

Uticaj zakišeljavanja na sadržaj vodorastvornog aluminijuma u pseudoglejevima

Vesna Mrvić • Dragan Čakmak • Biljana Sikirić • Mile Nikoloski •
Dušica Delić • Snežana Belanović • Jelena Beloica

received: 20 July 2012, accepted: 25 September 2012

© 2012 IFVC

doi:10.5937/ratpov49-2293

Izvod: Rezultati eksperimenta pokazuju da sa rastućim dozama kiseline pH rastvora opada nejednako u različitim pseudoglejevima. Ukupni aluminijum u rastvoru (Al_{tot}) ima tendenciju blagog porasta od pH 6,0 do oko 4,0, a zatim se naglo povećava. Monomerni aluminijum (Al_{mono}) se javlja u zemljištu sa pH 5,5 i niže. Procenat Al_{mono}/Al_{tot} je niži u zemljištu Salaša i Jabučja i dostiže 100 % na pH 3,09 i 3,40, a u Kladovu i Arilju na pH 4,10 i 4,41. Iznad ovih pH vrednosti postoji manje toksični polimerni Al, što je važno u prognozi štetnog efekta Al na biljku. Na osnovu dinamike Al_{tot} , a posebno Al_{mono} , može se zaključiti da je pri acidifikaciji manji štetni efekat, a time i manji rizik za biljnu proizvodnju, u pseudoglejevima sa većom pH, CEC i % baza, i nekim manje reaktivnim Al rezervama.

Cljučne reči: aluminijum, dinamika, pH, pseudoglej, zakišeljavanje, zemljište

Uvod

Fitotoksičnost aluminijuma u kiselim zemljištima je predmet mnogobrojnih istraživanja u zemlji i svetu. Štetan efekat Al zavisi od koncentracije i oblika Al, pH, organskih i neorganskih liganda u rastvoru, jonske jačine, genotipa biljke (Ramaškevičiene et al. 2002, Shamshuddin et al. 2009).

Aluminijum vezan u organske komplekse i polimerne forme smatra se manje toksičnim ili netoksičnim (Parker et al. 1988), premda novija istraživanja govore da polimer Al^{13} može biti toksičan (Shann & Bertsch 1993, Hiradate et al. 1998). Međutim, prema Mossor-Pietraszewska (2001) i Rengel (2005), ovaj oblik se retko javlja u poljoprivrednim zemljištima, jer se Al^{13} jako vezuje za fosfate, sulfate i silikate, i njegova desorpcija sa negativno naelektrisanim zemljišnih koloida je otežana, s obzirom na visoko pozitivno naelektrisanje (+7).

Monomerne forme Al: Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$ and $Al(OH)_2^+$ se uglavnom navode kao toksične forme Al u vodenim sistemima (Alva et al. 1986, Parker et al. 1988, Cronan & Grigal 1995).

Postoji više metoda za određivanje oblika Al u rastvoru. Koncentracija Al_{mono} u zemljišnom rastvoru određena sa aluminonom i 8-hydroxyquinolinom pokazala se dobra u prognozi ograničenja rasta korena i nadzemnog dela deteline i trava (Wright et al. 1987), a i za druge kulture (Rengel 2005). Po Comin et al. (1999), nivo Al_{mono} od 6-22 $\mu mol l^{-1}$ značajno smanjuje rast korena kukuruza u hranljivom rastvoru, a po Harper et al. (1995) koncentracija od 24-27 $\mu mol l^{-1}$.

Vrednost pH rastvora ima veliki uticaj na forme Al, a pored toga i sadržaj organske materije, mineralogija i druge osobine zemljišta (Drabek et al. 2003, Naramabuye & Haynes 2007). Prema Barnhisel & Bertsch (1982) pri $pH \leq 4,0$ dominantni oblik je Al^{3+} (heksa-akva Al jon), dok se sa povećanjem pH smanjuje njegov

V. Mrvić • D. Čakmak • B. Sikirić • M. Nikoloski • D. Delić
Institute of Soil Science, Teodora Drajzera 7, 11000 Belgrade, Serbia
e-mail: vesnavmrvic@yahoo.com

S. Belanović • J. Beloica
University of Belgrade, Faculty of Forestry, Kneza Višeslava 1,
11000 Belgrade, Serbia

Acknowledgement: This research is a part of the project TR-37006 titled „Proučavanje uticaja kvaliteta zemljišta i voda za navodnjavanje na efikasniju proizvodnju poljoprivrednih kultura i očuvanje životne sredine“ financed by the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia

sadržaj sa formiranjem OH-Al oblika, koji mogu biti monomerni, ili polimerni, ili najverovatnije mešavina njihovih kompleksa. Neutralni oblik $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ je u kiselim rastvorima nestabilan, a anjoni aluminijuma kao $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (aluminatni jon), prisutni su samo u alkalnim rastvorima.

U našim zemljištima ove forme Al u vodenom rastvoru, koliko je poznato, nisu ispitivane. U ovom radu je istražen efekat zakišeljavanja pseudoglejeva različitih pufernih osobina na koncentraciju monomernih i polimernih formi Al u rastvoru, da bi se ustanovio potencijalni rizik za biljnu proizvodnju.

Materijal i metod rada

Mobilizacija Al pri zakišeljavanju ispitivana je na zemljištu tipa pseudoglej. Uzet je površinski horizont zemljišta sa 4 lokaliteta: u istočnoj Srbiji, u Salašu (geološki supstrat je diluvijani andezitski šljunak) i Kladovu (četvrta terasa Dunava) i u centralnoj Srbiji, u Arilju i Jabučju kod Lajkovca (rečno-jezerski sediment).

Ispitane su sledeće početne osobine zemljišta: pH u H_2O (zemljište:voda = 1:2.5, potenciometrijski), humus (oksidacija rastvorom KMnO_4 , metod po Kotzman-u), hidrolitička kiselost - H, suma baza - S, katjon izmenljivi kapacitet - CEC, saturacija

baza - V% (metod po Kappen-u), mehanički sastav (kombinovana metoda prosejavanja i pipet metoda). Sadržaj Al oblika - $\text{Al}_{\text{CuCl}_2}$, Al_{EDTA} , Al_{Nadit} (Al kristalni) i Al_{oxa} (Al amorfni) određen je na AAS posle primene odgovarajućih postupaka datih u istraživanju Jarvis (1985), a razmenljivi Al metodom sa aluminonom (Barnhisel & Bertsch, 1982).

Eksperiment je postavljen u laboratoriji Instituta za zemljište po metodologiji prikazanoj u radu Johnson et al. (1991). Vazdušno suvo zemljište sa četiri lokacije (10 g) preliveno je sa 50 ml rastvora, a kontrolnoj varijanti sa destilovanom vodom, a u ostalim varijantama sa rastućim dozama 0,1M HCl: 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 5.0 (i 10.0 ml samo Jabučje), dopunjeno do 50 ml sa vodom. Erlenmajer posude se mućkaju i stoje 10 dana. Posle postizanja ravnoteže, rastvor se odlije, centrifugira 30 min i filtrira kroz filter papir (Whatman 42).

Iz rastvora je pH određen potenciometrijski, a forme Al metodom sa aluminonom: Al_{tot} (posle dodavanja HCl i zagrevanja, ekstrakt se boji sa puferom aluminon-acetatata i posle 1h vrednosti Al čitaju na spektrofotometru), Al_{mono} (bez dodavanja HCl i zagrevanja, ekstrakt se boji i posle 30 min vrednosti Al čitaju na spektrofotometru) (Barnhisel & Bertsch, 1982; Blamey et al., 1983). Ove hemijske analize su rađene u tri ponavljanja i prosečna preciznost je bolja od 10%.

Tabela 1. Osobine pseudoglejeva
Table 1. Properties of pseudogleys

Osobine zemljišta /Soil properties	Arilje	Salaš	Kladovo	Jabuče
pH in H_2O	4,25	4,80	4,72	5,82
Humus /Organic matter (%)	3,39	2,00	1,70	1,78
H (cmol kg^{-1})	12,12	10,38	11,17	7,80
CEC (cmol kg^{-1})	17,95	18,91	18,70	20,54
S (cmol kg^{-1})	5,83	8,53	7,53	12,73
V (%)	32,48	45,10	40,28	62,00
Krupan pesak/ Coarse sand (%)	10,7	27,5	13,9	4,4
Sitan pesak/Fine sand (%)	31,7	27,2	36,3	30,1
Prah/Silt (%)	34,0	24,9	23,4	39,7
Glina/Clay (%)	23,6	20,4	26,4	25,8
Razmenljivi Al/ Exchangeable Al (mg kg^{-1})	120,0	32,0	40,0	0,0
Al-CuCl ₂ (mg kg^{-1})	240,0	148,0	131,0	113,0
Al-EDTA (mg kg^{-1})	281,0	147,0	158,0	97,0
Al-NH ₄ oxa (mg kg^{-1})	850,0	850,0	1050,0	1050,0
Al-Nadit (mg kg^{-1})	220,0	220,0	290,0	190,0

Rezultati i diskusija

Osobine zemljišta

Ispitivani pseudoglejevi imaju različite osobine. Zemljište u Arilju je veoma kisele reakcije, u Salašu i Kladovu srednje kisele, a u Jabučju slabo kisele (Tab. 1). Sadržaj humusa je nizak i srednji, nešto veći u Arilju, a sadržaj gline je od 20,4% to 26,4%. Ova dva parametra direktno utiču na kapacitet adsorpcije katjona (CEC). CEC i suma baza su veći u pseudogleju Jabučja nego u Salašu i Kladovu, a najniži u Arilju. Sadržaj Al_{CuCl_2} , Al_{EDTA} i Al_{Nadit} je, suprotno ovom, veći u pseudogleju Arilja, a najmanji u Jabučju (ovo su prema Mrvić i sar. 2008, reaktivnije rezerve Al u našim pseudoglejevima).

Uticaj zakišeljavanja na promene pH zemljišnog rastvora

Sa zakišeljavanjem opada pH rastvora pseudogleja, ali je neujednačenije u Jabučju i Salašu (zemljišta sa nešto većim CEC, V% i pH) u odnosu na druga dva lokaliteta (Tab. 2). U Jabučju i Salašu sa dodatkom kiseline do 1 ml, opadanje pH je manje, a sa dodatkom do 2 ml opadanje pH je veće u odnosu na druga dva mesta. Sa primenom 2ml HCl pH rastvora opada u Jabučju za 1,7 pH jedinicu u odnosu na početnu pH, a u drugim zemljištima za 1,0 do 1,2 pH. Ovo se delom može objasniti navodima Thomas & Hargrove (1984) da zemljište sa pH u intervalu

Tabela 2. Efekat zakišeljavanja na pH, Al_{mono} i Al_{tot} u zemljišnom rastvoru
Table 2. Effect of acidification on pH, Al_{mono} and Al_{tot} in soil solution

Lokacija	ml 0,1M HCl	pH	Al_{mono} $\mu M l^{-1}$	Al_{tot} $\mu M l^{-1}$	Al_{mono} in Al_{tot} %
Arilje	0	4,90	33,19	38,40	86
	0,25	4,72	34,53	40,39	85
	0,5	4,60	34,81	41,48	84
	1	4,38	37,39	43,41	86
	1,5	4,15	40,13	40,86	98
	2	3,93	61,04	61,04	100
	2,5	3,80	74,77	74,77	100
	5	3,30	219,10	219,10	100
Salaš	0	5,62	3,70	9,63	38
	0,25	5,52	2,95	8,73	34
	0,5	5,42	5,72	10,13	56
	1	5,30	8,13	13,30	61
	1,5	4,62	8,89	13,33	67
	2	4,40	11,62	17,04	68
	2,5	4,20	11,37	15,98	71
	5	3,45	74,79	75,89	99
Kladovo	0	5,30	0,00	3,43	0
	0,25	4,98	11,48	18,00	64
	0,5	4,89	14,51	19,00	76
	1	4,75	7,04	10,46	67
	1,5	4,41	10,86	10,86	100
	2	4,20	20,50	20,50	100
	2,5	4,12	31,86	31,86	100
	5	3,49	171,61	171,61	100
Jabuče	0	6,52	0,00	0,00	0
	0,25	6,42	0,00	0,00	0
	0,5	6,32	0,00	0,00	0
	1	6,29	0,00	0,74	0
	1,5	5,50	2,22	6,67	33
	2	4,80	5,93	11,11	53
	2,5	4,50	8,89	14,81	60
	5	3,88	14,67	22,59	65
	10	3,09	217,26	217,26	100

5,0 do 6,5 može da ima lošiji puferni sistem nego kiselija zemljišta (puferni kapacitet je bolji zbog reakcija hidrolize Al), ili alkalna zemljišta (ima karbonatno-bikarbonatni puferni sistem). Sa daljim dodavanjem do 5 mL HCl, pH opada sličnim intenzitetom u svim zemljištima.

Efekat zakišeljavanja na dinamiku Al u zemljišnom rastvoru

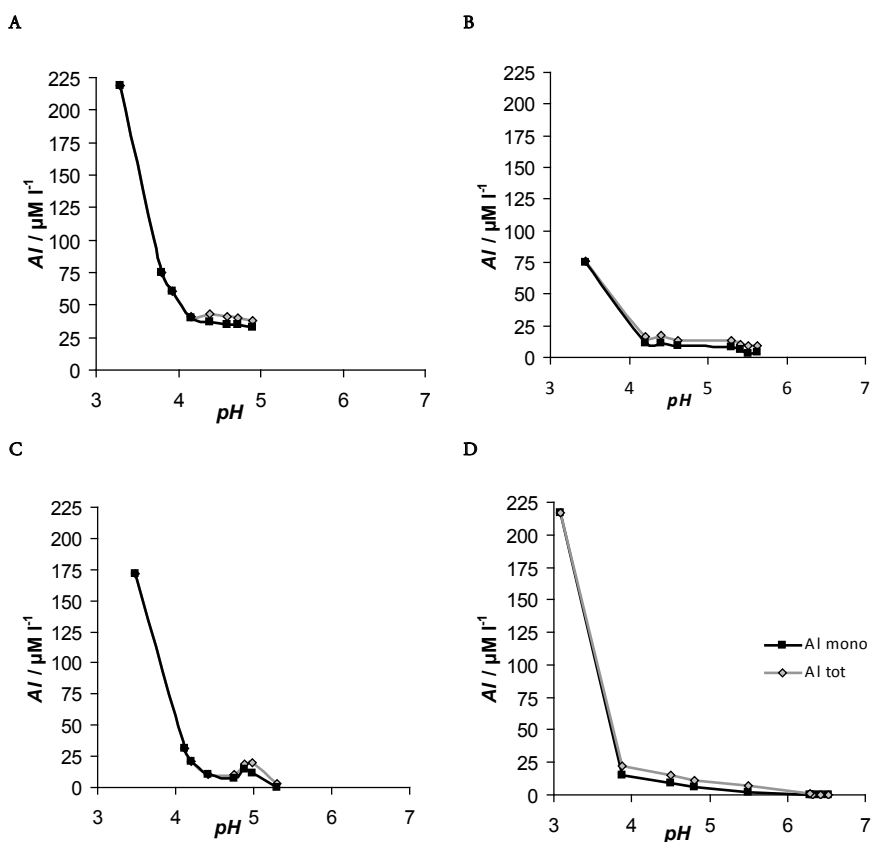
Po McLean (1982) tokom zakišeljavanja H joni zamenjuju bazne katjone u adsorptivnom kompleksu i kada se određena koncentracija H jona nakupi u zemljištu, reaguje sa kristalima gline i istiskuje Al^{3+} .

Odnos pH - Al_{tot} u ispitivanim zemljištima je promenljiv. Koncentracija Al_{tot} ima tendenciju blagog rasta (ili varira) od pH 6,0 do oko 4,0, a zatim se naglo povećava (Tab. 2, Sl. 1). Koncentracija Al_{tot} u pH intervalu iznad 4,0 bila je najniža u Jabučju ($0-22 \mu mol l^{-1}$) a najveća u zemljištu Arilja ($35 - 50 \mu mol l^{-1}$), što je upravo proporcionalno sa reaktivnim Al rezervama, a

inverzno sa vrednostima CEC i % baznih katjona. Pri pH vrednostima ispod 4,0 sadržaj Al_{tot} naglo raste i na pH 3,5 iznosi od $76-171 \mu mol l^{-1}$, pri čemu ostaje niži u Salašu i Jabučju. Sadržaj Al_{tot} je unutar granica tipičnih za rastvore ekstrahovane iz kiselih zemljišta - od 10 to $350 \mu mol l^{-1}$ (Mokolobate & Haynes, 2002).

Dinamika više toksičnog, Al monomernog oblika, tokom acidifikacije je slična kao Al_{tot} (Sl. 1). Al_{mono} se javlja pri pH ispod 5,5 i na oko pH 4,0 naglo se povećava. Koncentracija Al_{mono} je najveća u Arilju, još u kontroli iznosi $33 \mu mol l^{-1}$ (pH 4,9). U drugim pseudoglejevima, Al_{mono} dostiže nivo od $25 \mu mol l^{-1}$ (nivo na kome se može očekivati redukcija rasta biljaka) pri različitim pH vrednostima: Kladovo 4.15, Salaš 4.04 i Jabučje 3.84.

Mobilizacija Al pri zakišeljavanju je u ovim zemljištima manja u odnosu na navode Wright et al. (1987), prema kome maksimalna koncentracija Al_{tot} i Al_{mono} u zemljišnom rastvoru iznosi: na pH 5- 15 and $13 \mu mol l^{-1}$; na pH 4,5 - 202 i $157 \mu mol l^{-1}$; na pH 4,0 - 530 i $397 \mu mol l^{-1}$.



Slika 1. Odnos između pH i Al_{tot} i Al_{mono} u rastvoru različitih pseudoglejeva
Figure 1. Relationship between pH and Al_{tot} and Al_{mono} in solution of different pseudogleys

Procenat Al_{mono} u Al_{tot} kao jedan od indikatora štetnog efekta, generalno se povećava sa zakišeljavanjem. Procenat Al_{mono} u zemljištu Salaša i Jabučja (zemljišta sa većim CEC i %V i sa nižim nivoom nekih reaktivnih Al rezervi), dostiže 100% pri nižim pH vrednostima, na 3,09 i 3,40, a u Kladovu i Arilju na pH 4,41 i 3,90. Iznad ovih pH vrednosti javlja se manje toksičan polimerni Al.

Dinamika Al_{tot} , a naročito Al_{mono} , tokom zakišeljavanja različitih zemljišta, kao i sadržaj ovih oblika na istoj pH vrednosti, ukazuje da je manje štetan efekat acidifikacije ispoljen u pseudogleju Jabučja, zatim u Salašu, potom Kladovu, a najveću osetljivost ima zemljište u Arilju. Rezultati potvrđuju podatke iz literature (Holowaychuk & Fessenden 1987) da zemljišta sa pH ispod 4,6 i ona sa manjim CEC, imaju veću ukupnu osetljivost na zakišeljavanje.

Zaključak

Rezultati pokazuju da pH rastvora opada nejednako u različitim pseudoglejevima sa rastućim dozama kiseline (0,1M HCl). Ukupni Al u rastvoru ima tendenciju postepenog povećanja od pH 6,0 do oko 4,0. Koncentracija Al_{tot} u pH intervalu iznad 4,0 bila je najniža u Jabučju (0-22 $\mu\text{mol l}^{-1}$) a najveća u zemljištu Arilja (35 - 50 $\mu\text{mol l}^{-1}$), što je upravo proporcionalno sa reaktivnim Al rezervama, a inverzno sa vrednostima CEC i % baznih katjona. Ispod pH 4,0 Al_{tot} se u svim zemljištima naglo povećava.

Monomerni aluminijum (Al_{mono}) se javlja u zemljištu na pH 5,5 i manje. Procenat Al_{mono}/Al_{tot} je niži u zemljištu Salaša i Jabučja i dostiže 100 % na pH 3,09 i 3,40, a u Kladovu i Arilju na pH 4,10 i 4,41. Iznad ovih pH vrednosti javlja se manje toksični polimerni Al.

Na osnovu dinamike i sadržaja Al_{tot} , a posebno Al_{mono} , može se zaključiti da je pri acidifikaciji manji štetni efekat, a time i manji rizik za biljnu proizvodnju, u pseudoglejevima sa većim pH, CEC i %V, i manjim reaktivnim rezervama Al.

Literatura

- Alva, A. K., Edwards, D. G., Asher, C. J., & Blamey, F. (1986). Effects of Phosphorus/Aluminum Molar Ratio and Calcium Concentration on Plant Response to Aluminum Toxicity. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50, 133-137.
- Barnhisel, R., & Bertsch, P. M. (1982). Aluminium. In: A. L. Page (ed.), *Methods of Soil Analysis*, Part 2, Chemical and Microbiological Properties (pp. 275-298). American Society of Agronomy, Madison, USA.
- Blamey, F. P., Edwards, D. G., & Asher, C. J. (1983). Effects of aluminum, OH:Al and P:Al molar ratios, and ionic strength on soybean root elongation in solution culture. *Soil Science*, 136, 197-207.
- Comin, J. J., Barloy, J., Bourrié, G., & Trolard, F. (1999). Differential effects of monomeric and polymeric aluminium on the root growth and on the biomass production of root and shoot of corn in solution culture. *European Journal of Agronomy*, 11, 115-122.
- Cronan, C. S., & Grigal, D. F. (1995). Use of calcium/aluminum ratios as indicator of stress in forest ecosystems. *J. Environ. Qual.* 24, 209-226.
- Drabek, O., Boruvka, L., Mladkova, L., & Kocarek, M. (2003). Possible method of aluminium speciation in forest soils. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 97, 8-15.
- Harper, S. M., Edwards, D. G., Kerven, G. L., & Asher, C. J. (1995). Effects of organic acid fractions extracted from *Eucalyptus camaldulensis* leaves on root elongation of maize (*Zea mays*) in the presence and absence of aluminium. *Plant and Soil*, 171, 189-192.
- Hiradate, S., Taniguchi, S., & Sakurai, K. (1998). Aluminium Speciation in Aluminum-Silica Solutions and Potassium Chloride Extracts of Acidic Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62, 630-636.
- Holowaychuk, N., & Fessenden, R. J. (1987). *Soil sensitivity to acid deposition*. Alberta. Alberta Research Council, Edmonton, Canada.
- Jarvis, S. C. (1985). Forms of aluminium in some acid permanent grassland soils. *Journal of Soil Science*, 37, 211-222.
- Johnson, M. G., & McBride, M. B. (1991). Solubility of aluminium and silicon in acidified spodosols: Evidence for soluble aluminosilicate. In: R. J. Wright et al. (eds.), *Plant-soil interactions at low pH* (pp. 15-24). Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- McLean, E. O. (1982). Soil pH and Lime Requirement. In: A. L. Page (ed.), *Methods of Soil Analysis*, Part 2, Chemical and Microbiological Properties (pp. 199-225). American Society of Agronomy, Madison, USA.
- Mokolobate, M. S., & Haynes, R. J. (2002). Comparative liming effect of four organic residues applied to an acid soil. *Biol Fertil Soils*. 35, 79-85.
- Mossor-Pietraszewska T (2001). Effect of aluminium on plant growth and metabolism. *Acta Biochimica Polonica*, 48, 673-682.
- Mrvić, V., Jakovljević, M., Stevanović, D., Čakmak, D., & Zdravković, M. (2008). Methods for the determination of the form of aluminium: Pseudogley soils. *J. Serb. Chem. Soc.* 73, 675-680.
- Naramabuye, R., & Haynes, J. (2007). The liming effect of five organic manures when incubated with an acid soil. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 170, 615-622.
- Parker, D. R., Kinraide, T. B., & Zelanz, L. W. (1988). Aluminum speciation and phytotoxicity in dilute hydroxy-aluminum solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52, 438-444.
- Ramaškevičiene, A., Kupčinskiene, E., & Sliesaravičius, A. (2002). Evaluation of growth dynamics of Lithuanian cultivar of *Hordeum sativum* ssp. *distichum* L. after treatment with aluminium. *Ekologija*, 2, 12-17.
- Rengel, Z. (2005). *Handbook of Soil Acidity*. Taylor and Francis, Marcel Dekker, Inc., New York-Basel.
- Shamshuddin, J., Che Fauziah, I., Bell, C. (2009). Effect of Dolomitic Limestone and Gypsum Applications on Soil Solution Properties and Yield of Corn and Groundnut Grown on Ultisols. *Malaysian Journal of Soil Science*, 13, 1-12.

Shann, J. R., Bertsch, P. M. (1993). Differential cultivar response to polynuclear hydroxi-aluminum complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57, 116-120.

Thomas, G. W., Hargrove, W. L. (1984). *Soil acidity and liming*. American Society of Agronomy, Crop Science

Society of America, Soil Science Society of America, Madison, USA.

Wright, R. J., Baligar, V. C., Wright, S. F. (1987). Estimation of phytotoxic aluminum in soil solution using three spectrophotometric methods. *Soil Science*, 144, 224-232.

Effect of Acidification on the Content of Water-soluble Aluminium in Pseudogleys

Vesna Mrvić • Dragan Čakmak • Biljana Sikirić • Mile Nikoloski • Dušica Delić • Snežana Belanović • Jelena Beloica

Summary: The results show that solution pH in different soils decreased unevenly with rates of acid. Total aluminium has a tendency to gradually increase from pH 6.0 to about 4.0, and then Al_{tot} is abruptly released. Al_{mono} occurs in soils of pH 5.5 and lower. The percentage of Al_{mono}/Al_{tot} is lower in soils of Salaš and Jabučje and it reached 100% at pH equal to 3.09 and 3.40, and in Kladovo and Arilje it accounted for 100% at pH equal to 4.10 and 4.41. Above these pH values there are less toxic polymeric Al, which is important in assessing the adverse effects of Al on the plant. Based on the dynamics of Al_{tot} , and especially of Al_{mono} , it can be concluded that a less detrimental effect of acidification on Al mobilisation occurred in pseudogleys with higher pH, CEC and base saturation, and with lower levels of some reactive Al reserve.

Key words: acidification, aluminium, dynamics, pH, pseudogley, soils