

SADRŽAJ I MOBILNOST MANGANA U KISELIM ZEMLJIŠTIMA CENTRALNE SRBIJE

Miodrag Jelić¹, Jelena Milivojević², Goran Dugalić³

Izvod: U radu je dat pregled višegodišnjeg proučavanja sadržaja, mobilnosti i pristupačnosti mangana u kiselim zemljištima Centralne Srbije. Brojna istraživanja su pokazala jako izraženu mobilnost i visoku pristupačnost Mn u ovim zemljištima. Takođe, distribucija i mobilnost Mn u zemljišnim horizontima u različitim oksido-redukcionim uslovima je bila veoma heterogena. Najveće prisustvo Mn u kiselim zemljištima je bilo u frakciji oksida (preko 50%).

Ključne reči: Centralna Srbija, kiselost, mangan, mobilnost, sadržaj, zemljište

Uvod

Zemljišta kisele reakcije u Republici Srbiji su znatno rasprostranjena. Nalaze se u raznim delovima Srbije, na kiselim supstratima ili područjima gde postoje agroekološki uslovi koji dovode do ispiranja baza i degradacije zemljišta. Dugogodišnja ispitivanja pokazuju da u Srbiji ima preko 60% kiselih zemljišta i da svojom niskom produktivnošću sve više postaju ograničavajući faktor biljne proizvodnje (Stevanović et al., 1995). Najzastupljeniji tipovi kiselih zemljišta u Centralnoj Srbiji su: pseudoglej, lesivirana (ilimerizovana) zemljišta u tipu pseudogleja (luvisol), potom kiselu vertisoli, lesivirana ili ilimerizovana gajnjača (eutrični kambisol), deluvijalna smeđe i smeđe lesivirana zemljišta (distrični kambisol) u brdsko planinskim područjima.

Mala produktivna sposobnost kiselih zemljišta posledica je manje ili više nepovoljnih hemijskih, mikrobioloških, a vrlo često i fizičkih osobina i to većine pokazatelja, počev od fiziološke dubine, mehaničkog sastava, strukture, poroznosti i vodno vazdušnih osobina, zatim od veličina svih formi kiselosti, sadržaja lakomobilnih formi Al, Fe, Mn i Zn jona i razmenljivo adsorbovanih baznih katjona.

Strategija razvoja poljoprivrede, čiji cilj mora da bude proizvodnja zdravstveno bezbedne hrane, nezamisliva je bez zaštite i očuvanja zemljišta od degradacije. Imajući u vidu aktuelnost problematike zaštite zemljišta od degradacije i očuvanja njegove plodnosti cilj ovoga rada je bio da razmotri sadržaj, mobilnost i pristupačnost mangana u kiselim zemljištima Centralne Srbije, i da ukaže na Mn kao potencijalni stresni faktor i uzročnik propadanja gajivih biljaka, naročito osetljivih vrsta i genotipova.

Sadržaj mangana u kiselim zemljištima

Mangan je veoma zastupljen element u litosferi. Sadržaj mangana u stenama kreće se od 350 do 2000 mg kg⁻¹ i njegovo povećano prisustvo je vezano za udeo magmatskih

¹Univerzitet u Prištini, Poljoprivredni fakultet/fakultet u Lešku, Kopaonička bb, 38219 Lešak, Kosovo i Metohija, Srbija (miodragjelic@yahoo.com);

²Centar za strna žita d.o.o., Kragujevac, Save Kovačevića 31, 34000 Kragujevac, Srbija;

³Univerzitet u Kragujevcu, Agronomski fakultet u Čačku, Cara Dušana 34, 32000 Čačak, Srbija.

stena u matičnom supstratu zemljišta. Mangan se u sastavu minerala uglavnom nalazi vezan sa drugim metalima, a delimično i sa gvoždem. Najvažniji zajednički mineral je piroluzit (β - MnO_2), dok od drugih su: manganit (γ - $MnOOH$) i huzmanit (MnO_4). Sadržaj Mn u svetskim zemljištima varira od 411 do 550 $mg\ kg^{-1}$. Kisela i ilovasta zemljišta imaju veći sadržaj Mn u odnosu na bazna, odnosno krečna. Prema Milivojević et al. (2011) sadržaj ukupnog Mn u kiselim zemljištima tipa vertisol u Srbiji (obuhvaćeno 10 lokaliteta) kreće se između 560 i 1675 $mg\ kg^{-1}$. Isti autori, navode značajne razlike u sadržaju ukupnog Mn u zavisnosti od načina korišćenja zemljišta. Tako je, ukupan sadržaj mangana u livadskim vertisolima iznosio 882 $mg\ kg^{-1}$, a u njivskim 927 $mg\ kg^{-1}$, što je slično sa prosečnim vrednostima za "svetska zemljišta". Prema Adrian-u (2001) normalne vrednosti ukupnog sadržaja Mn za većinu zemljišta nalaze se u granicama 500-1000 $mg\ kg^{-1}$, dok su Freedman and Hutchhinson (1981) našli srednju vrednost za sadržaj ukupnog Mn od 850 $mg\ kg^{-1}$. Pseudo-ukupni sadržaj Mn u kiselim zemljištima je zastupljen u visokom procentu u odnosu na njegov ukupni sadržaj (preko 90%). Milivojević (2003) nalazi da od ukupnog sadržaja mangana na kiselim vertisolima pod njivom i livadom pseudo-ukupni sadržaj (ekstrakcija sa HNO_3), je prosečno zastupljen sa oko 91%.

Tabela 1. Sadržaj mangana u ispitivanim vertisolima Srbije određenih primenom različitih ekstrakcionih metoda ($X \pm sd$ i interval, $mg\ kg^{-1}$) (Milivojević et al., 2011)
 Table 1. Manganese content in the tested vertisols of Serbia determined using different extraction methods ($X \pm sd$ and interval, $mg\ kg^{-1}$) (Milivojević et al., 2011)

Lokacija	HF	HNO_3	0.1 M HCl	0.005 M DTPA
Njiva (n=10)	927±311	850±306	117±17,1	52,5±21,7
	650-1675	550-1600	89,0-154,0	21,0-90,0
Livada (n=10)	882±252	803±286,5	113±32	59,8±22,2
	560-1460	500-1490	49-178	28,0-106,0
t-test	0,40 ^b	0,35 ^b	0,05 ^a	0,74 ^b

Podaci o ukupnom, odnosno pristupačnom sadržaju teških metala ne pružaju sasvim jasnu sliku o njihovom mogućem poreklu u zemljištu (Tessier et al., 1979). Tako, povećan ukupan sadržaj ne mora da znači i povećano usvajanje, ukoliko su oni geohemijskog porekla. S druge strane, na zemljištima sa normalnim ukupnim sadržajem mangana gajene biljke mogu da pokažu simptome toksičnosti, ukoliko u tim zemljištima vladaju uslovi u kojima je mangan lakše rastvorljiv (kisela reakcija, nizak redoks potencijal) ili ukoliko je poreklo ovoga metala vezano za antropogene aktivnosti. Otuda se, poslednjih godina, često koristi metod frakcione ekstrakcije teških metala iz zemljišta (Brümmer, 1986), na osnovu koga se dobijaju podaci o njihovom ukupnom i pristupačnom, odnosno potencijalno pristupačnom sadržaju, ali i o njihovom mogućem poreklu. Distribucija Mn u zemljišnim frakcijama varira u zavisnosti od tipa zemljišta i geološkog supstrata. Primenom frakcione ekstrakcije različitih oblika Mn iz vertisola Srbije (Milivojević et al., 2011), su našli da se Mn za razliku od Fe i Zn, predominantno nalazi u frakciji oksida Fe i Mn (III). Zastupljenost Mn u ovoj frakciji, kod smonica sa livade, iznosi 56.4 % od ukupnog sadržaja a kod vertisola sa njive 54.2 %. Frakcija specifično adsorbovanog Mn, kao i Mn vezanog za karbonate (II) je druga frakcija po zastupljenosti u sadržaju ukupnog Mn u zemljištu. Milivojević et al. (2011) ukazali na

različitu jačinu veze ove frakcije kod vertisola u zavisnosti od eko tipova. Tako, kod vertisola sa njive ova frakcija Mn je učestvovala sa 13.7% od ukupnog sadržaja, a kod vertisola pod livadama sa 16.4 %. Organska frakcija Mn (IV) je treća po zastupljenosti u ukupnom sadržaju Mn u zemljištu. Relativni sadržaj Mn u ovoj frakciji kod vertisola sa njive na području centralne Srbije iznosi prosečno 13.2 %, a u vetisolima sa livade 12.8 %. Sledeća frakcija po zastupljenosti Mn u zemljištu je rezidualna frakcija (V), u kojoj prema literaturnim podacima učešće Mn je varijabilno (8-12 i više %). Tako su, Milivojević et al. (2011) konstatovali učešće Mn u ovoj frakciji oko 12.8 % od ukupnog sadržaja u vertisolima sa njive, odnosno 10.6 % u vertisolima pod livadom. Udeo frakcije razmenljivo adsorbovanog mangana u njegovom ukupnom sadržaju na zemljištima kisele reakcije je relativno visok. Milivojević et al. (2003) su na vertisolima Centralne Srbije našli relativno visoke koncentracije Mn u frakciji razmenljivo adsorbovanog Mn (frakcija I), koje su za njivski eko- sistem iznosile 3.7 % (35.9 mg kg^{-1}) i 5.6 % (42.3 mg kg^{-1}) za livadski od njegovog ukupnog sadržaja.

Mobilnost i pristupačnost mangana u kiselim zemljištima

Dinamka Mn u zemljištu je veoma složena i regulisana je različitim faktorima spoljašnje sredine, prvenstveno oksido-redukcionim uslovima i reakcijom zemljišta (Han and Banin, 2000). Mangan je element koji je u zemljištu veoma mobilan. Tako, prema Kabata-Pendias and Sadurski (2004) Mn je u zemljišnom rastvoru prisutan sa većim brojem katjonskih (Mn^{2+} , MnOH^+ , MnCl^+ , MnHCO^{3+} , $\text{Mn}_2(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Mn}_2\text{OH}^{3+}$) i anjonskih formi (MnO_4^- , HMnO_4^- , $\text{Mn}(\text{OH})_3^-$, $\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}$). Takođe, Mn u zemljištu pokazuje visok stepen vezanosti za teške metale (Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Ba, Ti, W i Mo), što je verovatno omogućeno njegovim hidroksilnim i oksidnim formama u zemljištu ($\text{Mn}(\text{OH})_4$ i MnO_2) (Bartlett, 1986). Geohemija Mn je veoma složena, jer ovaj metal usled svog viševalentnog stanja, obrazuje veliki broj jedinjenja (oksida i hidroksida) sa stabilnim i metastabilnim rasporedom atoma.

Pristupačnost Mn za biljke u značajnoj meri zavisi od pH vrednosti zemljišta. Acidifikacija zemljišta povećava mobilnost i pristupačnost Mn u zemljištu (Milivojević et al., 2013; Jelić et al., 2013). Pristupačnost mangana u vertisolima Srbije Milivojević et al. (2002) su ocenili na osnovu primene ekstrakcionih rastvora 0.1 M HCl i 0.005 M DTPA i konstatovali da 0.1 M HCl ekstrahuje oko 13 % Mn od njegovog ukupnog sadržaja iz njivskih i livadskih vertisola. Međutim, DTPA iz istih zemljišta ekstrahuje 5.6 % Mn iz njive i 7.4 % iz livade. Dakle, ekstrakcija sa rastvorom 0.005 M DTPA je bila značajno smanjena u odnosu na ekstrakciju sa 0.1 M HCl rastvorom (Milivojević et al., 2002). Takođe, isti autori navode da su vodeno rastvorljive, adsorbovano-razmenljive i redukovane frakcije Mn imale najveću korelaciju sa usvajanjem Mn od strane biljaka. Milivojević et al. (2011) na osnovu prosečnih vrednosti ekstrakcije Mn, iz vertisola sa njive (u 0.1M HCl- 116.9 mg kg^{-1} i u 0.005M DTPA- 52.5 mg kg^{-1}) konstatuju da su ova zemljišta dobro obezbeđena pristupačnim Mn. Takođe, vertisoli pod livadom su dobro obezbeđeni pristupačnim Mn, ali sa nešto nižim koncentracijama Mn u 0.1M HCl (113 mg kg^{-1}), a nešto većim u DTPA ekstraktu (59.8 mg kg^{-1}) u odnosu na vertisole pod njivom. Mobilnost Mn u zemljištu uslovljena je mnogobrojnim faktorima koji utiču na njegovu mobilnost i usvajanje od strane biljaka. Tako, pored reakcije zemljišta značajan uticaj pokazuju i sadržaj organske materije i koloidne gline (Milivojević, 2003). Jedinjenja

Mn su veoma važni sastojci zemljišta, obzirom da je ovaj element biogeni u ishrani biljaka. Pored toga on kontroliše još nekoliko drugih mikroelemenata. Sve ovo može značajno uticati na pojedine zemljišne osobine, kao i na sistem Eh i pH.

Milivojević et al. (2011) su u vertisolima Srbije proučavali zavisnost ukupnog (HF) i pseudo-ukupnog (HNO₃) sadržaja Mn od pojedinih zemljišnih osobina. Konstatovali su da ovi oblici Mn nisu pokazivali zavisnost od ispitivanih osobina zemljišta, izuzev sadržaja humusa koji je bio u pozitivnoj korelaciji sa 0.1 N HCl rastvorljivim Mn. Isti autori, su utvrdili i visoko značajnu negativnu zavisnost zemljišnog pH i CaCO₃ sa DTPA rastvorljivim Mn. Takođe, neka istraživanja pokazuju da mobilnost Mn nije zavisna od sadržaja gline a što je pokazano slabom korelacijom između gline i sadržaja pristupačnog Mn u 0.1 M HCl (Han et al., 2007). Nasuprot tome, Milivojević et al. (2011) u vertisolima Srbije korelacionom analizom su utvrdili da DTPA ekstrahovani oblici Mn pokazuju negativnu korelaciju sa pH vrednostima zemljišta i sadržajem CaCO₃.

Povećana mobilnost Mn u kiselim zemljištima može značajno da podigne nivo ovoga elementa u zemljištu i biljkama. Tako su, Dugalić et al. (2010) utvrdili da je u različitim tipovima kiselih zemljišta zapadne Srbije na kojima se obavlja proizvodnja krompira povećana koncentracija Mn iznad maksimalno dozvoljenih vrednosti, što može da ima štetan uticaj na gajene biljke.

Tabela 2. Koncentracija mikroelemenata i teških metala - mg kg⁻¹

Table 2. Concentration of microelements and heavy metals-mg kg⁻¹ (Dugalić et al., 2010)

Uzorak (Sample)	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Broj uzoraka	60	60	60	60	60
Prosek	22.72	1144.23	229.41	47.41	64.8
Stan. Devijacija	14.2	471.05	497.65	8.33	8.74
Min.	10.67	211.87	29.84	27.7	46.4
Max.	91.81	2430.97	3356.93	65.81	85.78
MAK ^a	100	-	50.00	100.00	300.00
Optimalno	10-20	40-100	-	-	20-80

^a Maksimalno dozvoljene koncentracije štetnih i opasnih materija u zemljištu i vodi za navodnjavanje Službeni list SRJ 23/1994).

Pored uticaja fizičko-hemijskih karakteristika zemljišta (pH vrednost, sadržaj organske materije i CaCO₃), i druge osobine zemljišta mogu uticati na mobilnost Mn, kao što su vlažnost, temperatura, redoks potencijal, kapacitet razmene katjona, i dr. (Milivojević et al., 2003). Proučavajući dinamiku i sezonsko variranje pristupačnih oblika Mn na zemljištu tipa vertisol u lokalitetu Kragujevca u različitim uslovima oksido-redukcije, vlage i temperature u dva eko-sistema Milivojević et al. (2013) su ustanovili značajno variranje pristupačnih formi Mn unutar pojedinih horizonata. Tako su, ekstrahovane forme Mn po pravilu bile koncentrisane na površini kod dobro dreniranih, dok su kod slabo dreniranih zemljišta bile koncentrisane u donjim slojevima zemljišta. Takođe, autori navode da je kod zemljišta sa livade znatno veća razlika između površinskog i podorničnog sloja zemljišta u sadržaju pristupačnih oblika Mn ekstrahovanih u 0.1M HCl i 0.005M DTPA. Konstatovan je i viši nivo DTPA ekstrahovanog sadržaja Mn (51.95 mg kg⁻¹) u površinskom sloju zemljišta, u poređenju

sa podorničnim slojem zemljišta (46.1 mg kg^{-1}). Sadržaj ekstrahovanog Mn u 0.1 M HCl iznosi 240 mg kg^{-1} u površinskom, a 211.5 mg kg^{-1} u podorničnom sloju zemljišta. Za razliku od livadskog, kod njivskog eko-sistema zapažena je ravnomerna raspodela ekstrahovanog Mn, gde je usled obrade zemljišta i antropogenizacije došlo do narušavanja ravnoteže eko sistema, što je imalo za rezultat ravnomerniju raspodelu Mn.

Zaključak

Kisela zemljišta Centralne Srbije karakteriše povećan i visok sadržaj svih formi mangana, naročito njegovih pristupačnih oblika. Distribucija i mobilnost Mn u zemljišnim horizontima u različitim uslovima oksido-redukcije, vlage i temperature je veoma izražena i heterogena. Najveće prisustvo Mn u kiselim zemljištima je bilo u frakciji oksida (preko 50%).

Napomena

Istraživanja u ovom radu deo su projekta TR 31054 koji finansira Ministarstvo za prosvetu, nauku i tehnologiju Republike Srbije.

Literatura

- Adriano, D. C. (2001). Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability and risk assessments. 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Bartlett, R. J. (1986). Soil redox behavior, in Soil Physical Chemistry, Sparks, D. J., ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 179-188.
- Brummer, G. W. (1986). Heavy metal species mobility and availability in soils. In: The importance of chemical "Speciation" in environmental processes., eds. M. Bernhold, F. E., Brinckman, P. J. Sadler. Dahlen Konferenzen, Berlin, Heidelberg, New York Springer-Verlag, 169-192.
- Dugalic, G., Krstic, D., Jelic, M., Nikezic, D., Milenkovic, B., Pucarevic, M., Zeremski-Skoric, T. (2010). Heavy metals, organics and radioactivity in soil of western Serbia. Journal of Hazardous Materials, 177, 697-702.
- Han, X. F., Banin, A. (2000): Long-term transformations of cadmium, cobalt, copper, nikel, zinc, vanadium, manganese, and iron in arid- zone soils under saturated condition. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 31, 945-957.
- Han, F.X., Kingery, W.L., Hargreaves, J.E., Walker T.W. (2007): Effects of land uses on solid-phase distribution of micronutrients in selected vertisols of the Mississippi River Delta. Geoderma. 142, 96–103.
- Freedman, B., Hutchinson T. C. (1981). Sources of metal and elemental contamination in terrestrial environments. In Lepp, N.W. (Ed.), Metals in the Environment. In: Effect of Heavy Metal Pollution on Plants, 2, 35-94. Applied Science Publishers, London.
- Jelic, M., Dugalic, M., Milivojevic, J., Djikic, A., Djelic, V., Tmusic, N., Gudzic, N. (2013). Influence of long-term application of fertilizers and ameliorative measures on soil properties and grain yield. International Congress "Soil-Water-Plant", 195-207, Belgrade, Serbia.

- Kabata-Pendias, A., Sadurski, W. (2004). Trace elements and compounds in soil. In: Elements and their compounds in the environment, 2 eds. E. Merian, M. Anke, M. Ihnat, M. Stoeppler, 79-99, Wiley-VCH, Weinheim.
- Milivojević, J., Jakovljević, M., Jelić, M., Bošković-Rakočević Ljiljana (2002). The investigation of methods for Fe, Mn i Zn solubility in the smonitzas in Serbia. *Journal of Agricultural Sciences*, 47, 1, 9-18.
- Milivojević, J. (2003). Sadržaj i mobilnost mikroelemenata (Fe, Mn i Zn) u smonicama Srbije. Doktorska disertacija. Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet, Zemun, 1-123.
- Milivojevic, J., Đalovic, I., Jelić, M., Trifunovic, S., Bogdanovic, D., Milosev, D., Nedeljkovic, B., Bjelic, D. (2011). Distribution and forms of manganese in vertisols of Serbia. *J. Serb. Chem. Soc.*, 76, 1177-1190.
- Milivojević, J., Jelić M., Đekić Vera, Simić Z. (2013). The available contents of heavy metals compared to a soil properties in Kragujevac. *Proceedings, The 1st International Congress in Soil Science "Soil-Water-Plant"*, September, 23-26, Belgrade, Serbia, 466-477.
- Stevanović, D., Jakovljević, M. (1995). Rešavanje problema kiselih zemljišta Srbije-preduslov povećanja proizvodnje hrane i zaštite zemljišta. *Savetovanje o popravci kiselih zemljišta Srbije primenom krečnog đubriva "Njival Ca"*, Paraćin, 7-21.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., Bisson, M. (1979): Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51, 844-851.

CONTENT AND MOBILITY OF MAGANESE IN ACID SOILS OF CENTRAL SERBIA

Miodrag Jelić¹, Jelena Milivojević², Goran Dugalić³

Abstract

The paper gives an overview of many years ivesrigation of Mn status in acid soils of Central Serbia in the term of its content, mobility and availability to cultivated plants. Many studies have shown strongly expressed mobility and high availability of Mn in these soils. However, distribution and mobility of this element among soil layers, in various conditions of oxido – reduction, moisture and temperatures, were very heterogeneous. The largest presence of Mn in acid soils was in oxide fraction (over 50%).

Key words: acidity, Central Serbia, content, manganese, mobility.

¹University of Pristina, Faculty of Agriculture Lesak, Kopaonicka bb, Lesak, Serbia (miodragjelic@yahoo.com);

²Center for Small Grains d.o.o., Kragujevac, Save Kovacevica 31, 34000 Kragujevac, Srbija;

³University of Kragujevac, Faculty of Agronomy, Cara Dusana 34, 32000 Cacak, Serbia.