

Uticaj kiselih kiša na kvalitet zemljišta i pšenice

Ispitivan je uticaj kiselih kiša na kvalitet zemljišta i ploda pšenice. U tu svrhu ogledne parcele zasejane pšenicom tretirane su rastvorima sumporne kiseline čije su pH vrednosti 3, 4, 5.

Analizirani su uzorci zemljišta i zrna pšenice. Rezultati ukazuju da se povećanjem kiselosti kiša povećava kiselost zemljišta, koncentracija mobilnog aluminijuma, koncentracije bakra i cinka, dok se smanjuju sadržaji kalijuma i humusa. U biljnom materijalu najveće smanjenje je zapaženo kod sadržaja skroba. Na kontrolnim parcelama pšenično zrno sadrži $68 \pm 15\%$ skroba, na parcelama tretiranim veštačkim kiselim kišama čija je pH vrednost 5 sadržaj skroba u pšeničnom zrnu je $52 \pm 16\%$, na parcelama tretiranim veštačkim kiselim kišama čija je pH vrednost 4 u zrnu je $26 \pm 9\%$ skroba, dok je na parcelama tretiranim veštačkim kiselim kišama čija je pH vrednost 3 sadržaj skroba u zrnu $23 \pm 11\%$. Sa povećanjem kiselosti kiša povećava se količina sumpora u pšeničnom zrnu. Rezultati ukazuju na štetno dejstvo kiselih kiša na kvalitet zemljišta i ploda pšenice.

Uvod

Kisele kiše predstavljaju savremeni ekološki problem. Sve bržim razvojem industrije i saobraćaja povećava se količina oksida sumpora i azota emitovanih u atmosferu. Ovi oksidi u oblacima grade sumpornu i azotnu kiselinu koje sa kišom dospevaju na površinu zemlje [1]. Prema podacima iz literature [2] kisele kiše dostižu i pH vrednost 2. Štetno dejstvo kiselih kiša se pretežno vezuje za degradaciju i propadanje šuma. Njihov uticaj na gajene biljke manje je proučen, pogotovu kada je reč o jednogodišnjim biljkama [3].

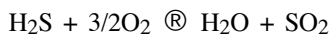
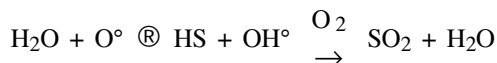
Cilj ovog rada je utvrđivanje dejstva kiselih kiša na kvalitet zemljišta i zrna pšenice. U tu svrhu ogledne parcele zasejane pšenicom sorte □Rodna□ prskane su rastvorima sumporne kiseline različitih pH vrednosti i analizirani uzorci zemljišta i biljnih materijala.

*Danica Galonić (1976),
Cerovac, Ridake
(Šabac), učenica 4.
razreda Gimnazije
□Vera Blagojević□ u
Šapcu*

*MENTOR:
Dr Srdan Blagojević,
vanredni profesor
Poljoprivredni fakultet,
Beograd - Zemun*

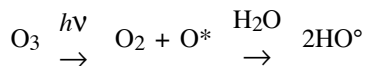
Teorijski deo

Kisele kiše su rezultat čišćenja atmosfere [2]. Kapi vode od kojih se sastoje oblaci vezuju za sebe gasove i čestice iz atmosfere, a zatim se u obliku kiše vraćaju na površinu zemlje. Najveći zagadjuvači atmosfere su oksidi sumpora i azota. Biološkim raspadanjem u okeanima i na kopnu stvara se vidonik-sulfid i u manjim količinama merkaptani. Ova jedinjenja se oksiduju u kontaktu sa kiseonikom do sumpor(IV)-oksida. Oksidaciono sredstvo može da bude monoatomni kiseonik, molekulski kiseonik ili ozon [4].

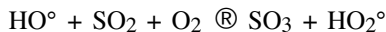


Sve većom zamenom nafte ugljem za industrijske potrebe, povećava se količina emitovanih oksida sumpora i azota. Ugalj sadrži 0.5-5% sumpora, koji pri sagorevanju prelazi u SO_2 . Nafta sadrži sumpor u manjim količinama. Velike količine sumpor(IV)-oksida se oslobađaju u metalurgiji pri preradi sulfidnih ruda.

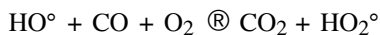
U troposferi, delu atmosfere koji se prostire do visine od 10-12 km iznad površine zemlje započinje niz reakcija kojima oksidi sumpora i azota prelaze u sumpoornu odnosno azotnu kiselinu. Molekul ozona koji dolazi do stratosfere ilise formira u troposferi, može da se raspadne pod dejstvom fotona sunčeve svetlosti na molekul kiseonika i pobuđenih atoma (O^*) koji zatim reaguje sa molekulom vode obrazujući dva hidroksilna radikala.



Koncentracija hidroksilnog radikala je manja od jedne na trilion čestica. Hidroksilni radikal se regeneriše nekim od reakcija koje sam inicira. Na primer, jedan od sporednih produkata oksidacije sumpor(IV)-oksida je hidroperoksidni radikal (HO_2°).



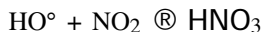
Hidroperoksidni radikal nastaje i pri oksidaciji ugljenik(II)-oksida koji je takođe polutant.



Hidroperoksidni radikal u reakciji sa azot(II)-oksidom daje azot(IV)-oksid i novi hidroksidni radikal

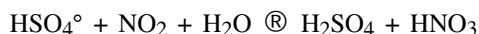
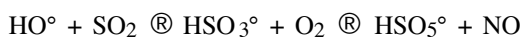
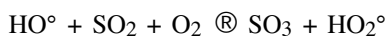


u reakciji hidroksidnog radikala i azot (IV)-oksida nastaje azotna kiselina

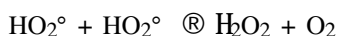
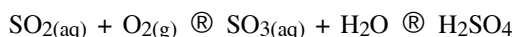


dok u reakciji hidroksidnog radikala i SO₂ nastaje sumporna kiselina. SO₂ podleže homogenoj i heterogenoj oksidaciji u atmosferi [1]:

– homogena (gas-gas) oksidacija kod koje nema razlike u agregatnim stanjima reaktanata.



– heterogena oksidacija kod koje postoji razlika među agregatnim stanjima



Pojam "kisele kiše" pored mokrog taloženja putem kiše, snega, inja, magle ili leda čija je pH vrednost manja od 5.6 (pH < 5.6 je kiselost normalnih prirodnih kiša uslovljena karbonatnom ravnotežom) podrazumeva i suvi talog koji na površinu Zemlje dospeva gravitacionom silom ili vazдушnim strujanjima. Pored sumporne, azotne i ugljene kiseline kisele kiše sadrže i HCl i neke organske kiseline, u zavisnosti od aerogađenja na mestu formiranja. Nošene vetrovima, kisele kiše mogu da se udalje na hiljade kilometara od izvora zagađenja [2].

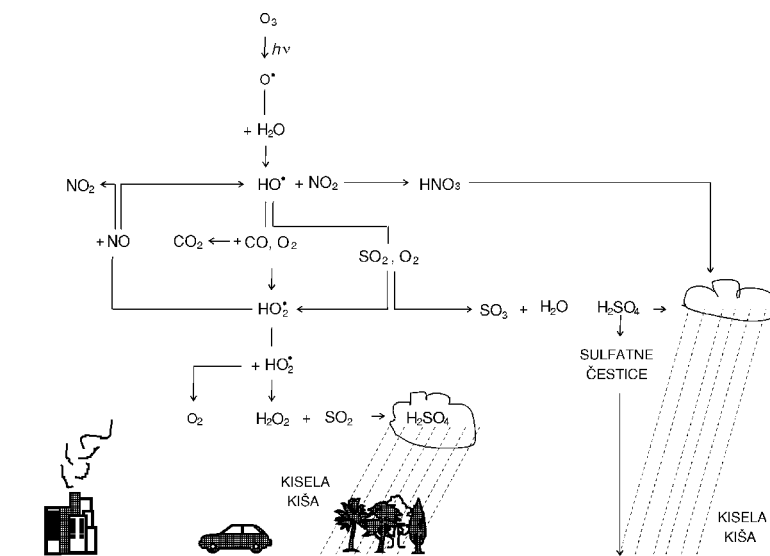
Kisele kiše štetno deluju na ekosistem, što se ogleda u sledecem [4]:

a) Promena sastava zemljišta

Kisele kiše utiču na povećanje kiselosti i promenu jonskog sastava zemljišta. Posebno je toksičan oslobođen aluminijum. Takođe, poznato je da hemijski nutrijenti neprekidno kruže u prirodi. Da bi biljke koristile azot neophodno je da se on prvo prevede u nitratni oblik. Ovu konverziju vrše bakterije prisutne u zemljištu. Kisele kiše mogu da zaustave proces raspadanja organskih materija u zemljištu usled uginuća mikroorganizama zbog velike kiselosti i visoke koncentracije toksičnih materija.

b) Uništavanje šumskih kompleksa i druge vegetacije

Štetan uticaj kiselih kiša na vegetaciju je posledica njihovog direktnog i indirektnog dejstva. Direktni kontakt kiselih kiša sa listovima dovodi do degradiranja voskova koji štite ćelije lista. SO₂ i sulfati u kontaktu sa vegetacijom utiču na promenu boje lista. Visoke koncentracije ovih polu-



Slika 1.
Šema nastanka
kiselih kiša.

Figure 1.
Model of the acid
rain s origin.

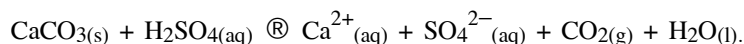
tanata dovode do sušenja lišća. Mehanizam oštećenja se temelji na adsorpciji SO_2 od strane biljke i njegove transformacije u sulfate i sulfatnu kiselinu koja oštećuje ćelije lista. Indirektno kisele kiše utiču na vegetaciju preko zemljišta. Negativan efekat na vegetaciju je posledica ispiranja hranljivih i akumuliranja toksičnih materija. Na mlade korenove biljaka najpogubnije deluju Al^{3+} joni. Šume su znatno osetljivije na dejstvo kiselih kiša od jednogodišnjih i dvogodišnjih biljaka. Naročito su oštećeni šumski kompleksi u SAD, Kanadi, Severnoj i Zapadnoj Evropi.

c) zakiseljavanje podzemnih i površinskih voda

Kisele kiše iz atmosfere dolaze u površinske i podzemne vode direktno ili istovremeno spirajući okolno zemljište. Pri tome se povećava kiselost prirodnih, što je posebno izraženo kod onih niskim sadržajem kalcijum-karbonata. Povećanje kiselosti i oslobađanje toksičnih materija iz zemljišta uzrokuje smanjenjem rasta i razvitka vodenih biljaka i životinja, uginuće nižih organizama i ikre riba.

d) Razlaganje konstrukcionih materijala

Kisele kiše ubrzavaju koroziju metala. Takođe, sumporna kiselina reaguje sa kalcijum-karbonatom pri čemu ga rastvara



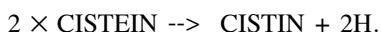
e) Toksično dejstvo na ljude

Prilikom disanja čestice kiselina se unose u respiratorni sistem čoveka, pri čemu razaraju tkivo. Povećanjem kiselosti i koncentracije teških metala u podzemnim i površinskim vodama snižava se kvalitet vode

za piće. Teški metali se akumuliraju i u vodnim organizmima koje ljudi koriste u ishrani.

Kisele kiše mogu imati i pozitivne efekte jer neka sumporna i azotna jedinjenja služe kao i đubriva (nutrijenati). Biljke apsorbuju sumpor u obliku sulfata. Sumpor u biljkama ima značajnu biološku funkciju (5), pošto ulazi u sastav amino-kiselina cisteina, metionina i cistina.

Cistein je značajan u izgradnji disulfidnih mostova između polipeptidnih lanaca ili delova istog polipeptidnog lanca što stabilizuje polipeptidnu strukturu:



Par cistin/cistein predstavlja redoks sistem. Značajan biohemijski redoks sistem je i glutation, tripeptid koji se sastoji od glutamila (ostatak glutaminske kiseline), cisteinila (ostatak cisteina) i ostatka glicina. Zbog veće rastvorljivosti u vodi glutation redoks sistem ima mnogo značajniju ulogu u metabolizmu od cistin/cistein redoks sistema.

Sumpor ulazi u sastav drugih jedinjenja, kao što su koenzim A i vitamini biotin i tiamin.

Smanjenje količine kiselih kiša može se ostvariti na nekoliko načina [4]:

- kontrolom i smanjenjem emisije oksida sumpora i azota,
- dodavanjem krečnjaka u jezera i površinske akumulacije, koje imaju male puferske kapacitete, a zakiseljene su kiselim kišama,
- desulfurizacijom goriva, posebno uglja, pre njegove upotrebe

Materijal i metode rada

Raspored ispitivanih parcela urađen je po sledećoj šemi:

1A		2A		3A		4A
2B		3B		4B		1B
3C		4C		1C		2C
4D		1D		2D		3D

| 1 m |

*Slika 2.
Raspored ispitivanih
parcela*

*Figure 2.
Positions of plots
studied*

Površina svake od ispitivanih parcela je 1 m^2 . Razmak između njih je 1 m, kako bi se sprečilo spiranje sa jedne na drugu parcelu. Ogledne parcele su tretirane rastvorima sumporne kiseline različitih koncentracija jer ova kiselina u visokom procentu ulazi u sastav prirodnih kiselih kiša. Parcele označene brojem 1 (1A, 1B, 1C, 1D – kontrolne parcele) prskane su vodovodnom vodom, a parcele br.2 prskane su rastvorom sumporne kiseline u vodovodnoj vodi. pH ovog rastvora je 5. Parcele označene brojem 3 prskane rastvorom sumporne kiseline čije je pH 4, a parcele označene brojem 4 rastvorom sumporne kiseline čije je pH 3.

Parcele su prskane svakih 15 dana u toku 2 meseca količinom veštačke kisele kiše koja odgovara 1/6 prosečne mesečne količine padavina na području Šapca u blizini kojeg su postavljene ogledne parcele.

Ukupna količina veštačke kiše kojom su parcele tretirane predstavlja samo od ukupne mesečne količine padavina.

Parcele su prskane prema sledećem rasporedu

Tabela 1. Datumi prskanja i količina veštačke kisele kiše

Broj prskanja	Datum	Količina veštačke kiše
1.	15.4.1995.	9 dm^3
2.	30.4.1995.	9 dm^3
3.	15.5.1995.	11 dm^3
4.	31.5.1995.	11 dm^3
5.	14.6.1995.	12 dm^3

Pre početka prskanja uzeto je 5 slučajno izabranih uzoraka zemljišta sa oglednih parcela sa dubine 0-25 cm, kako bi se odredile polazne vrednosti sledećih parametara.

1. pH vrednost
 - a) u H_2O – aktivna kiselost
 - b) u $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$ – razmenjiva potencijalna kiselost
2. Humus – metodom po Tjurinu (Tyurin) u modifikaciji Simakova [7]
3. Ukupni azot – metodom po Kjeldahlu u modifikaciji Bremnera [7]
4. Mineralni oblici azota (NH_4^+ , NO_2^- i NO_3^-) u sonom ekstraktu zemljišta metodom po Kjeldahlu [7]
5. Lako pristupačni fosfor i kalijum – AL metodom po Egner-Rimu [6]. Nakon ekstrakcije AL rastvorom fosfor je određen kolorimetrijski, a kalijum plamenofotometrijski.
6. Hidrolitička kiselost – metodom po Kappenu [7].

7. Razmenljiva kiselost i mobilni aluminijum – metodom po Sokolovu [7].

8. Suma adsorbovanih baznih katjona (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ - joni) metodom po Kappenu [7].

9. Pristupačni kalcijum i magnezijum – metodom atomske adsorpcione spektrofotometrije, nakon ekstrakcije ovih jona iz zemljišta 1 mol dm^{-3} rastvorom $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ [7].

10. Sadržaj pristupačnih oblika mikroelemenata – Fe, Mn, Cu, Zn i Pb – metodom atomske adsorpcione spektrofotometrije, nakon ekstrakcije rastvora dietilen-triamino-penta sirćetne kiseline (DTPA) [8].

Nakon žetve uzeti su uzorci zemljišta svih tretiranih parcela na dubini 0-25 cm i u njima su određena navedena svojstva.

Pšenica sa oglednih parcela je požnjena 2. jula. Izmeren je prinos u zrnu pšenice, određeni su sledeći elementi i jedinjenja:

1. Ukupni azot – metodom po Kjeldalu [9], nakon razaranja biljnog materijala kuvanjem sa sumpornom kiselinom u prisustvu katalizatora ($\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$)

2. Ukupni kalijum – plamenofotometrijski iz rastvora pepela dobivenog žarenjem biljnog materijala na 550°C [9].

3. Ukupni kalcijum i magnezijum – metodom atomske adsorpcione spektrofotometrije, nakon ekstrakcije smešom HNO_3 i HClO_4 [10].

4. Ukupni sumpor – nefelometrijski nakon tretiranja biljnog materijala smešom HNO_3 i HClO_4 [9].

5. Skrob – metodom po Mejrhoferu. Nakon taloženja skrob je hidrolizovan zbog nemogućnosti efikasnog filtriranja. Dobijena glukoza je određena metodom po Bertranu [11].

6. Sadržaj redukujućih šećera – taložno volumetrijskom metodom po Bertranu [11].

7. Ukupni sadržaj mikroelemenata: Fe, Mn, Cu, Pb – metodom atomske adsorpcione spektrofotometrije, nakon razgradnje biljnog materijala smešom HNO_3 i HClO_4 [10].

U periodu od 25. aprila do 22. juna prikupljeno je 7 uzoraka prirodnih kiša u kojima su određeni sledeći parametri:

1. pH – indikatorskom hartijom

2. Količina Ca^{2+} i Mg^{2+} jona – kompleksometrijskom titracijom sa EDTA [12]

3. Količina SO_4^{2-} jona – kolorimetrijski, uz dodatak barijum-hlorida i glicerola [12].

4. Količina NO_3^- jona – kolorimetrijski, uz dodatak brucin-sulfanilne i sumporne kiseline [12].

5. Količina PO_4^{3-} – jona kolorimetrijski uz dodatak amonijum-molibdata i kalaj(II)-hlorida [12].
6. Količina Cl^- jona – metodom po Morru [12].
7. Količina HCO_3^- jona – alkalimetrijski [12].
8. Količina Na^+ i K^+ jona – plamenofotometrijski [12].
9. Sadržaj mikroelemenata: Fe, Cu, Zn, Pb i Mn – metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije [12], posle koncentrovanja uzorka do 1/5 prvobitne zapremine.

Isti parametri određeni su i u vodovodnoj vodi.

Rezultati i diskusija

Pre tretiranja sa kiselim kišama osobine zemljišta bile su sledeće (tabela 2):

Visoke vrednosti aktivne potencijalne kiselosti [13] slaba humuznost [6], mali sadržaj ukupnog i mineralnih oblika azota [6], srednjio sadržaj lakopristupačnog kalijuma [6], vrlo nizak sadržaj lakopristupačnih fosfata [6].

Suma baznih katjona je niska dok je potreba za kalcifikacijom visoka [13]. Sadržaj pristupačnog kalcijuma je veći od sadržaja pristupačnih oblika magnezijuma. Odnos između kalcijuma i magnezijuma (6.8) ukazuje na smanjeno usvajanje Mg od strane gajenih biljaka pšenice.

Rezultati analize pristupačni formi mikroelemenata ukazuju na sledeće [14]:

Sadržaj Fe je visok (prema Don Ankermanu sadržaj gvožđa je visok za vrednosti veće od 25 ppm pri ekstrakciji sa DTPA), kao i sadržaj Mn (prema istom autoru sadržaj Mn je visok za vrednosti veće od 30 ppm pri ekstrakciji sa DTPA). Sadržaj Cu je takođe vrlo visok, (vrednosti veće od 2.5 ppm prema istom autoru), dok je sadržaj Zn srednji (prema istom autoru sadržaj Zn je nizak za vrednosti manje od 0.5 ppm, a visok za vrednosti veće od 6 ppm). Na osnovu navedenih osobina kao i drugih značajnih pokazatelja ispitivano zemljište pripada pseudoglejnom tipu [15]

Rezultati analize zemljišta nakon tretiranja kiselim kišama prikazani su u Tabeli 3.

Najkiselija su zemljišta označena brojem 3 (parcele prskane kiselim kišama čija pH je 4) i brojem 4 (parcele prskane kiselim kišama čije pH je 3), dok su najmanje kisela zemljišta označena brojem 1 (kontrolne parcele). Sadržaj humusa je najniži na parcelama označenim brojem 4, a zatim na parcelama označenim brojem 3, što se objašnjava smanjenom aktivnošću mikroorganizama koji vrše razgradnju ostataka biljnog i životinjskog porekla. Najviši sadržaj humusa je na parcelama označenim brojem 2 (prskane kiselom kišom čije pH je 5).

Tabela 2. Parametri zemljišta pre eksperimenta

	pH H ₂ O	pH KCl	Humus [%]	Total N [%]	NH ₄ ⁺ N [ppm]	NO ₃ ⁻ N [ppm]	K ₂ O [$\frac{mg}{100\ g}$]	P ₂ O ₅ [$\frac{mg}{100\ g}$]	Al [$\frac{mg}{100\ g}$]	HA [$\frac{me}{100\ g}$]	EA [$\frac{me}{100\ g}$]	TB [$\frac{me}{dm^3}$]	SB [%]	Ca [$\frac{me}{100\ g}$]	Mg [$\frac{me}{100\ g}$]	Ca/Mg	Fe [μ ppm]	Mn [ppm]	Cu [ppm]	Zn [ppm]	Pb [ppm]
M	5.5	4.09	2.14	.11	7	8.8	15	4.7	4.0	5.8	.63	5.1	46	13.1	1.93	6.8	91	43	2.8	1.3	1.91
Sd	.2	.08	.08	.00	2	1.4	2	.5	1.6	.3	.19	1.0	5	1.5	.11	.6	5	3	1.1	.2	.09

Legenda:

M – srednja vrednost (za 5 uzoraka)

Sd – standardna devijacija

HA – hidrolitiška kiselost

EA – razmenjiva kiselost

TB – suma baza

SB – zasićenost zemljišta bazama

Tabela 3. Parametri zemljišta nakon eksperimenta

	pH H ₂ O	pH KCl	Humus [%]	Total N [%]	NH ₄ ⁺ N [ppm]	NO ₃ ⁻ N [ppm]	K ₂ O [$\frac{\text{mg}}{100 \text{ g}}$]	P ₂ O ₅ [$\frac{\text{mg}}{100 \text{ g}}$]	Al [$\frac{\text{mg}}{100 \text{ g}}$]	HA [$\frac{\text{me}}{100 \text{ g}}$]	EA [$\frac{\text{me}}{100 \text{ g}}$]	TB [$\frac{\text{me}}{\text{dm}^3}$]	SB [%]	Ca [$\frac{\text{me}}{100 \text{ g}}$]	Mg [$\frac{\text{me}}{100 \text{ g}}$]	Ca/Mg	Fe [ppm]	Mn [ppm]	Cu [ppm]	Zn [ppm]	Pb [ppm]
1. M	5.42	4.12	2.24	.11	4	8	14	3.8	2.6	2.70	.63	16.4	85.8	8.3	1.5	5.5	78	24.7	1.79	.54	1.72
Sd	.07	.10	.07	.00	3	2	3	.2	.8	.06	.04	.6	4	1.6	.3	1.4	3	.6	.06	.03	.03
2. M	5.39	4.05	2.28	.11	4.5	6.0	13	3.9	3.4	2.82	.68	16.3	85.3	12.3	1.85	6.6	75.2	23.2	1.8	.57	1.81
Sd	.08	.03	.06	.00	1.2	1.5	2	.2	.7	.09	.06	.9	.5	1.1	.17	.2	1.1	1.7	.11	02	.16.
3. M	5.26	3.99	2.14	.11	5.0	6.9	11.4	4.2	3.3	3.00	.72	16.3	84.4	12.0	1.85	6.5	77	23.9	1.89	.58	2.0
Sd	.08	.08	.09	.00	.5	1.2	1.3	.3	1.2	.11	.08	.19	.6	1.3	.17	1.0	2	1.4	.09	.02	4
4. M	5.26	4.00	2.11	.12	2.8	8	11.3	4.2	3.7	3.02	.76	16.2	84.3	14	1.85	7.5	74.8	24.0	1.88	.62	1.81
Sd	.07	.04	.03	.00	.8	2	1.2	.3	.6	.07	.06	.2	.2	3	.17	.8	1.2	1.3	.04	.06	.05
F	5.691	2.850	6.298	.904	.912	1.082	1.893	2.266	1.303	12.692	2.754	.050	10.309	7.479	2.419	2.858	3.919	.897	1.357	4.110	1.209
Sign.	.01	.08	.01	.47	.46	.39	.18	.13	.32	.000	.09	.98	.001	.004	.12	.08	.04	.47	.30	.03	.35

Legenda:

M – srednja vrednost (za 4 uzorka)

Sd – standardna devijacija

F – Fisherov koeficijent

Sign. – nivo značajnosti

HA – hidrolitička kiselost

EA – razminjiva kiselost

TB – sma baza

SB – zasićenost zemljišta bazama

Table 4. Prinos i kvalitet pšeničnog zrna nakon eksperimenta

	Crop	N	S	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Cu	Zn	Pb	Starch	R. S.	
	[g]	[%]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[%]	[%]	
1.	M	470	.80	2300	35.7	960	960	55	32.4	4.2	23.5	6.9	68	1.33
	Sd	50	.05	500	1.2	70	40	19	1.1	.6	.6	.6	15	0.06
2.	M	500	.84	2300	34	1110	920	41.2	35.6	4.50	25.0	7.8	52	1.3
	Sd	50	.03	500	2	180	70	.8	1.3	.00	.9	.5	16	0.9
3.	M	480	.82	3000	37.5	990	1000	62	34	4.0	25.2	7.6	26	1.3
	Sd	40	.05	1000	.9	90	50	19	4	.4	1.9	1.3	9	0.4
4.	M	470	.80	4000	34.9	1030	990	45.8	35	5.2	27.9	7	23	1.2
	Sd	50	.03	1000	.9	90	40	1.9	3	.5	.6	3	11	0.4
	F	.555	.944	3.526	4.288	1.262	1.635	1.919	1.310	5.600	9.100	.216	11.358	0.930
Sign.		.66	.45	.05	.03	.33	.23	.18	3.16	.01	.002	.88	.001	0.96

Legenda:

M – srednja vrednost

Sd – standardna devijacija

Sign. – nivo značajnosti

R.S. – redukujući šećeri

Tabela 5. Hemijski sastav prirodnih kiša

	pH	Na ⁺ [$\frac{\text{mg}}{\text{dm}^3}$]	K ⁺ [$\frac{\text{mg}}{\text{dm}^3}$]	Mg ²⁺ [$\frac{\text{mg}}{\text{dm}^3}$]	Ca ²⁺ [$\frac{\text{mg}}{\text{dm}^3}$]	Cl ⁻ [$\frac{\text{mg}}{\text{dm}^3}$]	HCO ₃ ⁻ [$\frac{\text{mg}}{\text{dm}^3}$]	NO ₃ ⁻ [$\frac{\text{mg}}{\text{dm}^3}$]	SO ₄ ²⁻ [$\frac{\text{mg}}{\text{dm}^3}$]	PO ₄ ³⁻ [$\frac{\text{mg}}{\text{dm}^3}$]	Fe ³⁺ [$\frac{\text{mg}}{\text{dm}^3}$]	Mn ²⁺ [$\frac{\text{mg}}{\text{dm}^3}$]	Cu ²⁺ [$\frac{\text{mg}}{\text{dm}^3}$]	Zn ²⁺ [$\frac{\text{mg}}{\text{dm}^3}$]	Pb ²⁺ [$\frac{\text{mg}}{\text{dm}^3}$]
1.	4.4	8.08	4.36	.20	1.98	1.76	46.12	.16	17.73	.37	.61	.56	.03	.38	.19
2.	4.2	8.96	1.37	.58	2.20	2.92	60.54	2.72	5.09	.22	.25	.09	.01	.86	.11
3.	4.3	6.17	.95	.17	.72	2.73	20.18	2.08	5.09	.08	.25	.14	.01	.16	.09
4.	4.5	2.55	1.96	.20	.60	2.14	28.83	4.32	5.09	.08	.25	.32	.02	27.16	.08
5.	4.1	7.33	3.73	1.73	1.45	1.56	49.01	.80	5.09	.80	.35	.40	.06	.13	.02
6.	4.5	5.46	3.25	.12	1.08	2.34	34.59	.16	.16	.37	.30	.48	.02	23.55	.01
7.	4.7	30.05	29.76	.58	.98	2.54	63.42	.80	10.15	6.85	.20	.32	.03	.05	.01
M	4.4	10	10	1	1.3	2.3	43	1.6	8	1	.31	.32	.02	10	.07
Sd	.2	9.17	10	1	.49	.50	16.14	1.5	6	2	.14	.17	.03	10.07	

Legenda:

M – srednja vrednost

Sd – standardna devijacija

Tabela 6. Hemijski sastav vodovodne vode

	pH	Na ⁺ [$\frac{\text{mg}}{\text{dm}^3}$]	K ⁺ [$\frac{\text{mg}}{\text{dm}^3}$]	Mg ²⁺ [$\frac{\text{mg}}{\text{dm}^3}$]	Ca ²⁺ [$\frac{\text{mg}}{\text{dm}^3}$]	Cl ⁻ [$\frac{\text{mg}}{\text{dm}^3}$]	HCO ₃ ⁻ [$\frac{\text{mg}}{\text{dm}^3}$]	NO ₃ ⁻ [$\frac{\text{mg}}{\text{dm}^3}$]	SO ₄ ²⁻ [$\frac{\text{mg}}{\text{dm}^3}$]	PO ₄ ³⁻ [$\frac{\text{mg}}{\text{dm}^3}$]	Fe ³⁺ [$\frac{\text{mg}}{\text{dm}^3}$]	Mn ²⁺ [$\frac{\text{mg}}{\text{dm}^3}$]	Cu ²⁺ [$\frac{\text{mg}}{\text{dm}^3}$]	Zn ²⁺ [$\frac{\text{mg}}{\text{dm}^3}$]	Pb ²⁺ [$\frac{\text{mg}}{\text{dm}^3}$]
TW	6.2	46.90	5.80	30.34	83.16	9.55	400.70	6.61	20.26	.13	.25	.17	.02	.20	.01

Mogući uzrok tome je fertilizaciono dejstvo sulfata jer su oni neophodni u ishrani mikroorganizama i biljaka. Kiselost kiša kojima su ove parcele tretirane manji je od kiselosti prirodnih kiša, tako da zakišeljavanje ne utiče štetno. Analizom sadržaja ukupnog i mineralnih oblika azota utvrđeno je da nema bitne statističke razlike među tretiranim parcelama.

Rezultati ukazuju na smanjenje sadržaja mineralnih oblika azota nakon tretiranja u odnosu na njihov sadržaj pre tretiranja, što je posledica njihovog usvajanja od strane biljaka u toku vegetacionog perioda.

Najnižu vrednost sadržaja amonijaknog jona pokazuju parcele broj 4. Sadržaj lakopristupačnog kaslijuma se smanjuje sa povećanjem kiselosti kiša, što je posledica desorpcije kalijumovih jona sa zemljišnih koloida tako da se kalijum ispira u dublje slojeve. Količina lakopristupačnog kalijuma je smanjena u odnosu na njegov sadržaj pre tretiranja što ukazuje na njegovu apsorpciju tokom vegetacionog perioda.

Sadržaj lakopristupačnog fosfora u zemljištu je najviši na parcelama broj 3, zatim na parcelama broj 4, dok je najniži na kontrolnim parcelama. Vrednosti za sadržaj pristupačnog fosfora na svim ispitivanim parcelama spadaju u domen vrlo niskih sadržaja jer su pri niskim pH vrednostima zemljišta (što je karakteristika pseudogleja) fosfati uglavnom u nepristupačnim oblicima.

Sadržaj fosfata nakon tretiranja je smanjen u odnosu na njihov pre početka eksperimenta što ukazuje na usvajanje fosfata od strane gajenih biljaka pšenice u toku vegetacionog perioda.

Razmenjiva i hidrolitička kiselost se povećavaju posmatrano od parcela broj 1 ka parcelama broj 4 (sa porastom kiselosti kiša), što je bilo i očekivano.

Najniža vrednost sadržaja mobilnog aluminijuma je na kontrolnim parcelama (2.6 ± 0.8), dok je najniža na parcelama broj 4 (3.7 ± 0.6). Vrednosti dobijene za sadržaj mobilnog aluminijuma su ispod toksične koncentracije za biljke (10 mg aluminijuma /100 g zemljišta). Sadržaj pristupačnog kalcijuma je najviši na parcelama označenim brojem 4, zatim na parcelama broj 2 i 3, dok je najniži na kontrolnim parcelama. Povećanje sadržaja pristupačnog kalcijuma u zemljištu pod uticajem kiselih kiša se objašnjava povećanjem rastvorljivosti njegovih teškorastrvornih jedinjenja (na primer fosfata u uslovima povećanja koncentracije vodonikovih jona).

U prilog ovome idu rezultati određivanja pristupačnog fosfora u zemljištu koji iako nisu statistički značajni ukazuju na postojanje trenda povećanja pristupačnog fosfora u zemljištu sa povećanjem kiselosti kiša.

Koncentracija pristupačnog magnezijuma je najmanja na parcelama broj 1, dok je na parcelama broj 2, 3 i 4 viša nego na kontrolnim parcelama, što je verovatno posledica oslobađanja magnezijuma iz teže rastvorljivih jedinjenja usled povećanja koncentracije H^+ .

Kalcijum u zemljištu dominira nad magnezijumom (odnosno Ca i Mg se kreće od 5.5+1.4 na kontrolnim parcelama, do 7.5+0.8 na parcelama broj 4), čije je usvajanje od strane biljaka verovatno smanjeno na svim parcelama. Zbog usvajanja kalcijuma i magnezijuma od strane biljaka. Njihov sadržaj je smanjen u odnosu na koncentracije pre početka eksperimenta.

Suma adsorbovanih baznih katjona na zemljišnom koloidima smanjuje se sa povećanjem kiselosti kiša. Stepem zasićenosti zemljišta bazama (% V) se smanjuje sa povećanjem kiselosti kiša jer se kalijum ispira iz zemljišta, a deo desorbovanog kalcijuma se vezuje sa sulfatnim jonima gradeći slabije rastvorno jedinjenje kalcijum-sulfat.

U grupi mikroelemenata najznačajnija je promena u sadržaju pristupačnog cinka, koji se povećava od parcela broj 1 ka parcelama broj 4, što je verovatno prouzrokovano povećanjem rastvorljivosti njegovih jedinjenja u uslovima povećane kiselosti. Vrednosti za sadržaj cinka odgovaraju niskim sadržajima prema graničnim vrednostima don Ankermana (nizak sadržaj od 0.5 do 1.0 ppm pri ekstrakciji sa DTPA) [14].

Statistički je značajna i promena sadržaja pristupačnog gvožđa u zemljištu. Najniži sadržaj gvožđa je na parcelama broj 4, dok je najviši na parcelama broj 1. Uzrok smanjenju koncentracije gvožđa je smanjena rastvorljivost fosfata gvožđa pri nižim pH vrednostima u zemljištu. Koncentracija gvožđa na svim ispitivanim parcelama su vrlo visoke prema graničnim vrednostima Don Ankermana (visok sadržaj je preko 25 ppm pri ekstrakciji sa DPTA).

Sadržaj mangana je visok (prema istom autoru između 13 i 30 ppm pri ekstrakciji sa DPTA), kao i sadržaj pristupačnog bakra (granične vrednosti za visok sadržaj bakra su od 1.3 do 2.5 ppm).

Kod sadržaja olova koji se kreće od 1.72 ± 0.03 ppm na parcelama broj 1 do 2.0 ± 0.4 ppm na parcelama broj 3, nisu utvrđene statističke značajne razlike.

Rezultati analize biljnog materijala nakon tretiranja prikazani su u tabeli 4. Prinos pšenice (masa suve materije zrna) je najviši na parcelama broj 2. Mogući uzrok tome je i fertilizaciono dejstvo sulfata iz veštačkih kiselih kiša čija je pH vrednost 5, pa je samim mali uticaj povećanja kiselosti. Prinosi na parcelama 1, 3 i 4 su slični. Najveća koncentracija azota, samim tim i najveća količina proteina u biljnom materijalu je na parcelama broj 2 usled fertilizacionog dejstva sulfata. Količina ukupnog sumpora u biljnom materijalu se povećava posmatrano od parcela broj 1 ka parcelama broj 4, što je posledica unošenja sulfata u zemljište veštačkim kiselim kišama, čime je biljci omogućena lakša apsorpcija sumpora iz zemljišta.

U biljnom materijalu najveći sadržaj kalijuma je na parceli broj 3, što je verovatno posledica desorpcije kalijuma sa zemljskih koloida i njegovog neometanog usvajanja od strane korenova biljaka.

Sadržaj kalcijuma je najveći na parcelama broj 2, zatim broj 4 i broj 3, a najmanji na parcelama broj 1, što je i slično redosledu za sadržaj pristupačnog kalcijuma u zemljištu. Sadržaj magnezijuma je veći na parcelama broj 3 i 4 u odnosu na količinu ovog elementa na parcelama broj 1 i 2.

Iz grupe mikroelemenata statistički bitni su podaci o sadržaju bakra i cinka u biljnom materijalu. Sadržaj bakra je najveći na parcelama broj 4, zatim na parcelama 2 i 1, dok je najniža parcelama broj 3. Niska koncentracija bakra na parcelama broj 3 je verovatno posledica antagonizma između bakra i gvožđa [15].

Visok sadržaj gvožđa u zemljištu onemogućava apsorpciju bakra od strane korenova gajenih biljaka pšenice. Sadržaj gvožđa u zrnu pšenice je najveći na parcelama broj 3 i iznosi 62 ± 19 ppm. Sadržaj bakra u zrnu pšenice je ispod prosečne vrednosti, koja iznosi 6.8 ppm [15].

Sadržaj cinka u biljnom materijalu se povećava posmatrano od parcela broj 1 ka parcelama broj 4, što je posledica povećanja kiselosti zemljišta, a samim tim i povećanjem sadržaja pristupačnog cinka u zemljištu. Sadržaj cinka se kreće od 23.5 ± 0.6 ppm na parcelama broj 1 do 27.9 ± 1.0 ppm na parcelama broj 4.

Koncentracija mangana je ispod proseka u svim uzorcima (prosečni sadržaj mangana u pšeničnom zrnu je 3.40 ppm) [15].

Koncentracija olova je u intervalu 6.9 ± 0.6 ppm na parcelama broj 1 do 7.8 ± 0.5 ppm na parcelama broj 2.

Povećanjem kiselosti kiša drastično se smanjuje količina skroba u biljnom materijalu. Mogući razlozi za to su: pojačana sinteza celuloze kako bi se zaštitile rezervne materije u zrnu (što bi bila posledica direktnog dejstva kiselih kiša) ili inhibicija enzimske aktivnosti na nekoj od faza sinteze skroba. Rezultati dobijeni za sadržaj redukujućih šećera nemaju statističku značajnost.

Rezultati analize sastava prirodnih kiša i vodovodne vode dati su u tabelama 5 i 6. Uočena je snižena pH vrednost prirodnih kiša (pH od 4.1 do 4.7) u odnosu na pH normalne kiše (pH 5.6). U uzorku broj 7 zapažen je visok sadržaj fosfata (6.85 mg dm^{-3}), dok je sadržaj cinka visok u uzorcima 4 i 6 (27.16 i 23.55 mg dm^{-3}), što je daleko iznad maksimalno dozvoljene koncentracije za vode IV kategorije (MDK za vode III i IV kategorije je 1 mg/dm^3).

Zaključak

Pod uticajem kiselih kiša čije su pH vrednosti 3 i 4 dolazi do povećanja kiselosti zemljišta i povećanja sadržaja mobilnog aluminijuma. Istovremeno dolazi do smanjenja sadržaja humusa dok se lakopristupačni kalijum ispirira u dublje slojeve nakon desorpcije sa zemljišnih koloida.

Menja se i sadržaj pristupačnih oblika nekih mikroelemenata (gvožđa i cinka). U biljnom materijalu je zapaženo veliko sniženje koncentracije skroba, osnovnog rezervnog polisaharida pšeničnog zrna.

Sadržaj sumpora se povećava. Pojačano je i usvajanje cinka. Navedeni rezultati ukazuju na štetno dejstvo kiselih kiša čije su pH 3 i 4 na kvalitet zemljišta i ploda pšenice. Veštače kisele kiše čija je pH 5 pokazuju i delimično pozitivan efekat koji se ogleda u povećanju sadržaja humusa u zemljištu i povećanju prinosa.

Literatura

- [1] O Neil, P. 1990. *Environmental chemistry*. London: Unwin Hyman
- [2] Folker, A. M. 1988. Acid rains. *Scientific American*. Vol. 259, No. 2 (August 1988): 6-15
- [3] Kastori, P. 1995. *Zaštita agroekosistema*. Novi Sad: Feljton
- [4] Đoković, J. 1990. *Zaštitna životne okoline*. Sarajevo: Svijetlost, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva
- [5] Nengel, K., Kirkby, E. A. 1979. *Principles of plant nutrition*. Berne: International Potash Institute
- [6] Pantović, M. et al. 1989. *Praktikum iz agrohemije*. Beograd: Naučna knjiga
- [7] Jakovljević, M., Pantović, M., Blagojević, S. 1985. *Praktikum iz hemije zemljišta i voda*. Beograd
- [8] Lidsay, W. L., Norwell, W. A. 1978. Development of A DTPA test For Zinc, Iron, Magnase and Copper. *Soil Sci. Soc. Am. M*. Vol. 42
- [9] Sarić, M. et al. 1967. *Praktikum iz fiziologije biljaka*. Beograd: Naučna knjiga
- [10] Westerman, R. I. 1990. *Soil Testing and plant analysis*. Soil Science Society of America. Madison-Wisconsin, p. 406
- [11] Trajković, M. et al. 1983. *Analize životnih namirnica*. Beograd: TMF, Univerzitet u Beogradu
- [12] ***. 1987. *Voda za piće, standardne metode za ispitivanje higijenske ispravnosti*. Beograd: Privredni pregled
- [13] Jakovljević, M., Pantović, M. 1991. *Hemija zemljišta i voda*. Beograd: Naučna knjiga
- [14] Ankerman, D., Large, R. 1977. *Soil and Plant analysis*. Soil Science Society of America
- [15] Kastory, R. 1990. *Neophodni mikroelementi*. Beograd: Naučna knjiga

The Influence of Acid Rains on the Quality of Soil and Wheat

The main aim of this paper was to study the effect of acid rains on the quality of soil and wheat grains. Sixteen plots were sown with the sort of wheat "Rodna". Experimental plots were sprayed with sulphuric acid solutions of pH 3, 4 and 5, while the control ones were sprayed with tap water. Soil samples (before and after treatment), wheat grains, natural rains and tap water analyzed by various chemical methods.

The content of various elements (Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Al, K, N, P), various forms of acidity, pH, humus content, total of bases and saturation of soil with bases were determined for soil samples. Most of these elements were also determined in wheat grains as well as crop, starch, reducing sugars and sulphur content. The analysis of natural rains and tap water included 14 most common cations and anions as well as pH.

It was found that the increase of acidity of rains resulted in increased acidity of soil as well as higher concentration of mobile aluminium, copper and zinc, while the content of potassium and humus decreased when analyses of wheat grains were considered, the greatest decrease was observed with the content of starch. Content from sprayed spots was 23.0-65.5% smaller. The increased acidity of artificial rains resulted in higher sulphur content in wheat grains.

Results indicate the considerable negative effect on the quality of soil and wheat grains.

