

Mirjana Radulović, Miodrag Jakovljević¹

**ZASTUPLJENOST Ni I Cr U POVRŠINSKIM SLOJEVIMA ZEMLJIŠTA U
ZETSKOJ RAVNICI SA POVIŠENIM SADRŽAJEM ELEMENATA
OCCURENCE OF NI AND CR IN THE SURFACE SOIL WITH THEIR
INCREASED CONTENTS IN THE ZETA VALLEY LAYERS**

Izvod

U radu su prikazani rezultati proučavanja sadržaja ukupnog i pristupačnog nikla i hroma u oraničnom i podoraničnom sloju dva tipa zemljišta Zetske ravnice. Proučavanjima su obuhvaćene površine koje su predhodnim iztraživanjima determinisane kao zone mogućeg zagađenja. Utvrđeni su povišeni sadržaji ukupnog Ni i Cr, nizak sadržaj pristupačnog Ni i povišen sadržaj pristupačnog Cr.

Ključne riječi : zemljište, sadržaj, ukupni, pristupačni, nikl, hrom.

Abstract

In this paper we present our results about investigation of total and available contents of Nickel and Chromium from surface and under surface layer of two types of arelle soils of the Zeta valley. The investigations included the territory was previously determined as possible contaminated areas. It was found the high contents of Ni and Cr, low content of available Cr.

Key words: soil, content, total, available, Nickel, Chromium.

UVOD

Kako se u novije vrijeme poklanja sve više pažnje pitanju proizvodnje zdravstveno bezbjedne hrane, to se sve više radi na utvrđivanju stanja teških metala u poljoprivrednim zemljištima. Dosadašnja proučavanja sadržaja deset važnijih teških metala u oraničnom sloju obradivih zemljišta Zetske ravnice, prema kvadratnoj mreži veličine 5x5 km, pokazala su da se njihov sadržaj uglavnom kreće oko prirodnih, srednjih vrijednosti. Međutim, za Ni i Cr nađeni su veći sadržaji od

Mr Mirjana Radulović, Biotehnički institut, Podgorica
Dr Miodrag Jakovljević, Poljoprivredni fakultet, Zemun

dopuštenih na lokalitetima u zoni Aluminijskog kombinata (Jakovljević, i sar., 1993; Radulović, i sar., 1995).

Imajući u vidu značajnost ovog područja za biljnu proizvodnju-u Crnoj Gori, započeta istraživanja su nastavljena sa ciljem da se preciznije utvrdi stanje i porijeklo povećanog sadržaja Ni i Cr

U ovom radu predstavljeni su rezultati koji se odnose na površinsku distribuciju Ni i Cr u oraničnom i podoraničnom sloju dva najzastupljenija tipa zemljišta na determinisanom području.

MATERIJAL I METOD RADA

Istraživanjima je obuhvaćeno 8.300 ha zemljišta, užeg dijela rečnih dolina Morače i Cijevne, na potezu od Aluminijskog kombinata do Skadarskog jezera. Kao podloga za prikupljanje uzoraka zemljišta poslužila je pedološka karta (1:50.000) Zetske ravnice. Osnovna površina sa koje su uzimani uzorci bio je kvadrat veličine 5x5 km koji je podeljen na 9 jednakih dijelova. Prosječni uzorci bili su reprezentativni za najzastupljeniji tip zemljišta na površini od 2,75 km² i uzimani su iz oraničnog (0-20 cm) i podoraničnog (20-40 cm) sloja aluvijalnog i smeđe plitkog zemljišta. Obuhvaćeni su kvadrati sa visokim sadržajem Ni i Cr i njima bliski sa normalnim sadržajem (jedan kvadrat na smeđe plitkom i dva na aluvijalnom zemljištu). Ukupno je prikupljeno 60 prosječnih uzoraka sa 30 kvadrata.

Osnovna hemijsko-fizička svojstva zemljišta određivana su primjenom standardnih laboratorijskih metoda. Ukupni nikel i hrom ekstrahovani su sa HNO₃ uz dodatak H₂O₂, a pristupačni Ni ekstrakcijom sa DTPA rastvorom i pristupačni Cr ekstrakcijom sa 2N HNO₃, poslije čega je u rastviru određivan njihov sadržaj metodom atomske apsorpcije.

Utvrđeni su korelacioni koeficijenti sadržaja ukupnog Ni i Cr sa vrijednostima nekih hemijsko-fizičkih karakteristika zemljišta (pH, humus, pristupačni P i K i glina), i određene su uzajamne zavisnosti sadržaja dva proučavana elementa. Data je značajnost razlika između ispitivanih zemljišnih tipova.

REZULTATI ISTRAŽIVANJA I DISKUSIJA

Aluvijalno zemljište prostire se u južnom dijelu ravnice i zauzma veći dio površine obuhvaćene našim proučavanjima, dok smeđe plitko zemljište gravitira Kombinat aluminijskoga, i zahvata manji dio te površine. Sa aluvijuma su analizirana 34 prosječna uzorka a sa smeđe plitkog zemljišta 26.

Na osnovu rezultata o mehaničkom sastavu sitne zemlje (Tabela 1) zemljište tipa aluvijum, prema Ferre-ovoj klasifikaciji, svrstava se u pjeskovite ilovače a smeđe plitko u ilovače. Procenat gline je značajno veći kod smeđe plitkog zemljišta.

Tab.1. Mehanički sastav zemljišta u %
Texture of soil in %

Tip zemljišta Soil type	Br uzorak N° of samples	Dubina Depth (cm)	Tekstura Texture (mm)			Ukupni Total (%)	
			0.2-0.02	0.02-0.002	<0.002	Pijesak/sand	Glina/clay
Aluvijalno zemljište	(17)	0-20	Mean - SD	50.14-11.63	11.01-4.51	56.21-12.87	43.85-12.78
			Range	30.45 - 70.51	18.37 - 47.13	5.28 - 23.73	32.87 - 76.25
Alluvial soil	(17)	20-40	Mean -SD	45.43-13.26	14.54-6.41	52.03-14.70	47.97-14.70
			Range	27.94 - 71.62	17.43 - 51.97	6.05 - 26.83	29.05 - 74.10
Prosjek Average	(34)	0-40	Mean -SD	47.79-12.51	12.78-5.74	54.12-13.77	45.91-13.72
			Range	27.94 - 71.62	17.43 - 51.97	5.28 - 26.83	29.05 - 76.25
Smede plitko zemljište	(13)	0-20	Mean -SD	37.32-6.99	14.36-3.71	52.09-7.59	47.91-7.59
			Range	25.50 - 49.78	24.18 - 42.12	8.13 - 21.08	36.80 - 62.42
Brown soil	(13)	20-40	Mean -SD	32.95-7.09	19.25-5.56	47.27-8.43	52.73-8.43
			Range	24.04 - 47.33	26.25 - 41.75	10.13 - 30.88	37.07 - 63.62
Prosjek Average	(26)	0-40	Mean -SD	35.14-7.25	16.28-6.19	49.68-8.23	50.32-8.23
			Range	24.04 - 49.78	24.18 - 42.12	0.00 - 30.88	36.80 - 63.62
t-vrijednost,	aluvijum sa sredim zemljištem		4.92***	0.20	2.24*	1.55	2.58*

Tab.2. Osnovne agrohemijske osobine proučavanih zemljišta Zetske ravnice
Basic agrochemical of soils from Zeta valley

Tip zemljišta Soil type	Br uzorak No of samples	Dubina Depth (cm)	pH		Humus (%)	Pristupačni Available mg/100gr. z.	
			H ₂ O	nKCl		P ₂ O ₅	K ₂ O
Aluvijalno zemljište	(17)	0-20	Mean	5.96-0.31	3.02-0.69	12.93-13.96	14.70-10.27
			SD Range	6.40-8.00	5.20-6.20	1.74-4.07	0.60-50.00
Alluvial soil	(17)	2-40	Mean	6.00-0.40	2.24-1.19	6.74-10.04	11.91-7.39
			SD Range	7.41-0.33	6.00-0.40	0.77-5.66	0.50-40.10
Prosjek Average	(34)	0-40	Mean	5.98-0.36	2.63-1.04	9.84-12.38	13.31-8.92
			SD Range	7.33-0.34	4.70-6.30	0.77-5.66	0.50-50.00
Smeđe plitko zemljište	(13)	0-20	Mean	5.45-0.60	3.86-0.67	6.88-6.61	18.25-6.28
			SD Range	6.54-0.67	4.75-6.20	2.65-4.97	0.60-24.70
Brown soil	(13)	20-40	Mean	5.42-6.70	2.55-0.86	2.78-3.32	12.35-5.25
			SD Range	6.67-0.76	4.20-6.40	1.77-4.95	0.20-10.40
Prosjek Average	(26)	0-40	Mean	5.44-0.64	3.20-1.01	4.83-5.53	15.30-6.42
			SD Range	6.60-0.70	4.20-6.40	1.77-4.96	0.20-24.70
t-vrijednost,	aluvijum sa smeđim zemljištem		3.13**	3.86***	2.18*	2.10*	1.01

Tab.3. Sadržaj ukupnog i pristupačnog Ni i Cr u proučavanim zemljištima zetske ravnice / Total and available Ni and Cr content

Tip zemljišta Soil type	Br uzorak N ^o of samples	Dubina Depth (cm)	Ni (ppm)		
			Ukupni/Total	Prist./Avail.	% Prist.uk./Available: total
Aluvijalno zemljište	(17)	0-20	Mean -SD	1.35-1.52	0.69
			Range	0.50-7.00	0.30-3.20
Alluvial soil	(17)	20-40	Mean -SD	1.04-0.67	0.51
			Range	0.40-2.80	0.30-1.10
Prosjeck Average	(34)	20-40	Mean -SD	1.19-1.17	0.60
			Range	0.40-7.00	0.30-3.20
Smede plitko zemljište	(13)	0-40	Mean -SD	0.63-0.48	0.40
			Range	0.20-1.70	0.10-1.10
Brown soil	(13)	0-20	Mean -SD	0.35-0.21	0.18
			Range	0.10-0.80	0.10-0.30
Prosjeck Average	(26)	20-40	Mean -SD	0.49-0.39	0.29
			Range	0.10-7.00	0.10-1.10
t-vrijednost, aluvijum sa smeđim zemljištem			2.22*	3.26**	
			Cr (ppm)		
Aluvijalno zemljište	(17)	0-20	Mean -SD	6.17-1.55	6.25
			Range	4.40-10.50	3.00-11.80
Alluvial soil	(17)	20-40	Mean -SD	6.84-2.76	6.31
			Range	3.80-13.80	2.60-12.30
Prosjeck Average	(34)	0-40	Mean -SD	6.50-2.23	6.28
			Range	3.80-13.80	2.60-12.30
Smede plitko zemljište	(13)	0-20	Mean -SD	3.26-0.78	2.72
			Range	1.90-4.60	1.60-5.90
Brown soil	(13)	20-40	Mean -SD	3.30-0.91	2.68
			Range	1.90-4.80	1.00-6.60
Prosjeck Average	(26)	0-40	Mean -SD	3.28-0.83	2.70
			Range	1.90-4.80	1.00-6.60
t-vrijednost, aluvijum sa smeđim zemljištem			2.42*	7.85***	

Rezultati osnovnih agrohemijskih karakteristika dva ispitivanja zemljišta dati su u Tabeli 2. Radi se o dosta heterogenim zemljištima po svom sastavu. Aluvijalno zemljište (34) kisjele je do neutralne reakcije, slabo je do dosta humozno, siromašno do bogato obezbeđeno lakopristupačnim fosforom i kalijumom sa širokim intervalom. Smeđe plitko zemljište je kisele do neutralne reakcije srednje do dosta humozno, siromašno do dobro obezbeđeno lakopristupačnim fosforom i kalijumom. Kada se uporede vrijednosti agrohemijskih svojstava dva proučavana zemljišta vidi se da aluvijum ima značajno veću vrijednost pH i pristupačnog fosfora a značajno manju vrijednost humusa od smeđe plitkog zemljišta.

U tabeli 3, date su srednje vrijednosti sadržaja ukupnog i lakopristupačnog nikla i hroma, i procenat pristupačnog u odnosu na ukupni sadržaj.

Analizirajući dbijene rezultate možemo konstatovati da je sadržaj ukupnog Ni u većini ispitivanih uzoraka bio visok i da je znatno prelazio granicu maksimalno dozvoljenog nivoa za nezagađena zemljišta (100 ppm).

Prosječna vrijenost ovog elementa, za obe dubine, u aluvijumu iznosila je 196 ppm i varirala je u širokim granicama od 95 do 306 ppm. U smeđe plitkom zemljištu utvrđena je prosječna vrijednost od 171 ppm, a kretala se od 92 do 263 ppm. Kod oba zemljišta vrije- dnost ukupnog Ni u podoraničnom sloju bila je veća nego u oraničnom.

Za razliku od ukupnog nikla, stanje lakopristupačnog Ni je karakterisao dosta nizak sadržaj, i najvećim dijelom je bio manji od 1,0 ppm. Samo kod četiri uzorka sa aluvijuma bio je veći od 2 ppm, i kod jednog uzorka sa istog zemljišta nešto većeg sadržaja (7ppm). Procenat pristupačnog Ni u odnosu na njegov ukupan sadržaj iznosio je 0,60% kod aluvijuma i 0,29% kod drugog tipa zemljišta. Ovakvo utvrđene vrijednosti lakopristupačnog Ni su niže od onih koje navode **Soon and Abboud**, (1990) za poljoprivrijedna zemljišta Albarta.

Sadržaji ukupnog i pristupačnog nikla bili su značajno veći kod aluvijuma u odnosu na smeđe plitko zemljište.

Ukupni Cr bio je povećan preko granice dopuštenog (100 ppm), kod 60 % analiziranih uzoraka. U aluvijumu njegova prosečana vrijednost, za obe dubine, iznosila je 112 ppm i varirala je od 43 do 211 ppm. Kod smeđe plitkog zemljišta, bio je 143 ppm sa rasponom od 65 do 253. Samo kod 8 uzoraka, od ukupno 26 sa ovog tipa zemljišta, utvrđeni su sadržaji u granicama prirodnih vrijednosti. Ovi uzorci uzeti su sa četiri lokaliteta udaljena pet ili više kilometara od Kombinata aluminijuma.

I u slučaju hroma prosječan sadržaj je veći u donjem nego u gornjem sloju kod oba tipa zemljišta.

Dobijeni rezultati ukazuju da je sadržaj ukupnog Cr bio niži od sadržaja koje navodi **Kabata-Pendijas i Pendijas**, (1986), a koji se odnosi na zemljišta Kine

Tab.4. Korelacioni koeficijenti između sadržaja ukupnog Ni i Cr i dr. analiziranih parametara
Correlations between total Ni and Cr and basic properties of soil

Tip zemljišta Soil type	Br uzorak No of sample	Ukupni Total	pH u nKCl	Humus (%)	Pristupačni Available P ₀ O ₅ K ₂ O mg/100gr. z.	Glina Clay %	Ukupni Total Ni,Cr
Aluvijalno zem.	(34)	Ni	-0.163	-0.211	0.125	0.178	0.747**
Alluvial soil		Cr	-0.446**	-0.055	0.351	0.247	0.456**
Smeđe plitko zem.	(26)	Ni	-0.330	-0.336	-0.138	-0.119	0.802**
Brown soil		Cr	-0.168	-0.225	0.050	-0.186	

Tab.5. Koeficijenti korelacije između sadržaja pristupačnog Ni i Cr i dr. analiziranih parametara
Correlations between available chromium content and basic properties of soil

Tip zemljišta Soil type	Br uzorak No of sample	Prist. Avail.	pH u nKCl	Humus (%)	Pristupačni Available P ₀ O ₅ K ₂ O mg/100gr. z.	Glina Clay %	Ukupni Total Ni,Cr
Aluvijalno zem.	(34)	Ni	-0.420*	0.198	0.142	0.117	0.385*
Alluvial soil		Cr	0.015	-0.094	0.129	-0.123	0.343*
Smeđe plitko zem.	(26)	Ni	-0.282	0.325	0.245	0.303	0.035
Brown soil		Cr	0.485	-0.005	0.456*	0.250	0.058

formirana na karbonatnoj podlozi (srednja vrijednost 150 ppm). Međutim, znatno je veći od sadržaja koji su utvrdili **Jakovljević i sar.**, (1993) za zemljišta Sjevernog Pomoravlja (51 ppm) i **Ubavić i sar.**, (1993) za zemljišta Vojvodine (29,89 ppm). Vrijednosti za ukupni nikel su dva i više puta veće od onih koje prikazuju isti istraživači.

Količina pristupačnog Cr u svim uzorcima bila je relativno visoka. Kod aluminijuma, zbirno posmatrano obe dubine, prosječna vrijednost iznosila je 6,50 ppm što je u odnosu na sadržaj ukupnog Cr 5,80% (Tabela 3). Kod smeđe plitkog zemljišta vrijednost pristupačnog hroma od 3,28 ppm predstavljao je 2,29% od ukupnog.

Koncentracija pristupačnog nikla i hroma bile su niže u oba sloja smeđe plitkog zemljišta u odnosu na aluvijum.

Upoređujući vrijednosti dva teška metala sa nekim parametrima zemljišne plodnosti došli smo do rezultata koji su prikazani u tabelama 4, i 5.

U uslovima smeđe plitkog zemljišta nisu utvđene signifikantne zavisnosti sadržaja ukupnog Ni i Cr od sadržaja drugih proučava nih zemljišnih osobina, Tabela 4.

Kod aluvijalnog zemljišta određene su negativno visoko značajne zavisnosti ukupnog Cr prema pH u nKCL ($r=-0,446$), i visoko značajne zavisnosti ukupnog Ni i Cr sa sadržajem gline ($r=0,537$; $r=0,456$). Prema Anderson-u, (1979), vezivanje ovih teških metala u zemljištima bogatim glinom je izuzetno visoko.

Ukupni nikel i hrom su visoko značajno međusobno zavisili kako u uslovima aluvijalnog, tako i kod smeđe plitkog zemljišta ($r=0,747$; $r=0,802$).

Utvrđena je negativno značajna zavisnosti za odnos pristupačnog nikla prema pH u KCL u uslovima aluvijalnog zemljišta ($r=-0,420^*$), što znači da se pokretljivost nikla smanjivala sa povećanjem vrijednosti pH zemljišta. Prema **Berrow-u** i **Burrige-u** (1979), rastvorljivost nikla u zemljištu nalazi se u obrnutoj zavisnosti od veličine pH. Podudarne rezultate našim rezultatima, za korelacione zavisnosti, navode **Soon and Abboud** (1990).

Pristupačni hrom značajno je zavisio od ukupnog hroma u aluvijumu ($r=0,343^*$), dok je u uslovima smeđeg zemljišta značajna zavisnost pristupačnog Cr utvrđena je samo prema sadržaju pristupačnog P_2O_5 ($r=0,456^*$)

ZAKLJUČAK

Na osnovu rezultata proučavanja sadržaja ukupnog Ni i Cr u zemljištima Zetske ravnice koja su prethodnim istraživanjima determinisana kao zone mogućeg zagađenja, mogu se doneti sledeći zaključci :

- sadržaj ukupnog Ni i Cr kod većine analiziranih uzoraka prelazio je granicu dopuštenih vrijednosti,



- prosječna vrijednost ukupnog Ni u aluvijumu iznaosila 196 ppm, u smeđe plitkom zemljištu 171 ppm.

- prosječna vrijednost ukupnog Cr u aluvijumu iznosila je 112 ppm, u smeđe plitkom zemljištu 143 ppm.

- utvrđen je nizak sadržaj pristupačnog nikla i povećan sadržaj pristupačnog hroma u uslovima dva zemljišta.

- koncentracije pristupačnog Ni i Cr bile su znatno niže u oba sloja smeđe plitkog zemljišta u odnosu na aluvijalno zemljište.

- sadržaji ukupnog Ni i Cr bili su veći u podoraničnom u odnosu na oranični sloj kod jednog i drugog proučavanog zemljišta.

- ustanovljena je u uslovima aluvijalnog zemljišta negativno značajne korelacije ukupnog Cr prema pH (u nKCL) a pozitivno visoko značajne korelacije ukupnog Ni i Cr prema sadržaju gline:

- međusobno visoko značajno zavisili su sadržaji nikla i hroma u oba tipa zemljišta

- pristupačni nikel negativno signifikantno je korelirao prema vrijednosti pH (u nKCL) u uslovima aluvijuma.

- sadržaj pristupačnog hroma u aluvijumu značajno su zavisili od sadržaja ukupnog Cr, a u smeđe plitkom od količine pristupačnog P_2O_5 .

Budući da su utvrđene vrlo značajne međusobne zavisnosti ukupnog sadržaja dva teška metala može se pretpostaviti da povišene vrijednosti ovih elemenata u površinskim slojevima proučavanih zemljišta su prirodnog porijekla.

Daljim proučavanjima, analizirajući sadržaje dva teška metala po dubini profila, bilo bi moguće preciznije utvrditi njihovo porijeklo u zemljišt. Analizom biljnog materijala, trebalo bi utvrditi da li postoji opasnost od kontaminacije biljaka, odnosno dali je biljna hrana sa ovog područja zdravstveno bezbjedna.

LITERATURA

Anderson, A. (1979): Swed. J. Agric. Res, Stockolm, 9, 7-13.

Bewrew, M.L. and Burrige, J.C. (1979): Sources and distribution of trace elements in soils and related crops, in Proc.Int.Conf. on Menagement and Control of Heavy Metals in the Enviroment, CEP Conculants Ltd. Edinburg, U.K., 304.

Jakovljević, M., Stajković, Mirjana, Radulović, Mirjana (1993): Sadržaj teških metala u zemljištima doline Zete (Crna Gora), "Savremena poljoprivreda", Vol. 1, Br. 6 str. 279-280, Novi Sad.

Jakovljević, M., Stevanović, D., Kostić, N., Blagojević, S., Martinović, Lj. (1993): Sadržaj teških metala u zemljištu Sjevernog Pomoravlja (Srbija). "Savremena poljoprivreda", Vol.1, Br. 6 str. 277-278, Novi Sad.

- Kabata-Pendijas, A., Pendijas, H.** (1986): Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, USA.
- Radulović, Mirjana, Jakovljević, M., Perović, Natalija** (1995): Nikl i hrom u zemljištima Zetske ravnice, Saopštenje na naučnom skupu "Prirodne vrijednosti i zaštita Skadarskog jezera", Crnogorska akademija nauka i umjetnosti, Podgorica.
- Soon, Y.K. and Abboud, S.** (1990): Trace elements in agricultural soils of northwestern Alberta, Can. J. Soil Sci. 70: 277-288.
- Ubavić, M., Bogdanović, Darinka, Dozet, D.** (1993): Teški metali u zemljištima Vojvodine. Teški metali i pesticidi u zemljištima Vojvodine. Poljoprivredni fakultet, Institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad. 217-222.

OCCURRENCE OF Ni AND Cr IN THE SURFACE SOIL LAYERS WITH INCREASED CONTENTS OF THESE ELEMENTS IN THE ZETA PLAIN

by

*Mirjana Radulović, Biotechnical Institute, Podgorica
Miodrag Jakovljević, Agricultural Faculty, Zemun*

SUMMARY

The subject of these researches is distribution of nickel and chromium in two types of soil in the Moraca river valley, in the Zeta plain. The researches covered the areas that have been marked as zones of possible contamination in previous researches, located in the close vicinity of the Aluminium Plant. About 8.300 hectares of land used for intensive plant production were studied. Thirty representative soil samples were taken from the ploughing layer (0-20 cm) and from the sub-ploughing layer (20-40 cm) each, in a square area of 2.75 sq. km. The paper presents results of examining mechanical composition of fine soil, and total and accessible contents of nickel and chromium.

The studied area consisted of alluvial (34 samples) and brown shallow soil (26 samples).

The contents of total Ni in almost all analysed samples exceeded the allowed level for non-contaminated land. The contents of total Cr in 60 analysed samples also exceeded the allowed contents level. However, high interrelations between the two heavy metals in both types of soil indicated the possible natural origin of these elements. Further research, which would include analysis of contents of these two heavy metals by the depth of profile and analysis of plant material from that area, could result in more precise determination of origin of their high concentrations in the superficial soil layers and in finding out whether there is a danger of contamination of plants.

The contents of easily accessible Ni, extracted by DTPA solution was lower than 1.0 ppm in the majority of samples. The contents of easily accessible Cr, extracted by 2N HNO₃, was increased and, in the conditions of alluvial soil, was its total contents.