

Erna Karalija*¹

Arnela Demir**²

FITOREMEDIJACIJA KAO ODRŽIVA I EKOLOŠKI PRIHVATLJIVA METODA

Sažetak

U današnje doba visoke urbanizacije i industrijalizacije zagađenje okoliša predstavlja jedan od gorućih problema. Dodatno, poljoprivredna zemljišta opterećena su teškim metalima kroz prekomjernu suplementaciju umjetnim gnojivima, gdje kadmij predstavlja jedan od glavnih zagađivača takvih zemljišta. Uklonjenje teških metala iz zemljišta označava se kao remedijacija i obuhvata širok spektar metoda, uključujući i fitoremedijaciju koja obuhvata metode čišćenja zemljišta korištenjem biljaka. Biljke koje imaju sposobnost akumulacije teških metala označavaju se kao hiperakumulatorske vrste i takve vrste biljaka apsorbuju metale iz zemljišta i akumuliraju ih u nadzemnom dijelu. Nadalje, biomasa dobivena na taj način se može dalje spaljivati te vršiti reekstrakcija teških metala čime hiperakumulatorske vrste se mogu koristiti kao jedna vrsta rude za dobivanje kadmija.

Ključne riječi: kadmij, fitoremedijacija, hiperakumulatorske vrste, teški metali.

1. Uvod

Zbog naglog rasta svjetske populacije, industrializacije društva i prekomjerne upotrebe zaštitnih sredstava u poljoprivredi, na našoj se planeti ubrzano smanjuje količina raspoloživih nezagađenih poljoprivrednih površina. Direktna posljedica ovog trenda u budućnosti mogla bi značiti nedostatnu proizvodnju hrane za naše potomke. Nagomilavanje otrovnih onečešćivača, kao što su teški metali, radionuklidi, organski onečešćivači, opterećuju proizvodni kapacitet ekosistema.

¹ Prof. dr., vanredna profesorica na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Sarajevu

² Magistrice biohemije i fiziologije, doktorantica na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Sarajevu, smjer Biohemija i fiziologija

2. Materijal i metode

Rad je preglednog karaktera i ne obuhvata eksperimentalne metode niti materijale, te je na osnovu postojećih saznanja i dostupne literature dat pregled izvora i stepena zagađenja zemljišta te mogućnosti korištenja fitoremedijacije kao ekološki održive metode čišćenja zemljišta.

3. Rezultati i diskusija

3.1. Teški metali

Teški metali se mogu prirodno naći u tlu, međutim antropogena aktivnost povećava njihovu koncentraciju koja može biti štetna za biljke, životinje i čovjeka.³ Teški metali na sva živa bića djeluju izrazito toksično jer se talože u organizmu bez mogućnosti izlučivanja.⁴ Kako dospijevaju u tlo, pasivno zaostaju u porama tla ili se aktivno vežu za koloidni kompleks.⁵ Trenutno zagađenje tla je jedan od vitalnih okolinskih problema koji predstavlja posebnu opasnost za zdravlje ljudi zbog sveopće zastupljenosti teških metala, njihove toksičnosti kao i bioakumulacije (akumulacija u živim tkivima biljaka i životinja).⁶ ⁷ Akumulirani metali u tlu se otpuštaju u različite ekosisteme kroz podzemne vode, rijeke pa i usjeve čime predstavljaju ozbiljnu opasnost po zdravlje čovjeka. Teški metali predstavljaju jedan od najčešćih kontaminanata u zemljištu Evrope i procjenjuje se da je oko 2.5 miliona lokacija u Evropi kontaminirano teškim metalima.⁸ Teški metali koji se otpuste u rijeke i podzemne vode se dalje akumuliraju u organizmima koji naseljavaju iste, kao što su ribe koje kasnije postaju dio lanca ishrane i na

³ T.B. Chen/J.W.C. Wong/H.Y. Zhou/M. H. Wong. “Assessment of trace metal distribution and contamination in surface soils of Hong Kong” *Environmental Pollution* 96, 61–68, [https://doi.org/10.1016/s0269-7491\(97\)00003-1](https://doi.org/10.1016/s0269-7491(97)00003-1) (1997).

⁴ B. Wei/L. Yang. “A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China”. *Microchemical Journal* 94, 99–107, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2009.09.014> (2010).

⁵ X.-s Luo/S. Yu., Y.-g. Zhu & X.-d. Li, “Trace metal contamination in urban soils of China” *Science of the Total Environment* 421, 17–30,

⁶ P. Pavlovic, et al. “Assessment of the contamination of riparian soil and vegetation by trace metals - A Danube River case study”. *Science of the Total Environment* 540, 396–409, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.06.125> (2016).

⁷ Z. Jia./S. Li/ L. Wang, 2018. “Assessment of soil heavy metals for eco-environment and human health in a rapidly urbanization area of the upper Yangtze Basin”. *Scientific eports*, 8(1), 3256.

⁸ B. Wei/L. Yang. “A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China” *Microchemical Journal* 94, 99–107, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2009.09.014> (2010).

taj način dolazi do trovanja ljudi teškim metalima i do uzrokovanja mnogih oboljenja.

Glavni rizik za ljudsko zdravlje asociiran je sa izlaganjem dejstvu kadmija, olova, žive i arsena. Navedeni elementi uvršteni su na prioritetnu listu polutanata objavljenu od strane EPA agencije za zaštitu okoliša (Environmental Protection Agency, United States of America). Brojna istraživanja pokazuju njihov negativni efekat na zdravlje i pozorno se prate kroz aktivnosti Svjetske zdravstvene organizacije (WHO).⁹ Uprkos tome što su poznati toksični efekti teških metala na ljudsko zdravlje izlaganje istim se nastavlja naročito u slabije razvijenim zemljama.¹⁰ Kadmij je jedan od glavnih zagadivača kroz njegovu upotrebu u punjivim nikl-kadmij baterijama. Tokom 20-tog vijeka njegova emisija se drastično povećala i predstavlja rastući problem zagađenja zemljišta jer se baterije najčešće odlažu zajedno sa ostalim otpadom domaćinstva i na taj način dospijeva u zemljište. Kadmij iz zemljišta usvajaju brojne biljke koje se gaje i na našim područjima kao što je duhan, salata, kukuruz itd. čime izlaganje stanovništva kadmiju može nastupiti kroz dva načina: pušenjem (kadmij porijeklom iz duhana) te ishranom (unosom kontaminiranog povrća). Često poljoprivredne kulture kao što su salata i kukuruz mogu imati visok stepen tolerancije kadmija i dodatno ga usvajati i akumulirati bez vidljivih spoljašnjih simptoma. Takvo povrće se dalje distribuira stanovništvu a kadmij koji su biljke usvojile dospijeva na trpeze i izaziva hronične bolesti stanovništva. Najnovija istraživanja ukazuju da se negativni efekti kadmija na zdravlje čovjeka pojavljuju i pri veoma niskim koncentracijama i to u formi oštećenja bubrega, oslabljivanja kostiju i sl.

Stanovništvo se može izlagati toksičnim koncentracijama olova kroz zagađenje zraka i hrane u jednakom omjeru. Tokom posljednjeg stoljeća, emisije olova u životnu sredinu su dovele do značajnog zagađenja a uglavnom kroz sagorijevanje goriva. Djeca su posebno osjetljiva na toksičnost olova zbog visokog stepena apsorpције kroz gastrointestinalni trakt. Istraživanja ukazuju da koncentracije olova u krvi djece koje su na granici prihvatljivih i dalje izazivaju neurotoksične efekte što ukazuje na potrebu snižavanja stepena izlaganja djece olovu čak i u manjoj mjeri nego do sada.

⁹ WHO, Preventing Disease Through Healthy Environments. Action is needed on chemicals of major public health concern. , p. 6. Geneva, World Health Organization, 2010.

¹⁰ M.J. McLaughlin/D.R. Parker/J.M. Clarke, 1999. "Metals and micronutrients – food safety issues". *Field Crops Research*, 60(1): 143–163. [https://doi.org/10.1016/S0378-4290\(98\)00137-3](https://doi.org/10.1016/S0378-4290(98)00137-3).

3.2. Kadmij (Cd)

Kadmij (Cd) je neesencijalni metal, prirodno je prisutan u atmosferi, stijenama, sedimentima i tlu.¹¹ U tlu, Cd se javlja u koncentracijama od 0,01 do 1 mg/kg sa prosječnom koncentracijom u svijetu od 0,36 mg/kg). To je jedan od najmobilnijih teških metala u okolišu i može se brže oslobađati iz tla u podzemne vode nego drugi teški metali. Iz tla može lako preći u vegetativni pokrivač i na kraju ući u lanac ishrane.¹² Poznat je kao zagađivač hrane ako se daje u velikim količinama, može uzrokovati zatajenje bubrega, demineralizaciju kostiju i povećan rizik od raka. Hrana kontaminirana kadmijem (Cd) glavni je izvor izloženosti Cd u općoj populaciji, ali neke specifične grupe poput pušača, radnika u industriji Cd ili ljudi s visokim industrijskim ili okolišnim izlaganjem imaju dodatno veći rizik od negativnih utjecaja.¹³

3.2.1. Ponašanje kadmija (Cd) u tlu i usvajanje od strane biljaka

Cd (II) je visoko toksičan u tlu postojan primarni zagađivač teškim metalima,¹⁴ koji se lako apsorbuje u korijenu biljaka pomoću čega može kontaminirati lanac ishrane i posljedično se bioakumuliraju u ljudskom tijelu izražavajući svoje toksično ponašanje.¹⁵ Postoji nekoliko faktora koji mogu uticati na apsorpciju Cd u biljkama, pH je jedan pd najistaknutijih faktora budući da se adsorpcijski kapacitet tla za Cd utrostručuje za svaku pH jedinicu u intervalu 4-7.¹⁶ Kadmij je relativno rastvorljiv u vodi u kiselim uslovima, sa ograničenom rastvorljivošću u karbonatima (CdCO_3) i neutralnom rastvorljivošću u alkalnom tlu.¹⁷ Osim pH na rastvorljivost Cd mogu uticati i drugi faktori tla, kao što su sadržaj organske materije, kapacitet kationske izmjene i koncentracija drugih kationa. Organska

¹¹ A. Kubier/R.T. Wilkin/T. Pichler, Cadmium in soils and groundwater: A review. *Appl Geochem* 2019, 108, 104388.

¹² M. A. Khan/S. Khan./A. Khan/M. Alam. “Soil contamination with cadmium, consequences and remediation using organic amendments”. *Sci Total Environ* 2017, 601-602, 1591–1605.

¹³ G.F. Nordberg et al, “Risk assessment of effects of cadmium on human health (IUPAC Technical Report)” *Pure Appl. Chem.* 2018, 90(4): 755-808.

¹⁴ J.N. Liu eta al, “Identification and chemical enhancement of two ornamental plants for phytoremediation”. *Bull Environ Contam Toxicol.*, 2008, 80(3), 260-265.

¹⁵ A. Marques/O. S. S. Rangel/P. M. L. Castro, “Remediation of heavy metal contaminated soils: phytoremediation as a potentially promising clean-up technology,” *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 39, no. 8, pp. 622–654, 2009.

¹⁶ U. Ali, et al, The influence of pH on Cadmium Accumulation in seedlings of rice (*Oryza sativa* L.). *J. Plant Growth Regul*, 2020, 39(2), 930-940.

¹⁷ Y. Qiao et al, “Remediation of cadmium in soil by biochar-supported iron phosphate nanoparticles”, *Ecol Eng* 2017, 106, 515–522.

tvar vezuje Cd i pretvara ga u organski vezane frakcije smanjujući njegovu bioraspoloživost.¹⁸ Zamjena strukturnog kationa magnezijuma (Mg) sa Cd je važan mehanizam u asporpciji kationa koji utiče na kapacitet izmjene kationa.¹⁹

Toksični efekti Cd se odražavaju na različite metaboličke i fiziološke procese u biljci, s različitim stepenom jačine u zavisnosti od toga koliko je biljka otporna na Cd. Čak i pri niskim dozama Cd može uzrokovati hlorozu listova, nekrotične lezije, uništavanje struktura hloroplasta, voden stres, inhibiciju izduživanja korijena, poremećenu izmjenu plinova, uvenuće a može uticati na unos makro i mikronutrijenata.²⁰ Jednom kada Cd uđe u biljne stanice, izaziva stvaranje slobodnih radikala što dovodi do izbijanja reaktivnih vrsta kisika (ROS) koje iniciraju apoptozu.²¹ Biljke se moraju suprostaviti ovim reakcijama toksičnih metala različitim mehanizmima počevši od prve tačke ulaza u Cd u korijen.²² Biljke transportuju Cd u obliku metalo-organskih kompleksa²³ i u rizosferi Cd se često takmiči sa nekoliko esencijalnih elemenata i može dovesti do nedostatka željeza u biljkama izloženim toksičnosti Cd.²⁴ Budući da je korijen prva kontaktna tačka biljaka i Cd, on se često oštećeće zbog oksidacije membranskih proteina, inhibicije pumpi ili jednostavno zbog promjenjene fluidnosti membrane. Kad Cd dospije u list biljke, izdvaja se u vakuolama kako bi se smanjila njegova toksičnost na fotosintezu i druge procese. U drugim slučajevima biljke mogu spriječiti apsorpciju Cd izlučivanjem korijenskih eksudata uključujući karboksilnu kiselinu (limunsku, jabučnu) i histidin.²⁵

¹⁸ H.S. Chen et al, „Poultry manure compost alleviates the phytotoxicity of soil cadmium: Influence on growth of pakchoi (*Brassica chinensis* L.)“. *Pedosphere*, 2010, 20, 63–70.

¹⁹ L. Chen et al, “Cadmium Accumulation and Translocation in Two Jerusalem Artichoke (*Helianthus tuberosus* L.) Cultivars”. *Pedosphere*, 2011, 21(5), 573–580.

²⁰ S. Rochayati et al, „Use of reactive phosphate rocks as fertilizer on acid upland soils in Indonesia: Accumulation of cadmium and zinc in soils and shoots of maize plants“ *J Plant Nutr Soil Sci*, 2011, 174, 186–194.

²¹ E. Keunen et al, “Metal-induced oxidative stress and plant mitochondria”. *Int. J. Mol. Sci.* 2011, 12, 6894–6918.

²² M. Irfan et al, “Soil cadmium enrichment: Allocation and plant physiological manifestations”. *Saudi J. Biol. Sci.* 2013, 20(1), 1-10.

²³ E. Epstein/J.A. Bloom., Second ed. Sinauer; Sunderland, MA. General *Nutrition of Plants: Principles and Perspective*. second ed., E. Epstein, A. Bloom Sinauer Associates, Inc. Publishers, Sunderland, MA (2004), ISBN: 0-87893-172-4

²⁴ R.A. Wuana/F.E. Okieimen. “Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation”. *Int Sch Res Notices Title(s)*, 2011, 2011.

²⁵ S. Clemens/J.I. Schroeder/T. Degenkolb. “Caenorhabditis elegans expresses a functional phytochelatin synthase”. *Eur. J. Biochem* , 2001, 268, 3640–3643.

Kadmij (Cd) iz zemljišta može se dakle eliminisati nizom metoda koje su različito efikasne, ekonomski isplative, pristupačne i sl. Vrste koje se smatraju hiperakumulatorima kadmija u svrhu uklanjanja ovog metala iz zemljišta moraju posjedovati određene karakteristike, kao što su veliki stepen usvajanja datog metala iz zemljišta, relativno visoka produkcija biomase pri stresnim uslovima, a značajna je i njihova privlačnost biljojedima (radi sprečavanja prenosa kontaminacije). Da bi se biljka smatrala hiperakumulatorom koncentracija metala u biljci mora premašiti 1% njene mase (za aluminij, hrom, bakar, nikl i selen) odnosno 0.01% mase (za kadmij).²⁶ Odnos između koncentracije metala u izdanku i korijenu mora biti veći od 1 (translokacijski faktor) kako bi se pokazalo da je biljka sposobna translocirati metal iz korijena u izdanak.²⁷

Dakle, zagađenje tla i podzemnih voda kadmijem (Cd) globalni je problem, te su predloženi različiti pristupi za prevenciju povećanja Cd ili njegovu sanaciju. Čišćenje otpadnih voda, kontrola Cd na deponijama i rudnicima, smanjenje upotrebe fosfatnih gnojiva kontaminiranih kadmijem (Cd) mogu pomoći u smanjenju kontaminacije tla. Osim toga, mogu se koristiti različiti pristupi za uklanjanje Cd iz tla i sprječavanje njegovog ulaska u lanac ishrane. Jedan od predloženih pristupa je pranje tla hemikalijama gdje su predložene različite izmjene za poljoprivrednu upotrebu.^{28, 29} Osim toga, različiti mikrobi kao što su bakterije, gljive, alge i biljke mogu biti potencijalno korisni za uklanjanje Cd iz tla. Također, moguće je vršiti saniranje tla sadnjom pogodnih biljnih vrsta i naseljevanjem odabranih gljiva koje će uticati na smanjenje razine toksina u tlu.^{30, 31}

²⁶ Z. Wang et al, “Adsorption behaviors of Cd 2+ on Fe 2 O 3/MnO 2 and the effects of coexisting ions under alkaline conditions”. *Chin. J. Geochem.*, 2010, 29 (2), pp.197-203.

²⁷ McGrath/F. Zhao, “Phytoextraction of metals and metalloids from contaminated soils,” *Current Opinion in Biotechnology*, vol. 14, no. 3, pp. 277–282, 2003.

²⁸ T. Makino et al, “Remediation of cadmium contamination in paddy soils by washing with chemicals: Selection of washing chemicals” *Environ Pollut*, 2006, 144, 2-10.

²⁹ S. We, „A newly-discovered Cd-hyperaccumulator *Solanum nigrum* L“ . *Sci. Bull.* 2005, 50(1), 33-38.

³⁰ S. Z. Abbas et al, “A review on mechanism and future perspectives of cadmium-resistant bacteria”. *Int J Environ Sci Technol (Tehran)* 2017, 15(1), 243–262

³¹ U. Riaz et al, “Cadmium contamination, bioavailability, uptake mechanism and remediation strategies in soil-plant-environment system” : a critical review, *Curr Anal Chem* , 2021, 17(1), 49-60.

3.3. Fitoremedijacija

Fitoremedijacija se smatra ekološki prihvatljivom remedijacijom tla, koja se često naziva zelena remedijacija.³² Osnovni mehanizam fitoremedijacije temelji se na korištenju brzorastućih biljaka za uklanjanje toksičnih zagadživača u tlu ili vodi.³³ Termin fitoremedijacija koristi se za proces koji se temelji na sposobnosti zelenih biljaka da izlaze i koncentriraju određene elemente u ekosistemu. Ovo je relativno nov proces čišćenja tla. Dakle pristup je zasnovan na biljkama, ekonomski je prihvatljiv i privlači veliku pažnju u posljednjih nekoliko godina. Fitoremedijacijska biljna vrsta mora biti neinvazivna vrsta koju životinje ne vole jesti. Biljka se bira prema njenoj sposobnosti izdvajanja toksina iz okoliša, prilagođenosti na lokalne klimatske prilike, veliku proizvodnju zelene mase, dubini do koje korijen prodire, kompatibilnosti sa vrstom tla koje će se sanirati, brzini rasta, jednostavnosti sadnje i održavanja te sposobnosti da upije velike količine vode.³⁴ Jedan od načina fitoremedijacije jeste prajming sjemena.³⁵ Prajming sjemena je tretman prije germinacije, različitim prirodnim i sintetičkim supstancama. Prajming uzrokuje određena fiziološka stanja u kojem su biljke sposobne da brže ili bolje aktiviraju odbrambene mehanizme.³⁶ Princip prajminga sjemena temelji se na imbibiciji sjemena jer je apsorpcija vode važan proces germinacije sjemena i rasta biljaka.³⁷ Sjeme podvrgnuto prajmingu obično pokazuje povećanje stope klijanja, veću uniformnost klijanja i veći postotak klijanja,³⁸ kroz indukciju rane replikacije DNA, povećanje sinteze RNA i proteina, rast embrija i reduciranjа propuštanja metabolita.³⁹ Razlikujemo nekoliko prajming

³² S. Ashraf et al, “Phytoremediation: Environmentally sustainable way for reclamation of heavy metal polluted soils”. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2019, 174, 714-727.

³³ A. Mahar et al, “Challenges and opportunities in the phytoremediation of heavy metals contaminated soils: a review”. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2016, 126, 111–121.

³⁴ A. Yan et al, “Phytoremediation: a promising approach for revegetation of heavy metal-polluted land”. *Front Plant Sci*, 2020, 11, 359.

³⁵ R. Takahashi/M. Ito/ T. Kawamoto. “The Road to Practical Application of Cadmium Phytoremediation Using Rice”. *Plants*, 2021, 10, 1926

³⁶ G. J. Beckers/U. Conrath, “Priming for stress resistance: from the lab to the field”. *Current opinion in plant biology*, 10(4), 2007, pp. 425-431.

³⁷ J. D. Bewley/M. Black. 2013. *Seeds: physiology of development and germination*. Springer Science & Business Media.

³⁸ S.M.A. Basra et al, “Inducing salt tolerance in wheat by seed vigor enhancement techniques”. *International Journal of Agriculture and Biology*, 2(1), 2005, pp. 173-179.

³⁹ K. Kazemi/H. Eskandar, “Effects of salt stress on germination and early seedling growth of rice (*Oryza sativa*) cultivars in Iran”. *African Journal of Biotechnology*, 2011, 10(77), pp. 17789-17792.

tehnika u zavisnosti od tretmana, načina i tipa agensa koji se primjenjuje u svrhu prajminga. Prajming tehnike podrazumijevaju: hidoprajming, osmoprajming, termoprajming, hemoprajming, bioprajming.

Prednosti metode fitoremedijacije

1. Trošak energije, samim tim ukupni finansijski trošak fitoremedijacije je značajno niži od konvencionalnih procesa dekontaminacije.
2. Biljke se mogu jednostavno nadgledati, mogu se pratiti promjene koncentracija otrovnih tvari.
3. Postoji mogućnost “recikliranja” vrijednih metala iz pepela korištenih biljaka.
4. Najmanje je štetna metoda jer koristi žive organizme a ne hemikalije pa ima najmanji uticaj na okoliš.
5. Biljni materijal koji je upio toksine može se obraditi: sušenjem i paljenjem.
6. Krajnja količina proizvedenog toksičnog otpada nakon tretiranja je samo manji dio količine toksičnog otpada dobivenog korištenjem konvencionalnih metoda

4. Zaključak

Zagađenje kadmijem je globalni problem a fitoremedijacija je relativno jeftina i ekološki prihvatljiva opcija. Razne studije pokazuju da su biljke obećavajući kandidati za fitoremedijaciju i predloženo je nekoliko pristupa za poboljšanje fitoremedijacije. Međutim, potrebno je provesti daljnja istraživanja kako bi se odredile optimalne koncentracije korištenog pojačivača i tačnih uslova, posebno u terenskim studijama.

PHYTOREMEDIATION AS A SUSTAINABLE AND ECO- FRIENDLY TECHNIQUE

Abstract

In today's age of high urbanization and industrialization environmental pollution is one of the burning problems. Additionally, agricultural lands are burdened with heavy metals through excessive supplementation with artificial fertilizers, where cadmium is one of the main pollutants of such soils. Removal of heavy metals from the soil can be achieved by remediation and includes a wide range of techniques, including phytoremediation, technique of cleaning the soil using plants. Plants that have the ability to accumulate heavy metals in their above ground parts are referred to as hyperaccumulative species. Furthermore, the biomass obtained in this way can be used for re-extraction of heavy metals, such as cadmium.

Key words: cadmium, phytoremediation, hyperaccumulative types, heavy metals.