

## Procjena specijacije kadmija u saliniziranim okolišnim uvjetima

Gabrijel Ondrasek<sup>1</sup>, Davor Romić<sup>1</sup>, Radovan Savić<sup>2</sup>, Vjekoslav Tanasković<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*University of Zagreb, Faculty of Agriculture, Zagreb, R. Croatia*

<sup>2</sup>*University of Novi Sad, Faculty of Agriculture, Novi Sad, R. Serbia*

<sup>3</sup>*Faculty of Agricultural Sciences and Food, University St. Cyril and Methodius, Skopje, R. Macedonia*

### Sažetak

Povećanje saliniteta i sadržaja elemenata u tragovima u površini tla putem neodgovarajućih praksi gospodarenja zemljištem (fertiligacija, aplikacija kondicionera tla) predstavlja jednu od najraširenijih prijetnji sigurnosti i zaštiti hrane u suvremenoj poljoprivredi. Fitodepozicija, kao najznačajniji način unosa biotoksičnog i neesencijalnog kadmija (Cd) u ljudske namirnice, korespondira pozitivno sa salinitetom rizosfere. Pomoću kemijsko specijacijskog računalnog pristupa (Visual MINTEQ) procijenjen je biogeokemizam Cd-kontaminirane (1 $\mu$ M) otopine s različitim razinama (nizak-visok) jednih od najzastupljenijih prirodnih minerala (Na<sup>+</sup>15-150, Cl<sup>-</sup> 12-90 i SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 1.5-30 mM) u širokom pH (3.5-9.5) rasponu i niskom prisustvu otopljenog organskog ugljika (1 mg DOC/L). Na temelju modeliranih rezultata, koncentracija slobodnog Cd<sup>2+</sup> je dominirala u većini testiranog pH raspona kod niskog saliniteta, dok su u okruženju srednjeg do visokog saliniteta prevladavale koncentracije Cd-Cl- i Cd-SO<sub>4</sub>-kompleksiranog sadržaja Cd. NICA-Donnan modeliranjem je potvrđena važnost Cd-organo-kompleksiranog sadržaja jedino pri višim pH vrijednostima (>8.0) i nižem salinitetu. Rezultati potvrđuju da kao posljedica smanjenog otopljenog organskog sadržaja uslijed povećanog saliniteta (npr. prirodno salinizirana tla, vode korištene za navodnjavanje u poljoprivredi) biogeokemizam Cd u rizosferi može pospješiti mobilnost Cd, a time i njegovu fitoekstrakciju od strane navodnjavanih kultura.

*Ključne riječi:* salinitet rizosfere, elementi u tragovima, geokemijsko modeliranje

### Uvod

Zaslanjivanje ili salinizacija prirodnih zemljišnih i/ili vodnih resursa korištenih u poljoprivrednoj proizvodnji predstavlja jedan od najbrže rastućih problema u održivoj proizvodnji hrane (Ondrasek et al., 2011). Salinizacija obradivih površina može biti

uzrokovana prirodnim prodorom morske vode ili tkz. intruzijom mora (primani proces salinizacije) ali isto tako ju može prouzročiti upotreba vode za navodnjavanje poljoprivrednih kultura s povećanom koncentracijom vodotopivih soil ili tkz. irigacijska salinizacija (sekundarni proces salinizacije). Oba procesa su vrlo izražena na prostoru delte Neretve (R. Hrvatska), kao jedne od nacionalno najintenzivnijih hortikulturnih regija, a sve zbog: i) specifičnih hidrogeoloških i pedoloških karakteristika (npr. porozna karbonatna krška podloga), te ii) navodnjavanja vodom neograničavajuće kakvoće s povećanim salinitetom ( $>2$  dS/m) (Ondrasek et al., 2011). Osim salinizacije, obradive površine koje se intenzivno agroeksploatiraju (plodni površinski obradivi horizonti tala i/ili riječni sedimenti) sve učestalije su opterećeni (izloženi) povećanoj kontaminaciji (teški metali, fitonutrijenti) kao posljedica intenzivnih antropogenih aktivnosti u rudarstvu, metaloprerađivačkoj industriji, urbanizaciji i/ili poljoprivredi (Ondrasek i Rengel, 2012). Konzumacija kontaminirane hrane, a posebno povrća i žitarica, jedan je od najčešćih i najznačajnijih načina unosa toksičnih metala u ljudski organizam. Za neke metale poput Cd (Hg, Pb), nije potvrđena esencijalnost za čovjekov organizam, već naprotiv, izuzetno velika toksičnost. Određeni kemijski oblici otopljenog Cd (u otopini tla/rizosfere, vodi za navodnjavanje) mogu biti izuzetno mobilni i biopristupačni, posebno biljkama koje ga mogu usvojiti i akumulirati u pojedinim organima u relativno velikim koncentracijama, bez vidljivih simptoma fitotoksičnosti. Među brojnim fizikalnim i kemijskim parametrima koji određuju biopristupačnost Cd, posebnu ulogu imaju pH i organska tvar tla (Ondrasek i Rengel, 2012). Međutim, u posljednjih nekoliko desetljeća, istraživanja u različitim (ne)kontroliranim uvjetima sa različitim poljoprivrednim kulturama, potvrdila su da salinitet (tj. povećana koncentracija klorida, sulfata) također može utjecati na biopristupačnost Cd te povećati njegovo usvajanje i fitoakumulaciju (McLaughlin i Singh, 1999 s pripadajućim referencama). Navedene činjenice ukazuju na potencijalnu opasnost od povećanog usvajanja Cd kod poljoprivrednih kultura koje se uzgajaju na kontaminiranim, a ujedno i saliniziranim (uvjetima) površinama. Stoga je cilj istraživanja bio pomoću termodinamičkog ekvilibrijalnog računalnog pristupa (Visual MINTEQ) procijeniti kemijsku specijaciju Cd u različito saliniziranim vodenim otopinama za realistične uvjete (pH, temperatura, sadržaj organskog ugljika).

## Materijal i metode rada

Upotrebom računalnog programa Visual MINTEQ (Gustafsson et al., 2003) modelirana je kemijska specijacija Cd-kontaminirane otopine ( $1\mu\text{M}$  Cd) kod tri različite koncentracije vodotopivih soli (sve izraženo u mM): 1) nisko ( $\text{Na}^+$  15,  $\text{Cl}^-$  12 i  $\text{SO}_4^{2-}$  1.5), 2) srednje ( $\text{Na}^+$  75,  $\text{Cl}^-$  45 i  $\text{SO}_4^{2-}$  15) i 3) visoko ( $\text{Na}^+$  150,  $\text{Cl}^-$  90 i  $\text{SO}_4^{2-}$  30) salinizirana varijanta. Otopljeni minerali (natrij, kloridi i sulfati) su odabrani iz razloga što su upravo navedeni ioni najučestaliji i najzastupljeniji kationi/anioni u prirodno zaslanjenim vodnim i/ili zemljišnim resursima koji se koriste u poljoprivrednoj proizvodnji, ne samo na području delte Neretve (Ondrasek et al., 2011), nego i drugim (semi)aridnim poljoprivrednim površinama (Rhoades et al., 1999). Kemijska specijacija Cd je u sva tri modela izvedena u rasponu pH od 3.5. do

9.5., što vrlo dobro korespondira pH vrijednostima većine prirodnih pedosfernih uvjeta (Tipping, 2005). Anorganska specijacija Cd je modelirana pomoću standardne termodinamičke baze i osnovnih postavki (npr. Davies jednadžba pri 25°C). Organska kompleksacija Cd je izvedena pomoću inkorporiranog NICA-Donnan (sub)modela (Kinniburgh et al. 1999), kao jednim od najnaprednijih modela za kompetitivno kompleksiranje Cd s otopljenim visoko-molekularnim organskim supstancama bogatim aktivnim radikalima, ili takozvanim otopljenim organskim ugljikovim kompleksima (DOC) (Weng et al. 2001). U sva tri modela je pretpostavljena konstantna koncentracija DOC od 1 mg/L, a što se vrlo dobro podudara sa organski osiromašenim saliniziranim vodnim (površinskim/podzemnim) resursima koji se koriste za navodnjavanje poljoprivrednih kultura u delti Neretve (Ondrasek et al., 2011).

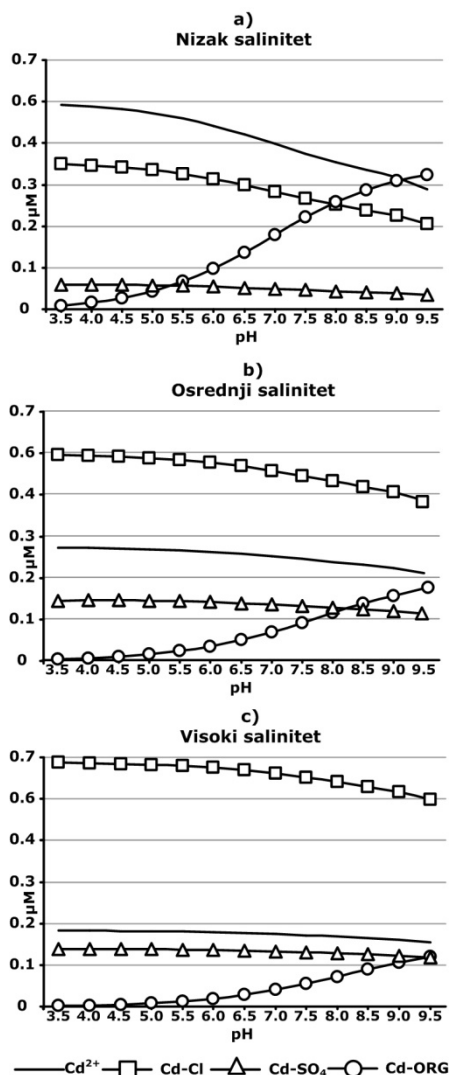
## Rezultati i diskusija

Rezultati specijacijskih modela Cd su prikazani na Grafikonu 1. Kod najniže razine saliniteta (Grafikon 1a) model je predvidio kako je u gotovo čitavom rasponu testiranog pH dominirao slobodni kationski oblik Cd ( $Cd^{2+}$ ). U istom modelu je jedino pri  $pH > 9.0$  koncentracija organo-kompleksiranog Cd (Cd-ORG) nadmašila preostale oblike Cd. Također, paralelno sa smanjenjem  $Cd^{2+}$  (uz rast pH), došlo je do pada sadržaja Cd u preostala 2 anorganska oblika (*pool-a*).

Kod srednje salinizirane varijante (Grafikon 1b), modelom je predviđeno da je u čitavom rasponu pH je prevladavao kloro-kompleksirani sadržaj Cd, i to uglavnom  $CdCl^+$  i  $CdCl_2(aq)$  forme Cd (podaci nisu prikazani). Također, u istome modelu koncentracija Cd-Cl je bila višestruko veća od preostalih oblika Cd. Kao i u prethodnom modelu, pri srednje saliniziranom salinitetu porast pH je uzrokovao smanjenje  $Cd^{2+}$ , Cd-Cl i Cd-SO<sub>4</sub> sadržaja uz porast organski kompleksiranog Cd (Cd-ORG).

Slično kao u prethodnom modelu, kemijska specijacija Cd je pratila trendove i u najsaliniziranijem modelu (Grafikon 1c), tj, koncentracija Cd-Cl je bila višestruko veća od preostalih Cd *pool-ova* u čitavom pH rasponu, dok je organo-kompleksacija Cd bila najmanje izražena među sva tri modela.

Od anorganskih liganda koji kompleksiraju s Cd posebnu pozornost zauzimaju kloridi ( $Cl^-$ ) i sulfati ( $SO_4^{2-}$ ), s obzirom da je utvrđeno kako njihova prisutnost u rizosferi određuje specijaciju, odnosno topivost i biopristupačnost Cd te povećava njegovu koncentraciju i mobilnost u otopini tla formiranjem relativno jakih Cd-kloro-kompleksa ( $CdCl^+$ ,  $CdCl_2$ ), odnosno Cd-sulfato-kompleksa (Cd-SO<sub>4</sub>) (McLaughlin i Singh, 1999 s pripadajućim referencama; Ondrasek i Rengel, 2012). Također, istraživanja u kontroliranim i poljskim uvjetima s povećanom koncentracijom Cd-Cl kompleksa u otopini tla i/ili hranjivoj otopini, potvrdila su povećano usvajanje Cd i fitoakumulaciju Cd kod nekih žitarica, lisnatog povrća i krmnih leguminoza (Ondrasek et al., 2011; Ondrasek i Rengel, 2012 s pripadajućim referencama).



Sl. 1. Distribucija koncentracija Cd formi unutar pojedinih *pool*-ova (nekompleksirani Cd<sup>2+</sup>; kloro-kompleksirani Cd-Cl; sulfato-kompleksirani Cd-SO<sub>4</sub> i organo-kompleksirani Cd-ORG) modeliranih (Visual MINTEQ) u različitim pH i specifičnim saliniziranim uslovima (sve u mM): a) nizak (Na<sup>+</sup> 15, Cl<sup>-</sup> 12, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 1.5), b) osrednji (Na<sup>+</sup> 75, Cl<sup>-</sup> 45, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 15) i c) visoki (Na<sup>+</sup> 150, Cl<sup>-</sup> 90, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 30).

*Distribution of Cd species concentration inside particular pools (uncomplexed cationic Cd<sup>2+</sup>; chloro-complexed Cd-Cl; sulphate-complexed Cd-SO<sub>4</sub> and organo-complexed Cd-ORG) modelled (Visual MINTEQ) under the different pH and specific salinity conditions (all in mM): a) low (Na<sup>+</sup> 15, Cl<sup>-</sup> 12, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 1.5), b) moderate (Na<sup>+</sup> 75, Cl<sup>-</sup> 45, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 15) and c) strong (Na<sup>+</sup> 150, Cl<sup>-</sup> 90, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 30).*

Premda još uvek bez pouzdanih dokaza, pretpostavlja se da neki od oblika Cd-Cl kompleksa (npr.  $CdCl^+$ ) putem određenih transportnih/kanalnih proteina mogu preći plazma membranu korena i dalje se akumulirati u biljci. Također, organo-kompleksacija Cd s visoko-molekularnim (huminske tvari) i/ili nisko-molekularnim organskim supstancama bogatim ugljikovim (C) radikalima (npr. karboksilati) ili tkz. DOC kompleksi, ima važnu ulogu u biogeokemizmu Cd. Naime, za razliku od Cd-Cl i Cd-SO<sub>4</sub>, a ponajprije od Cd<sup>2+</sup> sadržaja Cd, Cd-ORG *pool* je slabije biopristupačan te stoga potencijalno manje toksičan. Primjerice, smanjeno usvajanje i akumulacija Cd u prisustvu povećane koncentracije otopljene organske tvari u tlu (DOC) utvrđene su kod raznih kultura, te se objašnjavaju redistribuciji Cd iz vodotopivih i zamjenjivih u manje pristupačne i organski vezane frakcije Cd (Ondrasek i Rengel, 2012 s navedenim referencama). Međutim, u analiziranim uvjetima, dominantna koncentracija Cd-ORG *pool*-a je utvrđena jedino pri najniže testiranoj razini saliniteta, te vrlo viskom pH (>9.0) (Grafikon 1a). Navedeni rezultati stoga upućuju da pri povećanoj koncentraciji korida (sulfata), te smanjenoj koncentraciji visoko-molekulskih organskih spojeva bogatih aktivnim C-radikalima (DOC) u rizosferi, postoji potencijalno veća opasnost od povećanog usvajanja mobilnijih i biopristupačnijih oblika Cd od strane biljke.

## Zaključak

Modeliranjem kemijske specijacije Cd u različitim saliniziranim uslovima potvrđeno je da kao posljedica smanjenog otopljenog organskom *pool*-a (npr. nisko- i visoko-molekularni organske supstance tla bogate aktivnim ugljikovim radikalnim skupinama) uslijed povećanog kloridnog (Cl) i/ili sulfatnog (SO<sub>4</sub>) saliniteta u vodi za navodnjavanje, Cd biogeokemizam može potaknuti topivost/fitoakumulaciju tako jednog toksičnog teškog metala u kulturama koje se uzgajaju.

## Literatura

1. *Gustafsson JP, Pechova P, Berggren D.* 2003. Modeling metal binding to soils. The role of natural organic matter. *Environmental Science & Technology.* 37(12):2767-2774.
2. *Kinniburgh, D.G., van Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K., Borkovec, M., Benedetti, M.F., and Avena, M.J.* 1999. Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity stoichiometry and thermodynamic consistency. *Colloid. Surface.* A151: 147-166.
3. *McLaughlin M.J., and Singh B.R.* 1999. Cadmium in Soils and Plants. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
4. *Ondrasek, G. Rengel Z.* 2012. The role of soil organic matter in trace elements bioavailability and toxicity. In "Abiotic Stress Responses in Plants: Metabolism, Productivity and Sustainability". ISBN 978-1-4614-0633-4 (Eds.) Parvaiz Ahmad & M.N.V. Prasad. New York, Springer, pp. 403-423.
5. *Ondrasek, G. Rengel Z. Veres S.* 2011. Soil salinisation and salt stress in crop production. In "Abiotic Stress in Plants: Mechanisms and Adaptations", ISBN

- 978-953-307-394-1. (Eds.) Shanker A.K. and Venkateswarlu B. InTech, pp. 171-190.
6. *Rhoades, J.D., Chanduvi, F., and Lesch, S.* 1999. Soil salinity assessment. Methods and interpretation of electrical conductivity measurements. FAO Irrig. and Drain. Paper 57, 165 pp.
  7. *Tipping, E.* 2005. Modelling Al competition for heavy metal binding by dissolved organic matter in soil and surface waters of acid and neutral pH. *Geoderma*. 127: 293-899 304.
  8. *Weng, L., Temminghoff, E.J.M., and Van Riemsdijk, W.H.* 2001. Contribution of individual sorbents to the control of heavy metal activity in sandy soil. *Enviro. Sci. Techn.* 35: 4436-4443.

# Cadmium Speciation Assessment in Salinised Environmental Conditions

Gabrijel Ondrasek<sup>1</sup>, Davor Romić<sup>1</sup>, Radovan Savić<sup>2</sup>, Vjekoslav Tanasković<sup>3</sup>

<sup>1</sup>University of Zagreb, Faculty of Agriculture, Zagreb, R. Croatia

<sup>2</sup>University of Novi Sad, Faculty of Agriculture, Novi Sad, R. Serbia

<sup>3</sup>Faculty of Agricultural Sciences and Food, University St. Cyril and Methodius, Skopje, R. Macedonia

## Abstract

Increased topsoil salinity and trace elements content due to inappropriate land management practices (fertilization, soil amendments application) represent some of the most widespread threats to food safety and security in modern agriculture. Phytodeposition, as the most important entry pathway for biotoxic and nonessential trace element cadmium (Cd) into the human foodstuffs, corresponds positively to rhizosphere salinity. By using computational chemical speciation approach (Visual MINTEQ), the biogeochemistry of Cd-contaminated (1 μM) solution was evaluated in terms of different levels (low-high) of some of the most abundant naturally-occurring salt minerals (Na<sup>+</sup> 15-150, Cl<sup>-</sup> 12-90 and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 1.5-30 mM) in a wide pH (3.5-9.5) range and low presence of dissolved organic carbon (1 mg DOC/L). According to the modelling results, the concentration of free Cd<sup>2+</sup> predominated in most of pH ranges tested under low salinity, whereas concentrations of Cd-Cl<sup>-</sup> and Cd-SO<sub>4</sub>-complexed pool prevailed in medium to high salinity environments. The NICA-Donnan modelling confirmed the importance of Cd-organic complexes only under higher pH values (>8.0) and low salinity conditions. These results confirm that as a consequence of diminished dissolved organic pool due to excessive salinity (e.g. naturally salt-affected soils, water used in irrigated agriculture) Cd biogeochemistry in the rhizosphere can be affected in a way that would enhance Cd mobility and thus phytoextraction by irrigated food crops.

*Keywords:* rhizosphere salinity, trace elements, geochemical modelling.

Gabrijel Ondrasek  
*E-mail Address:*  
gondrasek@agr.hr

