

# Utjecaj kalcizacijskih materijala na koncentracije teških metala u tlu

---

**Pena, Jelena**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2022**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:*

**Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of Agrobiotechnical Sciences Osijek /  
Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Fakultet agrobiotehničkih znanosti Osijek**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:151:350216>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-09-21**



Sveučilište Josipa Jurja  
Strossmayera u Osijeku

**Fakultet  
agrobiotehničkih  
znanosti Osijek**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Agrobiotechnical  
Sciences Osijek - Repository of the Faculty of  
Agrobiotechnical Sciences Osijek](#)



**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU**  
**FAKULTET AGROBIOTEHNIČKIH ZNANOSTI OSIJEK**

**Jelena Pena**

sveučilišni Diplomski studij Bilinogojstvo

smjer Ishrana bilja i tloznanstvo

**UTJECAJ KALCIZACIJSKIH MATERIJALA NA KONCENTRACIJE TEŠKIH  
METALA U TLU**

Diplomski rad

Osijek, 2022

**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU**  
**FAKULTET AGROBIOTEHNIČKIH ZNANOSTI OSIJEK**

**Jelena Pena**

sveučilišni Diplomski studij Bilinogojstvo

smjer Ishrana bilja i tloznanstvo

**UTJECAJ KALCIZACIJSKIH MATERIJALA NA KONCENTRACIJE TEŠKIH  
METALA U TLU**

Diplomski rad

Osijek, 2022

**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU**

**FAKULTET AGROBIOTEHNIČKIH ZNANOSTI OSIJEK**

**Jelena Pena**

sveučilišni Diplomski studij Bilinogojstvo

smjer Ishrana bilja i tloznanstvo

**UTJECAJ KALCIZACIJSKIH MATERIJALA NA KONCENTRACIJE TEŠKIH  
METALA U TLU**

Diplomski rad

Povjerenstvo za ocjenu i obranu diplomskog rada:

1. prof. Brigita Popović, predsjednik
2. izv. prof. Vladimir Ivezić, mentor
3. doc.dr.sc. Jurica Jović, član
4. izv. prof. Vladimir Zebec, zamjenski član

Osijek, 2022

## Sadržaj

1. UVOD .....	1
1.1. Cilj Istraživanja .....	5
2. PREGLED LITERATURE .....	6
3. MATERIJAL I METODE.....	8
3.1. Terensko istraživanje.....	8
3.1.1. <i>Određivanje neutralizacijske vrijednosti kalcizacijskih materijala</i> .....	8
3.1.2. <i>Uzorkovanje tla</i> .....	9
3.1.3. <i>Uzorkovanje biljnog materijala</i> .....	9
3.2. Analize tla .....	9
3.2.1 <i>Određivanje pH reakcije tla (H<sub>2</sub>O trenutna i KCl supstitucijska)</i> .....	9
3.2.2. <i>Određivanje hidrolitičke kiselosti</i> .....	10
3.2.3. <i>Određivanje raspoloživog fosfora i kalija</i> .....	10
3.2.4. <i>Analize teških metala u tlu</i> .....	11
3.3. Analize biljne tvari .....	11
3.3.1. <i>Određivanje komponenti prinosa lucerne</i> .....	11
3.3.2. <i>Analiza teških metala biljnog materijala</i> .....	12
3.3.3. <i>Analize određivanja elemenata ishranjenosti biljne tvari</i> .....	12
3.4. Statistička obrada podataka .....	13
4. REZULTATI.....	14
4.1. Osnovna svojstva tla i kalcizacijskih materijala.....	14
4.2. Utjecaj kalcizacijskih materijala kiselost tla .....	16
4.3. Utjecaj kalcizacijskih materijala na raspoloživost P i K te na prinos lucerne .....	17
4.4. Utjecaj kalcizacijskih materijala na koncentracije teških metala u tlu i biljci.....	18
4.4.1. <i>Željezo</i> .....	19
4.4.2. <i>Bakar</i> .....	20
4.4.3. <i>Cink</i> .....	21
4.4.4. <i>Kadmij</i> .....	22
4.4.5. <i>Olovo</i> .....	23
5. RASPRAVA .....	24
6. ZAKLJUČAK .....	26
7. LITERATURA.....	27

8. SAŽETAK.....	29
9. SUMMARY .....	30
10. POPIS SLIKA .....	31
11. POPIS TABLICA.....	32
12. POPIS GRAFIKONA .....	33

## 1.UVOD

Tla s pH reakcijom ispod 5,5 imaju manju raspoloživost određenih makro i mikroelemenata čime je rast biljaka ograničen što uzrokuje niže prinose u poljoprivrednoj proizvodnji. Kao mjera podizanja pH reakcije tla i postizanja optimalnih pH vrijednosti često se primjenjuje kalcizacija – unošenje sredstava bogatih Ca i Mg. Dakle, kalcizacijom podižemo pH tla i time povećavamo raspoloživost određenih makro i mikroelemenata te smanjujemo raspoloživost toksičnih teških metala.

Teški metali su kemijski elementi koji čine podskupinu elemenata metalnih svojstava relativne gustoće veće od  $5.0 \text{ gdm}^{-3}$ . Mogu biti esencijalni, korisni, ali i toksični za biljke. U skupinu esencijalnih elemenata svrstavamo: željezo (Fe), mangan (Mn), cink (Zn), bakar (Cu), molibden (Mo) i nikal (Ni). Kobalt (Co) je teški metal koristan za biljke dok skupini ne korisnih i toksičnih elemenata pripadaju krom (Cr), kadmij (Cd), živa (Hg) i olovo (Pb) (Sanita di Toppi i Gabbrielli, 1999., Vukadinović i Lončarić, 1998.).

Željezo (**Fe**) je teški metal koji se u tlu nalazi u obliku primarnih i sekundarnih minerala. Biljke željezo usvajaju u obliku  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  i u obliku kelata. Nitratna ishrana smanjuje, a amonijačna povećava usvajanje željeza. Koncentracija željeza u biljkama je najčešće unutar granice  $50\text{-}1000 \text{ mgkg}^{-1}$ . Željezo je potrebno za sintezu klorofila, redukciju nitrata i sulfata, asimilaciju  $\text{N}_2$  i transport elektrona. (Vukadinović i Lončarić, 1998.)

Mangan (**Mn**) je teški metal koji u tlu najvećim djelom potječe iz  $\text{MnO}_2$ . Biljke lako usvajaju reducirani Mn te se označava kao aktivni oblik dok su više oksidirani oblici inaktivni. Uloga Mn je vrlo značajna u oksidoredukcijskim procesima. Aktivator je elektrona u fotolizi vode. Značajan je za iskorištavanje drugih hraniva. Oranični sloj ga sadrži više u odnosu na podoranične slojeve, na težim i karbonatnim tlima ga ima više u odnosu na laka i pjeskovita tla. Pristupačnost se poboljšava u vlažnijim uvjetima porastom redukcije (Vukadinović i Lončarić, 1998.).

Cink (**Zn**) je teški metal koji u potječe iz primarnih i sekundarnih minerala. Biljke ga usvajaju kao  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{ZnCl}^+$ , Zn – kelate i za razliku od Fe, Mn, Cu i Mo u biljkama je uvijek  $\text{Zn}^{2+}$ . Fiziološka uloga Zn je vrlo značajna jer utječe na metabolizam mnogih tvari. Veliku važnost ima u biosintezi DNA i RNA, proteina i auksina. Povećava otpornost prema bolestima, suši i niskim temperaturama. Nedostatak se najčešće javlja na teškim i glinovitim tlima (Vukadinović i Lončarić, 1998.).

Bakar (**Cu**) pripada skupini teških metala koji su porijeklom iz primarnih minerala u kojima se nalazi u jednovalentnom obliku. pH reakcija tla značajno utječe na raspoloživost te s opadanjem pH pristupačnost raste. Cu je sastavni dio i aktivator mnogih enzima koji sudjeluju u oksidacijskim procesima. Značajnu ulogu ima u metabolizmu dušikovih spojeva jer regulira vezanje amonijaka na ketokiseline, povećava otpornost na niske temperature, utječe na metabolizam ugljikohidrata i dr. Suvišak se može javiti na kiselim tlima, te u voćnjacima i vinogradima zbog dugogodišnje primjene bordoške juhe i ostalih pesticida (Vukadinović i Lončarić, 1998.).

Molibden (**Mo**) pripada skupini teških metala kojeg biljke usvajaju u anionskom obliku ( $\text{MnO}_4^{2-}$ ). Ne zamjenjiv je kod mikroorganizama koji vrše fiksaciju atmosferskog  $\text{N}_2$ . Sudjeluje u oksidaciji sulfita do sulfata, redukciji nitrata, te se kod nedovoljne opskrbe molibdenom smanjuje aktivnost nitratne reduktaze i dolazi do narušavanja kloroplastne strukture (Vukadinović i Lončarić, 1998.).

Nikal (**Ni**) se u biljkama nalazi u vrlo niskim koncentracijama, pretežno u dvovalentnom obliku. Neophodan je za aktivnost enzima ureaze, ima utjecaj na klijanje sjemena, značajan je za usvajanje željeza i dr. Nikal brzo gradi kelate i može zamijeniti ostale fiziološki važne teške metale (Vukadinović i Lončarić, 1998.).

Kobalt (**Co**) je neophodan element za simbiotske nitrofikirajuće mikroorganizme, tj. za fiksaciju atmosferskog dušika kod leguminoza. Kobalt pripada skupini beneficijalnih tj. korisnih elemenata za biljku. Koncentracija u tlu je vrlo niska od  $0,02\text{-}0,5 \text{ mgkg}^{-1}$  (Vukadinović i Lončarić, 1998.).

Krom (**Cr**) u šesterovalentnom obliku je toksičan element dok je trovalentni krom koristan. U atmosferu, tlo i vodu dospijeva prvenstveno iz industrijske proizvodnje. Trovalentni Cr nutritivni je element i nalazi se u mnogim namirnicama, a značajan je jer u organizmu sudjeluje u razgradnji šećera tako što utječe na djelovanje inzulina (Vukadinović i Lončarić, 1998.).

Kadmij (**Cd**) pripada skupini toksičnih teških metala te je jako sličan cinku. Pristupačnost u tlu najviše zavisi od pH reakcije tla te o sadržaju ostalih kationa. Vrlo je mobilan i brzo se usvaja iz tla u biljku. Višak Cd može poremetiti metabolizam Fe i izazvati klorozu. Topionice metala su glavni izvor onečišćenja, a u tlo može doći i primjenom gradskog smeća kao gnojiva, komposta, mulja i dr. Velike količine oslobađaju se izgaranjem ugljena i različitih ulja (Vukadinović i Lončarić, 1998.).



Olovo (**Pb**) pripada skupini toksičnih teških metala i glavni je kemijski polutant okoliša. Porijeklo mu je prvenstveno iz prometa jer je ne tako davno bio sastavni dio goriva. Olovo porijeklom iz industrijskih postrojenja nalazi se u mineralnim oblicima dok se olovo koje potječe iz ispušnih plinova automobila javlja u obliku haloidnih soli. Biljke olovo u neorganskom obliku slabo usvajaju i premještaju u nadzemne organe, osim na kiselim tlima (Vukadinović i Lončarić, 1998).

Porijeklo teških metala u tlu može biti geogeno i antropogeno. Geogeno podrijetlo podrazumijeva dospijevanje teških metala u tlo trošenjem matične stijene, a količina elemenata ovisi o stijeni od koje je poteklo tlo (He et al., 2005.). Antropogeno porijeklo teških metala se odnosi na teške metale koji su unošeni u tlo ljudskom aktivnošću, a značajno su se povećali pojavom industrijalizacije i primjenom intenzivne poljoprivrede. Mineralna i organska gnojiva te različite kemikalije (fungicidi, herbicidi) mogu biti značajni izvori teških metala, a posebice je značajno unošenje kadmija (Cd) u tlo kao pratitelja fosfatnih gnojiva i upotreba gradskog kanalizacijskog mulja koji sadrži različite metale. U vodama se talože kao teško topivi karbonati, sulfidi ili sulfati na dnu vodenih površina. Onečišćenje tla razlikuje se od onečišćenja voda, budući da su zbog svog geogenog porijekla teški metali u tlu puno dulje nego u ostalim dijelovima biosfere (Lasat, 2002.)

Teški metali u tlo dospijevaju putem kiselih kiša i putem prašine, te čađe na što je izravno kriv ljudski faktor. U oranični sloj mogu dospjeti preko biljaka koje usvajaju teške metale iz dubljih slojeva tla i deponiraju ih u pliće slojeve tla (Lasat 2002).

Aktivnosti čovjeka koje rezultiraju povećanjem koncentracije teških metala u tlu mogu biti:

1. Poljoprivreda (mineralna i organska gnojiva, poboljšivači, pesticidi, navodnjavanje)
2. Proizvodnja energije i goriva (emisija iz električnih centrala)
3. Rudarstvo i metalurgija (eksploatacija, obrada i prijevoz ruda)
4. Transportni sustavi (sagorijevanje goriva, trošenje motora, kočnica, guma)
5. Industrija (elektronska, boje)
6. Urbano-industrijski kompleksi (obrada otpada i kanalizacijskog mulja)
7. Vojne aktivnosti (ratovi, poligoni, pokusi)
8. Recikliranje (topljenje i obrada sekundarnih otpadnih sirovina) (Lončarić i sur.2012)

Primanje teških metala u tlo mora biti izjednačeno s otpuštanjem tako da postoji određena ravnoteža, kako biljke ne bi bile izložene nedostatku pojedinih mikroelemenata, a da istodobno ne dolazi do kontaminacije okoliša. Najveći onečišćivači tla teškim metalima su: metaloprerađivačka industrija, elektrane, rudnici, drvena industrija, proizvodnja i izgaranje goriva, otpadne vode, odlagališta otpada i mulja te intenzivna poljoprivreda (Lončarić i Kadar 2013).

Kalcizacija, tj. podizanje pH vrijednosti tla direktno utječe na raspoloživost teških metala. U Hrvatskoj se kao kalcizacijsko sredstvo najčešće koristi karbokalk, vapneni materijal koji je nusproizvod iz industrije proizvodnje šećera. No potencijal postoji i u drugim nusproizvodima iz drugih industrija poput elektrana na biomasu i metaloprerađivačke industrije.

## **1.1. Cilj istraživanja**

Cilj istraživanja rada je odrediti utjecaj novih kalcizacijskih materijala na pH reakciju tla i hidolitičku kiselost, ukupne koncentracije teških metala u tlu te prinos lucerne i usvajanje teških metala.

## 2. PREGLED LITERATURE

Prisutnost teških metala u tlu je posljedica prirodnih i antropogenih procesa. Teški metali u tlima su većinom porijeklom iz matičnog supstrata. Neki od teških metala su toksični elementi (Cd, Cr, Hg i Pb) ali i esencijalni elementi koji u povišenim koncentracijama također mogu imati negativan toksični učinak (Zn i Cu).

Tijekom proteklih desetljeća godišnja je emisija teških metala na svjetskoj razini dosegla 1.350.000 t Zn, 939.000 t Cu, 783.000 t Pb i 22.000 t Cd (Padmavathiamma i Li, 2007.), a u Hrvatskoj 52.579 t Zn, 13.652 t Cu, 2.555 t Pb i 765,4 t Cd. Na svjetskoj je razini odnos emisija ova 4 elementa 61:43:36:1, dok je u Republici Hrvatskoj odnos emisije Zn i Cd vrlo sličan (69:1), ali je znatno niži udio Cu (18:1) i Pb (3:1) u odnosu na Cd (Državni zavod za statistiku RH, 2010.).

Prema (He et al., 2005) ekološki najzanimljivije geogeno porijeklo teških metala Cu, Zn, Cd i Pb najčešće je povezano sa sumpornim mineralima koji u okolišu relativno brzo oksidiraju te se metalni kation odvajaju od sumpora u ranoj fazi trošenja minerala. U kasnijim fazama pedogeneze Cu, Zn i Cd češće su u sastavu Mn oksida, a Pb u sastavu Fe oksida i hidroksida.

U zemljinoj kori prosječni udio magmatskih i sedimentnih stijena 95,5% u površinskim slojevima češće su sedimentne stijene. Tla nastala na pješčenjacima i kiselim magmatskim stijenama (npr. granit) u pravilu sadrže manje esencijalnih elemenata pa i teških metala Cu, Zn i Co nego tla na alkalnim magmatskim stijenama i sedimentnim škriljcima (sadrže veće koncentracije Cu, Zn, Mn, Pb, a mogu sadržavati i Cd iznad 200 mg kg<sup>-1</sup>) (Reichman, 2002.)

Reichman (2002.) je utvrdio da prirodni izvori teških metala u tlu, osim matičnih stijena, pripadaju i vulkanske erupcije, morske aerosoli i šumski požari. No kao što smo ranije spomenuli izvor teških metala u tlu može biti i antropogeni, između ostalog i poljoprivrednim djelatnostima pa su tako Bose i Bhattacharyya (2008.) primijetili da se ukupna i bio raspoloživa količina teških metala u tlu povećava primjenom industrijskog mulja, a smanjuje prilikom kalcizacije. Većina teških metala se nalazi u obliku kationa pa su u kiselim tlima najpristupačniji biljkama. Iz tog razloga kalcizacija, tj. podizanje pH vrijednosti tla, utječe na mobilizaciju, a time i na raspoloživost teških metala u tlu, tj. podizanjem pH vrijednosti tla dolazi do vezanja i imobilizacije teških metala (Ivezić i sur. 2011).

Iako se poljoprivredom unose određene količine teških metala, najveći utjecaj na globalno onečišćenje tla ima promet te urbane i industrijske aktivnosti (Kádár i Koncz, 1993.) U Hrvatskoj, najviše istraživanja vezano za teške metale u tlu je odrađeno na području Zagreba i okolice, a najveća onečišćenja tla teškim metalima su se pokazala u blizini zračne luke i autoputa (Halamić, Romić i Romić 2003). Istovremeno u Istočnoj Hrvatskoj gdje je poljoprivreda najzastupljenija nisu primijećene povećane koncentracije teških metala u poljoprivrednim tlima (Ivezić i sur. 2011).

Najveći udio u emisiji Zn i Cu u Republici Hrvatskoj ima cestovni promet (91,5 % i 85,5 %) proizvodni procesi najznačajniji su u emisiji Se (84,4%) i Pb (42,7%) izgaranje u termoenergetskim objektima u emisiji As (59,4%) i Cr (48,4%) te izgaranje u industriji u emisiji Ni (59,3%), Hg (43,2%) i Cd (39,4%).

U Hrvatskoj je problematika teških metala u istraživačkom i projektantskom smislu tek u fazi početnog istraživanja (Martinović, 1997.).

S udjelom 28,5% vrlo značajnu ulogu u emisiji Cd ima i cestovni promet. Poljoprivreda u tim podacima nije zabilježena kao izvor emisije teških metala. Značajna količina teških metala koja dospijeva na poljoprivredne površine je posljedica industrije, transporta, poljoprivrede, prometne frekvencije, naselja, ali i jačine i smjera vjetrova (Kádár i Ragályi, 2010.)

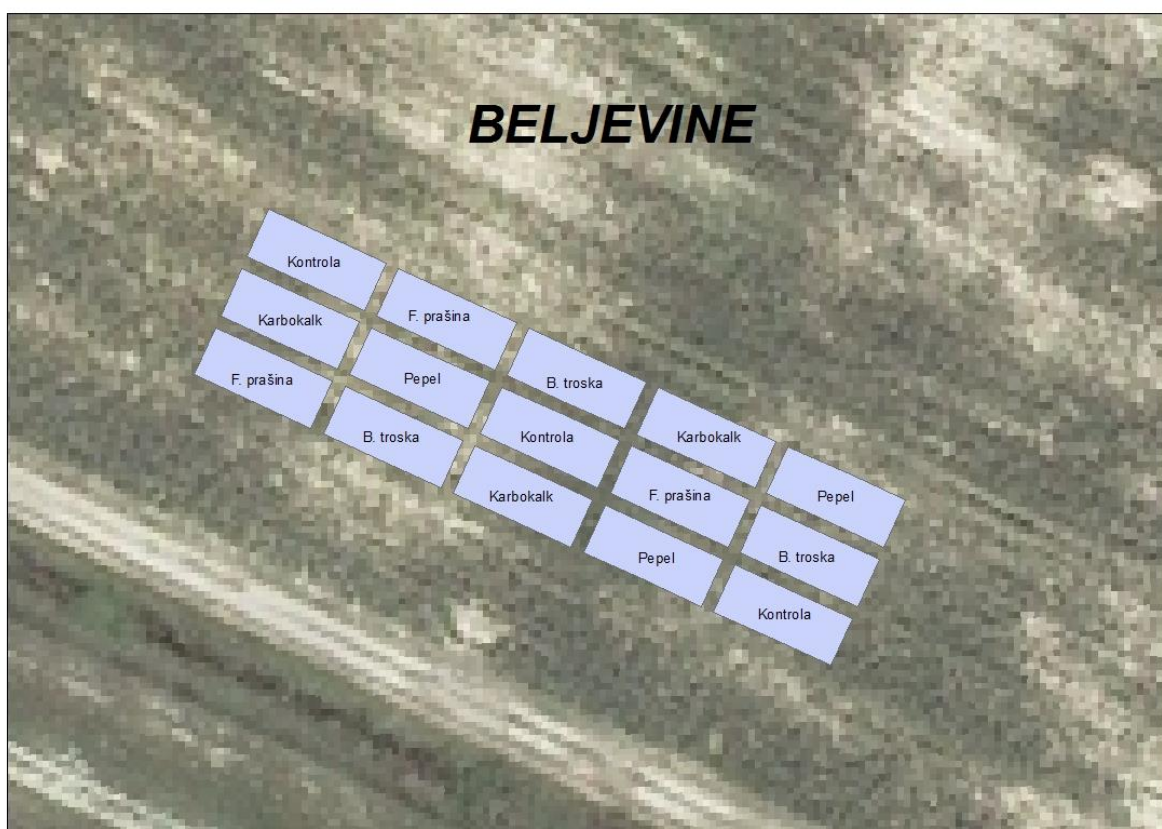
Kalcizacija tla značajno mijenja njegova svojstva što se prvenstveno očituje u povećanju pH vrijednosti tla i povećanju prinosa usjeva (Lončarić et al., 2006., 2007.a,b) , a utječe i na usvajanje i koncentraciju teških metala jer se pokazalo da raspoloživost teških metala ovisi o svojstvima tla a ponajviše o pH reakciji tla (Ivezić i sur. 2011). Ćurko i Špicnagel utvrdili su povećanje pH vrijednosti prilikom kalcizacije pa je tako za očekivati da će i primjena različitih kalcizacijskih sredstava utjecati na raspoloživost teških metala, a time i na imobilizaciju potencijalno toksičnih elemenata.

Ne postavlja se pitanje koliko je teških metala uneseno primjenom kalcizacijskih sredstava, tj. odnos između unosa teških metala te njihove imobilizacije podizanjem pH vrijednosti tla kalcizacijom. Pepeo je često izvor teških metala i pri aplikaciji pepela treba biti oprezan zbog mogućih ostataka PAH-ova ili PCB-ova. Cd, Cr, Hg, Pb su toksični teški metali koji se potencijalno mogu nalaziti u pepelu (Lončarić i sur.2015).

### 3.MATERIJAL I METODE

#### 3.1 Terensko istraživanje

Za potrebe istraživanja postavljen je vegetacijski pokus u travnju 2016 kako bi smo utvrdili utjecaj kalcizacijskih materijala na smanjivanje suvišne kiselosti te na opterećenje okoliša unošenjem teških metala u tlo. Na osnovu neutralizacijske vrijednosti (NV CaO) kalcizacijskih materijala, odredili smo količine kalcizacijskih materijala potrebnih za neutralizaciju kiselosti tla. Pokusi su postavljeni na dva lokaliteta u Feričancima (Zgone i Beljevine) analizirali smo ukupnu koncentraciju teških metala i odredili osnovna svojstva tla (pH, humus, hidrolitička kiselost, sadržaj karbonata, pristupačni P i K). Prije uzimanja uzoraka odredili smo parcele i staze. U dva otkosa tijekom godine dana uzorkovali smo tlo i biljni materijal (lucerna). Prvi otkos je bio u proljeće 2016 (lipanj), samo par mjeseci nakon sjetve, a drugi godinu dana kasnije (svibanj 2017).



Slika 1. Shema pokusa u Beljevinama

##### 3.1.1. Određivanje neutralizacijske vrijednosti kalcizacijskih materijala

Neutralizacijska vrijednost kalcizacijskog materijala je postotni udio određenog oblika Ca no može se određivati i titrimetrijom. Odvagali smo 0.5g uzorka u Erlenmeyerovu tikvicu od 250 ml te dodali 10 ml H<sub>2</sub>O i 35 ml 0.5 M HCl. Nakon 10 minuta laganog kuhanja

ohladili smo uzorak i prenijeli u odmjernu tikvicu od 200 ml te u nju dodali malo vode i 5 ml otopine H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Nadopunili smo tikvicu do oznake te profiltrirali i odpipetirali alikvot od 100 ml. Alikvot smo titrirali sa 0.25 M NaOH do pH=4.8 te na osnovu rezultata titracije izračunali NV po formuli:

$$NV = (0.028(M_1 * V_1 * A - M_2 * V_2) * 100)/m_1$$

Gdje je:

NV – neutralizacijska vrijednost

M<sub>1</sub> – molaritet HCl

V<sub>1</sub> – ukupni volumen dodanog HCl-a u ml

M<sub>2</sub> – molaritet NaOH

V<sub>2</sub> – volumen utrošenog NaOH u ml

m<sub>1</sub> – masa uzorka u g

Neutralizacijska vrijednost je ekvivalenti %-tni udio CaO u analiziranom kalcizacijskom materijalu

### *3.1.2. Uzorkovanje tla*

Uzorke tla uzimali smo sa svake parcele oko 300g uzorka s dubine 0-30 cm. Uzorak se nakon toga sušio i kasnije samljeo za osnovne analize tla i analize za teške metale.

### *3.1.3. Uzorkovanje biljnog materijala*

Uzorke biljnog materijala smo uzimali tako što smo nasumičnim odabirom stavljali metalne okvire te iz njih isjekli biljni materijal, lucernu. Uzorke smo stavljali u papirnate vrećice označene brojem parcele te ih vagali.

## **3.2. Analize tla**

### *3.2.1 Određivanje pH reakcije tla (H<sub>2</sub>O trenutna i KCl supstitucijska)*

Postupak određivanja:

Mjerilo stanja kiselosti tla je aktivitet H<sup>+</sup> iona, a izražava se kao pH. Za potrebe našeg istraživanja pH tla smo odredili elektrokemijski pomoću pH metra. U dvije čaše odvagali

smo po 10g uzorka tla (zrako suho prosijano kroz sito od 2mm). Uzorak u jednoj čaši smo prelili sa 25ml destilirane vode, a u drugoj čaši s 25 ml 1 N KCl. Uzorke smo promiješali staklenim štapićem i ostavili da stoje 20-30 minuta. Izmjerali smo pH vrijednost u uzorcima tla uranjanjem staklene elektrode pH metra u suspenziju tla.

### 3.2.2. *Određivanje hidrolitičke kiselosti*

Potencijalna ili hidrolitička kiselost tla aktivira se alkalnim hidrolitičkim solima pri čemu dolazi do zamjene  $H^+$  iona s adsorpcijskog kompleksa tla s alkalnim ionima iz acetata te nastaje octena kiselina čija količina se utvrdi titracijom. Iznos hidrolitičke kiselosti tla služi za izračunavanje kapaciteta adsorpcije kationa i stupnja zasićenosti tla alkalijama te za određivanje potrebe za kalcizacijom. (Vukadinović i Bertić, 1989.).

Na tehničkoj vagi odvagali smo 20g zrako suhog tla u plastičnu bocu za izmućkavanje. Odvagani uzorak tla prelili smo s 50ml Na acetata i mućkali na rotacijskoj mućkalici jedan sat. Profiltrirani uzorak kroz filter papir plava traka u medicinske boce ili Erlenmayer tikvice od 250 ml.

$$Hk = \frac{a \times k \times 10 \times 1.75}{m}$$

Gdje je:

a – utrošak 0.1 M NaOH kod titracije

k – faktor lužine

F – faktor za korekciju radi nezamijenjenih  $H^+$  iona (1.75 – 2.2)

m – alikvotna masa

### 3.2.3. *Određivanje raspoloživog fosfora i kalija*

Lako pristupačni fosfor i kalij u tlu odredili smo AL - metodom (Egner i sur., 1960). AL otopina se sastoji od mliječne kiseline, 96%-ne octene kiseline i amonij – acetata. Fosfor u filtratu određen je plavom metodom, a njegova koncentracija je izmjerena spektrofotometrijski. Fosfor određen prema AL – metodi jer se odnosi na frakciju topivu u vodi i slabim kiselinama tj. njegove najraspoloživije frakcije. Koncentracije biljkama pristupačnog kalija očitane su direktno iz ekstrakta tla emisijskom tehnikom na AAS-u (Atomski Apsorpcijski Spektrofotometar). Dobiveni rezultati izražavaju se u mg  $P_2O_5$  i



$K_2O$  na  $100\text{ g}^{-1}$  tla i ukazuju na količinu hraniva u tlu koja je biljci pristupačna (Vukadinović i Bertić, 1989.).

#### 3.2.4. Analize teških metala u tlu

Uzorak tla za analize teških metala u tlu morali smo samljjeti u heavy metal free mlinu (Slika 5.) kako uzorak ne bi kontaminirali. Ukupna koncentracija teških metala se određuje tako što su uzorci tla razoreni zlatotopkom ( $1/3\text{ HNO}_3 + 2/3\text{ HCl}$ ), propisanom metodom (ISO,1995B), prema kojoj je uzorak tla prenesen u teflonsku kivetu i preliiven s 12 ml svježe pripremljene zlatotopke. Nakon razaranja obavljena je filtracija u odmjerene tikvice, koje su potom nadopunjene destiliranom vodom do volumena 100 ml. Koncentracije teških metala mjerene su u ekstraktima tla direktno na induktivno spregnutoj plazmi optičkom emisijskom spektrokemijom (IPC-OES) i izražene u  $\text{mg kg}^{-1}$  tla.



Slika 2. Uzorak tla iz heavy metal free mlina

### 3.3. Analize biljne tvari

#### 3.3.1 Određivanje komponenti prinosa lucerne

Uzorak lucerne s  $1/2\text{ m}^2$  se izvagao na terenu i kasnije nakon sušenja u sušioniku (prvih tri sata na  $105^\circ\text{C}$  pa na  $70^\circ\text{C}$ ) iz razlike u masi dobili smo postotak suhe tvari. Za određivanje komponenti prinosa 20 biljaka lucerne smo vagali kako bi smo odredili ukupnu masu stabljike i lista. Poslije toga smo mjerili dužinu stabljike. Nakon mjerenja dužine stabljike skidali smo listove i posebno vagali masu stabljike. Na kraju smo vagali stabljiku i list

zajedno i te uzorke odlagali u posebne papirnate vrećice kako bi dobili komponente prinosa.



Slika 3. Određivanje ukupne mase stabljike i lista

### 3.3.2. Analiza teških metala biljnog materijala

Biljni materijal smo samljeli u „heavy metal free“ mlinu za daljnje analize teških metala (Slika 4.) Postupak usitnjavanja traje tri minute i ako nije dovoljno usitnjen vrijeme se usitnjavanja se produžuje. Uzorak mora biti dobro usitnjen gotovo praškast kako bi mogao dalje na obradu.



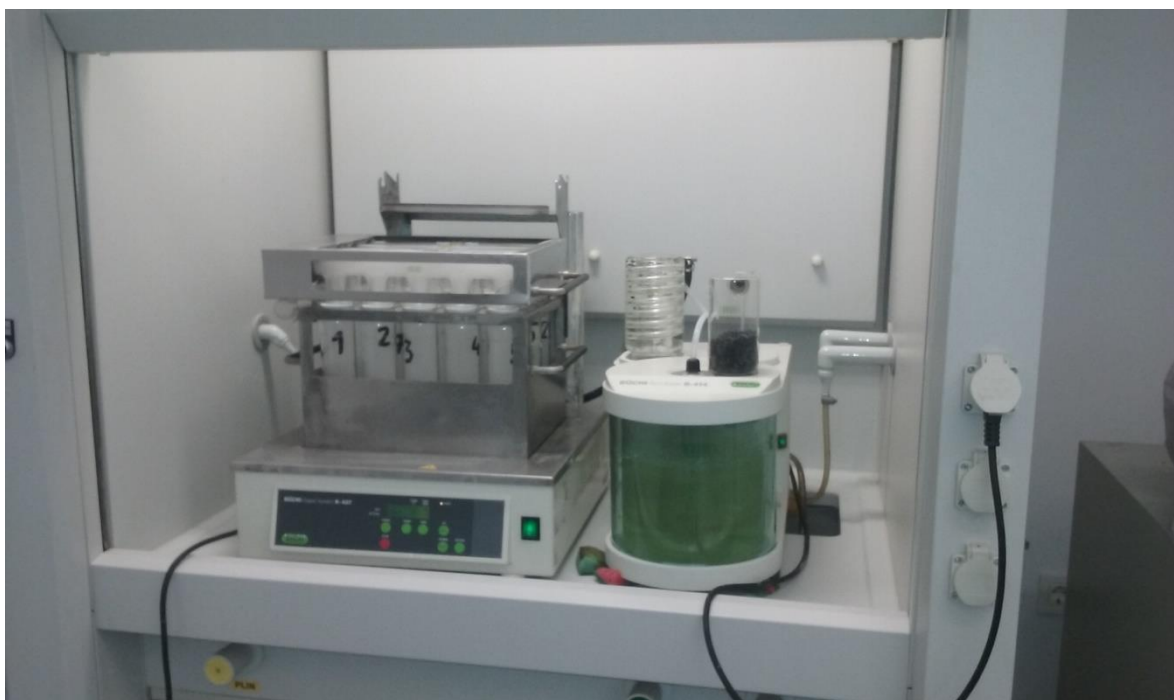
Slika 4. Usitnjavanje uzoraka lucerne u heavy metal free mlinu

### 3.3.3. Analize određivanja elemenata ishranjenosti biljne tvari

Kemijska analiza mineralnog dijela biljne tvari sastoji se iz oksidacije organske tvari, pripreme osnovne otopine i određivanja mineralnih elemenata.

Odvagati 0,5g ili 1,0g suhe biljne tvari prenijeti u kivetu za razaranje. Uzorku dodati 5ml smjese kiseline i sačekati da biljna tvar upije kiselinu. Kivete postaviti u blok za razaranje

te u svaku oprezno dodati 5ml vodikovog peroksida i zagrijavati. Temperaturu treba pratiti jer ne smije prijeći 400°C odvagati 0,5g ili 1,0g suhe biljne tvari prenijeti u kivetu za razaranje. Uzorku dodati 5ml smjese kiseline i sačekati da biljna tvar upije kiselinu. Kivete postaviti u blok za razaranje te u svaku oprezno dodati 5ml vodikovog peroksida i zagrijavati. Temperaturu treba pratiti jer ne smije prijeći 400 °C. Digestija traje 30minuta, odnosno dok sadržaj ne postane bistar bez organske tvari.



Slika 5. Razaranje uzoraka lucerne

### 3.4. Statistička obrada podataka

Rezultati utjecaja kalcizacijskih sredstava na osnovna svojstva tla, mikro i makro elemente tla, teške metale u tlu i biljci te prinos lucerne statistički su obrađeni analizom varijance (ANOVA) uz Tukey metodu značajnih razlika. Korišteni su softverski paketi MS Excel i Minitab verzija 15 (2007. STATE COLLEGE, Pa, USA). Analiza varijance (ANOVA) je analitički model za testiranje značajnosti razlike.

## 4. REZULTATI

### 4.1 Osnovna svojstva tla i kalcizacijskih materijala

Analiza osnovnih svojstava tla pokusnih površina su nam pokazale da su oba dva lokaliteta kisele pH reakcije s hidrolitičkom kiselosti ispod 4  $\text{cmolkg}^{-1}$  tla (Tablica 1.). Niska pH reakcija tla, hidrolitička kiselost ispod 4  $\text{cmolkg}^{-1}$  tla te niske vrijednosti humusa u tlu su pokazatelji potrebe za kalcizacijom (Ločarić i sur. 2015).

Tablica 1. Početno stanje

lokalitet	dubina	pH H <sub>2</sub> O	pH KCl	humu s	AL-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mg/100g	AL-K <sub>2</sub> O mg/100g	Hk cmol/kg
Zgone	0 – 30	5.44	3.98	1.95	22.46	15.89	6.72
Beljevine	0 - 30	6.19	4.69	2.55	22.49	20.64	5.12

Analize kalcizacijskih sredstava su pokazale da filterska prašina ima najveću neutralizacijsku vrijednost, čak duplo veću od najslabijeg karbokalka (Tablica 2.). Pepeo je jedini od svih analiziranih kalcizacijskih materijala imao i nešto više koncentracije makroelemenata kalija i fosfora.

Tablica 2. Koncentracije makroelemenata i neutralizacijska vrijednost (NV) istraživanih kalcizacijskih materijala

Kalc. sredstvo	Ca g/kg	Mg mg/kg	Ca %	Mg %	Ca + Mg %	NV (CaO)	K mg/kg	P mg/kg
Troska	185.3	31.2	19	3.1	22	38.1	339.9	1239.3
Pepeo	268.2	27.9	27	2.8	30	39.5	71153.5	13840.0
Fl. Prašina	339.1	14.1	34	1.4	35	44.4	3145.7	404.6
Karbokalk	438.1	7.1	44	0.7	45	25.9	1201.4	353.9

Na osnovu NV izračunali smo potrebne količine pojedinih kalcizacijskih materijala, s obzirom da je filterska prašina imala najveću NV, trebalo ju je najmanje primijeniti kako bi se neutralizirala suvišna kiselost (Tablica 3).

Tablica 3. Primijenjene količine kalcizacijskih materijala

Lokalitet	Primjenjena doza t/ha			
	<i>Troska</i>	<i>Pepel</i>	<i>F. prasina</i>	<i>Karbokalk</i>
Zgone	20.0	20.0	17.5	30.0
Beljevine	15.0	15.0	12.5	22.5

Analize koncentracija teških metala u istraživanim kalcizacijskim sredstvima su pokazale iznimno visoke koncentracije Fe, Mn pa i Zn u bazičnoj troski koja je nusproizvod iz „Željezare Sisak“ dok je pepeo imao nešto povišene koncentracije Cd (Tablica 4), no Zakonom o gnojivima i poboljšivačima tla (163/03) nisu propisane maksimalno dozvoljene koncentracije toksičnih elemenata.

Tablica 4. Koncentracije makroelemenata, mikroelemenata i toksičnih elemenata u istraživanim kalcizacijskim materijalima

Kalc. sredstvo	Cu mg/kg	Fe g/kg	Mn mg/kg	Zn mg/kg	Pb mg/kg	Cd mg/kg
Troska	324.3	296.4	36870.0	582.3	61.2	<LD
Pepeo	142.5	12.7	1173.0	452.1	27.2	4.6
Fl. Prašina	15.0	7.9	168.0	23.2	5.8	1.5
Karbokalk	6.3	5.0	151.5	13.6	2.3	0.9

Prema pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 32/10) koncentracije potencijalno toksičnih elemenata u tlu (Cu, Pb, Zn i Cd) u analiziranim materijalima su ispod maksimalno dozvoljenih vrijednosti izuzev za Cd u Pepelu i filterskoj prašini. No s obzirom da se ovdje ne radi o tlu već o materijalu koji će biti umješan u tlo te vrijednosti ne možemo uzeti kao mjerodavan prikaz potencijalnog onečišćenja. Dozvoljene koncentracije Cd u pravilniku o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kad se mulj koristi u poljoprivredi su 5mg/kg po čemu pepeo i filterska prašina zadovoljavaju propisane uvijete.

#### 4.2 Utjecaj kalcizacijskih materijala kiselost tla

Filterska prašina, karbokalk i pepeo su statistički značajno podigli pH vrijednost tla (tablica 5.). Primjena bazične troske je također podigla pH vrijednost tla no ne statistički značajnije u odnosu na kontrolu.

Tablica 5. Utjecaj kalcizacije na pH tla

<b>Kalc. sredstvo</b>	<b>n</b>	<b>pH (H<sub>2</sub>O)</b>
Filterska prašina	12	7.1 <sup>a</sup>
Karbokalk	12	6.9 <sup>a</sup>
Pepeo	12	6.8 <sup>a</sup>
Bazična troska	12	5.8 <sup>b</sup>
KONTROLA	12	5.5 <sup>b</sup>

Slova a i b označavaju statistički značajne razlike ( $p < 0.0001$ )

Primjena kalcizacijskih sredstava pozitivno je utjecala i na hidrolitičku kiselost gdje su u odnosu na kontrolu pepeo, f.prašina i karbokalk statistički značajno spustili vrijednosti Hk.

Tablica 6. Utjecaj kalcizacije na Hk tla

<b>Kalc. sredstvo</b>	<b>n</b>	<b>Hk</b>
KONTROLA	12	4.2 <sup>a</sup>
Bazična troska	12	3.6 <sup>a, b</sup>
Pepeo	12	2.2 <sup>b, c</sup>
Karbokalk	12	1.1 <sup>c</sup>
Filterska prašina	-	-

Slova a, b i c označavaju statistički značajne razlike ( $p < 0.0001$ )

### 4.3 Utjecaj kalcizacijskih materijala na raspoloživost P i K te na prinos lucerne

Tretman s pepelom je rezultirao s najvišim prinosima lucerne no statistička obrada podataka je pokazala da taj porast u prinosu nije bio statistički značajan u odnosu na ostala kalcizacijska sredstva (Tablica 7), iako čak na dvije parcele kontrole u Zgonama (2 od 6) lucerna se uopće nije održala do drugog otkosa zbog niskog pH. No primjenom pepela, kao kalcizacijskog materijala, statistički su značajno porasle koncentracije kalija i fosfora u tlu (Tablica 8 i 9).

Tablica 7. Utjecaj kalcizacije na prinos lucerne

<b>Kalc. sredstvo</b>	<b>n</b>	<b>prinos t/ha</b>
Pepeo	12	3.1 <sup>a</sup>
Filterska prašina	12	2.5 <sup>a</sup>
Bazična troska	12	2.5 <sup>a</sup>
Karbokalk	12	2.4 <sup>a</sup>
KONTROLA	12	1.6 <sup>a</sup>

Tablica 8. Utjecaj kalcizacije na raspoloživi fosfor

<b>Kalc. sredstvo</b>	<b>n</b>	<b>AL-P2O5 (mg/100g)</b>
Pepeo	12	34.9 <sup>a</sup>
Filterska prašina	12	24.7 <sup>b</sup>
Karbokalk	12	23.9 <sup>b</sup>
Bazična troska	12	23.2 <sup>b</sup>
KONTROLA	12	21.5 <sup>b</sup>

Slova a i b označavaju statistički značajne razlike ( $p < 0.0001$ )

Tablica 9. Utjecaj kalcizacije na raspoloživi kalij

<b>Kalc. sredstvo</b>	<b>n</b>	<b>AL-K<sub>2</sub>O</b>
		<b>(mg/100g)</b>
Pepeo	12	40.7 <sup>a</sup>
Filterska prašina	12	22.72 <sup>b</sup>
KONTROLA	12	22.35 <sup>b</sup>
Bazična troska	12	21.75 <sup>b</sup>
Karbokalk	12	20.96 <sup>b</sup>

Slova a i b označavaju statistički značajne razlike ( $p < 0.0001$ )

#### 4.4 Utjecaj kalcizacijskih materijala na koncentracije teških metala u tlu i biljci

Primijenjeni kalcizacijski materijali su sadržavali povišene koncentracije određenih teških metala (Tablica 3), no utjecaj kalcizacije na istraživane teške metale (Fe, Cu, Zn, Pb i Cd) u tlu i njihovo usvajanje u biljku je manje-više pokazalo isti učinak (Tablice 10 - 19).

Razlike između otkosa su varirale, tj. za Cu i Zn se pokazalo da su statistički značajno više koncentracije određene i u tlu i u biljci u prvom otkosu, Fe i Cd su pokazali da u tlu nema razlika između prvog i drugog otkosa no u biljci su koncentracije bile statistički značajno veće u prvom otkosu u odnosu na drugi otkos dok je za Pb drugi otkos imao statistički značajno veće koncentracije Pb u tlu od prvog otkosa a u biljci je situacija bila obrnuta tj. prvi otkos je imao statistički značajno više koncentracije Pb u biljci u odnosu na drugi otkos.



#### 4.4.1. Željezo

Kalcizacijska sredstva na koncentracije Fe u tlu (Tablica 10) nisu statistički značajno utjecala na raspoloživost Fe iako je tretman s bazičnom troskom imao najveći utjecaj u odnosu na ostala sredstva.

Tablica 10. Utjecaj kalcizacije na koncentracije Fe u tlu

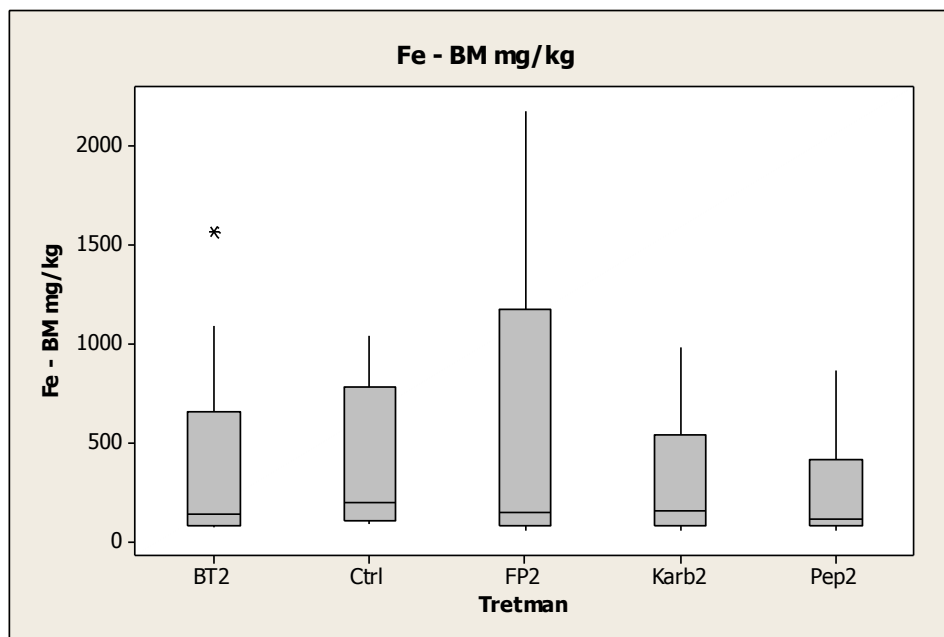
<b>Kalc. sredstvo</b>	<b>n</b>	<b>Fe (mg/kg)</b>
Bazična troska	12	35719 <sup>a</sup>
Karbokalk	12	34618 <sup>a</sup>
Filterska prašina	12	34420 <sup>a</sup>
KONTROLA	12	34329 <sup>a</sup>
Pepeo	12	34183 <sup>a</sup>

Tretmani tj. kalcizacijska sredstva nisu statistički značajno utjecala na usvajanje željeza (Tablica 11) iako je tretman s filtarskom prašinom vidno usvojio više koncentracije željeza no to je zbog nekoliko ekstremno visokih očitavanja u uzorcima (graf 1.).

Tablica 11. Utjecaj kalcizacije na koncentracije Fe u biljci

<b>Kalc. sredstvo</b>	<b>n</b>	<b>Fe (mg/kg)</b>
Filterska prašina	12	541,48 <sup>a</sup>
Bazična troska	12	381,80 <sup>a</sup>
KONTROLA	10	319,65 <sup>a</sup>
Karbokalk	12	306,86 <sup>a</sup>
Pepeo	12	248,27 <sup>a</sup>

Graf 1. Koncentracije željeza u biljnoj tvari



BT2- bazična troska, Ctrl – kontrola, FP2 – filterska prašina, Karb2 – karbokalk, Pep2 - pepel

#### 4.4.2. Bakar

Kalcizacijska sredstava nisu statistički značajno utjecala na raspoloživost Cu, iako je tretman unošenjem pepela u tlo imao najveći utjecaj u odnosu na ostala sredstva (Tablica 12).

Tablica 12. Utjecaj kalcizacije na koncentracije Cu u tlu

Kalc. sredstvo	n	Cu (mg/kg)
Pepeo	12	16,46 <sup>a</sup>
Bazična troska	12	16,42 <sup>a</sup>
Karbokalk	12	16,06 <sup>a</sup>
Filterska prašina	12	15,94 <sup>a</sup>
KONTROLA	12	15,72 <sup>a</sup>

Također, kalcizacijska sredstva nisu statistički značajno utjecala na usvajanje Cu u biljku iako je tretman s bazičnom troskom vidno usvojio više koncentracije Cu u odnosu na ostala sredstva (Tablica 13).

Tablica 13. Utjecaj kalcizacije na koncentracije Cu u biljci

<b>Kalc. sredstvo</b>	<b>n</b>	<b>Cu (mg/kg)</b>
Bazična troska	12	9.373 <sup>a</sup>
Filterska prašina	12	9.004 <sup>a</sup>
KONTROLA	10	8.705 <sup>a</sup>
Karbokalk	12	8.459 <sup>a</sup>
Pepeo	12	8.359 <sup>a</sup>

#### 4.4.3. Cink

Kalcizacijska sredstva statistički nisu značajno utjecala na raspoloživost Zn u tlu iako je tretman s peplom usvojio više koncentracije Zn u odnosu na ostala sredstva (Tablica 14).

Tablica 14. Utjecaj kalcizacije na koncentracije Zn u tlu

<b>Kalc. sredstvo</b>	<b>n</b>	<b>Zn (mg/kg)</b>
Pepeo	12	73.88 <sup>a</sup>
Bazična troska	12	73.48 <sup>a</sup>
Karbokalk	12	72.65 <sup>a</sup>
Filterska prašina	12	72.51 <sup>a</sup>
KONTROLA	12	71.34 <sup>a</sup>

Iz tablice 15 možemo vidjeti da je bazična troska u odnosu na pepeo i filtersku prašinu imala značajno veći statistički utjecaj na usvajanje Zn u biljci.

Tablica 15. Utjecaj kalcizacije na koncentracije Zn u biljci

<b>Kalc. sredstvo</b>	<b>n</b>	<b>Zn (mg/kg)</b>
KONTROLA	10	40.24 <sup>a</sup>
Bazična troska	12	38.00 <sup>a</sup>
Pepeo	12	32.89 <sup>a,b</sup>
Filterska prašina	12	30.27 <sup>a,b</sup>
Karbokalk	12	27.16 <sup>b</sup>

#### 4.4.4. Kadmij

Kalcizacijska sredstva nisu statistički značajno utjecala na koncentracije Cd u tlu (Tablica 16) iako je tretman s peplom imao nešto više koncentracije Cd u odnosu na ostala sredstva.

Tablica 16. Utjecaj kalcizacije na koncentracije Cd u tlu

<b>Kalc. sredstvo</b>	<b>n</b>	<b>Cd (mg/kg)</b>
KONTROLA	12	0.2903 <sup>a</sup>
Pepeo	12	0.2862 <sup>a</sup>
Karbokalk	12	0.2799 <sup>a</sup>
Bazična troska	12	0.2678 <sup>a</sup>
Filterska prašina	12	0.2463 <sup>a</sup>

Tablica 17. Utjecaj kalcizacije na koncentracije Cd u biljci

<b>Kalc. sredstvo</b>	<b>n</b>	<b>Cd (mg/kg)</b>
KONTROLA	10	0.3420 <sup>a</sup>
Bazična troska	12	0.2001 <sup>b</sup>
Pepeo	12	0.1747 <sup>b</sup>
Karbokalk	12	0.1444 <sup>b</sup>
Filterska prašina	12	0.1398 <sup>b</sup>

Primjenom kalcizacijskih materijala biljka je statistički značajno usvojila niže koncentracije Cd u odnosu na kontrolu (Tablica 17).

#### 4.4.5. Olovo

Kalcizacijska sredstva nisu statistički značajno utjecala na raspoloživost Pb u tlu (Tablica 18).

Tablica 18. Utjecaj kalcizacije na koncentracije Pb u tlu

<b>Kalc. sredstvo</b>	<b>n</b>	<b>Pb (mg/kg)</b>
Bazična troska	12	21.51 <sup>a</sup>
Karbokalk	12	21.17 <sup>a</sup>
Pepeo	12	21.16 <sup>a</sup>
Filterska prašina	12	21.13 <sup>a</sup>
KONTROLA	12	20.92 <sup>a</sup>

Tablica 19. Utjecaj kalcizacije na koncentracije Pb u biljci

<b>Kalc. sredstvo</b>	<b>n</b>	<b>Pb (mg/kg)</b>
Filterska prašina	12	0.45042 <sup>a</sup>
Bazična troska	12	0.29871 <sup>a</sup>
KONTROLA	10	0.27501 <sup>a</sup>
Karbokalk	12	0.24956 <sup>a</sup>
Pepeo	12	0.19569 <sup>a</sup>

Kalcizacijska sredstva nisu statistički značajno utjecala na usvajanje Pb u biljku (Tablica 19). Iako je tretman s filterskom prašinom usvojio nešto više koncentracije Pb u odnosu na ostale materijale.

## 5. RASPRAVA

Pepeo nije uobičajeno kalcizacijsko sredstvo za neutralizaciju kiselosti jer se pretežno koriste vapneni materijali koji su lakše dostupni. No u odnosu na vapnene materijale pepeo djeluje brže te sadrži i makroelemente (K i P). Količina apliciranog pepela u tlo ovisi o suvišnoj kiselosti s toga na izuzetno kiselim tlima potrebna je višestruko veća količina (Lončarić i sur., 2015). Pepeo sadrži i nešto više koncentracije makroelemenata kalija i fosfora (K 7-12% a P 1-2%) (Lončarić i sur. 2015). U našem istraživanju koncentracije su bile također u tom rasponu, fosfora je bilo 1,4% a kalija 7%. No primjena kalcizacijskih materijala nije imala statistički značajan utjecaj na prinos lucerne iako je čak na dvije kontrolne parcele lucerna potpuno izostala a tretman s pepelom je rezultirao s najvišim prinosima lucerne.

U našem istraživanom radu možemo vidjeti da je početno stanje pH vrijednosti na lokalitetima Zgone iznosilo 5,44 na dubinu od 30cm, a na lokalitetu Beljevine na dubini od 30 cm, pH vrijednost je iznosila 6,19. Naš cilj je bio pronaći najbolje kalcizacijsko sredstvo s kojim bi neutralizirali kiselu pH reakciju tla. Sva četiri istraživana kalcizacijska materijala su podigla pH reakciju tla od kojih su filterska prašina, karbokalk i pepeo statistički značajno podigli pH s oko 5 na 7. Filterska prašina je imala najveću NV te je najmanja količina filterske prašine bila potrebna da se pH podigne na optimum. Početno stanje hidrolitičke kiselosti je iznosilo 6,72 na lokalitetu Zgone, 5,12 na lokalitetu Beljevine. Filterska prašina, karbokalk i pepeo su također pozitivno djelovali i na hidrolitičku kiselost tj. statistički značajno su spustili vrijednosti hidrolitičke kiselosti u odnosu na kontrolu.

Zakonom o gnojivima i poboljšivačima tla (163/03) nisu propisane maksimalno dozvoljene koncentracije toksičnih elemenata, no prema pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 32/10) koncentracije potencijalno toksičnih elemenata u tlu (Cu, Pb, Zn i Cd) u analiziranim materijalima su ispod maksimalno dozvoljenih vrijednosti izuzev za Cd u pepelu i filterskoj prašini. No s obzirom da se ovdje ne radi o tlu već o materijalu koji će biti umješan u tlo te vrijednosti ne možemo uzeti kao mjerodavan prikaz potencijalnog onečišćenja. Dozvoljene koncentracije Cd u pravilniku o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kad se mulj koristi u poljoprivredi su 5mg/kg po čemu se pepeo i filterska prašina zadovoljavaju propisane uvijete.

Pristupačnost u tlu najviše ovisi o pH reakciji tla te o sadržaju ostalih kationa (Vukadinović i Lončarić,1998). Normalne koncentracije Cd u tlu su 0.1 do 1 mg Cd/kg tla, dok mineralna gnojiva iz "Petrokemije" d.o.o. sadrže 35.7 mg Cd/kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, pa u narednih barem stotinu godina kadmij iz mineralnih gnojiva neće predstavljati problem.

Naše istraživanje je pokazalo da su primjenom kalcizacijskih materijala koncentracije Cd u biljci statistički značajno niže upravo zbog niskog pH na kontroli i velike mobilnosti Cd u takvim uvjetima. Dakle možemo reći da kalcizacijski materijali ne unose prekomjerne količine toksičnih elemenata čak štoviše pozitivno djeluju na imobilizaciju toksičnog Cd.

## 6. ZAKLJUČAK

Prema istraživanju koje je provedeno u Feričancima na dva lokaliteta, Zgone i Beljevine, tijekom 2016. i 2017. godine kojemu je cilj bio utvrditi mogućnost primjene novih materijala za kalcizaciju (pepeo, filterska prašina, karbokalk, bazična troska) koji do sada nisu bili korišteni u praksi, moguće je zaključiti kako:

- Sva četiri istraživana kalcizacijska materijala su podigla pH reakciju tla od kojih su filterska prašina, karbokalk i pepeo statistički značajno podigli pH s oko 5 na 7. Filterska prašina je imala najveću NV te je najmanja količina filterske prašine bila potrebna da se pH podigne na optimum.
- Filterska prašina, karbokalk i pepeo su također pozitivno djelovali i na hidrolitičku kiselost tj. statistički značajno su spustili vrijednosti hidrolitičke kiselosti u odnosu na kontrolu.
- Analiza utjecaja kalcizacije na istraživane teške metale (Fe, Cu, Zn, Pb i Cd) u tlu i njihovo usvajanje u biljku je pokazala da kalcizacijski materijali ne predstavljaju ekološku opasnost tj. njihovom primjenom se ne unose prevelike količine toksičnih teških metala, štoviše njihova sposobnost da podignu pH tla je rezultirala imobilizacijom toksičnog elementa Cd pa je tako usvajanje Cd u biljku bilo statistički značajno niže na parcelama s tretmanima kalcizacijskih materijala u odnosu na kontrolu.
- Niti jedan kalcizacijski materijal nije statistički značajno utjecao na prinos lucerne iako je pepeo pokazao najviše prinose.
- Pepeo je imao znatno veći sadržaj kalija i fosfora u odnosu na ostale materijale pa se tako i njegovom primjenom statistički značajno povišio sadržaj kalija i fosfora u tlu u odnosu na ostale materijale.



## 7. LITERATURA

1. Bose S1., Bhattacharyya AK., (2008): Heavy metal accumulation in wheat plant grown in soil amended with industrial sludge, Jawaharlal Nehru University, dostupno na <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17825356>
2. Državni zavod za statistiku Republike Hrvatske (2010.): Statistički ljetopis Republike Hrvatske 2010. Zagreb.
3. Egner, H., Riehm, H., Domingo, W.R. (1960.): Untersuchung über die chemische Bodenanalyse als Grundlage für die Beurteilung des Nährstoffzustandes der Boden II. Chemische Extraktionsmethoden zu Phosphor-und Kaliumbestimmung. K. Lantbr. Hogsk. Annlr. W.R. 26: 199-215.
4. Ivezić, V., Singh, B. R., Almas, A.R., Lončarić, Z. (2011): Water extractable concentrations of Fe, Mn, Ni, Co, Mo, Pb and Cd under different land uses of Danube basin in Croatia. *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B –Plant Soil Science*, 61(8): 747-759.
5. Jug. I., (2016) : Štetne tvari u tlu. Interna skripta, Poljoprivredni fakultet u Osijeku.
6. Kádár, I., Koncz, J. (1993): Effect of trafic and urban-industrial load on soil. *Acta Agronomica Hungarica* 42, 3-4; 155-161.
7. Kádár, I., Rékási, M., Filep, T., Lončarić, Z., Ragályi, P., Kovačević, V. (2010): The fate of molybdenum contamination in the food chain. Zbornik radova 45th Croatian and 5th International Symposium of Agriculture. Poljoprivredni fakultet Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku. Opatija, 761-765.
8. Lasat, M.M. (2002.): Phitoextraction of toxic metals-A review of biological mechanisms, *Journal of Environmental Quality*, 31, 109-120.
9. Lončarić, Z., Karalić, K., Popović, B., Rastija, D., Vukobratović, M. (2008) Total and planta available micronutrients in acidic and calcareous soils in Croatia. Faculty of Agriculture in Osijek, University of J.J. Strossmayer.
10. Lončarić Z., Popović B., Karalić K., Rékási M., i Kovačević V. (2010): Regresijski model za predviđanje dostupnosti esencijalnih teških metala u tlu, Agronomski fakultet, Sveučilište J. J. Strossmayer u Osijeku.

11. Lončarić, Z., i sur., (2012): Teški metali od polj do stola, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, dostupno na [http://sa.agr.hr/pdf/2012/sa2012\\_p0002.pdf](http://sa.agr.hr/pdf/2012/sa2012_p0002.pdf)
12. Lončarić, Z., Kadar I. (2013.): Elementi u tragovima i teški metali u antroposferi. Interna skripta Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek.
13. Lončarić, Z. (2015). Sredstva za kalcizaciju U: Lončarić Z. (Ur.) Kalcizacija tala u pograničnom području. Poljoprivredni fakultet Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Osijek 28-39.
14. L. Sanita` di Toppi ., R. Gabrielli (1998): Response to cadmium in higher plants, Università di Firenze Università di Firenze.
15. Martinović, J. (1997.): Tloznanstvo u zaštiti okoliša: priručnik za inženjere, Državna uprava za zaštitu okoliša, Zagreb.
16. Padmavathiamma, P.K., Li, L.Y. (2007.): Phytoremediation Technology: Hyper accumulation Metals in Plants. Water Air Soil Pollut 184;105-126.
17. Reichman, S.M., 2002. The responses of plants to metal toxicity: A review focusing on copper, manganese and zinc. Australian Minerals & Energy Environment Foundation., dostupno na :<http://www.plantstress.com/Articles/toxicity-i/Metal-toxicity.pdf>. Accessed 2011 November 21.
18. Romić, M., Romić, D. (2003.): Heavy metals distribution in agricultural topsoils in urban area. Environmental Geology, 43: 795-805.
19. Šimunić, I., Tomić, F., Kisić, I., Romić, M. (2002): The content of Pb, Zn and Cd in hidromeliorated soil and drainage water and their uptake by plants.
20. Vukadinović, V., Bertić, B. (1989): Praktikum iz agrokemije i ishrane bilja. Sveučilište u Osijeku, BTZNC, Poljoprivredni fakultet Osijek. Osijek.
21. Vukadinović, V. (1993): Ishrana bilja, Sveučilište J.J. Štrosmajer, Poljoprivredni fakultet, Osijek
22. Vukadinović, V., Lončarić, Z. (1998.): Ishrana bilja, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek.
23. Zavod za agropedologiju, Sarajevo (1986.): Studija o oštećenju i zagađenosti zemljišta, njegova zaštita i iskorištavanje na području općine Zenica.

## 8. SAŽETAK

Kisela tla pH reakcije ispod 5.5 su široko rasprostranjena diljem Hrvatske i pokrivaju do 20,3% kontinentalnog dijela Hrvatske te čak 50% obradivih površina. Kiselost tla je jedan od razloga smanjenja plodnosti tla, jer tlo s niskim pH može imati toksičan učinak prouzrokovan teškim metalima, nedostatak kalcija i magnezija te kemijsku fikciju fosfora. Stoga se često primjenjuje kalcizacija kao mjera za podizanje pH tla na optimum.

Cilj našeg istraživanja bio je usporediti četiri različita kalcizacijska materijala, nusproizvoda iz različitih industrija (drveni pepeo, filter prašina, karbokalk i bazična troska) i ocijeniti njihovu učinkovitost u neutraliziranju pH tla, ali i testirati mogući negativni učinak unosa štetnih teških metala. Drveni pepeo je dobiven iz postrojenja za proizvodnju biomase, filterska prašina iz tvornice cementa, karbokalk iz tvornice šećera i te bazična troska iz Željezare Sisak. Od ovih materijala samo je karbokalk registrirano sredstvo koje se koristi za kalcizaciju. Pokus je postavljen na dva lokaliteta kako bi se ispitao utjecaj materijala na neutralizaciju kiselosti i na plodnost tla te stanje hranjiva u tlu.

Rezultati su pokazali da su filterska prašina, drveni pepeo i karbokalk statistički značajno podigli pH vrijednost tla, dok bazična troska nije. Niti jedan istraživani materijal nije utjecao na prinos lucerne, međutim drveni pepeo je značajno povećavao koncentracije kalija i fosfora u tlu.

Koncentracije potencijalno toksičnih elemenata u tlima (Cu, Pb, Zn i Cd) u analiziranim materijalima bile su ispod maksimalno dopuštenih koncentracija za tlo, s izuzećem za Cd u pepelu i filter prašini te Zn i Cu u bazičnoj troski i pepelu (Narodne novine 32 / 10). Međutim, s obzirom da to nije tlo, već materijal koji će se umiješati u tlo ne možemo koristiti maksimalno dozvoljene koncentracije za tlo. Na primjer, MDK za Cd u kanalizacijskom mulju je 5 mg / kg, pri čemu i drveni pepeo i filterska prašina ispunjavaju propisane uvjete. Stoga, primjena sva četiri kalcizacijska materijala nije pokazala povećanje štetnih elemenata u tragovima u tlu. Nadalje, koncentracije toksičnih elemenata u tragovima u lucerne također nisu pokazivale povećane vrijednosti. Stoga se filtrirana prašina, drveni pepeo i karbokalk mogu koristiti kao kalcizacijski materijali u poljoprivredi.

## 9. SUMMARY

Acidic soils with pH values below 5.5 are widely distributed throughout Croatia and they cover up to 20.3% of the continental part of Croatia and even 50% of arable land. Acidity is one of the reasons for reduced fertility of soil as soil with low pH can have the toxicity effect of harmful trace metals, lack of calcium and magnesium, and phosphorus chemical fixation. Therefore, often liming is applied as a measure to raise the soil pH to optimum.

The aim of our research was to compare four different liming materials, by-products from different industries (wood ash, filter dust, lime and slag) and to evaluate their effectiveness in neutralising soil pH but also to test for the possible negative effect of input of harmful trace elements. Wood ash came from biomass electricity plant, filter dust from cement factory, lime from sugar factory and blast-furnace slag from iron and steel making industry. Out of these four only lime from sugar factory is commonly used as lime material available on the market. Two field trials were set up to determine the effect of the studied materials to neutralize the acidity, and the impact on soil fertility and nutrient status in the soil. We hypothesise that lime materials with high concentrations of trace elements might increase trace element concentrations in the soil.

The results showed that filter dust, wood ash and lime from sugar factory raised the pH of the soil significantly while slag failed to do so. The yield of alfalfa was not affected by any of the observed materials however wood ash increased significantly the concentrations of potassium and phosphorus in soil.

Concentrations of potentially toxic elements in soils (Cu, Pb, Zn and Cd) in the analysed materials were below the maximum permissible concentrations for soils, with exceptions for Cd in ash and filter dust and Zn and Cu in slag and ash (Official gazette 32/10). However, considering that this is not the soil but the material that will be mixed into the soil MPC for soil cannot be taken into account. For example, MPC concentrations of Cd in the sewage sludge are 5 mg/kg by which ash and filter dust meet the prescribed conditions. Therefore, the application of all four liming materials did not show the increase of harmful trace elements in the soil. Furthermore, concentrations of toxic trace elements in alfalfa also showed no increased values. Therefore, filter dust, wood ash and lime from sugar factory can be used as liming materials in agriculture.

## **10. POPIS SLIKA**

Slika 1. Shema pokusa u Beljevinama (str. 7.)

Slika 2. Uzorak tla iz heavy metal free mlina (str. 10.)

Slika 3. Određivanje ukupne mase stabljike i lista (str. 11.)

Slika 4. Usitnjavanje uzoraka lucerne u heavy metal free mlinu ( str.11.)

Slika 5. Razaranje uzoraka lucerne (str. 12.)

## 11. POPIS TABLICA

Tablica 1. Početno stanje ( str.13.)

Tablica 2. Koncentracije makroelemenata i neutralizacijska vrijednost (NV) istraživanih kalcijzacijskih materijala ( str.13.)

Tablica 3. Primijenjene količine kalcizacijskih materijala (str.14.)

Tablica 4. Koncentracije makroelemenata, mikroelemenata i toksičnih elemenata u istraživanim kalcijzacijskim materijalima (str.14.)

Tablica 5. Utjecaj kalcizacije na pH tla (str.15.)

Tablica 6. Utjecaj kalcizacije na Hk tla (str.15.)

Tablica 7. Utjecaj kalcizacije na prinos lucerne (str.16.)

Tablica 8. Utjecaj kalcizacije na raspoloživi fosfor (str.16.)

Tablica 9. Utjecaj kalcizacije na raspoloživi kalij (str.17.)

Tablica 10. Utjecaj kalcizacije na koncentracije Fe u tlu (str.18.)

Tablica 11. Utjecaj kalcizacije na koncentracije Fe u biljci (str.18.)

Tablica 12. Utjecaj kalcizacije na koncentracije Cu u tlu (str.19.)

Tablica 13. Utjecaj kalcizacije na koncentracije Cu u biljci (str.20.)

Tablica 14. Utjecaj kalcizacije na koncentracije Zn u tlu (str.20.)

Tablica 15. Utjecaj kalcizacije na koncentracije Zn u biljci (str.21.)

Tablica 16. Utjecaj kalcizacije na koncentracije Cd u tlu (str.21.)

Tablica 17. Utjecaj kalcizacije na koncentracije Cd u biljci (str.21.)

Tablica 18. Utjecaj kalcizacije na koncentracije Pb u tlu (str.22.)

Tablica 19. Utjecaj kalcizacije na koncentracije Pb u biljci (str.22.)

## **12.POPIS GRAFIKONA**

Grafikon 1. Graf 1. Koncentracije željeza u biljnoj tvari (str.19.)

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku  
Fakultet agrobiotehničkih znanosti Osijek  
Sveučilišni diplomski studij, smjer Ishrana bilja i tloznanstvo

Diplomski rad

### UTJECAJ KALCIZACIJSKIH MATERIJALA NA KONCENTRACIJE TEŠKIH METALA U TLU

Jelena Pena

#### Sažetak:

Kisela tla pH reakcije ispod 5.5 su široko rasprostranjena diljem Hrvatske i pokrivaju do 20,3% kontinentalnog dijela Hrvatske te čak 50% obradivih površina. Kiselost tla je jedan od razloga smanjenja plodnosti tla, jer tlo s niskim pH može imati toksičan učinak prouzrokovan teškim metalima, nedostatak kalcija i magnezija te kemijsku fikciju fosfora. Stoga se često primjenjuje kalcizacija kao mjera za podizanje pH tla na optimum.

Cilj našeg istraživanja bio je usporediti četiri različita kalcizacijska materijala, nusproizvoda iz različitih industrija (drveni pepeo, filter prašina, karbokalk i bazična troska) i ocijeniti njihovu učinkovitost u neutraliziranju pH tla, ali i testirati mogući negativni učinak unosa štetnih teških metala. Drveni pepeo je dobiven iz postrojenja za proizvodnju biomase, filterska prašina iz tvornice cementa, karbokalk iz tvornice šećera i te bazična troske iz Željezare Sisak. Od ovih materijala samo je karbokalk registrirano sredstvo koje se koristi za kalcizaciju. Pokus je postavljen na dva lokaliteta kako bi se ispitao utjecaj materijala na neutralizaciju kiselosti i na plodnost tla te stanje hranjiva u tlu.

Rezultati su pokazali da su filterna prašina, drveni pepeo i karbokalk statistički značajno podigli pH vrijednost tla, dok bazična troska nije. Niti jedan istraživani materijal nije utjecao na prinos lucerne, međutim drveni pepeo je značajno povećavao koncentracije kalija i fosfora u tlu.

Koncentracije potencijalno toksičnih elemenata u tlima (Cu, Pb, Zn i Cd) u analiziranim materijalima bile su ispod maksimalno dopuštenih koncentracija za tlo, s izuzećem za Cd u pepelu i filter prašini te Zn i Cu u bazičnoj troski i pepelu (Narodne novine 32 / 10). Međutim, s obzirom da to nije tlo, već materijal koji će se umiješati u tlo ne možemo koristiti maksimalno dozvoljene koncentracije za tlo. Na primjer, MDK za Cd u kanalizacijskom mulju je 5 mg / kg, pri čemu i drveni pepeo i filterna prašina ispunjavaju propisane uvjete. Stoga, primjena sva četiri kalcizacijska materijala nije pokazala povećanje štetnih elemenata u tragovima u tlu. Nadalje, koncentracije toksičnih elemenata u tragovima u lucerne također nisu pokazivale povećane vrijednosti. Stoga se filterna prašina, drveni pepeo i karbokalk mogu koristiti kao kalcizacijski materijali u poljoprivredi.

**Rad je izrađen na:** Fakultetu agrobiotehničkih znanosti Osijek

**Mentor:** doc.dr.sc. Vladimir Ivezic

**Broj stranica:** 33

**Broj slika:** 5

**Broj grafikona:** 1

**Broj tablica:** 19

**Broj literaturnih navoda:** 23

**Broj priloga:** -

**Jezik izvornika:** Hrvatski

**Ključne riječi:** lucerna, kalcizacija, teški metali

#### Datum obrane:

#### Stručno povjerenstvo za obranu:

- 1.prof.dr.sc. Brigita Popović, predsjednik
- 2.izv.prof.dr.sc. Vladimir Ivezic, mentor
- 3.doc.dr.sc. Jurica Jovic, član

**Rad je pohranjen u:** Knjižnica Fakulteta agrobiotehničkih znanosti Osijek, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Vladimira Preloga 1, Osijek.



## **BASIC DOCUMENTATION CARD**

**Josip Juraj Strossmayer University of Osijek**  
**Agrobiotechnical Sciences Osijek**  
**University Graduate Studies, Plant nutrition and soil science**

**Graduate thesis Faculty of**

### **EFFECT OF LIME MATERIAL ON TRACE METAL CONCENTRATIONS IN SOIL**

Jelena Pena

#### **Summary:**

Acidic soils with pH values below 5.5 are widely distributed throughout Croatia and they cover up to 20.3% of the continental part of Croatia and even 50% of arable land. Acidity is one of the reasons for reduced fertility of soil as soil with low pH can have the toxicity effect of harmful trace metals, lack of calcium and magnesium, and phosphorus chemical fixation. Therefore, often liming is applied as a measure to raise the soil pH to optimum.

The aim of our research was to compare four different liming materials, by-products from different industries (wood ash, filter dust, lime and slag) and to evaluate their effectiveness in neutralising soil pH but also to test for the possible negative effect of input of harmful trace elements. Wood ash came from biomass electricity plant, filter dust from cement factory, lime from sugar factory and blast-furnace slag from iron and steel making industry. Out of these four only lime from sugar factory is commonly used as lime material available on the market. Two field trials were set up to determine the effect of the studied materials to neutralize the acidity, and the impact on soil fertility and nutrient status in the soil. We hypothesise that lime materials with high concentrations of trace elements might increase trace element concentrations in the soil.

The results showed that filter dust, wood ash and lime from sugar factory raised the pH of the soil significantly while slag failed to do so. The yield of alfalfa was not affected by any of the observed materials however wood ash increased significantly the concentrations of potassium and phosphorus in soil.

Concentrations of potentially toxic elements in soils (Cu, Pb, Zn and Cd) in the analysed materials were below the maximum permissible concentrations for soils, with exceptions for Cd in ash and filter dust and Zn and Cu in slag and ash (Official gazette 32/10). However, considering that this is not the soil but the material that will be mixed into the soil MPC for soil cannot be taken into account. For example, MPC concentrations of Cd in the sewage sludge are 5 mg/kg by which ash and filter dust meet the prescribed conditions. Therefore, the application of all four liming materials did not show the increase of harmful trace elements in the soil. Furthermore, concentrations of toxic trace elements in alfalfa also showed no increased values. Therefore, filter dust, wood ash and lime from sugar factory can be used as liming materials in agriculture.

**This is performed at:** Faculty of Agrobiotechnical Sciences Osijek

**Mentor:** Vladimir Ivezić, assistant professor

**Number of pages:** 33

**Number of figures:** 5

**Number of chart:** 1

**Number of tables:** 19

**Number of references:** 23

**Number of appendices:** -

**Original in:** Croatian

**Key words:** alfa-alfa, liming, trace elements

**Thesis defended on date:**

#### **Reviewers:**

1. Prof. dr. sc. Brigita Popović, president of the Commission

2. Ass. profesor Vladimir Ivezić, mentor

3. Assistant profesor Jurica Jović, member of the Commission

**Thesis deposited at:** Library, Faculty of Agrobiotechnical Sciences Osijek, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Vladimira Preloga 1, Osijek.