

Belanović S., Čakmak D., Kadović R., Beloica J., Perović V., Alnaass N., Saljnikov E. 2012. *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.

Снежана Белановић
Драган Чакмак
Ратко Кадовић
Јелена Белоица
Вељко Перовић
Nuri Alnaass
Елмира Салњиков

UDK: 633.2.033:631.416.8 (497.11 Stara planina)
630*114.268(497.11 Stara planina)
Оригинални научни рад
DOI: 10.2298/GSF1206041B

ПРИСТУПАЧНОСТ МИКРОЕЛЕМЕНАТА (Pb, Cd, Cu И Zn) У ОДНОСУ НА СВОЈСТВА ЗЕМЉИШТА ПОД ПАШЊАЦИМА СТАРЕ ПЛАНИНЕ

Извод: У овом раду проучавања су имала за циљ боље разумевање везе између својстава земљишта и приступачности микроелемената у земљишту под пашњацима. Проучавања су вршена на локалитетима Старе планине (Бабин зуб, Јавор I, Јавор II, и Прелесје) где је доминантан тип земљишта кисело хумусно-силикатно земљиште (Dystricleptosol), а на којима се појављује заједница *Agrostietumvulgaris (capillaris) Z. Pavl. 1955*. На свим локалитетима земљиште је узорковано на фиксним дубинама: 0-5, 5-10, 10 -20 и 20 - 40 cm. Псеудокупни (екстракт раствор *aquaregia*) садржаји микроелемента (Pb, Cd, Cu и Zn), као и приступачни садржаји (екстракт ДТРА хелатног агенса) у земљишту мерени су ААС. Садржаји псеудокупних микроелемената у проучаваном земљишту су нижи или у границама за мултифункционално коришћење земљишта. Утврђена је веза између садржаја приступачних микроелемената у земљишту и садржаја псеудокупних микроелемената, као и њихова корелација ових садржаја са својствима проучаваних земљишта.

Кључне речи: приступачни микроелементи, псеудокупни микроелементи, својства земљишта, Dystric leptosol, пашњаца

др Снежана Белановић, доцент Универзитет у Београду - Шумарски факултет, Београд (snezana.belanovic@sfb.bg.ac.rs)

др Чакмак Драган, виши научни сарадник, Институт за земљиште, Београд

др Ратко Кадовић, ред. проф., Универзитет у Београду - Шумарски факултет, Београд,

дипл. инж. Белоица Јелена, истраживач сарадник, Универзитет у Београду - Шумарски факултет, Београд

MSc Вељко Перовић, истраживач сарадник, Институт за земљиште, Београд

Alnaass Nuri, PhD студент, Универзитет у Београду - Шумарски факултет, Београд

др Елмира Салњиков, виши научни сарадник, Институт за земљиште, Београд

AVAILABILITY OF SOME TRACE ELEMENTS (Pb, Cd, Cu AND Zn) IN RELATION TO THE PROPERTIES OF PASTURE SOILS IN STARA PLANINA MOUNTAIN

Abstract: The research presented in this paper was aimed at better understanding of the relationship between soil properties and the availability of trace elements in pasture soils. The research was conducted in several localities of Stara Planina mountain (Babin zub, Javor I, Javor II and Prelesje), where the dominant soil type is acid humus siliceous soil (Dystric leptosol) characterized by the presence of the *Agrostietumvulgaris (capillaris)* community Z. Pavl., 1955. In all localities the soil sampling was performed at fixed depths of 0-5, 5-10, 10 -20 and 20 - 40 cm. The pseudo-total contents of trace elements (Pb, Cd, Cu and Zn) (extracted with aqua regia solution), as well as the available contents (extracted with the DTPA chelating agent) in the soil were measured by AAS. The pseudo-total content of trace elements in the soil studied are lower or within the limits for multifunctional land use. A correlation was established between the content of available trace elements in soil and the content of pseudo-total trace elements, as well as between these contents and the properties of the soils studied.

Keywords: available trace elements, pseudo- total trace elements, soil properties, Dystric leptosol, pastures

1. УВОД

Микроелементи у земљишту су природног али и антропогеног порекла (Adriano, 2001). Нормалне концентрације једног или више елемената, под утицајем антропогеног фактора и даљинског транспорта полутаната, могу се значајно повећати (Кадовић, Кнежевић, 2002). Микроелементи у земљишту могу бити у различитим формама растворљивости, што утиче на њихову покретљивост и кружење у земљишту (Yi *et al.*, 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 *et al.*, 1995). Мобилност микроелемената зависи, како од растворљивости, тако и од биолошке и хемијске деградације органоминералних комплекса (Kabata-Pendias, Pendias, 2000). 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 (Lu, 2005). 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 (Brümmer, Ulrich, 1983), док растворљивост микроелемената опада са порастом pH вредности према редоследу Cd>Zn>>Cu>Pb. Афинитет микроелемената према везивању за глину расте Zn<Cu<Ni<Pb (Lu, 2005). Позитивну корелацију са ретенцијом Cd, Zn и Cu (Tayler, McBride, 1982, DeMatos *et al.*, 2001), такође, и са садржајем органске материје и капацитетом катјонске измене (DeMatos *et al.*, 2001) има pH - вредност.

Одређивање хемијских форми у којима су микроелементи везани у земљишту указује на њихову потенцијалну мобилност и приступачност биљкама. Укупни садржаји микроелемената у земљишту не показују добру корелацију са њиховом биолошком приступачношћу, али су ови подаци корисни за законске регулативе којима се процењује контаминација земљишта. Појединачне или секвенцијалне методе се користе за процену приступачних и потенцијално приступачних фракција микроелемената у земљишту. Поред различитих екстракционих раствора један од добрих показатеља приступачних микроелемената (Cu, Cd, Ni, Pb, Zn), из земљишта који могу бити комплексирани хелатним агенсима представљају екстракциони реагенси на бази јаких хелата (ДТРА, ЕДТА). Одређивање метала приступачних биљкама екстракцијом у ДТРА (Lindsay, Norvell, 1978), је широко прихваћено (Mbila *et al.*, 2001; Flues *et al.*, 2004).

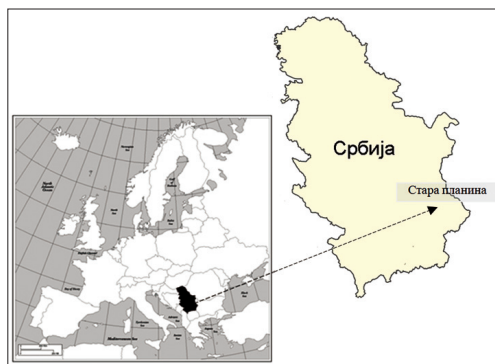
На подручју Старе планине вршена су проучавања садржаја псеудокупних микроелемената у земљишту у зависности од начина коришћења (Belanović *et al.*, 2008a, 2008b, 2009) и својстава земљишта (Belanović *et al.*, 2003, 2004, 2005, 2007).

Циљ у овом раду је био да се утврди природа везе између садржаја приступачних микроелемената (екстракција са ДТРА-хелатним агенсом) са садржајем псеудокупних микроелемената (екстракција са раствором *aquaregia*) у земљишту, као и корелација ових садржаја са својствима проучаваних земљишта под пашњацима. Ова проучавања треба да дају информације о приступачности појединих микроелемената у проучаваним земљишту као и смернице за његово адекватно даље коришћење.

2. МАТЕРИЈАЛ И МЕТОД РАДА

2.1. Подручје проучавања

Подручје Старе планине представља прелазну зону између умерено-континенталне климе и планинске климе. Вегетација Старе планине са 147 угрожених и ендемичних врста, представља један од центара флористичког диверзитета Балканског полуострва (Mišić *et al.*, 1978, Ranđelović, 2002). Проучавања су вршена на четири локалитета под пашњацима: Бабин Зуб N= 43°22'35,7'' E= 22°37'38,3'' надморске висине 1547 ± 4m, (Маркове ливаде), Јавор N= 43°23'07,5'' E= 22°44'18,18'' надморске висине 1361 ± 6m, Широке луке - N= 43°14'24,7'' E= 022° 51'36,8'' на висини 1288 ± 6m (пашњак – Јавор II) и Прелесје - N= 43°10'42,5'' E= 022°56'20,0'' на 1287 ± 7m. На проучаваним локалитетима дефинисана је фитоценоза *Agrostietum-vulgaris (capillaris)* Z. Pavl. 1955. Ливаде типа *Agrostietumvulgaris* су секундарног антропогеног порекла, јер су настале као резултат деловања сече шума и косидбе. Асоцијација *Agrostietumvulgaris* на Старој планини је доминантан тип ливада и као таква широко је распрострањена. За заједницу *Agrostietumvulgaris* се може



Слика 1. Проучавано подручје

Figure 1. The studied area

кисело смеђе земљиште (Dystric Cambisol) док су на гребенима заступљен и врло скелетно хумусно-силикатно земљиште.

2.2. Проучавања земљишта

На четири локалитета отворено је 19 профила, али је за потребе овог рада обрађено 12 профила земљишта која су према морфолошким и основним физичко-хемијским својствима класификована у дистрична хумусно-силикатна земљишта на црвеним пермским пешчарима (Škogić *et al.*, 1985) – Dystric Leptosol (FAO, 1988) и то: 4 профила на Бабином зубу, 3 на Јавору I, 3 на Јавору II и 2 на Прелесју), а узорци су узети по фиксним дубинама 0 – 5, 5-10 cm, 10-20 cm и 20 – 40 cm.

Узорци земљишта су ваздушно сушени и просејани кроз сито од 2 mm. Реакција земљишног раствора одређена је електрометријски у води из раствора 1 : 3 земљиште раствор. Укупан органски угљеник одређен је методом Тјуринa, а укупан N методом Kjeldahl-a. Адсорптивни комплекс одређен је према Карпен-у (1966). Катјони Ca, Mg, K, NaFe и Mn, екстраховани су са 0,1 MBaCl₂, aCa, Mg, Fe и Mn мерени AAS, док су K и Na мерени пламенофотометријски. Садржај изменљивог Al и H одређен је методом по Соколову. Механички састав земљишта одређен је интернационалном пирофосфатном Б методом (1997). За одређивање псеудокупних садржаја микроелемената земљиште је претходно уситњено у ахатном авану, а потом мокро спаљено раствором *aquaregia* уз рефлукс 2 сата (ISO 11466:1005 Soil-quality, 1995). За одређивање приступачних садржаја микроелемената земљиште је екстраховано са DTPA (раствор који садржи 0,005 MDTPA- diethylene-triamine-pentaaceticacid, 0,1MTEA – trietanolamin, p.a. и 0,01MСаCl₂ при pH од 7,3). Садржаји Pb, Cd, Cu и Zn мерени су атомском апсорпционом спектрофотометријом на инструменту Thermo M Series A instrument (USA). За верификацију резултата коришћен је референтни узорак (ERM-CC141 loam soil, Institute for reference material sand measurements from Belgium).

2.3. Статистичка анализа

За одређивање статистички значајних разлика између варијабли коришћен је ANOVA тест, а за утврђивање корелационе значајности вршена је анализа Pearson correlation matrix.

3. РЕЗУЛТАТИ

У табели 1, приказане су просечне вредности неких хемијских својстава и садржаја глине проучаваних хумусно-силикатних земљишта.

Табела 1. Просечне вредности основних својстава проучаваних земљишта

Table 1. Average values of the basic properties of the soils studied

Слој		0 – 5 cm	5 – 10 cm	10 – 20 cm	20 – 40 cm
Параметри		n=12	n=12	n=12	n=7
pH у H ₂ O	средња вредност±Sd	4,91±0,18	4,91±0,19	4,99±0,18	5,03±0,21
	опсег	4,63-5,20	4,72-5,24	4,80-5,35	4,82-5,34
Т cmolkg ⁻¹	средња вредност±Sd	46,89±12,57	39,33±6,53	35,21±6,23	29,26±4,47
	опсег	22,2-62,6	25,79-50,71	23,76-45,16	23,22-36,07
СЕС cmolkg ⁻¹	средња вредност±Sd	23,33±5,56	23,57±6,24	20,95±7,44	23,83±6,94
	опсег	15,19-34,08	15,26-33,83	11,74-36,7	14,2-33,98
Изменљиви Ca ²⁺ cmolkg ⁻¹	средња вредност±Sd	10,93±7,14	7,71±4,02	5,33±2,86	4,40±2,74
	опсег	2,17-26,17	2,05-14,8	1,97-9,50	1,37-8,30
Изменљиви Mg ²⁺ cmolkg ⁻¹	средња вредност±Sd	2,09±0,91	1,49±0,66	1,23±0,74	0,88±0,65
	опсег	0,62-3,37	0,49-2,55	0,37-2,79	0,25-1,77
Изменљиви Mn ²⁺ cmolkg ⁻¹	средња вредност±Sd	0,37±0,08	0,25±0,06	0,18±0,11	0,09±0,056
	опсег	0,22-0,52	0,16-0,35	0,09-0,46	0,04-0,21
Изменљиви Fe ³⁺ cmolkg ⁻¹	средња вредност±Sd	0,02±0,01	0,01±0,01	0,01±0,007	0,004±0,004
	опсег	0,003-0,52	0,005-0,04	0,001-0,02	0,0005-0,011
Изменљиви H ⁺ cmolkg ⁻¹	средња вредност±Sd	0,31±0,13	0,26±0,15	0,15±0,06	0,12±0,03
	опсег	0,09-0,53	0,07-0,26	0,05-0,26	0,08-0,17
Изменљиви Al ³⁺ cmolkg ⁻¹	средња вредност±Sd	9,53±9,12	13,78±8,84	14,00±9,79	18,45±10,1
	опсег	1,48-27,22	3,08-28,9	3,39-33,11	5,10-32,75
%C	средња вредност±Sd	8,14±2,59	5,34±1,43	4,29±1,49	3,11±0,95
	опсег	2,32-11,9	1,93-7,90	1,35-6,92	2,10-4,88
%N	средња вредност±Sd	0,79±0,23	0,61±0,17	0,51±0,16	0,39±0,11
	опсег	1,16-0,29	0,25-0,93	0,22-0,84	0,23-0,58
% глине	средња вредност±Sd	12,66±2,75	12,92±3,04	13,23±4,40	14,47±1,94
	опсег	8,4-19,10	8,70-17,90	5,2-20,3	12,0-17,30

Легенда / Legend: Sd - стандардна девијација/Standard deviation

Земљиште према механичком саставу припада текстурној класи иловаче. Хемијске особине хумусно-силикатног земљишта су карактерисане врло јако киселом до умерено киселом реакцијом, и малим уделом база (табела 1). Садржај укупног угљеника у површинском слоју је висок, а опадање процента угљеника уједначено је са дубином. Највеће учешће у укупном СЕС-у имају јони Al (табела 1), а њихово учешће се са дубином повећава, док се учешће Са – јона са дубином смањује.

Просечне вредности измерених садржаја псеудокупних и приступачних микроелемената приказани су у табели 2.

Табела 2. Просечни садржаји микроелемената у проучаваном земљишту
Table 2. Average contents of trace elements in the studied soil

Слој		0 – 5 cm	5 – 10 cm	10 – 20 cm	20 – 40 cm
Параметри		n=12	n=12	n=12	n=7
Псеудокупни					
Pb mg.kg ⁻¹	средња вредност±Sd	33,66 a±8,31	28,41 ab±7,81	23,12 bc±6,95	18,62 cd±6,3
	опсег	20,5-46,00	16,0-40,5	14,0-33,99	12,99-27,50
Zn mg.kg ⁻¹	средња вредност±Sd	101,2 a±32,2	95,33 a±32,15	88,37 a±28,34	88,41 a±25,13
	опсег	40,99-155,0	39,0-146	37,00-136,9	70,48-138,43
Cu mg.kg ⁻¹	средња вредност±Sd	31,7 a±6,67	31,87 a±8,93	29,12 a±7,08	28,49 a±8,94
	опсег	23,0-45,5	15,0-49,5	14,0-37,51	13,0-37,99
Cd mg.kg ⁻¹	средња вредност±Sd	0,91 a±0,42	0,88 a±0,57	0,86 a±0,51	0,70a±0,16
	опсег	0,38-1,72	0,38-2,19	0,38-2,19	0,45-0,81
Приступачни					
Pb mg.kg ⁻¹	средња вредност±Sd	3,54 a±1,14	2,67 b ±0,96	2,11 bc±0,79	1,41c±0,58
	опсег	1,92-6,04	1,10-4,90	1,0-3,96	0,84-2,38
Zn mg.kg ⁻¹	средња вредност±Sd	5,36 a±3,4	1,75 b±1,29	0,97 b±0,59	0,44 b±0,08
	опсег	0,66-13,08	0,32-5,31	0,28-2,30	0,32-0,56
Cu mg.kg ⁻¹	средња вредност±Sd	1,43 a±0,31	1,02 b±0,29	0,83 bc±0,25	0,65 c±0,19
	опсег	0,96-1,88	0,62-1,58	0,54-1,32	0,46-0,96
Cd mg.kg ⁻¹	средња вредност±Sd	0,14 a±0,11	0,05 b±0,05	0,04 b±0,03	0,02 b±0,015
	опсег	0,0-0,32	0,0-0,15	0,0-0,12	0,0-0,03

Легенда / Legend: Sd - стандардна девијација/Standard deviation

Псеудокупни садржаји Zn, Cu и Cd по дубини профила су уједначени (табела 2). Псеудокупни садржаји Pb се смањују по дубини профила, а на основу средњих вредности утврђена је статистички значајна разлика у садржају Pb по дубини профила (табела 2). Приступачни садржаји микроелемената као и псеудокупни се смањују са дубином у профили, а највећи садржаји свих испитиваних микроелемената измерени су у слоју 0 – 5 cm.

Приступачни садржај Zn и Cd се статистички значајно разликује (LSD тест на прагу значајности 5%) у слоју од 0 – 5 cm у односу на остале проучаване дубине

(табела 2). Приступачни садржај Pb и Cu се статистички значајно ($p < 0,05$) смањују на дубини од 5 - 10 cm у односу на слој 0 - 5 cm, док између садржаја у слоју 5 - 10 и 10 - 20 cm као и у слоју 10 - 20 cm и 20 - 40 cm нема статистички значајне разлике (табела 2).

У табели 3 приказана је корелација (анализа Pearson коефицијента) између садржаја приступачних и псеудоукупних микроелемената као и између ових садржаја и својстава земљишта до дубине од 40 cm, где се развија највећа маса кореновог система.

Табела 3. Коефицијент корелације садржаја микроелемената и својстава земљишта
Table 3. The coefficient of correlation between the trace elements content and soil properties

	Pbuk	Znuk	Cuuk	Cduk	Pbpr	Znpr	Cupr	Cdpr	pH	C	T	Глина
Pbuk	1											
Znuk	0,048	1										
Cuuk	-0,363*	0,087	1									
Cduk	-0,017	0,730**	0,075	1								
Pbpr	0,709**	-0,128	-0,236	-0,092	1							
Znpr	0,654**	0,314*	-0,032	0,093	0,522**	1						
Cupr	0,381*	0,388*	0,291	0,135	0,398**	0,744**	1					
Cdpr	0,320*	0,638**	0,285	0,384*	0,191	0,696**	0,766**	1				
pH	-0,469**	0,169	0,178	-0,028	-0,429**	-0,261	-0,135	0,038	1			
C	0,726**	0,370*	-0,167	0,254	0,439**	0,820**	0,706**	0,650**	-0,436**	1		
T	0,568**	0,380*	-0,105	0,285	0,302*	0,726**	0,635**	0,571**	-0,406**	0,907**	1	
Глина	0,062	0,130	-0,072	0,010	-0,132	0,058	0,075	0,009	-0,332*	0,227	0,286	1

Легенда / Legend: **. Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed). *. Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

-uk – псеудоукупни, pr - приступачни

Утврђена је значајна и веома значајна корелативна веза у просечним узорцима по свим дубинама између приступачних и псеудоукупних садржаја Pb, Zn и Cd. С друге стране, веза између приступачних и псеудоукупних форми Cu није значајно утврђена (табела 3).

Утврђена је веома значајна корелација, између приступачних облика Cu и Zn ($r=0,744^{**}$), Zn и Cd ($r=0,696^{**}$), Zn и Pb ($r=0,552^{**}$), Pb и Cu ($r=0,398^{**}$), као приступачних облика Cu и Cd ($r=0,766^{**}$). Псеудоукупни садржаји проучаваних елемената такође показују зависност, па је утврђена веома значајна корелација између Cd и Zn ($r=0,730^{**}$), односно значајна корелација између Cu и Pb ($r=-0,363^*$).

Укупни садржаји Pb су у веома значајној корелацији са садржајем C ($r=0,726^{**}$), затим са pH ($r=-0,469^{**}$), као и са T ($r=0,568^{**}$). Укупни садржаји Zn у

односу на садржај угљеника ($r=0,370^*$) као и у односу на укупан капацитет адсорпције ($r=0,380^*$) показују значајну корелацију.

Садржај укупног угљеника у земљишту показује веома значајну корелацију са свим проучаваним приступачним облицима микроелемента и то: најачу везу са Zn ($r=0,820^{**}$), Cu ($r=0,706^{**}$), потом са Cd ($r=0,650^{**}$) и Pb ($r=0,439^{**}$). Сличну зависност има и укупни капацитет адсорпције на микроелементе: Zn ($r=0,726^{**}$), Cu ($r=0,635^{**}$), потом са Cd ($r=0,571^{**}$) и Pb ($r=0,302^*$). Међутим, са рН вредношћу једино приступачне форме Pb имају веома значајну корелацију ($r= -0,469^{**}$). Утврђена рН вредност показује значајну корелацију са укупним садржајем глине ($r= -0,332^*$), а веома значајну корелацију са капацитетом адсорпције ($r= -0,406^{**}$), и са садржајем угљеника ($r= -0,436^{**}$).

У табели 4, приказан је коефицијент корелације (анализа Pearson коефицијента) између садржаја приступачних микроелемената и појединачних елемената изменљивог адсорптивног комплекса.

Табела 4. Коефицијент корелације приступачних садржаја микроелемената и катјона адсорптивног комплекса

Table 4. The coefficient of correlation between the available trace elements content and the cations of adsorptive complex

		Приступачни			
		Pb	Zn	Cu	Cd
Изменљиви	Ca	0.074	0.551^{**}	0.702^{**}	0.885^{**}
	Mg	0.075	0.566^{**}	0.716^{**}	0.833^{**}
	K	0.019	-0.132	0.062	0.141
	Na	-0.198	0.028	-0.112	-0.080
	Mn	0.427^{**}	0.718^{**}	0.796^{**}	0.744^{**}
	Fe	0.243	0.468^{**}	0.431^{**}	0.167
	H	0.381[*]	0.471^{**}	0.461^{**}	0.309[*]
	Al	0.150	-0.292	-0.531^{**}	-0.696^{**}

Легенда / Legend: ** Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

* Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed)

Приступачни садржаји олова веома значајну статистичку зависност имају са садржајем изменљивог мангана ($r=0,427^{**}$), као и значајну зависност са садржајем водоника ($r=0,381^*$).

Приступачни садржаји цинка имају веома значајну зависност са садржајем изменљивог калцијума ($r=0,551^{**}$), изменљивим Mg ($r=0,566^{**}$), изменљивим Mn ($r=0,718^{**}$), изменљивим Fe ($r=0,468^{**}$), као и са садржајем водоника ($r=0,471^{**}$).

Пристапачни садржаји Cu, слично као и пристапачни садржаји Zn веома значајну корелацију имају са изменљивим облицима: Ca ($r=0,702^{**}$), Mg ($r=0,716^{**}$), Mn ($r=0,796^{**}$), Fe ($r=0,431^{**}$), Al ($r=-0,531^{**}$), као и са садржајем водоника ($r=0,461^{**}$).

Пристапачни облици Cd веома значајну корелацију показују са изменљивим: Ca ($r=0,885^{**}$), Mg ($r=0,833^{**}$), Mn ($r=0,744^{**}$), Al ($r=-0,696^{**}$) и значајну зависност са водоником ($0,309^{**}$).

4. ДИСКУСИЈА

Пристапачност појединих метала биљкама зависи од облика у којем се јављају као и од биљне врсте. У зависности од својстава земљишта и порекла микроелементи се везују за земљишне компоненте у различитим хемијским формама (Čakmak *et al.*, 2010). Уколико су полутанти доспели у земљиште антропогеним дејством, они су углавном везани изменљивим хемијским формама и вероватно су пристапачни биљкама (Lãçãtuşu *et al.*, 2008). Растворљиви, изменљиви и елементи комплексирани у хелатним једињењима представљају у земљишту лабилне фракције пристапачне биљкама (Maiz *et al.*, 2000, Такач, 2009, Galfati *et al.*, 2011).

Псеудоукупни садржаји проучаваних микроелемената се смањују са дубином у профилу, и у оквиру су граничних концентрација за мултифункционално коришћење земљишта (DeVries, Bakker, 1998). Земљишта формирана на пешчарима садрже ниже количине микроелемената (Tume *et al.*, 2010). У проучаваним земљиштима цинк има знатно више вредности у односу на просек утврђен у Србији (48mg kg^{-1} , Mrvić *et al.*, 2009). Такође, на основу графичке методе наводи се да садржаји од 100 mg Zn kg^{-1} , 75 mg Cu kg^{-1} , 60 mg Pb kg^{-1} и $3,1\text{ mg Cd kg}^{-1}$ представљају природне геолошке концентрације у земљишту за подручје дела источне Србије (Mrvić *et al.*, 2010). У проучаваним земљиштима сви утврђени садржаји микроелемената су у оквиру овог природног фона.

На подручју Старе планине у шумским земљиштима као и у земљиштим под пашњацима Belanović *et al.* (2008b, 2009), наводе сличну дистрибуцију садржаја микроелемената у профилима. Према дистрибуцији у профилу и значајној разлици у концентрацијама микроелемената између проучаваних слојева земљишта (табела 2) може се закључити да су псеудоукупни садржаји Pb делом преклом од аерозагађења.

Многи аутори наводе геолошку повезаност бакра и цинка (Adriano, 2001; Kabata-Pendias, Pendias, 2000) као и геолошку везу између Zn и Cd. У проучаваним земљиштима на четири локалитета под пашњацима утврђена је значајна зависност између Zn и Cu, као и Zn и Cd, како псеудоукупних тако и пристапачних форми (табела 3).

На пристапачне облике микроелемената највећи утицај имају укупни садржаји у земљишту, а значајна корелација у просечним узорцима по свим дубинама

утврђена је за Pb, Zn и Cd, али не и за Cu. Познато је да постоји антагонизам између Cu и Zn као и Zn и Cd у адсорптивном комплексу земљишта, па на основу тих антагонизама Cd као најслабије везан се истискује (Alloway, 1995; Adriano, 2001). Ово објашњава статистичку значајну везу приступачних облика Cd са укупним Zn ($r=0,638^{**}$) и приступачним формама Cu ($r=0,766^{**}$) и Zn ($r=0,696^{**}$) (табела 3). Са дубином у профилу смањују се приступачни садржаји микроелемената (табела 2), што је вероватно утицај везе између елемената али и процеса у земљишту (Kabata-Pendias, Pendias, 2000, Adriano, 2001).

Мобилност микроелемената у неким студијама се објашњава мултиплим регресионим анализама између садржаја лако изменљивих микроелемената и својстава земљишта, као што су укупни садржаји микроелемената, рН вредност, садржај органске материје, СЕС, и присуство Fe и Al оксида (Carlson *et al.*, 2004).

Садржаји Pb, псеудоукупни и приступачни, имају негативну корелацију са рН вредношћу земљишног раствора, а покретљивост Pb се објашњава киселом реакцијом и његовим испирањем у облику растворљивих хелатних комплекса (Kadović, Knežević, 2002). Остали проучавани микроелементи не показују значајну корелацију са рН вредностима земљишта, пре свега, због уског интервала рН земљишног раствора (табела 1). Значајну улогу у сорпцији микроелемената за органску и неорганску чврсту фазу има рН вредност земљишта (Antoniadis *et al.*, 2007). У проучаваним земљиштима, рН вредност има посредан утицај на приступачне облике микроелемената преко садржаја органског угљеника ($r=-0,436^*$), и адсорптивног капацитета ($r=-0,406^*$) и садржаја глине ($r=-0,355^*$) (табела 3).

Садржај угљеника има утицај на све проучаване приступачне микроелементе. Органска материја има основну улогу у биогеохемијским процесима у земљишту, пре свега растворена органска материја (Adriano, 2001). Према Sauvé (2000) органски везан Cd представља основну компоненту растворљивог Cd у земљишном раствору. Многи аутори (Adriano, 2001, Sauvé *et al.*, 1997, 2000) наводе значај раствореног органског угљеника за сорпцију микроелемената. На овај начин објашњавају формирање органометалних комплекса, а ретенција микроелемената се смањује са повећањем растворљивог органског угљеника (DOC). Ово је посебно значајно у случају Cu (Strobel *et al.*, 2005).

У овом раду није утврђивана зависност између приступачних форми микроелемената и раствореног органског угљеника, а који укључујући компетицију између елемената представља фактор регулације растворљивости микроелемената. Такође, са повећањем рН вредности повећава се концентрација раствореног органског угљеника (Saleh, 1994, Ashworth, Alloway, 2004). Стога, у даљим истраживањима потребно је одређивати концентрације DOC.

Приступачни садржаји Zn имају веома значајну позитивну корелацију са укупним капацитетом адсорпције ($r=0,820^{**}$), потом, Cu ($r=0,635^{**}$), Cd ($r=0,571^{**}$), док приступачни облици Pb имају значајну корелацију ($r=0,302^*$). Према истраживањима Belanović и Košanin (2003), дистрибуција базних и киселих катјона у адсорптивном

комплексу земљишта поред утицаја геолошке подлоге и климе условљена је и типом вегетације и кружењем хранљивих елемената у екосистему пашњака.

Ради бољег разумевања утицаја адсорптивног комплекса на приступачне облике микроелемената анализиран је утицај појединачних катјона на микроелементе. У земљиштима проучаваних пашњака садржај базних катјона у адсорптивном комплексу је нижи од оптималних вредности према Živkoviću (1991), а највеће учешће у укупном СЕС-у имају јони Al (табела 1).

На приступачне облике Pb најачи утицај имају Mn јони, а потом јони водоника. Олово се у земљишту највише везује за Mn оксиде, што је и у проучаваном земљишту случај, затим Fe и Al хидроксиде и органску материју (Mrvić, 2009).

Приступачни садржаји Zn, Cu и Cd показују веома значајну корелацију са Ca-јонима (табела 4), затим са Mg-јонима, а потом и јонима мангана и водоника. Значајно је да Zn и Cu имају веома значајну корелацију и са Fe, док, Cu и Cd показују веома значајну негативну корелацију са изменљивим Al (табела 4).

Цинк је углавном адсорбован за минералну фазу (Antoniadis, 2007), али и за органску материју затим за хидратисане оксиде метала односно колоидну фракцију земљишта. Према истраживањима Zugin *et al.*, (1976) цинк је највише везан за хидроксиде Fe и Al и минерале глине. На понашање Zn и Cu у земљишту значајно утиче органска материја (Mrvić, 2009). Растворљивост цинка и бакара се повећава услед формирања растворљивих комплекса и хелата са фулво киселинама и органским киселинама ниске молекуларне масе. Бакар се везује и за Fe и Mn оксиде, Fe и Al хидроксиде. Растворљивост Cd зависи од конкуренције са Ca и осталим катјонима и анјонима и стабилним хумусним супстанцама (Sauvé *et al.*, 2000).

5. ЗАКЉУЧАК

Проучавања су вршена на четири локалитета на подручју Старе планине које заузима фитоценоза *Agrostietum vulgaris (capillaris)* Z. Pavl. 1955. На основу утврђених садржаја садржаја приступачних микроелемената и садржаја псеудоукупних микроелемената у земљишту, као и корелација ових садржаја са својствима проучаваних земљишта под пашњацима утврђено је:

- У проучаваним земљиштима утврђена је зависност између Zn и Cu и Zn и Cd, како псеудоукупних тако и приступачних форми. На приступачне облике микроелемената највећи утицај имају укупни садржаји у земљишту.

- Садржај укупног угљеника у земљишту, и укупни капацитет адсорпције показују значајну корелацију са свим проучаваним приступачним облицима микроелемента. Приступачни облици Pb имају веома значајну корелацију са рН-вредности земљишта, док Zn, Cu и Cd не показују значајну корелацију, пре свега, због уског интервала рН земљишног раствора. Међутим, рН-вредност показује значајну корелацију са укупним садржајем глине, док је веома значајна корелација са

капацитетом адсорпције и са садржајем угљеника, и има посредан утицај на приступачне облике микроелемената.

- Садржај угљеника има утицај на све проучаване приступачне микроелементе, стога је неопходно наставити проучавања у циљу одређивања концентрација ДОС и његовог утицаја на повећање растворљивости микроелемената.

- Из адсорптивног комплекса најјачи утицај на приступачне облике Pb има изменљиви Mn, на приступачне облике Zn и Cu имају изменљиви Ca, Mg, Mn и Fe. Манган има скоро исти утицај на приступачне облике Zn и Cu, док су изменљиви Ca и Mg више утицали на приступачни Cu у односу на Zn. На растворљивост Cd највећи утицај има изменљиви Ca, Mg а потом Al.

ЛИТЕРАТУРА

- Adriano D. C. (2001): *Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals*. Springer, New York
- Alloway, B. J. (1995): *Heavy Metals in Soils, second edition*, Blackie Academic & Professional, London-Glasgow
- Antoniadis V., Tsadilas C. D., Ashworth D. J. (2007): *Effect of Dissolved Organic Carbon on Zinc Solubility in Incubated Biosolids-Amended Soils*, J. Environ. Qual. 36, ASA, CSSA, and SSSA, (379–385)
- Ashworth D. J. Alloway B. J. (2004): *Soil mobility of sewage sludge-derived dissolved organic matter, copper, nickel and zink*, Environmental Pollution 127, Elsevier, (137-144)
- Belanović S., Knežević M., Kadović R., Košanin O. (2003): *Status acidifikacije i teški metali u distričnim zemljištima Stare Planine*, Šumarstvo 55 (3–4), Društvo inženjera i tehničara Srbije, Beograd, (31–40)
- Belanović S., Košanin O. (2005): *Izmenljivi katjoni u nekim zemljištima Stare planine*, Glasnik Šumarskog fakulteta 91, Univerzitet u Beogradu - Šumarski fakultet, Beograd, (63-76) DOI:10.2298/GSF0591063B
- Belanović S., Knežević M., Miličić B., Đorović M. (2004): *Odnos teških metala i mikroflоре u nekim zemljištima Stare Planine*, Glasnik Šumarskog fakulteta 89, Univerzitet u Beogradu - Šumarski fakultet, Beograd, (53- 61) DOI:10.2298/GSF0489053B
- Belanović S, Košanin O., Danilović M., Kadović R. (2007): *Cation exchange capacity effect on heavy metal accumulation in some soils of Stara Planina*. Bottlenecks, Solutions and Priorities in the Context of Functions of Forest Resources (ed. D. Murat, Y. Ersel), Istanbul University, Faculty of Forestry, (637-643)
- Belanovic S., Kadovic R., Knezevic M., Danilovic M. (2008a): *Carbon storage in some soils of Mt. Stara planina*. XXIVth Conference of the Danubian Countries – On the hydrological forecasting and hydrological bases of water management, chp. 03_ Global climate change and hydrological processes, Broj: 55_Belanovic.pdf Slovenian National Committee for the IHP UNESCO, E-proceedings on CD-ROM, Bled (1-8)
- Belanovic S., Košanin O., Danilovic M., Kadovic R. (2008b): *Accumulation of Heavy Metals as Related to Cation Exchange in Some Forest and Pasture Soils of Stara Planina (Serbia)*. Review of the Faculty of Forestry 58 (2), University of Istanbul: Series A, (1-13)

- Belanović S., Kadović R., Danilović M., Zdravković M. (2009): *Distribution of some heavy metals in forest and pasture soils of Stara Planina*. International Conference "Land Conservation" – LANDCON 0905, Global change – Challenges for soil management – From Degradation through Soil and Water Conservation to Sustainable Soil Management – Topic 3: Soil erosion, sediment transport and sedimentation processes (ed. M. Zlatic, S. Kostadinov and S. Bruk), University of Belgrade - Faculty of Forestry, Belgrade, (1-8)
- (1978): *Biljne zajednice i staništa Stare planine*, SANU, posebno izdanje, Beograd
- Brümmer G.W., Urllich H. (1986): *Heavy Metal Species, Mobility and Availability in Soils*. The Importance of Chemical "Speciation" in Environmental Processes, Springer-Verlag Berlin
- Carlson C., Dalla Valle M., Marcomini A. (2004): *Regression models to predict water-soil heavy metals partition coefficients in risk assessment studies*, Environmental Pollution 127, Elsevier, (109-115)
- Čakmak D., Staljinov E., Mrvić V., Jakovljević M., Marjanović Z., Sikirić B., Maksimović S. (2010): *Soil Properties and Trace elements Contents Following 40 Years of Phosphate Fertilization*, Journal of Environmental Quality 39 (2), ASA, CSSA and SSSA, (541-547)
- De Matos A.T., Fontes M. P. F., da Costa L. M., Marinez M. A. (2001): *Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils*, Environmental Pollution 111, Elsevier, (429-435)
- De Vries W., Bakker D. J. (1998): *Manual for calculating critical loads of heavy metals for terrestrial ecosystems*. Guidelines for critical limits, calculation methods and input data. Wageningen, DLO Winand Staring Centre, Report 166
- Flues M., Sato I. M., Cotrim M. B., Salvador V. L., Ranzani A. C., Vallilo M. I., de Oliveira E. (2004): *Soil Characterization in a Subtropical Forest Crossed by Highways (Cantareira State Park, SP, Brazil)*, J. Brazil Chem. Soc. 15 (4), Sociedade Brasileira de Química, (496–503)
- Galfati I., Bilal E., Beli Sassi A., Abdallah H., Zaier A. (2011): *Accumulation of heavy metals in native plants growing near the phosphate treatment industry, Tunisia*, Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences 6 (2), North University of Baia Mare, Faculty of Mineral Resources and Environment, (85-100)
- (1966): *Hemijske metode ispitivanja zemljišta*, Knjiga 1, JDPZ
- Kabata-Pendias A., Pendias H. (2000): *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press, Boca Raton
- Kadović R., Knežević M. (2002): *Teški metali u šumskim ekosistemima Srbije*. Šumarski fakultet Univerziteta u Beogradu i Ministarstvo za zaštitu prirodnih bogatstava i životne sredine Republike Srbije, Beograd
- Lăcătușu R., Lăcătușu A-R. (2008): *Vegetable and fruits quality within heavy metals polluted areas in Romania*, Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences 3 (2), North University of Baia Mare, Faculty of Mineral Resources and Environment, (115–129)
- Lindsay W. L., Norvell W. A. (1978): *Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper*. Soil SCIENCE 42, Society American Journal, (421-428)
- Lu X. (2005): *The risk for heavy metal mobility from corrosion products to soil and groundwater*, master thesis, KTH Land and Water Resources Engineering

- Lumsdon D. G., Evans L. J., Bolton K. A. (1995): *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)
- Maiz I., Arambarri I., Garcia R., Millán E. (2000): *Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis*, Environmental Pollution 110, Elsevier, (3-9)
- (1997): *Metode istraživanja i određivanja fizičkih svojstava zemljišta*, JDPZ
- Mbila M. O., Thompson M. L., Mbagwu J. S. C., Laird D. A. (2001): *Distribution and Movement of Sludge-Derived Trace elements in Selected Nigerian Soils*, Journal of Environmental Quality 30, American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America, (1667-1674)
- Mrvić V., Kostić-Kravljanač Lj., Čakmak D., Sikirić B., Brebanović B., Perović V., Nikoloski M. (2011): *Pedogeochemical mapping and background limit of trace elements in soils of Braničevo Province (Serbia)*, J. Geochem. Explor., Elsevier, DOI:10.1016/j.gexplo.2010.09.005
- Mrvić V., Kostić-Kravljanač Lj., Zdravković M., Sikirić B., Brebanović B., Čakmak D., Sikirić B., Staljniov E. (2011): *Background limit of Zn and Hg in soils of eastern Serbia*, Journal of Agricultural Sciences 55 (2), (157-163)
- Obratov-Petković D., Popović I., Belanović S., Perović M., Košanin O. (2006): *Diverzitet MAPs u nekim fitocenoza Stare planine*, Glasnik Šumarskog fakulteta 94, Univerzitet u Beogradu - Šumarski fakultet, Beograd (231-256), DOI:10.2298/GSF0694231O
- (2009): *Plodnost i sadržaj opasnih i štetnih materija u zemljištima centralne Srbije*, Institut za zemljište, Beograd
- Randelović M., Randelović V. (2002): *Značaj i ugroženost flore Stare planine u istočnoj Srbiji*. 7. Simpozijum o flori jugoistočne Srbije i susednih područja, Zbornik rezimea, (34-35)
- Ristić, R., Kašanin-Grubin, M., Nikić, Z., Vasiljević, N., (2012): *Land Degradation at the Stara Planina Ski Resort*, Environmental Management, DOI 10.1007/s00267-012-9812-y
- Saleh M. (1994): *Transformation and stabilization of metals and dissolved organic carbon in submerged calcareous environments*, Hydrological, Chemical and Biological Processes of Transformation and Transport of Contaminants in Aquatic Environments (Proceedings of the Rostov-on-Don Symposium, May 1993), IAHS Publ. no. 219
- Sauvé S., McBride M., Norvell W. A., Hendershot W. (1997): *Copper solubility and speciation of in situ contaminated soils: Effects of copper level, pH and organic matter*, Water, Air, and Soil Pollution 100, Springer, (133-149)
- Sauvé S., Norvell W. A., McBride M., Hendershot W. (2000): *Speciation and Complexation of Cadmium in Extracted Soil Solutions*, Environ. Sci. Technol., 34, ACS, (291-296)
- (1988): *Soil Map of the World, Revised legend*, Food and Agriculture Organization of the United Nations, United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, International Soil Reference and Information Centre, Rome, (115)
- Strobel B. W., Borggaard O.K., Hansen H. C. B., Andersen M. K., Raulund-Rasmussen K. (2005): *Dissolved organic carbon and decreasing pH mobilize cadmium and copper in soil*, European Journal of Soil Science 56, Wiley - Blackwell, (189-196)

- Škorić A., Filipovski G., Ćirić M. (1985): *Klasifikacija zemljišta Jugoslavije*, AN BiH, knjiga LXXVIII, Sarajevo
- Takáč P., Szabová T., Kozáková L., Benková M. (2009): *Heavy metals and their bioavailability from soils in the long-term polluted central Spiš region of SR*, Plant Soil Environ., 55 (4), Czech Academy of Agricultural Sciences Czech Republic, (167-172)
- Tume P., Bech J., Reverter F., Bech J., Longan L. Tume L., Sepúlveda B. (2010): *Concentration and distribution of twelve metals in Central Catalonia surface soils*, J. Geochem. Explor., Elsevier, DOI:10.1016/j.gexplo.2010.10.013
- Tyler L. D., McBride M. B. (1982): *Mobility and extractability of Cadmium, copper, nickel and zinc in organic and mineral soil columns*, Soil Science 134, Kulwer, (198-204)
- (2010): *Uredba o programu sistematskog praćenja kvaliteta zemljišta, indikatorima za ocenu rizika od degradacije zemljišta i metodologiji za izradu remedijacionih programa*, Službeni glasnik Republike Srbije 88
- Vrbničanin S, Dajić-Stevanović Z, Belanović S, Đorović M (2004): *Heavy metal concentrations in the dominant plant species of pasture on Mt. Stara Planina*, Acta herbológica 13 (2), Unija bioloških naučnih društava Jugoslavije (537-544)
- Yi L., Hong Y., Wang D., Zhu Y. (2007): *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)
- Zyryn N. G., Rerich W. J., Tikhomir F. A. (1976): *Forms of zink compounds in soils and its supplaz to plants*, Agrokhimiya 5, Russian Academy of Sciences, (124)
- Živković M. (1991): *Pedologija, prva knjiga, Geneza, sastav i osobine zemljišta*, Poljoprivredni fakultet, Naučna knjiga, Beograd

Snežana Belanović
Čakmak Dragan
Ratko Kadović
Beloica Jelena
Veljko Perović
Alnaass Nuri
Elmira Saljnikov

**AVAILABILITY OF SOME TRACE ELEMENTS (Pb, Cd, Cu AND Zn)
IN RELATION TO THE PROPERTIES OF PASTURE SOILS IN STARA
PLANINA MOUNTAIN**

Summary

The availability of some metals to plants depends on their form and the plant species concerned. Chemical properties of trace elements are essential for their activity in the soil, and they depend on several factors including the initial concentration, the presence of other ions such as the chloride ion, and the degree of binding to organic matter. Depending on the soil properties and their origin, trace elements are bound to soil components in different chemical forms.

In the studied soils at four localities in the area of Stara Planina mountain, which are occupied by the *Agrostietumvulgaris (capillaris) Z. Pavl., 1955* phytocoenoses, a correlation was found

between Zn and Cu, and Zn and Cd, for both the pseudo-total and available forms. The available forms of trace elements are most affected by the total contents in soil.

Total carbon content in the soil, and the total adsorption capacity showed a significant correlation with all the available forms of trace elements studied. The available forms of Pb are significantly correlated with the pH-value of the soil, while Zn, Cu and Cd show no significant correlation, primarily because of the narrow interval of the soil solution pH. However, the pH-value shows a significant correlation with the total clay content, while a significant correlation with the adsorption capacity and the carbon content is also established, which has an indirect impact on the forms of available trace elements.

The carbon content has an impact on all the available trace elements studied. Therefore, it is necessary to continue with the studies aimed at determining the DOC concentration and its impact on the increase in trace elements solubility.

The exchangeable Mn has the highest impact on the available forms of Pb within the adsorptive complex, and the exchangeable Ca, Mg, Mn and Fe have the highest impact on the available forms of Zn and Cu. The impact of manganese on both elements is almost the same, while the exchangeabilities of Ca with Cu, as well as of Mg with Cu, are much more significant compared to Zn. The solubility of Cd is most affected by exchangeable Ca and Mg followed by Al.