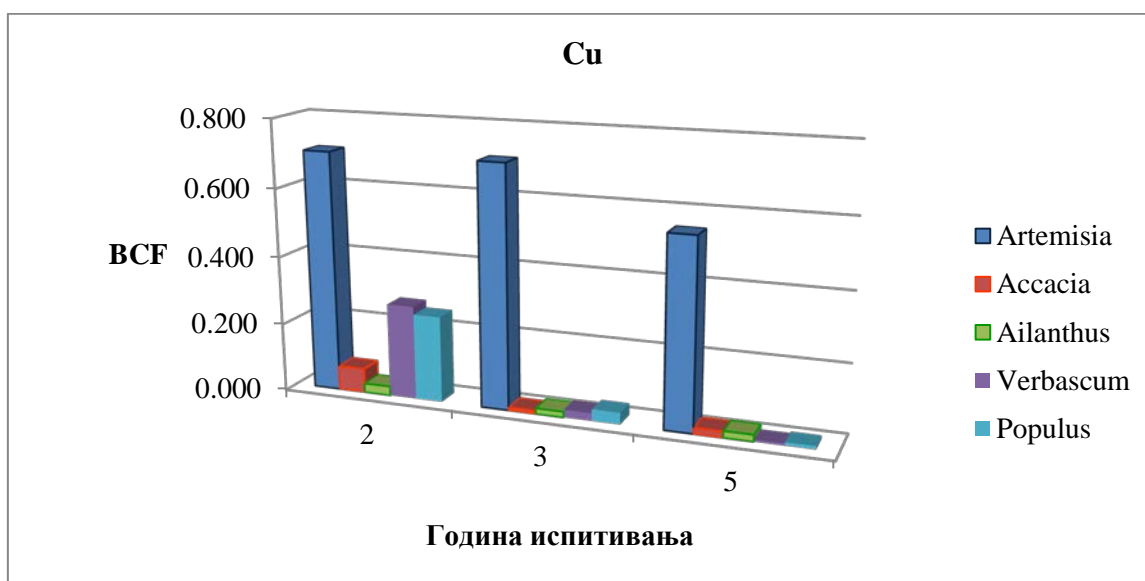
Слика 7.2.15 Промена фактора биоконцентрације Pb у корену *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања

Табела 7.2.2 Фактори биоконцентрације, BCF, Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у биљним врстама *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. [Čudić V. и други, 2016.]

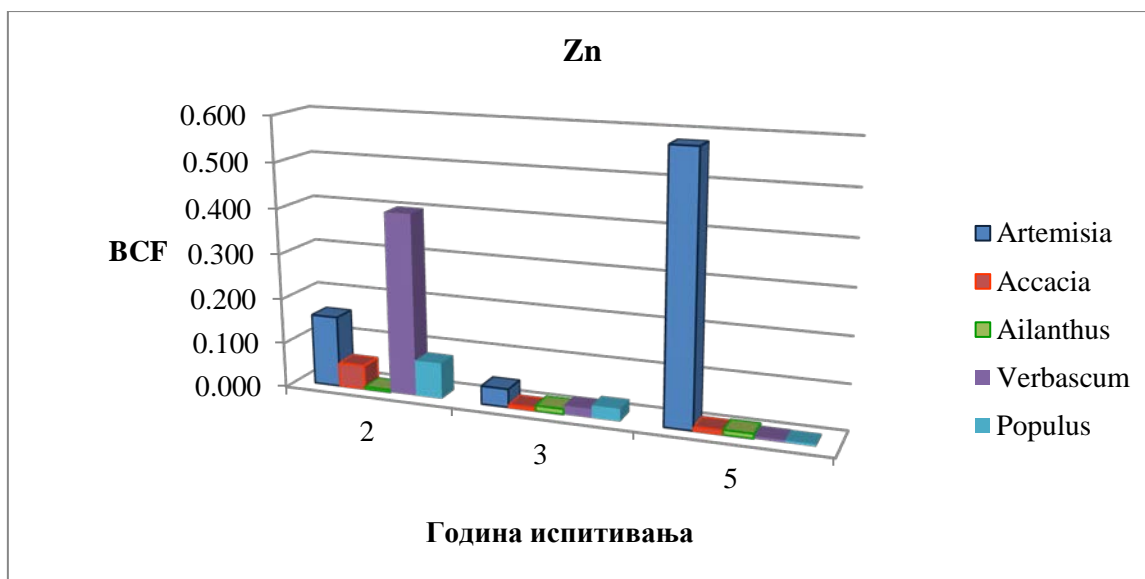
ФАКТОР БИОКОНЦЕНТРАЦИЈЕ, BCF								
Испитивани елемент		Pb	Cd	Zn	Cu	Ni	Cr	As
Испитивана биљна врста	Година узорковања и испитивања							
Artemisia	II	0.235	0.200	0.157	0.705	0.182	0.211	0.175
Acacia	II	0.118	0.604	0.053	0.071	0.235	0.222	0.033
Ailanthus	II	0.016	0.025	0.005	0.026	0.182	0.200	0.006
Verbascum	II	0.336	0.282	0.402	0.274	0.232	0.235	0.282
Populus	II	0.119	0.605	0.080	0.252	0.154	0.200	0.064
Artemisia	III	0.048	0.098	0.040	0.706	0.238	0.482	0.051
Acacia	III	0.008	0.009	0.006	0.009	0.097	0.151	0.011
Ailanthus	III	0.004	0.021	0.012	0.016	0.116	0.230	0.015
Verbascum	III	0.025	0.005	0.020	0.023	0.112	0.312	0.025
Populus	III	0.054	0.074	0.028	0.034	0.119	0.249	0.082
Artemisia	V	0.965	1.004	0.580	0.549	0.126	0.131	0.466
Acacia	V	0.028	0.033	0.009	0.018	0.138	0.221	0.009
Ailanthus	V	0.027	0.021	0.010	0.019	0.115	0.043	0.011
Verbascum	V	0.007	0.010	0.005	0.005	0.012	0.012	0.005
Populus	V	0.015	0.037	0.005	0.010	0.104	0.177	0.006



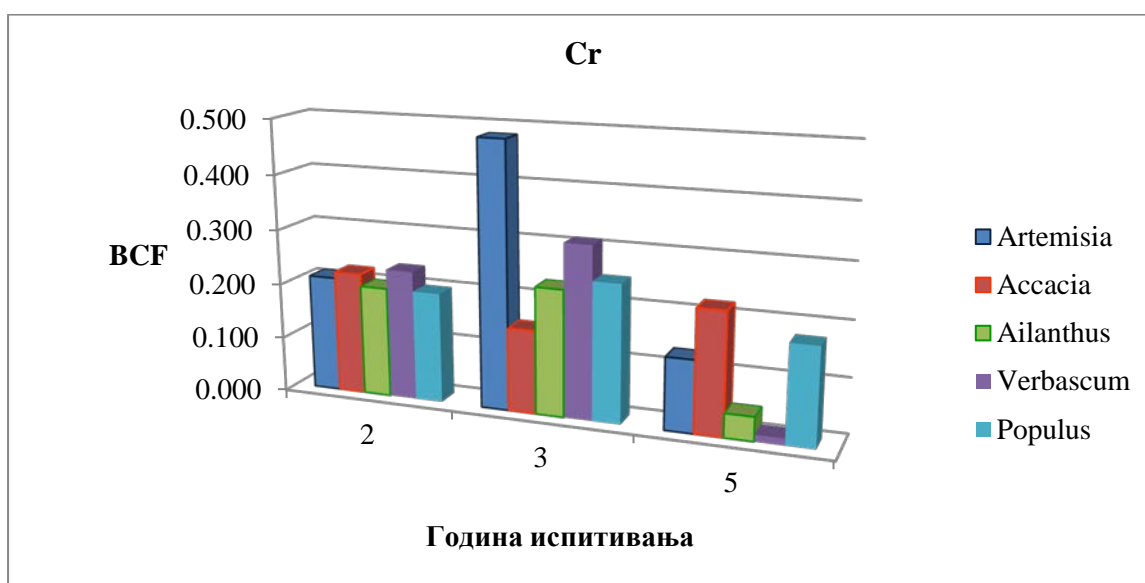
Слика 7.2.16 Промена фактора биоконцентрације Cd у корену *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања



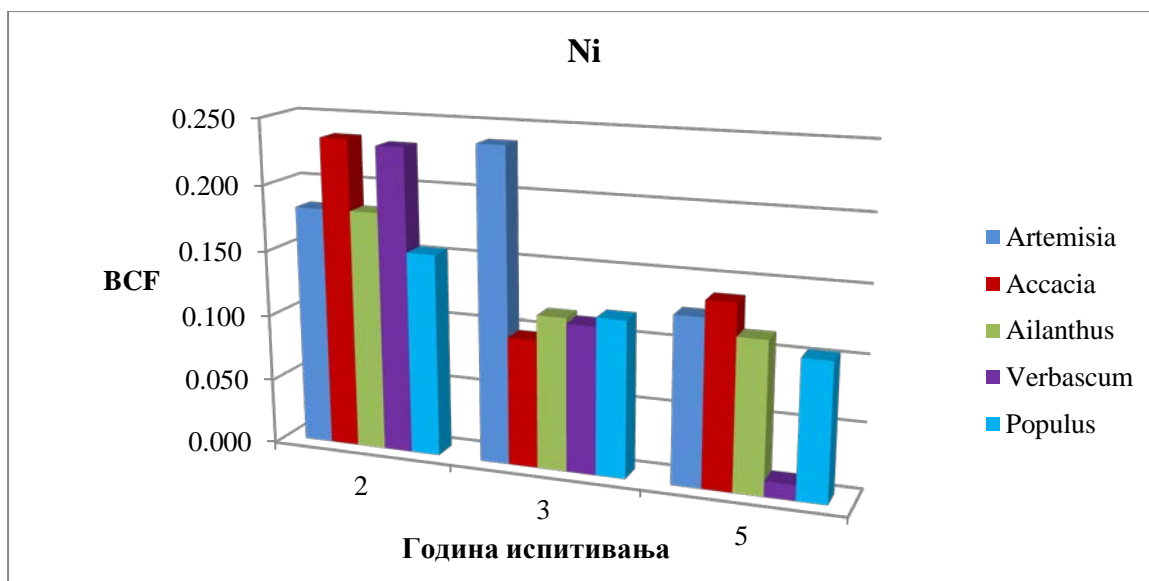
Слика 7.2.17 Промена фактора биоконцентрације Cu у корену *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања



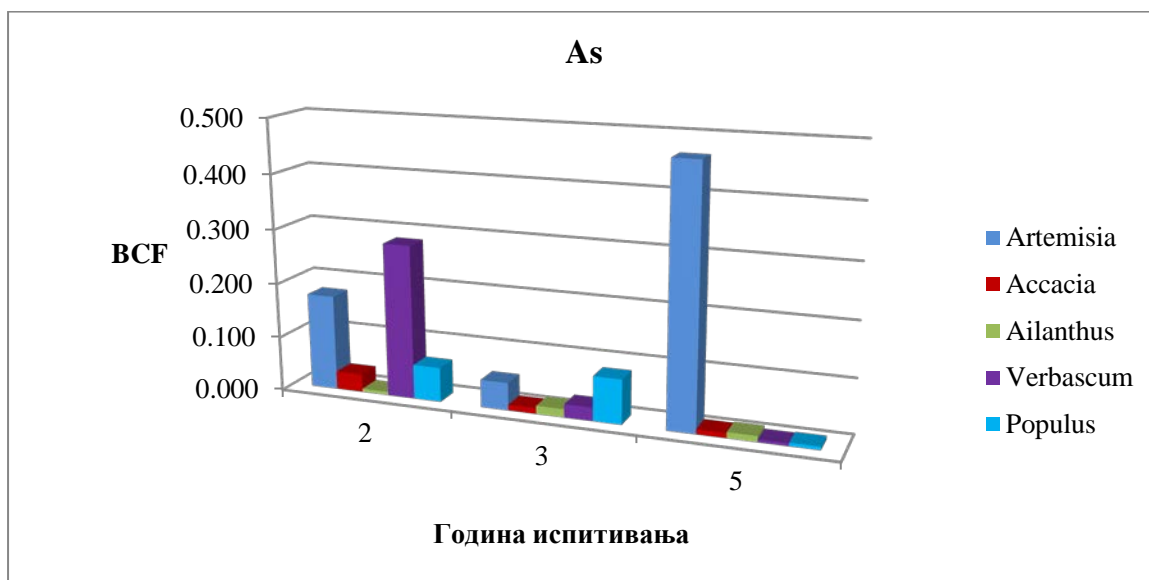
Слика 7.2.18 Промена фактора биоконцентрације Zn у корену *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L у периоду од II до V године узорковања и испитивања



Слика 7.2.19 Промена фактора биоконцентрације Cr у корену *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања



Слика 7.2.20 Промена фактора биоконцентрације Ni у корену *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања



Слика 7.2.21 Промена фактора биоконцентрације As у корену *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у периоду од II до V

На основу приказа промена фактора биоконцентрације испитиваних елемената појединачно током година за испитиване биљне врсте: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. на Сликама 7.2.15 – 7.2.21 се може закључити:

- да током времена највећу промену као акумулатора Pb у корену показује биљна култура *Artemisia artemisiifolia* L. при чему достиже вредност блиску хиперакумулатора Pb (Слика 7.2.15);
- да током времена највећу промену као акумулатора Cd у корену показује биљна култура *Artemisia artemisiifolia* L. при чему достиже вредност фактора биоконцентрације као биљка хиперакумулатор Cd (Слика 7.2.16);
- да током времена највећу промену као акумулатора Cu у корену показује биљна култура *Artemisia artemisiifolia* L., при чему и поред тога што долази до пада фактора биоконцентрације Cu у корену, вредност BCF је и даље већа него код других испитиваних биљних врста (Слика 7.2.17);
- да током времена највећу промену као акумулатора Zn у корену показује биљна култура *Artemisia artemisiifolia* L. (Слика 7.2.18);
- да су током времена промене као акумулатора Cr у корену позитивне у смислу пораста акумулације током времена једино у случају биљне културе false acacia (Слика 7.2.19);
- да су током времена промене као акумулатора Ni у корену позитивне у смислу пораста акумулације током времена једино у случају биљне културе false acacia (Слика 7.2.20);
- да током времена највећу промену као акумулатора As у корену показује биљна врста *Artemisia artemisiifolia* L. (Слика 7.2.21).

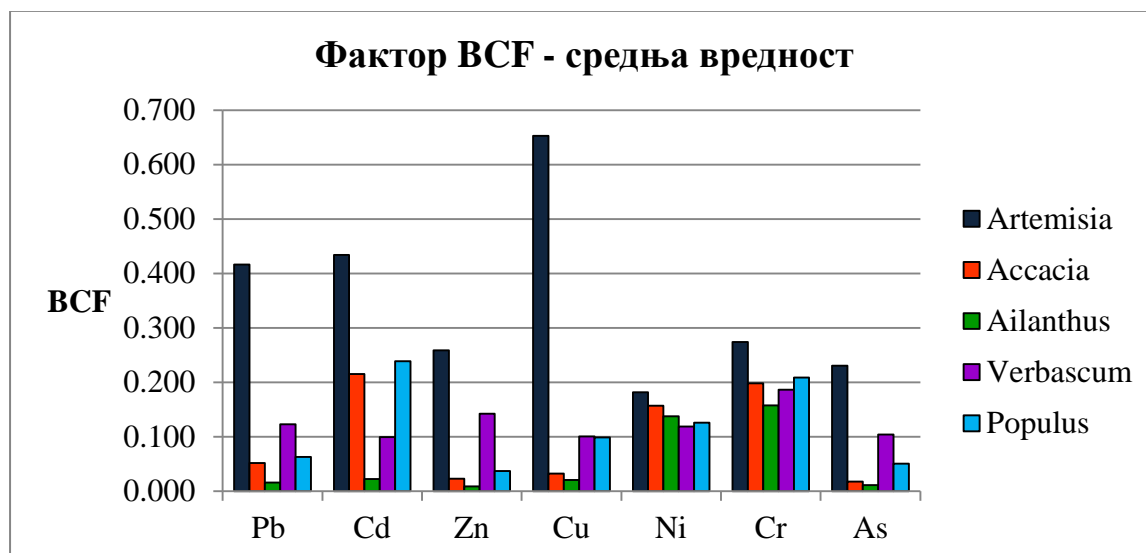
Средње вредности фактора биоконцентрације, BCF, Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As од II до V године узорковања и испитивања за сваку испитивану биљну врсту *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. су дате у Табели 7.2.3 и на Слици 7.2.22. На основу анализе добијених података о средњим вредностима фактора биоконцентрације, BCF може се закључити:

- Својство биоакумулације Pb, Cu, Zn и As у корен биљке опада у низу: *Artemisia artemisiifolia* L. > *Verbascum thapsus* L. > *Populus ssp.* > false acacia > *Ailanthus glandulosa* L.,
- Својство биоакумулације Cd у корен биљке опада у низу: *Artemisia artemisiifolia* L. > *Populus ssp.* > *Verbascum thapsus* L. > false acacia > *Ailanthus glandulosa* L.,
- Својство биоакумулације Ni у корен биљке опада у низу: *Artemisia artemisiifolia* L. > false acacia > *Ailanthus glandulosa* L. > *Populus ssp.* > *Verbascum thapsus* L.,
- Својство биоакумулације Cr у корен биљке опада у низу: *Artemisia artemisiifolia* L. > *Populus ssp.* > false acacia > *Verbascum thapsus* L. > *Ailanthus glandulosa* L.,

- *Artemisia artemisiifolia* L. је показала добра својства биоаккумуляције Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As у корен (Ћудић V. и други, 2016.).

Табела 7.2.3 Средње вредности фактора биоконцентрације, BCF, Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As од II до V године узорковања и испитивања за *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L.

Фактор биоконцентрације, BCF							
Елемент \ Биљна врста	Pb	Cd	Zn	Cu	Ni	Cr	As
Artemisia	0.416	0.434	0.259	0.653	0.182	0.274	0.231
Acacia	0.051	0.215	0.023	0.032	0.157	0.198	0.018
Ailanthus	0.016	0.022	0.009	0.021	0.137	0.158	0.011
Verbascum	0.123	0.099	0.142	0.101	0.119	0.186	0.104
Populus	0.063	0.239	0.037	0.099	0.126	0.209	0.051

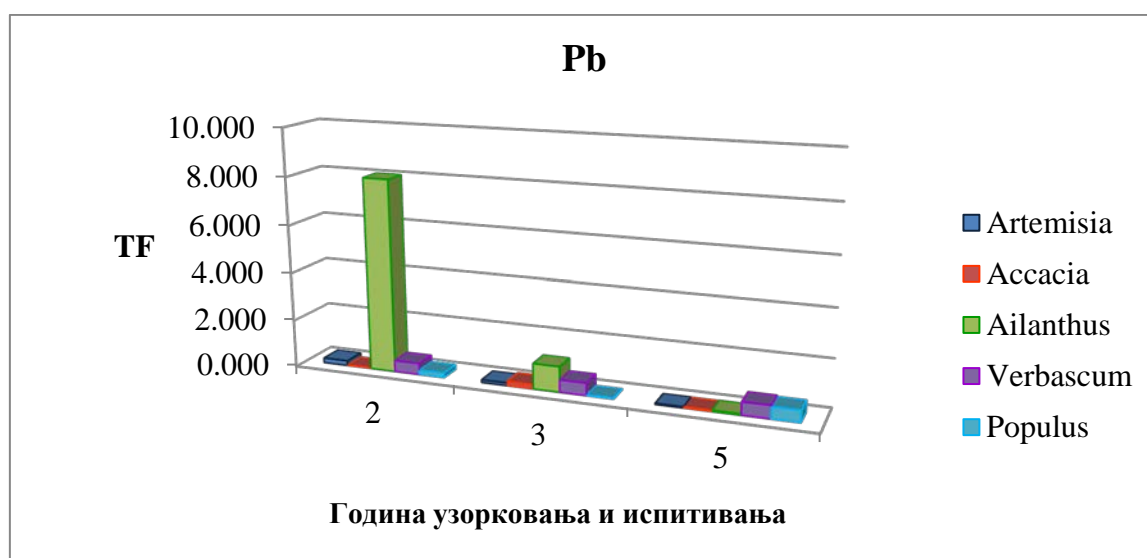


Слика 7.2.22 Графички приказ средњих вредности фактора биоконцентрације, BCF, Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As од II до V године узорковања и испитивања за *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L.

За одређивање способности биљних култура на толеранцију и акумулацију Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у надземном делу, који је могуће подврћи сечи или брању, поред фактора биоконцентрације за процену могућности фиторемедијације се користи транслокацијски фактор или фактор транслокације, TF, (израз 2.4.3.3, поглавље 2, одељак 2.4.3 ове тезе).

Израчунате вредности фактора транслокације, TF, испитиваних метала/металоида за испитиване биљне културе за период од II до V године узорковања и испитивања су дате у Табела 7.2.4.

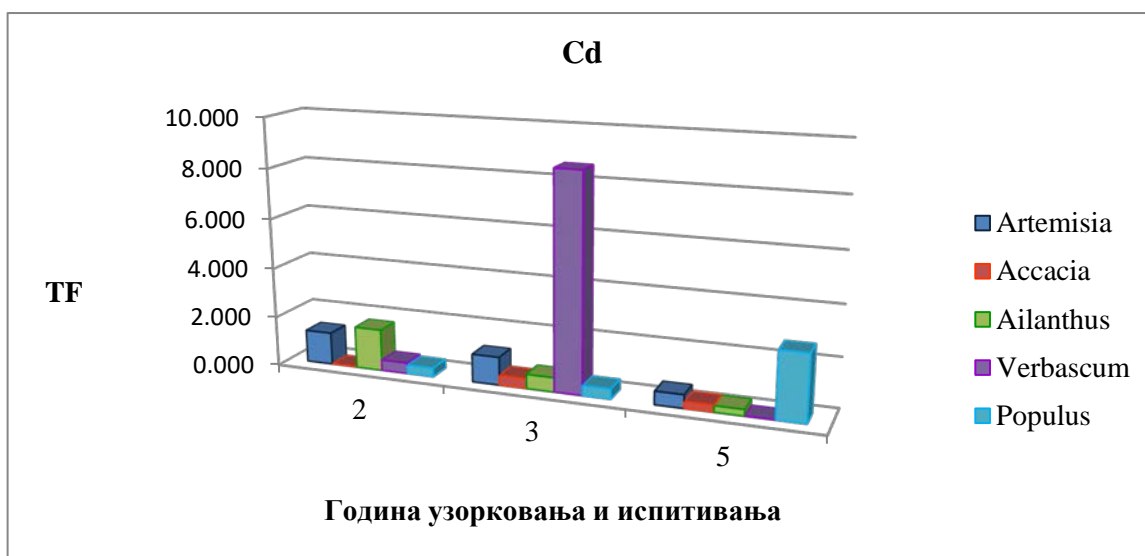
Промена фактора транслокације Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As појединачно током година за испитиване биљне врсте: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. приказана је на сликама, Слика 7.2.23 - Слика 7.2.29.



Слика 7.2.23 Промена фактора транслокације Pb у надземном делу *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања

Табела 7.2.4 Фактори транслокације, TF, испитиваних елемената, Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у биљним врстама *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. [Čudić V. и други, 2016.]

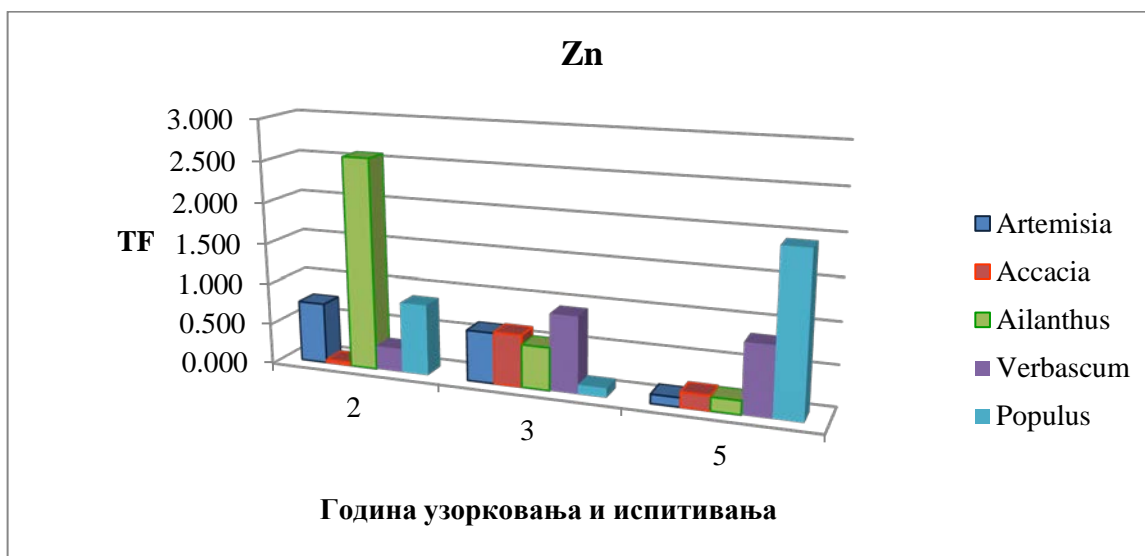
ФАКТОР ТРАНСЛОКАЦИЈЕ, TF								
Испитивани елемент		Pb	Cd	Zn	Cu	Ni	Cr	As
Испитивана биљна врста	Година узорковања и испитивања							
Artemisia	II	0.200	1.308	0.747	0.133	1.000	1.000	0.216
Acacia	II	0.016	0.008	0.039	2.396	1.000	1.000	0.054
Ailanthus	II	8.030	1.678	2.573	0.425	1.000	1.000	0.567
Verbascum	II	0.478	0.435	0.292	0.464	0.909	1.000	0.412
Populus	II	0.196	0.356	0.870	0.126	1.000	1.000	0.342
Artemisia	III	0.112	1.130	0.622	0.120	0.226	0.136	0.164
Acacia	III	0.176	0.395	0.634	0.383	0.574	0.490	0.281
Ailanthus	III	1.069	0.573	0.522	0.241	0.500	0.684	0.354
Verbascum	III	0.522	8.613	0.934	0.651	0.708	0.750	0.552
Populus	III	0.033	0.407	0.117	0.063	0.245	0.360	0.035
Artemisia	V	0.042	0.536	0.112	0.129	0.426	0.736	0.082
Acacia	V	0.038	0.266	0.180	0.085	0.280	0.017	0.056
Ailanthus	V	0.046	0.256	0.165	0.066	0.083	0.184	0.113
Verbascum	V	0.545	0.008	0.845	0.869	5.145	6.345	0.713
Populus	V	0.495	2.663	1.943	0.719	0.381	0.193	0.958



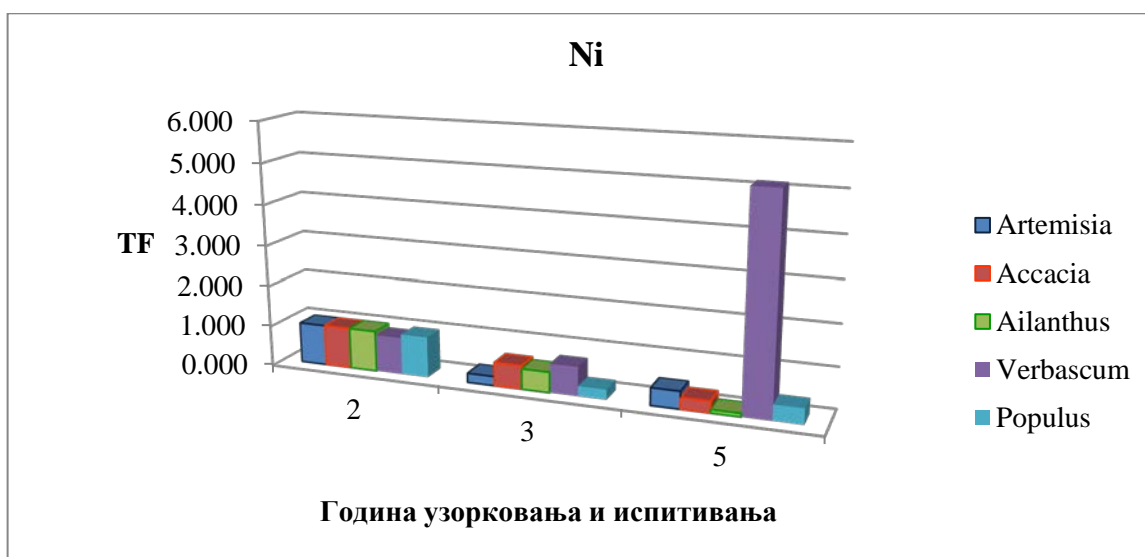
Слика 7.2.24 Промена фактора транслокације Cd у надземном делу *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања



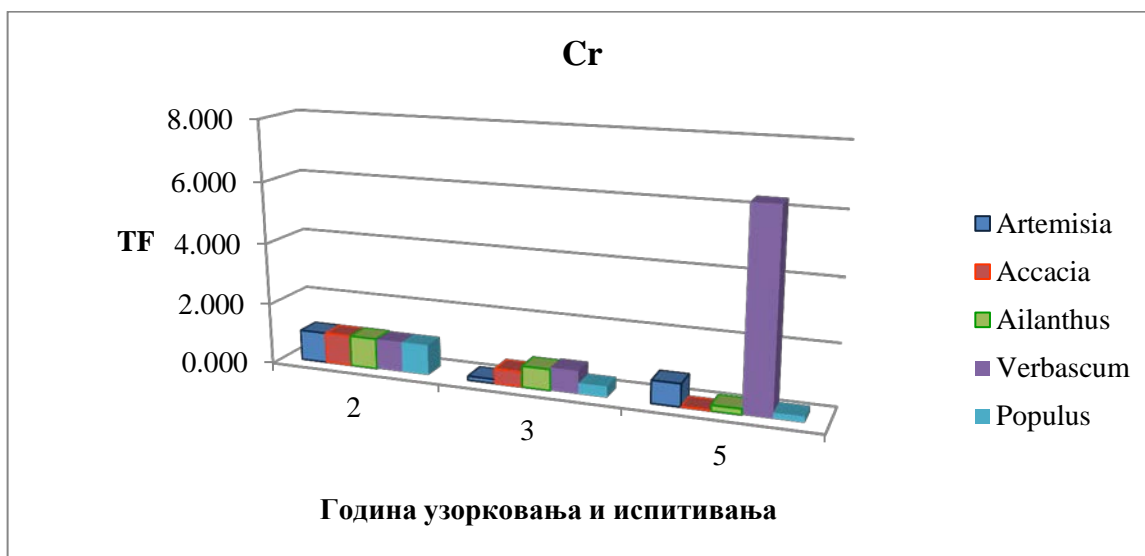
Слика 7.2.25 Промена фактора транслокације Cu у надземном делу *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања



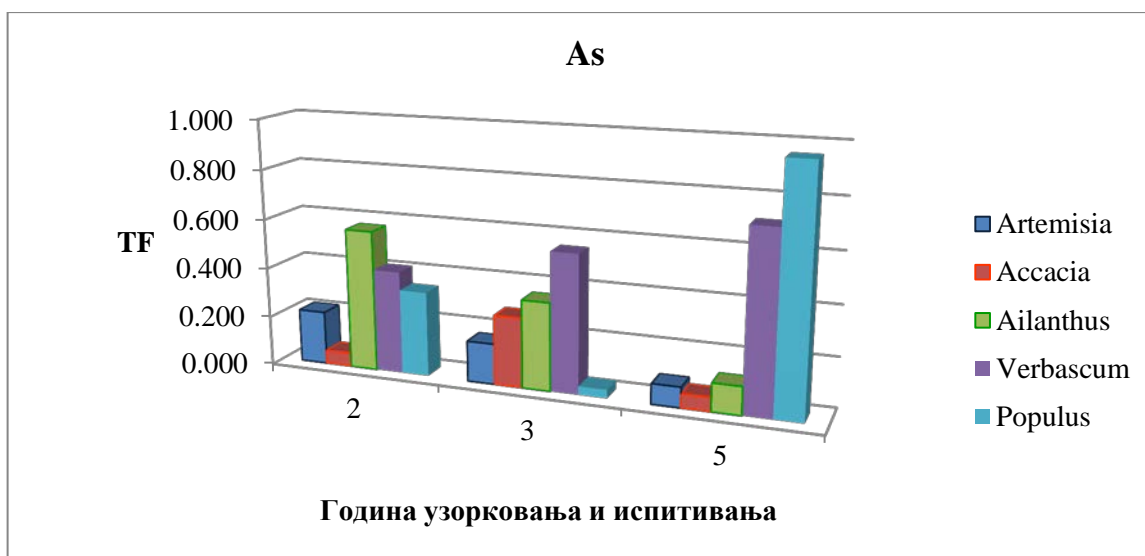
Слика 7.2.26 Промена фактора транслокације Zn у надземном делу *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања



Слика 7.2.27 Промена фактора транслокације Ni у надземном делу *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања



Слика 7.2.28 Промена фактора транслокације Cr у надземном делу *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања



Слика 7.2.29 Промена фактора транслокације As у надземном делу *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања

На основу приказа промена фактора транслокације испитиваних елемената у надземном делу испитиваних биљних врста се може закључити следеће:

- да током времена највећу промену транслокације Pb у надземни део показује биљна култура *Ailanthus glandulosa* L., с тим што транслокација Pb нагло опада са временом и да транслокација Pb у надземни део *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. постепено расте, али је ниске вредности (Слика 7.2.23);
- да током времена највећу промену транслокације Cd у надземном делу показује биљна култура *Verbascum thapsus* L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања при чему се достиже висок степен транслокације, али током времена она опада, а да *Populus ssp.* показује стабилан раст транслокације Cd у надземни део (Слика 7.2.24);
- да током времена највећу промену транслокације Cu у надземном делу показује биљна култура *false acacia* при чему је достигла вредност транслокације већу од 1 што указује на њену могућност као хиперакумулатора Cu, али временом транслокација у *false acacia* нагло опада и нестабилан је процес акумулације Cu у надземном делу у дужем временском периоду, док *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. показују стабилан, благи пораст транслокације Cu (Слика 7.2.25);
- да током времена највећу промену транслокације Zn у надземном делу показују биљне културе *Ailanthus glandulosa* L. и *Populus ssp.* у периоду од II до V године узорковања и испитивања, при чему су ове биљне врсте показале да могу бити хиперакумулатори Zn, али у случају *Ailanthus glandulosa* L. транслокација опада са временом док је код *Populus ssp.* позитиван растући тренд и да биљна култура *Verbascum thapsus* L. показује стабилан временски пораст транслокације приближавајући се граници хиперакумулатора (Слика 7.2.26);
- да током времена највећу промену транслокације Ni у надземном делу показује биљна култура *Verbascum thapsus* L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања при чему је транслокација висока након дужег временског периода, док *Populus ssp.* показује стабилан благи пораст транслокације током времена (Слика 7.2.27);
- да током времена највећу промену транслокације Cr у надземни део показује биљна култура *Verbascum thapsus* L. у периоду од II до V године

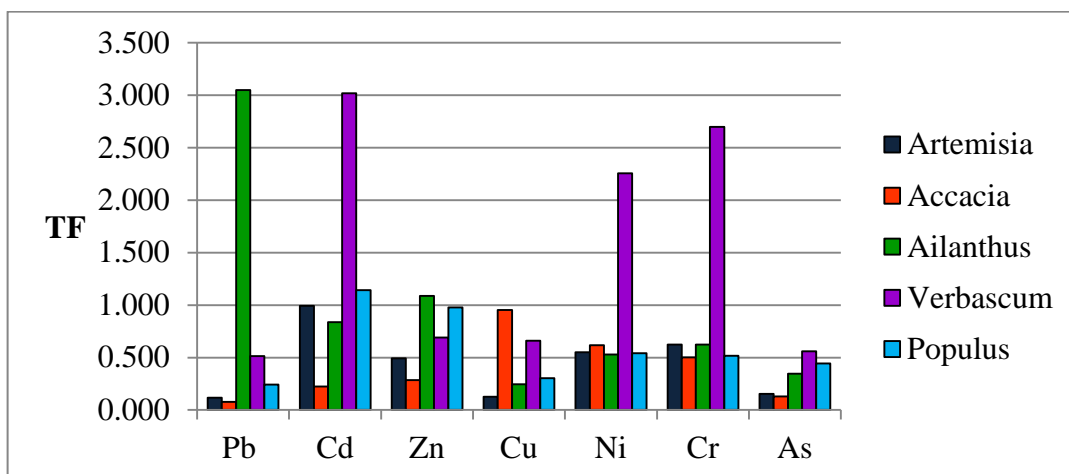
узорковања и испитивања при чему је транслокација висока након дужег временског периода, док *Populus ssp.* показује стабилан благи пораст транслокације током времена (Слика 7.2.28);

- да током времена највећу позитивну растућу промену транслокације As у надземном делу показују биљне културе *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у периоду од II до V године узорковања и испитивања (Слика 7.2.29);

Средње вредности фактора транслокације, TF, Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у периоду од II до V године узорковања и испитивања за сваку испитивану биљну врсту *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. су дате у Табели 7.2.5. и на Слици 7.2.30.

Табела 7.2.5 Средње вредности фактора транслокације (TF) Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у периоду од II до V године узорковања и испитивања за *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L.

ФАКТОР ТРАНСЛОКАЦИЈЕ, TF							
Елемент Биљна врста	Pb	Cd	Zn	Cu	Ni	Cr	As
Artemisia	0.118	0.991	0.494	0.127	0.551	0.624	0.154
Acacia	0.076	0.223	0.284	0.954	0.618	0.502	0.130
Ailanthus	3.048	0.836	1.087	0.244	0.528	0.623	0.345
Verbascum	0.515	3.019	0.691	0.661	2.254	2.698	0.559
Populus	0.241	1.142	0.977	0.303	0.542	0.518	0.445



Слика 7.2.30 Графички приказ средњих вредности фактора транслокације (TF) Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у периоду од II до V године узорковања и испитивања за *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L.

На основу анализе добијених података о средњим вредностима фактора транслокације, TF, у Табели 7.2.6 приказано је својство транслокације испитиваних метала / металоида у надземни део биљке, у опадајућем низу испитиваних биљних култура.

Табела 7.2.6 Промена својства транслокације испитиваних елемената, у надземни део испитиваних биљних врста – упоредна анализа према биљним културама

Метал/ металоид	Промена својства транслокације метала/ металоида у надземни део испитиваних биљних врста
Pb	<i>Ailanthus glandulosa</i> L. > <i>Verbascum thapsus</i> L. > <i>Populus ssp.</i> > <i>Artemisia artemisiifolia</i> L. > false acacia
Cd	<i>Verbascum thapsus</i> L. > <i>Populus ssp.</i> > <i>Artemisia artemisiifolia</i> L. > <i>Ailanthus glandulosa</i> L. > false accacia
Cu	False acacia > <i>Verbascum thapsus</i> L. > <i>Populus ssp.</i> > <i>Ailanthus glandulosa</i> L. > <i>Artemisia artemisiifolia</i> L.
Zn	<i>Ailanthus glandulosa</i> L. > <i>Populus ssp.</i> > <i>Verbascum thapsus</i> L. > <i>Artemisia artemisiifolia</i> L. > false acacia
Ni	<i>Verbascum thapsus</i> L. > false acacia > <i>Artemisia artemisiifolia</i>

Метал/ металоид	Промена својства транслокације метала/ металоида у надземни део испитиваних биљних врста
	L.> <i>Populus ssp.</i> > <i>Ailanthus glandulosa</i> L.
Cr	<i>Verbascum thapsus</i> L. >> <i>Artemisia artemisiifolia</i> L.> <i>Ailanthus glandulosa</i> L. > <i>Populus ssp.</i> > false acacia
As	<i>Verbascum thapsus</i> L. > <i>Populus ssp.</i> > <i>Ailanthus glandulosa</i> L. > <i>Artemisia artemisiifolia</i> L.> false acacia

Verbascum thapsus L. и *Populus ssp.* имају добро својство транслокације Pb, Cd, Zn, Cu и As у надземни део са аспекта укупних метала и металоида.

7.2.1 Потенцијал за фиторемедијацију самониклих биљних култура: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L.

Истраживањем односа концентрације Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As у корену према њиховој концентрацији земљишту за сваку од биљних врста *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. и дефинисањем фактора биоконцентрација, BCF, закључено је да ни једна од испитиваних биљних врста: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. није хиперакумулатор Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni или As.

Artemisia artemisiifolia L. је показала пораст биоконцентрација Pb, Cd, Zn и As током времена, док су остале биљне врсте показале смањење биоконцентрације током времена с тим што је *Populus ssp.* показао најмању разлику при смањењу биоконцентрације Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni или As.

Artemisia artemisiifolia L. је показала добра својства биоакумулације Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As у корен и једино је у V години показала својство хиперакумулатора Cd. Вредности BCF су се кретале у опсегу од 0.004 до 1.004 што је у сагласности са истраживањима [Уооп и други, 2006.] о дивљим биљним врстама на загађеним подручјима.

Одређивањем фактора транслокације, TF закључено је да *Verbascum thapsus* L. и *Populus ssp.* имају добро својство транслокације Pb, Cd, Zn, Cu и As у надземни

део гледано са аспекта мултиелементног загађења. Вредности TF су се кретале у опсегу 0.008 – 8.613. Максималну вредност транслокације је показао *Verbascum thapsus* L. док је показао повећање транслокације Pb, Cu, Ni, Cr и As, док је показао смањење транслокације Cd и Zn током година истраживања. *Populus ssp.* је показао стално повећање транслокације Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As током година истраживања што указује да се метали задржавају у надземном делу.

Artemisia artemisiifolia L. показала је низак степен траслокације и смањење у транслокацији Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As током година истраживања што указује да се метали задржавају у корену.

Ailanthus glandulosa L и false acacia су показале смањење транслокације током времена што указује на задржавање метала у корену.

Познавање односа биљака-земљиште на контаминираним подручјима је важно питање, јер је употреба контаминираних земљишта у урбаним и суб-урбаним срединама за пољопривреду у порасту, а конзумирање биљака које расту у таквим земљиштима може имати штетно дејство на људе. Кроз ово истраживање је било потребно утврдити једноставну и економичну технику ремедијације која омогућава смањење асимилације метала Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As из контаминираног земљишта и утврдити могућности фиторемедијације односно фитостабилизације помоћу испитиваних биљних врста.

Разматрајући потенцијале за фиторемедијацију односно фитоекстракцију или фитостабилизацију биљних врста које су анализирале: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у односу на загађујуће елементе Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As, а узимајући у обзир податке и закључке из истраживања других истраживача датих у Поглављу 2 ове тезе дошло се до следећих запажања:

- (1) Обзиром да ни једна од испитиваних биљних врсти не показује својство хиперакумулације Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As, *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. не могу се сматрати погодним за фитоекстракцију са испитиване локације;
- (2) *False acacia* показује својство слабе акумулације Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As у корен и слабијег преноса у надземни део. Обзиром да је током времена показала значајније повећање транслокације Cu, даља истраживања треба

усмерити у правцу истраживања њене употребе за фиторемедијацију подручја контаминираних са Cu;

- (3) *Artemisia artemisiifolia* L. је показала пораст биоконцентрације и пад транслокације Pb, Cd, и As током времена, што значи да се ова биљна врста може користити у сврху фитостабилизације земљишта контаминираног Pb, Cd, и As. Транслокација Zn је била већа од биоконцентрације што значи да би *Artemisia artemisiifolia* L. могла да се користи у сврху спорије фитоекстракције. Добијени резултати испитивања су потврда ранијих истраживања спроведених од стране Franco-Hernández М.О. и други, 2010., да се *Artemisia artemisiifolia* L. може користити за ремедијацију подручја контаминираних Zn. Обзиром да је *Artemisia artemisiifolia* L. показала својство хиперакумулатора Cd њену употребу као биљне врсте за фитоекстракцију подручја загађених Cd би требало даље испитати [Ћудић V. и други, 2016.]. Такође, треба упоредо сагледати њене карактеристике као алергента у смислу смањења количине и одстрањивања биљке са кореном;
- (4) *Ailanthus glandulosa* L. показао је пораст биоконцентрације и пад транслокације Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As током времена [Ћудић V. и други, 2016.]. Метали се углавном задржавају у корену биљке и са тог аспекта се може користити за фитостабилизацију загађеног иловастог земљишта на локацији истраживања, обзиром да је према истраживањима Kowarik I. и Saumel I., 2007. толерантна биљна култура за овакаву врсту земљишта;
- (5) *Verbascum thapsus* L. показао је пад биоконцентрације Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As током времена, али је показао пораст транслокације Pb, Cu, Ni, Cr и As, што значи да се ови метали асимилирају у надземни део и да би се ова биљна врста могла користити за фиторемедијацију фитоекстракцијом [Ћудић V. и други, 2016.] чиме су потврђена ранија истраживања биљне културе *Verbascum* и њене улоге биоиндикатора [Kfayatullah и други, 2001.; Freitas и други, 2004.; Arslan H. и други, 2010.];
- (6) *Populus ssp.* је једина од испитиваних биљних врста која је показала пад биоконцентрације Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As током времена, али је показао пораст транслокације свих испитивних елемената, Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и

As током времена. Пораст транслокације указује да би планирањем одговарајуће сече надземног дела *Populus ssp.* могао бити коришћен за сврху фиторемедијације фитоекстракцијом која би свакако била спорија обзиром да он није показао својства хиперакумулатора чиме су потврђена ранија истраживања о тополи да може да обезбеди ефикасну и економичну методу чишћења земљишта загађених тешким металима [Vamerali T. и други, 2009.; Mertens J. и други 2004.; и други, 2004.; Sebastiani L. и други, 2004.; Laureysens I. и други, 2005.; Marmiroli M. и други, 2005.; Yang X. и други, 2005.; Labrecque M., Teodorescu T., 2005.; Brunner I. и други, 2008.; Wang Z., 2012.];

(7) *Verbascum thapsus* L. и *Populus ssp.* су показали тенденцију пада биоконцентрације и пораста транслокације и на основу тога се издвајају као биљне врсте од значаја за фиторемедијацију и искоришћење њихове биомасе од надземних делова;

(8) Узимајући у обзир резултате испитивања земљишта у области корена *Populus* и резултате испитивања надземног дела *Populus ssp.* и следеће податке: да је запремина земљишта на којој је потребно извршити ремедијацију око 20,000 m³ на површини од 70,000 m², односно око 2,857 m³/ha, и да је густина земљишта коју је потребно очистити око 800 kg/m³ (обзиром да је у питању мешавина земљишта и талога) коришћењем израза 2.4.3.1, поглавље 2, одељак 2.4.3 ове тезе, количине метала које треба уклонити са контаминираних површина су:

а) да би се достигле граничне концентрације од: 13,115 t Pb/ha, 110 t Cd/ha, 16,006 t Zn/ha, 4,441 t Cu/ha, 4,103 t As/ha редом су: 5,232,026 t Pb/ha, 197,677 t Cd/ha, 19,480,557 t Zn/ha, 755,424 t Cu/ha и 137,134 t As/ha,

б) да би се достигле ремедијационе вредности концентрације од: 81,774 t Pb/ha, 1,648 t Cd/ha, 82,311 t Zn/ha, 23,437 t Cu/ha, 7,782 t As/ha редом су: 5,163,367 t Pb/ha, 196,139 t Cd/ha, 19,414,252 t Zn/ha, 706,429 t Cu/ha и 133,454 t As/ha.

Узимајући у обзир резултате истраживања Labrecque M., Teodorescu T., 2005., клонови биљне врсте *Populus ssp.* имају највећу регистровану надземну биомасу након 4 сезоне раста при чему то износи од 66.48 t/ha до 72.20 t/ha, за предметну

локацију истраживања принос биљне културе *Populus ssp.* која би била употребљена као биомаса за 4 године је око 30 t/ha, односно за 1 годину би био око 7.5 t/ha.

Коришћењем израза 2.4.3.6, поглавље 2, одељак 2.4.3 ове тезе, израчунато је време за које би биле достигнуте граничне вредности количина метала у земљишту, редом су: за Pb 3,843 година, за Cd 315 година, за Zn 1,652 година, за Cu 3,178 година, за As 3,917 година.

Коришћењем израза 2.4.3.6, поглавље 2, одељак 2.4.3 ове тезе, израчунато је време за које би биле достигнуте ремедијационе вредности количина метала у земљишту су редом: за Pb 3,792 година, за Cd 312 година, за Zn 1,646 година, за Cu 3,089 година, за As 3,812 година.

7.3 Анализа резултата испитивања добијених примењеним поступком у односу на енергетско искоришћење биомасе и с тим у вези повезаних процеса

Након утврђивања потенцијала биљних култура *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. за фиторемедијацију одабране локације истраживања и одређивања основних елемената везаних за енергетске процесе даље истраживање је било усмерено на испитивање дистрибуције тешких метала Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As у различитим фракцијама при сагоревању биомаса испитиваних биљних култура и анализу резултата експерименталних испитивања подвргавања биомаса *Artemisia artemisiifolia* L., *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. два температурама сагоревања. На основу свих сазнања током истраживања изведени су закључци у погледу коришћења чврстог остатка након сагоревања узимајући у обзир могућност коришћења пепела од сагоревања испитиваних биомаса као ђубрива, односно компоста или као материјала за поновно искоришћење метала или његовог одлагања на депоније.

На основу резултата испитивања биомасе биљних култура *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. (Табела 6.3.1, поглавље 6, потпоглавље 6.3 ове тезе) се може закључити да су испитиване биомасе са аспекта искоришћења енергије погодне за употребу

као горива или додатка гориву у енергетским постројењима. Са аспекта садржаја пепела који настаје сагоревањем испитиваних биомаса, обзиром на његов већи садржај, употреба овакве биомасе би била погодна за већа постројења са сагоревањем на решетки или у флуидизованом слоју што је показано и истраживањима Obernberger I. и други, 2006. Међутим, биомаса садржи састојке који нису сагорљиви, и природа и понашање тих састојака имају значајан утицај на функционисање и процес сагоревања у постројењима за сагоревање и из тог разлога се морају истражити.

Укупне вредности метала у пепелима од сагоревања биомаса износе за биомасу: *Artemisia artemisiifolia* L. 1.52 %, false acacia 0.43 %, *Ailanthus glandulosa* L. 0.87 %, *Verbascum thapsus* L. 1.86 % и *Populus ssp.* 1.54 %. Обзиром да се пепео од сагоревања биомаса *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. сматра отпадом и обзиром да садржи супстанце класификоване као веома токсичне и канцерогене у концентрацији преко 0.1 %, [Službeni Glasnik RS, 56/2010] се може класификовати као опасан отпад са индексним бројем отпада: 19 01 11 - шљака која садржи опасне супстанце. Класификација пепела као опасног отпада првенствено овде потиче од високих концентрација Pb и Cd, а у случају пепела од сагоревања биомасе *Artemisia artemisiifolia* L., *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. и од виших концентрација As.

Са аспекта примене биомасе за прављење компоста и употребу на земљишту може се закључити да због високог садржаја тешких метала у надземним деловима *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. који би се нашли у компосту након компостирања овакав начин даље употребе биомасе није одговарајући.

Резултати анализе Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As при сагоревању надземних делова *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. као биомасе се односе на пепео који настаје сагоревањем биомасе. Међутим треба имати у виду да током сагоревања биомасе настају различите фракције пепела и да део испарљивих тешких метала испари током сагоревања и акумулира се у летећи пепео услед накнадне кондензације или хемијских реакција на честицама пепела у отпадним гасовима.

Имајући у виду ове фракције пепела, обзиром да није вршено испитивање у постројењу, није могуће прецизно говорити о расподели Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As у појединим фракцијама. Свакако је део од испарљивих метала који су испарили током процеса сагоревања остао везан у честицама летећег пепела. Даља анализа расподеле испитиваних елемената, метала Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и металоида As, при сагоревању испитиваних биомаса је рађена у односу на две фракције, изузимајући фракцију летећег пепела.

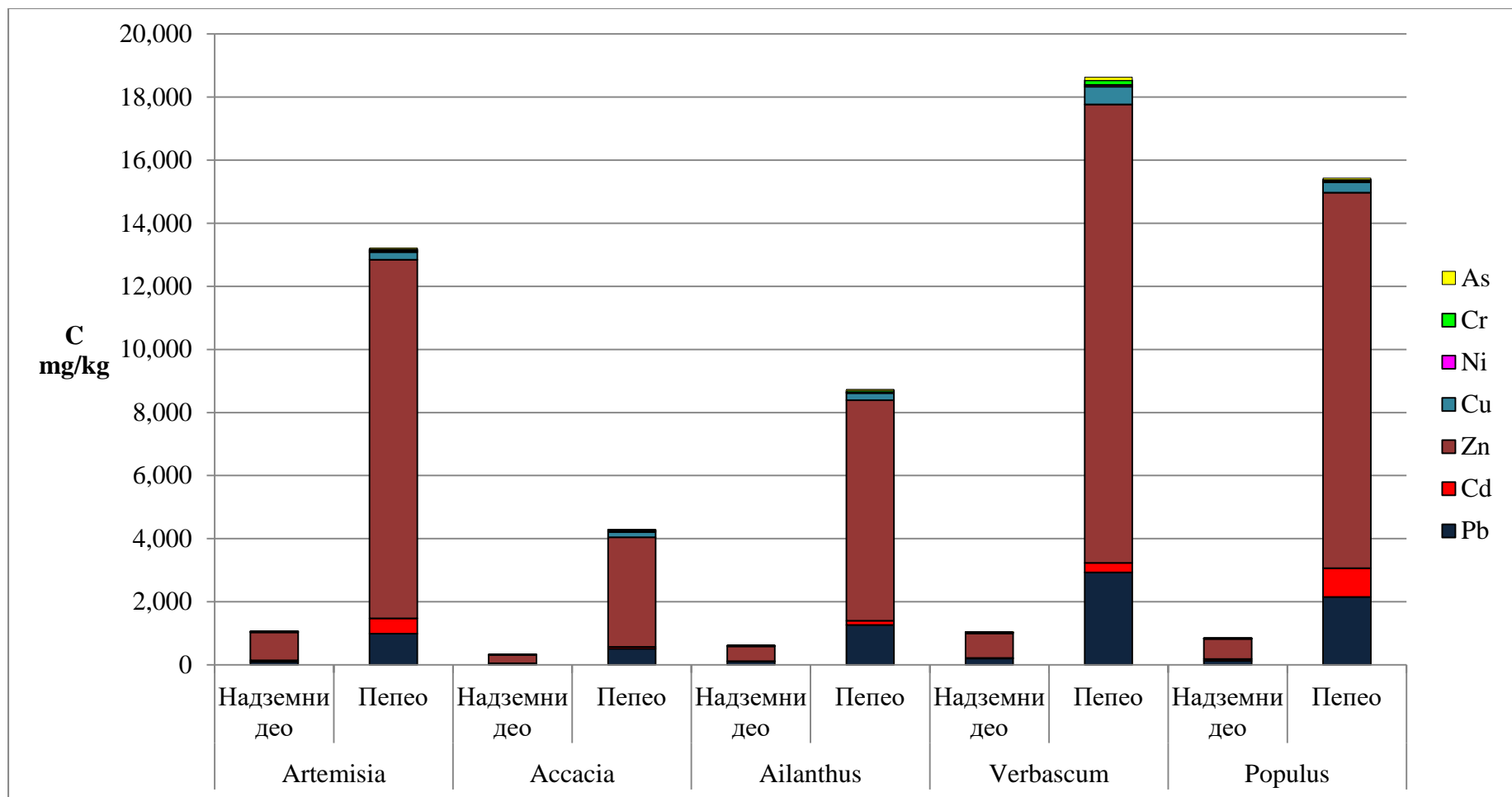
Табела 7.3.1 приказује средње вредности садржаја пепела од сагоревања биомаса *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. и средње вредности концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As у пепелу насталим сагоревањем испитиваних биомаса у III и V години испитивања као и садржај Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As у надземном делу биљних култура *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. За анализу су одабране ове две године истраживања јер је у њима вршена комплетна анализа са аспекта фиторемедијације и сагоревања биомасе и у којима је испитивано свих пет биљних култура. Графички приказ односа средњих концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As у пепелу од сагоревања биомаса *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. и средњих концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As у надземном делу испитиваних биљних култура је дат на Слици 7.3.1.

На основу резултата испитивања према Табели 7.3.1 и на основу њеног графичког приказа може се закључити да је у пепелу од сагоревања биомаса, односно надземних делова *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. дошло до концентрисања метала, Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As, у пепелу.

Табела 7.3.1 Средње вредности концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As у пепелу од сагоревања биомаса и у надземним деловима испитиваних биљних култура *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. и садржај пепела након сагоревања испитиваних биомаса (III и V година испитивања)

Биомаса	Медиј испитивања	Pb	Cd	Zn	Cu	Ni	Cr	As	Пепео %
		mg/kg*	mg/kg*	mg/kg*	mg/kg*	mg/kg*	mg/kg*	mg/kg*	
Artemisia	Надземни део	94.36	53.96	881.74	21.93	2.96	3.36	3.82	
	Пепео	993.93	484.25	11,364.00	247.91	34.36	51.08	39.32	9.28
Acacia	Надземни део	42.46	7.06	258.25	10.92	2.505	1.31	1.08	
	Пепео	509.45	65.95	3,468.40	172.52	37.33	31.09	9.86	6.86
Ailanthus	Надземни део	110.59	10.76	470.51	14.85	1.37	2.76	2.84	
	Пепео	1,269.66	128.69	6,990.62	230.36	24.33	57.89	34.25	6.96
Verbascum	Надземни део	203.82	13.40	781.58	29.52	3.12	5.49	6.43	
	Пепео	2,932.38	302.49	14,532.10	557.18	63.49	140.47	102.31	6.41
Populus	Надземни део	127.47	57.52	637	15.59	1.62	1.94	3.54	
	Пепео	2,150.13	916.30	11,902.30	329.02	35.13	42.88	56.56	8.49

*сува маса



Слика 7.3.1 Однос концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As у пепелу од сагоревања биомаса и надземним деловима биљних култура *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L.

Рачунским путем, без познавања састава отпадних гасова при сагоревању биомаса, одређен је удео Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As који “волатизују”, односно који не остају у пепелу при сагоревању. Примењен је поступак обрачуна са одређеним претпоставкама.

При обрачуна волатилних Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As је претпостављено да комплетна концентрација метала појединачно Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As из надземног дела испитиване биљне културе (*Cshoot*) приликом сагоревања остане у пепелу. Узимајући у обзир масу пепела која је настала сагоревањем биомасе, *Mash*, изражену у g пепела/kg биомасе, успостављена је следећа пропорција:

$$Mash[g/kg] : Cshoot[mg/kg] = 1000[g] : Cmax[mg/kg],$$

а на основу ње израз (израз 7.3.1) за израчунавање концентрације метала (*Cmax*), изражено у mg метала /kg пепела, која би се нашла у пепелу од сагоревања, уколико целокупна концентрација метала из надземног дела биљке пређе у пепео при сагоревању, изражено у mg/kg пепела:

$$Cmax = \frac{Cshoot * 1000}{Mash} \quad (7.3.1)$$

Разлика између концентрације метала (*Cmax*) и вредности концентрације метала која је измерена у пепелу би онда била део метала који није прешао у пепео.

Да би се израчунао удео испитиваног метала који није остао у пепелу коришћен је израз (7.3.2):

$$\% \text{ „волатилног“ облика} = \frac{Cmax}{Cshoot} \times 100 \quad (7.3.2)$$

Масени удели дела метала који нису остали у пепелу од сагоревања су обрачунати рачунским путем и дати су у Табели 7.3.2. Обзиром да токови температура при сагоревању у ваздуху нису били познати и да се ради о затвореном систему сагоревања у отвореним посудама за жарење добијени резултати се морају узети као теоријски.

Табела 7.3.2 Рачунским путем добијене вредности масених удела метала, Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As, који нису zostали у пепелима од сагоревања биомаса биљних култура *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L.

Масени удео „волатилних“ метала/металоида %							
Биомаса	Pb	Cd	Zn	Cu	Ni	Cr	As
Artemisia	2.25	16.72	-19.60	-4.93	-7.54	-41.29	4.34
Acacia	17.69	35.87	7.87	-8.37	-2.22	-62.83	37.11
Ailanthus	20.09	16.72	-3.41	-7.96	-23.58	-45.73	16.21
Verbascum	7.78	-44.70	-19.18	-20.99	-30.64	-63.86	-2.00
Populus	-43.21	-35.25	-58.63	-79.24	-84.12	-87.16	-35.84

Рачунским путем добијене вредности масених удела „волатилног“ облика испитиваних метала Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и металоида As, од сагоревања биомаса испитиваних биљних култура *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. показале су веће одступање: за удео „волатилног“ облика Pb, за биљну културу *Populus ssp.*, за удео „волатилног“ облика Cd, за биљне културе *Verbascum thapsus* L. и *Populus ssp.*, за удео „волатилног“ облика Zn, за биљну културу *Populus ssp.*, за удео „волатилног“ облика Cu и Ni за биљну културу *Populus ssp.*, за удео „волатилног“ облика Cr, за све испитиване биљне културе, за удео „волатилног“ облика As, за биљну културу *Populus ssp.* Рачунским путем добијена негативна вредност масеног удела „волатилног“ облика испитиваног метала/металоида указује на вишак метала у пепелу, при чему је највеће одступање у случају Ni и Cr, што се може тумачити грешкама мерења, коришћењем средњих вредности за израчунавања, при чему свако израчунавање повлачи грешку, али и контаминацијама током сагоревања у коришћеној пећи за жарење. И поред тога на основу добијених резултата се може закључити да се сагоревањем на 550 °C добијају „испарљиви“ облици, односно облици метала који ће се при сагоревању наћи у отпадним гасовима било као испарљиви, било везани у облику финих честица, Pb, Cd и As. Метали Cu, Ni, Cr и Zn ће при сагоревању испитиваних биомаса остати у пепелу.

На основу резултата истраживања и ранијих истраживања Obernberger I., Biedermann F., 1997.; Dahl J. и други, 2002.; Obernberger I. и други, 2006., може се закључити да се тешки метали Cd, Zn и Pb фракционишу током сагоревања. Обзиром

на њихову испарљивост одређене концентрације ових метала се могу наћи у аеросолној фракцији, што зависи од температуре сагоревања и концентрације у биомаси. У модернијим постројењима је могуће да застане у филтерима за летећи пепео 30 до 60 w- % од укупног Cd из биомасе и 25 до 50 w- % укупног Zn из биомасе, што у случају сагоревања дрвета чини само 2 до 15 % од укупно насталог пепела [Oberberger I. и други, 2006.]. Садржај испарљивих облика Zn, Pb и Cd расте са смањењем величине честица [Oberberger I., Supancic K., 2009.].

Резултати истраживања су показали да би најсигурнији метод коришћења фитоекстракцијских врста био термички третман, као што је на пример, сагоревање у флуидизованом слоју, јер нема ефеката агломерације на температурама од 700 – 1,100 °C, више од 90 % Zn, Cu, Ni и Cr остаје у пепелу са дна, за Pb то је близу 80 %. Што значи да највећи проблем представљају Cd и As, јер до око 40 % напуштају систем сагоревања у отпадне гасове или су абсорбовани на субмикронским честицама.

Анализом резултата према одабраним биљним врстама може се закључити следеће:

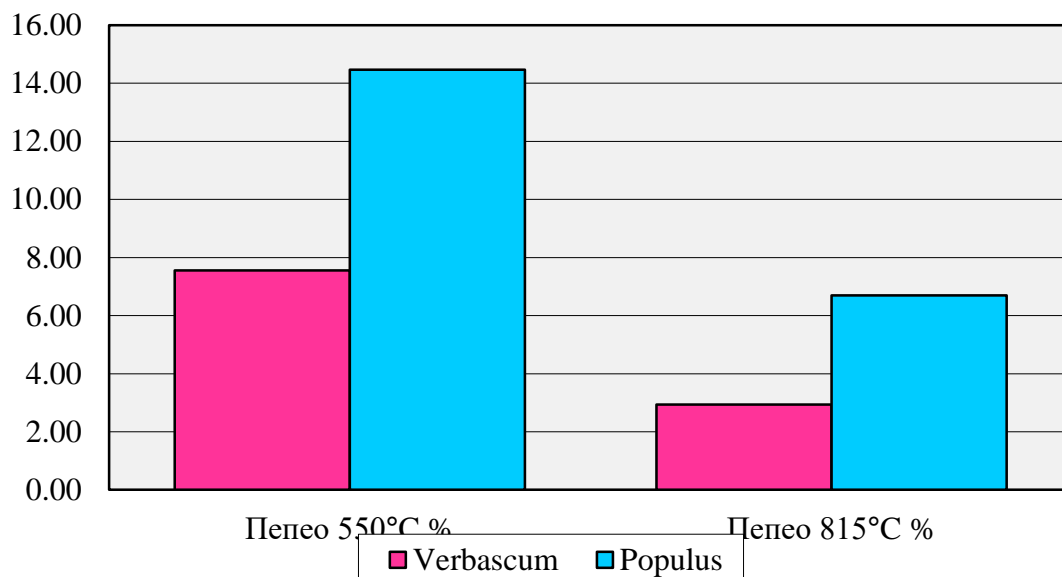
- удео „волатилног“ Pb, Cd, Zn и As је највећи при сагоревању *false acacia* и *Ailanthus glandulosa L.*,
- сагоревањем биомасе *Populus ssp.* није дошло до значајнијег издвајања испарљивих једињења Pb, Cd, Zn и As,
- сагоревањем биомасе *Artemisia artemisiifolia L.* долази до издвајања волатилних облика Pb, Cd и As у опадајућем реду: Cd > As > Pb,
- сагоревањем биомасе *Verbascum thapsus L.* долази до издвајања волатилних облика Pb.

Са аспекта издвајања испитиваних метала/металоида који би настали при сагоревању испитиваних биомаса, *Artemisia artemisiifolia L.*, *Ailanthus glandulosa L.*, *false acacia*, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus L.*, повољност употребе биомаса би била у опадајућем низу: *Populus ssp.* > *Verbascum thapsus L.* > *Artemisia artemisiifolia L.* > *Ailanthus glandulosa L.* > *false acacia*.

7.3.1 Експериментална испитивања сагоревања биомаса *Artemisia artemisiifolia L.*, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus L.* на две температуре сагоревања

Оптимална температура сагоревања биомасе је питање од значаја за процес сагоревања биомасе и примењиве технологије. Експерименталним испитивањем

сагоревања биомаса *Artemisia artemisiifolia* L., *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. на две температуре сагоревања, 550 °C и 815 °C, су добијени подаци о садржају пепела након сагоревања дати у Табелама 6.3.1.3 и 6.3.2.2, поглавље 6, одељак 6.3.2 ове тезе. Садржај пепела добијеног сагоревањем биомасе биљне културе *Artemisia artemisiifolia* L. на две температуре сагоревања, 550 °C и 815 °C је редом 9.28 %, 4.41 %, садржај пепела добијеног сагоревањем биомасе *Populus ssp.* на два температурама сагоревања, 550 °C и 815 °C је редом 14.47 %, 6.7%, док је садржај пепела добијеног сагоревањем биомасе *Verbascum thapsus* L. на два температурама сагоревања, 550 °C и 815 °C је редом 7.56 %, 2.94 %. Из резултата испитивања се закључује да је садржај пепела након сагоревања испитиваних биомаса нижи након сагоревања биомасе на 815 °C. Поређењем садржаја пепела насталих сагоревањем биомаса *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. се закључује да је садржај пепела при сагоревању биомасе већи у случају дрвенасте биљке, *Populus ssp.* него у случају зељасте биљке, *Verbascum thapsus* L. (Слика 7.3.1.1), што је потврда ранијих истраживања, као што су истраживања [Demirbas A., 2004., Obernberger I., Thek G., 2004.]. Разлика у садржају пепела утврђеном на вишој температури, 815 °C у односу на 550 °C се објашњава разлагањем карбоната и формирањем CO₂, уз губитак испарљивих неорганских једињења и каснијом оксидацијом неорганских једињења што су у својим истраживањима образложили Obernberger I., Thek G., 2004.

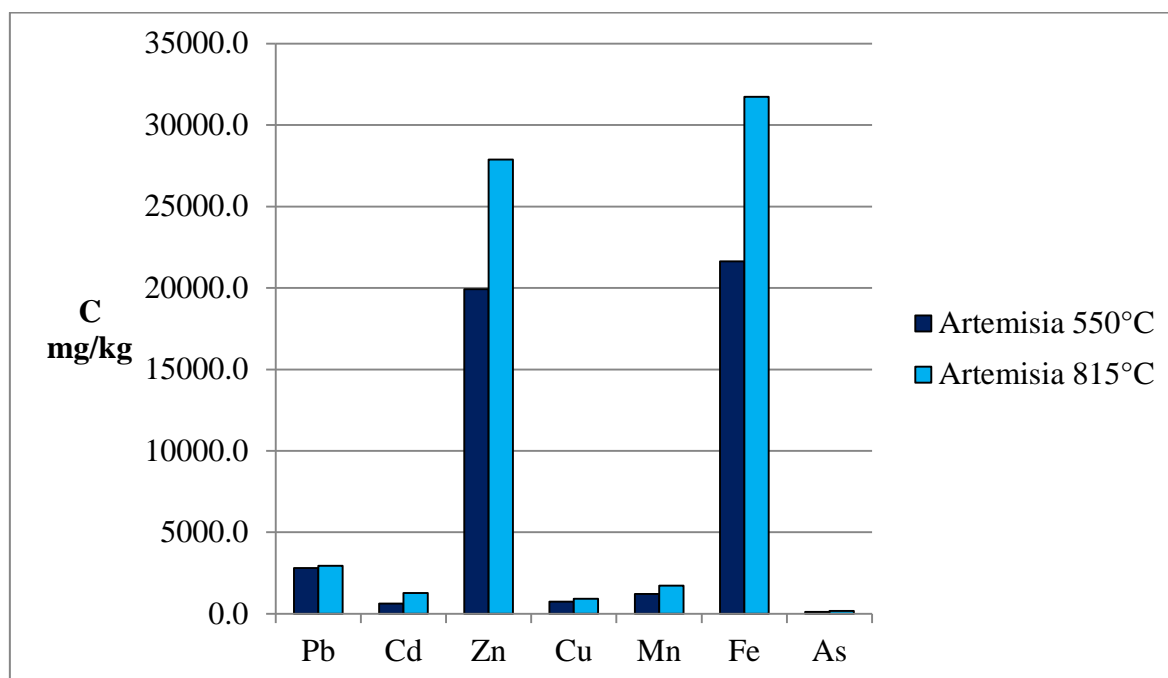


Слика 7.3.1.1 Однос садржаја пепела на два температурама сагоревања, 550 °C и 815 °C биомаса *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L.

Различита претходна истраживања Ljung A., Nordin A., 1997., Obernberger I., Biedermann F., 1997., Obernberger I. и други, 2006., Livingston R.W., 2007., Baerenthaler G. и други, 2006., Dare P. и други, 2001. и друга, су указала на потребу испитивања параметара за процену хемијских особина чврстих биогорива: садржаја главних (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si, Ti) и минорних (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Tl, V, Zn) елемената у формираном пепелу од сагоревања, због њиховог значаја за топљење пепела, формирање депозита, емисије летећег пепела и аеросола као и за корозију и за даљи поступак поступања са пепелом.

Резултати испитивања на садржај метала, пепела од сагоревања, на две температуре сагоревања од 550 °C и 815 °C, биомаса биљних култура *Artemisia artemisiifolia* L., *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у пећи за жарење у лабораторијским условима су дати у поглављу 6 ове тезе (Табела 6.3.2.1 и Табела 6.3.2.2).

Графички приказ односа средњих вредности концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, As, Mn и Fe у пепелу од сагоревања биомасе *Artemisia artemisiifolia* L. на два температура сагоревања, 550 °C и 815 °C је дат на Слици 7.3.1.2.



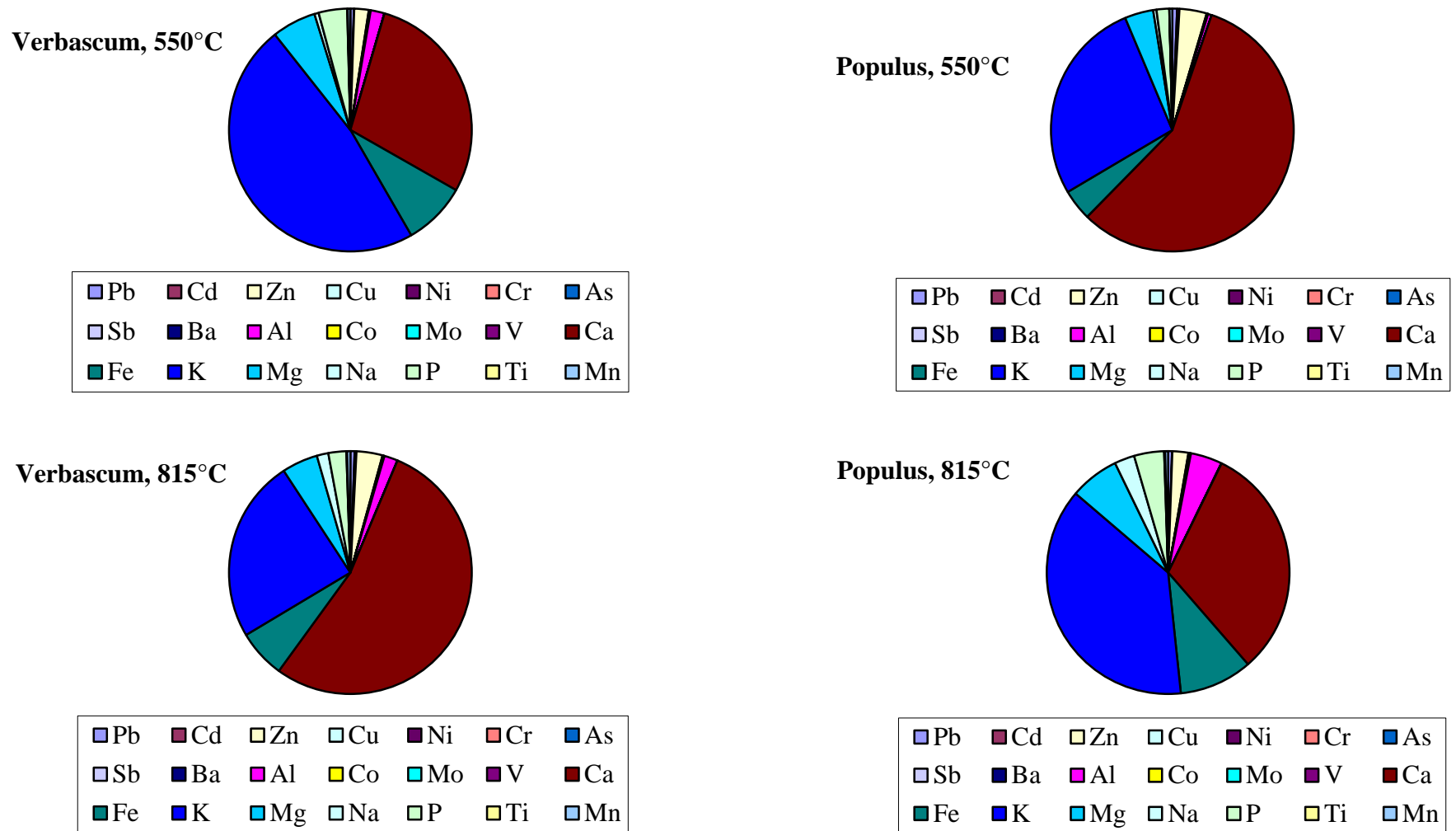
Слика 7.3.1.2 Однос концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, As, Mn и Fe у пепелу од сагоревања биомасе *Artemisia artemisiifolia* L. на два температура сагоревања, 550 °C и 815 °C

Графички прикази односа вредности концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, As, Ni, Cr, Sb, Ba, Al, Co, Mo, V, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Ti и Mn у пепелу од сагоревања биомаса

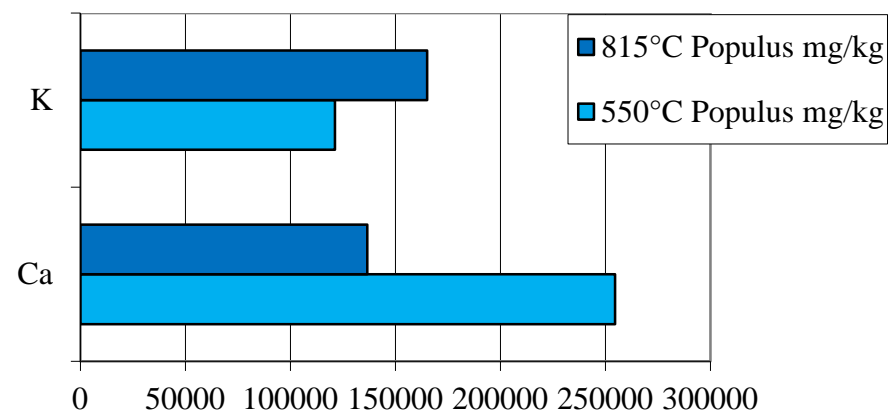
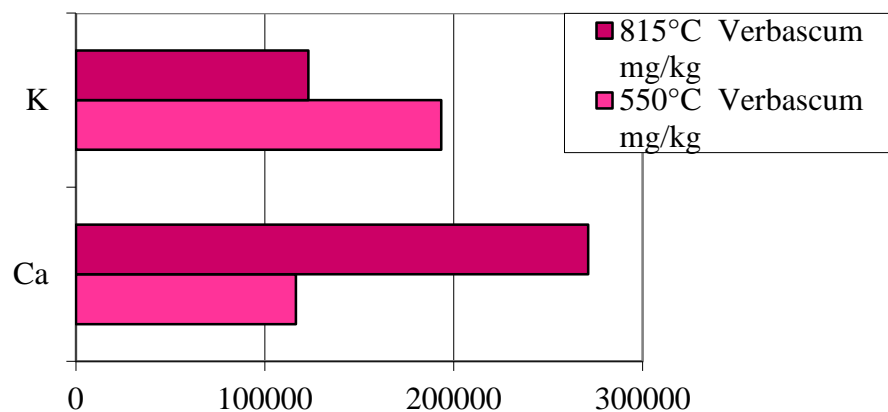
биљних култура *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. на две температуре сагоревања, 550 °C и 815 °C дати су на сликама, Слика 7.3.1.3 - Слика 7.3.1.6.

Анализа садржаја испитиваних елемената Pb, Cd, Cu, Zn, As, Mn и Fe у пепелу од сагоревања биомасе *Artemisia artemisiifolia* L. на два температура сагоревања, 550 °C и 815 °C је показала да су концентрације одређиваних метала више у пепелу који је настао сагоревањем на температури 815 °C. Обзиром да је садржај пепела након сагоревања биомасе *Artemisia artemisiifolia* L. на температури од 815 °C много нижи од садржаја пепела насталог сагоревањем на 550 °C може се претпоставити да је дошло до концентрисања метала у пепелу на вишој температури сагоревања.

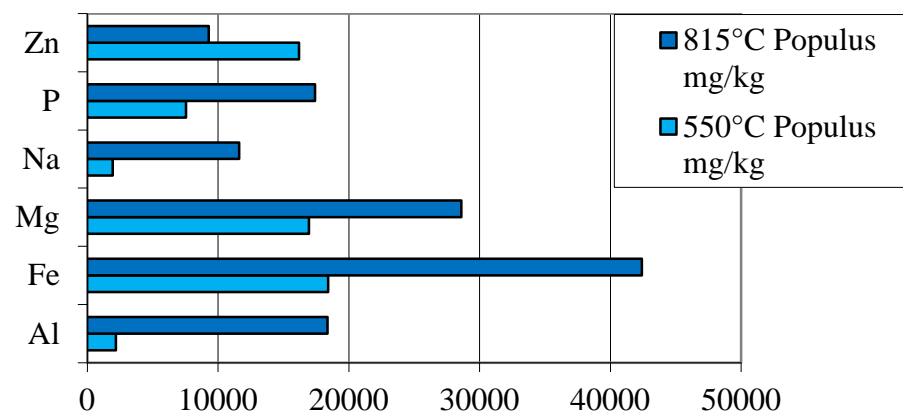
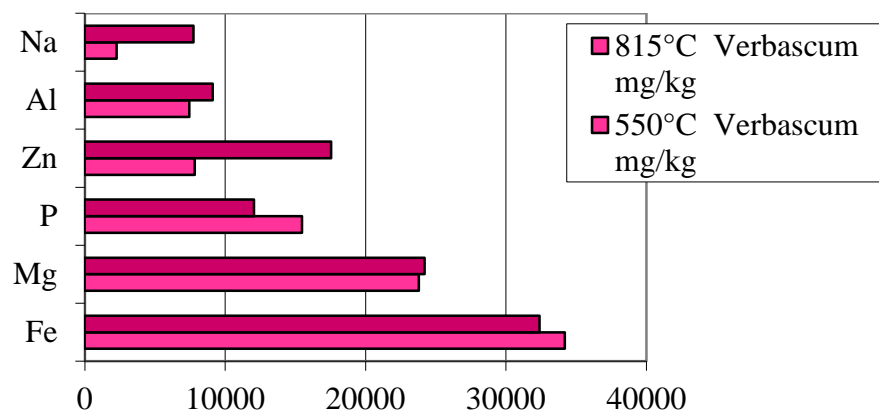
Анализа садржаја испитиваних главних елемената: Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P и Ti и минорних елемената: As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Tl, V, Zn у пепелу биомаса *Verbascum thapsus* L. и *Populus ssp.* након сагоревања показала је разлике у вредностима концентрација испитиваних метала у пепелима. Садржај пепела након сагоревања биомасе *Verbascum* је нижи у односу на садржај пепела након сагоревања биомасе *Populus ssp.* два пута. Укупан садржај испитиваних елемената у пепелима након сагоревања биомаса на 550 °C је за 4 % већи у пепелу након сагоревања биомасе *Populus ssp.* у односу на *Verbascum thapsus* L., док је укупан садржај испитиваних елемената у пепелима након сагоревања биомаса на 815 °C за 7 % већи у пепелу након сагоревања биомасе *Verbascum thapsus* L. у односу на *Populus ssp.* што значи да се више метала задржава у шљаци.



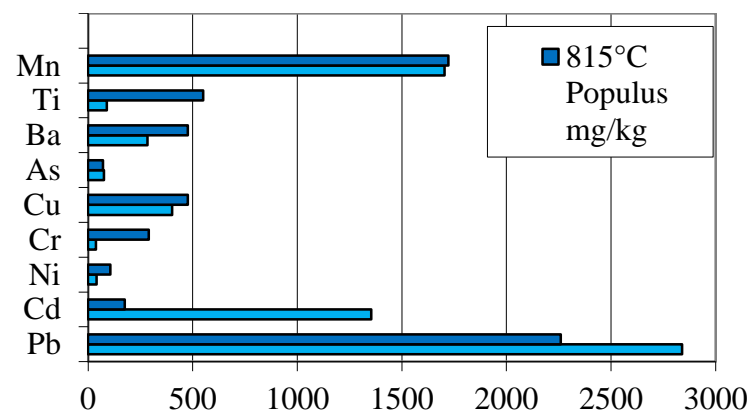
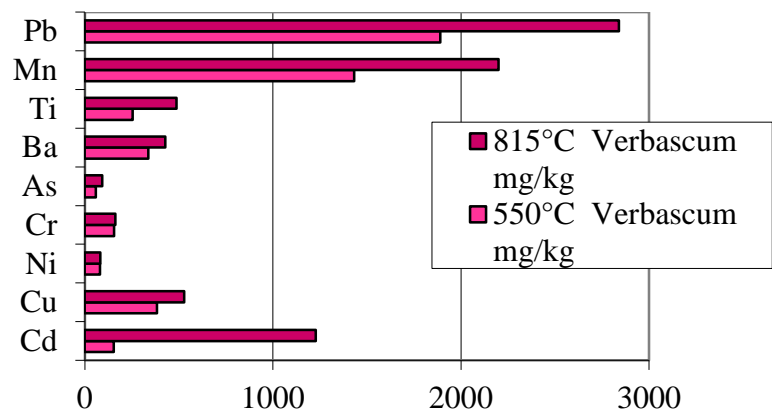
Слика 7.3.1.3 Однос вредности концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, As, Ni, Cr, Sb, Ba, Al, Co, Mo, V, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Ti и Mn у пепелу од сагоревања биомасе *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus L.* на два температура сагоревања, 550 °C и 815 °C



Слика 7.3.1.4 Однос вредности концентрација Ca и K у пепелу од сагоревања биомасе *Verbascum thapsus* L. и *Populus ssp.* на двама температурама сагоревања, 550 °C и 815 °C



Слика 7.3.1.5 Однос вредности концентрација Zn, Al, Fe, Mg, Na и P у пепелу од сагоревања биомасе *Verbascum thapsus* L. и *Populus ssp.* на двама температурама сагоревања, 550 °C и 815 °C



Слика 7.3.1.6 Однос вредности концентрација Pb, Cd, Cu, As, Ni, Cr, Ba, Ti и Mn у пепелу од сагоревања биомасе *Verbascum thapsus* L. и *Populus ssp.* на два температура сагоревања, 550 °C и 815 °C

Упоређујући пепео настао сагоревањем биомасе *Verbascum thapsus* L. на две температуре сагоревања обзиром на већу укупну концентрацију испитиваних елемената у пепелу (разлика 10 %) и на мањи садржај пепела (разлика 38.89 %) биомаса *Verbascum thapsus* L. је повољнија за коришћење за сагоревање на вишим температурама (815 °C). Анализа резултата укупне концентрације испитиваних елемената у пепелу насталих сагоревањем биомасе *Populus ssp.* на две температуре сагоревања показује разлику од 1.02 % што није од пресудног значаја за одабир температуре сагоревања биомасе *Populus ssp.* Садржај пепела који је мањи након сагоревања биомасе *Populus ssp.* на 815 °C може указати на предност сагоревања биомасе *Populus ssp.* на вишим температурама.

Анализа садржаја испитиваних главних елемената: Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P и Ti у пепелу биомасе *Verbascum thapsus* L. након сагоревања на 550 °C је показала највећу концентрацију K у пепелу. Садржај метала у пепелу биомасе *Verbascum thapsus* L. након сагоревања на 550 °C је у опадајућем низу следећи: K > Ca > Fe > Mg > P > Al > Na > Ti.

Анализа садржаја испитиваних главних елемената: Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P и Ti у пепелу биомасе *Populus ssp.* након сагоревања на 550 °C је показала највећу концентрацију Ca у пепелу. Садржај метала у пепелу биомасе *Populus ssp.* након сагоревања на 550 °C је у опадајућем низу следећи: Ca > K > Fe > Mg > P > Al > Na > Ti.

Резултати добијени анализом садржаја испитиваних главних елемената Ca и K након сагоревања биомаса *Verbascum thapsus* L. и *Populus ssp.* на 550 °C су показали да пепео од сагоревања зељасте биљке *Verbascum thapsus* L. садржи нижу концентрацију Ca у односу на K и његово синтеровање и топљење ће започети на нижим температурама у односу на пепео који је добијен сагоревањем дрвенасте биљке *Populus ssp.*

Анализа садржаја испитиваних главних елемената: Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P и Ti у пепелу биомасе *Verbascum thapsus* L. након сагоревања на 815 °C је показала највећу концентрацију Ca у пепелу. Садржај метала у пепелу биомасе *Verbascum thapsus* L. након сагоревања на 815 °C је у опадајућем низу следећи: Ca > K > Fe > Mg > P > Al > Na > Ti.

Анализа садржаја испитиваних главних елемената: Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P и Ti у пепелу биомасе *Populus ssp.* након сагоревања на 815 °C је показала највећу концентрацију K у пепелу. Садржај метала у пепелу биомасе *Populus ssp.* након сагоревања на 815 °C је у опадајућем низу следећи: K > Ca > Fe > Mg > Al > P > Na > Ti.

У погледу садржаја Ca и K у пепелу добијених сагоревањем биомаса *Verbascum thapsus* L. и *Populus ssp.* приметно је супротно понашање биомаса *Verbascum thapsus* L. и *Populus ssp.* (Слика 7.3.1.4) на два температура сагоревања. У случају сагоревања биомасе *Verbascum thapsus* L. на температурама 550 °C и 815 °C концентрација Ca расте са порастом температуре, док концентрација K опада са порастом температуре, док у случају сагоревања биомасе *Populus ssp.* концентрација Ca опада са порастом температуре, док концентрација K расте са порастом температуре.

Анализом добијених резултата садржаја Ca у пепелу добијених сагоревањем биомаса *Verbascum thapsus* L. и *Verbascum thapsus* L. могу се препознати преовладавајући облици Ca једињења у пепелу што је према истраживањима Ljung A., Nordin A., 1997. то на вишим температурама CaO, а на нижим температурама CaCO₃. Садржај Ca је већи у пепелу од сагоревања биомасе *Populus ssp.* на 550 °C. Анализом пепела добијених сагоревањем биомасе *Verbascum thapsus* L. утврђено је да је садржај Ca у пепелу већи при сагоревању на 815 °C, што значи да ће у пепелу добијеном након сагоревања преовладати оксидни облици Ca који остају у пепелу са дна, док је сагоревањем биомасе *Populus ssp.* садржај Ca у пепелу нижи при сагоревању на 815 °C, што значи да ће у пепелу добијеном након сагоревања биомасе *Populus ssp.* преовладати карбонатни облици који се на температури од 815 °C разлажу и прелазе у CO₂ у отпадним гасовима. Сагоревањем биомасе *Populus ssp.* на температури од 815 °C се може очекивати већа емисија CO₂. Проблеми везано за топљење пепела се према истраживањима Obernberger I. и други, 2006. очекују при концентрацијама Ca у пепелу испод 15 %, што је у случајевима сагоревања биомасе *Verbascum thapsus* L. на температури од 550 °C и у случају сагоревања биомасе *Populus ssp.* на температури од 815 °C.

У погледу садржаја Mg, Al и Ti у пепелу добијених сагоревањем биомаса *Verbascum thapsus* L. и *Populus ssp.* приметан је пораст концентрација ових метала у пепелу са порастом температуре сагоревања (Слика 7.3.1.5 и Слика 7.3.1.6). Према истраживањима Ljung A. и Nordin A., 1997. Mg ће на нижим температурама сагоревања у пепелу од сагоревања биомаса бити у облику MgCO₃.

У погледу садржаја K у пепелу добијених сагоревањем биомаса *Verbascum* и *Populus ssp.* приметно је супротно понашање биомаса *Verbascum thapsus* L. и *Populus ssp.* (Слика 7.3.1.4) на два температурама сагоревања. Анализом пепела добијених сагоревањем биомасе *Verbascum thapsus* L. утврђено је да је садржај K у пепелу мањи при сагоревању на 815 °C, док је садржај Na већи. Сагоревањем биомасе *Populus ssp.* садржај K и Na у пепелу је већи при сагоревању на 815 °C, односно мања је њихова испарљивост. Резултати садржаја K и Na у пепелима од сагоревања биомаса су у зависности од количина присутног S и Cl. Према истраживањима Ljung A., Nordin A., 1997. на 800 – 850 °C, почиње формирање гасовитих хидроксида и они постају доминантни на температурама сагоревања преко 1100 °C. Сагоревањем биомасе *Populus ssp.* на температури од 815 °C може се очекивати мања испарљивост алкалних метала K и Na, што би према истраживањима Obernberger I., Thek G., 2004. довело до смањења температуре топљења пепела и већег стварања шљаке и депозита у пећима и котловима.

Анализом пепела добијеног сагоревањем биомасе *Verbascum thapsus* L. утврђено је да је садржај Fe у пепелу мањи при сагоревању на 815 °C, док је сагоревањем биомасе *Populus ssp.* садржај Fe у пепелу већи при сагоревању на 815 °C. У погледу садржаја Fe у пепелима добијених сагоревањем биомаса *Verbascum thapsus* L. и *Populus ssp.* приметан је пораст концентрације Fe у пепелу са порастом температуре сагоревања биомасе *Populus ssp.* док је у случају сагоревања биомасе *Verbascum thapsus* L. уочено супротно понашање и пораст испарљивих једињења Fe што може указати да зељаста биљка *Verbascum thapsus* L. има већи садржај Cl од дрвенасте биљке *Populus ssp.* (Слика 7.3.1.5) и који може довести до корозије делова постројења и стварања феро хлорида (FeCl₂) у реакцији са Fe, што показују истраживања Obernberger I. и други, 2006.

Анализа садржаја испитиваних минорних елемената: As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Tl, V и Zn је показала малу разлику у укупној

концентрацији испитаних минорних елемената од 1 % при сагоревању биомаса *Verbascum thapsus* L. и *Populus ssp.* при чему је већи садржај укупних метала утврђен у случају пепела биомасе дрвенасте биљне културе *Populus ssp.* при сагоревању на температури од 550 °C, док је при температури сагоревања од 815 °C утврђен већи садржај укупних испитиваних минорних елемената у пепелу од сагоревања биомасе зељасте биљне културе *Verbascum*, што се у истраживањима Obernberger I. и други, 2006. објашњава нижом рН вредности и дужим таложењем тешких метала услед дужег животног века шумских биомаса.

На основу претходно донетих закључака при сагоревању биомасе зељасте биљке *Verbascum thapsus* L. већа је доступност Сl него при сагоревању биомасе дрвенасте биљке *Populus ssp.* Анализа резултата испитивања садржаја Рb показује пораст концентрације Рb у пепелу при повећању температуре сагоревања у случају пепела од сагоревања биомасе *Verbascum thapsus* L., односно смањење испарљивог облика Рb (Слика 7.3.1.6) што указује на ниже концентрације Сl при сагоревању биомасе *Verbascum thapsus* L. и на чврсте облике олово карбоната и оксида у пепелу од сагоревања биомаси *Verbascum thapsus* L. У случају *Populus ssp.* долази до формирања гасовитих облика Рb обзиром на повећање испарљивог дела и смањење концентрације Рb у пепелу при повећању температуре сагоревања. Уз претходни закључак о садржајима доступног Сl, може се претпоставити да је у питању испарљиви РbО. Упоређивањем добијених концентрација Рb у пепелу након сагоревања биомаса *Verbascum thapsus* L. и *Populus ssp.* може се закључити следеће:

- Сагоревањем биомасе *Populus ssp.* на 550 °C добија се виши садржај пепела и виши садржај Рb у пепелу у односу на пепео од сагоревања биомасе *Verbascum thapsus* L., што значи да у случају сагоревања биомасе *Verbascum thapsus* L. долази до стварања већих количина испарљивих облика Рb;
- При сагоревању биомасе *Populus ssp.* повећање температуре сагоревања доводи до повећања испарљивих облика Рb и стварања мањег депозита док у случају сагоревања биомасе *Verbascum thapsus* L. имамо веће издвајање депозита;

- У пепелу преовлађују чврсти карбонатни и оксидни облици, док у гасовитој фази преовлађују гасовити оксидни облик у односу на хлоридни облик Pb;
- Температура сагоревања је кључни фактор за трансфер Pb у процесу сагоревања;
- Врста биомасе (зељаста или дрвенаста биљна врста) која ће се употребити у процесима сагоревања је од важности за путеве транспорта Pb;

Анализа резултата испитивања пепела добијених сагоревањем биомаса *Verbascum thapsus* L. и *Populus ssp.* на две температуре на садржај Cd указује на следеће:

- Садржај Cd при сагоревању биомасе *Populus ssp.* на 550 °C је много виши у пепелу него при сагоревању биомасе *Verbascum thapsus* L., што значи да сагоревањем биомасе *Populus ssp.* на 550 °C долази до мањег издвајања испарљивих облика Cd и стварања депозита и честица у облику чврстих кондензата CdCO₃ и CdO. Обзиром на садржај Cl који је већи у биомаси *Verbascum thapsus* L. претпоставља се да се при сагоревању настаје испарљиви облик CdCl₂ а на основу истраживања Ljung A., Nordin A., 1997.;
- На вишим температурама садржај Cd при сагоревању биомасе *Populus ssp.* на 815 °C је много нижи у пепелу него при сагоревању биомасе *Verbascum thapsus* L. (Слика 7.3.1.6), што указује на повећање форми испарљивог Cd, а можда и елементарног Cd;
- Температура сагоревања је кључни фактор за трансфер Cd у процесу сагоревања;
- Врста биомасе (зељаста или дрвенаста биљна врста) која ће се употребити у процесима сагоревања је од важности за путеве транспорта Cd;

Анализа резултата испитивања пепела добијених сагоревањем биомаса *Verbascum thapsus* L. и *Populus ssp.* на две температуре на садржај Zn указује на следеће:

- У погледу садржаја Zn у пепелу добијеним сагоревањем биомаса *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. резултати указују на сличност са процесима трансфера Pb и Cd у процесима сагоревања;

- Садржај Zn при сагоревању биомасе *Populus ssp.* на 550 °C је много виши у пепелу него при сагоревању биомасе *Verbascum thapsus* L., што значи да сагоревањем биомасе *Populus ssp.* на 550 °C долази до мањег издвајања испарљивих облика Zn. Обзиром на садржај Cl који је већи у биомаси *Verbascum thapsus* L. и на истраживања Obernberger I., Biedermann F., 1997. о облицима једињења Zn у пепелу од сагоревања биомасе у зависности од концентрација доступног S и Cl, претпоставља се да се при сагоревању настаје испарљиви облик ZnCl₂;
- На вишим температурама садржај Zn при сагоревању биомасе *Populus ssp.* на 815 °C је много нижи у пепелу него при сагоревању биомасе *Verbascum thapsus* L. (Слика 7.3.1.5), што указује на повећање форми испарљивог Zn;
- Температура сагоревања је кључни фактор за трансфер Zn у процесу сагоревања;
- Врста биомасе (зелјаста или дрвенаста биљна врста) која ће се употребити у процесима сагоревања је од важности за путеве транспорта Zn;

Анализа резултата испитивања пепела добијених сагоревањем биомаса *Verbascum thapsus* L. и *Populus ssp.* на две температуре на садржај As указује на следеће:

- У погледу садржаја As у пепелу добијеним сагоревањем биомаса *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. резултати указују на сличност са процесиима трансфера Pb, Cd и Zn у процесима сагоревања;
- Садржај As у пепелу добијеним сагоревањем биомаса *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. је много нижи од садржаја Pb, Cd и Zn;
- Садржај As при сагоревању биомасе *Populus ssp.* на 550°C је виши у пепелу него при сагоревању биомасе *Verbascum thapsus* L., што значи да сагоревањем биомасе *Populus ssp.* на 550 °C долази до мањег издвајања испарљивих облика As;
- На вишим температурама садржај As при сагоревању биомасе *Populus ssp.* на 815°C је нижи у пепелу него при сагоревању биомасе *Verbascum thapsus* L. (Слика 7.3.1.6), што указује на повећање форми испарљивог As који је према истраживањима Dare P. и други, 2001. на температурама вишим од 850 °C у облику гасовитог једињења AsO;

- Температура сагоревања је кључни фактор за трансфер As у процесу сагоревања;
- Врста биомасе (зелјаста или дрвенаста биљна врста) која ће се употребити у процесима сагоревања је од важности за путеве транспорта As;

Анализа резултата испитивања пепела добијених сагоревањем биомаса *Verbascum thapsus* L. и *Populus ssp.* на две температуре на садржај Cu указује на следеће:

- Садржај Cu при сагоревању биомасе *Populus ssp.* на 550°C је незнатно виши у пепелу него при сагоревању биомасе *Verbascum thapsus* L., што значи да сагоревањем биомасе *Populus ssp.* на 550°C долази до мањег издвајања испарљивих облика Cu;
- Повећање температуре доводи до мањег повећања садржаја Cu у пепелу при сагоревању биомасе *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. (Слика 7.3.1.6), што указује на занемарљиво повећање форми испарљивог Cu;
- Температура сагоревања није кључни фактор за трансфер Cu у процесу сагоревања;

Анализа резултата испитивања пепела добијених сагоревањем биомаса *Verbascum thapsus* L. и *Populus ssp.* на две температуре на садржај Cr указује на следеће:

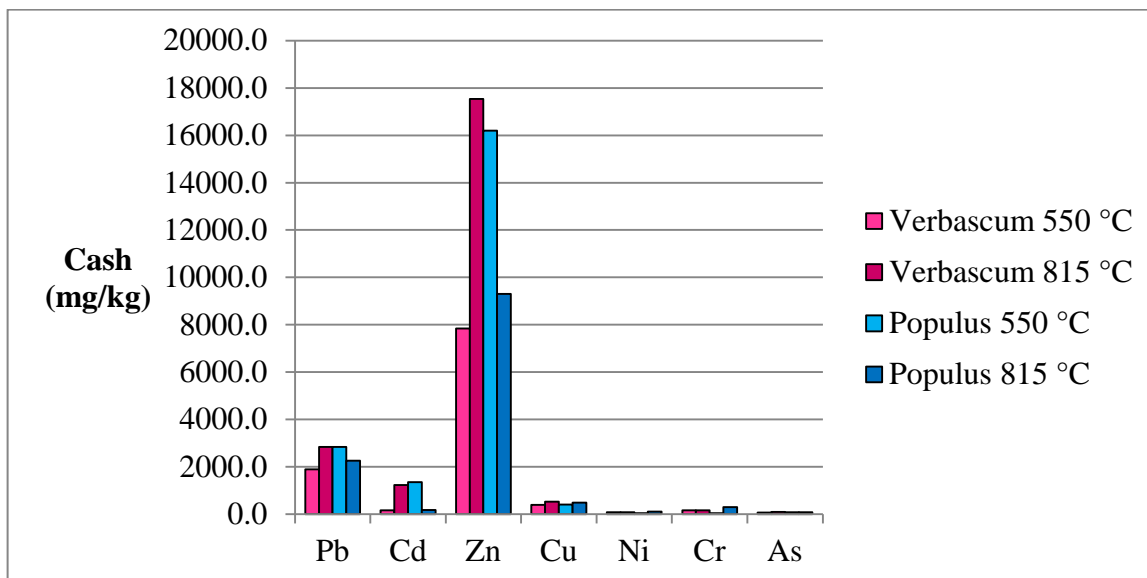
- Садржај Cr при сагоревању биомасе *Populus ssp.* на 550 °C је нижи у пепелу него при сагоревању биомасе *Verbascum thapsus* L.;
- Повећање температуре доводи до повећања садржаја Cr у пепелу при сагоревању биомасе *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. (Слика 7.3.1.6), што указује на повећање форми испарљивог Cr, с тим што је у случају пепела од сагоревања биомасе *Populus ssp.* то повећање веће, а у случају пепела од сагоревања биомасе *Verbascum thapsus* L. незнатно;
- Температура сагоревања има утицаја на трансфер Cr у процесу сагоревања дрвенстих биљних култура;

Анализа резултата испитивања пепела добијених сагоревањем биомаса *Verbascum thapsus* L. и *Populus ssp.* на две температуре на садржај Ni и Ba указује на следеће:

- Садржај Ni и Ba при сагоревању биомасе *Populus ssp.* на 550 °C је нижи у пепелу него при сагоревању биомасе *Verbascum thapsus L.*;
- Повећање температуре доводи до повећања садржаја Ni и Ba у пепелу при сагоревању биомасе *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus L.* (Слика 7.3.1.6), с тим што је у случају пепела од сагоревања биомасе *Populus ssp.* то повећање веће, а у случају пепела од сагоревања биомасе *Verbascum thapsus L.* незнатно;
- Температура сагоревања има утицаја на трансфер Ni и Ba у процесу сагоревања посебно дрвенастих биљних култура;

Садржаји V, Mo, Sb и Co у пепелима добијеним сагоревањем биомаса *Verbascum thapsus L.* и *Populus ssp.* на две температуре (Слика 7.3.1.3) су ниских концентрација и нису од значаја за истраживање у оквиру ове тезе. Слика 7.3.1.7 одвојено приказује односе садржаја Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As у пепелима од сагоревања биомаса *Verbascum thapsus L.* и *Populus ssp.* на две температуре сагоревања а који су релевантни са аспекта целокупног тока истраживања у оквиру ове тезе.

На основу извршених анализа може се закључити да тешки метали имају снажан утицај на квалитет пепела као и на емисије честица и испарљивих једињења метала. Због еколошких разлога садржај метала у биомаси која се користи за сагоревање морају бити ограничени садржаји тешких метала, посебно када су у питању мала постројења која обично немају додатну опрему за преципитацију прашкастих материја и осталих чврстих честица у отпадним гасовима.



Слика 7.3.1.7 Однос концентрација Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As у пепелу од сагоревања биомаса *Verbascum thapsus* L. и *Populus ssp.* на температурама сагоревања од 550 °C и 815 °C

Пепео од сагоревања биомаса се може користити за потребе пољопривреде, за пољопривредна земљишта или шумска подручја у смислу затварања природног циклуса минералних нутријената. Посебна пажња се при томе мора обратити на еколошки релевантне елементе Cd, Zn и Pb који су уочени као најважнији за сагоревање биомаса *Verbascum thapsus* L. и *Populus ssp.* (Слика 7.3.1.7). Обзиром да су нађене концентрације у пепелима од сагоревања биомаса *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. прекорачиле вредности концентрација које према истраживањима Obernberger I. и други, 2006. постају проблем за утилизацију пепела, неопходно је применити одговарајуће мере уколико се жели добити пепео са дна помешан са преципитираним честицама летећег пепела који би се могао користити у ове сврхе. Током процеса сагоревања је неопходно фракционисати тешке метале и извршити и њихово одвајање топљењем. Због тога је потребно познавање процеса трансфера метала током сагоревања у различитим температурним режимима као и утицај дозирања ваздуха, односно кисеоника у деловима процеса сагоревања.

На основу истраживања температуре сагоревања преко 800 °C уопште изазивају испаравање волатилних облика релевантних тешких метала Zn, Cd и Pb

у случају сагоревања дрвенстих биљних култура (*Populus ssp.*) уз топлење пепела, тако да употребом адекватног система за пречишћавање отпадних гасова, односно одговарајућих филтера за одвајање летећег пепела, ови метали могли би се преципитирати и издвојити. Пепео након тога је могуће одложити на одговарајућу депонију или се тратира у индустријским постројењима.

На основу истраживања сагоревања биомасе зељасте биљне врсте *Verbascum thapsus* L. повећање температуре сагоревања преко 800 °C нема исти ефекат као код дрвенасте биљне врсте. Повећање температуре сагоревања доводи до значајног таложења Zn, Cd и Pb у пепелу са дна, односно до повећања депозита. Обзиром на присуство доступног Cl у процесу сагоревања зељастих биљних врста може доћи до проблема везаних за корозију у деловима постројења. Због тога би било пожељно применити мере које би ублажиле корозију.

Истраживање је указало да је одговарајућа карактеризација биомасе од великог значаја како би могла да се одабере одговарајућа технологија сагоревања и систем за пречишћавање отпадних гасова и како би се могао дефинисати и контролисати прихватљиви ниво одступања у квалитету одређених биогорива уопште.

Потребни су додатни лабораторијски експерименти или експерименти на пилот постројењу како би се добиле детаљније информације о механизмима трансфера испитиваних елемената при сагоревању, посебно у делу односа концентрација у различитим токовима пепела који настају сагоревањем биомаса па би у том смислу требало наставити даље истраживање. Након детаљнијег испитивања процеса сагоревања уз испитивање отпадних гасова и пепела насталих сагоревањем би било могуће прецизније одредити повољнију технологију за сагоревање испитиваних биомаса, као и начин и опрему пречишћавања отпадних гасова насталих при њиховом сагоревању.

8. Закључак

Докторска дисертација је обухватила мултидисциплинарну систематизацију постојећих сазнања из више области, области управљања земљиштем на индустријским локацијама контаминираним тешким металима, управљања опасним индустријским отпадом који садржи тешке метале и управљања биомасом са локација контаминираних тешким металима, анализом научних радова, студија, међународних препорука, пројеката и другог. У докторској дисертацији је спроведена експериментална провера кроз анализу претпоставки о загађењу одабране локације истраживања, хемијске индустрија „Обојена металургија“, акционарског друштва за производњу и прераду цинка „Зорка“, Шабац у реструктуирању, идентификованим загађујућим елементима у земљишту на локацији истраживања, првенствено металима Pb, Cd, Cu, Zn, и As. Анализиран је потенцијал аутохтоних биљних култура са локације истраживања: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. са којима би могла да се изврши ремедијација локације, фиторемедијацијом, било фитоекстракцијом или фитостабилизацијом, са нагласком на енергетском искоришћењу биомасе испитиваних биљних култура насталих фиторемедијацијом на локацији истраживања и с тим у вези повезаних процеса. Утврђен је потенцијал биомаса биљних култура *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. за фиторемедијацију и одређени су основни елементи везано за њихово учешће у енергетским процесима уз анализу ризика коришћења добијених биомаса у енергетске сврхе. Током истраживања су развијани програми анализа и планови узорковања у складу са научним циљевима ове докторске дисертације, као и евалуација и верификација постављених програма и планова у свакој години узорковања и испитивања. Применом поступака евалуације и верификације програмских испитивања из године у годину истраживања је прошириван програм истраживања ради добијања потребног и довољног броја података, како би се извршио одабир у реалним условима примењивог процеса ремедијације загађеног земљишта и онемогућавања повећања загађења кроз различите природне процесе, али и кроз поступке човека на самој локацији истраживања и шире.

Кроз истраживање је показано да су природни процеси непредвидиви и сложени, подложни разним утицајима и да је животна средина изложена ризицима од загађења који потичу од неадекватног управљања отпадом који настаје током индустријских процеса.

Неконтролисано одлагање опасног отпада, отпадног јаросит талога пореклом из индустријске производње цинка и кадмијума хидрометалуршким поступком на земљиште и мешање и покривање земљом је довело до загађивања земљишта и до контаминације површинске, односно подземне воде, тешким и токсичним металима, Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As што је утврђено обрадом експериментално добијених података анализа земљишта и површинске воде на локацији истраживања, поређењем са резултатима анализа неконтаминираних земљишта, као и са важећим законским прописима којима се регулишу области управљања земљиштем и водама. Утврђено је да је контаминација Ni и Cr незнатна у односу на контаминацију Pb, Cd, Cu, Zn, и As.

На основу резултата спроведених испитивања и анализа добијених резултата истраживања изведени су следећи закључци:

- Према текстури испитивано земљиште је иловасто, умерено крупно, слабо хумусно и слабо карбонатно, и са аспекта геолошке структуре земљишта погодно је за гајење биљних култура;
- рН вредност земљишта се мењала током година истраживања од слабо киселог (рН 6.7) до слабо алкалног (рН 7.26), што је указало на веће испирање земљишта у почетној години истраживања у односу на касније године истраживања, али и да је земљиште погодно за гајење биљних култура;
- Земљиште је умерено влажно, са средњом вредношћу влаге у земљишту која је од значаја за биљку 18.98 %, и погодно је за гајење биљних култура;
- Утврђена је контаминираност земљишта металима Zn, Pb, Cu, Cd и As. Контаминација земљишта тешким металима у области корена испитиваних биљних врста: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. је у следећем опадајућем низу: Zn>>Pb>>Cu>Cd>As>Ni>Cr. Средње вредности концентрација метала, Pb, Cd, Zn, Cu, Cr, Ni и As, у земљишту у околини корена испитиваних биљних

врста током година су: 22,948.64 mg Pb/kg, 865.36 mg Cd/kg, 85,301.73 mg Zn/kg, 3,193.32 mg Cu/kg, 50.72 mg Ni/kg, 41.67 mg Cr/kg и 617.94 mg As/kg. Средње вредности концентрација Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr и As су у паду у односу на концентрације ових елемената у првој години истраживања за 36.83% у случају Pb, 25.48% у случају Cd, 15.73% у случају Zn, 23.32% у случају Ni, 96.13% у случају Cr, 36.85% у случају As, што указује да се природни процеси везано за фиторемедијацију одвијају на испитиваној локацији. У случају Cu није дошло до значајније промене концентрације у земљишту. Вредности концентрација Zn, Pb, Cu, Cd и As у земљишту су након 7 година истраживања високе и прелазе вредности концентрација у земљишту преко којих је нужно вршити ремедијацију контаминираниог земљишта. Граничне вредности концентрација контаминирајућих тешких метала у земљишту које треба достићи ремедијацијом су: 57.4 mg Pb /kg, 0.48 mg Cd /kg, 70.0 mg Zn /kg, 19.43 mg Cu /kg, 61.9 mg Cr /kg, 16.0 mg Ni /kg и 17.95 mg As /kg. Вредности концентрација контаминирајућих тешких метала у земљишту преко којих је нужно вршити ремедијацију контаминираниог земљишта су: 357.8 mg Pb /kg, 7.21 mg Cd /kg, 360.1 mg Zn /kg, 102.54 mg Cu /kg, 235.4 mg Cr /kg, 95.8 mg Ni /kg и 34.05 mg As /kg. Средње вредности концентрација Ni и Cr које су одређене испитивањем током година су испод њихових граничних вредности концентрација за које је потребна ремедијација земљишта;

- Анализама садржаја метала у корену и надземном делу биљних врста *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. утврђено је да су вредности концентрација Pb, Cd, Zn, Cu, и As испод или су на граници фитотоксичности, што говори о одрживости испитиваних биљних врста на локацији истраживања;
- Анализом фактора одређених у оквиру примењених аналитичких приступа обрадом експериментално добијених података који су везани за утицаје усвајања метала из земљишта у корен или прелаза метала из корена у стабло испитиваних биљних врста, а који су допринели даљој анализи у смислу одређивања способности биљних врста *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. за

фиторемедијацију на земљишту које је контаминирано Pb, Cd, Zn, Cu, и As и узимајући у обзир остале извршене анализе земљишта и биљака дошло се до следећих запажања:

а) Поређењем степена усвајања Pb, Cd, Zn и Cu у надземном делу *Artemisia artemisiifolia* L., false acacia и *Ailanthus glandulosa* L. коришћењем израчунатих фактора биоакумулације (BF) највећи степен усвајања у надземни део показује *Artemisia artemisiifolia* L. Посебно висок степен усвајања *Artemisia artemisiifolia* L. има према Cd.

б) Израчунате вредности фактора биоконцентрације (BCF) за испитиване метале Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у периоду истраживања у односу на испитиване биљне врсте: *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. нису веће од 1 што значи да ни једна биљка није хиперакумулатор Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni или As. *Artemisia artemisiifolia* L. је у V години испитивања показала својство доброг акумулатора за Pb, Cd, Cu, Zn и As и својство хиперакумулатора у случају Cd. Међутим, све испитиване биљне врсте су показале акумулацију метала у корену током времена истраживања, при чему је највећа акумулација Pb и Zn у корен. *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. су показали сразмерност у понашању у односу на природне услове, вредности концентрација Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr, и As у коренима *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. имају тенденцију пада концентрација током година што је директно у релацији са стањем доступних концентрација Pb, Cd, Zn, Cu и As у земљишту у области корена које су у тренду опадања током година.

в) анализа фактора биодоступности (BAF) је показала да је: биодоступност Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As у земљишту различита у областима корена испитиваних биљних врста и да је временски промењива величина. Биодоступност Pb, Cd, Zn и As у земљишту у области корена *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. опада временом, док је биодоступност Pb, Cd, Zn и As у земљишту у области корена *Ailanthus glandulosa* L. и false acacia промењива током времена при чему она расте па опада. Посебно треба истаћи да биодоступност Pb, As и Zn у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L. током прве године истраживања опада, а затим

расте у следећим годинама истраживања, док је за биодоступност Cd карактеристичан благи пораст биодоступности у периоду од 7 година.

г) анализа фактора транслокације (TF) је показала да *Verbascum thapsus* L. и *Populus ssp.* имају добра својства транслокације Pb, Cd, Zn, Cu и As у надземни део са аспекта мултиелементног загађења, при чему *Populus ssp.* показује стално повећање транслокације за све испитиване метале Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As током времена истраживања, док *Verbascum thapsus* L. показује пораст транслокације Pb, Cu, Ni, Cr и As, али и смањење транслокације Cd и Zn током година истраживања. *Ailanthus glandulosa* L. има добро својство транслокације Pb и Zn. *Populus ssp.* и *Ailanthus glandulosa* L. су показале да могу бити хиперакумулатори Zn, али у случају *Ailanthus glandulosa* L транслокација опада са временом док је код *Populus ssp.* позитиван растући тренд. *Artemisia artemisiifolia* L. је показала слабију транслокацију док је најбоље својство транслокације показала у случају Cd. *False acacia* је показала добро својство транслокације Cu при чему је фактор транслокације преко 1 што указује на њену могућност да буде хиперакумулатор Cu.

- На основу свих извршених анализа земљишта и биљних врста, анализама односа доступности метала Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As и анализама транспорта метала од земљишта до надземног дела биљке, може се закључити да је *Populus ssp.*, брзо растућа дрвенаста биљка биљна врста погодна за фиторемедијацију, фитоекстракцијом загађеног земљишта на испитиваној локацији обзиром да показује слабију, али стабилну растућу транслокацију и сразмерно примање метала из земљишта у корен. Метали се задржавају у надземном делу што указује да би даље поступање могло бити искоришћење недземног дела као биомасе и њене употребе као енергента. Обзиром да је *Populus ssp.*, брзо растућа дрвенаста биљка, и да би могла да трпи већи број сечења, на пример, једном у 4 године, требало би направити програм садње, пошумљавања и сече како би се брже извршила фитоекстракција и изабрати одговарајући клон биљне врсте *Populus ssp.* који би ефикасније вршио процес фитоекстракције. Са друге стране, сађење *Populus ssp.* и успостављање вегетације на испитиваној

- контаминираној локацији би довело и до фитостабилизације земљишта којом би се контролисала ерозија и процеђивање земљишта, што је веома важно обзиром да се ради о локацији на приобаљу међународне реке Саве чиме би се могао смањити ризик од контаминације ове површинске воде;
- Истраживањем је утврђено да примењивост ове технике може бити ограничена због:
 - а) броја циљаних метала који се могу екстраховати. Истраживање је ограничено на Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr и As. Током истраживања једнократним анализама је утврђено присуство и других метала Sb, Ba и Hg у земљишту који су од значаја са аспекта контаминираности подручја на којој је одлаган отпадни јаросит муљ, а који нису испитани и чија доступност *Populus ssp.* није позната. Поставља се питање садржаја осталих микрокомпоненти које би имале утицаја на продукцију биомасе *Populus ssp.* и њена својства за фитоекстракцију и фитостабилизацију. Обзиром да је земљиште на локацији истраживања високо оптерећено металима, фитоекстракција не би била препоручена метода фиторемедијације, већ би препоручена метода била фитостабилизација контаминираних локација истраживања. Обзиром да је фитостабилизација као метода препоручљива за земљишта која су високо оптерећена или су са дубоком пенетрацијом метала у земљишту да би се потврдила фитостабилизација као препоручена метода, а обзиром да су узорци земљишта узимани на дубинама од око 25 cm и да је јаросит муљ нанесен у висини од 2m, будућа истраживања би могла да буду усмерена на испитивања везано за расподелу метала у земљишту по дубини већој од 2 m и њихове доступне облике у слојевима земљишта и са тим у вези развијање математичког модела процеса у земљишту по слојевима.
 - б) Ограничене дубине ремедијације, због ограничене дубине корена у земљишту. Модели који израчунавају метални флуks у земљишту не покривају и процесе интеракција корена биљке и земљишта. Сложени хемијски и микробиолошки процеси и моделовање ових процеса у зони корена би били предмет даљих истраживања.

в) Тешкоће производње жељеног рода биљне културе *Populus ssp.* са високом биомасом. Поред одабира клона за вегетациони покривач у даљој производњи се јавља потреба за одговарајућим планирањем сађења одабраног клона у смислу растојања, манипулације машина и сличног. Будућа истраживања треба да обухвате одабир клона биљне врсте *Populus ssp.*, планирање вегетационог покривача, путеве за манипулацију опремом на локацији, време сече, висину надземног дела који ће се сећи и учесталост, као и програм замене стабала заједно са кореном како би се обнављали потенцијали и убрзали процеси чишћења контаминираниог земљишта.

г) Недостатка знања о пракси и управљању жељеним родом биљне врсте *Populus ssp.* *Populus ssp.* је биљна врста која је проучавана низом година за употребу у процесима ремедијације земљишта контаминираниог тешким металима. Сва сазнања до којих се дошло током година истраживања се свакако требају сагледати и искористити искуства других у практичној примени на локацији истраживања ради процеса чишћења загађеног земљишта, али треба имати у виду да је свака контаминирана локација специфична „прича за себе“ и да се захтева њено свеобухватно познавање како би се спровео процес чишћења до циљаних вредности концентрација метала у земљишту.

д) Дугог периода потребног за чишћење. Израчунати временски периоди за који би биле достигнуте граничне вредности количина метала у земљишту су редом: за Pb 3,843 година, за Cd 315 година, за Zn 1,652 година, за Cu 3,178 година, за As 3,917 година. Израчунати временски периоди за који би биле достигнуте ремедијационе вредности количина метала у земљишту су редом: за Pb 3,792 година, за Cd 312 година, за Zn 1,646 година, за Cu 3,089 година, за As 3,812 година.

- Разматрајући време за које је могуће извршити чишћење локације која је контаминирана високим концентрацијама Pb , Cd , Cu , Zn , и As може се видети како је човек због свог несавесног понашања према природи и немања свести о управљању са отпадом у односу на заштиту животне средине деградирао животну средину у периоду од 50 година, али да је за

враћање стања у животној средини на прихватљив ниво потребно два пута више времена па до скоро педесет пута у случају неких метала.

- На основу истраживања и израчунатих теоријских вредности ремедијационих периода за сваки загађујући елемент се може закључити да је фиторемедијација, фитоекстракцијом на локацији истраживања употребом биљне врсте *Populus ssp.* могућа, али да је време за које би се могло извршити чишћење локације исувише дуго и да је на основу њене временске димензије ова техника чишћења неприхватљива. У том смислу фитостабилизација земљишта биљном врстом *Populus ssp.* високо контаминираног Pb, Cd, Cu, Zn, и As је техника која би била прихватљива или друга доступна технологија за ремедијацију.
- Повремено вршена испитивања земљишта на садржај Hg, Sb и Ba су показала да су вредности концентрација Sb, Ba и Hg у земљишту које износе 0.29 mg Hg /kg, 101.43 mg Sb /kg, 589.5 mg Ba /kg), изнад вредности концентрација за ремедијацију које износе 0.21 mg Hg /kg, 15 mg Sb /kg, 228 mgBa /kg). Hg, Sb и Ba су индикација додатног загађења које би требало посебно истражити.
- доступност концентрација испитиваних метала Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у земљишту у области корена биљних врста: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. у раствору 0.05 M EDTA, односно њихова мобилност је у следећем опадајућем низу: Pb >> Zn > Cu > As > Cd > Ni > Cr. Средње вредности доступних концентрација Pb, Cd, Zn, Cu, Cr, Ni и As у периоду од I до V године узорковања и испитивања су: 9,456.0 mg Pb/kg, 29.60 mg Cd/kg, 1,176.8 mg Zn/kg, 194.46 mg Cu/kg, и 40.14 mg As/kg. Средње вредности доступних концентрација Pb, Cd, Zn, Cu, и As су више од вредности доступних концентрација ових елемената у првој години истраживања, осим у случају Cr и Ni који се понашају приближно исто у екстракту. Додатак EDTA може проузроковати мобилност и транспорт тешких метала у земљишту што има за последицу повећање растворљивости метала и побољшање потенцијала за фиторемедијације. Обзиром да растворљивост једињења Pb, Cd, Zn, Cu, и As у земљишту зависи и од растворљивости

њихових органских комплекса у којима су везани са хумусном материјом ради свеобухватног сагледавања транспортних процеса метала у земљишту наставак истраживања би требало да буде у правцу испитивања утицаја органске материје у земљишту. Са тим у вези потребно је наставити истраживање и у смислу утицаја додавања раствора EDTA у земљиште у околини корена одабране биљне врсте у лабораторијским условима и на огледном пољу на локацији истраживања како би се утврдио могући, временски краћи поступак ремедијације.

Разматрајући могућност употребе биомаса *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. које би се добиле у процесу фиторемедијације испитиваног контаминираниог земљишта и могућих технологија сагоревања током истраживања, а на основу извршених физичко – хемијских и хемијских анализа надземног дела одабраних биљних врста ради одређивања главних особина биомасе као извора енергије (влага, калоријска вредност, однос угљеника и волатила, садржај пепела, садржај тешких метала), анализе главних (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P и Ti) и минорних (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Tl, V, Zn) елемената у пепелима насталим сагоревањем биомаса, уз разматрање утицаја температуре сагоревања на настајање и састав пепела и даље поступање са пепелом, као и на настајање испарљивих облика елемената од значаја за процес сагоревања и са тим везано могућих процеса који би се одвијали током сагоревања у енергетским постројењима, истраживање је показало следеће:

- Средње вредности концентрација Pb, Cd, Cu, Zn и As у надземним деловима биљних врста: *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. су изнад просечних концентрација у биљкама и у опсегу су фитотоксичних концентрација. Средње вредности концентрација у надземним деловима *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. се крећу у опсезима: 37.8 – 749.5 mg Pb /kg , 6.5 – 85.2 mg Cd /kg, 20.6 – 271.9 mg Cu /kg, 257 – 3,123.5 mg Zn /kg и 1.1. – 16.9 mgAs /kg;

- Топлотна моћ испитиваних биомаса опада у следећем низу: *Populus ssp.* > *Artemisia artemisiifolia* L.> *Ailanthus glandulosa* L. > *Verbascum thapsus* L. > false acacia. Доња топлотна моћ се креће од 14,025 kJ/kg за зељасту биљну врсту до 18,078 kJ/kg за дрвенасту биљну врсту. Са аспекта калоријске вредности, односно топлотне моћи све испитиване биљне врсте показују да су са аспекта искоришћења енергије погодне за употребу као горива;
- Садржај пепела након сагоревања биомаса на 550 °C опада у следећем низу: *Artemisia artemisiifolia* L.> *Populus ssp.* > false acacia > *Ailanthus glandulosa* L. > *Verbascum thapsus* L., док након сагоревања биомаса на 815 °C опада у следећем низу: *Ailanthus glandulosa* L. > false acacia > *Verbascum thapsus* L. > *Populus ssp.* > *Artemisia artemisiifolia* L. Садржај пепела је при сагоревању на 550 °C у опсегу од 6.41 % - 9.28 %, док је при сагоревању на 815 °C у опсегу 4.41 % - 7.27 %. Садржај пепела је већи у односу на садржај пепела након сагоревања биомасе *Artemisia artemisiifolia* L. са неконтаминираниог земљишта (6.16 % на 550 °C, 2.25 % на 815 °C). Употреба биомаса *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. је погодна за већа постројења са сагоревањем на решетки или у флуидизованом слоју због већег садржаја пепела и високог садржаја тешких метала у биомаси;
- Укупне вредности концентрација тешких метала у пепелима од сагоревања биомаса износе: *Artemisia artemisiifolia* L. 1.52 %, false acacia 0.43 %, *Ailanthus glandulosa* L. 0.87 %, *Verbascum thapsus* L. 1.86 % и *Populus ssp.* 1.54 %. У односу на садржај тешких и токсичних метала, пепео од сагоревања биомаса *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. може се сматрати опасним отпадом;
- Испитивањем пепела добијеног сагоревањем биомаса на 550 °C добијају се „испарљиви“ облици, односно облици метала Pb, Cd и As, који ће се при сагоревању наћи у отпадним гасовима било као испарљиви, било везани у облику финих честица. Метали Cu, Ni, Cr и Zn ће при сагоревању испитиваних биомаса остати у пепелу;

- Са аспекта стварања отпадних гасова при сагоревању биомаса на 550 °C *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. повољност употребе биомаса би била у опадајућем низу: *Populus ssp.* > *Verbascum thapsus* L. > *Artemisia artemisiifolia* L. > *Ailanthus glandulosa* L. > false acacia. Сагоревањем биомасе *Populus ssp.* није дошло до значајнијег издвајања испарљивих једињења Pb, Cd, Zn и As;
- Експерименталним испитивањем подвргавања биомаса *Artemisia artemisiifolia* L., *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. два температура сагоревања 550 °C и 815 °C, утврђено је да је садржај пепела након сагоревања биомаса на 550 °C већи него након сагоревања биомаса на 815 °C. За путеве транспорта Pb, Cd, Zn и As је од важности врста биомасе, у погледу зељасте или дрвенасте биљне културе, која ће се употребити у процесима сагоревања . При сагоревању биомасе дрвенасте биљке *Populus ssp.* повећање температуре сагоревања доводи до повећања испарљивих облика Pb, Cd, Zn и As и стварања мањег депозита, док је у случају сагоревања биомасе зељасте биљке *Verbascum thapsus* L. веће издвајање депозита;

Тешки метали имају снажан утицај на квалитет пепела као и на емисије честица и испарљивих једињења метала. Да би се вршило контролисано сагоревање биомасе значајно је познавати састав горива. За процену хемијских особина чврстих биогорива важно је утврдити садржаје главних (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si, Ti) елемената који су од кључног значаја у погледу топљења пепела, шљаке и формирању депозита, као и корозије, и минорних (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Tl, V, Zn) елемената који су од посебног значаја за емисије честица и касније искоришћење пепела, у формираном пепелу од сагоревања. Познавање садржаја S и Cl је од важности за процесе сагоревања и прелаз метала из једних у друге облике једињења или елементарно стање и трансфер различитих облика метала, главних и минорних елемената, у системима за сагоревање бимасе. Наставак истраживања у области употребе биомаса са контаминираног земљишта би било испитивање садржаја S и Cl и трансформације њихових облика са металима уз анализе могућих процеса у системима, као и испитивање механизма

трансфера метала у постројењима за сагоревање биомасе и њихове расподеле у различитим токовима пепела: груби летећи пепео, обично сакупљан у циклонима, или фини летећи пепео, обично сакупљан у електростатичким преципитаторима или врећастим филтерима, од чега ће зависити примена одговарајуће технологије за пречишћавање отпадних гасова. Истраживањем је утврђено да је пепео који се добија сагоревањем биомаса *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., *false acacia*, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. опасан отпад због чега се поставља питање његове утилизације или одлагања на депонију опасног отпада. Свакако коришћење пепела од сагоревања биомаса има еколошку предност у односу на одлагање и у складу је са хијерархијом управљања отпадом. Потребно је много више истраживања и развоја на техничким, еколошким и економским проценама и анализа на терену у погледу примене постојећих или развоја нових и иновативних технологија у коришћењу или начину побољшања карактеристика пепела од сагоревања биомаса са контаминираних подручја са циљем добијања квалитетних производа који током свог животног циклуса неће имати негативан утицај на животну средину и здравље људи.

Резултати ове докторске дисертације су показали:

- да постоји утицај на животну средину индустријских депонија на којима је одложен опасан отпад у значајним количинама, а које нису израђене по техничким препорукама и стандардима;
- да поступак одређивања технологије ремедијације загађене локације захтева детаљно и свеобухватно планирање фаза истраживања и испитивање различитих медија уз разумевање њихових међусобних интеракција, посебно када су предмет ремедијације загађена индустријска земљишта и да то испитивање треба да има одређену временску димензију уз одржавање и праћење ефеката изабраног поступка;
- да је ремедијација локације загађене металима фиторемедијацијом, односно фитостабилизацијом аутохтоним биљним културама, могућа, али временски је јако дуготрајан процес и са тог аспекта је не препоручљива за јако загађене локације;

- да је могуће искоришћење биомаса биљних култура *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. из ремедијације земљишта у енергетске сврхе;
- да биљна култура *Populus ssp.* има карактеристике фитостабилизатора локација загађених металима;
- да биомаса биљне културе *Populus ssp.* има добре карактеристике за енергетско искоришћење биомасе;
- да је процес одлучивања, о коришћењу биомасе биљне културе која потиче са загађене локације у енергетске сврхе, у одређеном индустријском енергетском постројењу, сложен и захтеван, при чему је неопходно детаљно познавање карактеристика биомасе, и механизма и производа сагоревања употребљене биомасе, ради одабира технологије процеса сагоревања, технологија које ће бити примењене у постројењу за спречавање емисија загађујућих материја у животну средину, као и технологија којима би се користили нус-производи сагоревања који најчешће имају карактеристике опасних материја.

На основу презентованих експеримената током истраживања и дискутованих резултата, закључује се да је оправдано разматрање примењеног поступка. Локација истраживања је након престанка рада фабрике до данашњих дана изложена природном процесу фиторемедијације без искоришћења биомасе, а такве или сличне локације загађене металима на којима расту аутохтоне биљне културе без енергетског искоришћења постоје широм света.

9. Литература

1. Abumaizar R.J., Smith E.H., Heavy metal contaminants removal by soil washing, *Journal of Hazardous Materials*, 70 (1-2), страна 71-86, 1999.
2. Adiloglu A., The effect of EDTA on the extractability of Zinc (Zn), Cadmium (Cd) and Nickel (Ni) in Vertisol and Alluvial soils, *Archives of Agronomy and Soil Science*, Volume 48, Issue 6: 663-667, 2002.
3. Adriano D.C., Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals. Springer, New York 2001.
4. Alpaslan B., Yukselen M.A., Remediation of lead contaminated soils by stabilization/solidification. *Water, Air, and Soil Pollution* 133 (1-4), страна 253-263, 2002.
5. Anderson, A., Mitchell, P., Treatment of mercury-contaminated soil, mine waste and sludge using silica micro-encapsulation. TMS Annual Meeting, Extraction and Processing Division, Mar 2-6 2003, San Diego, CA, страна. 265-274, 2003.
6. Anđelković H.D., Interakcija i specijacija hroma u model sistemima zemljišta i O-, N- i S- donor liganada prirodnog i antropogenog porekla, doktorska disertacija, Univerzitet u Nišu, Prirodno – matematički fakultet, Departman hemija, Niš, 2012.
7. Arslan H., Güteryüz G., Leblebici Z., Kırmızı S., Aksoy A., *Verbascum bombyciferum* Boiss. (Scrophulariaceae) as possible bio-indicator for the assessment of heavy metals in the environment of Bursa, Turkey, *Environ Monit Assess*, 163, страна 105-113, 2010.
8. Baerenthalera G., Zischkab M., Haraldssonc C., Obernberger I., Determination of major and minor ash-forming elements in solid biofuels, *Biomass and Bioenergy*, 30: 983-997, 2006.
9. Baker A.J.M., Proctor J., The influence of cadmium, copper, lead, and zinc on the distribution and evolution of metallophytes in the British Isles. *Plant Syst Evol* 173, страна 91-108, 1990.
10. Bakisgan C., Dumanli G.A., Yürüm Y., Trace elements in Turkish biomass fuels: Ashes of wheat straw, olive bagasse and hazelnut shell, *Fuel* 88: 1842-1851, 2009.
11. Belanović S., Čakmak D., Kadović R., Beloica J., Perović V., Alnaass N., Saljnikov E., Availability of some trace elements (Pb, Cd, Cu and Zn) in relation to the properties

of pasture soils in Stara Planina mountain. *Bulletin of the Faculty of Forestry* 106: 41-56, 2012.

12. Belevi H., Langmeier M., Factors Determining the Element Behavior in Municipal Solid Waste Incinerators. 2. Laboratory Experiments, *Environ. Sci. Technol.*, 34: 2507-2512, 2000.

13. Berndes G., Hoogwijk M., Van Den Broek Richard, The contribution of biomass in the future global energy supply: a review of 17 studies, *Biomass and Bioenergy*, 25, страна 1 – 28, 2003.

14. Bhattacharya S., Gupta K., Debnath S., Ghosh C.U., Chattopadhyay D., Mukhopadhyay A., Arsenic bioaccumulation in rice and edible plants and subsequent transmission through food chain in Bengal basin: a review of the perspectives for environmental health, *Toxicol. Environ. Chem.*, 94, страна 429–441, 2012.

15. Blake R.C., Choate D.M., Bardhan S., Revis N., Barton L.L., Zocco T.G., Chemical transformation of toxic metals by a *Pseudomonas* strain from a toxic waste site. *Environ Toxic and Chem* 12, страна 1365-1376, 1993.

16. Blaylock M.J., Huang J.W., Phytoextraction of metals. In *Phytoremediation of Toxic Metals: Using Plants to Clean up the Environment*, eds, I Raskin, BD Ensley, страна 53-70, John Wiley & Sons Inc, New York, NY, 1999.

17. Blaylock M.J., Salt D., Dushenkov S., Zakharova O., Gussman C., Kapulnik Y., Ensley D.B., Raskin I., Enhanced Accumulation of Pb in Indian Mustard by Soil-Applied Chelating Agents, *Environ. Sci. Technol.*, 31: 860-865, 1997.

18. Bolan N., Kunhikrishnan A., Thangarajana R., Kumpien J., Parke J., Makinof T., Kirkham B.M., Scheckel K., Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – To mobilize or to immobilize?, *Journal of Hazardous Materials* 266, страна 141– 166, 2014.

19. Bozkurt S. Assessment of the Long-Term Transport Processes and Chemical Evolution in Waste Deposits, докторска дисертација, Royal Institute of Technology, Stockholm, 2000.

20. Böhm Ch., Quinkenstein A., Freese D., Yield prediction of young black locust (*Robinia pseudoacacia* L.) plantations for woody biomass production using allometric relations. *Annals of Forest Research* 54(2), страна 215-227, 2011.

21. Brewer EP, Saunders JA, Angle JS, Chaney RL, McIntosh MS., Somatic hybridization between heavy metal hyperaccumulating *Thlaspi caerulescens* and canola. *Agron Abstr* 1997:154, 1997.
22. Brown S.L., Chaney R.L., Angle J.S., Baker A.M., Zinc and cadmium uptake by hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* and metal tolerant *Silene vulgaris* grown on sludgeamended soils. *Environ Sci Technol* 29, страна 1581-1585, 1995.
23. Brunner I., Luster J., Gunthardt-Goerg S.M., Frey B., Heavy metal accumulation and phytostabilisation potential of tree fine roots in a contaminated soil, *Environmental Pollution* 152, страна 559-568, 2008.
24. Buccolieri A., Buccolieri G., Dell'Atti A., Strisciullo G., Candela G.R., Monitoring of total and bioavailable heavy metals concentration in agricultural soils, *Environ Monit Assess* 168: 547–560, 2010.
25. Buttenschøn R.M., Waldspühl S., Bohren C., Guidelines for management of common ragweed, *Ambrosia artemisiifolia*, ISBN: 9788779034549, EUPHRESKO project AMBROSIA 2008-09, доступно на: <<http://www.EUPHRESKO.org>>
26. Cao A., Cappai G., Carucci A., Lai T., Heavy metal bioavailability and chelate mobilization efficiency in an assisted phytoextraction process, *Environmental Geochemistry and Health*, 30: 115–119, 2008.
27. Capablo J., Jensen A.P., Pedersen H.K., Hjuler K., Nikolaisen L., Backman R., Frandsen F., Ash Properties of Alternative Biomass, *Energy & Fuels*, 23: 1965–1976, 2009.
28. Cappuyns V., Swennen R., Verhulst J., Assessment of heavy metal mobility in dredged sediments; porewater analysis, single and sequential extractions. *Soil and Sediment Contamination*, 15: 1–18, 2006.
29. CEN/TS 15297, Solid Biofuels - Determination of minor elements, 2006.
30. CEN/TS 14780, Solid biofuels - Methods for sample preparation, 2005.
31. Chen H., Cutright T., EDTA and HEDTA effects on Cd, Cr, and Ni uptake by *Helianthus annuus*, *Chemosphere* 45: 21-28, 2001.
32. Chojnacka K., Chojnacki A., Gorecka H., Gorecki H., Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants. *Science of total environment*, 337, страна 175-182, 2005.

33. Christersson L., Poplar plantations for paper and energy in the south of Sweden, *Biomass and Bioenergy*, 32, страна 997 – 1000, 2008.
34. Commission Decision 2000/532/EC, Commission Decision of 3 May 2000 replacing Decision 94/3/EC establishing a list of wastes pursuant to Article 1(a) of Council Directive 75/442/EEC on waste and Council Decision 94/904/EC establishing a list of hazardous waste pursuant to Article 1(4) of Council Directive 91/689/EEC on hazardous waste (notified under document number C(2000) 1147), (2000/532/EC), *Official Journal of the European Communities* L 226/3, Brussels, 06.09.2000.
35. Commission Decision 2003/33/EC, Council Decision of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC, (2003/33/EC), *Official Journal of the European Communities* L 11/27, Brussels, 16.1.2003.
36. Commission of the European Communities, COM (2005) 628 final, *Biomass Action Plan*, Brussels, 2005.
37. Committee on Risk-Based Criteria for Non-RCRA Hazardous Waste Board on Environmental Studies and Toxicology, Commission on Life Sciences, National Research Council, NATIONAL ACADEMY PRESS WASHINGTON, D.C., 1999., доступно на: <http://www.nap.edu/catalog/9466.html>.
38. Council Directive 91/156/EEC of 18 March 1991 amending Directive 75/442/EEC on waste, *Official Journal* L 078 , 26/03/1991 P. 0032 – 0037.
39. Council Directive 91/689/EEC of 12 December 1991 on hazardous waste, *Official Journal* L 377 , 31/12/1991 P. 0020 – 0027.
40. Council Directive 1999/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste, *Official Journal* L 182/1 , 16.07.1999.
41. Crnković D., *Analiza uticaja prisutnih teških metala i policikličnih aromatičnih ugljovodonika na kvalitet zemljišta u Beogradu*, magistarska teza, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, 2005.
42. Crowley D.E, Wang Y.C, Reid C.P.P., Szansizlo P.J., Mechanism of iron acquisition from siderophores by microorganisms and plants. *Plant and Soil* 130, страна 179-198, 1991.
43. Cynthia R., Evanko R. C, Dzombak D.A., *Remediation of Metals-Contaminated Soils and Groundwater* , Carnegie Mellon University, Department of Civil and

Environmental Engineering, Evaluation Report TE-97-01, Pittsburgh, Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, oktobar 1997.

44. Čudić V., Kisić D., Stojiljković D., Jovović S., Ash from thermal power plants as secondary raw material, *Arh Hig Rada Toksikol* 58, страна 233-238, 2007.

45. Čudić V., Stojiljković D., Jovović A., Phytoremediation potential of wild plants growing on soil contaminated with heavy metals, *Arh Hig Rada Toksikol.* 67, страна 229-239, 2016.

46. Danin, A., The inclusion of adventive plants in the second edition of *Flora Palaestina*. *Willdenowia* 30, страна 305–314., 2000.

47. Dahl J., Obernberger I., Brunner T., Biedermann F., Results and evaluation of a new heavy metal fractionation technology in grate-fired biomass combustion plants as a basis for an improved ash utilization, 12th European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection 17-21 June 2002, Amsterdam, 2002.

48. Dare P., Gifford H., Hooper J.R., Clemens H.A., Damiano F.L., Gong D., Matheson W.T., Combustion performance of biomass residue and purpose grown species, *Biomass and Bioenergy* 21: 277–287, 2001.

49. Del Rio Celestino M., Font R., Moreno – Rojas R., De Haro Bailon A., Uptake of lead and zink by wild plants growing on contaminated soils, *Industrial Crops and Products*, 24, страна 230-237, 2006.

50. Demirbas, A., *Biohydrogen for Future Engine Fuel Demands*, Springer, ISBN: 978-1-84882-510-9, 2009., доступно на: <<http://www.springer.com/978-1-84882-510-9>, преузето 06/08/2015.

51. Demirbas, A., Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuel and Chemicals, *Energy Convers Manage* 42, страна 1357–1378, 2001.

52. Demirbas, A., Combustion characteristics of different biomass fuels, *Prog Energy Combust Sci*, 30 страна 219–230, 2004.

53. Dermatas D., Meng X., Utilization of fly ash for stabilization/ solidification of heavy metal contaminated soils. *Engineering Geology*, 70 (3–4), страна 377–394, 2003.

54. Despotović S., „Zorka“ A.D. u Šapcu, fabrika „Obojena metalurgija“, lična komunikacija, Šabac, 7.12.2006., 2006.

55. Di Palma L., Ferrantelli P., Merli C., Biancifiori F., Recovery of EDTA and metal precipitation from soil flushing solutions. *Journal of Hazardous Materials* 103(1–2), страна 153–168, 2003.
56. Directive 2006/12/EC of the European Parliament and of the Council of 5 April 2006 on waste, *Official Journal of the European Communities* L 114/9, Brussels, 27.04.2006.
57. Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives, *Official Journal of the European Communities* L 312/3, Brussels, 22.11.2008.
58. DNR Guidance document, Verification of Soil Remediation, State of Michigan, Environmental response division, Waste management division, Michigan department of natural resources, април 1994., Revision 1, доступно на: <<http://www.michigan.gov/documents/deq>>, преузето 12/11/2012.
59. Dopp E., Kligerman A.D., Diaz-Bone R.A., Organoarsenicals. Uptake, metabolism, and toxicity, *Metals Ions Life Sci.*, 7, страна 231-65, 2010.
60. Dragičević V., Optimizacija ložišta za izgaranje biomase, Doktorska disertacija, Sveučilište u Rijeci, Tehnicki Fakultet, Rijeka, 2011., доступно на: http://www.riteh.uniri.hr/media/filer_public/0b/a2/0ba2cbac-b928-4c4c-bc4f-ec8540d94de5/viktor_dragicevic_optimizacija_lozista_za_izgaranje_biomase.pdf
61. Dushenkov V., Kumar P.B.A.N., Motto H., Raskin L., Rhizofiltration the use of plants to remove heavy metals from aqueous streams, *Environ Sci Technol* 29: 1239-1245, 1995.
62. Dutre V., Kestens C., Schaep J., Vandecasteele C., Study of the remediation of a site contaminated with arsenic, *The Science of the Total Environment*, 220, страна 185-194, 1998.
63. Dželetović Ž., Dražić G., Mihailović N., Projektovanje i izvođenje remedijacionih radova, Primena remedijacije u poboljšanju kvaliteta životne sredine, Naučno – stručni skup, 27.novembar 2006, Beograd, Privredna komora Srbije, Odbor za zaštitu životne sredine i održivi razvoj, Beograd, ISBN 86-80809-27-6, CDROM, 2006.
64. Ebbs S. D., Kochian V. L., Phytoextraction of zinc by oat (*Avena sativa*), barley (*Hordeum vulgare*), and Indian mustard (*Brassica juncea*), *Environ. Sci. Technology* 32: 802-806, 1998.

65. EN 15002, Characterization of waste. Preparation of test portions from the laboratory sample, 2006.
66. EN 14899, Characterization of waste - Sampling of waste materials - Framework for the preparation and application of a Sampling Plan, 2005.
67. EN 14918, Solid biofuels. Determination of calorific value, 2009.
68. EPA Method 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils,” Revision 2., 1996.
69. EPA 245.1: EPA/600/4-79-020 Method for Chemical Analysis of Water and Wastewater (MCAWW) – Revised March 1983, Mercury, AA, Cold Vapor Technique, Manual, 1983.
70. EPA 200.7, Trace elements in water, solids and biosolids by ICP-OES, 2001.
71. Evanko R.C, Dzombak D.A., Remediation of Metals-Contaminated Soils and Groundwater, Carnegie Mellon University, Department of Civil and Environmental Engineering, Evaluation Report TE-97-01, Pittsburgh, Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, oktobar 1997.
72. Fellet G., Marchiol L., Perosa D., Zerbi G., The application of phytoremediation technology in a soil contaminated by pyrite cinders, *Ecological Engineering*, 31, страна 207-214, 2007.
73. Fenger J., Air pollution in the last 50 years – from local to global, *Atmos. Environ.* 43, страна 13–22, 2009.
74. Fitz W.J., Wenzel W.W., Arsenic transformation in the soil – rhizosphere – plant system, fundamentals and potential application of phytoremediation, *Biotechnol.* 99: 259–78, 2002.
75. Franco-Hernández O.M., Vásquez-Murrieta S.M., Patiño-Siciliano A., Dendooven L., Heavy metals concentration in plants growing on mine tailings in Central Mexico, *Bioresource Technology* 101, страна 3864–3869, 2010.
76. Freitas X., Prasad M. N. V., Pratas J., Analysis of serpentinophytes from north–east of Portugal for trace metal accumulation—relevance to the management of mine environment, *Chemosphere*, 54, страна 1625–1642, 2004.
77. Gawel, J.E., Ahner, B.A., Friedland, A.J. and Morel, F.M.M., Role for heavy metals in forest decline indicated by phytochelatin measurements, *Nature* 381, страна 64-65, 1996.

78. Grünewald H., Böhm C., Quinkenstein A., Grundmann P., Eberts J., Wühlisch G., Robinia pseudoacacia L: A lesser known tree species for biomass production. *BioEnergy Research* 2, страна 123-133, 2009.
79. Hamaker J. W., In: Goring C. A. I. и Hamaker J. W. (Eds.), *Organic Chemicals in the Soil Environment*, Marcel Dekker, New York, Vol 1, страна 253-340, 1972.
80. Hartley W., Dickinson M.N., Clemente R., French C., Pearce G.T., Sparke S., Lepp W.N., Arsenic stability and mobilization in soil at an amenity grassland overlying chemical waste (St. Helens, UK), *Environmental Pollution* 157 : 847–856, 2009.
81. Heaton A.C.P., Rugh C.L., Wang N.J., Meagher R.B., Phytoremediation of mercury and methylmercury-polluted soils using genetically engineered plants. *J Soil Cont* 7, страна 497-509, 1998
82. HE UZ 010, Uputstvo za uzorkovanje zemljišta, izdanje 3., Gradski zavod za javno zdravlje Beograd, 2009.
83. Hong K.J., Tokunaga S., Kajiuchi T., Evaluation of remediation process with plant-derived biosurfactant for recovery of heavy metals from contaminated soils, *Chemosphere*, 49 (4), страна 379-87, 2002.
84. Hong O.C., Lee K.D., Chung Y.D., Kim J.P., Liming effects on cadmium stabilization in upland soil affected by gold mining activity, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 52, страна 496–502, 2007.
85. Hong O.C., Lee K.D., Kim J.P., Feasibility of phosphate fertilizer to immobilize cadmium in a field, *Chemosphere* 70, страна 2009–2015, 2008.
86. Höhener P., Duwig C., Pasteris G., Kaufmann K., Dakhel N., Harms H., Biodegradation of petroleum hydrocarbon vapors: laboratory studies on rates and kinetics in unsaturated alluvial sand, *Journal of Contaminant Hydrology*, 66, страна 93–115, 2003.
87. Hsiao C.K., Juang K.W., Lee D.-Y., Estimating the second-stage sample size and the most probable number of hot spots from a first-stage sample of heavy-metal contaminated soil, *Geoderma* 95: 73-88, 2000.
88. Hsu H.N., Wang L.S., Lin C.Y., Sheng D.G., Lee F.J., Reduction of Cr(VI) by cropresidue-derived black carbon, *Environ. Sci. Technol.* 43, страна 8801–8806, 2009.
89. ISO 23909, Soil quality, Preparation of laboratory samples from large samples, 2008. Johnson M.F.J., Morgan J., *Sampling Protocols*, Chapter 2. Plant Sampling Guidelines.

- IN Sampling Protocols. R.F. Follett, editor. p. 2-1 to 2-10, 2010. Доступно на: <www.ars.usda.gov/research/GRACENet>, преузето 17/11/2012.
90. ISO 10381-2, Soil quality — Sampling — Part 2: Guidance on sampling techniques, 2002.
91. ISO 1171, Solid mineral fuels — Determination of ash, 1997.
92. ISO/TS 12902, Solid mineral fuels – Determination of total carbon, hydrogen and nitrogen – Instrumental methods, 2001.
93. ISO 11885, Water quality-Determination of 33 elements by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy First edition 1996-12-15, 1996.
94. ISO 10523, Water quality – Determination of pH, 2008.
95. Izveštaj o ispitivanju: 11-730, Градски завод за јавно здравље, Београд, 05.12.2003. године.
96. James B.R., Bartlett R.J., Behavior of Chromium in Soils: V. Fate of Organically Complexed Cr(III) Added to Soil, *Journal of Environmental Quality*, Vol. 12, No. 2. : 169–172, 1983.
97. Janić J., Tica N., Zekić V., Janjatović Z., Igić S. Opravdanost izgradnje CHP postrojenja na biomasu u TE-TO Zrenjanin, *Savremena poljoprivredna tehnika*, Vol. 39, No. 4, страна 205-268, 2013.
98. Jankaite A., Vasarevičius S, Remediation technologies for soils contaminated with heavy metals, *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, Vol. 13, No2, страна 109-113, 2005.
99. Janušić, V., Ćurić, D., Krička, T., Voća, N., Matin, A., Predtretmani u proizvodnji bioetanola iz lignocelulozne biomase. *Poljoprivreda*, 14(1): 53-58, 2008.
100. Jovanović Lj., Marković M., Stojiljković D., Radovanović M., Cupać S., Despotović S, Ilić S., Dražić D., Bojović S., Usage of crops and wild plants growing on polluted soil as an energy source. *Proceedings of the 2nd World Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection*, Rim, страна 2529-2533, 2004.
101. Kadović R., Knežević M., Teški metali u šumskim ekosistemima Srbije. *Šumarski fakultet Univerziteta u Beogradu i Ministarstvo za zaštitu prirodnih bogatstava i životne sredine Republike Srbije*, Beograd, 2002.

102. Karaca A., Arcak S., Turgay O.C., Effect of EDTA on the extractability of Zinc, Cadmium, and Nickel in Soils. Proceedings of International symposium on desertification (ISD), 422-428, 13-17 Haziran, Konya, 2000.
103. Kfayatullah Q., Tahir Shah M., Arfan, M., Biogeochemical and environmental study of the chromite-rich ultramafic terrain of Malakand area, Pakistan. *Environmental Geology*, 40: 1482–1486, 2001.
104. Khan I. F., Husain T., Hejazi R., An overview and analysis of site remediation technologies, *Journal of Environmental Management* 71, страна 95–122, 2004.
105. Kidd P.S., Dominguez – Rodriguez M.J., Diez J., Monterroso C., Bioavailability and plant accumulation of heavy metals and phosphorus in agricultural soils amended by long term application of sewage sludge, *Chemosphere* 66: 1458 – 1467, 2007.
106. Kirpichtchikova T., Manceau A., Lanson B., Marcus M.A., Jacque T., Speciation and mobility of Zn, Cu and Pb in a truck farming soil contaminated by sewage irrigation, *Journal de Physique IV, Француска*, 107, страна 695 - 698, 2003.
107. Komárek M., Tlustoš P., Száková J., Chrastný J., Ettler V., The use of maize and poplar in chelant-enhanced phytoextraction of lead from contaminated agricultural soils, *Chemosphere*, 67: 640–651, 2007.
108. Komljenović I., Opšta proizvodnja biljaka, autorska knjiga na veb sajtu Opšte ratarstvo, доступно на < <http://www.ilija.comuf.com/downloads.html>>, преузето 23/02/2014.
109. Komljenović I., Kondić D., Praktikum iz opšteg ratarstva, Univerzitet u Banjoj Luci, Poljoprivredni fakultet, Banja Luka, 2011.
110. Korbee R., Keil J. H. A., Zevenhoven M., Skrifvars B. J., Jensen P. A., Frandsen F. J., Investigation of biomass inorganic matter by advanced fuel analysis and conversion experiments. from Power production in the 21st Century: Impacts of Fuel and Operations, Snowbird, Utah, November 2001.
111. Kovačević N. D., Ambrozija – od mita do realnosti, Loznica, 2005. доступно на: <<http://www.narodnamedicina.com>> , преузето 03/11/2012.
112. Kowarik I., Saumel I., Biological flora of Central Europe: *Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle, *Perspectives in Plant Ecology, Evolution and Systematics* 8, 207–237, 2007.

113. Krämer U., Smith R.D., Wenzel W., Raskin I., Salt D.E., The role of metal transport and tolerance in nickel hyperaccumulation by *Thlaspi goesingense* Halacsy. *Plant Physiol* 115, страна 1641-1650, 1997.
114. Kumar P.B.A.N., Dushenkov V., Motto H., Raskin I., Phytoextraction the use of plants to remove heavy metals from soils, *Environ Sci Technol* 29: 1232-1238, 1995.
115. Labrecque M., Teodorescu T., Field performances and biomass production of 12 willow and poplar clones in shortrotation coppice in southern Quebec (Canada). *Biomass and Bioenergy*, 29, 1–9, 2005.
116. Lamb T.D., Ming H., Megharaj M., Naidu R., Heavy metal (Cu, Zn Cd and Pb) partitioning and bioaccessibility in uncontaminated and long-term contaminated soils, *J. Hazard. Mater.* 171, страна 1150–1158, 2009.
117. Lasat M.M., Phytoextraction of Toxic Metals: A Review of Biological Mechanisms, *J. Environ. Qual.* 31, страна 109–120, 2002.
118. Lasat M.M., The Use of Plants for the Removal of Toxic Metals from Contaminated Soil, American Association for the Advancement of Science, Environmental Science and Engineering Fellow, U.S. EPA / National Service Center for Environmental Publications (NSCEP), no. 54020011, Cincinnati, 2000.
119. Lasat M.M., Baker A.J.M., Kochian L.V., Altered Zn compartmentation in the root symplasm and stimulated Zn absorption into the leaf as mechanisms involved in Zn hyperaccumulation in *Thlaspi caerulescens*. *Plant Physiol* 118, страна 875-883, 1998.
120. Laureysens I., Pellis A., Willems J., Ceulemans R., Growth and production of a short rotation coppice culture of poplar. III. Second rotation results, *Biomass and Bioenergy*, 29, страна 10–21, 2005.
121. Lee M., Paik I.S., Do W., Soil washing of As-contaminated stream sediments in the vicinity of an abandoned mine in Korea, *Environmental Geochemistry and Health*, 29 (4), страна 319-29, 2007.
122. Lenhard Z., *Metalurgija obojenih metala I*, Metalurški fakultet Sisak, 2008, доступно на: <http://www.simet.unizg.hr/nastava/predavanja/preddiplomski-sveucilisni-studij-metalurgija/metalurgija-obojenih-metala-i>, презето 15/08/2015.
123. Lindsay W. L., Norvell W. A., Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society America Journal*, 42: 421–428, 1978.

124. Livingston R. W., Biomass ash characteristics and behaviour in combustion, gasification and pyrolysis systems, Technology & Engineering, Report No: 34/07/005 Issue No.: 1, Doosan Babcock Energy, 2007.
125. Lock K., Janssen R.C., Ecotoxicity of zinc in spiked artificial soils versus contaminated field soils, *Environ. Sci. Technology* 35: 4295-4300, 2001.
126. Loganathan P., Hedley J.M., Grace D.N., Pasture soils contaminated with fertilizer derived cadmium and fluoride: livestock effects, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 192, страна 29–66, 2008.
127. Lumsdon D.G., Evans L. J., Bolton K. A., The influence of pH and chloride on the retention of cadmium, lead, mercury, and zinc by soils. *Journal of Soil Contamination* 4, Taylor and Francis Group : (137-150), 1995.
128. Luysaert S., Raitio H., Vervaeke P., Mertens J., Lust N., Sampling procedure for the foliar analysis of deciduous trees, *Journal of Environmental Monitoring* 4, страна 858-864, 2002.
129. Ljung A., Nordin A., Theoretical Feasibility for Ecological Biomass Ash Recirculation: Chemical Equilibrium Behavior of Nutrient Elements and Heavy Metals during Combustion, *Environ. Sci. Technol.* 31: 2499-2503, 1997.
130. Madejon P., Lepp N. W., Arsenic in soils and plants of woodland regenerated on an arsenic – contaminated substrate: A sustainable natural remediation?, *Science of the Total Environment*, 379, страна 256-262, 2007.
131. Madejon P., Marañon T., Murillo J.M., Robinson B., White poplar (*Populus alba*) as a biomonitor of trace elements in contaminated riparian forests, *Environmental Pollution* 132: 145-155, 2004.
132. Madejon P., Murillo J.M., Maranon T., Cabrera F., Lopez R., Bioaccumulation of As, Cd, Cu, Fe and Pb in wild grasses affected by the Aznalcollar mine spill (SW Spain), *The Science of the Total Environment*, 290, страна 105-120, 2002.
133. Madsen L. E., Bioavailability of Chemical Wastes With Respect to the Potential for Soil Bioremediation, Report, EPA/600/R-03/076, Washington DC, United States Environment Protection Agency, National Center for Environmental Research (8710R), oktober 2003.

134. Mahavi A.H., Mesdaghinia A.R., Naghipoor D., Comparison of Heavy Metals Extraction Efficiency in Contaminated Soils by Various Concentrations of EDTA, *Pakistan Journal of Biological Sciences* 8: 1081-1085, 2005.
135. Mahimairaja S., Bolan S.N., Adriano D., Robinson B., Arsenic contamination and its risk management in complex environmental settings, *Adv. Agron.* 86, страна 1–82, 2005.
136. Maiz I., Arambarri I., Garcia R., Millán, E., Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis. *Environmental Pollution*, 110: 3–9, 2000.
137. Manojlović S., Ubović M., Bogdanović D., Dozet D., *Praktikum iz agrohemiје*, Poljoprivredni fakultet, Institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, 1991.
138. Marmiroli M., Antonioli G., Maestri E., Marmiroli N., Evidence of the involvement of plant ligno-cellulosic structure in the sequestration of Pb: an X-ray spectroscopy-based analysis, *Environmental Pollution* 134: 217-227, 2005.
139. Martinez C. E., McBride B.M., Cd, Cu, Pb, and Zn coprecipitates in Fe oxide formed at different pH; aging effects on metal solubility and extractability by citrate, *Environ. Toxicol. Chemistry.* 20: 122-126, 2001.
140. Mc Grath S.P., Zhao F.J., Phytoextraction of metals and metalloids from contaminated soils, *Current Opinion in Biotechnology* 14: 277-282, 2003.
141. Mc Kendry P., Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, *Bioresource Technology*, 83, страна 37–46, 2002.
142. Memon R.A., Aktoprakligül D., Zdemür A., Vertii A., Heavy Metal Accumulation and Detoxification Mechanisms in Plants, *Turk J Bot* 25: 111-121, 2001.
143. Mertens J., Luysaert S., Verheyena K., Use and abuse of trace metal concentrations in plant tissue for biomonitoring and phytoextraction, *Environmental Pollution*, 138, страна 1-4, 2005.
144. Mertens, J., Vervaeke, P., De Schrijver, A., Luysaert, S., Metal uptake by young trees from dredged brackish sediment: limitations and possibilities for phytoextraction and phytostabilisation. *Science of the Total Environment* 326: 209-215, 2004.
145. Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment Directorate-General For Environmental Protection, Department of Soil Protection. Circular on target values and

intervention values for soil remediation, Netherlands Government Gazette, No. 39, Хар, 4. Фебруар 2000. доступно на: http://www2.minvrom.nl/Docs/internationaal/S_I2000.pdf.

146. Monti A., Di Virgilio N., Venturi G., Mineral composition and ash content of six major energy crops, *Biomass and Bioenergy* 32, страна 216 - 223, 2008.

147.

148. Moors H.M.E., Dijkema P.J. G., Embedded industrial production systems Lessons from waste management in zinc production, *Technological Forecasting & Social Change* 73, страна 250–265, 2006.

149. Moors H.M.E., Mulder F. K., Vergragtc J. P., Towards cleaner production: barriers and strategies in the base metals producing industry, *Journal of Cleaner Production*, 13, страна 657-668, 2005.

150. Mühlbachová G., Microbial biomass dynamics after addition of EDTA into heavy metal contaminated soils, *Plant Soil Environment*, 55 (12): 544–550, 2009.

151. Mühlbachová G., Száková J., Tlustoš P., The heavy metal availability in long-term polluted soils as affected by EDTA and alfalfa meal treatments, *Plant Soil Environ.*, 58: 551–556, 2012.

152. Mulligan N.C., Yong N.R., Gibbs F.B., Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation, *Engineering Geology*, Volume 60, Issues 1–4, страна 193-207, 2001.

153. Nevel V.L., Mertens J, Oorts K., Verheyen K., Phytoextraction of metals from soils: How far from practice?, *Environmental Pollution* 150: 34-40, 2007.

154. Nikolić B, Vučurović D., Ostojić S., Obojena metalurgija Jugoslavije na kraju XX veka, Monografija, Nikolić B., Stanojević D., Poglavlje o cinku, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd, страна. 43-59, 2002.

155. Obernberger I., Biedermann F., Fractionated heavy metal separation in biomass combustion plants - possibilities, technological approach, experiences, Proc. of the international conference "The impact of mineral impurities in solid fuel combustion", Kona, Hawaii, Engineering Foundation (ed), New York, United States, 1997.

156. Obernberger I., Brunner T., Barnthaler G., Chemical properties of solid biofuels—significance and impact, *Biomass and Bioenergy* 30: 973–982, 2006.

157. Obernberger I., Supancic K., Possibilities of ash utilisation from biomass combustion plants. Proceedings of the 17th European Biomass Conference & Exhibition, June/July 2009, Hamburg, ETA-Renewable Energies (Ed.), Italy, 2009.
158. Obernberger I., Thek G., Physical characterisation and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behaviour, *Biomass and Bioenergy* 27: 653–669, 2004.
159. Obratov-Petković D., Bjedov I., Belanović S., Teški metali u listovima *Hypericum perforatum* L. na serpentinskim zemljištima Srbije, *Glasnik Šumarskog fakulteta, Beograd*, 98, страна 143-154, 2008.
160. Otterpohl R., Options for alternative types of sewerage and treatment systems directed to improvement of the overall performance. *Water Science and Technology*, 45(3), страна 149–158, 2002.
161. Palmer C.D., Wittbrodt P.R., Processes Affecting the Remediation of Chromium-Contaminated sites. *Environmental Health Perspectives*, Vol. 92 p. 25–40, 1991.
162. Panwar S.B., Ahmed S.K., Mittal B.S., Phytoremediation of nickel-contaminated soils by Brassica species, *Environment, Development and Sustainability* 4: 1–6, 2002.
163. Park J., Jung Y., Han M., Lee S., Simultaneous removal of cadmium and turbidity in contaminated soil-washing water by DAF and electroflotation. *Water Science and Technology*, 46 (11–12), страна 225–230, 2002.
164. Pataki E.G., Crotty M.E., Draft DER-10, Technical guidance for site investigation and remediation, New York State Department of Environmental Conservation, Division of Environmental Remediation, New York, 2002.
165. Pierzynski, G.M., Schwab A.P., Bioavailability of zinc, cadmium, and lead in a metal-contaminated alluvial soil, *J. Environ. Qual.* 22:247–254, 1993.
166. Pietrzak U., Uren N., Remedial options for copper-contaminated vineyard soils, *Soil Res.* 49, страна 44–55, 2011.
167. Pirkle, J.L., Kaufmann R.B., Brody D.J., Hickman T., Gunter E.W., Paschal D.C., Exposure of the U.S. population to lead, 1991–1994. *Environ. Health Perspectives* 106:745–750, 1998.
168. Pitchell, J., Kuroiwa K., Sawyer H.T., Distribution of Pb, Cd and Ba in soils and plants of two contaminated soils, *Environ. Pollut.* 110:171–178, 1999.

169. Pollard J.A., Baker A.J.M., Deterrence of herbivory by zinc hyperaccumulation in *Thlaspi caerulescens* (Brassicaceae). *New Phytol* 135, страна 655-658, 1997.
170. Prokić D., Stepanov J., Ćurčić Lj., Stevanović Čarapina H., Marjanović P., Ispitivanje mogućnosti remedijacije zemljišta sa odlagališta otpada kontaminiranih arsenom (As), *Reciklaža i održivi razvoj*, 5, страна 10–17, 2012.
171. Pulford I.D., Watson C., Phytoremediation of heavy metal contaminated land by trees – a review, *Environment International* 29 (4): 529–540, 2003.
172. Raskin I., Nanda Kumar P.B.A., Dushenkov S., Salt D.E., Bioconcentration of heavy metals by plants. *Curr Opin Biotechnol* 5, страна 285-290, 1994.
173. Rauret G., Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment, *Talanta* 46: 449–455, 1998.
174. Reeves R.D., Baker A.J.M., Metal-accumulating plants. In *Phytoremediation of toxic Metals: Using Plants to Clean up the Environment*, eds, I Raskin, BD Ensley, страна 193-229, John Wiley & Sons Inc, New York, NY, 1999
175. Remaley T., Common Mullein, Plant Conservation Alliances, Alien Plant Working Group, Alien Plant Invaders of Natural Areas, 20 May 2005, доступно на: <http://www.nps.gov/plants/alien/>, преузето 17/04/2011.
176. Retsch GmbH & Co.KG, Size reduction and homogenization with ball mill, Haan, Nemačka, 2004.
177. Robinson B., Schulin R., Nowack B., Roulier S., Menon M., Clothier B., Green S., Mills T., Phytoremediation for the management of metal flux in contaminated sites, *For. Snow Landsc. Res.* 80, 2: 221–234, 2006.
178. Romheld V., Marschner H., Mobilization of iron in the rhizosphere of different plant species, *Adv. Plant Nutr.* 2:155–204, 1986.
179. Rončević S. Karakterizacija bioremedijacionih procesa u zemljištu i podzemnim vodama zagađenih naftom i derivatima na lokalitetu Ratno ostrvo, doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno – matematički fakultet, Departman za hemiju, Novi Sad, 2007.
180. Rosselli W., Keller C., Boschi K., Phytoextraction capacity of trees growing on a metal contaminated soil, *Plant and Soil*, 256, страна 265–272, 2003.
181. Sara M. N., Site assessment and remediation handbook, Second Edition, Lewis Publishers, CRC Press LLC, Boca Raton-London-New York-Washington, 2003.

182. Savin A., Veselinović D., Marković D., The correlation of the values of plant-available Pb and Cd in soil determined using different types of extragens, J. Serb. Chem. Soc. 69 (12): 1145–1151, 2004.
183. Sebastiani L., Scebba F., Tognetti R., Heavy metal accumulation and growth responses in poplar clones Eridano (*Populus deltoides maximowiczii*) and I-214 (*P. euramericana*) exposed to industrial waste, Environmental and Experimental Botany 52: 79-88, 2004.
184. Simard J.M., Benoit D.L., Effect of repetitive mowing on Common Ragweed (*Ambrosia Artemisiifolia* L.) pollen and seed production, Ann Agric Environ Med 18: 55–62, 2011.
185. Službeni glasnik RS, 50/2012, Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje.
186. Službeni Glasnik RS, 56/2010, Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada.
187. Sužbeni Glasnik RS, 92/2010, Uredba o odlaganju otpada na deponije.
188. Službeni Glasnik RS, 88/2010. Uredba o programu sistemskog praćenja kvaliteta zemljišta, indikatorima za ocenu rizika od degradacije zemljišta i metodologiji za izradu remedijacionih programa.
189. Službeni glasnik RS, 145/14, Zakon o energetici.
190. Smith, L.A., Means, J.L., Chen, A., Alleman, B., Chapman, C.C., Tixier, J.S., Jr., Brauning, S.E., Gavaskar, A.R., and Royer, M.D., Remedial Options for Metals-Contaminated Sites, Lewis Publishers, Boca Raton, FL., 1995.
191. SRPS CEN/TS 14780, Čvrsta biogoriva — Metode za pripremu uzorka, 2009.
192. SRPS CEN/TS 15290, Čvrsta biogoriva — Određivanje osnovnih elemenata, 2009.
193. SRPS CEN/TS 15297, Čvrsta biogoriva — Određivanje sporednih elemenata, 2009.
194. SRPS CEN/TS 15104, Čvrsta biogoriva — Određivanje ukupnog sadržaja ugljenika, vodonika i azota — Instrumentalne metode, 2009.
195. SRPS EN 14775, Čvrsta biogoriva — Određivanje sadržaja pepela, 2011.

196. SRPS EN 15169, Karakterizacija otpada - Određivanje gubitka žarenjem u uzorcima otpada, mulja i sedimenata, 2010.
197. SRPS EN ISO 11885, Kvalitet vode — Određivanje odabranih elemenata optičkom emisionom spektrometrijom induktivno spregnute plazme (ICP-OES), 2011.
198. SRPS EN ISO 11969, Kvalitet vode — Određivanje sadržaja arsena — Metoda atomskoapsorpcione spektrometrije (postupak hidriranja), 2009.
199. SRPS EN 14774-1, Čvrsta biogoriva — Određivanje sadržaja vlage — Metoda sušenja u sušnici — Deo 1: Ukupna vlaga — Referentna metoda, 2011.
200. SRPS EN 14774-2, Čvrsta biogoriva — Određivanje sadržaja vlage — Metoda sušenja u sušnici — Deo 2: Ukupna vlaga — Pojednostavljena metoda, 2011.
201. SRPS EN 14774-3, Čvrsta biogoriva — Određivanje sadržaja vlage — Metoda sušenja u sušnici — Deo 3: Vlaga u opštem uzorku za analizu, 2011.
202. SRPS ISO 10390, Kvalitet zemljišta, Određivanje pH-vrednosti, 2007.
203. SRPS ISO 11465, Kvalitet zemljišta, Određivanje sadržaja suve materije i vode u obliku masene frakcije, Gravimetrijska metoda, 2002.
204. SRPS ISO 11464, Kvalitet zemljišta, Prethodna obrada uzoraka za fizičko-hemijske analize, 2004.
205. Stacey S., Merrington G., McLaughlin J.M., The effect of aging biosolids on the availability of cadmium and zinc in soil, *Europ. J. Soil Sci.* 52: 313-321, 2001.
206. Syam S. A., Dibyendu S., Sumathi K.M. S., Rupali D., Predicting potentially plant – available lead in contaminated residential sites, *Environ Monit Assess*, 175, страна 661 – 676, 2011.
207. Tampouris S, Papassiopi N, Paspaliaris I., Removal of contaminant metals from fine grained soils, using agglomeration, chloride solutions and pile leaching techniques. *Journal of Hazardous Materials*, 84 (2-3), страна 297-319, 2001.
208. Tessier A., Campbell P., Bisson M., Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal Chem* 51, страна 844-850, 1979.
209. TSEC-Biosys projekat: A whole systems approach to bioenergy demand and supply, Towards a Sustainable Energy Economy (TSEC) initiative: Plant Crops Bioenergy Research, University of Southampton and TSEC-Biosys consortium, Natural Environment Research Council, Imperial Centre for Energy Policy and Technology

- (ICEPT), UK, 2006., Доступно на: <<http://www.tsec-biosys.ac.uk>> pdf, преузето 30/10/12.
210. UNEP/CHW.7/11/Add.3, 22.07.2004., Interim guidelines on hazard characteristic H13 of Annex III to the Basel Convention.
211. Vamerali T., Bandiera M., Coletto L., Zanetti F., Dickinson M. N., Mosca G., Phytoremediation trials on metal- and arsenic-contaminated pyrite wastes (Torviscosa, Italy), *Environmental Pollution*, 157, страна 887–894, 2009.
212. Van Eijk R.J., I. Obernberger, K. Supancic, Options for increased utilization of ash from biomass combustion and co-firing, 30102040-PGR/R&E 11-2142, IEA Bioenergy Task 32, Deliverable D4, KEMA Nederland B.V., Arnhem, the Netherlands, 2012. Доступно на: <http://www.ieabcc.nl/publications/Ash_Utilization_KEMA.pdf>, преузето 05/05/14.
213. Vázquez-Murrieta, M.S., Migueles-Garduño, I., Franco-Hernández, O., Govaerts, B., Dendooven, L., C and N mineralization and microbial biomass in heavy metal-contaminated soil, *European Journal of Soil Biology* 42, страна 89–98, 2006.
214. Vassil A.D., Kapulnik Y., Raskin I., Salt E., The role of EDTA in lead transport and accumulation by Indian mustard, *Plant Physiol.* 117: 447–453, 1998.
215. Virkutyte J., Sillanpa M., Latostenma P., Electrokinetic soil remediation - critical overview, *The Science of the Total Environment* 289, страна 97-121, 2002.
216. Zalesny Jr. S. R., Bauer O. E., Selecting and utilizing *Populus* and *Salix* for landfill covers: implications for leachate irrigation, *International Journal of Phytoremediation* 9: 497 – 511, 2007.
217. Zanzi, R., Sjostrom K., Bjornbom E., Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperatures, *Biomass and Bioenergy* 23, страна 357–366, 2002.
218. Zayed M.A., Terry N., Chromium in the environment: factors affecting biological remediation, *Plant and Soil* 249, страна 139–156, 2003.
219. Zenteno C.D.M, De Freitas A.C.R., Fernandes A.B.R., Fontes F.P.M., Jordão P.C., Sorption of cadmium in some soil amendments for in situ recovery of contaminated soils, *Water Air Soil Pollut.* 224, страна 1418–1426, 2013.
220. Zhou D.M., Hao X.Z., Xue Y., Advances in remediation technologies of contaminated soils. *Ecology and Environmental Sciences*, 13(2), страна 234-42, 2004.

221. Zhou Z.C., Shangguan Z.P., Soil anti-scourability enhanced by plant roots. *Journal of Integrative Plant Biology* 47, страна 676–682, 2005.
222. ÖNORM S 2088-1: Contaminated sites – Risk assessment concerning the pollution of groundwater that is to be safeguarded, 2000.
223. ÖNORM S 2088-2 : Contaminated sites – Risk assessment for polluted soil concerning impacts on surface environments, 2000.
224. Wang Z., MacFarlane W. D., Evaluating the biomass production of coppiced willow and poplar clones in Michigan, USA, over multiple rotations and different growing conditions, *Biomass and Bioenergy*, Article in press, 1-9, 2012. Доступно на: <http://www.elsevier.com/locate/biombio>, преузето 30/10/12.
225. Wenzel W.W., Jockwer F., Accumulation of heavy metals in plants grown on mineralised soils of the Austrian Alps, *Environmental Pollution*, 104, страна 145-155, 1999.
226. Wilson C. A., Cresser M. S. и Davidson D. A., Sequential element extraction of soils from abandoned farms: An investigation of the partitioning of anthropogenic element inputs from historic land use. *Journal of Environmental Monitoring*, 8: 439–444, 2006.
227. Wu J., Hsu F.C., Cunningham S.D., Chelate-assisted Pb phytoextraction: Pb availability, uptake, and translocation constraints, *Environ. Sci. Technol.* 33:1898–1904, 1999.
228. Yang X., Feng Y., He Z., Stoffella P.J., Molecular mechanisms of heavy metal hyperaccumulation and phytoremediation, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 18: 339-353, 2005.
229. Yao Z., Lib J., Xie H., Yu C., Review on remediation technologies of soil contaminated by heavy metals, *Procedia Environmental Sciences*, 16, страна 722 – 729, 2012.
230. Yi L., Hong Y., Wang D., Zhu Y., Determination of free heavy metal ion concentrations in soils around a cadmium rich zinc deposit, *Geochemical Journal* 41 (4), The Geochemical Society of Japan, : 235-240, 2007.
231. Yoon J., Cao X., Zhou Q., Ma Q. L., Accumulation of Pb, Cu and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site, *Science of the Total Environment*, 368, страна 456-464, 2006.

10. Прилози

Прилог А Називи, врсте узорака и идентификациони бројеви узорака земљишта и биљака узоркованих у периоду истраживања (I – V година узорковања и испитивања)

Прилог Б Преглед основних параметара испитивања и једнократних додатних испитивања, примењених метода испитивања и коришћених техника и опреме за анализе

Прилог В Средње вредности, минималне и максималне вредности концентрација метала Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As и стандардна девијација концентрација у испитиваним узорцима земљишта у области корена испитиваних биљних врста током година истраживања

Прилог Г Израчунате средње вредности доступних концентрација метала Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у земљишту у областима корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година истраживања, минималне и максималне вредности и стандардна девијација концентрација

Прилог А: Називи, врсте узорака и идентификациони бројеви узорака земљишта и биљака узоркованих у периоду истраживања (I – V година узорковања и испитивања)

Година	Врста земљишта	Узорак земљишта	Ид. број	Узорак биљне културе	Ид. број
I	Контаминирано земљиште - локација Шабац*	Композитни узорак из зона корена узоркованих биљака	20 - 23s	<i>Artemisia artemisiifolia</i> L.- надземни део	20shoot
				false accacia - надземни део	21shoot
				<i>Ailanthus glandulosa</i> L. - надземни део	23shoot
	Незагађено земљиште - локација Београд**	Композитни узорак из зона корена узоркованих биљака	26 - 28s	<i>Artemisia artemisiifolia</i> L.- надземни део	26shoot
				false accacia - надземни део	28shoot
				<i>Ailanthus glandulosa</i> L. - надземни део	27shoot
II	Контаминирано земљиште - локација Шабац*	Композитни узорак - зона корена биљке <i>Artemisia artemisiifolia</i> L.	20s	<i>Artemisia artemisiifolia</i> L.- надземни део	20shoot
				<i>Artemisia artemisiifolia</i> L. - корен	20root
		Композитни узорак - зона корена биљке false accacia	21s	false accacia - надземни део	21shoot
				false accacia - корен	21root
		Композитни узорак- зона корена биљке <i>Ailanthus glandulosa</i> L.	23s	<i>Ailanthus glandulosa</i> L. - надземни део	23shoot
				<i>Ailanthus glandulosa</i> L. - корен	23root
		Композитни узорак- зона корена биљке - <i>Verbascum thapsus</i> L.	2s	<i>Verbascum thapsus</i> L. - надземни део	2shoot

Година	Врста земљишта	Узорак земљишта	Ид. број	Узорак биљне културе	Ид. број
				<i>Verbascum thapsus</i> L. - корен	2root
		Композитни узорак- зона корена биљке- <i>Populus ssp.</i>	5s	<i>Populus ssp.</i> - надземни део	5shoot
				<i>Populus ssp.</i> - корен	5root
III	Контаминирано земљиште - локација Шабац*	Композитни узорак - зона корена биљке <i>Artemisia artemisiifolia</i> L.	20s	<i>Artemisia artemisiifolia</i> L.- надземни део	20shoot
				<i>Artemisia artemisiifolia</i> L. - корен	20root
		Композитни узорак - зона корена биљке false accacia	21s	false accacia - надземни део	21shoot
				false accacia - корен	21root
		Композитни узорак- зона корена биљке <i>Ailanthus glandulosa</i> L.	23s	<i>Ailanthus glandulosa</i> L. - надземни део	23shoot
				<i>Ailanthus glandulosa</i> L- корен	23root
		Композитни узорак- зона корена биљке - <i>Verbascum thapsus</i> L.	2s	<i>Verbascum thapsus</i> L. - надземни део	2shoot
				<i>Verbascum thapsus</i> L. - корен	2root
		Композитни узорак- зона корена биљке- <i>Populus ssp.</i>	5s	<i>Populus ssp.</i> - надземни део	5shoot
				<i>Populus ssp.</i> - корен	5root

Година	Врста земљишта	Узорак земљишта	Ид. број	Узорак биљне културе	Ид. број
V	Контаминирано земљиште - локација Шабац*	Композитни узорак - зона корена биљке <i>Artemisia artemisiifolia</i> L.	20s	<i>Artemisia artemisiifolia</i> L.- надземни део	20shoot
				<i>Artemisia artemisiifolia</i> L.- корен	20root
		Композитни узорак - зона корена биљке false accacia	21s	false accacia - надземни део	21shoot
				false accacia - корен	21root
		Композитни узорак- зона корена биљке <i>Ailanthus glandulosa</i> L.	23s	<i>Ailanthus glandulosa</i> L. - надземни део	23shoot
				<i>Ailanthus glandulosa</i> L. - корен	23root
		Композитни узорак- зона корена биљке - <i>Verbascum thapsus</i> L.	2s	<i>Verbascum thapsus</i> L. - надземни део	2shoot
				<i>Verbascum thapsus</i> L. - корен	2root
		Композитни узорак- зона корена биљке- <i>Populus ssp.</i>	5s	<i>Populus ssp.</i> -надземни део	5shoot
				<i>Populus ssp.</i> - корен	5root
	Неконтаминирано земљиште - Шабац ***	Композитни узорак	Osc		

*контаминирано земљиште са поља испитивања GPS координате око N 44°44'77.5", E 19°43'28.1"

** неконтаминирано земљиште је узето са локације у Београду (Баново Брдо) GPS координате око N 44°77'58" , E 20°41'83"

***неконтаминирано земљиште - локација Шабац GPS координате око N 44°43'74.4", E 19°45'73.9"

Прилог Б: Преглед основних параметара испитивања и једнократних додатних испитивања, примењених метода испитивања и коришћених техника и опреме за анализе

Редни број	Параметар испитивања	Врста медија	Метода испитивања	Техника испитивања	Мерна опрема
1	Влага	земљиште, биљка - надземни део, биљка -корен	SRPS ISO 11465 2002; SRPS EN 14774-1 - 3, 2011.	гравиметријска метода	Аналитичка вага BL 210S, Sartorius, аналитичка вага AE 200, Mettler, Вакуум сушница VS 50C, ЕМК 71/4, Камбич
2	Пепео	земљиште, цела биљка	сагоревање на 550°C±25°C (SRPS EN 15169:2010) и на 815±25°C (ISO 1171:1997, повучен); SRPS EN 14775, 2011.	гравиметријска метода	Аналитичка вага BL 210S, Sartorius, аналитичка вага AE 200, Mettler, пећ за жарење К-9, Manfredi
3	pH вредност	земљиште	SRPS ISO 10390:2007	инструментална метода за рутинско одређивање pH-вредности помоћу стаклене електроде у суспензији земљишта у води, у размери 1:5 (запремински удео), у раствору калијум - хлорида концентрације 1 mol/L	pH-метар, са подешавањем нагиба и контролом температуре: pH-метар - кондуктометар Orion 5-Star Multimetar и pH метар WTW level 2
4	Олово Pb	земљиште, биљка -	Метода за припрему за	инструментална	Оптички емисиони

Редни број	Параметар испитивања	Врста медија	Метода испитивања	Техника испитивања	Мерна опрема
		надземни део, биљка -корен, пепео - земљиште и пепео - биљка	одређивање метала EPA Method 3050 B, SRPS CEN/TS 15297, 2009., SRPS CEN/TS 15290, 2009. Квантитативно одређивање врши се према методи EPA 200.7. и ISO 11885, 1996.	метода, атомска абсорпциона спектрофотометрија уз примену технике пламена (FLAAS); идукована куплована плазма - емисионом атомском спектроскопијом (ICP).	спектрометар са индуковано спрегнутом плазмом, Varian, модел Vista PRO; Атомски абсорпциони спектофотометар, Varian, модел SpectrAA 200
5	Кадмијум Cd	земљиште, биљка - надземни део, биљка -корен, пепео - земљиште и пепео - биљка	Метода за припрему за одређивање метала EPA Method 3050 B, SRPS CEN/TS 15297, 2009., SRPS CEN/TS 15290, 2009. Квантитативно одређивање врши се према методи EPA 200.7. и ISO 11885, 1996.	инструментална метода, атомска абсорпциона спектрофотометрија уз примену технике пламена (FLAAS); идукована куплована плазма - емисионом атомском спектроскопијом (ICP).	Оптички емисиони спектрометар са индуковано спрегнутом плазмом, Varian, модел Vista PRO; Атомски абсорпциони спектофотометар, Varian, модел SpectrAA 200
6	Цинк Zn	земљиште, биљка - надземни део, биљка -корен, пепео - земљиште и пепео - биљка	Метода за припрему за одређивање метала EPA 3050 B, SRPS CEN/TS 15297, 2009., SRPS CEN/TS 15290, 2009. Квантитативно одређивање врши се	инструментална метода, атомска абсорпциона спектрофотометрија уз примену технике пламена (FLAAS); идукована куплована	Оптички емисиони спектрометар са индуковано спрегнутом плазмом, Varian, модел Vista PRO; Атомски абсорпциони спектофотометар, Varian,

Редни број	Параметар испитивања	Врста медија	Метода испитивања	Техника испитивања	Мерна опрема
			према методи EPA 200.7. и ISO 11885, 1996.	плазма - емисионом атомском спектроскопијом (ICP).	модел SpectrAA 200
7	Бакар Cu	земљиште, биљка - надземни део, биљка -корен, пепео - земљиште и пепео - биљка	Метода за припрему за одређивање метала EPA 3050 B, SRPS CEN/TS 15297, 2009., SRPS CEN/TS 15290, 2009. Квантитативно одређивање врши се према методи EPA 200.7. и ISO 11885, 1996.	инструментална метода, атомска абсорпциона спектрофотометрија уз примену технике пламена (FLAAS); идукована куплована плазма - емисионом атомском спектроскопијом (ICP).	Оптички емисиони спектрометар са индуковано спрегнутом плазмом, Varian, модел Vista PRO; Атомски абсорпциони спектофотометар, Varian, модел SpectrAA 200
8	Никл Ni	земљиште, биљка - надземни део, биљка -корен, пепео - земљиште и пепео - биљка	Метода за припрему за одређивање метала EPA 3050 B, SRPS CEN/TS 15297, 2009., SRPS CEN/TS 15290, 2009. Квантитативно одређивање врши се према методи EPA 200.7. и ISO 11885, 1996.	инструментална метода, атомска абсорпциона спектрофотометрија уз примену технике пламена (FLAAS); идукована куплована плазма - емисионом атомском спектроскопијом (ICP).	Оптички емисиони спектрометар са индуковано спрегнутом плазмом, Varian, модел Vista PRO; Атомски абсорпциони спектофотометар, Varian, модел SpectrAA 200
9	Хром Cr	земљиште, биљка - надземни део, биљка	Метода за припрему за одређивање метала EPA	инструментална метода, атомска	Оптички емисиони спектрометар са

Редни број	Параметар испитивања	Врста медија	Метода испитивања	Техника испитивања	Мерна опрема
		-корен, пепео - земљиште и пепео - биљка	3050 В, SRPS CEN/TS 15297, 2009., SRPS CEN/TS 15290, 2009. Квантитативно одређивање врши се према методи EPA 200.7. и ISO 11885, 1996.	абсорпциона спектрофотометрија уз примену технике пламена (FLAAS); идукована куплована плазма - емисионом атомском спектроскопијом (ICP).	индуковано спрегнутом плазмом, Varian, модел Vista PRO; Атомски абсорпциони спектофотометар, Varian, модел SpectrAA 200
10	Арсен As	земљиште, биљка - надземни део, биљка -корен, пепео - земљиште и пепео - биљка	Метода за припрему за одређивање метала EPA 3050 В, SRPS CEN/TS 15297, 2009., SRPS CEN/TS 15290, 2009. Квантитативно одређивање врши се према методи EPA 200.7. и ISO 11885, 1996.	инструментална метода, атомска абсорпциона спектрофотометрија уз примену технике генерације хидрида (GHAAS); идукована куплована плазма - емисионом атомском спектроскопијом (ICP).	Оптички емисиони спектрометар са индуковано спрегнутом плазмом, Varian, модел Vista PRO; Атомски абсорпциони спектофотометар, Varian, модел SpectrAA 200
11	Жива Hg	земљиште, биљка - надземни део, биљка -корен, пепео - земљиште и пепео - биљка	Метода за припрему за одређивање метала у узорцима земљишта и биљака EPA 3050 В, SRPS CEN/TS 15297, 2009. Квантитативно одређивање врши се	инструментална метода, атомска абсорпциона спектрофотометрија уз примену технике хладне паре.	Атомски абсорпциони спектофотометар, Varian, модел SpectrAA 200

Редни број	Параметар испитивања	Врста медија	Метода испитивања	Техника испитивања	Мерна опрема
			према методи EPA 245.1.		
12	Антимон Sb	земљиште, биљка - надземни део, биљка -корен, пепео - земљиште и пепео - биљка	Метода за припрему за одређивање метала EPA 3050 B, SRPS CEN/TS 15297, 2009., SRPS CEN/TS 15290, 2009. Квантитативно одређивање врши се према методи EPA 200.7. и ISO 11885, 1996.	инструментална метода, идукована куплована плазма - емисионом атомском спектроскопијом (ICP).	Оптички емисиони спектрометар са индуковано спрегнутом плазмом, Varian, модел Vista PRO; Атомски апсорпциони спектофотометар, Varian, модел SpectrAA 200
13	Баријум Ba	земљиште, биљка - надземни део, биљка -корен, пепео - земљиште и пепео - биљка	Метода за припрему за одређивање метала EPA 3050 B, SRPS CEN/TS 15297, 2009., SRPS CEN/TS 15290, 2009. Квантитативно одређивање врши се према методи EPA 200.7. и ISO 11885, 1996.	инструментална метода, идукована куплована плазма - емисионом атомском спектроскопијом (ICP).	Оптички емисиони спектрометар са индуковано спрегнутом плазмом, Varian, модел Vista PRO; Атомски апсорпциони спектофотометар, Varian, модел SpectrAA 200
14	Гвожђе Fe	земљиште	Метода за припрему за одређивање метала EPA 3050 B. Квантитативно одређивање врши се према методи EPA 200.7. и ISO 11885, 1996.	инструментална метода, идукована куплована плазма - емисионом атомском спектроскопијом (ICP).	Оптички емисиони спектрометар са индуковано спрегнутом плазмом, Varian, модел Vista PRO; Атомски апсорпциони спектофотометар, Varian, модел SpectrAA 200
15	Манган Mn	земљиште	Метода за припрему за	инструментална	Оптички емисиони

Редни број	Параметар испитивања	Врста медија	Метода испитивања	Техника испитивања	Мерна опрема
			одређивање метала ЕРА 3050 В. Квантитативно одређивање врши се према методи ЕРА 200.7. и ISO 11885, 1996.	метода, идукована куплована плазма - емисионом атомском спектроскопијом (ICP).	спектрометар са индуковано спрегнутом плазмом, Varian, модел Vista PRO; Атомски апсорпциони спектофотометар, Varian, модел SpectrAA 200
16	Доња и горња топлотна моћ	биљке	EN 14918, 2009., SRPS CEN/TS 15104, 2009., ISO/TS 12902, 2001.	калориметрија	калориметар са бомбом
17	рН вредност	процедна вода	ISO 10523, 2008.	електрохемијски	рН-метарса подешавањем нагиба и контролом температуре: рН метар WTW level 2
18	Олово Pb	процедна вода	SRPS EN ISO 11885, 2011., SRPS EN ISO 11969, 2009.	инструментална, идукована куплована плазма - емисионом атомском спектроскопијом (ICP)	Оптички емисиони спектрометар са индуковано спрегнутом плазмом, Varian, модел Vista PRO
19	Кадмијум Cd	процедна вода	SRPS EN ISO 11885, 2011.	инструментална, идукована куплована плазма - емисионом атомском спектроскопијом (ICP)	Оптички емисиони спектрометар са индуковано спрегнутом плазмом, Varian, модел Vista PRO
20	Цинк Zn	процедна вода	SRPS EN ISO 11885, 2011.	инструментална, идукована куплована	Оптички емисиони спектрометар са

Редни број	Параметар испитивања	Врста медија	Метода испитивања	Техника испитивања	Мерна опрема
				плазма - емисионом атомском спектроскопијом (ICP)	индуковано спрегнутом плазмом, Varian, модел Vista PRO
21	Бакар Cu	процедна вода	SRPS EN ISO 11885, 2011.	инструментална, идукована куплована плазма - емисионом атомском спектроскопијом (ICP)	Оптички емисиони спектрометар са индуковано спрегнутом плазмом, Varian, модел Vista PRO
22	Никл Ni	процедна вода	SRPS EN ISO 11885, 2011.	инструментална, идукована куплована плазма - емисионом атомском спектроскопијом (ICP)	Оптички емисиони спектрометар са индуковано спрегнутом плазмом, Varian, модел Vista PRO
23	Хром Cr	процедна вода	SRPS EN ISO 11885, 2011.	инструментална, идукована куплована плазма - емисионом атомском спектроскопијом (ICP)	Оптички емисиони спектрометар са индуковано спрегнутом плазмом, Varian, модел Vista PRO
24	Арсен As	процедна вода	EPA 200.7. и ISO 11885, 1996. и SRPS EN ISO 11969, 2009.	инструментална метода, атомска абсорпциона спектрофотометрија уз примену технике генерације хидрида	Оптички емисиони спектрометар са индуковано спрегнутом плазмом, Varian, модел Vista PRO; Атомски абсорпциони

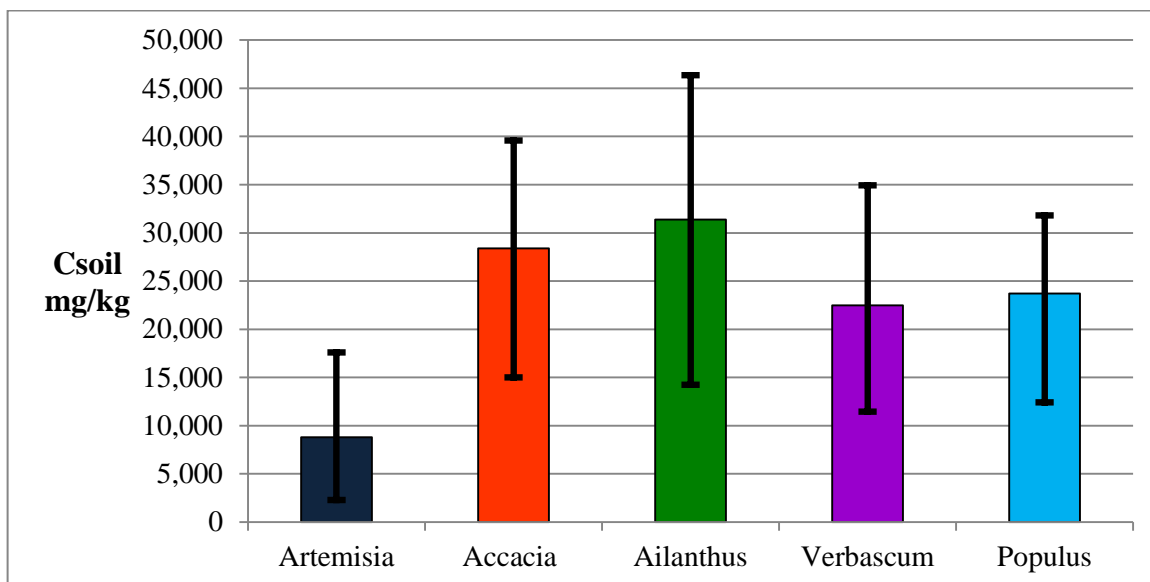
Редни број	Параметар испитивања	Врста медија	Метода испитивања	Техника испитивања	Мерна опрема
				(GHAAS); идукована куплована плазма - емисионом атомском спектроскопијом (ICP).	спектофотометар, Varian, модел SpectrAA 200
25	Жива Hg	процедна вода	EPA 245.1.	инструментална метода, атомска абсорпциона спектрофотометрија уз примену технике хладне паре.	Атомски абсорпциони спектофотометар, Varian, модел SpectrAA 200
26	Антимон Sb	процедна вода, pepeo биљака: Verbascum, Populus	SRPS EN ISO 11885, 2011.	инструментална, идукована куплована плазма - емисионом атомском спектроскопијом (ICP)	Оптички емисиони спектрометар са индуковано спрегнутом плазмом, Varian, модел Vista PRO
27	Баријум Ba	процедна вода, pepeo биљака: Verbascum, Populus	SRPS EN ISO 11885, 2011.	инструментална, идукована куплована плазма - емисионом атомском спектроскопијом (ICP)	Оптички емисиони спектрометар са индуковано спрегнутом плазмом, Varian, модел Vista PRO
28	Гвожђе Fe	процедна вода, pepeo биљака: Artemisia, Verbascum, Populus	SRPS EN ISO 11885, 2011.	инструментална, идукована куплована плазма - емисионом атомском спектроскопијом	Оптички емисиони спектрометар са индуковано спрегнутом плазмом, Varian, модел Vista PRO

Редни број	Параметар испитивања	Врста медија	Метода испитивања	Техника испитивања	Мерна опрема
				(ICP)	
29	Манган Mn	процедна вода, пепео биљака: Artemisia, Verbascum, Populus	SRPS EN ISO 11885, 2011.	инструментална, идукована куплована плазма - емисионом атомском спектроскопијом (ICP)	Оптички емисиони спектрометар са индуковано спрегнутом плазмом, Varian, модел Vista PRO
30	Калцијум Ca	пепео биљака: Verbascum, Populus	SRPS EN ISO 11885, 2011.	инструментална, идукована куплована плазма - емисионом атомском спектроскопијом (ICP)	Оптички емисиони спектрометар са индуковано спрегнутом плазмом, Varian, модел Vista PRO
31	Магнезијум Mg	пепео биљака: Verbascum, Populus	SRPS EN ISO 11885, 2011.	инструментална, идукована куплована плазма - емисионом атомском спектроскопијом (ICP)	Оптички емисиони спектрометар са индуковано спрегнутом плазмом, Varian, модел Vista PRO
32	Натријум Na	пепео биљака: Verbascum, Populus	SRPS EN ISO 11885, 2011.	инструментална, идукована куплована плазма - емисионом атомском спектроскопијом (ICP)	Оптички емисиони спектрометар са индуковано спрегнутом плазмом, Varian, модел Vista PRO
33	Калијум K	пепео биљака: Verbascum, Populus	SRPS EN ISO 11885, 2011.	инструментална, идукована куплована плазма - емисионом	Оптички емисиони спектрометар са индуковано спрегнутом

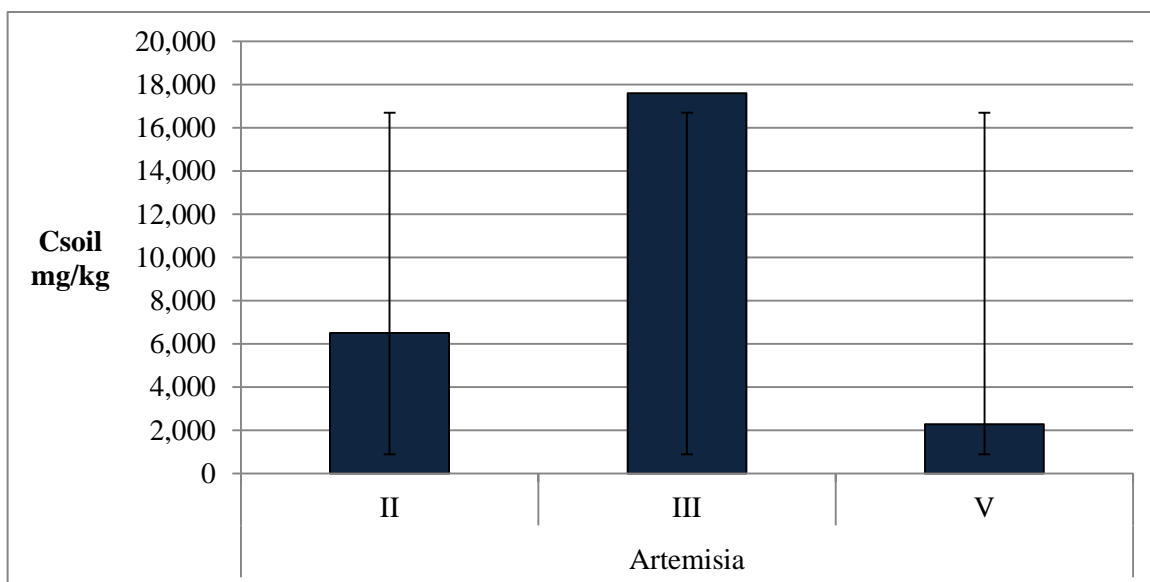
Редни број	Параметар испитивања	Врста медија	Метода испитивања	Техника испитивања	Мерна опрема
				атомском спектроскопијом (ICP)	плазмом, Varian, модел Vista PRO
34	Фосфор P	пепео биљака: Verbascum, Populus	SRPS EN ISO 11885, 2011.	инструментална, идукована куплована плазма - емисионом атомском спектроскопијом (ICP)	Оптички емисиони спектрометар са индуковано спрегнутом плазмом, Varian, модел Vista PRO
35	Алуминијум Al	пепео биљака: Verbascum, Populus	SRPS EN ISO 11885, 2011.	инструментална, идукована куплована плазма - емисионом атомском спектроскопијом (ICP)	Оптички емисиони спектрометар са индуковано спрегнутом плазмом, Varian, модел Vista PRO
36	Кобалт Co	пепео биљака: Verbascum, Populus	SRPS EN ISO 11885, 2011.	инструментална, идукована куплована плазма - емисионом атомском спектроскопијом (ICP)	Оптички емисиони спектрометар са индуковано спрегнутом плазмом, Varian, модел Vista PRO
37	Молибден Mo	пепео биљака: Verbascum, Populus	SRPS EN ISO 11885, 2011.	инструментална, идукована куплована плазма - емисионом атомском спектроскопијом (ICP)	Оптички емисиони спектрометар са индуковано спрегнутом плазмом, Varian, модел Vista PRO
38	Ванадијум V	пепео биљака:	SRPS EN ISO 11885,	инструментална,	Оптички емисиони

Редни број	Параметар испитивања	Врста медија	Метода испитивања	Техника испитивања	Мерна опрема
		Verbascum, Populus	2011.	индукована куплована плазма - емисионом атомском спектроскопијом (ICP)	спектрометар са индуковано спрегнутом плазмом, Varian, модел Vista PRO
39	Титан Ti	пепео биљака: Verbascum, Populus	SRPS EN ISO 11885, 2011.	инструментална, индукована куплована плазма - емисионом атомском спектроскопијом (ICP)	Оптички емисиони спектрометар са индуковано спрегнутом плазмом, Varian, модел Vista PRO

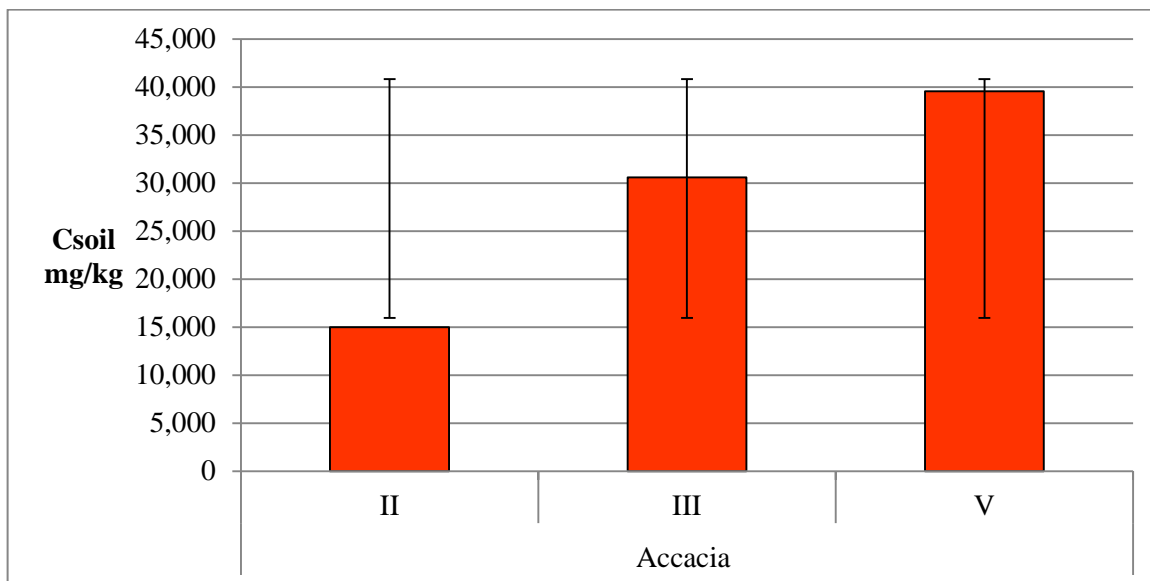
Прилог В Средње вредности, минималне и максималне вредности концентрација метала Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As и стандардна девијација концентрација у испитиваним узорцима земљишта у области корена испитиваних биљних врста током година истраживања



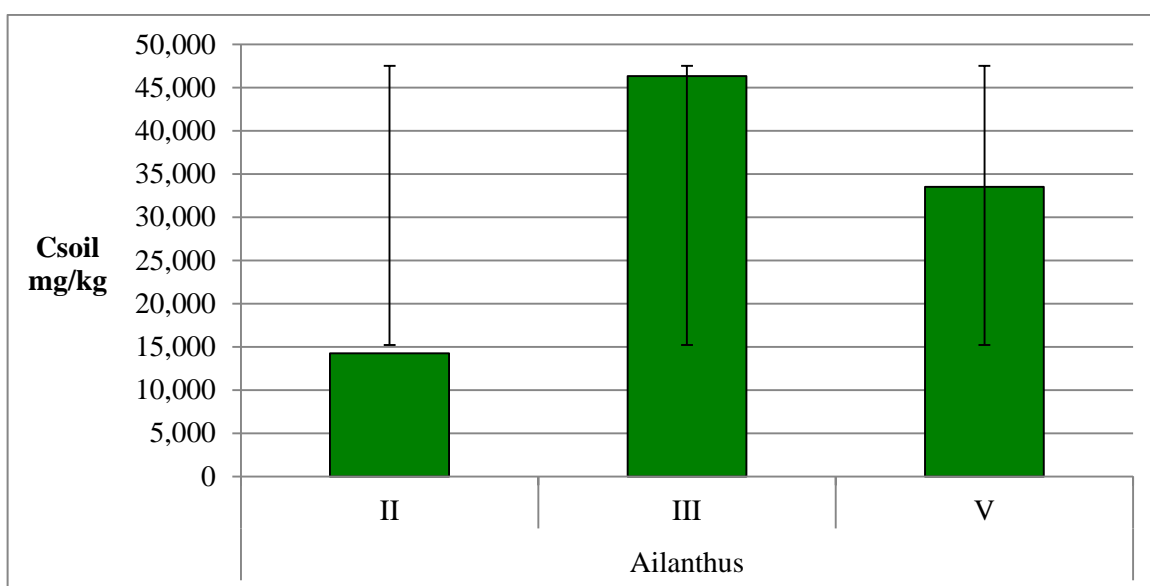
Слика В.1. Средње вредности, минималне и максималне вредности концентрација Pb у земљишту у областима корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. (за период II-V година истраживања)



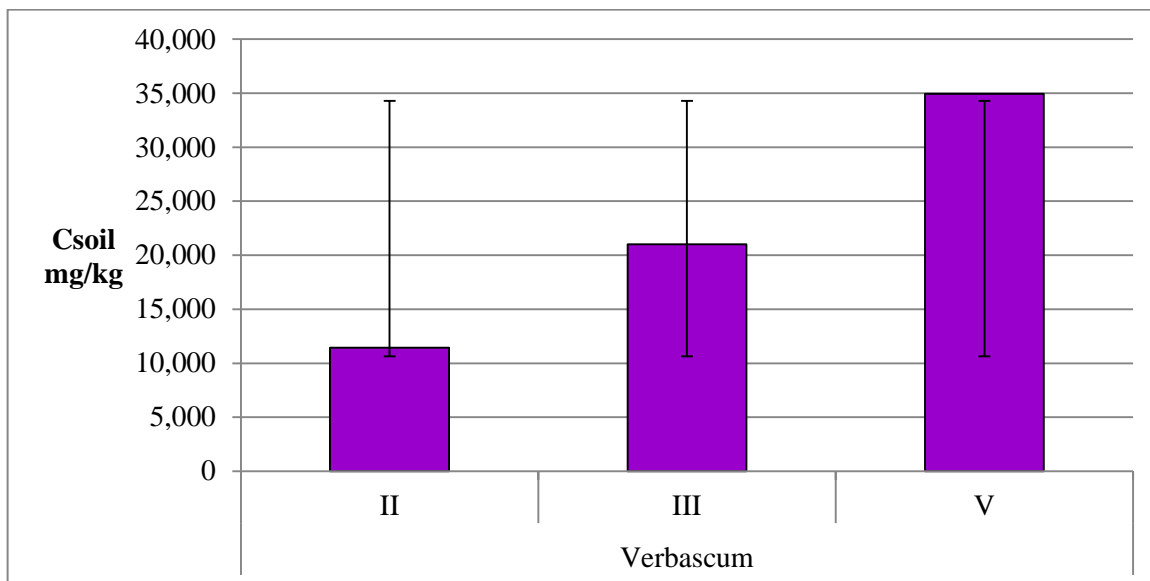
Слика В.1.1. Стандардна девијација концентрација Pb у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L. за II, III и V годину испитивања



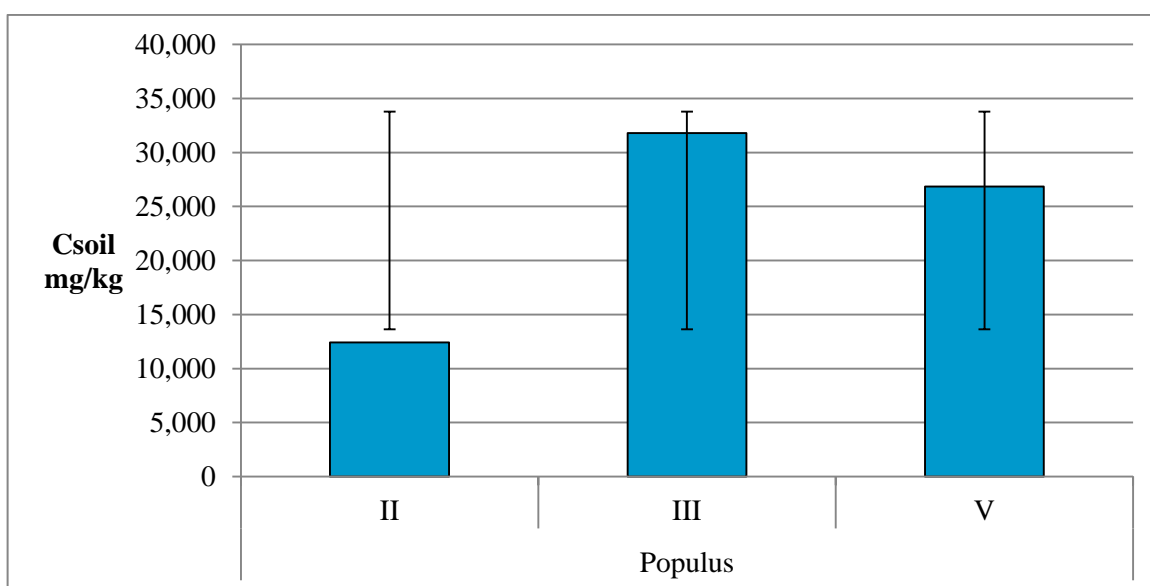
Слика В.1.2. Стандардна девијација концентрација Pb у земљишту у области корена *false асасіа* за II, III и V годину испитивања



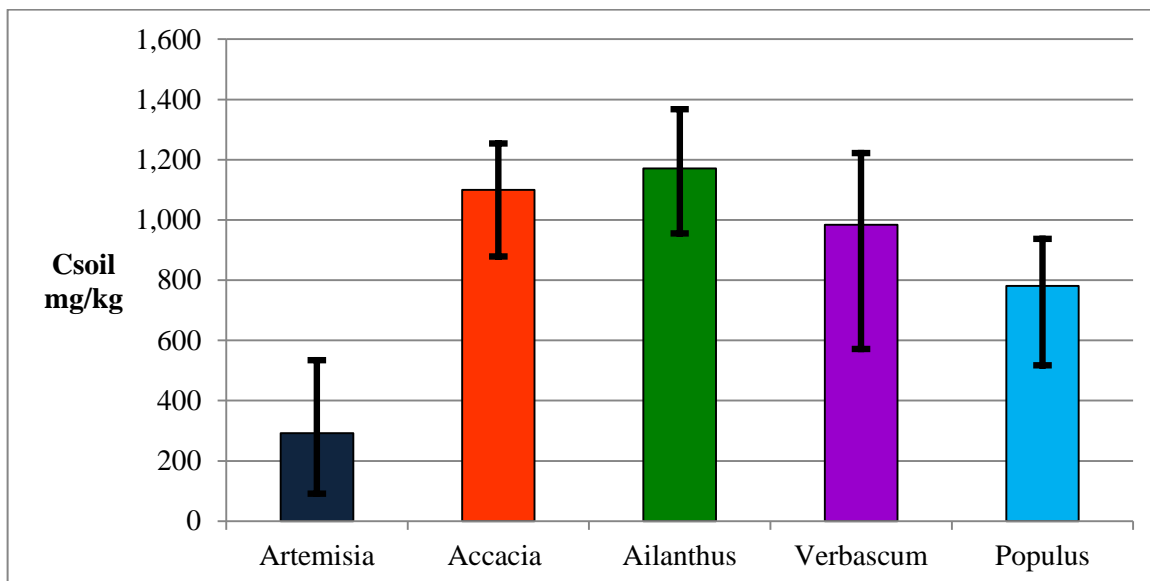
Слика В.1.3. Стандардна девијација концентрација Pb у земљишту у области корена *Ailanthus glandulosa* L. за II, III и V годину испитивања



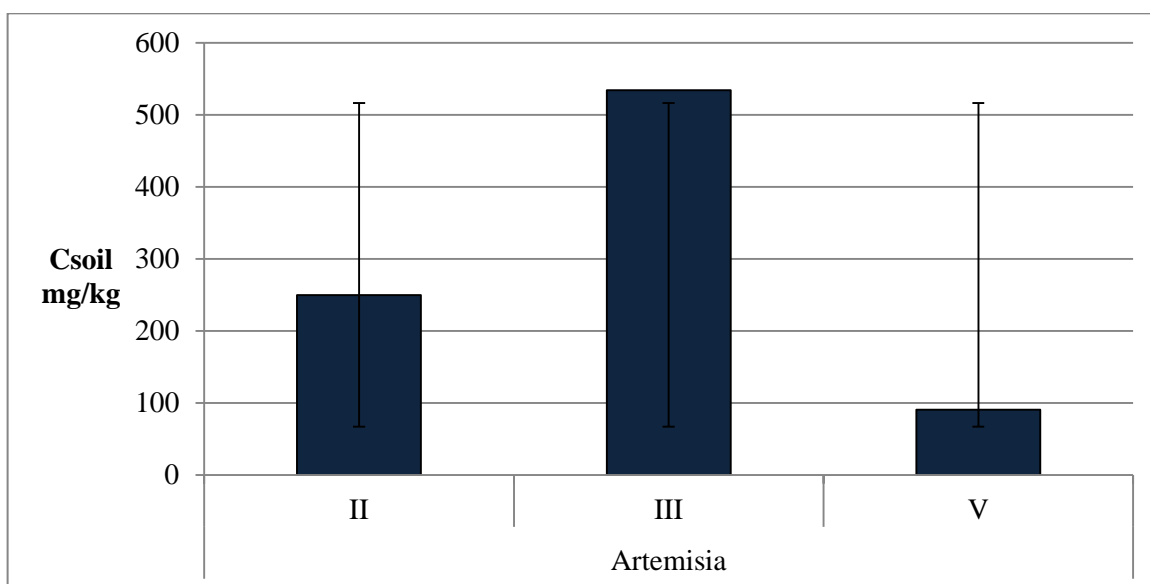
Слика В.1.4. Стандардна девијација концентрација Pb у земљишту у области корена *Verbascum thapsus* L. за II, III и V годину испитивања



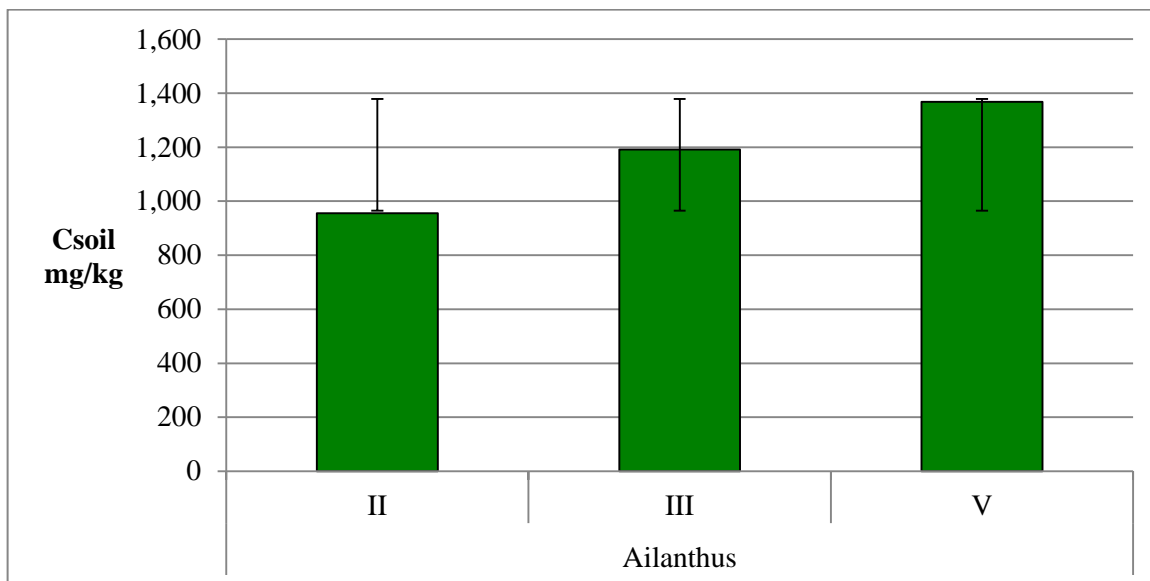
Слика В.1.5. Стандардна девијација концентрација Pb у земљишту у области корена *Populus ssp.* за II, III и V годину испитивања



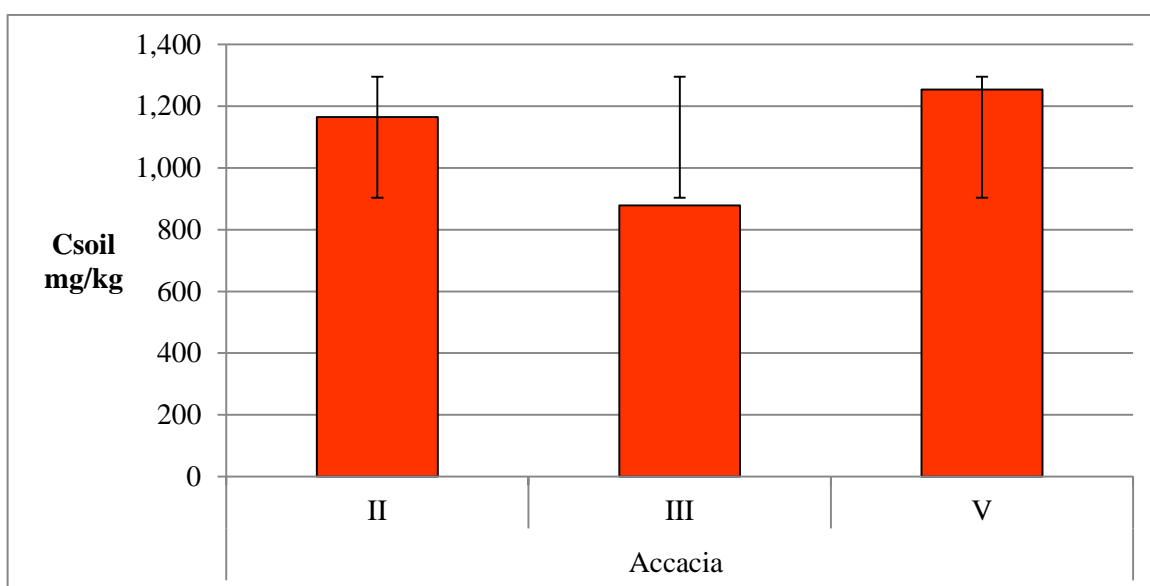
Слика В.2. Средње вредности, минималне и максималне вредности концентрација Cd у земљишту у областима корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. (за период II-V година истраживања)



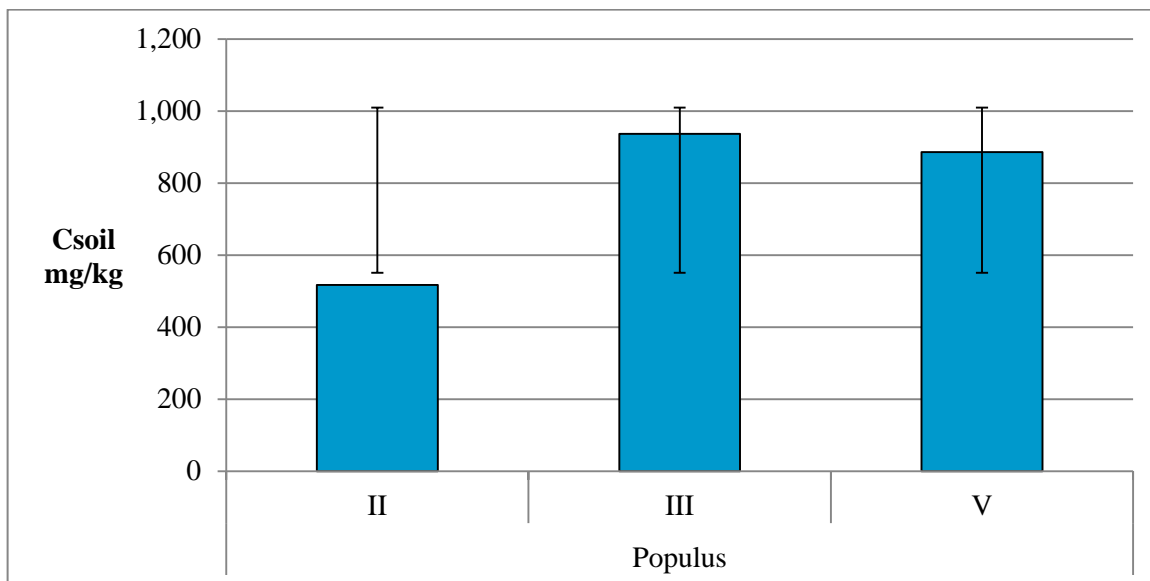
Слика В.2.1. Стандардна девијација концентрација Cd у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L. за II, III и V годину испитивања



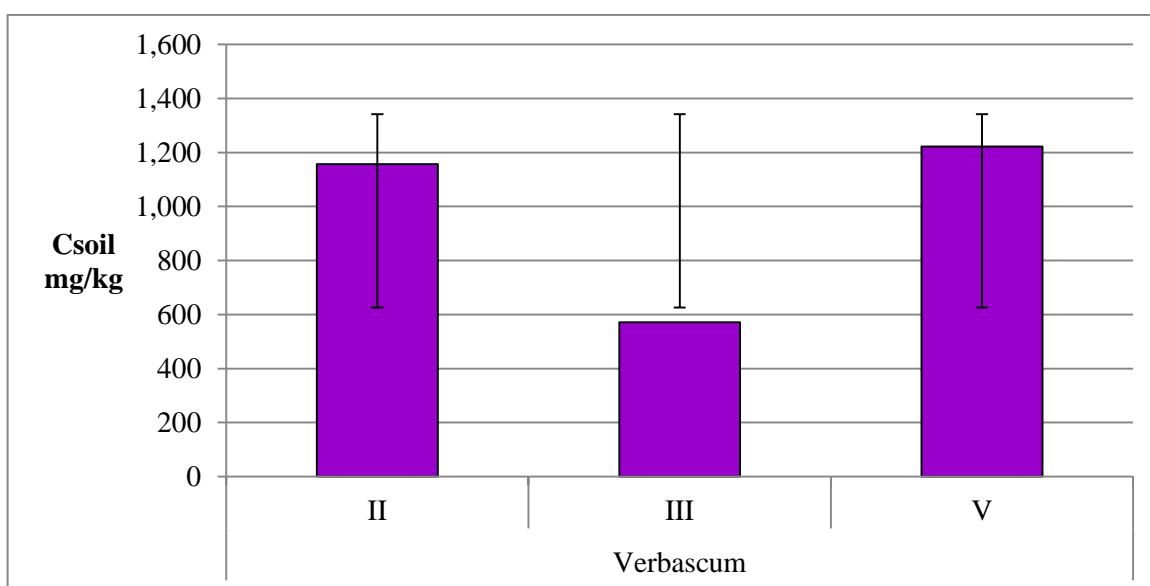
Слика В.2.2. Стандардна девијација концентрација Cd у земљишту у области корена *Ailanthus glandulosa* L. за II, III и V годину испитивања



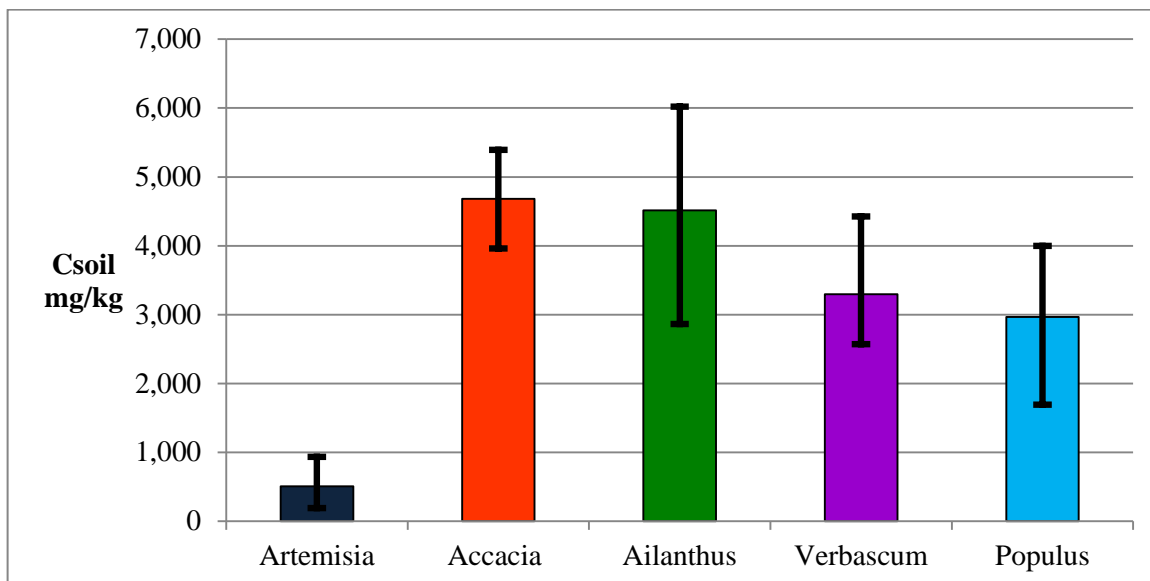
Слика В.2.3. Стандардна девијација концентрација Cd у земљишту у области корена false acacia за II, III и V годину испитивања



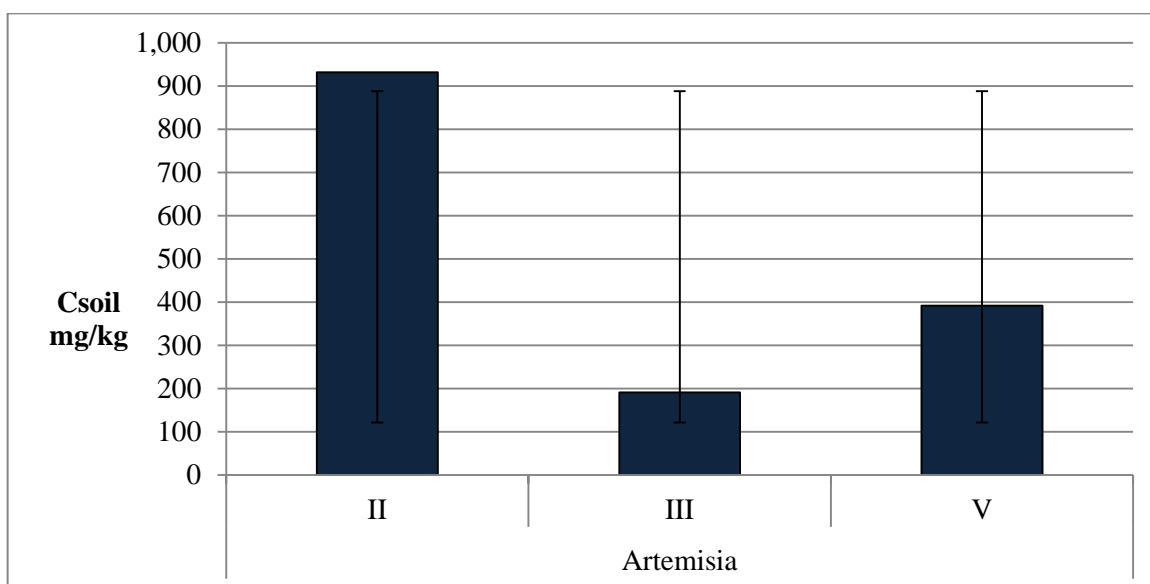
Слика В.2.4. Стандардна девијација концентрација Cd у земљишту у области корена *Populus ssp.* за II, III и V годину испитивања



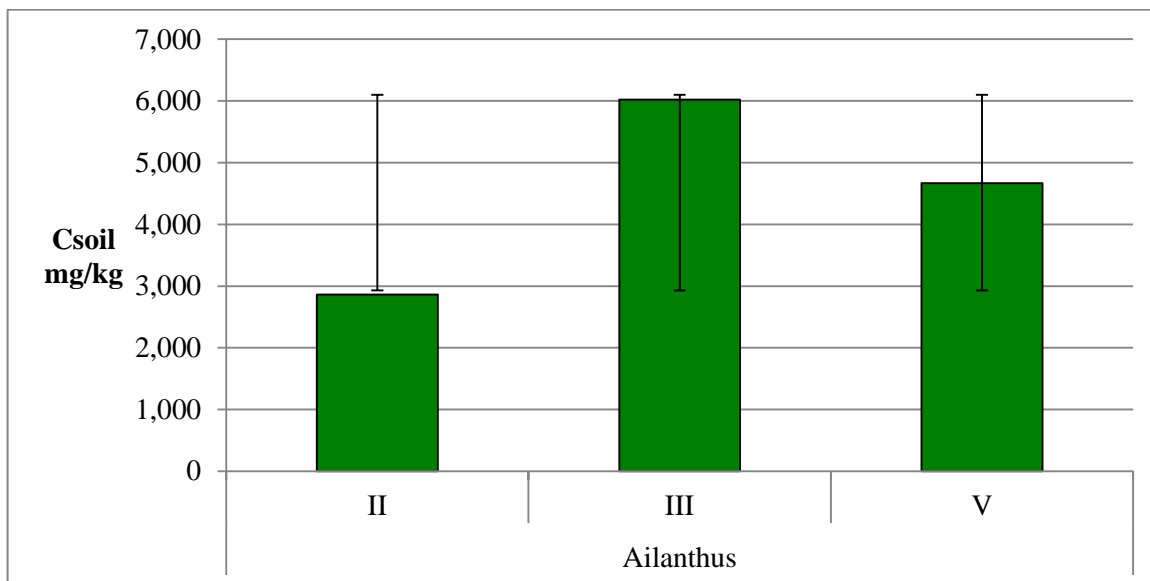
Слика В.2.5. Стандардна девијација концентрација Cd у земљишту у области корена *Verbascum thapsus L.* за II, III и V годину испитивања



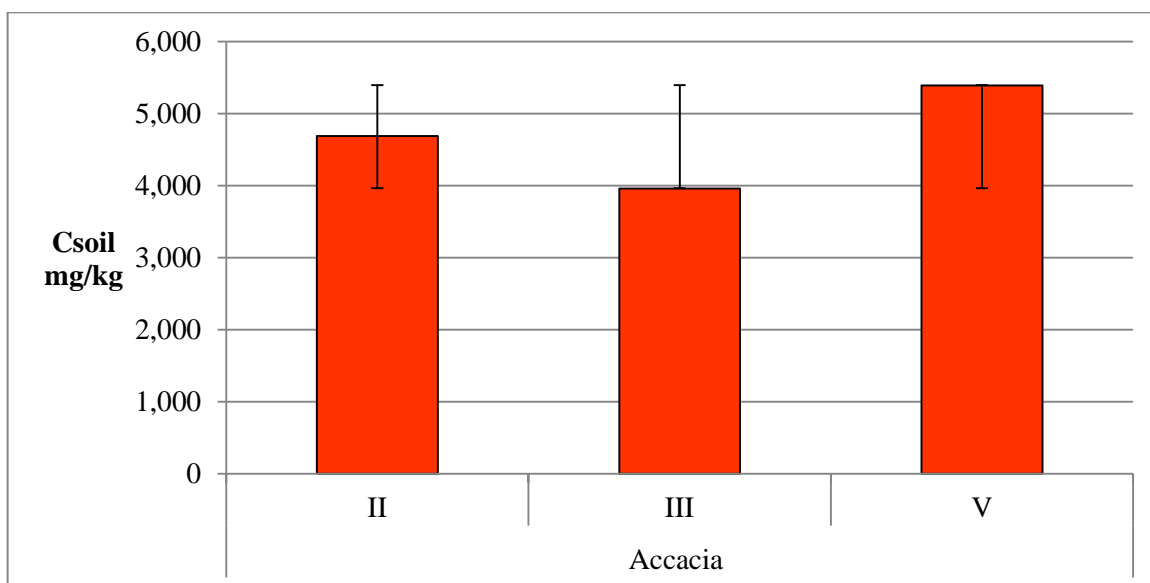
Слика В.3. Средње вредности, минималне и максималне вредности концентрација Cu у земљишту у областима корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. (за период II-V година истраживања)



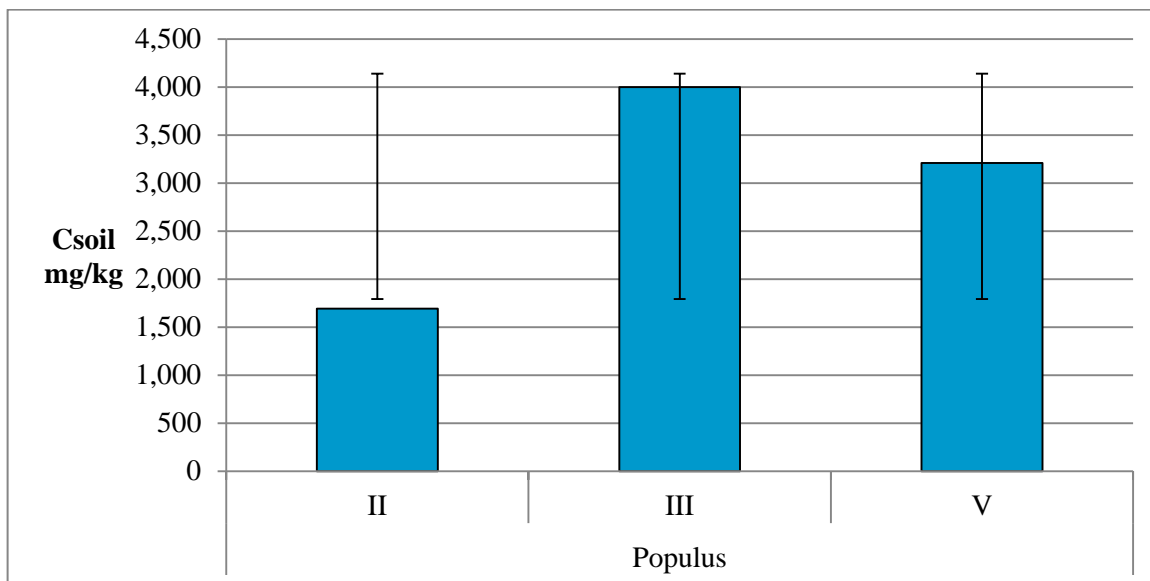
Слика В.3.1. Стандардна девијација концентрација Cu у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L. за II, III и V годину испитивања



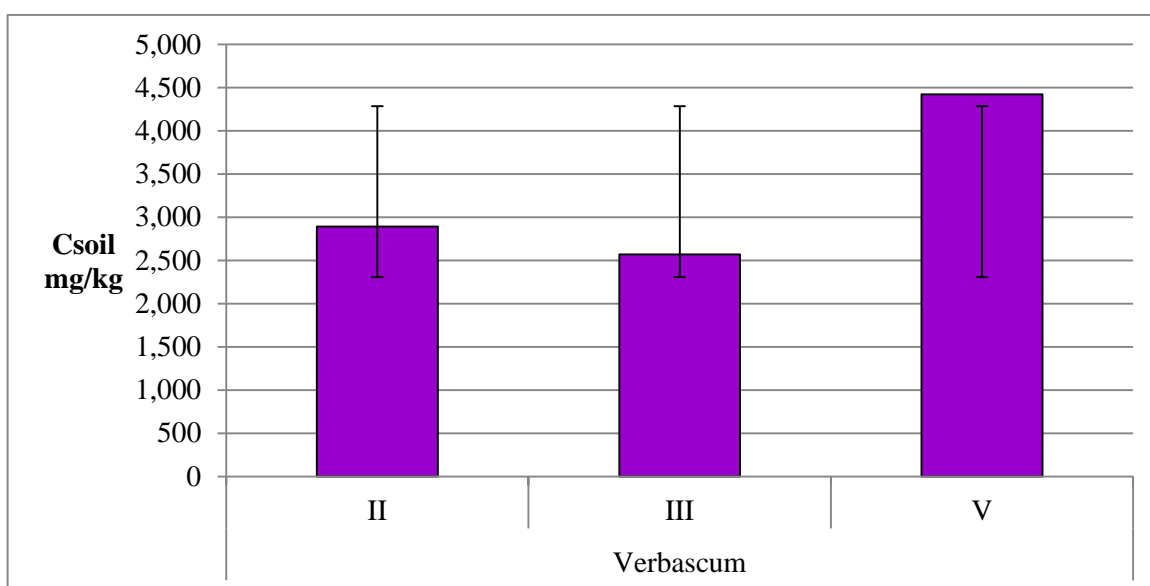
Слика В.3.2. Стандардна девијација концентрација Cu у земљишту у области корена *Ailanthus glandulosa* L. за II, III и V годину испитивања



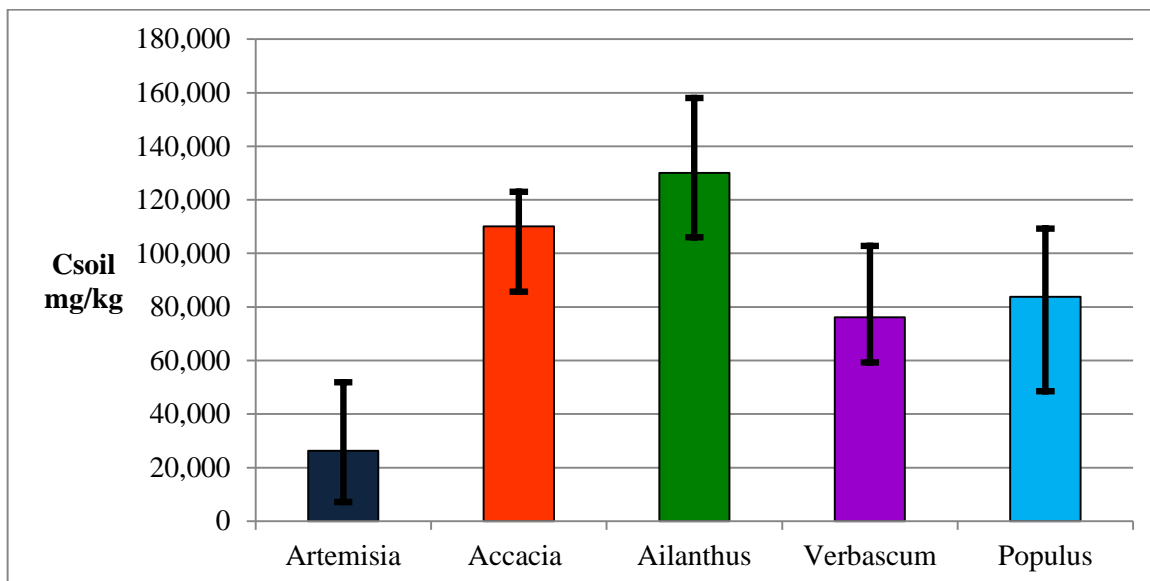
Слика В.3.3. Стандардна девијација концентрација Cu у земљишту у области корена false acacia за II, III и V годину испитивања



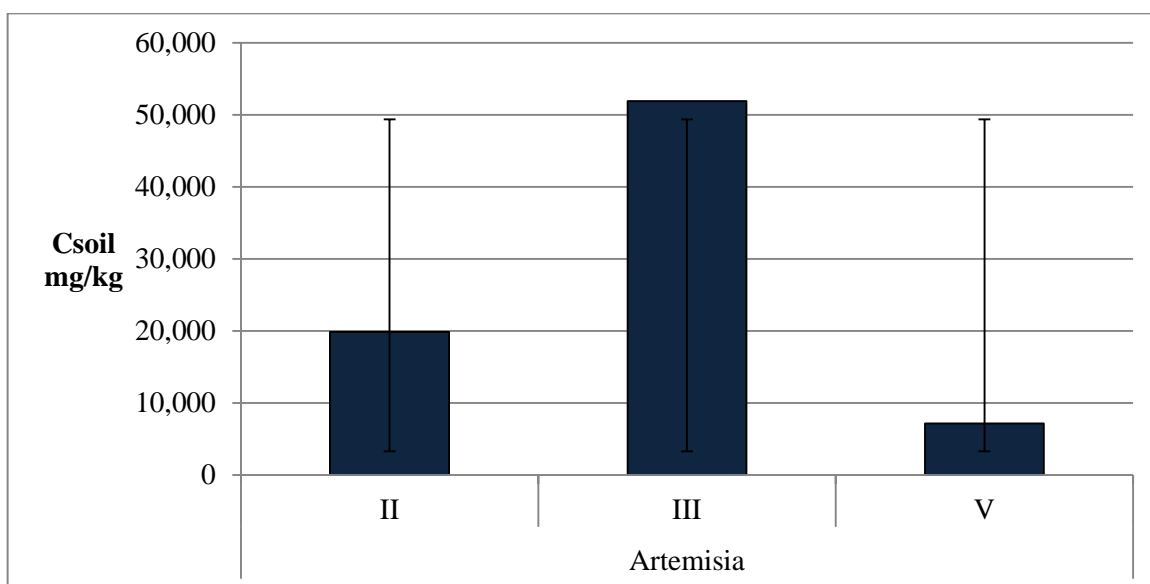
Слика В.3.4. Стандардна девијација концентрација Cu у земљишту у области корена *Populus ssp.* за II, III и V годину испитивања



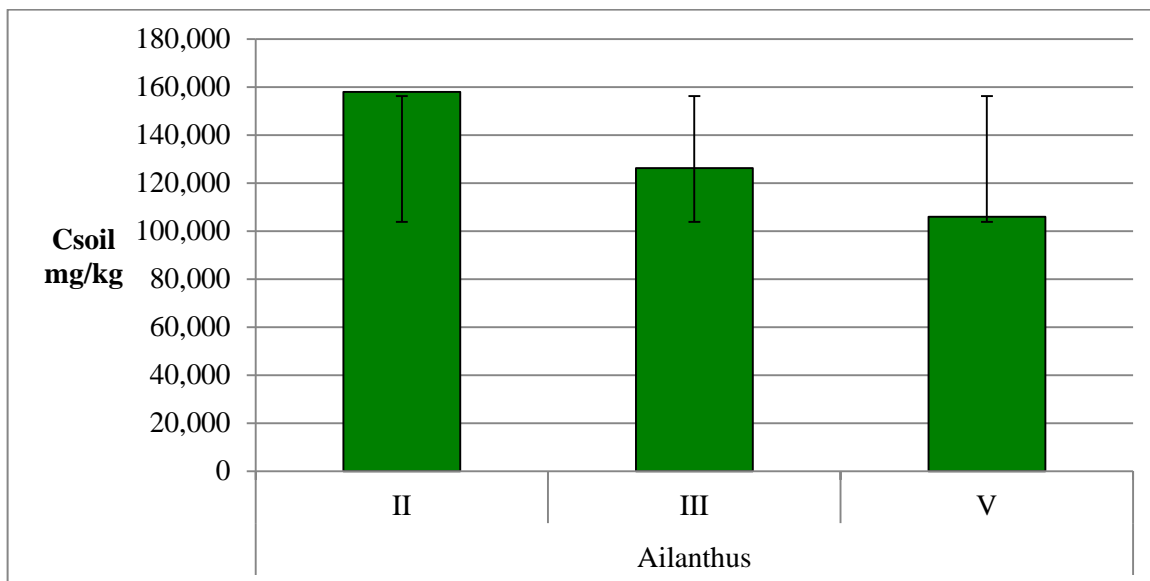
Слика В.3.5. Стандардна девијација концентрација Cu у земљишту у области корена *Verbascum thapsus L.* за II, III и V годину испитивања



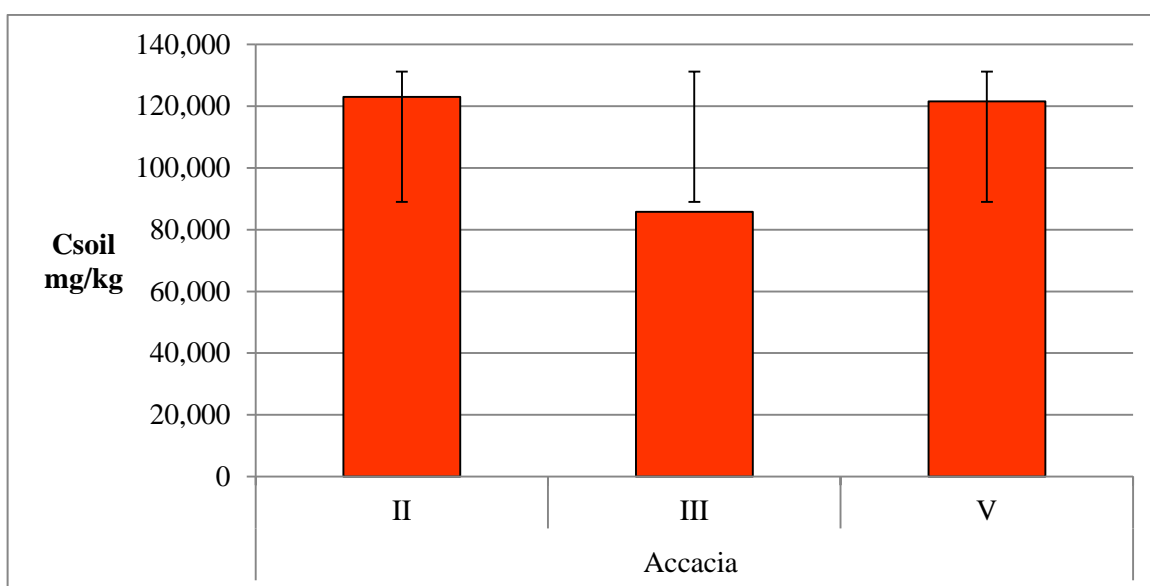
Слика В.4. Средње вредности, минималне и максималне вредности концентрација Zn у земљишту у областима корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. (за период II-V година истраживања)



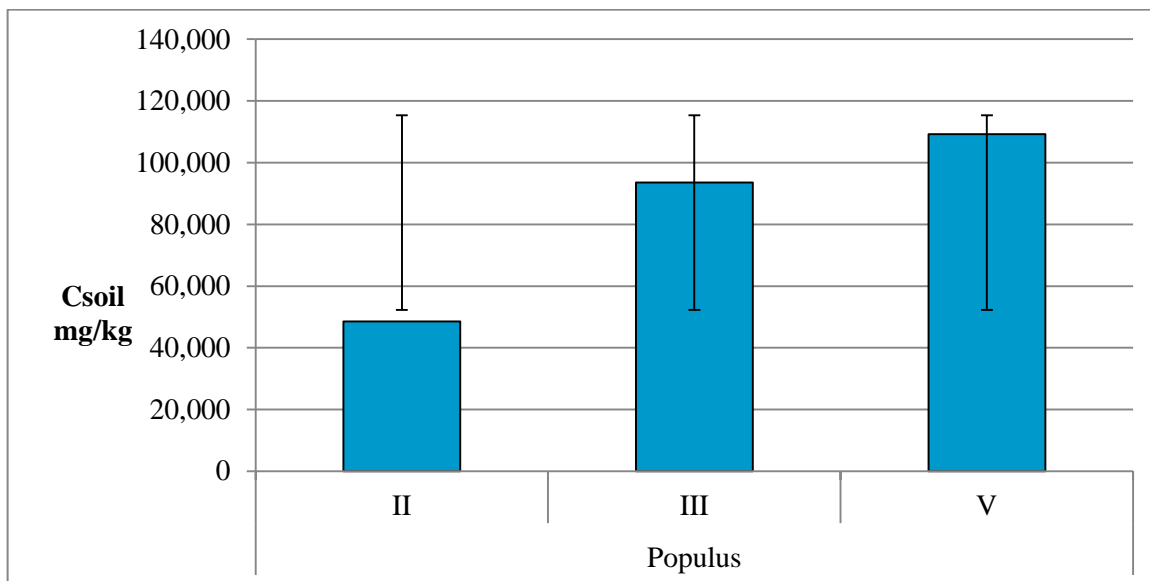
Слика В.4.1. Стандардна девијација концентрација Zn у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L. за II, III и V годину испитивања



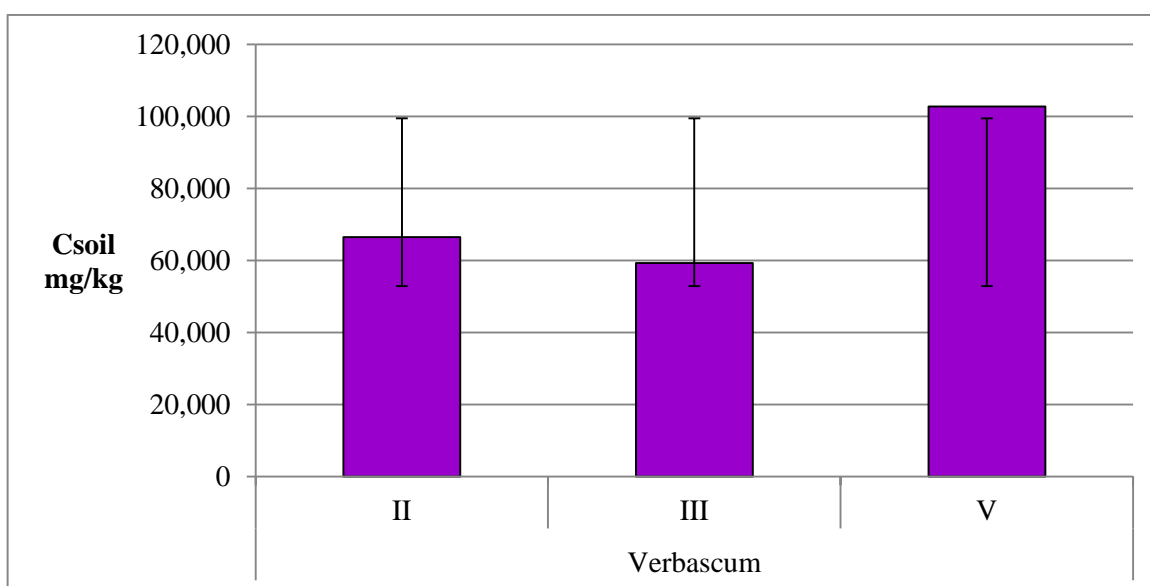
Слика В.4.2. Стандардна девијација концентрација Zn у земљишту у области корена *Ailanthus glandulosa* L. за II, III и V годину испитивања



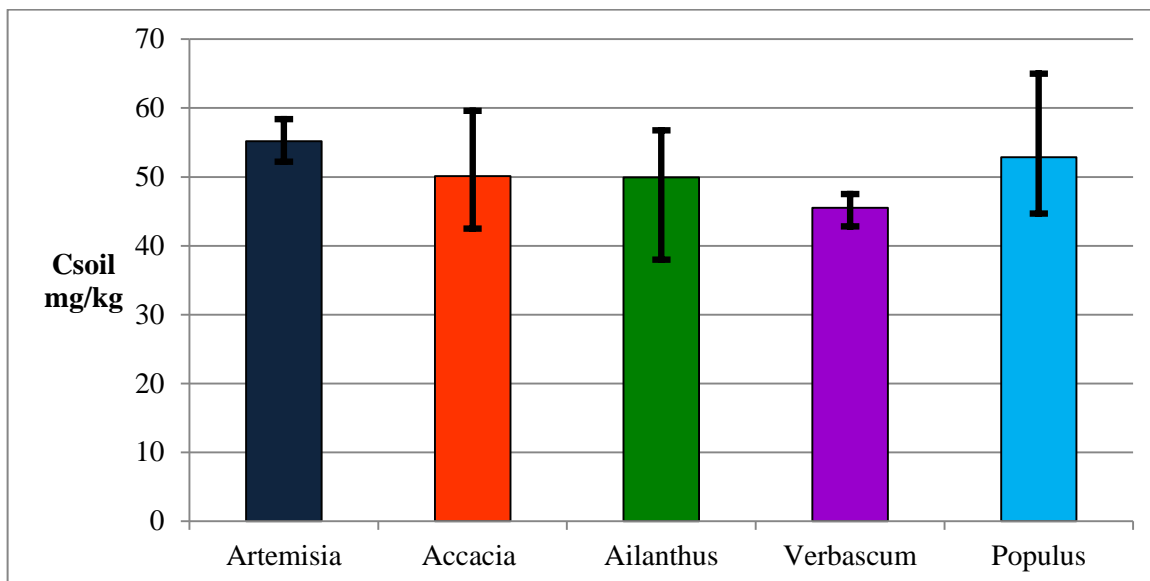
Слика В.4.3. Стандардна девијација концентрација Zn у земљишту у области корена false acacia за II, III и V годину испитивања



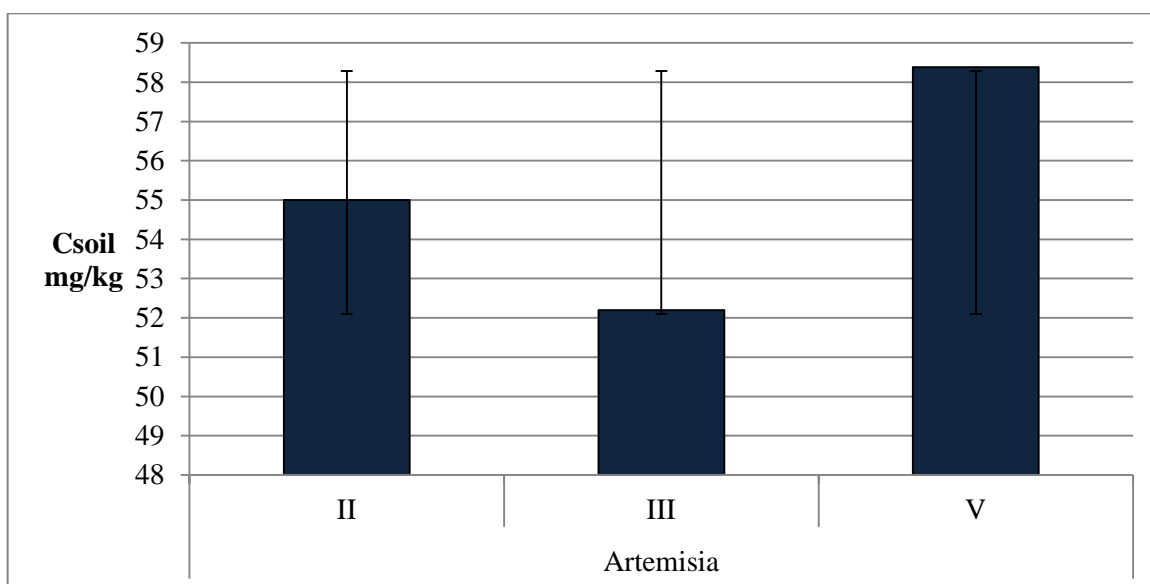
Слика В.4.4. Стандардна девијација концентрација Zn у земљишту у области корена *Populus ssp.* за II, III и V годину испитивања



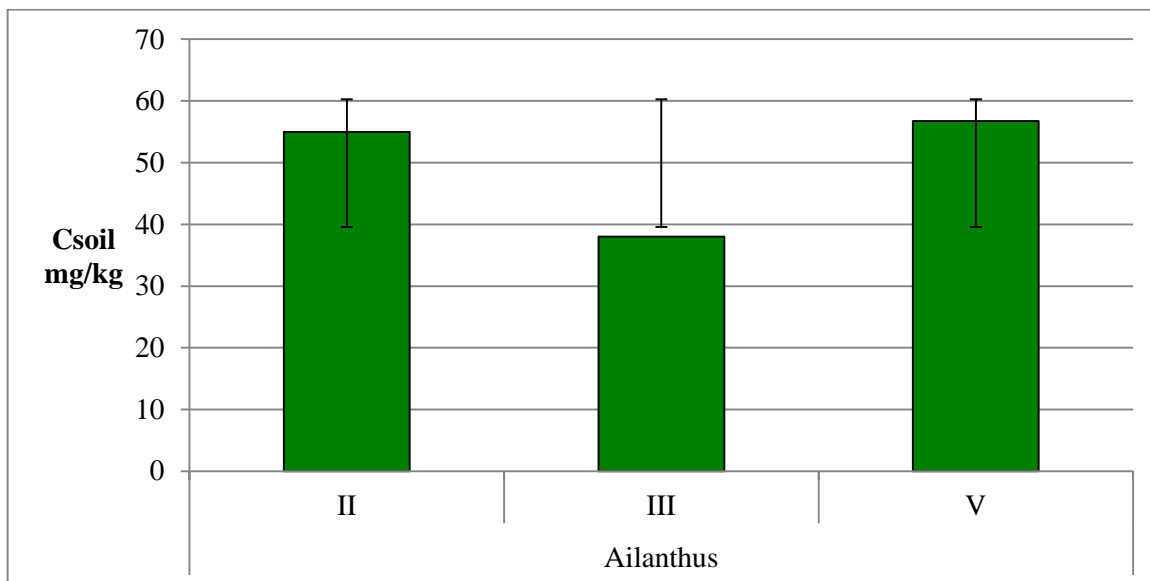
Слика В.4.5. Стандардна девијација концентрација Zn у земљишту у области корена *Verbascum thapsus L.* за II, III и V годину испитивања



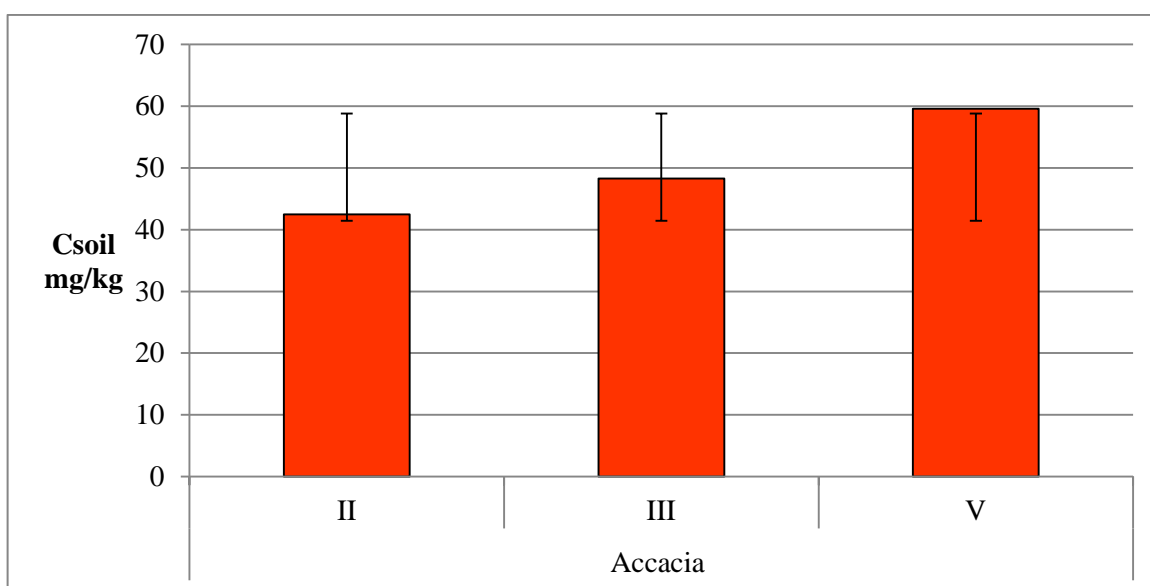
Слика В.5. Средње вредности, минималне и максималне вредности концентрација Ni у земљишту у областима корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. (за период II-V година истраживања)



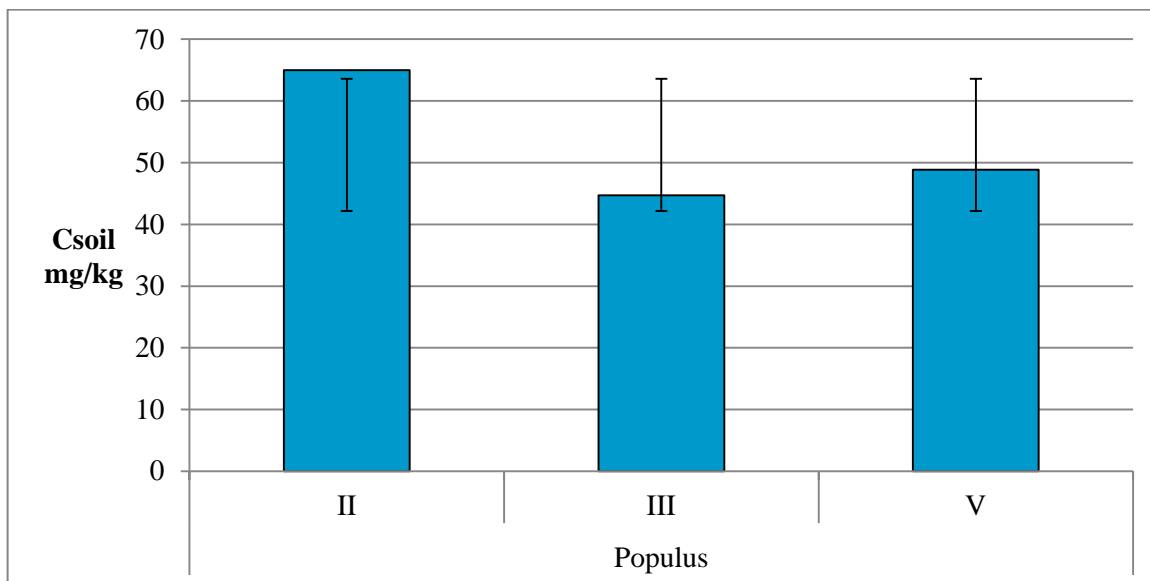
Слика В.5.1. Стандардна девијација концентрација Ni у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L. за II, III и V годину испитивања



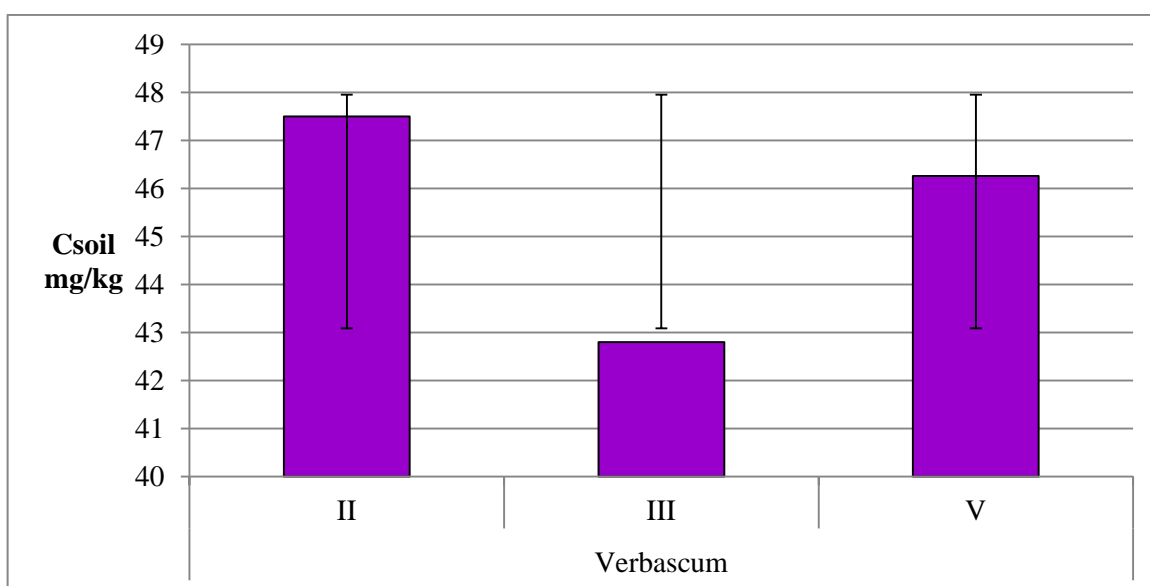
Слика В.5.2. Стандардна девијација концентрација Ni у земљишту у области корена *Ailanthus glandulosa* L. за II, III и V годину испитивања



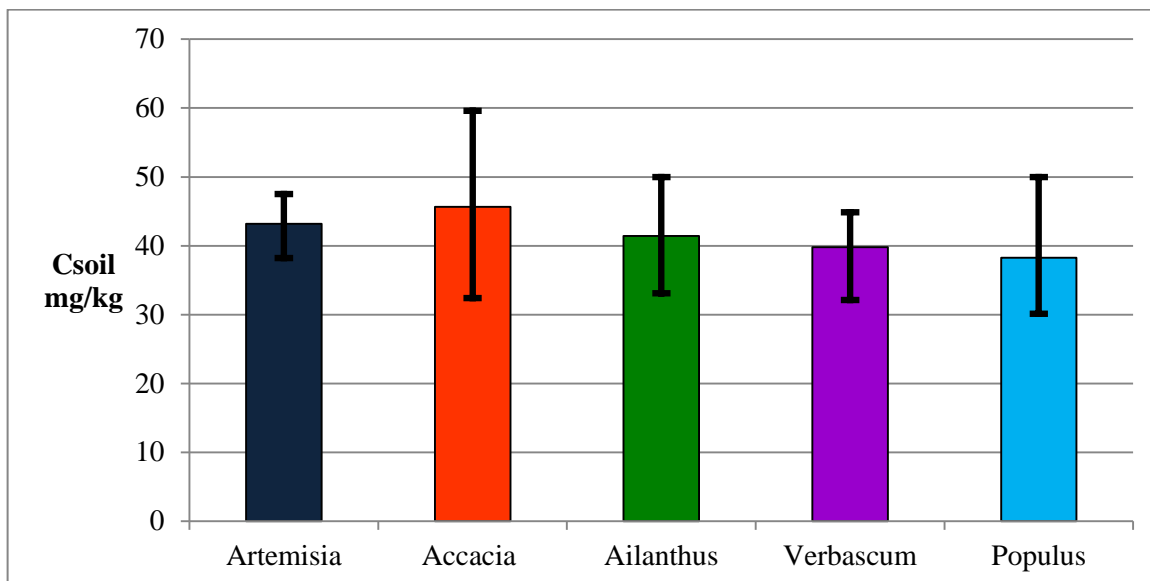
Слика В.5.3. Стандардна девијација концентрација Ni у земљишту у области корена false acacia за II, III и V годину испитивања



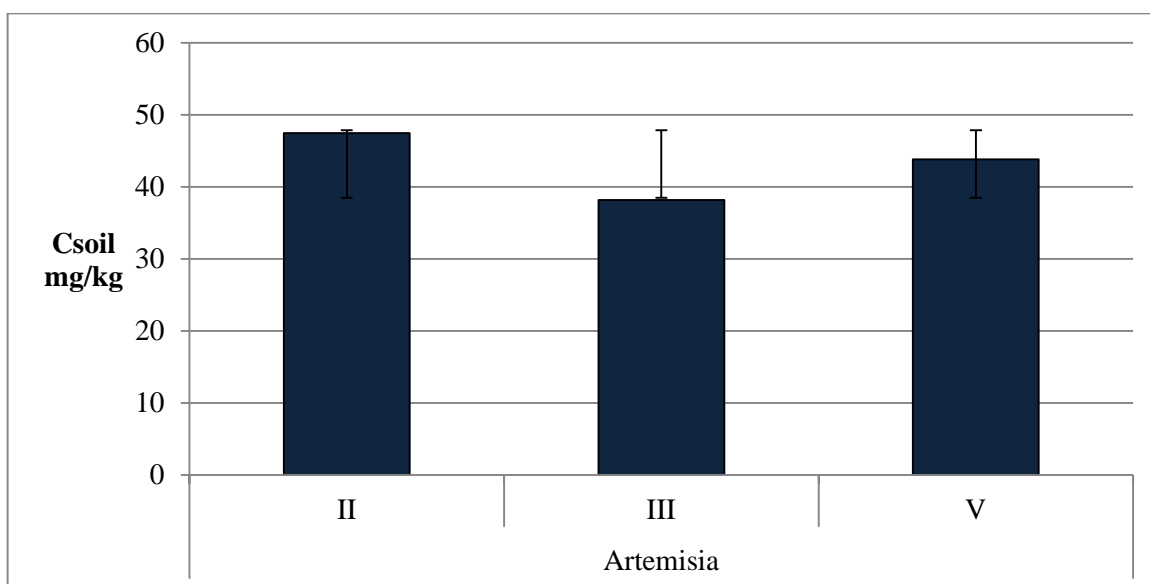
Слика В.5.4. Стандардна девијација концентрација Ni у земљишту у области корена *Populus ssp.* за II, III и V годину испитивања



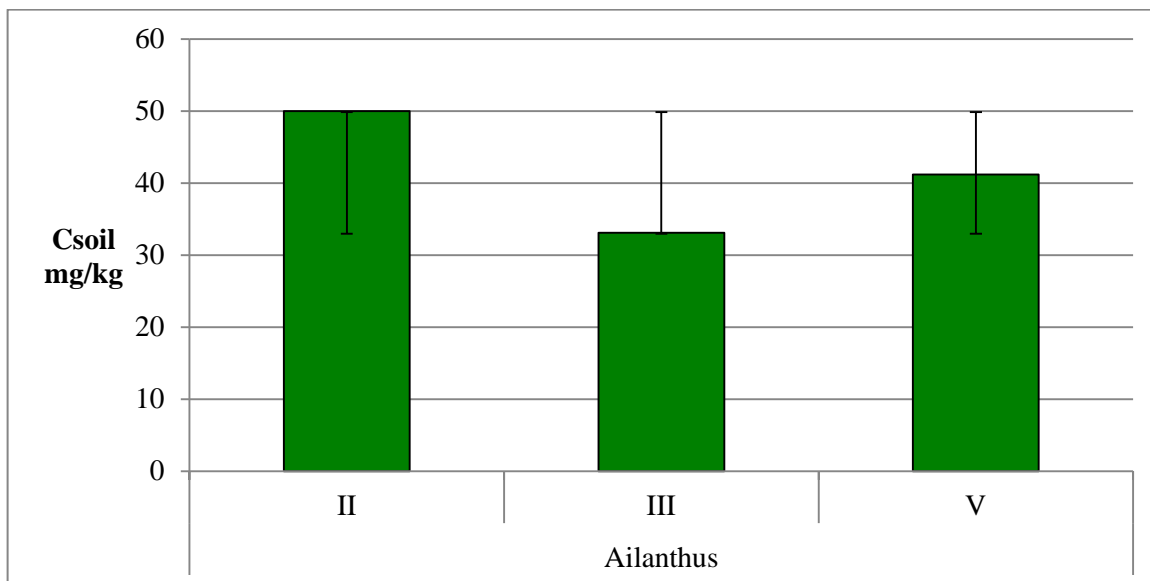
Слика В.5.5. Стандардна девијација концентрација Ni у земљишту у области корена *Verbascum thapsus L.* за II, III и V годину испитивања



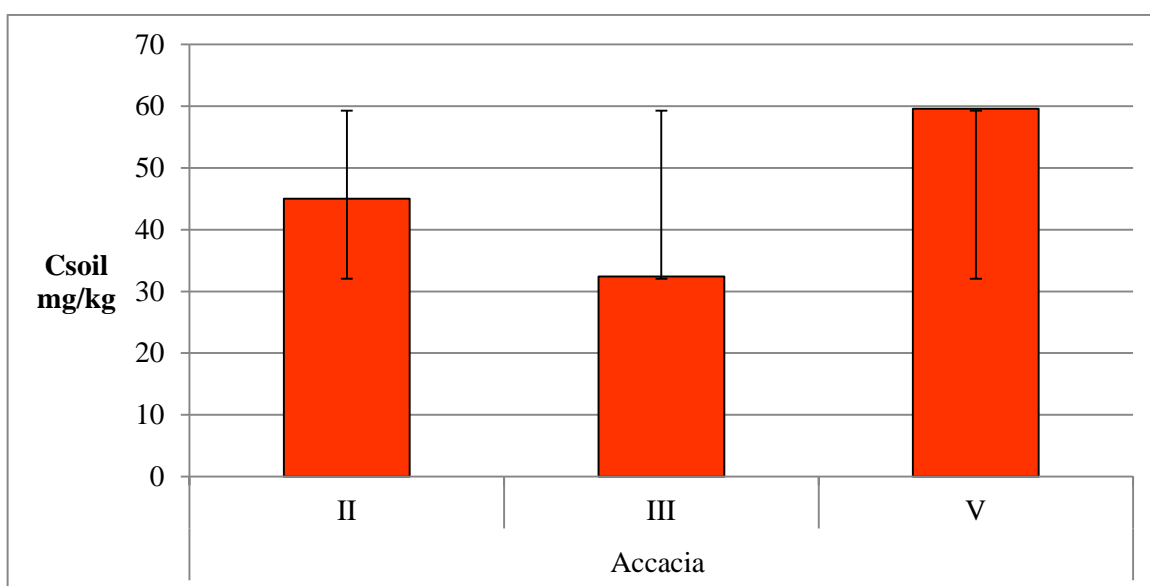
Слика В.6. Средње вредности, минималне и максималне вредности концентрација Cr у земљишту у областима корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. (за период II-V година истраживања)



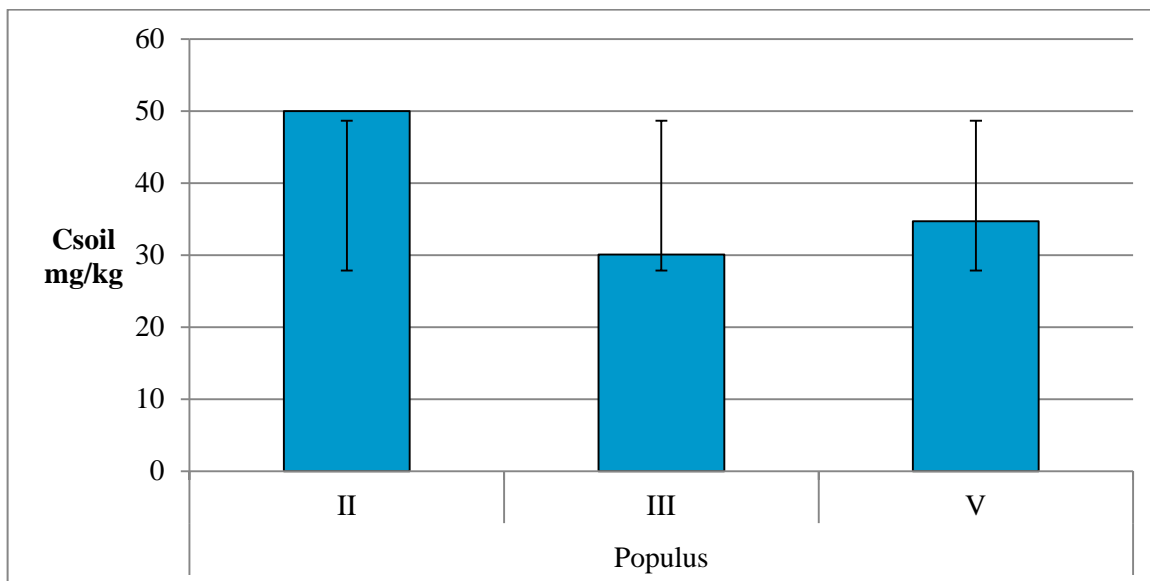
Слика В.6.1. Стандардна девијација концентрација Cr у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L. за II, III и V годину испитивања



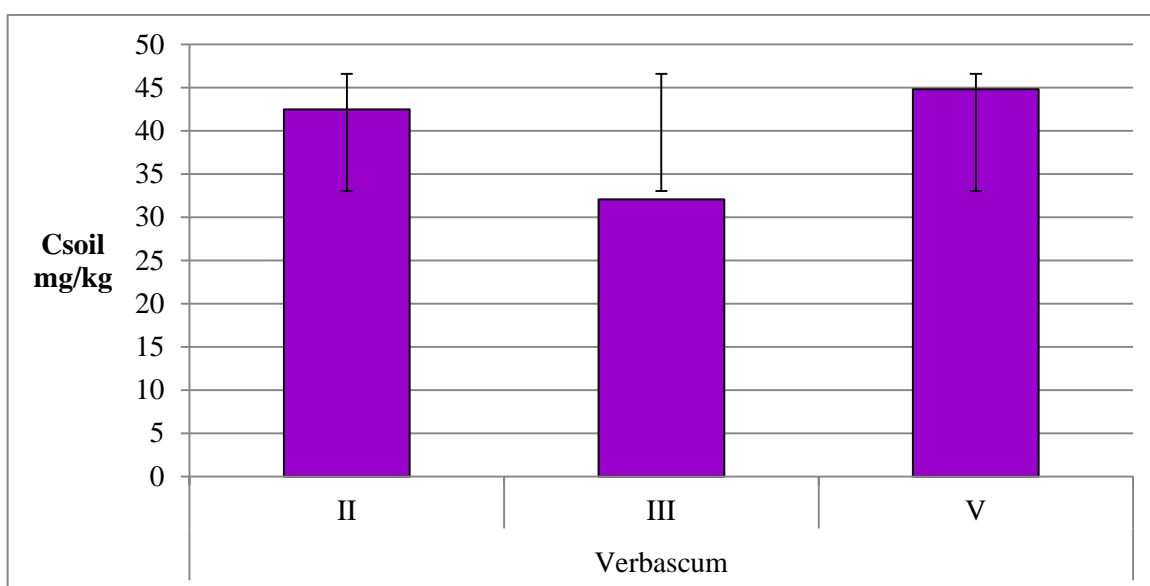
Слика В.6.2. Стандардна девијација концентрација Cr у земљишту у области корена *Ailanthus glandulosa* L. за II, III и V годину испитивања



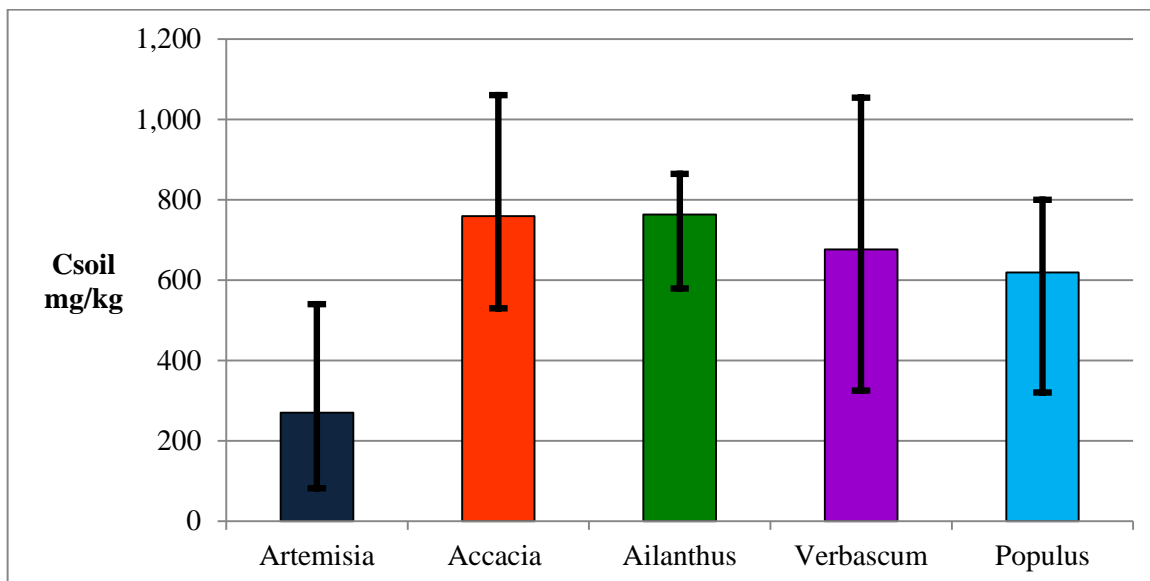
Слика В.6.3. Стандардна девијација концентрација Cr у земљишту у области корена false acacia за II, III и V годину испитивања



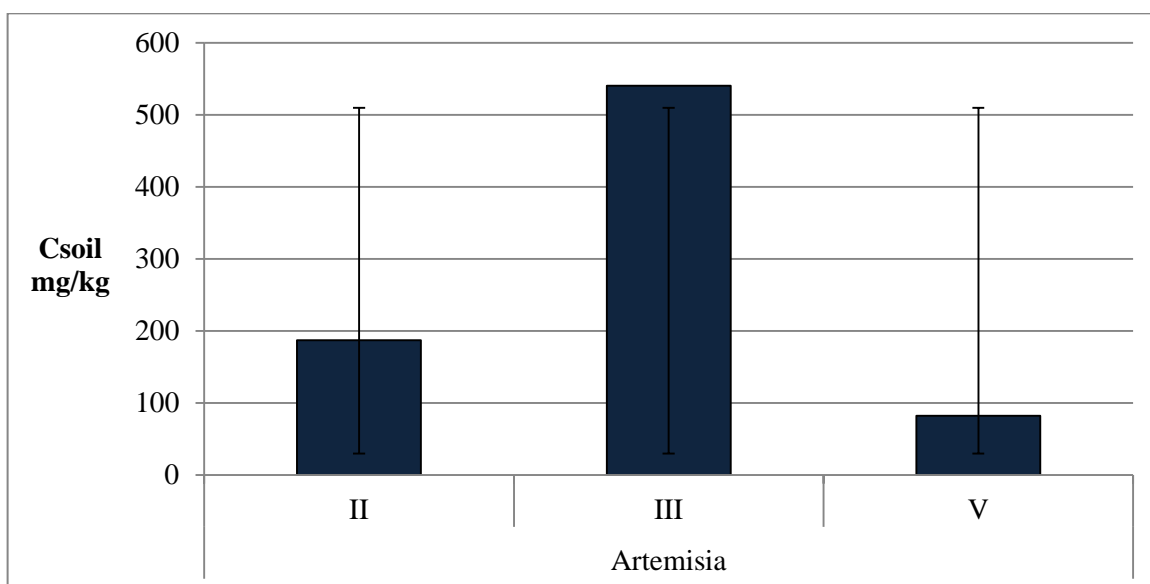
Слика В.6.4. Стандардна девијација концентрација Sr у земљишту у области корена *Populus ssp.* за II, III и V годину испитивања



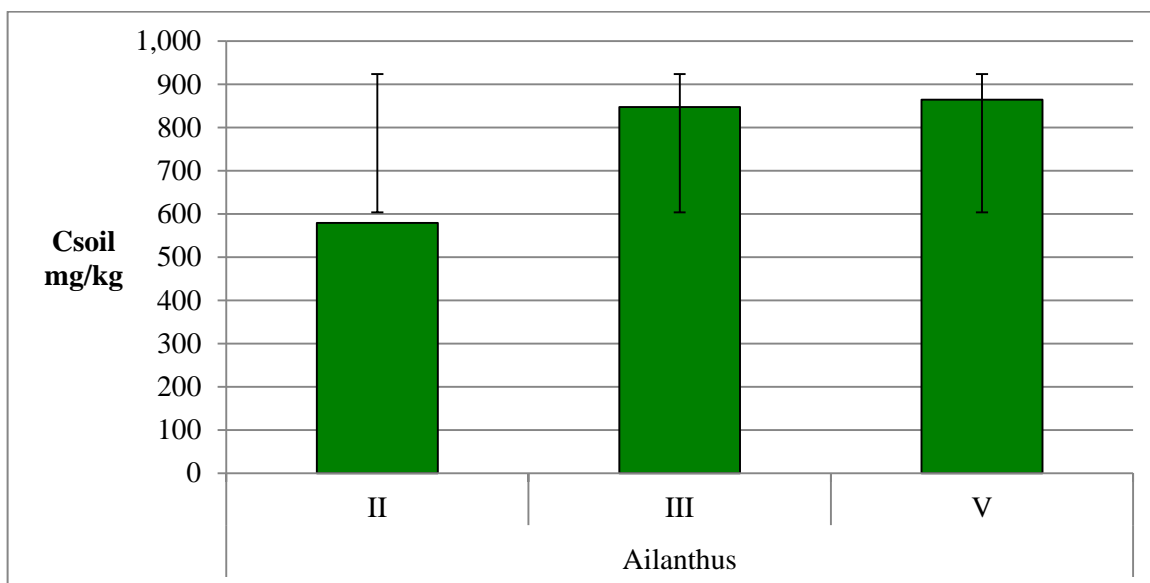
Слика В.6.5. Стандардна девијација концентрација Sr у земљишту у области корена *Verbascum thapsus L.* за II, III и V годину испитивања



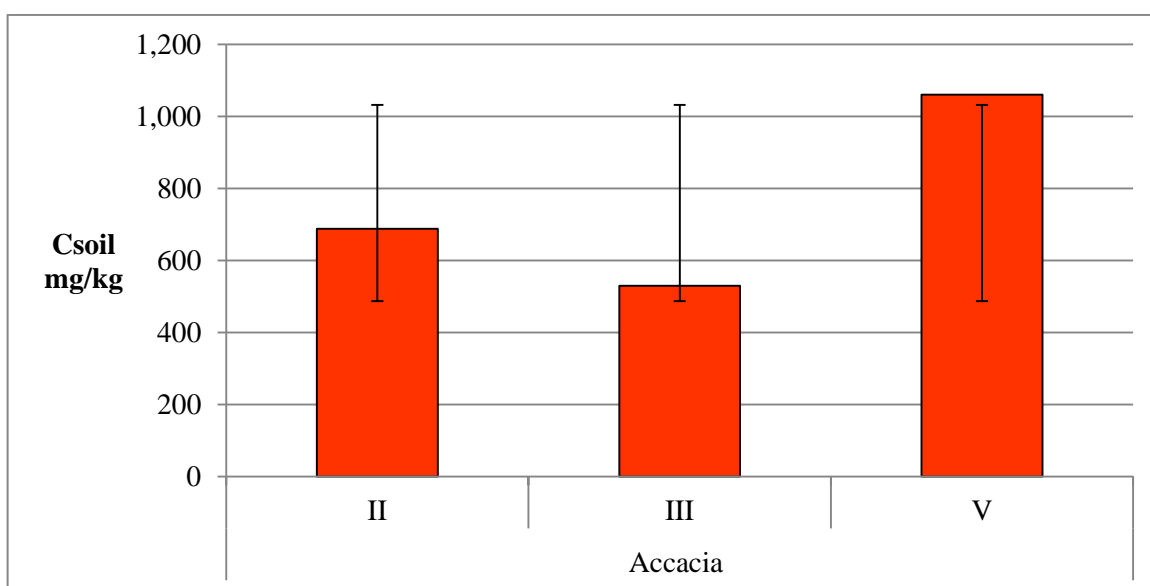
Слика В.7. Средње вредности, минималне и максималне вредности концентрација As у земљишту у областима корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. (за период II-V година истраживања)



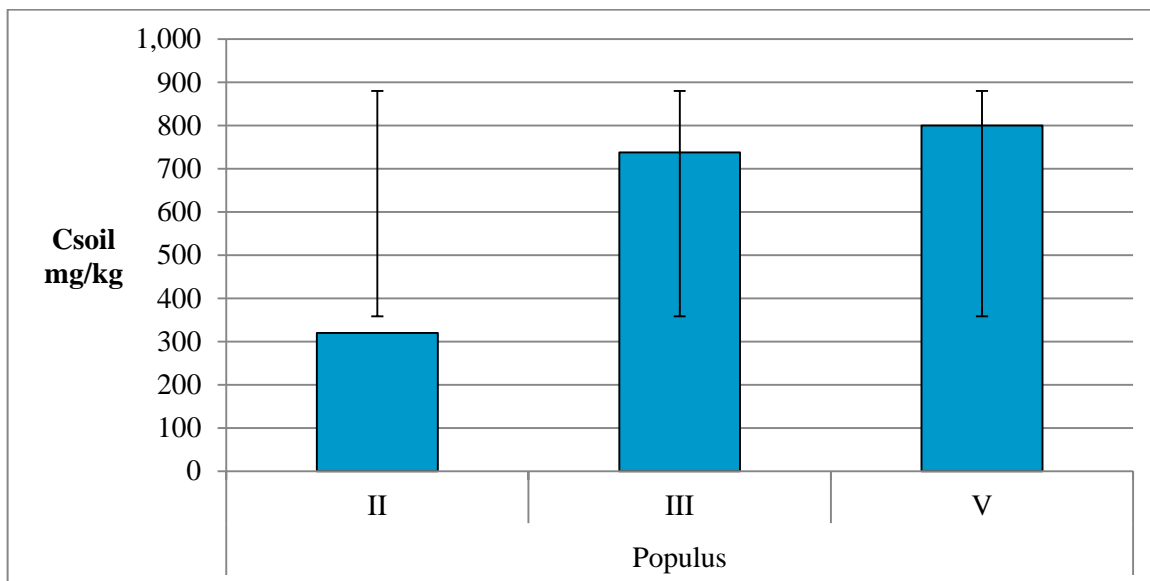
Слика В.7.1. Стандардна девијација концентрација As у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L. за II, III и V годину испитивања



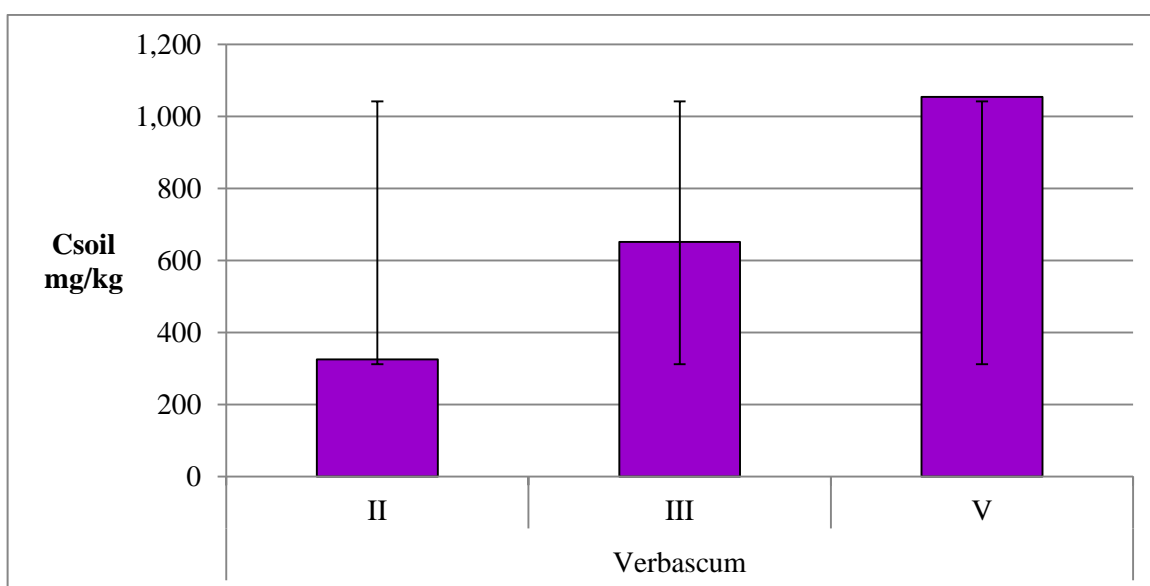
Слика В.7.2. Стандардна девијација концентрација As у земљишту у области корена *Ailanthus glandulosa* L. за II, III и V годину испитивања



Слика В.7.3. Стандардна девијација концентрација As у земљишту у области корена false acacia за II, III и V годину испитивања

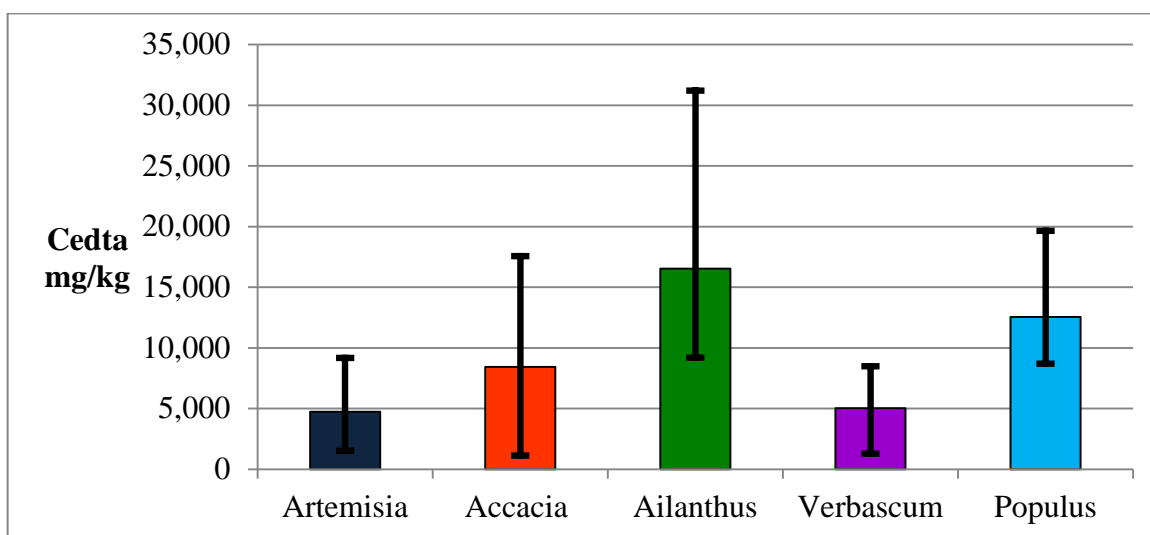


Слика В.7.4. Стандардна девијација концентрација As у земљишту у области корена *Populus ssp.* за II, III и V годину испитивања

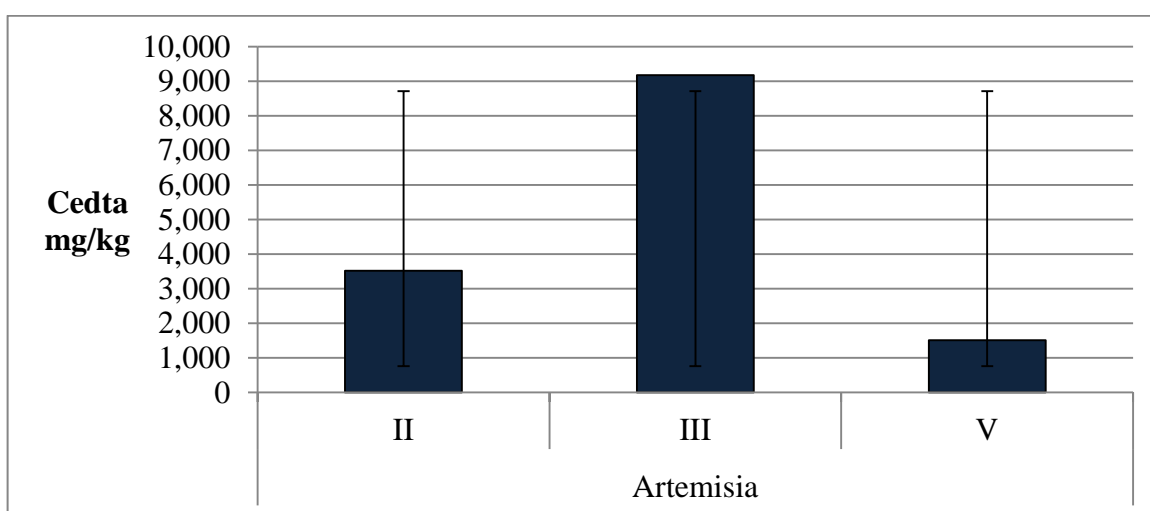


Слика В.7.5. Стандардна девијација концентрација As у земљишту у области корена *Verbascum thapsus L.* за II, III и V годину испитивања

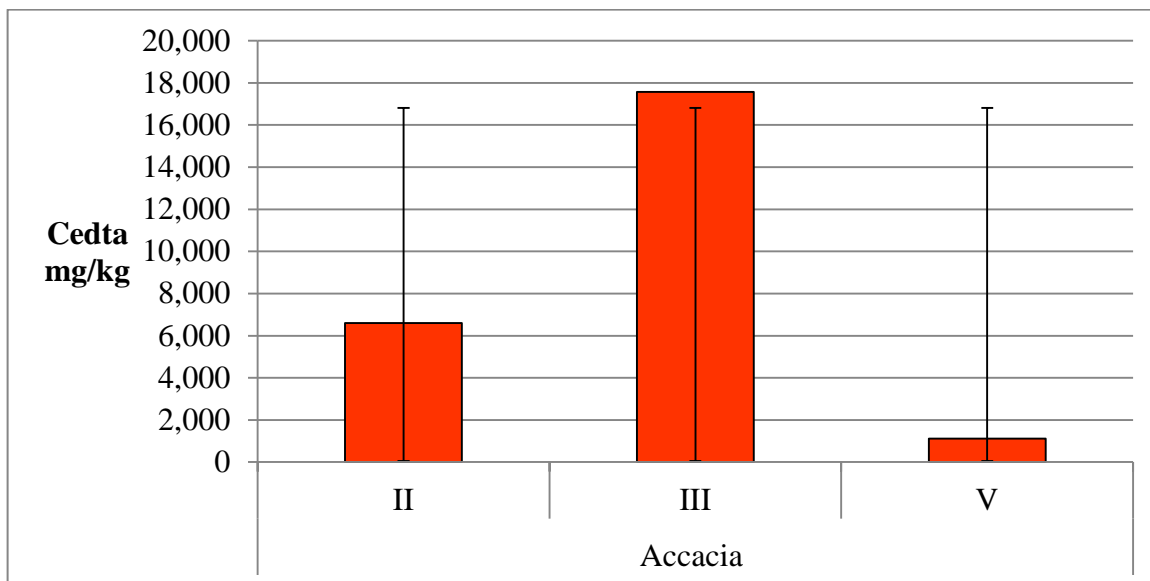
Прилог Г Израчунате средње вредности доступних концентрација метала Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и As у земљишту у областима корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. током година истраживања, минималне и максималне вредности и стандардна девијација концентрација



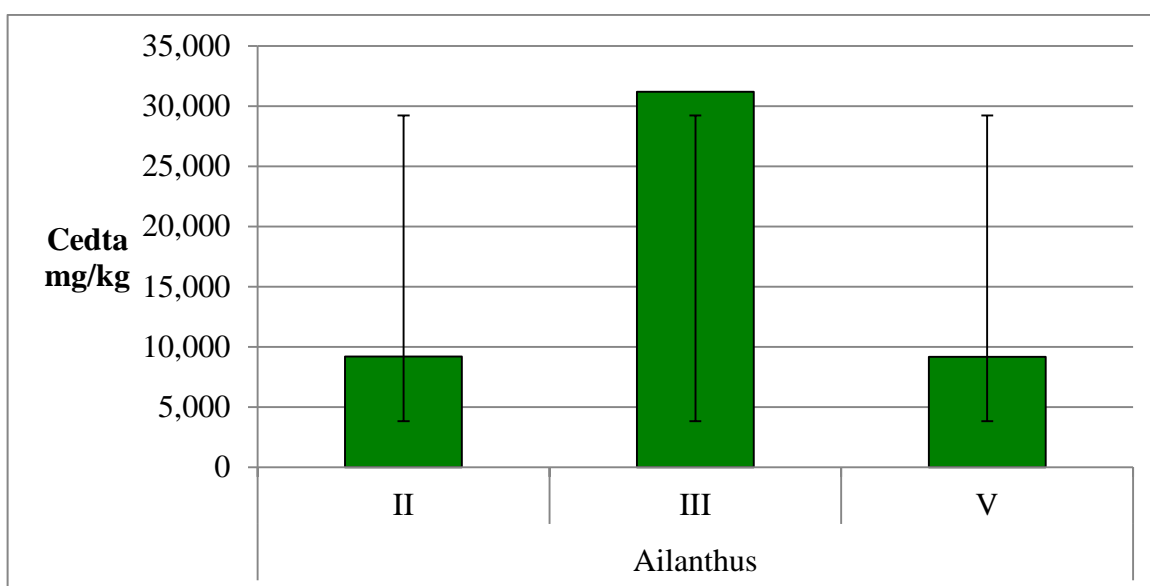
Слика Г.1. Средње вредности, минималне и максималне вредности доступних концентрација Pb у земљишту у областима корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., *False acacia*, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. (за период II-V година истраживања)



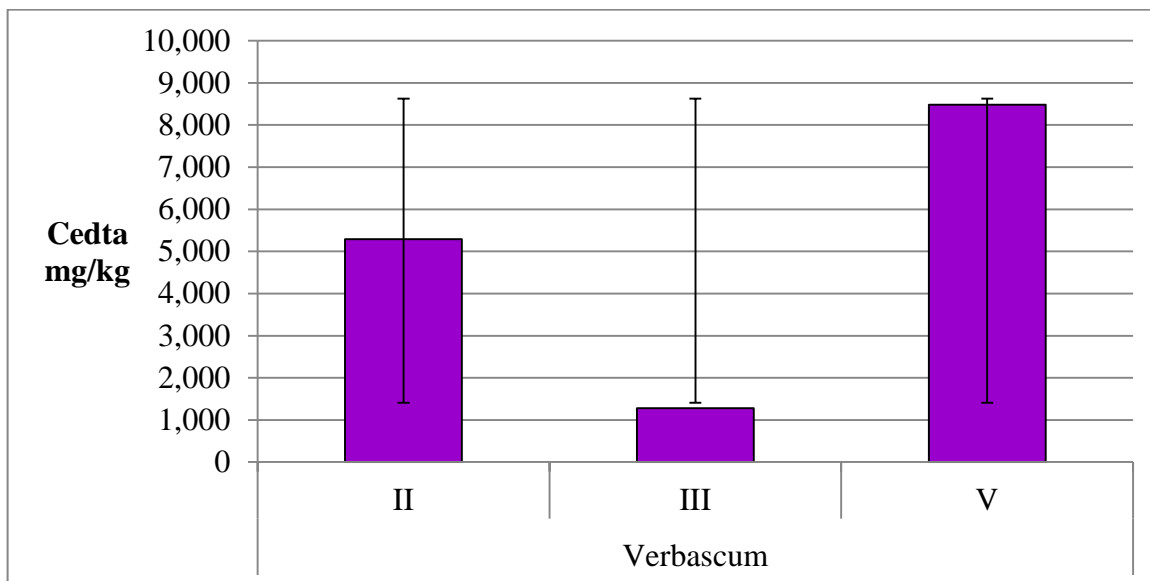
Слика Г.1.1. Стандардна девијација доступног Pb у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L. за II, III и V годину испитивања



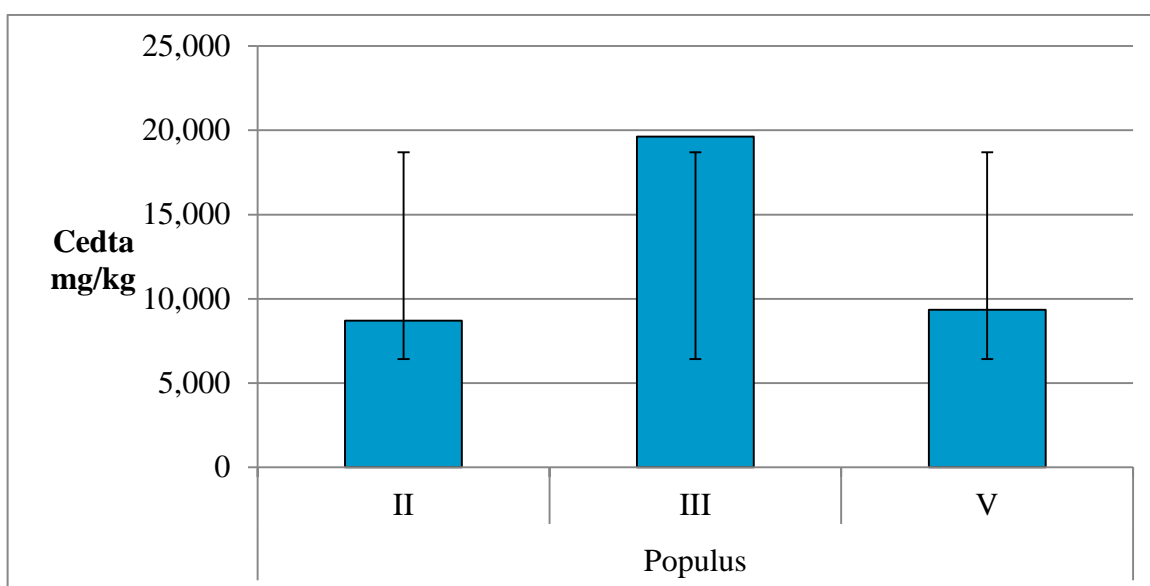
Слика Г.1.2. Стандардна девијација доступног Рб у земљишту у области корена *false acacia* за II, III и V годину испитивања



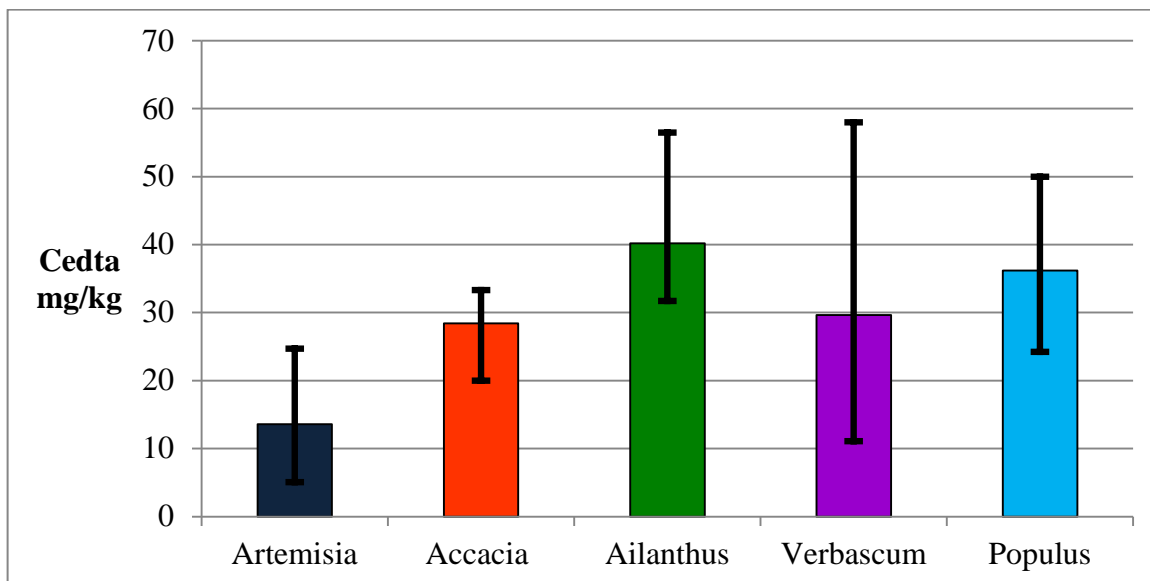
Слика Г.1.3. Стандардна девијација доступног Рб у земљишту у области корена *Ailanthus glandulosa* L. за II, III и V годину испитивања



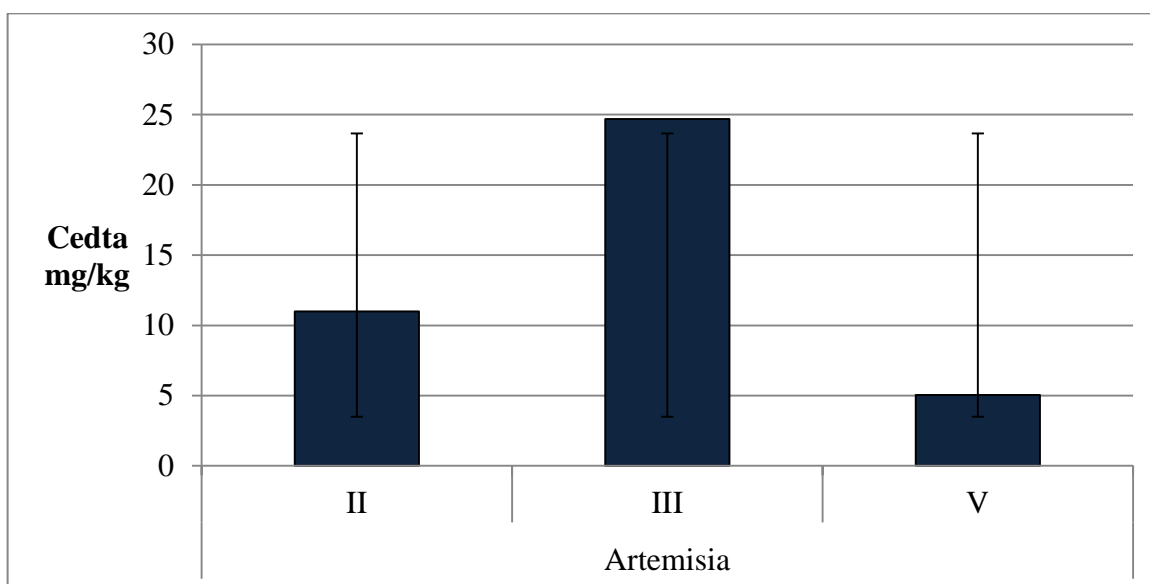
Слика Г.1.4. Стандардна девијација доступног Рб у земљишту у области корена *Verbascum thapsus* L. за II, III и V годину испитивања



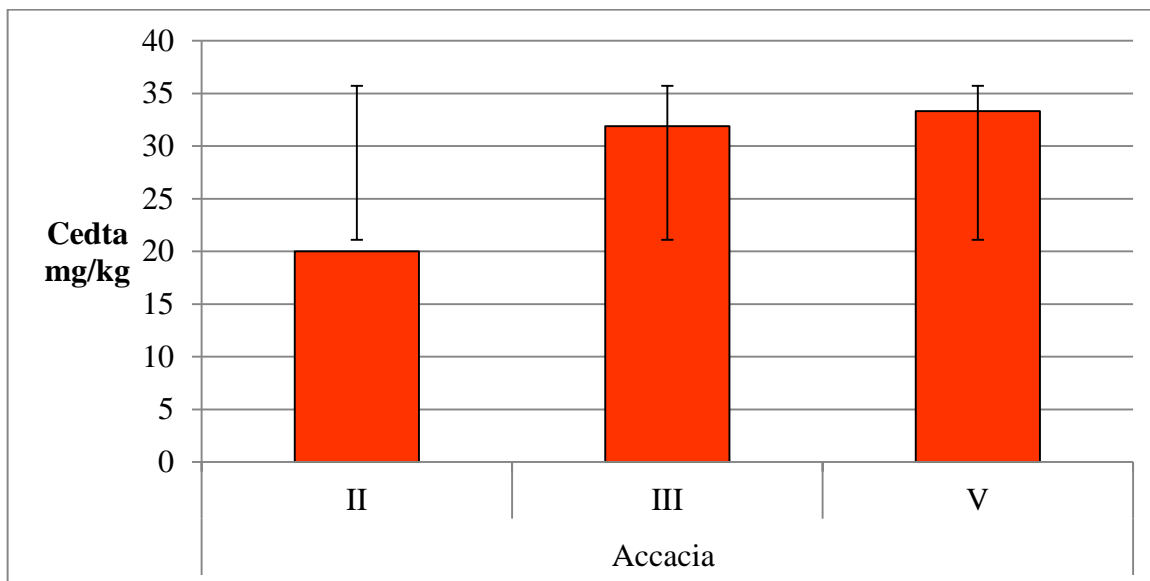
Слика Г.1.5. Стандардна девијација доступног Рб у земљишту у области корена *Populus ssp.* за II, III и V годину испитивања



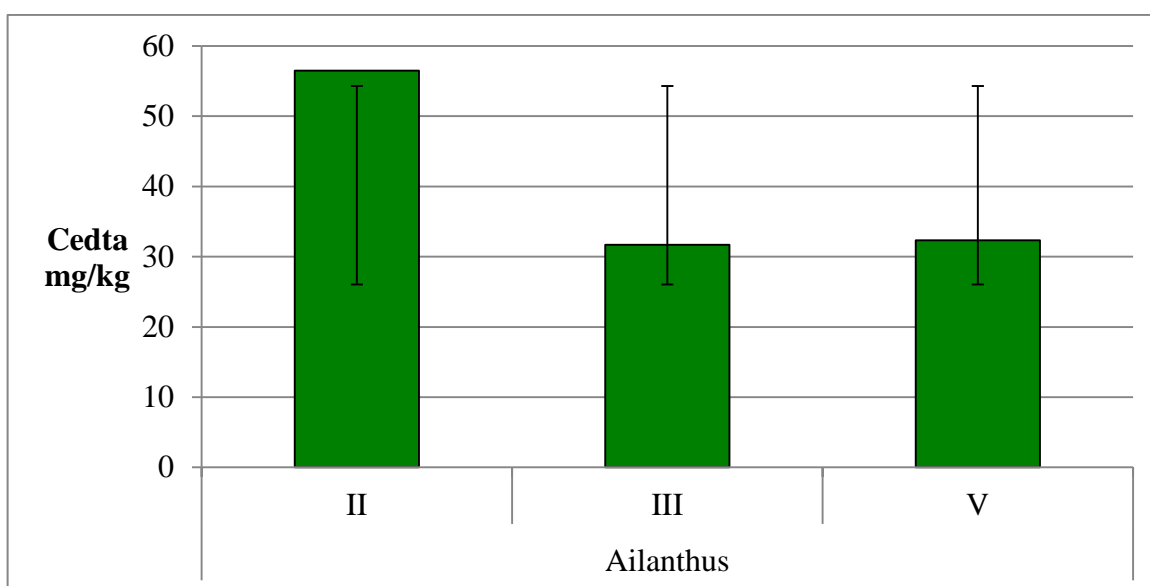
Слика Г.2. Средње вредности, минималне и максималне вредности доступних концентрација Cd у земљишту у областима корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. (за период II-V година истраживања)



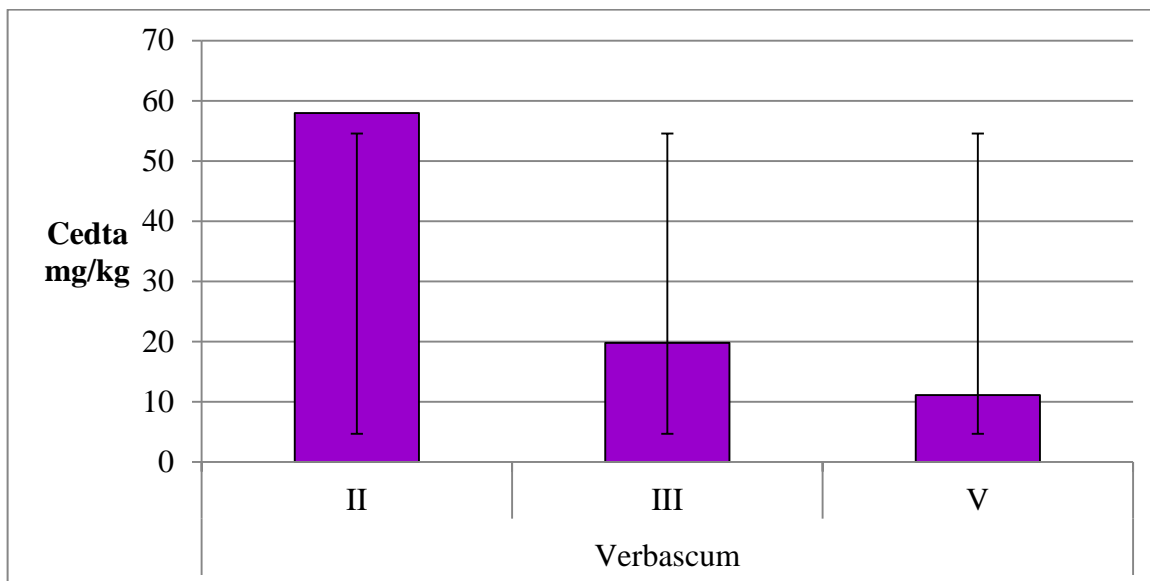
Слика Г.2.1. Стандардна девијација доступног Cd у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L. за II, III и V годину испитивања



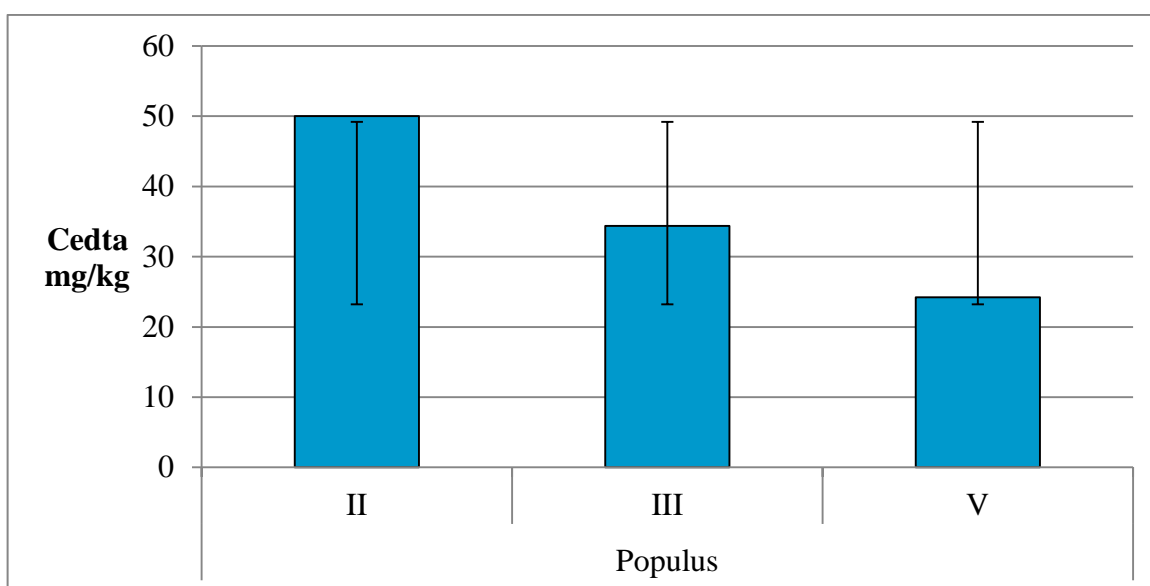
Слика Г.2.2. Стандардна девијација доступног Cd у земљишту у области корена *false acacia* за II, III и V годину испитивања



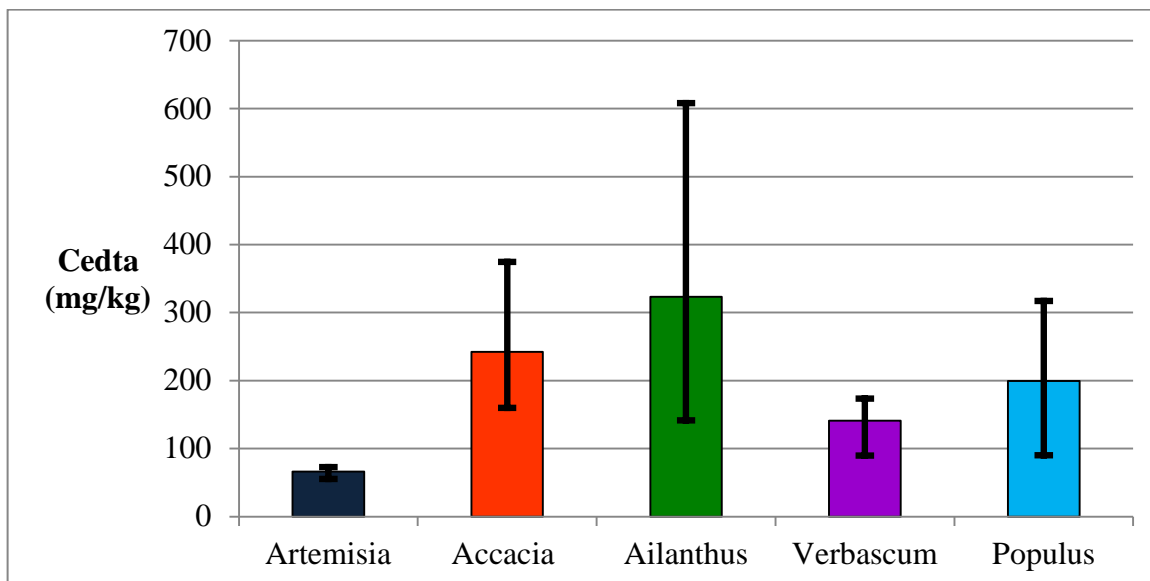
Слика Г.2.3. Стандардна девијација доступног Cd у земљишту у области корена *Ailanthus glandulosa* L. за II, III и V годину испитивања



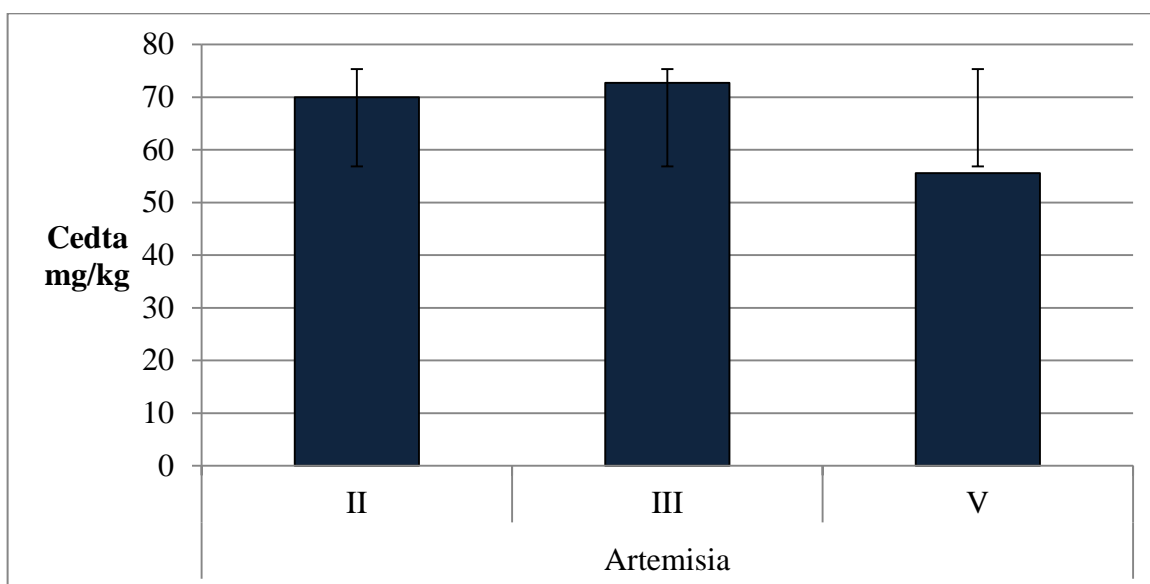
Слика Г.2.4. Стандардна девијација доступног Cd у земљишту у области корена *Verbascum thapsus* L. за II, III и V годину испитивања



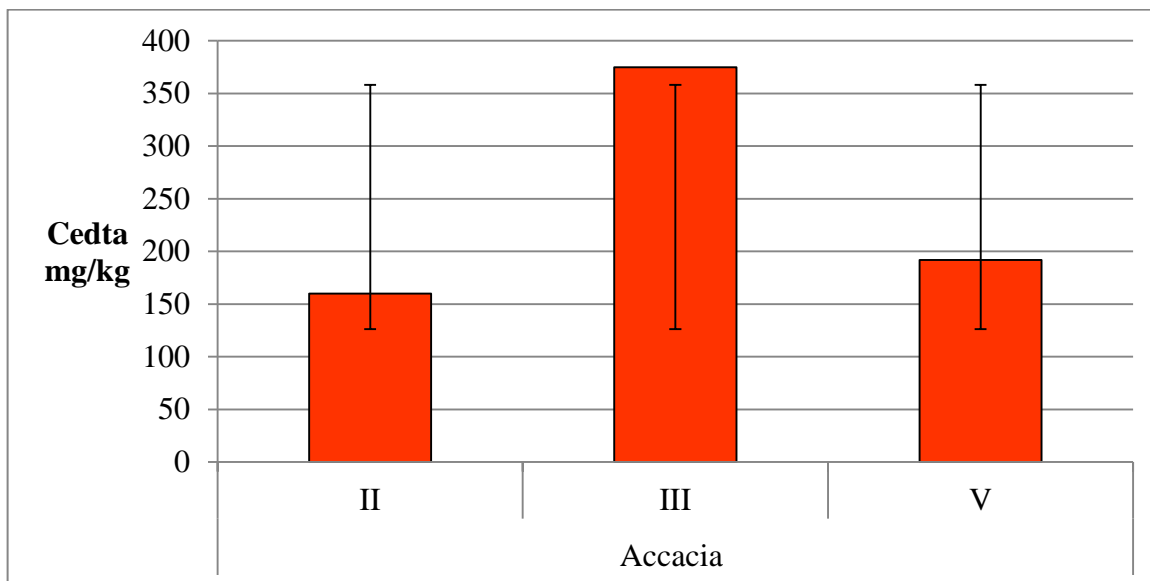
Слика Г.2.5. Стандардна девијација доступног Cd у земљишту у области корена *Populus ssp.* за II, III и V годину испитивања



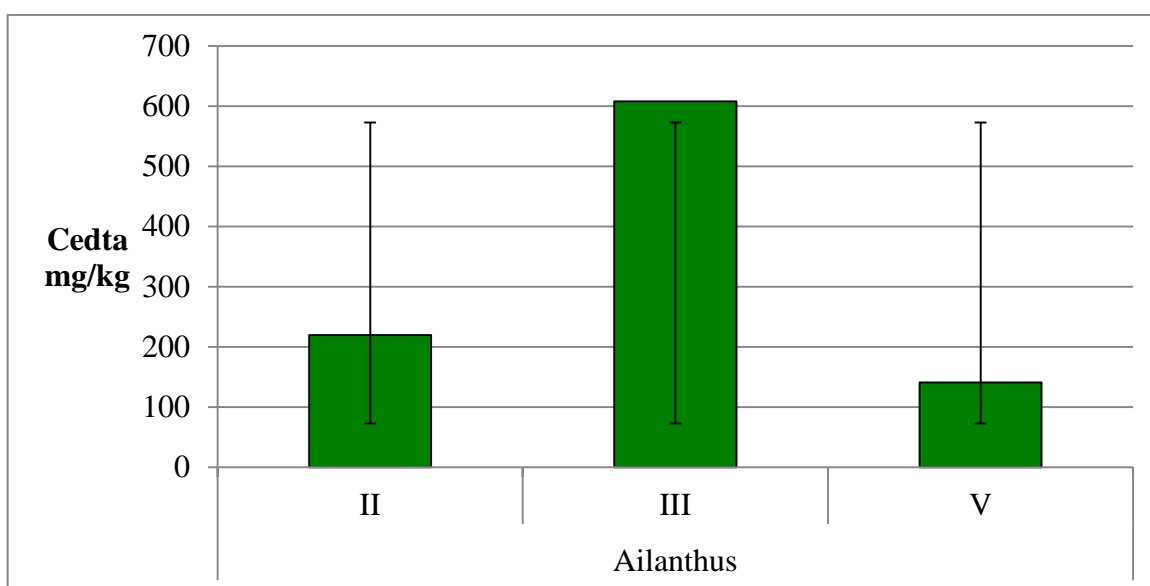
Слика Г.3. Средње вредности, минималне и максималне вредности доступних концентрација Cu у земљишту у областима корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. (за период II-V година истраживања)



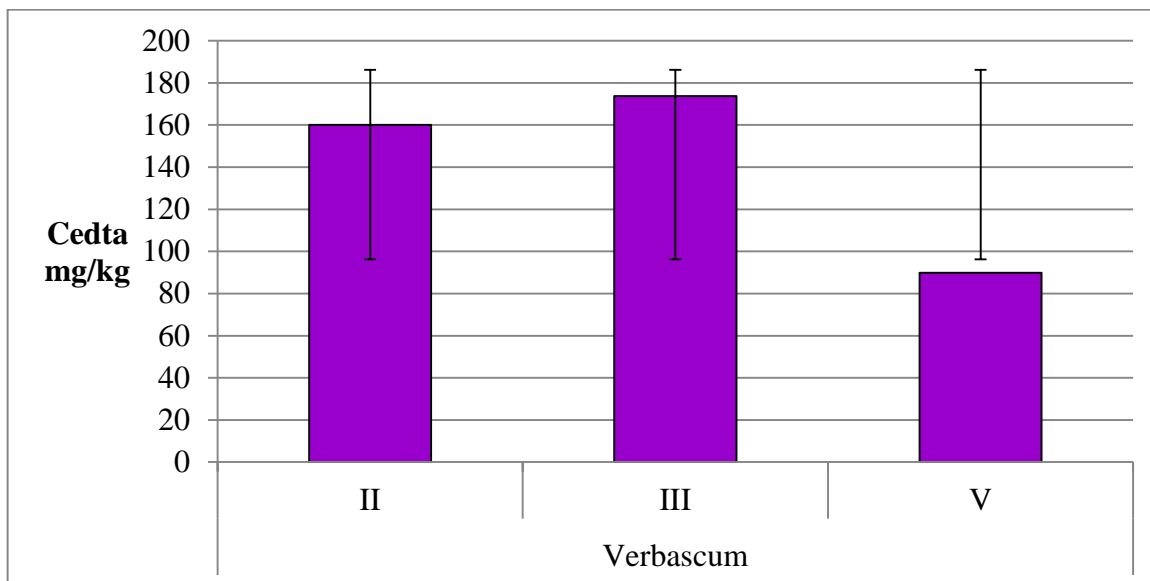
Слика Г.3.1. Стандардна девијација доступног Cu у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L. за II, III и V годину испитивања



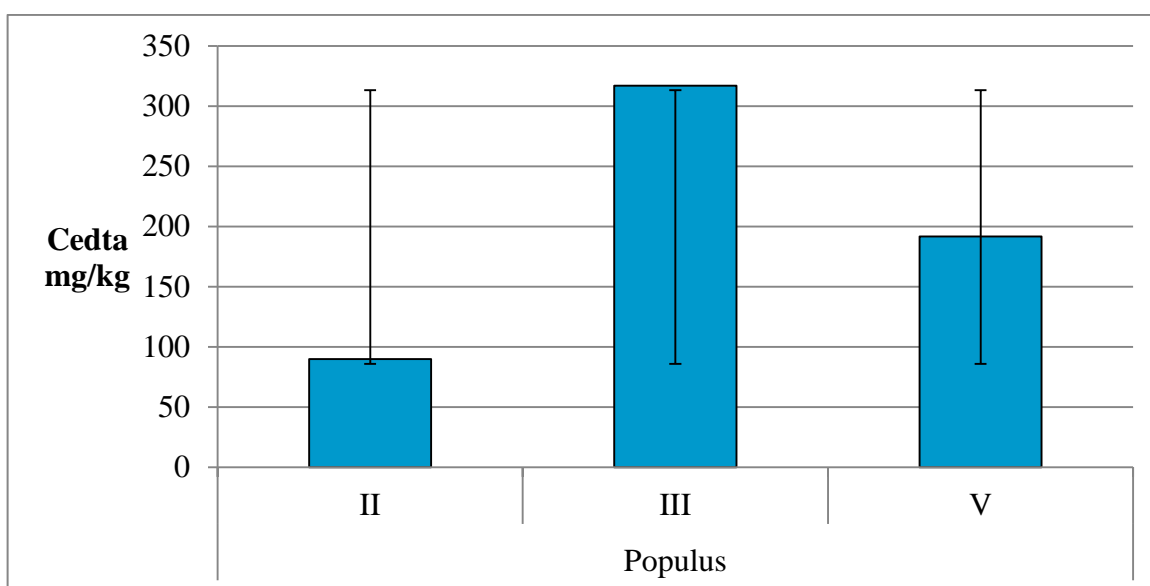
Слика Г.3.2. Стандардна девијација доступног Cu у земљишту у области корена *false acacia* за II, III и V годину испитивања



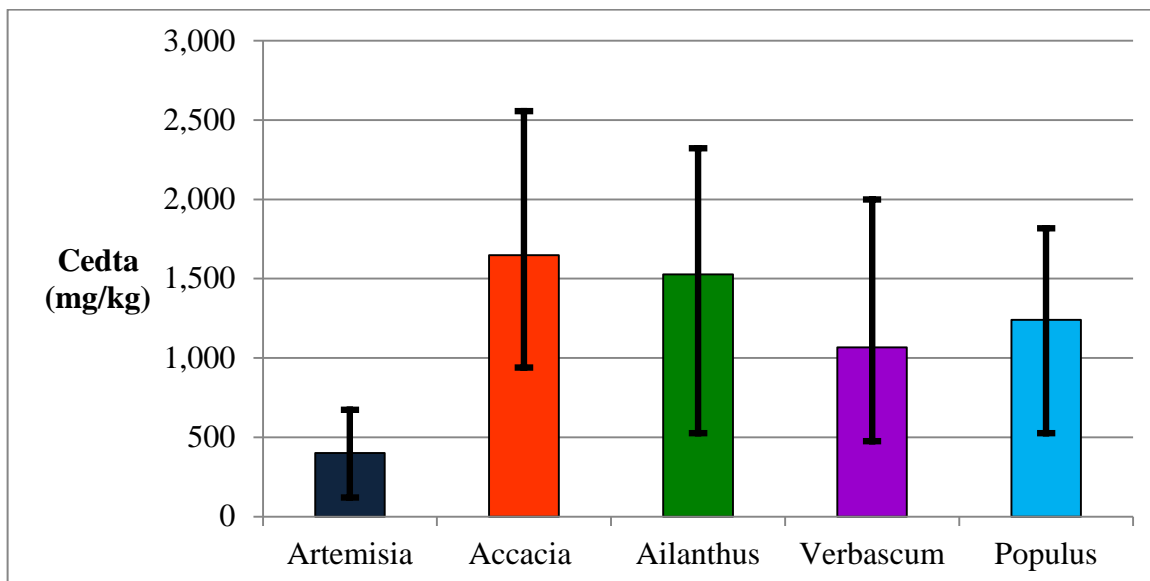
Слика Г.3.3. Стандардна девијација доступног Cu у земљишту у области корена *Ailanthus glandulosa* L. за II, III и V годину испитивања



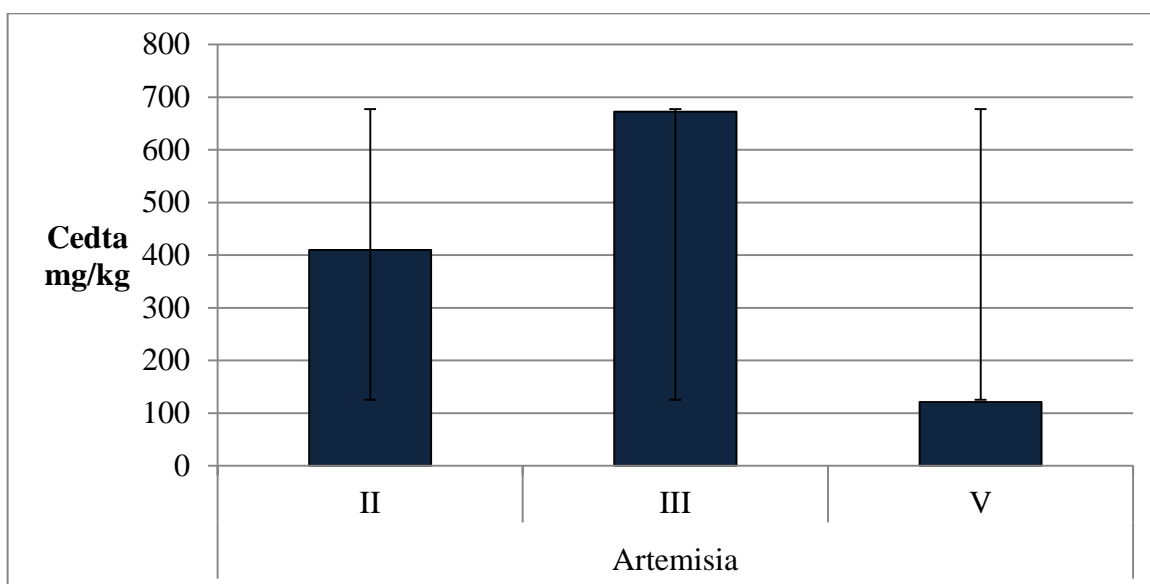
Слика Г.3.4. Стандардна девијација доступног Cu у земљишту у области корена *Verbascum thapsus* L. за II, III и V годину испитивања



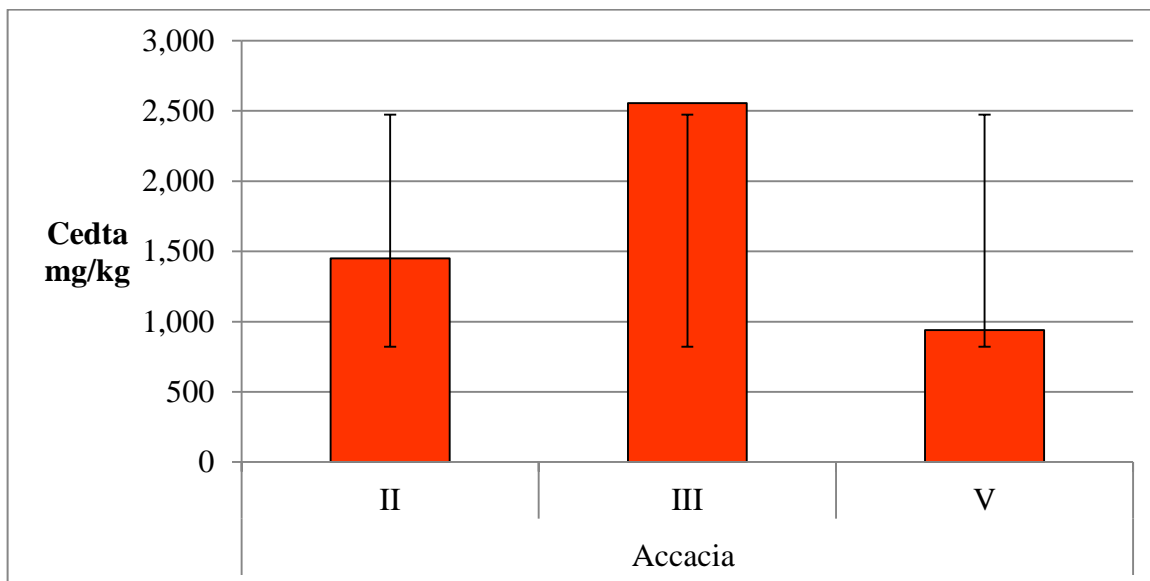
Слика Г.3.5. Стандардна девијација доступног Cu у земљишту у области корена *Populus ssp.* за II, III и V годину испитивања



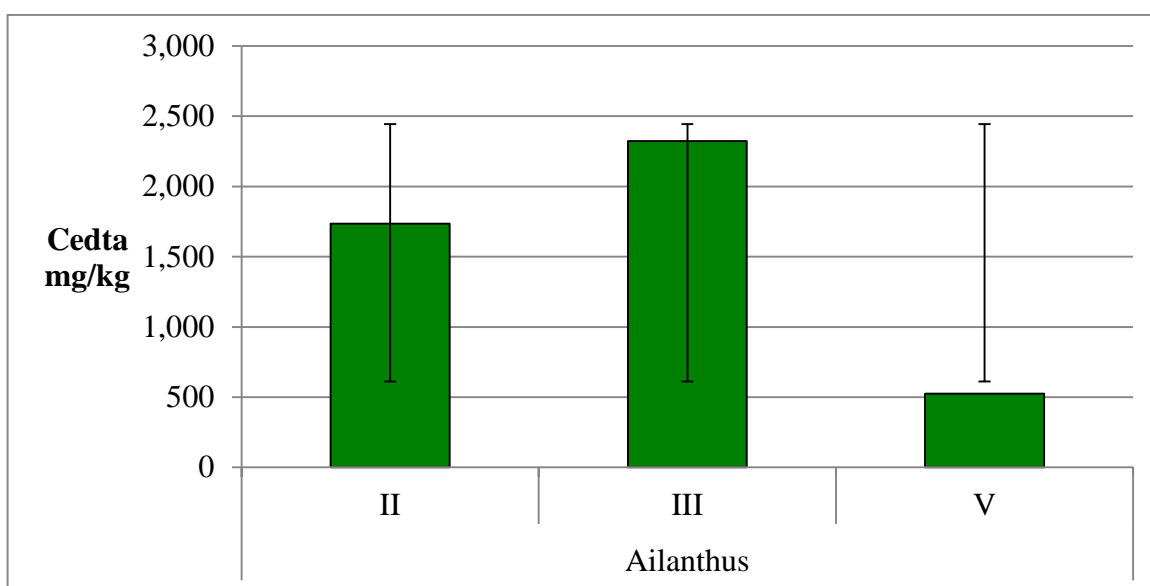
Слика Г.4. Средње вредности, минималне и максималне вредности доступних концентрација Zn у земљишту у областима корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. (за период II-V година истраживања)



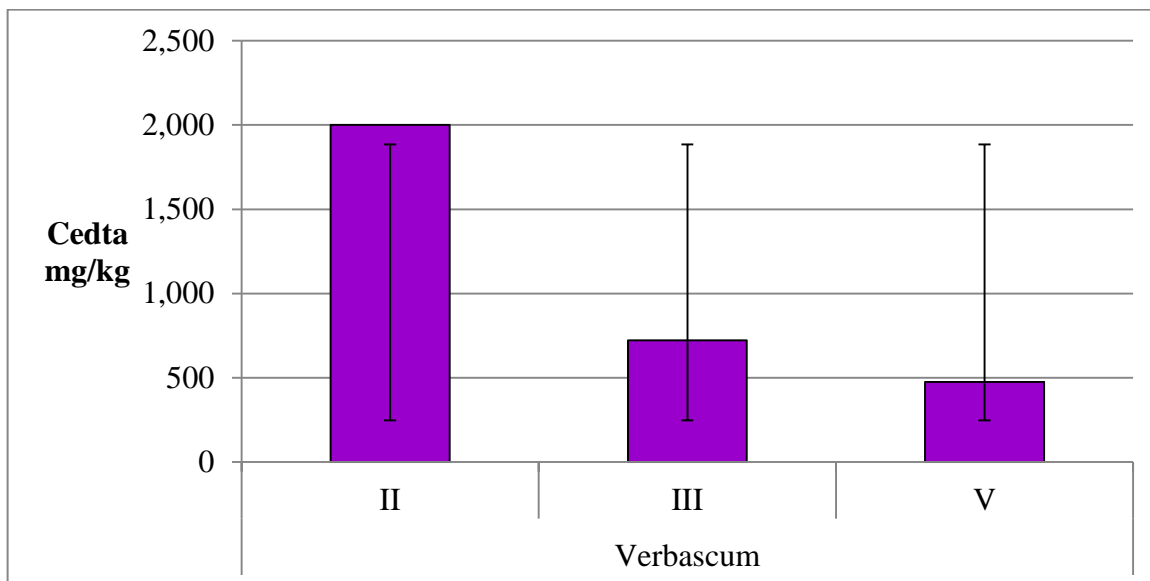
Слика Г.4.1. Стандардна девијација доступног Zn у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L. за II, III и V годину испитивања



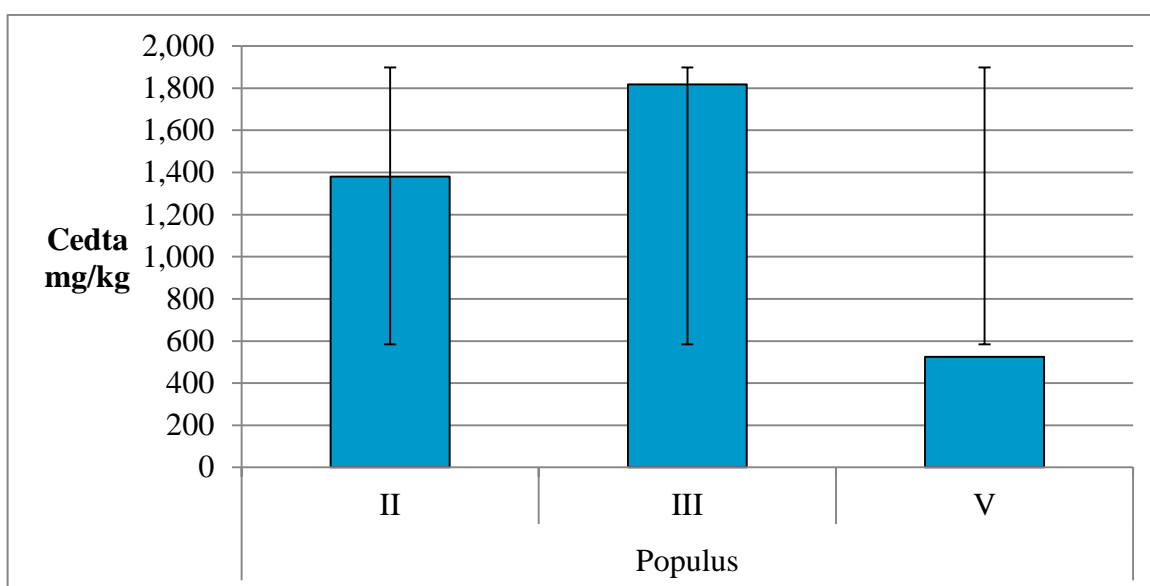
Слика Г.4.2. Стандардна девијација доступног Zn у земљишту у области корена *false acacia* за II, III и V годину испитивања



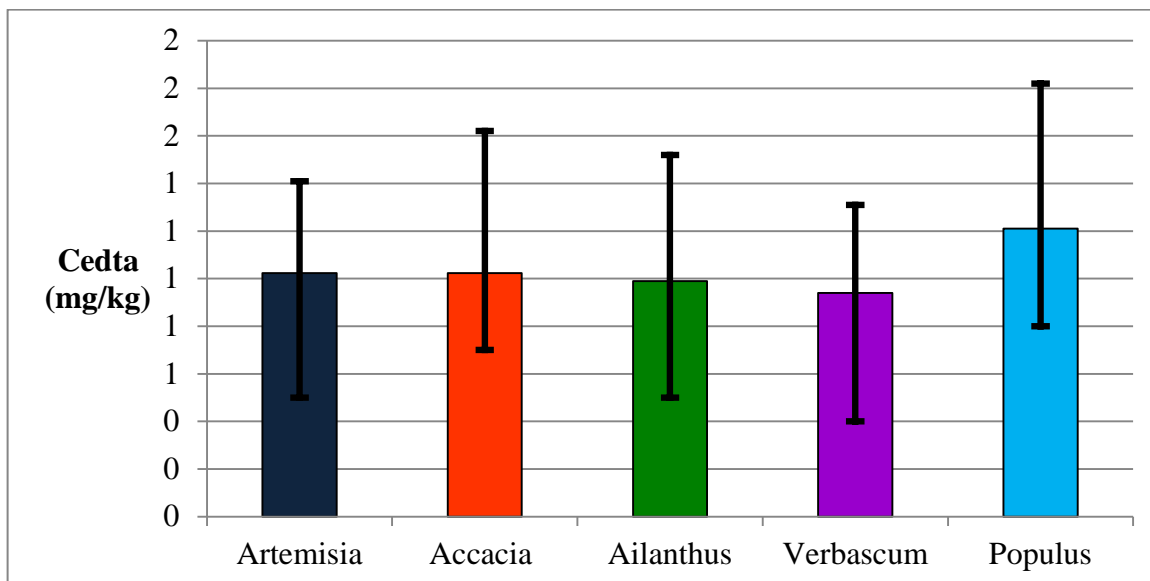
Слика Г.4.3. Стандардна девијација доступног Zn у земљишту у области корена *Ailanthus glandulosa* L. за II, III и V годину испитивања



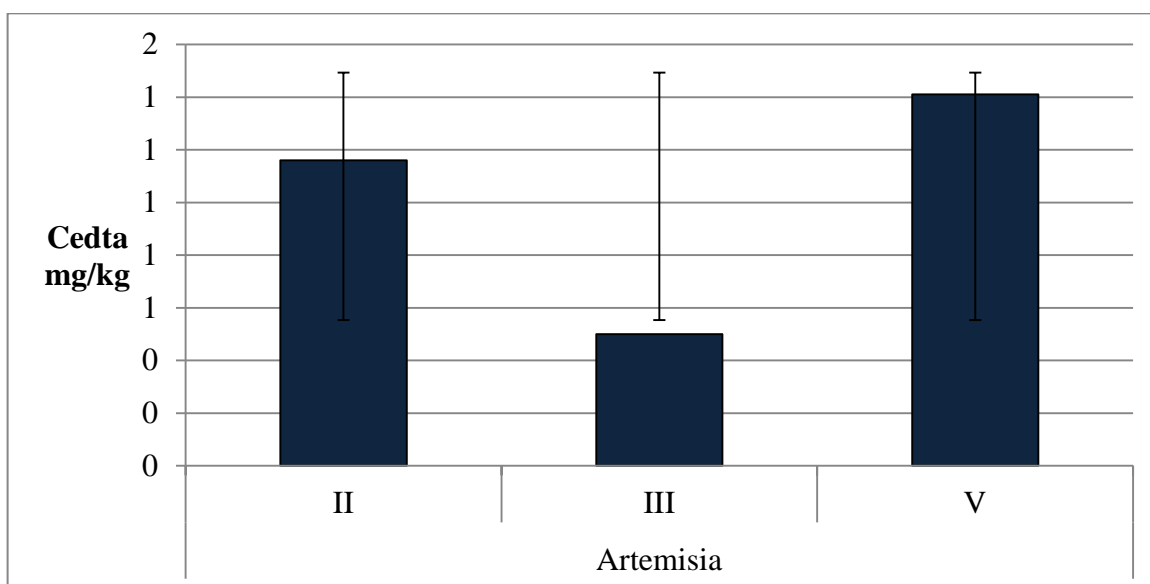
Слика Г.4.4. Стандардна девијација доступног Zn у земљишту у области корена *Verbascum thapsus* L. за II, III и V годину испитивања



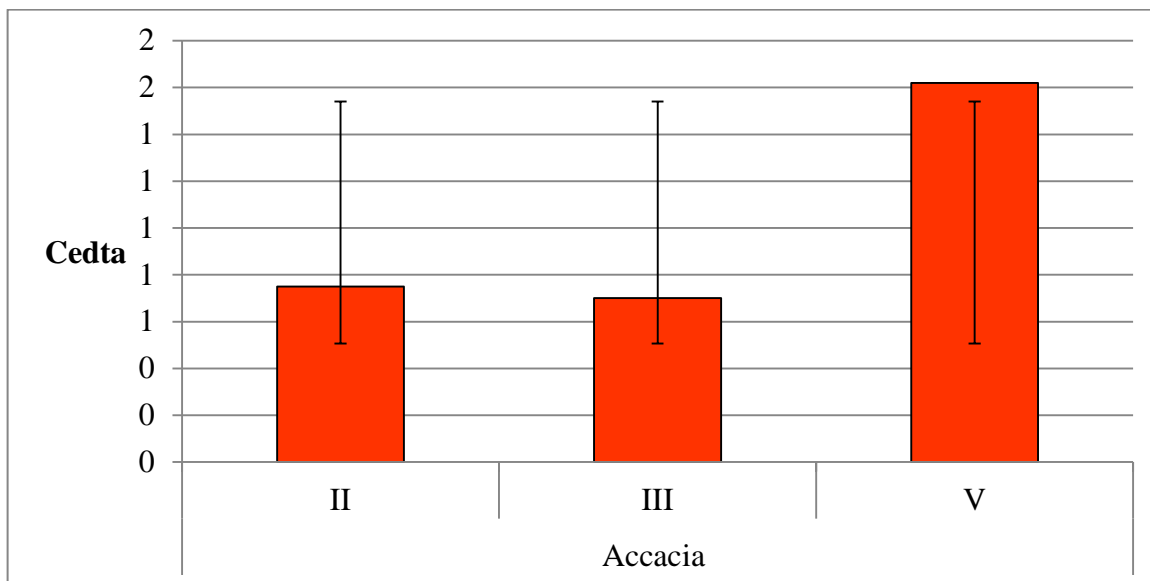
Слика Г.4.5. Стандардна девијација доступног Zn у земљишту у области корена *Populus ssp.* за II, III и V годину испитивања



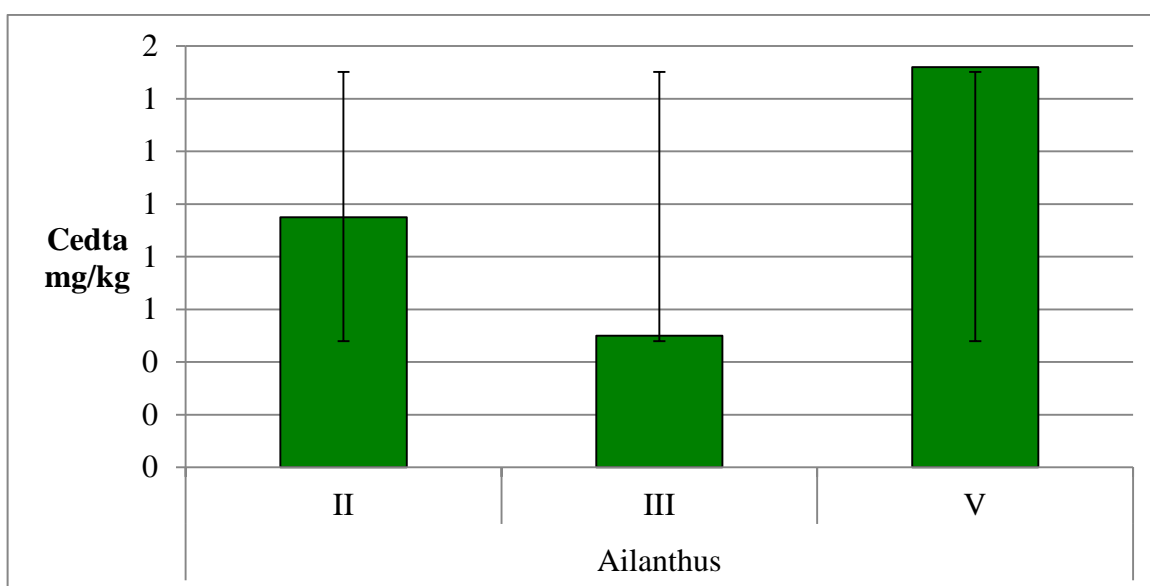
Слика Г.5. Средње вредности, минималне и максималне вредности доступних концентрација Ni у земљишту у областима корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. (за период II-V година истраживања)



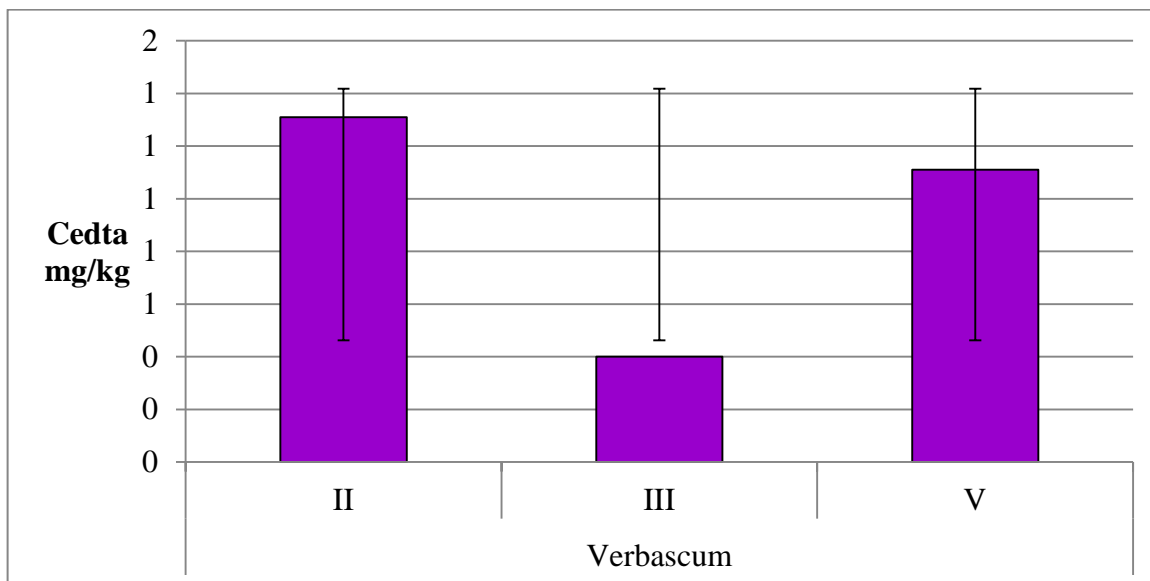
Слика Г.5.1. Стандардна девијација доступног Ni у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L. за II, III и V годину испитивања



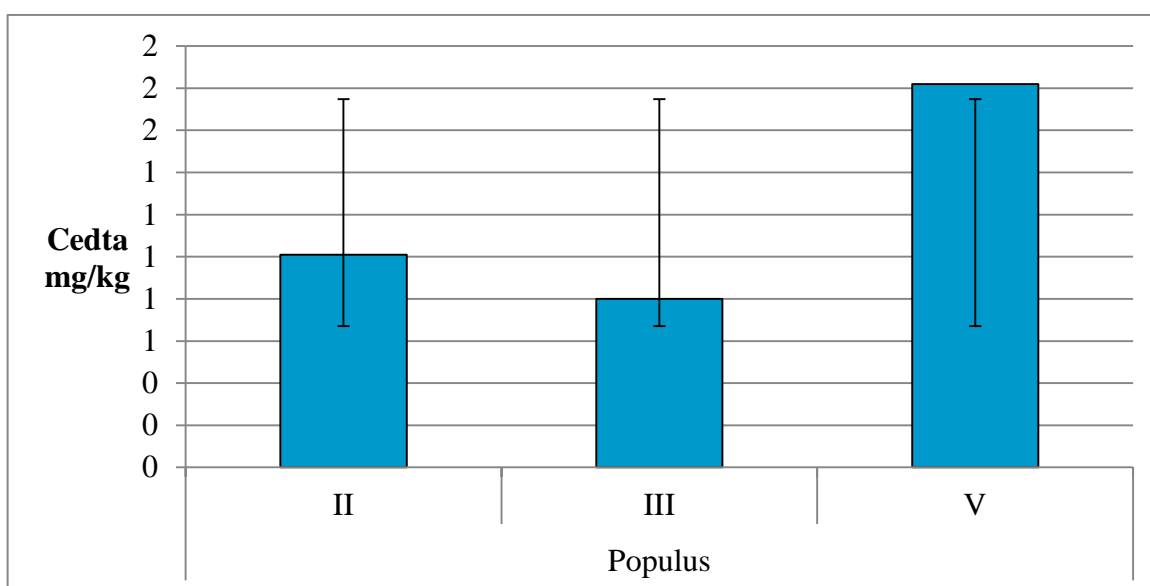
Слика Г.5.2. Стандардна девијација доступног Ni у земљишту у области корена *false acacia* за II, III и V годину испитивања



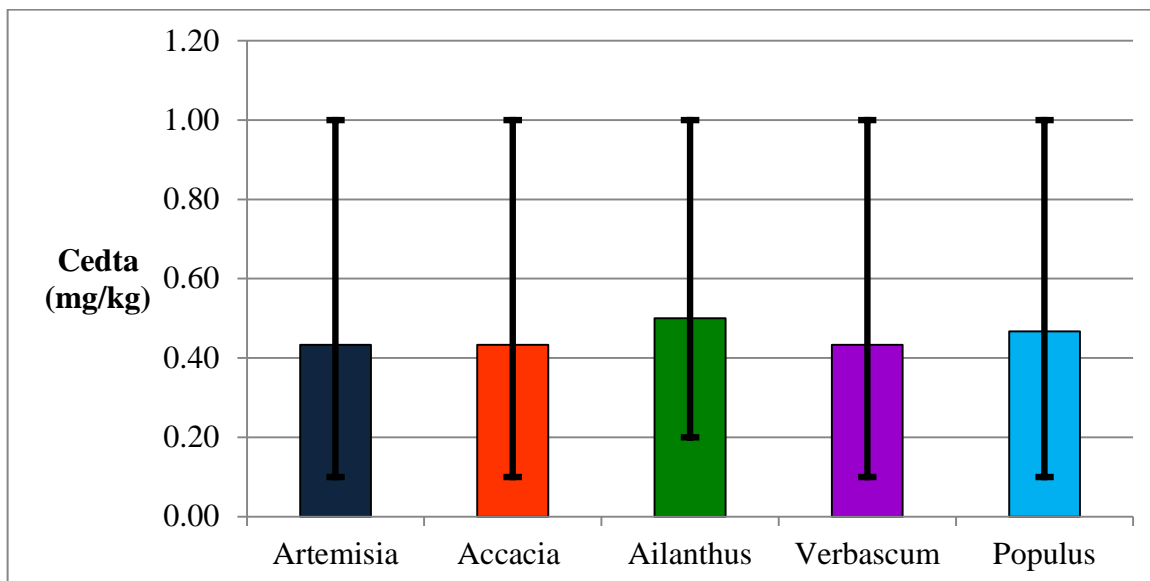
Слика Г.5.3. Стандардна девијација доступног Ni у земљишту у области корена *Ailanthus glandulosa* L. за II, III и V годину испитивања



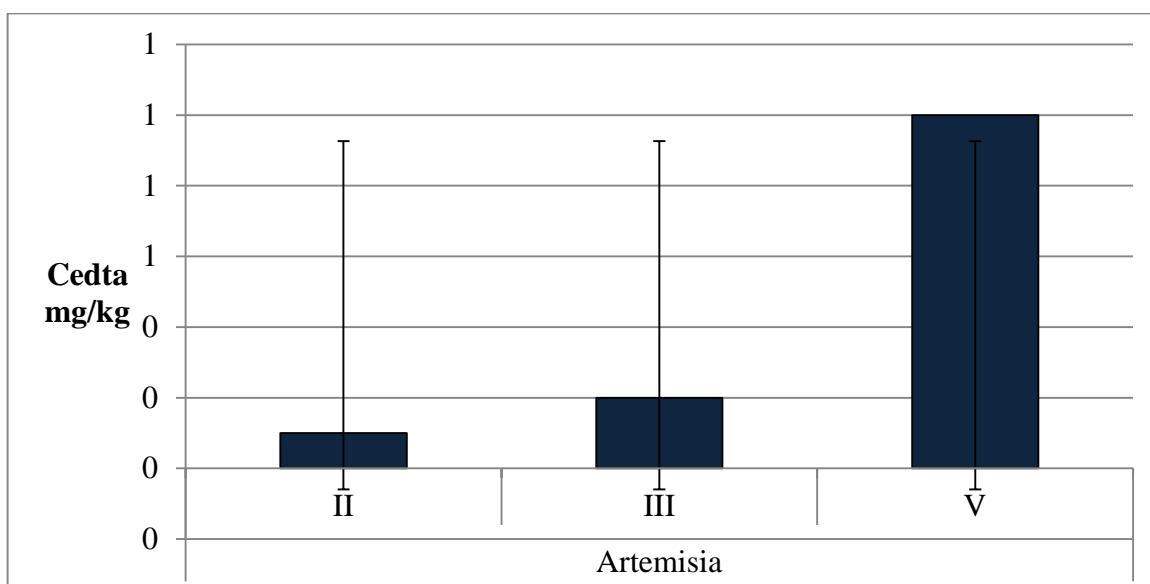
Слика Г.5.4. Стандардна девијација доступног Ni у земљишту у области корена *Verbascum thapsus* L. за II, III и V годину испитивања



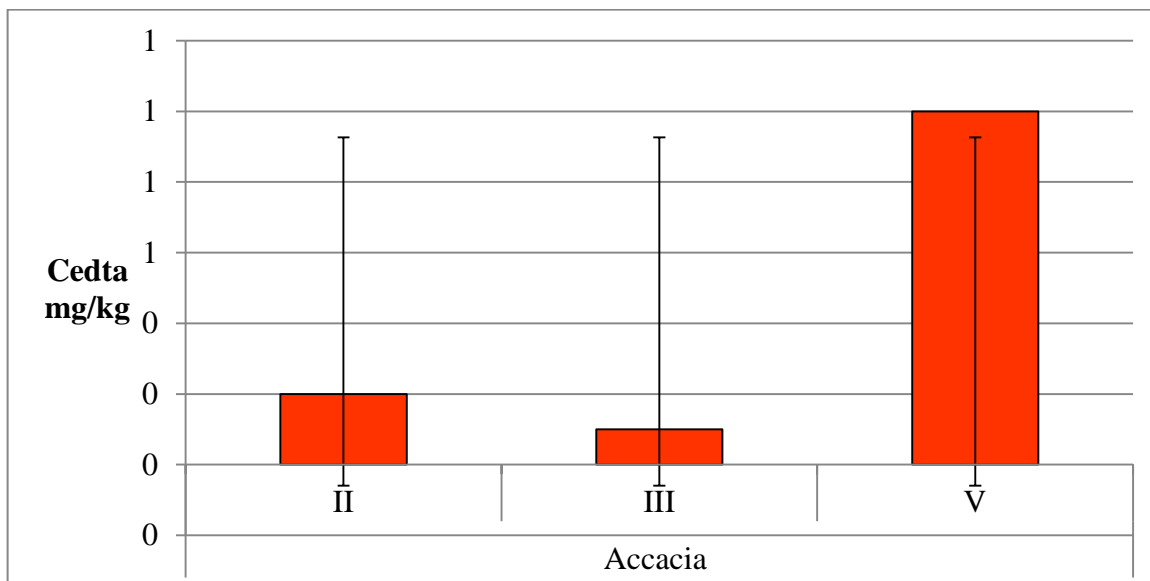
Слика Г.5.5. Стандардна девијација доступног Ni у земљишту у области корена *Populus ssp.* за II, III и V годину испитивања



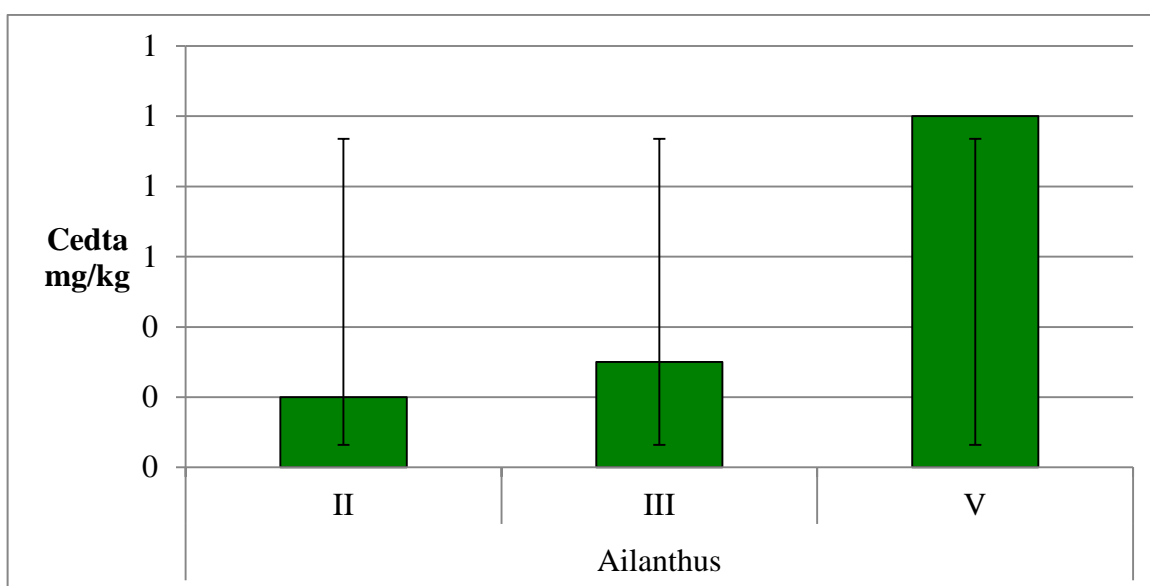
Слика Г.6. Средње вредности, минималне и максималне вредности доступних концентрација C_d у земљишту у областима корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. (за период II-V година истраживања)



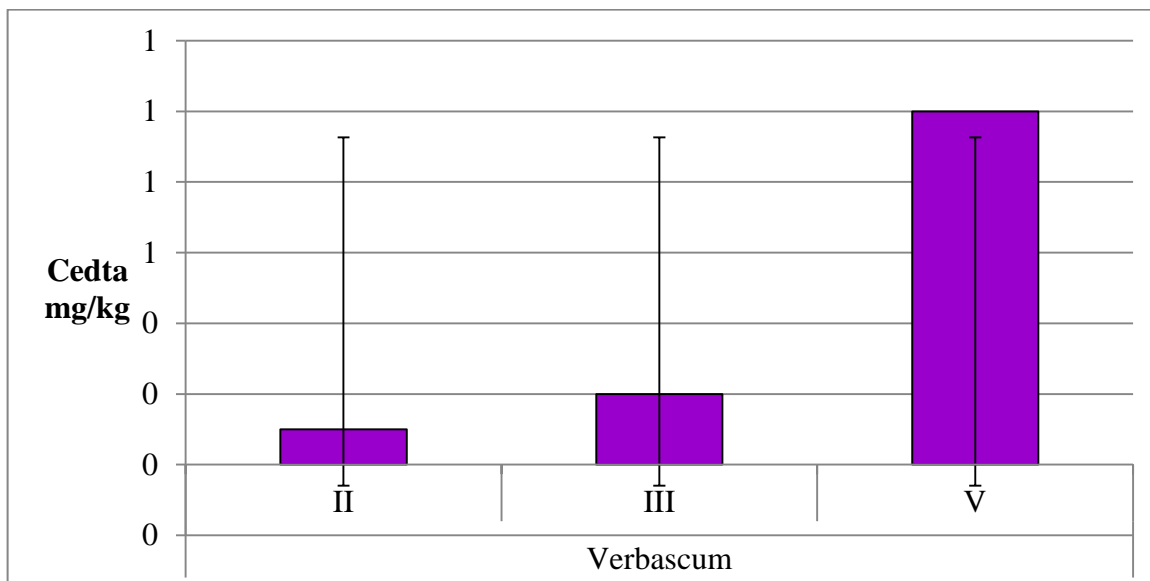
Слика Г.6.1. Стандардна девијација доступног C_d у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L. за II, III и V годину испитивања



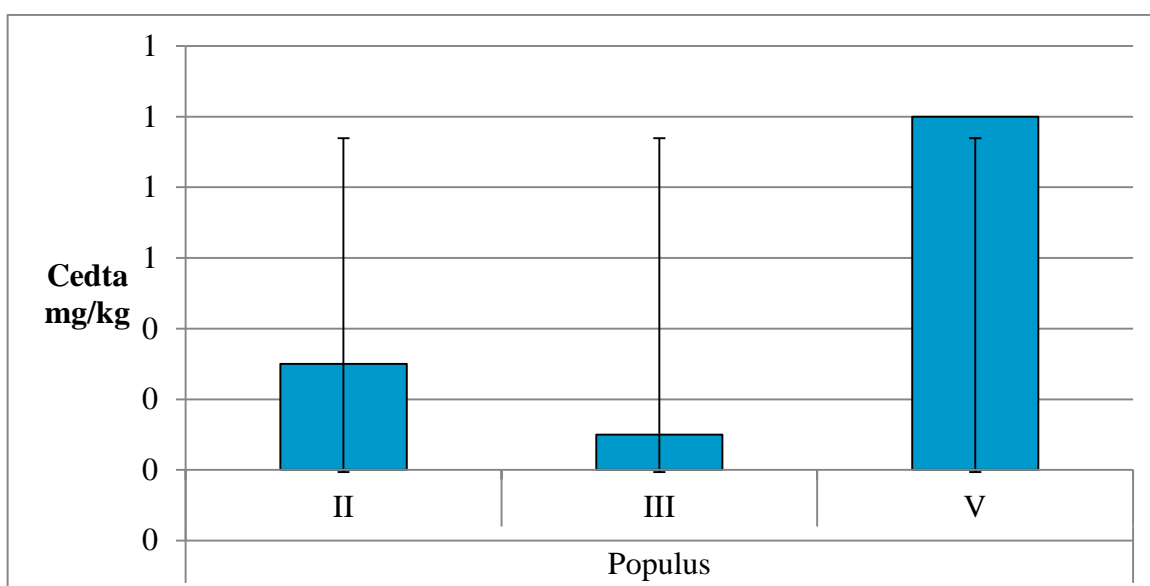
Слика Г.6.2. Стандардна девијација доступног Сг у земљишту у области корена *false acacia* за II, III и V годину испитивања



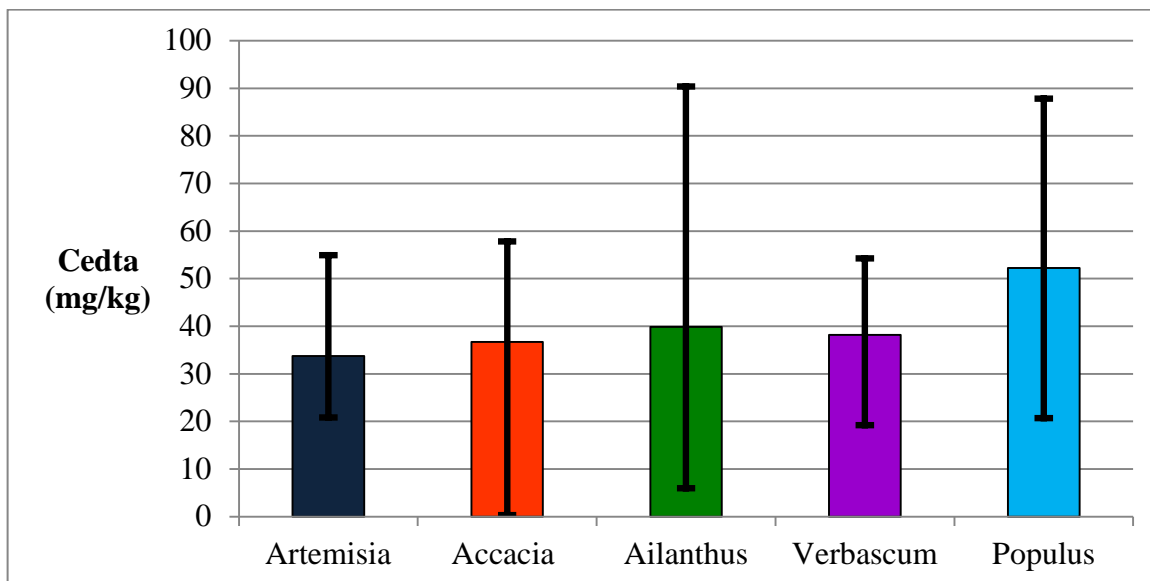
Слика Г.6.3. Стандардна девијација доступног Сг у земљишту у области корена *Ailanthus glandulosa* L. за II, III и V годину испитивања



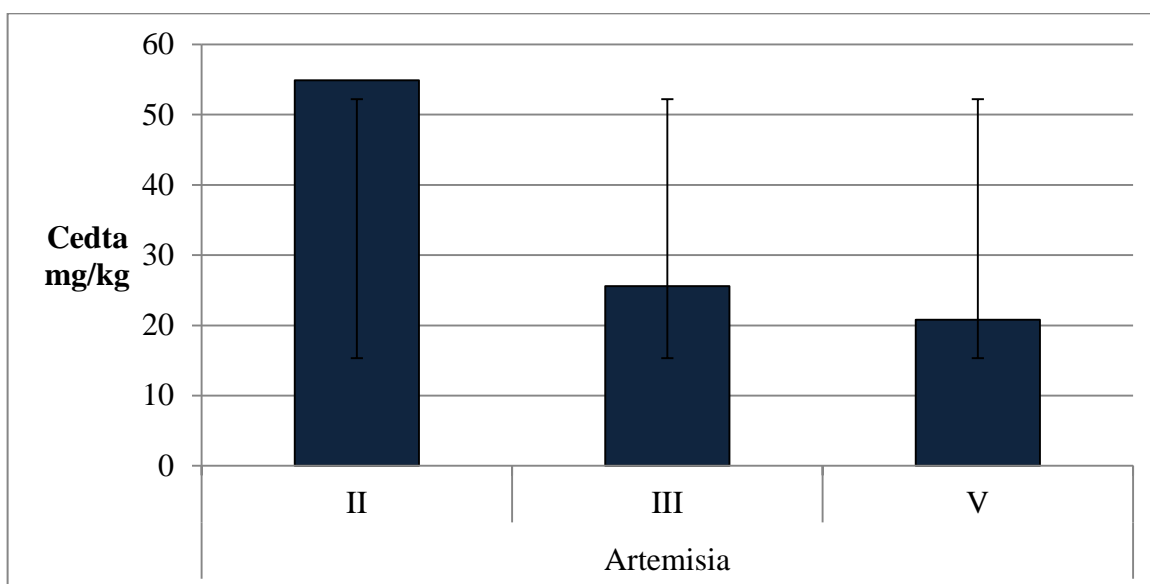
Слика Г.6.4. Стандардна девијација доступног Сг у земљишту у области корена *Verbascum thapsus* L. за II, III и V годину испитивања



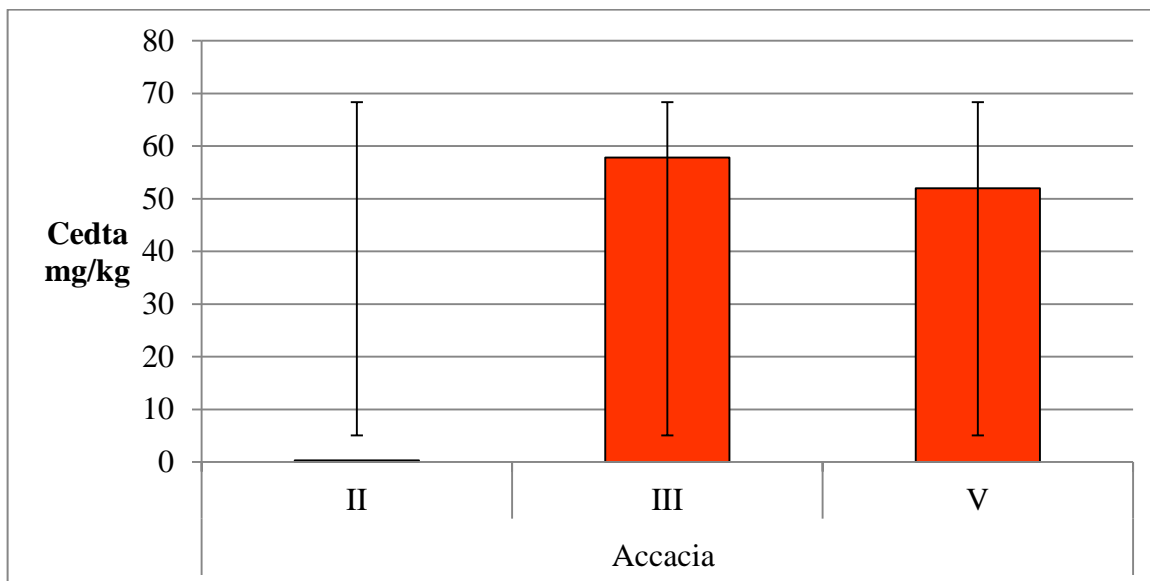
Слика Г.6.5. Стандардна девијација доступног Сг у земљишту у области корена *Populus ssp.* за II, III и V годину испитивања



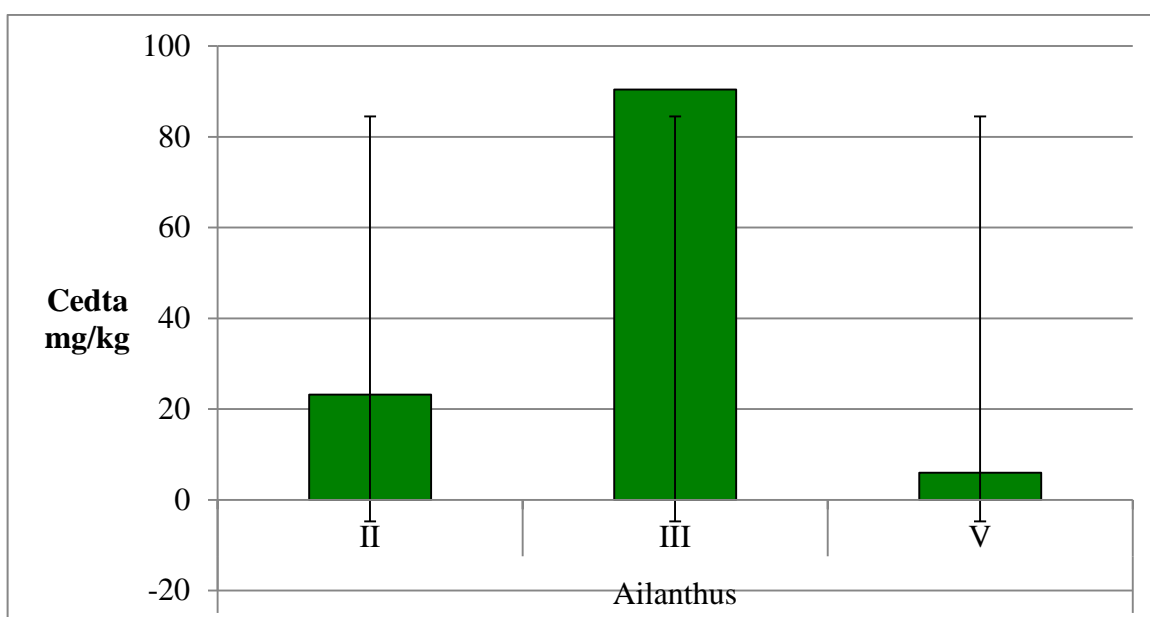
Слика Г.7. Средње вредности, минималне и максималне вредности доступних концентрација As у земљишту у областима корена *Artemisia artemisiifolia* L., *Ailanthus glandulosa* L., false acacia, *Populus ssp.* и *Verbascum thapsus* L. (за период II-V година истраживања)



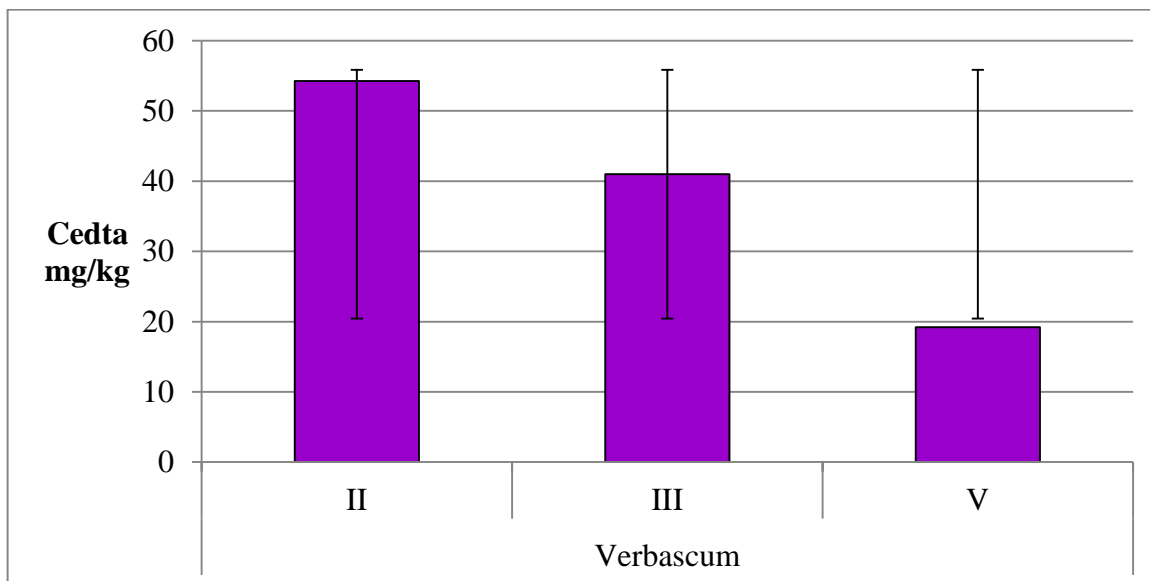
Слика Г.7.1. Стандардна девијација доступног As у земљишту у области корена *Artemisia artemisiifolia* L. за II, III и V годину испитивања



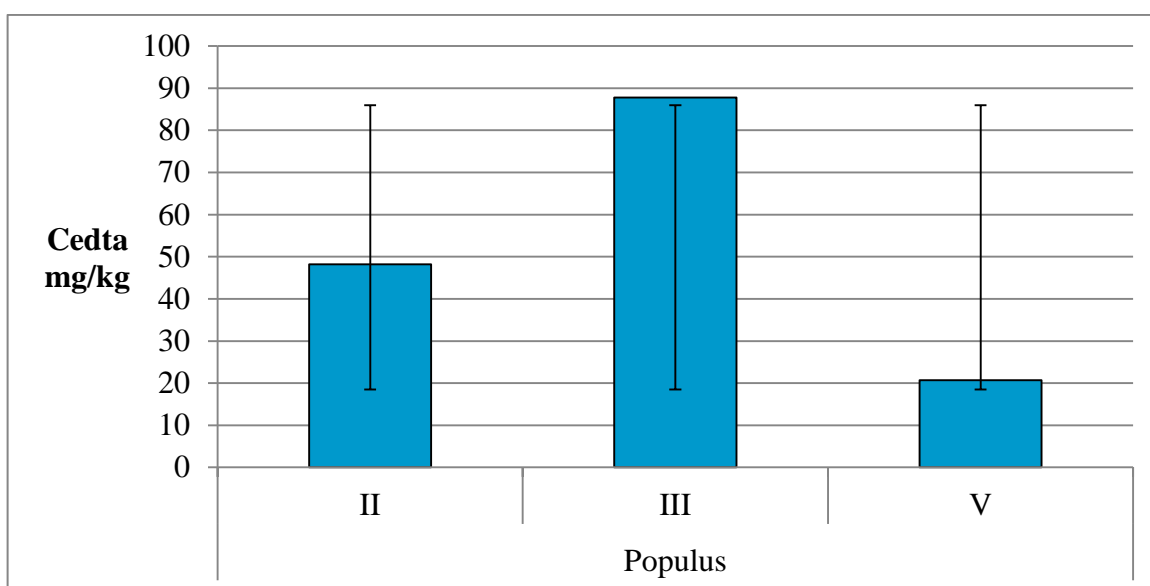
Слика Г.7.2. Стандардна девијација доступног As у земљишту у области корена *false acacia* за II, III и V годину испитивања



Слика Г.7.3. Стандардна девијација доступног As у земљишту у области корена *Ailanthus glandulosa* L. за II, III и V годину испитивања



Слика Г.7.4. Стандардна девијација доступног As у земљишту у области корена *Verbascum thapsus* L. за II, III и V годину испитивања



Слика Г.7.5. Стандардна девијација доступног As у земљишту у области корена *Populus ssp.* за II, III и V годину испитивања

БИОГРАФИЈА АУТОРА

Владаца Чудић је рођена 10.01.1966. године у Кикинди. Основну школу и средњу школу "Радоје Марић", смер програмер, је завршила у Ужицу. Школске 1984/85 године уписала је Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, где је 1991. године дипломирала на одсеку Заштита животне средине. Последипломске (магистарске) студије смер процесна техника уписала је 2002. године и положила све испите. Након увођења новог плана и програма уписала је докторске студије школске 2009/10 године (прелазак са магистарских студија).

Од 1991. до 2012. године је била запослена у Градском заводу за јавно здравље, Београд, где је од звања аналитичар – здравствени сарадник напредовала до звања одговорни аналитичар за област класификације и карактеризације отпада. Од децембра 2012. до данас је запослена као координатор за тржишну, техничку и регулаторну подршку у предузећу PWW ДОО Ниш на пословима координације пројеката и послова у PWW Холдинг-Беч, Аустрија.

У периоду од 2001. године до данас боравила је на више специјализација и усавршавања из области управљања отпадом, управљања ризицима, коришћења алтернативних горива, управљања контаминираним локацијама, развоја националних стандарда итд.

Као студент докторских студија је одржала више предавања студентима Технолошко - металуршког факултета Универзитета у Београду, студентима Природно – математичког факултета, Универзитета у Крагујевцу и студентима ВЗШ „ВИСАН“. Осим тога, држала је и држи обуку општинских органа за област управљања отпадима и обуку републичких органа за процедуре везане за прекогранично кретање отпада и друге аспекте управљања отпадом.

У оквиру научноистраживачке делатности учествовала је као аутор или ко-аутор у изради радова изложених на симпозијумима и стручним скуповима и научним часописима. Аутор је и коаутор преко 20 научних и стручних радова од којих је два рада на SCI листи. Учествовала је као стручни консултант и сарадник у реализацији 30 пројеката од којих је три међународна пројекта.

Члан је неколико струковних удружења: Отворене радне групе за примену Базеске конвенције у Републици Србији, од 2001., Комисије за карактеризацију и

управљање отпадом, Института за стандардизацију, од 2003., Комисије за метале, Удружења за хемију и технологију, од 1997., Center of Excellence on Solid Waste Management, Окојама Университи, Јапан од 2003., Inter-sessional Working Group on POPs Waste, Секретаријата Базелске конвенције, од 2003., Радне групе Министарства надлежног за послове заштите животне средине за израду листа отпада за предузећа која подлежу IPPC дозволи, од априла 2006., Радне групе за отпад Агенције за заштиту животне средине Републике Србије, од 2006., Техничке комисије Министарства надлежног за послове заштите животне средине, од марта 2008., Одбора за заштиту животне средине и одрживи развој Привредне коморе Србије, од 2008., Савета за рециклажну индустрију Привредне коморе Србије од 2011., Удружења за чврст отпад SeSWA, од 2011., Удружења ЈСА – Alumni Serbia, од 2011., Српског Удружења за горива и мазива, од 2013., International Solid Waste Association, ISWA, од 2015.

Изјава о ауторству

Потписана Чудић Владимир, дипл. инж. технологије

Изјављујем

Да је докторска дисертација под насловом

**МОГУЋНОСТ ПРИМЕНЕ ПРОЦЕСА РЕМЕДИЈАЦИЈЕ ЗЕМЉИШТА
ЗАГАЂЕНОГ ТЕЖКИМ МЕТАЛИМА И АРСЕНОМ КОРИШЋЕЊЕМ
АУТОХТОНИХ БИЉНИХ ВРСТА УЗ ЊИХОВО КОРИШЋЕЊЕ У ЕНЕРГЕТСКЕ
СВРХЕ**

- Резултат сопственог истраживачког рада,
- Да предложена дисертација у целини или у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- Да су резултати коректно наведени и
- Да нисам кришио/ла ауторска права и користила интелектуалну својину других лица.

У Београду, 31.03.2017. г.


Потпис докторанда

**Изјава о истовестности штампане и електронске верзије
докторског рада**

Име и презиме аутора: **Влашица Чудић, дипл. инж. технологије**

Студијски програм: _____

Наслов рада: **„МОГУЋНОСТ ПРИМЕНЕ ПРОЦЕСА РЕМЕДИЈАЦИЈЕ
ЗЕМЉИШТА ЗАГАЂЕНОГ ТЕШКИМ МЕТАЛИМА И АРСЕНОМ
КОРИШЋЕЊЕМ АУТОХТОНИХ БИЉНИХ ВРСТА УЗ ЊИХОВО КОРИШЋЕЊЕ
У ЕНЕРГЕТСКЕ Сврхе“**

Ментор: проф. др. Александар Јововић, проф. др. Драгослава Стојиљковић

Потписана **Влашица Чудић, дипл. инж. технологије**

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

У Београду, 31.03.2017.г.


Потпис доктор рада

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом

**МОГУЋНОСТ ПРИМЕНЕ ПРОЦЕСА РЕМЕДИЈАЦИЈЕ ЗЕМЉИШТА
ЗАГАЂЕНОГ ТЕЖКИМ МЕТАЛИМА И АРСЕНОМ КОРИШЋЕЊЕМ
АУТОХТОНИХ БИЉНИХ ВРСТА УЗ ЊИХОВО КОРИШЋЕЊЕ У ЕНЕРГЕТСКЕ
СВРХЕ**

Која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предата сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце.

Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучила

1. Ауторство
2. Ауторство – некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално без прераде
4. Ауторство – некомерцијално –делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на подјелици листа).

У Београду, 31.03.2017. г.


Потпис докторице

1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.