

# Modeliranje raspoloživosti teških metala u tlima Panonskog bazena

---

**Kraljević, Dejana**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2015**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of agriculture / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Poljoprivredni fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:151:584089>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-25**



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  
**POLJOPRIVREDNI FAKULTET U OSIJEKU**

Dejana Kraljević, apsolvant

Diplomski studij Povrčarstvo i cvjećarstvo

**MODELIRANJE RASPOLOŽIVOSTI TEŠKIH METALA U TLIMA  
PANONSKOG BAZENA**

**Diplomski rad**

**Osijek, 2015.**

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU  
**POLJOPRIVREDNI FAKULTET U OSIJEKU**

Dejana Kraljević, apsolvent

Diplomski studij Povrčarstvo i cvjećarstvo

**MODELIRANJE RASPOLOŽIVOSTI TEŠKIH METALA U TLIMA  
PANONSKOG BAZENA**

**Diplomski rad**

Povjerenstvo za ocjenu i obranu diplomskog rada:

1. doc. dr. sc. Vladimir Ivezić, predsjednik
2. prof. dr. sc. Zdenko Lončarić, mentor
3. doc. dr. sc. Krunoslav Karalić, član

**Osijek, 2015.**

## Sadržaj

<b>1. UVOD</b> .....	1
1.1. Cilj istraživanja .....	6
<b>2. PREGLED LITERATURE</b> .....	7
<b>3. MATERIJAL I METODE</b> .....	16
3.1. Izbor proizvodne površine i uzorkovanje tla .....	16
3.2. Analize tla .....	16
3.2.1. pH reakcija tla .....	16
3.2.2. Određivanje sadržaja ukupnog dušika u tlu .....	17
3.2.3. Određivanje sadržaja ukupnog ugljika u tlu .....	18
3.2.4. Određivanje sadržaja topivog ugljika u tlu .....	19
3.2.5. Određivanje ukupnih koncentracija teških metala u tlu .....	20
3.2.6. Određivanje vodotopivih koncentracija teških metala u tlu .....	20
3.2.7. Određivanje KIK-a .....	21
3.3. Statistička obrada podataka .....	22
<b>4. REZULTATI</b> .....	23
4.1. Osnovna agrokemijska svojstva tla .....	23
4.1.1. pH reakcija tla .....	23
4.1.2. Ukupni dušik .....	24
4.1.3. Ukupni ugljik u tlu .....	24
4.1.4. Vodotopivi ugljik u tlu .....	25
4.1.5. KIK .....	25
4.2. Ukupne koncentracije teških metala u tlu .....	26
4.2.1. Ukupni krom .....	26
4.2.2. Ukupno željezo .....	27
4.2.3. Ukupni nikal .....	27
4.2.4. Ukupni cink .....	28
4.2.5. Ukupni selen .....	28
4.2.6. Ukupni kadmij .....	29
4.3. Koncentracije raspoloživih frakcija teških metala u tlu .....	30
4.3.1. Vodotopivi krom .....	30
4.3.2. Vodotopivo željezo .....	31
4.3.3. Vodotopivi nikal .....	32
4.3.4. Vodotopivi selen .....	33
4.3.5. Vodotopivi kadmij .....	34
4.3.6. Vodotopivi cink .....	35
<b>5. RASPRAVA</b> .....	37
5.1. Usporedbe ukupnih koncentracija teških metala .....	37
5.1.1. Usporedba ukupnih koncentracija teških metala s propisanim dopuštenim vrijednostima u tlu .....	37
5.1.2. Usporedba ukupnih koncentracija teških metala međusobno .....	38
5.2. Usporedbe raspoloživih frakcija teških metala .....	38
5.3. Utjecaj kemijskih svojstava tla na raspoložive frakcije teških metala ..	39
5.4. Matematičko modeliranje raspoloživosti teških metala u tlu .....	40
<b>6. ZAKLJUČAK</b> .....	44

<b>7. POPIS LITERATURE .....</b>	<b>45</b>
<b>8. SAŽETAK .....</b>	<b>47</b>
<b>9. SUMMARY .....</b>	<b>48</b>
<b>10. Popis tablica .....</b>	<b>49</b>
<b>11. Popis grafikona .....</b>	<b>50</b>
<b>8. TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA .....</b>	<b>51</b>
<b>9. BASIC DOCUMENTATION CARD .....</b>	<b>52</b>

## 1. UVOD

Tlo je prirodno tijelo nastalo od čvrste ili rastresite stijene pod utjecajem pedogenetskih činitelja (klima, matični supstrat, organizmi, reljef i vrijeme) i pedogenetskih procesa (stvaranje i razgradnja organske tvari sa sintezom humusa, trošenje primarnih minerala, tvorba sekundarnih minerala i organomineralnih tvari, različiti oblici migracije). Pedogenetski procesi oblikuju matičnu stijenu u posebno izdvojeni dio Zemljine kore u kojem se razlikuju pedogenetski horizonti sa specifičnim fizikalnim, kemijskim i biološkim svojstvima koji su drugačiji od prvobitne matične podloge.

Onečišćenje tla različitim zagađivačima izravno utječe na proizvodnu funkciju poljoprivrednih tala uzrokujući njegovu degradaciju. Značajno mjesto u onečišćenju i kontaminaciji tala pripada skupini elemenata zajednički nazvanih „teški metali”. Ipak, nisu svi teški metali toksični. Veliki dio njih pripada skupini esencijalnih mikroelemenata (npr. željezo, mangan, cink, bakar) neophodnih za život biljaka, životinja i ljudi. Međutim, esencijalni mikroelementi iz skupine teških metala uz preveliku koncentraciju i bioraspoloživost u okolišu mogu imati toksičan učinak na biljke i životinje, te svojom koncentracijom kontaminirati hranu.

Teške metale definiramo njihovom relativnom gustoćom. U Republici Hrvatskoj teškim metalima definiramo elemente relativne gustoće iznad  $5 \text{ g/cm}^3$ , te stoga tu ne ubrajamo titan (Ti), ali ni aluminij (Al) koji izaziva fitotoksičnost u kiselim tlima.

Teške metale često proučavamo s gledišta onečišćenja okoliša i toksičnog učinka te nerijetko u ovu skupinu svrstavamo i selen (Se) koji je nemetal, te arsen (As) i bor (B) koji su polumetali. Time je narušen kriterij pripadnosti elemenata teškim metalima te je navedenu skupinu primjerenije nazvati elementima u tragovima.

Elementi u tragovima su grupa kemijskih elemenata koji su prisutni u litosferi i većini tala, biljaka i živih organizama u vrlo niskim koncentracijama ( $100 \text{ mg kg}^{-1}$  ili manje) (Phipps, 1981.). Metali koji su potencijalno opterećenje okoliša (Zn, Cu, Co, Cr, Ni, Mo, Pb, Hg, Cd) mogu biti esencijalni (Zn, Cu, Ni, Mo), korisni (Co) ili toksični bez esencijalnog ili korisnog učinka (Cr, Cd, Hg, Pb).

Teški metali u tlu posljedica su prirodnih (nasljeđe iz matične stijene) i antropogenih procesa (urbanizacija, industrijalizacija, promet i poljoprivredna proizvodnja).

Prirodni procesi obuhvaćaju trošenje stjenovitog gornjeg dijela litosfere (debljine 6-12 km ispod oceana i 4060 km u kontinentu), iz kojeg nastaje tlo, vulkanskim erupcijama, erozijom i zagrijavanjem sunčevom energijom.

Prirodno podrijetlo Cu, Zn, Cd i Pb, koji su ekološki najzanimljiviji teški metali, najčešće je povezano sa sumpornim mineralima koji u okolišu brzo oksidiraju te se metalni kation odvajaju od sumpora u ranoj fazi trošenja minerala (He et al., 2005.). U kasnijim fazama pedogeneze Cu, Zn i Cd su u sastavu Mn oksida dok je Pb u sastavu Fe oksida i hidroksida. Tla nastala na pješčanjacima i kiselim magmatskim stijenama sadrže manje teških metala od tala nastalih na alkalnim magmatskim stijenama i sedimentnim škriljcima koja sadrže veće količine Cu, Zn, Mo, Pb, a mogu sadržavati i iznad 200 mg/kg Cd.

Antropogeni procesi pridonose akumulaciji teških metala primjenom gnojidbe mineralnim gnojivima (tablica 2.), gnojidbe organskim gnojivima, aplikacijom pesticida, navodnjavanjem i kondicioniranjem tla (Lončarić i sur., 2012.). Od mineralnih gnojiva najveće značenje imaju fosfatna gnojiva koja sadrže teške metale kao nečistoće (najveća pozornost pridaje se koncentraciji kadmija). Kalcizacijom karbokalkom također je moguć unos velikih količina teških metala, čak i nekoliko puta većih nego fosfatnim gnojivima. Međutim kalcizacijom se unese u tlo i velika količina esencijalnih teških metala (4,4 g/ha Mo, 390 g/ha Cu, 770 g/ha Zn, 3 kg/ha Mn, 55 kg/ha Fe) što nije slučaj sa fosfatnim gnojivima. Također, kalcizacijom neutraliziramo suvišnu kiselost što smanjuje topivost i bioraspoloživost teških metala. Teški metali mogu se unijeti i irigacijom ukoliko se koristi otpadna voda iz domaćinstva ili industrijska voda. Sredstva za zaštitu bilja odnosno pesticidi, fungicidi i herbicidi također sadrže Cu, Zn, Fe, Mn i As. Kontinuiranom upotrebom organskih gnojiva (tablica 1.) također dolazi do akumulacije teških metala čime i njihove ukupne koncentracije u tlima. Pozitivan učinak organske gnojidbe je što se pored toksičnih, tlo obogaćuje i esencijalnim teškim metalima čime se povećava njihova bioraspoloživost, posebno na laganim pjeskovitim i karbonatnim tlima. Negativna posljedica je povećanje koncentracije i raspoloživosti toksičnih teških metala kao Cd i Pb (Lončarić i sur., 2012.).

Tablica 1: Sadržaj nekih teških metala u organskim gnojivima (mg/kg suhe tvari)

(Amlinger i sur., 2004.)

mg kg <sup>-1</sup>	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	As
Goveda gnojnica	00,21-0,61	4,6-17,0	42-71	0,04-0,33	3-21	5-29	166-237	0,35-0,62
Goveda gnojvka	0,22-0,76	5,0-56,0	33-60	0,04-0,38	4-47	5-18	109-347	0,67-1,77
Svinjska gnojnica	0,31-0,82	8,4-20,0	294-499	0,03-0,2	11-26	3,5-29	619-1270	0,52-0,83
Svinjska gnojovka	0,43-1,0	10,5-14,0	276-740	0,04	8,7-24	8,7-13	733-1450	-
Gnoj peradi	0,8-2,86	4,4-13,0	61-137	0,02-0,15	7,1-31	3,4-29	302-636	0,49-0,89
Gnoj koza i ovaca	0,28-0,41	6,3-60,0	26-41	0,17	6,8-16	3,4-28	107-204	0,99-2,65

Tablica 2: Teški metali u mineralnim gnojivima (mg/kg) (Amlinger i sur., 2004.)

mg kg <sup>-1</sup>	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
KAN	0,31	10,49	4,99	4,71	24,61	55,02
AN	0,03	1,33	6,33	0,30	0,20	2,30
UREA	0,15	0,68	0,38	0,48	0,36	2,4
Ostala dušična gnojiva	0,10	6,55	5,15	10,4	1,0	4,0
Super fosfat	20,84	223,50	21,35	31,27	7,20	380,0
Tomasov fosfat	0,58	1742,67	30,33	22,0	8,33	56,50
Ostala fosforna gnojiva	7,51	146,67	15,37	15,37	1,83	225,33
Sirovi kalijev karbonat	0,06	10,70	2,35	5,40	0,77	1,57
Kalijev klorid	0,10	3,25	3,35	1,25	0,65	4,10
Kalijev sulfat	0,09	5,30	3,40	1,90	0,85	2,30
Dušično fosforna gnojiva	10,23	84,75	24,80	17,10	2,55	115,75
Fosforno kalijeva gnojiva	4,80	388,50	22,90	21,40	2,65	153,50

Nriagu (1989.) je utvrdio vrlo visoke udjele pojedinih teških metala kao posljedicu antropogenih aktivnosti (tablica 3.) na globalnoj razini u ukupnim atmosferskim depozicijama (96% za Pb, 85% Cd, 75% V, 66% Zn, 65% Ni, 61% As, 59% Hg, 56% Cu, 52% Mo, 42% Se i 41% Cr). 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.). 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.).



Tablica 3.: Izvori onečišćenja i onečišćujuće tvari (*Manual-Sampling and samplepretreatment for soil pollutant monitoring, 2003.*)

Izvor onečišćenja	Onečišćujuća tvar						
	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Hg	Zn
<b>1. Energetika</b>							
Termoelektrane	x	x	x				x
Plinare i deponije ugljena	x	x					x
<b>2. Odlagališta otpada</b>							
Inertni i opasni otpad	x	x	x	x	x	x	x
Spaljivanje otpada	x	x	x	x	x	x	x
Recikliranje životinjskih lešina i životinjskog otpada	x	x	x	x	x	x	x
Postrojenja za obradu otpadnih voda	x	x	x	x	x	x	x
<b>3. Industrija</b>							
Proizvodnja mineralnih gnojiva	x	x		x			x
Naftne i plinske bušotine	x	x	x	x		x	x
Naftovodi i plinovodi	x	x	x	x			x
Metalna industrija	x	x	x	x	x		x
Pilane i mjesta obrade i prerade drveta			x	x			
Sredstva za zaštitu bilja	x	x		x		x	x
<b>4. Tla u poljoprivrednoj proizvodnji</b>							
Tla na kojim se koristi mulj iz pročišćavanja otpadnih voda	x	x	x	x	x	x	x
Kućni vrtovi	x	x		x		x	x
Vinogradi	x	x		x			
Intenzivna upotreba organskih tekućih gnojiva	x	x		x			x
<b>5. Rudarske djelatnosti</b>							
Podzemno rudarstvo i srodne djelatnosti	x	x	x	x	x	x	x
Površinski kopovi i kamenolomi	x	x	x	x	x	x	x

Biljkama su za usvajanje raspoložive znatno manje koncentracije teških metala nego je njihova ukupna raspoloživost u tlu. Raspoloživost u tlu ovisi o svojstvima tla i pojedinom elementu.

Inhibicija rasta biljaka i produktivnosti usjeva uslijed suviška teških metala poput Cu, Cd, Zn ili Ni u kontaminiranom tlu se smatra globalnim problemom poljoprivrede. Teški metali preko biljaka ulaze u hranidbeni lanac životinja i čovjeka te mogu imati razorne posljedice. U toksičnim koncentracijama mogu inicirati slobodne radikale kisika koji oštećuju proteine u enzimima, lipide u membranama i nukleinske kiseline. Sekundarni

efekti toksičnosti se očituju kao poremećaji vodnog režima, aktivnosti hormona, usvajanja hraniva, inhibicija fotosinteze i translokacije asimilata.

Tla se od suvišne količine teških metala mogu „čistiti“ sustavima bioremedijacije. Biljke hiperakumulatori, koriste se za “čišćenje tla”. Takve ili biljne vrste tolerantne na povećanu koncentraciju teškog metala reagiraju određenim mehanizmima otpornosti, poput kompleksiranja iona metala s organskim kiselinama (oksalna, jabučna, limunska), proteinima ili polipeptidima (fitokelatini), izolacije metala u vakuolama i neutralizacije metalom induciranih ROS (antioksidativni enzimi, prolin i drugi antioksidansi) (Teklić, 2012.).

Ovisno o strategiji pročišćavanja, biljka navedenim procesima imobilizira ili uklanja onečišćivač iz tla (Oliver i sur., 1993., Xu i Johnson 1995., \*\*\*,2000a). Za strategiju blokiranja (imobilizacije) primjenjuje se fitostabilizacija s biljkama koje su tolerantne na metale kako bi mehanički stabilizirale onečišćenje tla. Fitoimobilizacija sprječava transport metala upotrebom biljaka koje minimiziraju mobilnost onečišćivača u tlu. Fitoekstrakcijom se iz tla izvlače metali pomoću biljaka koje ih usvajaju korijenom i translociraju u nadzemna tkiva. Ove metode sanacije su ekološki prihvatljive i vrlo jeftine. Jedini problem je dugotrajnost procesa jer je za njegovo uspješno provođenje potrebno i do 20 godina. Drugi nedostatak je skladištenje i uništavanje fitoremedijacijskih biljaka.

### **1.1. Cilj istraživanja**

Cilj ovog istraživanja je utvrditi:

1. utjecaj kemijskih svojstava tla na raspoloživost teških metala u tlu
2. pogodnost matematičkih modela za procjenu raspoložive frakcije teških metala u tlu.

Osnovne su hipoteze ovoga rada:

1. kemijska svojstva tla utječu na raspoložive koncentracije teških metala u tlu
2. matematičkim modelima postiže se različita točnost procjene raspoloživosti teških metala u tlu
3. udjeli raspoloživih frakcija teških metala u ukupnim koncentracijama u tlu značajno se razlikuju.

## 2. PREGLED LITERATURE

Potrebno je istaknuti kako tekuću fazu tla čini voda sa suspendiranim koloidnim česticama i različitim otopljenim organskim i mineralnim tvarima. Stoga u otopini tla nastaju brojne kemijske reakcije čiji smjer i rezultati određuju dinamiku hraniva u tlu. Voda je univerzalno otapalo, te je stoga otopina tla najaktivnija sastavnica tla. U njoj nastaju pedogenetski procesi, iz nje biljka usvaja hraniva i sva onečišćenja u pristupačnom obliku. Koncentracija otopine je sadržaj u vodi otopljenih tvari izražen u mg/kg ili postocima u odnosu na masu tla. Topivost metala u otopini tla ovisi o svojstvima tla (pH, otopljenom organskom ugljiku, organskoj tvari, ukupnoj koncentraciji teških metala u tlu), temperaturi i svojstvima pojedinog metala. Lakša tla se lakše i brže ispiru od težih pa je i koncentracija teških metala u takvim tlima niža (Kisić i sur., 2012.).

Ukupna koncentracija teških metala u tlu nije dobar pokazatelj njihove dostupnosti biljkama, ali se najčešće koristi za određivanje najviše dopuštene razine metala u tlu. Podaci o ukupnim koncentracijama metala u čvrstoj fazi tla zajedno s različitim kemijskim parametrima tla koriste se za modeliranje koncentracija metala u otopini tla (Sauve i sur., 2006.; Lofts i sur., 2004.; Almas i sur., 2005.). Kemijska svojstva metala utječu na njihovu mobilnost i bioraspoloživost.

Nedavna istraživanja su pokazala dobru korelaciju između ukupne koncentracije teških metala u tlu i njihove koncentracije u otopini (Lofts i sur., 2004.; Almas i sur., 2005.).

Teški metali nisu jedini onečišćivači tla, ali posljednjih godina privlače sve veću pažnju kao kontaminatori. Pod tim pojmom podrazumjeva se udio teškog metala u tlu u količini u kojoj uzrokuje vidljiv ili mjerljiv poremećaj neke uloge tla. To se ponajprije odnosi na plodnost tla kao najvažniju značajku, te pogodnost za normalan rast i razvoj kulturne biljke (Bašić i sur., 1997., Nriagu i Pacyna, 1998., Kadović i Knežević, 1999.).

Akumulacija teških metala ima utjecaj na tlo direktno mu ugrožavajući prirodnu funkciju, ili indirektno ugrožavajući biosferu bio-akumulacijom i uključivanjem u hranidbeni lanac. Biljke koje su naizgled zdrave mogu akumulirati teške metale u koncentracijama koje mogu ugroziti ljudsko zdravlje što dodatno pogoršava toksičnost teških metala (Harris i sur., 1996.). Metali se akumuliraju u tlu i tkivima živih organizama jer ne podliježu metaboličkom raspadanju. Njihova akumulacija ne mora nužno biti toksična jer određeni metali formiraju vrlo stabilne spojeve ili su neaktivni na drugačiji

način (Romić i Romić, 2002.).

Neki su teški metali ujedno i mikrohraniva i fitotoksični. Problem je što je granica između mikrognojiva i fitotoksičnosti vrlo mala. U periodnom sastavu 65 elemenata ima svojstva metala: visoku gustoću, visoku toplinsku provodljivost i kovnost. Od 10 najzastupljenijih elemenata u litosferi sedam pripada teškim metalima (Kisić, 2012.)

Poznato je da su esencijalni elementi u tragovima potrebni u svim biljnim organima za aktivnost brojnih enzima i proteina (Krämer i sur. 2007), a imaju sličnu ulogu i u drugim organizmima. Metali također mogu izazvati niz promjena koje mogu dovesti do fitotoksičnosti (Gratão i sur. 2009; Kopittke i sur. 2010; Luks i sur. 2011).

Nedostatak esencijalnih elemenata u tlu direkto će utjecati na smanjenje produktivnosti uroda. Međutim znatno veći problem je činjenica da niska koncentracija ovih elemenata u biljkama negativno utječe na zdravlje ljudi i životinja ukoliko pretežno biljke koristimo kao hranu (Marschner, 1995; Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007). S druge strane, akumulacija toksičnih elemenata u tlu i biljkama može uzrokovati smanjenje prinosa biljke, ali i metaboličke poremećaje kod životinja i ljudi (Adriano, 2001).

Ekološki je najzanimljiviji dio teških metala koji se veže na adsorpcijski kompleks tla ili se nalazi u ionskom obliku u otopini tla. Taj ionski oblik je biljkama pristupačan pa ga one usvajaju korijenom, a određeni se dio ispire u podzemne vode. Količina i vrsta teških metala koje će biljka usvojiti ovise o vrsti, dominantnom tkivu, koncentraciji i dostupnosti elemenata u tlu, udaljenosti od izvora emisije, te godišnjem dobu i vremenskim prilikama (Huton i Symon, 1986., Čoga, 2000., Kadović i sur., 2000., Nan i sur., 2002., Xie i sur., 2006., Zu, 2008.).

Biljka usvajaju mobilne iona iz otopine tla u količini razmjernoj koncentracijama otopine tla, ali ukupna količina usvojenih iona ovisi i o masi i volumenu korijena. Kod usvajanja ortofosfata, mikrohraniva i ostalih tvari biljkama pomažu i mikorizne gljive. Usvajanje metala korijenom biljaka može se odvijati pasivnim i aktivnim (metaboličkim) procesima. Pasivni način uključuje difuziju iona iz otopine tla u korijenovu endodermu. S druge strane, aktivno usvajanje odvija se nasuprot koncentracijskom gradijentu, ali uz utrošak energije.

Istraživanja raspoloživosti metala u tlu usredotočena su uglavnom na tla koja su kontaminirana prevelikom količinom teških metala (tablica 4.), a u svrhu predviđanja

topivosti potencijalno toksičnih metala i modeliranja potencijalnog rizika. Vrlo malo prediktivnih regresijskih modela su za istraživanja koristili podatke iz nezagađenih ili neznatno onečišćenih tala (Meers et al. 2005).

Do početka 60-ih godina 20. stoljeća problem onečišćenja tala skoro nije postojao. Sva onečišćenja i nesreće smatrale su se nužnim i opravdanim radi što boljeg prosperiteta cjelokupne zajednice (Butorac, 1999.).

Tablica 4. Najonečišćenije lokacije na Zemlji ([www.blacksmithinstitute.org](http://www.blacksmithinstitute.org), 2010.)

Lokacija	Onečišćeni medij	Onečišćivač	Broj ugroženog stanovništva	Izvor onečišćenja
Haina, Dom. Republika	Tlo	Pb	85 000	Recikliranje baterija
Ranipet, Indija	Voda i tlo	Cr	3 500 000	Industrija štavljena i prerade kože
Dzerzhinsk, Rusija	Voda, tlo i zrak	Pb, As, Hg	300 000	Kemijsko oružje
Norilsk, Rusija	Zrak, voda i tlo	Sr, Cs, Ni, Cu, Co, Pb, Se	134 000	Proizvodnja platine i nikla
Pristan, Rusija	Tlo	Pb, Cd, Hg, Sb	90 000	Rudnici olova
Černobil, Ukrajina	Tlo i voda	Radioaktivni materijali	5 500 000	Černobilska katastrofa
Kabwe, Zambija	Tlo	Pb	250 000	Rudarstvo
La Oroya, Peru	Zrak i tlo	Pb, Cu, Zn	35 000	Rudarstvo

Tek posljednjih dekada počela su intenzivnija istraživanja pristupačnosti i mobilnosti teških metala u tlu, kao indikator potencijalnog rizika toksičnosti i negativnih posljedica na kvalitetu tla i vode, te potreba za ocjenom utjecaja na okoliš budući da broj kontaminiranih područja raste.

Na raspoloživost teških metala najviše utječe pH tla. Bor i molibden postaju toksični pri visokoj alkalnosti tla, dok su željezo i mangan toksični u kiselim tlima (Lončarić i sur., 2008.).

Pristupačnost teških metala biljkama, te njihova migracija u dublje slojeve tla, u najvećoj mjeri ovise o frakcijama u kojima se nalaze u tlu: izmjenjiva, karbonatna, Fe i Mn oksidna, organska i rezidualna frakcija (Čoga, 2000.). Tla bogatija koloidno-organskim i mineralnim tvarima mogu imobilizirati metale u većoj mjeri nego tla siromašna organo-

mineralnim kompleksima. Dakle, silikati, fosfati, karbonati, oksidi i organske tvari mogu pridonijeti zadržavanju metala (McBride i sur, 1997.).

U saturiranim tlima izloženim nedostatku kisika oksidoredukcijski procesi utječu na tvorbu kompleksnih spojeva sulfida s organskim tvarima, te adsorpciju metala na hidrokside željeza i mangna (Čoga, 2000.).

Najveći dio tvari koje se smatraju onečišćivačima zapravo su prirodni sastojci tla i podzemnih voda u tragovima. Određivanje ukupnog sadržaja teških metala u tlu osnovni je pokazatelj za određivanje stupnja onečišćenosti tla te se procjena rizika i izravnih učinaka onečišćenja zasniva na njihovoj biopristupačnosti i mobilnosti (Salomons, 1995).

Željezo (Fe) se u tlu i biljkama nalazi kao dvovalentan (fero) i trovalentan (feri) kation, te u odgovarajućim spojevima. Potječe iz mnogobrojnih primarnih i sekundarnih minerala, a ukupni sadržaj obično je između 0.5 i 4 % (prosječno 3.2 %). Tla s puno organske tvari imaju i organske rezerve željeza. Kao biogeni element, željezo spada u grupu esencijalnih elemenata. Važno je za život biljaka i životinja i nalazi se u sastavu hemoglobina i kloroplasta. Također može biti i toksičan ukoliko se unosi više od 5 g dnevno (Vukadinović i Lončarić, 1998.). Biljke ga usvajaju kao  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  ili u obliku kelata, a neophodan je element za sintezu klorofila, redukciju nitrita i sulfata, asimilaciju dušika, transport elektrona itd. U vrlo kiselim, slabo prozračnim tlima, moguće je toksično djelovanje. Kompeticiju kod usvajanja željeza pokazuju bakar, kobalt, nikal, cink, krom i mangan, a kod viših pH vrijednosti  $Ca^{2+}$  i fosfati. Važno je napomenuti da nitratna ishrana smanjuje, a amonijska povećava usvajanje željeza. Pokretljivost u biljkama je loša jer je 80-90 % željeza čvrsto vezano. Koncentracija željeza u biljkama je 50-1000 mg  $kg^{-1}$  (Vukadinović i Lončarić, 1998.).

Mangan (Mn) je teški metal koji u tlu najvećim dijelom potječe iz  $MnO_2$ . Ukupan sadržaj u tlima je 200-3000 mg  $kg^{-1}$  od čega je biljkama raspoloživo svega 0.1-1.0 % (Vukadinović i Lončarić, 1998.). Raspoloživost mu raste povećanjem kiselosti i redukcijom do  $Mn^{2+}$ . Više mu odgovaraju teža i vlažna tla. Prosječna koncentracija u biljkama je 50-250 mg  $kg^{-1}$ . Vrlo značajnu ulogu ima u oksidoredukcijskim procesima. Toksičnost Mn javlja se kada je u tlu koncentracija veća od 1000 mg  $kg^{-1}$ . Sastavni je dio mnogih enzima, a nezamjenjiva mu je uloga u transportu elektrona u svijetloj fazi fotosinteze.

Cink (Zn) je prosječnog sadržaja u tlu od 5-20 mg/kg. Po zastupljenosti je na 24. mjestu najčešćih elemenata na Zemlji. U tlu potječe iz primarnih i sekundarnih minerala. Kisele stijene sadrže manje cinka (granit, gnajs), a alkalne znatno više (bazalt). Pristupačnost mu je veća u kiselim tlima gdje se javlja opasnost od njegovog ispiranja. Nedostatak se najčešće javlja na teškim, glinovitim tlima (Vukadinović i Lončarić, 1998.). Čvrsto se sorbira na adsorpcijski kompleks tla pa je koncentracija u vodenoj otopini tla vrlo niska. U biljkama mu je koncentracija 0.6-83 mg kg<sup>-1</sup>, ovisno o biljnoj vrsti. U biljnoj tvari uvijek je prisutan kao dvovalentni kation važan u biosintezi DNA i RNA, proteina i auksina. Povećava otpornost prema bolestima, suši i niskim temperaturama. Toksičnost se javlja pri koncentraciji od 200-500 mg kg<sup>-1</sup> u suhoj tvari lista. Cink se usvaja aktivno i kod njegovog usvajanja antagonistički djeluju veće količine kalcija i magnezija.

Bakar (Cu) je u tlu podrijetlom iz primarnih minerala gdje se nalazi u jednovalentnom obliku. Sadržaj u tlu prosječno je 5-50 mg kg<sup>-1</sup> (Vukadinović i Lončarić, 1998.). Nakon raspadanja oksidira se do Cu<sup>2+</sup> i u tom obliku ga biljke usvajaju. Proces usvajanja je aktivan i smatra se da postoji specifičan prenositelj. Zapaženo je da dobra opskrbljenost biljaka dušikom i fosforom često izaziva nedostatak bakra. U tlu gradi stabilne kompleksne spojeve s organskim kiselinama, polurazloženim ili humificiranim organskim tvarima i kao takav je biljkama slabo pristupačan te se nedostatak češće javlja na humoznim tlima dok se suvišak javlja na kiselim tlima. Biljke sadrže 2-20 mg kg<sup>-1</sup> Cu u suhoj tvari. Toksična doza za čovjeka je 100 mg (Vukadinović i Lončarić, 1998.).

Olovo (Pb) je jedan od najranije poznatih metala. Porijeklom je prvenstveno iz prometa jer je bio sastavni dio goriva pa tako biljke uz prometnicu mogu sadržavati do 150 mg kg<sup>-1</sup> Pb. U gornjim horizontima tla, gdje se najviše deponira, vrijednosti mogu doseći i do 3000 mg kg<sup>-1</sup> (Vukadinović i Lončarić, 1998.). Najčešće je u obliku sulfida kao mineral galenit (PbS), a rjeđe u obliku ceruzita (PbCO<sub>3</sub>), anglezita (PbSO<sub>4</sub>) i krokoita (PbCrO<sub>4</sub>). Iako olovo nije esencijalni element za biljke, lako se apsorbira i nakuplja u različitim biljnim dijelovima tako da njegova toksičnost izaziva inhibiciju enzimatske aktivnosti, poremećaje mineralne ishrane, vodnog režima, promjene razine hormona u biljkama i propustljivosti staničnih membrana (Teklić, 2012.).

Kadmij (Cd) je važan metal zbog industrijske upotrebe, ali i jedan od najopasnijih metala zbog svoje akumulacije u prirodi. Topljiv je u kiselinama i javlja se samo u obliku



anorganskih soli. Relativno je rijedak element i njegova koncentracija u Zemljinoj kori ne prelazi  $1,8 \times 10^{-5}$ . U prirodi se kadmij rijetko može naći kao samostalna ruda grinokit (CdS), a najčešći je kao primjesa u sulfidnim rudama cinka i olova (sfaleritu i galenitu), koje ga u prosjeku sadrže oko 0,3 % (Fleischer i sur., 1974.). Pristupačnost Cd u tlu ovisi najviše o pH reakciji tla, te sadržaju ostalih kationa (npr. Ca i Zn smanjuju usvajanje Cd). Višak u biljci može poremetiti metabolizam Fe i izazvati klorozu. Glavni izvor onečišćenja kadmijem su talionice metala, a u tlo može doći i primjenom gradskog smeća komposta i mulja kao gnojiva, te gnojidbom fosforim gnojivima. Iako nije esencijalni mikroelement, Cd se vrlo lako usvaja biljnim korijenom i akumulira u biljkama u koncentracijama koje predstavljaju rizik u hranidbenom lancu (Benavides i sur 2005.; Groppa i sur. 2012). Može izazvati ozbiljne poremećaje u fiziološkim procesima biljke, kao što je fotosinteza, vodni odnosi i usvajanje minerala (Lopez-Chuken i Young 2010.; Gill i sur 2012).

Molibden (Mo) biljke usvajaju u obliku  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Pristupačnost mu raste porastom lužnatosti. Nezamjenjiv je kod mikroorganizama koji vrše fiksaciju atmosferskog  $\text{N}_2$ . Fiziološka uloga mu je sudjelovanje u oksidaciji sulfita do sulfata, redukciji nitrata te se kod nedovoljne opskrbe molibdenom smanjuje aktivnost nitratne reduktaze i dolazi do narušavanja kloroplastne strukture. Sadržaj u tlu je izuzetno nizak, 0.6-3 mg  $\text{kg}^{-1}$ . Kisela tla s dosta slobodnog željeza i aluminijskih sadrže malo molibdena (Vukadinović i Lončarić, 1998.).

Krom (Cr) je teški metal koji nije esencijalan za biljke. U atmosferu, tlo i vodu dospjeva prvenstveno iz industrijske proizvodnje. Tla uglavnom sadrže ispod 100 mg  $\text{kg}^{-1}$  kroma u različitim oksidacijskim stanjima (od +2 do +6) i kao metal (valencija 0). Kemijska i toksikološka svojstva mu ovise o valenciji. Spojevi šesterovalentnog Cr su vrlo otrovni zbog visokog oksidacijskog potencijala i sposobnosti prodiranja u ljudsko tijelo dok je trovalentni Cr nutritivni element, te se nalazi u mnogim namirnicama. Drugi je najjači alergen među metalima i kod nekih ljudi može i nakon kratkog kontakta izazvati snažne alergijske reakcije.

Nikal (Ni) je esencijalni element prosječne koncentracije u tlima 40 mg  $\text{kg}^{-1}$ , s velikim odstupanjima među tipovima tala, ovisno o karakteristikama matične podloge. Stabilni oblik nikla u tlu je  $\text{Ni}^{2+}$ . Značajan je za usvajanje Fe, neophodan za aktivnost enzima ureaze, a ima utjecaj i na klijanje sjemena (Vukadinović i Lončarić, 1998.). Visoka

koncentracija u otopini tla reducira primanje velikog broja hraniva. Prosječan sadržaj nikla u biljkama iznosi 0,1-5 mg/kg suhe tvari. Kritična količina za razvoj biljke je iznad 5-20 mg/kg suhe tvari.

Kobalt (Co) je teški metal koji pripada skupini beneficijalnih elemenata za biljke. Koncentracija u tlu je vrlo niska, od 0.02-0.5 mg kg<sup>-1</sup>, dok je u biljkama nešto veća, od 1-40 mg Co kg<sup>-1</sup>. Neophodan je element za fiksaciju atmosferskog dušika kod leguminoza. Konstituent je vitamina B12 te se u tom obliku unosi i u organizam (Vukadinović i Lončarić, 1998.).

Arsen (As) se smatra kraljem među otrovima. Elementarni arsen dobiva se termičkim razlaganjem arsenopirita bez prisutnosti zraka:  $4\text{FeAsS(s)} \rightarrow 4\text{FeS(s)} + \text{As}_4\text{(g)}$ . Javlja se kao trovalentan i/ili peterovalentan, a u prirodi je u organskoj (netoksična) i anorganskoj (izrazito toksična) formi. Važni spojevi arsena su: arsenov (III) oksid (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - arsenik, mišomor), bijel prah bez mirisa, vrlo otrovan (smrtonosna doza za čovjek je 0,1 - 0,15 grama), arsenovodik (AsH<sub>3</sub> - arsin), izuzetno otrovan plin, jedan od najsnažnijih anorganskih otrova, arsenov (V) sulfid (As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> - arseniski rubin, crveno arsenko staklo, sandarak) koji se u prirodi nalazi kao mineral realgar u obliku crvenih kristala i arsenov (III) klorid (AsCl<sub>3</sub>) koji je bezbojna, uljasta i vrlo otrovna tekućina. Iako se svrstava u otrovne elemente nova saznanja navješćuju da arsen u niskim koncentracijama stimulira rad imunološkog sustava (Vukadinović i Lončarić, 1998.).

Živa (Hg) se javlja u tri oblika: kao elementarna živa (u termometrima), u anorganskom obliku (kao živine soli) i kao organska živa (metilživa). Metal je koji ima nisko talište (-38,83°C) te je na sobnoj temperaturi u tekućem stanju. Širi se ili skuplja u izravnom odnosu s temperaturom i tlakom. Vrlo je gusta (13.5 g/ml), te po jedinici volumena ima značajno veliku masu. Udisanjem elementarne žive mogu nastati teška oštećenja dišnog sustava što se očituje nekrotizirajućim bronhitisom i upalom pluća, a oštećenja živčanog sustava očituju se prvo laganom nesanicom, a zatim gubitkom pamćenja i emotivnom nestabilnošću. U prehrambeni lanac dospjeva pesticidima koji sadrže živu (više se ne koriste) ili tvorničkom otpadnom vodom (Kisić, 2012.).

Selen (Se) je u prirodi rijedak. Sadržaj manji od 0,1 mg/kg je nizak, 0,1-1 mg/kg je normalan, a >1 mg/kg je visok. Biljke ga više usvajaju pri višim temperaturama te na tlima

bogatijim glinom u sušnim područjima ili u sušnom dijelu godine. Toksične koncentracije javljaju se gotovo isključivo samo u aridnim ili priobalnim područjima. U biljkama je antagonist s N, P, S, Mn, Zn, Cu, Fe, Cd i aminokiselinama (Kisić, 2012.).

Vanadij (V) je metal prilično rasprostranjen u litosferi (0,02 %). U prirodi se nalazi kao vanadat ili u organskom kompleksu. Javlja se u raznim spojevima sa stupnjem oksidacije  $V^{2+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $V^{4+}$  i  $V^{5+}$ . Biljke ga lagano usvajaju. Prosječan sadržaj u kvržičnim bakterijama je 3-12  $\mu\text{g/g}$ , dok je sadržaj u biljnom tkivu 1  $\mu\text{g/g}$ .

Talij (Tl) se u prirodi nalazi kao  $Tl^+$  i  $Tl^{3+}$ . Toksičan je za sve organizme. Povišene razine u tlima utvrđene su zbog dva razloga; prirodnog ili geogenog podrijetla koje je u izravnoj vezi s kemijskim sastavom stijena (Tremel i sur., 1997.) i antropogenog podrijetla (dodano pesticidima).

Tablica 5. Esencijalni i potencijalni toksični utjecaj (Adriano, 2001.)

Element	Esencijalni utjecaj			Potencijalni toksični utjecaj			Komentar
	biljke	životinje	ljudi	biljke	životinje	ljudi	
Al	Ne	Ne	Ne	Da	Da	-	Fitotoksičan u tlima niskog pH, toksičan za ribe u jezerima niskog pH, relativno netoksičan za sisavce
As	Ne	Da	Ne	Da	Da	Da	Fitotoksičan i kancerogen
Cd	Ne	Ne	Ne	Da	Da	Da	Bioakumulativan, fitotoksičan i kancerogen
Co	Da	Da	Da	Da	Da	Da	Relativno fitotoksičan i kancerogen
Cr	Ne	Da	Da	Da	-	Da	$Cr^{6+}$ je kancerogen vrlo toksičan i mobilan u tlu, $Cr^{3+}$ je relativno netoksičan
Cu	Da	Da	Da	Da	-	-	Lako se veže u tlu, nije mobilan u tlu; relativno netoksičan
F	Ne	Da	Da	Da	-	-	Vrlo mobilan u tlu Toksičan samo u većim koncentracijama
Fe	Da	Da	Da	-	-	Da	Fitotoksično u tlima s niskim pH i relativno netoksičan za sisavce

Hg	Ne	Ne	Ne	-	Da	Da	Biopovećanje u akvatičnom prehranbenom lancu
Mn	Da	Da	Da	Da		-	Fitotoksično u tlima s niskim pH i relativno netoksičan za sisavce
Mo	Da	Da	Da	-	5-20 ppm	-	Visokopristupačan u biljkama
Ni	Da	Da	Da	Da	Da	Da	Vrlo mobilan, kancerogen
Pb	Ne	Ne	Ne	Da	Da	Da	Relativno netoksično; nepokretno u tlima
Se	Da	Da	Da	Da	<4 ppm	-	Uska granica za životinje
Zn	Da	Da	Da	Da	-	-	Lako se veže u tlu.; slično geokemijsko ponašanje kao Cd, relativno netoksično za sisavce

Nedostatci cinka i željeza su najrašireniji nedostaci mikronutrijenata u svijetu. Gotovo 50 % tala koja se koriste u poljoprivrednoj proizvodnji imaju nisku razinu biljci dostupnog Zn (Cakmak, 2009). Nedostaci cinka i željeza utvrđeni su i na alkalnim tlima u istočnim djelovima Hrvatske (Jug et al., 2008.). Istraživanja su utvrdila da se od zapada prema istoku Hrvatske, s povećanjem vrijednosti pH tla, smanjuje sadržaj raspoložive frakcije mikroelemenata u tlu.

### **3. MATERIJAL I METODE**

#### ***3.1. Izbor proizvodne površine i uzorkovanje tla***

Primarna svrha uzorkovanja i agrokemijskih analiza tla je utvrditi prosječnu raspoloživost hraniva (makro i mikroelemenata) i ostalih svojstava tla (pH, humus, tekstura, KIK). Volumen tla na koji će se odnositi rezultati agrokemijske analize određujemo horizontalno (izborom mjesta uzorkovanja) i vertikalno (dubinom uzorkovanja). Uzorkovanje ne treba provoditi ako nije proteklo više od 60 dana od kalcizacije ili gnojidbe, ako je tlo presuho odnosno zbijeno, te ako je saturirano vodom, blatno i ljepljivo.

Za provedbu planiranih istraživanja prikupljeni su uzorci oraničnog sloja tla (dubina 0-30 cm) s različitih lokaliteta u Hrvatskoj (područje Osijeka), Bosni i Hercegovini (područja Sarajeva, Mostara, Banja Luke, Pruda) i Srbiji (područje Novog Sada). Na svim lokacijama radilo se o poljoprivrednim obradivim površinama. Istraživanja su provedena na 52 uzorka: 10 iz područja Sarajeva, 5 iz Banja Luke, 10 iz Mostara, 5 iz Pruda, 9 iz Novog Sada i 13 iz Osijeka.

#### ***3.2. Analize tla***

Analizom tla dobivamo najvažnije informacije za donošenje odluke o provedbi gnojidbe. Iako ne postoji univerzalni način izbora mjesta i rasporeda uzimanja uzoraka važno je istaknuti da agrokemijskom analizom i interpretacijom rezultata ne možemo neutralizirati eventualne pogreške pri uzorkovanju. Uzorke za analizu bi trebalo uvijek uzimati u približno isto vrijeme godine jer rezultati mogu biti različiti u slučaju proljetnog, ljetnog ili jesenskog uzorkovanja i ako je u svim slučajevima površina bez usjeva i nije gnojena.

U ovome istraživanju analizirana su 52 uzorka poljoprivrednih tala s prethodno navedenih područja.

### 3.2.1. pH reakcija

pH reakcija tla je jedno od najčešćih i najvažnijih podataka u standardnoj analizi tla (tablica 6.). O pH vrijednosti ovise mnoga kemijska, biološka i fizikalna svojstva tla. pH vrijednost predstavlja negativan dekadski logaritam koncentracije  $H^+$  iona u suspenziji tla u vodi ili otopini soli, te je indikator kiselosti ili bazičnosti tla. Određuje se elektrometrijskim mjerenjem pH-metrom (slika 1.). Aktualna kiselost određena je u suspenziji tla s destiliranom vodom, a supstitucijska (izmjenjiva) kiselost u 1M KCl otopini (ISO, 1994.). Supstitucijska kiselost je uvijek niža od aktualne što je primarno uzrokovano djelovanjem električnog naboja koloidnih čestica tla na mobilnosti  $K^+$  i  $Cl^-$ .

Tablica 6. Ocjena reakcije tla (Soil Survey Manual, 1993.)

<b>pH-vrijednost</b>	<b>Reakcija tla</b>
<3,5	Ultra kisela
3,5-4,4	Ekstremno kisela
4,5-5,0	Vrlo jako kisela
5,1-5,5	Jako kisela
5,6-6,0	Umjereno kisela
6,1-6,5	Slabo kisela
6,6-7,3	Neutralna
7,4-7,8	Slabo alkalna
7,9-8,4	Umjereno alkalna
8,5-9,0	Jako alkalna
>9,1	Vrlo jako alkalna



Slika 1. Mjerenje pH tla (Foto: Dejana Kraljević)

### 3.2.2. Određivanje sadržaja ukupnog dušika u tlu

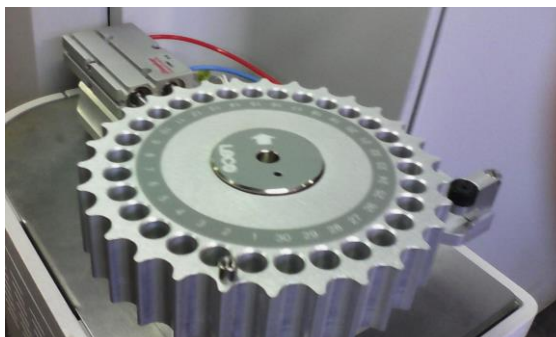
Određivanje ukupnog dušika (TN) (slika 2.) u tlu i drugim složenim materijalima koji sadrže nekoliko oblika N nije jednostavno. Sadržaj ukupnog dušika u tlu je u rasponu od  $< 0,02\%$  u dubljim slojevima do  $> 2,5\%$  u tresetu. Površinski sloj većine kultiviranog tla sadrži  $0,06 - 0,5\%$  N. Analizu provodimo tako da uzorak tla  $< 200$  mg smjestimo u limenu kapsulu koja se spušta u peć gdje uzorak sagorijeva na  $950^\circ\text{C}$  koristeći kisik kao plin. Plinovi koji nastaju služe za uklanjanje sumpornih plinova i uspostavljanje ravnoteže u komori. Nakon stabiliziranja mješavina plinova prolazi kroz dva infracrvena detektora postavljena za očitavanje  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . Nakon redukcije dušika i uklanjanja  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  mjerimo količinu  $\text{N}_2$ .

### 3.2.3. Određivanje sadržaja ukupnog ugljika u tlu

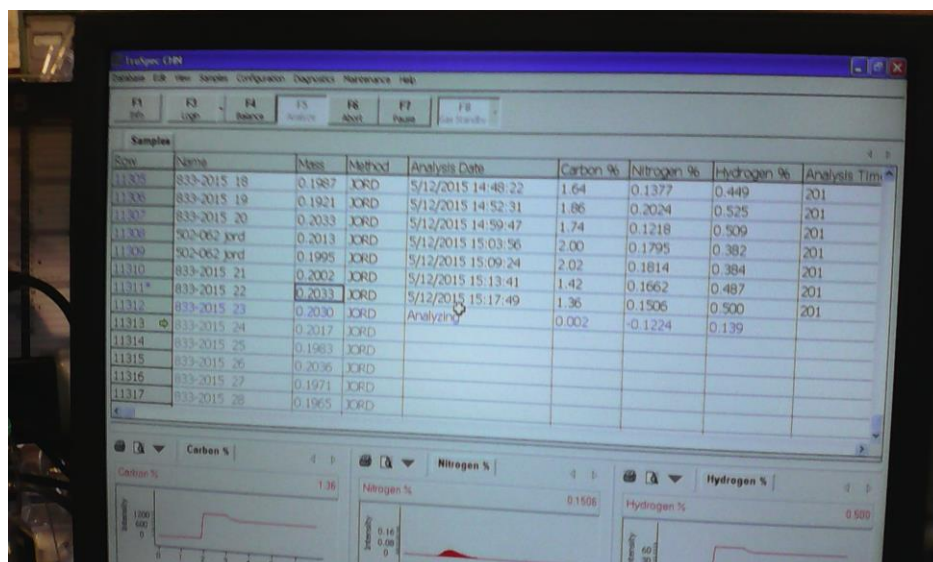
Ukupni ugljik (TC) (slika 3.) u tlu i biljkama je suma organskog i anorganskog ugljika. Organski ugljik potječe iz organskih tvari dok se anorganski ugljik u većim količinama nalazi u karbonatnim mineralima. Analitički postupci koji se koriste za određivanje ukupnog ugljika u tlu kvantificiraju i organski i anorganski oblik. Analiza se može provoditi suhim i mokrim izgaranjem. U oba slučaja oslobođeni  $\text{CO}_2$  određuje se spektrofotometrom, volumetrijskim i gravimetrijskim tehnikama (slika 4.). Metoda suhog spaljivanja ugljika temelji se na toplinskoj razgradnji karbonatnih minerala u peći pri temperaturi od  $\sim 1000^\circ\text{C}$ . U postupku suhog spaljivanja uzorak se spaljuje u pročišćenom  $\text{O}_2$  u plinskom toku. Ostali plinovi koji prilikom ovog postupka nastaju uklanjaju se prije nego dođu do apsorpcijske žarulje  $\text{CO}_2$ .



Slika 2. Odvaga tla za analizu  
(Foto: Dejana Kraljević)



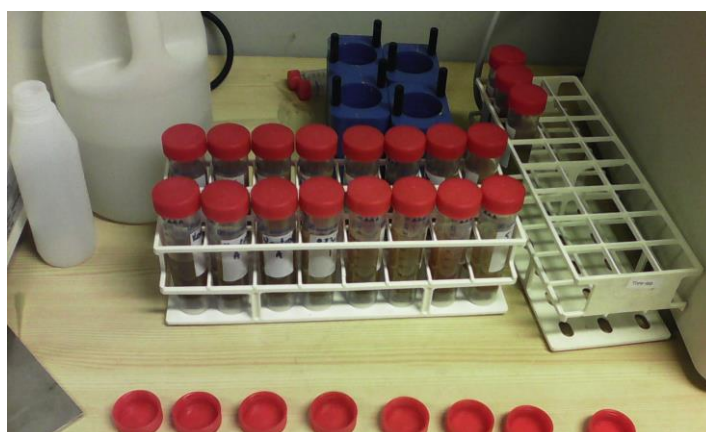
Slika 3. Postavljanje uzorka na analizu  
(Foto: Dejana Kraljević)



Slika 4. Ispis rezultata (Foto: Dejana Kraljević)

### 3.2.4. Određivanje sadržaja topivog ugljika u tlu

Sadržaj topivog ugljika u tlu utvrđen je na Shimadzu TOC-5000 analizatoru (Shimadzu Scientific, Columbia). Količina topivog ugljika ovisi o vrsti tla. Više koncentracije se nalaze u černozemima i luvisolima, odnosno tlima s višim pH. Za analizu (slika 5.) se koristi otopina tla iz koje su odstranjene sve pa i najsitnije čestice tla. Stoga otopinu poslije 48-satnog mućkanja i polusatnog centrifugiranja ulijevamo u HDPP injekcije s filterom. Tako dobivenu čistu otopinu tretiramo nitratnom kiselinom i analizatorom mjerimo sadržaj topivog ugljika.



Slika 5. Uzorci za analizu DOC-a (Foto: Dejana Kraljević)



### 3.2.5. Određivanje ukupnih koncentracija teških metala u tlu

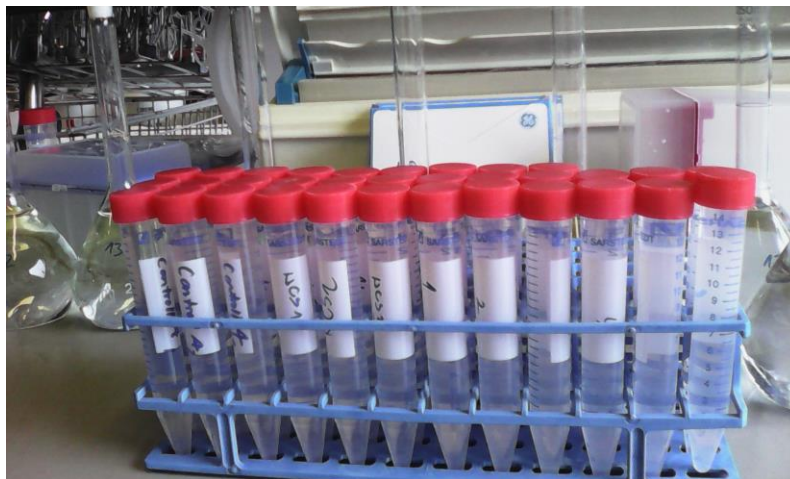
Odvažemo 0,2-0,25 g zrakosuhog tla i prelijemo sa 5 ml  $\text{HNO}_3$  te zagrijavamo i nadopunjujemo s ~10 ml vode. Koncentracije teških metala utvrđujemo optičkom emisijskom spektrofotometrijom (OES) pomoću ICP-OES uređaja. Uzorak uvodimo u plazmu (slika 6.) koja razvija visoku temperaturu te elektroni prelaze u pobuđeno stanje. Prilikom vraćanja u osnovno stanje dolazi do emitiranja svjetlosti određene valne duljine koja se mjeri detektorom. Da bi uzorak transportirali u plazmu prvo ga moramo raspršiti, što postizemo nebulajzerima. ICP za rad koristi plinove argon, dušik i komprimirani zrak.



Slika 6. UltraCLAVE uređaj (Foto: Dejana Kraljević)

### 3.2.6. Određivanje topivih koncentracija teških metala u tlu

Raspoložive koncentracije teških metala u tlu su daleko niže od ukupnih koncentracija što ovisi o svojstvima tla, ali i pojedinom teškom metalu. Za utvrđivanje vodotopivih koncentracija teških metala u tlu odvaže se 4 grama zrakosuhog tla u centrifugalne tube, te prelije s 40 ml destilirane vode. Uzorak zatim mućkamo 48h na mućkalici. Tako pripremljenom uzorku dodaje se 1 ml čiste koncentrirane  $\text{HNO}_3$  kako bi se spriječilo vezanje otopine za stijenke tube, te se isti centrifugira 20 minuta. Dobivena suspenzija se zatim filtrira kroz polipropilenske injekcije s polietersulfon-membranskim filtrom promjera  $0,45\mu\text{m}$  u epruvete. Iz tako pripremljenog uzorka mjerimo koncentraciju vodotopivih metala na ICP-MS ili ICP-OES analizatoru, ovisno o koncentraciji metala. Metali nižih koncentracija mjere se na ICP-MS analizatoru, dok se metali viših koncentracija mjere na ICP-OES analizatoru.



Slika 7. Uzorci za analizu vodotopive ekstrakcije TM (Foto: Dejana Kraljević)

### 3.2.7. Određivanje KIK-a

Analiza KIK-a se provodi radi utvrđivanja kapacitet sorpcije, kiselosti ili lužnatosti tla te udjela lakodostupnih hraniva u tlu. KIK je pokazatelj količine iona koju tlo može izmjenjivo vezati. Izražava se u centimolima pozitivnog naboja po kilogramu tla ( $\text{cmol}^+/\text{kg}$ ). Analiza (slika 8.) se provodi tako da 3 grama zrakosuhog tla prelijemo s 25 ml amonij-acetata (pH 7) i ostavimo da odstoji 24 sata. Poslije toga kvantitativno se preko filter papira prenosi u tikvice volumena 250 ml. Ponovno se ostavlja odstajati 24 sata te nakon toga pipetira 20 ml i mjeri pH. Zatim mjerimo koncentracije magnezija, kalija, kalcija i natrija.



Slika 8. Mjerenje KIK-a (Foto: Dejana Kraljević)

### **3.3. Statistička obrada podataka**

Statistička obrada podataka obavljena je softverskim paketima Microsoft Excel i Minitab 15 (State College, PA, USA. Minitab Inc., 2007).

Korištene su regresijske i korelacijske metode, te analiza varijance (ANOVA) uz Tukey test značajnosti razlika.

Opisnom statistikom su prikazane osnovne značajke analiziranih uzoraka tla, korelacijom su prikazane povezanosti između određenih svojstava tla, a regresijskim jednadžbama je prikazana povezanost vodotopive frakcije teških metala i svojstava tla.

## 4. REZULTATI

### 4.1. Osnovna agrokemijska svojstva tla

Osnovna agrokemijska svojstva tla obuhvaćaju pH reakcije tla (trenutna i izmjenjiva kiselost), ukupni dušik, ukupni ugljik, organski ugljik i KIK. Na temelju parametara analiziranih agrokemijskih svojstava tla utvrđuje se plodnost tla, pogodnosti korištenja tla za uzgoj različitih usjeva, pogodnosti za različite tehnologije uzgoja (konvencionalna, integrirana ili ekološka poljoprivreda), a koriste se i za kontrolu plodnosti tala i preporuke gnojidbe.

Kemijska svojstva analiziranih uzoraka prikazana su u tablici 7. gdje su vidljive značajne razlike između dobivenih maksimalnih i minimalnih vrijednosti kod svih svojstava, što upućuje na veliku heterogenost analiziranih uzoraka tla.

Tablica 7. Minimum, maksimum i prosjek osnovnih kemijskih svojstava tla

	<b>Br. uzoraka</b>	<b>Prosjek</b>	<b>Minimum</b>	<b>Maksimum</b>
pH <sub>H2O</sub>	52	7.182	5.110	8.010
pH <sub>KCl</sub>	52	6.403	3.960	7.410
Ukupni N (%)	52	0.2296	0.1000	0.6500
Ukupni C (%)	52	2.724	1.110	7.040
DOC( mg/kg)	52	213.8	110.0	760.0
KIK (cmol <sup>+</sup> /kg)	52	57.90	6,65	122.75

#### 4.1.1. pH reakcija tla

Prosječna pH vrijednost analiziranih uzoraka tla u KCl-u iznosi 6,40 dok je pH<sub>H2O</sub> 7,18. Prema maksimalnim i minimalnim dobivenim vrijednostima (tablica 7.) uzorci tla nalaze se u rangu od jako kiselih do umjereno alkalnih tala (Vukadinović i Bertić, 1989.). Analizom pH<sub>KCl</sub> i pH<sub>H2O</sub> po lokalitetima (tablica 8.) utvrđeno je da su tla Banja Luke i Sarajeva prosječno slabo kisela, tla Osijeka neutralna, a tla Mostara, Novog Sada i Pruda slabo alkalna.

Tablica 8. pH reakcija tala po lokalitetima

		<b>Br. uzoraka</b>	<b>Prosjek</b>	<b>Minimum</b>	<b>Maksimum</b>
<b>pH<sub>H2O</sub></b>	Banja Luka	5	6,14	5,11	7,87
	Mostar	10	7,67	7,52	7,82
	Novi Sad	9	7,65	7,24	7,86
	Osijek	13	7,16	5,57	8,01
	Prud	5	7,68	6,70	7,96
	Sarajevo	10	6,58	5,30	7,62
	<b>pH<sub>KCl</sub></b>	Banja Luka	5	5,21	3,96
Mostar		10	7,13	7,01	7,22
Novi Sad		9	6,94	6,23	7,31
Osijek		13	6,32	4,32	7,41
Prud		5	6,79	5,36	7,17
Sarajevo		10	5,71	4,12	7,16

#### 4.1.2. Ukupni dušik

Prosječna koncentracija ukupnog dušika u analiziranom tlu iznosi 0,23 %. Prema maksimalnim i minimalnim dobivenim vrijednostima (tablica 7.) uzorci tla nalazi se u rangu dobre opskrbljenosti. Analizom ukupnog dušika po lokalitetima (tablica 9.) utvrđeno je da je na svim lokalitetima koncentracija unutar prosječnih vrijednosti, osim u Mostaru gdje je nešto viša.

Tablica 9. Koncentracija ukupnog N (%) po lokalitetima

		<b>Br. uzoraka</b>	<b>Prosjek</b>	<b>Minimum</b>	<b>Maksimum</b>
<b>Koncentracija ukupnog N (%)</b>	Sarajevo	10	0,24	0,14	0,40
	Banja Luka	5	0,25	0,15	0,42
	Mostar	10	0,36	0,26	0,65
	Novi Sad	9	0,16	0,12	0,26
	Osijek	13	0,17	0,10	0,24
	Prud	5	0,21	0,18	0,27

#### 4.1.3. Ukupni ugljik u tlu

Prosječna koncentracija ukupnog ugljika u analiziranom tlu iznosi 2,72 %. Prema maksimalnim i minimalnim dobivenim vrijednostima (tablica 7.) uzorci tla nalaze se u

rangu zadovoljavajuće opskrbljenosti. Analizom ukupnog ugljika po lokalitetima (tablica 10.) vidimo da je najbolja opskrbljenost na tlima u Mostaru. Tla u Novom Sadu pokazala su nedovoljnu opskrbljenost. Ostali lokaliteti u granicama su zadovoljavajuće opskrbljenosti.

Tablica 10. Opskrbljenost ukupnim ugljikom po lokalitetima

<b>Koncentracija ukupnog C (%)</b>		<b>Br. uzoraka</b>	<b>Prosjek</b>	<b>Minimum</b>	<b>Maksimum</b>
	Sarajevo	10	2,45	1,40	5,66
	Banja Luka	5	2,55	1,58	4,01
	Mostar	10	4,71	3,71	7,04
	Novi Sad	9	1,78	1,11	4,17
	Osijek	13	2,29	1,24	3,25
	Prud	5	2,32	2,20	2,43

#### 4.1.4. Vodotopivi ugljik u tlu

Prosječna koncentracija vodotopivog ugljika (tablica 7.) u analiziranom tlu iznosi 213,8 mg/kg. Analizom ukupnog ugljika po lokalitetima (tablica 11.) vidimo da je najbolja opskrbljenost na tlima u Banja Luci. Tla u Novom Sadu i Prudu pokazala su najnižu opskrbljenost. Ostali lokaliteti u granicama su zadovoljavajuće opskrbljenosti.

Tablica 11. Opskrbljenost vodotopivim ugljikom po lokalitetima

<b>Koncentracija vodotopivog C (mg/kg)</b>		<b>Br. uzoraka</b>	<b>Prosjek</b>	<b>Minimum</b>	<b>Maksimum</b>
	Sarajevo	10	260,0	140,0	340,0
	Banja Luka	5	352,0	110,0	760,0
	Mostar	10	225,0	180,0	350,0
	Novi Sad	9	162,2	140,0	220,0
	Osijek	13	174,6	110,0	250,0
	Prud	5	156,0	130,0	230,0

#### 4.1.5. KIK

Prosječni KIK (tablica 7.) u analiziranom tlu iznosi 57,90 cmol<sup>+</sup>/kg. Analizom KIK-a po lokalitetima (tablica 12.) utvrđeno je da najniži KIK pokazuju tla Banja Luke, Novog Sada i Sarajeva. Nešto više vrijednosti nalazimo u tlima Osijeka i Pruda, dok je najviši KIK utvrđen na tlima Mostara.

Tablica 12. KIK po lokalitetima

		<b>Br. uzoraka</b>	<b>Prosjek</b>	<b>Minimum</b>	<b>Maksimum</b>
<b>KIK (cmol<sup>+</sup>/kg)</b>	Sarajevo	10	35,40	8,9	122,8
	Banja Luka	5	30,03	10,9	71,6
	Mostar	10	101,61	86,9	113,2
	Novi Sad	9	42,43	19,9	90,0
	Osijek	13	59,00	6,7	114,0
	Prud	5	68,03	31,0	85,8

#### 4.2. Ukupne koncentracije teških metala u tlu

Ukupne koncentracije analiziranih uzoraka prikazana su u tablici 13. gdje su vidljive značajne razlike između dobivenih maksimalnih i minimalnih vrijednosti.

Tablica 13. Ukupni teški metali u tlu (mg/kg)

Element (mg/kg)	Br. uzoraka	Prosjek	Minimum	Maksimum
Cr	52	125,4000	37,000	670,00
Fe	52	32.115,0000	14.000,000	49.000,000
Ni	52	79,4000	13,000	390,00
Zn	52	90,0400	51,000	150,00
Se	52	0,3437	0,075	0,80
Cd	52	0,3440	0,150	0,62

Prema pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta (»Narodne novine«, br. 152/08.) utvrđeno je da je analizirano tlo povišene onečišćenosti niklom (Ni), dok su ostali elementi unutar maksimalno dopuštenih količina.

##### 4. 2. 1. Ukupni krom

Prosječna koncentracija Cr (tablica 13.) u analiziranom tlu iznosi 125,4 mg/kg. Analizom po lokalitetima (tablica 14.) utvrđeno je da su tla Mostara, Novog Sada i Osijeka

unutar maksimalno dopuštenih količina (MDK), tla Sarajeva su povećane onečišćenosti, tlo Banja Luke velike onečišćenosti, dok je tlo u Prudu zagađeno.

Tablica 14. Ukupni Cr po lokalitetima

		<b>Br. uzoraka</b>	<b>Prosjek</b>	<b>Minimum</b>	<b>Maksimum</b>
<b>Ukupni Cr (mg/kg)</b>	Banja Luka	10	205,40	72,0	320,0
	Mostar	5	110,00	62,0	130,0
	Novi Sad	10	76,56	50,0	86,0
	Osijek	9	73,38	62,0	85,0
	Prud	13	272,00	220,0	300,0
	Sarajevo	5	139,00	37,0	670,0

#### 4. 2. 2. Ukupno željezo

Prosječna koncentracija Fe (tablica 13.) u analiziranom tlu iznosi 32115 mg/kg. Analizom po lokalitetima (tablica 15.) utvrđeno je da su koncentracije u uzorcima iz područja Pruda nešto povišena u odnosu na ostale uzorke.

Tablica 15. Ukupno Fe po lokalitetima

		<b>Br. uzoraka</b>	<b>Prosjek</b>	<b>Minimum</b>	<b>Maksimum</b>
<b>Ukupno Fe (mg/kg)</b>	Banja Luka	10	32800	28000	38000
	Mostar	5	34800	23000	39000
	Novi Sad	10	29000	22000	33000
	Osijek	9	30077	26000	34000
	Prud	13	41200	40000	43000
	Sarajevo	5	30000	14000	49000

#### 4. 2. 3. Ukupni nikel

Prosječna koncentracija Ni (tablica 13.) u analiziranom tlu iznosi 79,4 mg/kg. Analizom po lokalitetima (tablica 16.) utvrđeno je da tla Novog Sada i Osijeka imaju koncentraciju unutar maksimalno dopuštenih količina. Tla Sarajeva i Mostara imaju malo povišenu koncentraciju Ni. Tla Banja Luke su povišene onečišćenosti, dok su tla Pruda zagađena niklom.



Tablica 16. Ukupni Ni po lokalitetima

		<b>Br. uzoraka</b>	<b>Prosjek</b>	<b>Minimum</b>	<b>Maksimum</b>
<b>Ukupni Ni (mg/kg)</b>	Banja Luka	10	97,6	32,0	150,0
	Mostar	5	80,6	33,0	98,0
	Novi Sad	10	37,0	26,0	44,0
	Osijek	9	34,7	27,0	37,0
	Prud	13	242,0	180,0	270,0
	Sarajevo	5	83,9	13,0	390,0

#### 4. 2. 4. Ukupni cink

Prosječna koncentracija Zn (tablica 13.) u analiziranom tlu iznosi 90,04 mg/kg. Analizom po lokalitetima (tablica 17.) utvrđeno je da su koncentracije Zn u tlu na svim lokalitetima unutar maksimalno dopuštenih količina.

Tablica 17. Ukupni Zn po lokalitetima

		<b>Br. uzoraka</b>	<b>Prosjek</b>	<b>Minimum</b>	<b>Maksimum</b>
<b>Ukupni Zn (mg/kg)</b>	Banja Luka	10	85,2	61,0	120,0
	Mostar	5	120,7	51,0	150,0
	Novi Sad	10	67,1	54,0	76,0
	Osijek	9	68,1	56,0	84,0
	Prud	13	116,0	110,0	120,0
	Sarajevo	5	97,9	61,0	150,0

#### 4. 2. 5. Ukupni selen

Prosječna koncentracija Se (tablica 13.) u analiziranom tlu iznosi 0,344 mg/kg. Analizom po lokalitetima (tablica 18.) utvrđeno je da su koncentracije Se u tlu na svim lokalitetima značajno ispod granice deficita selena (0,5 mg/kg), osim u tlima područja Mostara gdje je koncentracija iznad granice deficita selena.

Tablica 18. Ukupni Se po lokalitetima

		<b>Br. uzoraka</b>	<b>Prosjek</b>	<b>Minimum</b>	<b>Maksimum</b>
<b>Ukupni Se (mg/kg)</b>	Banja Luka	10	0,33	0,22	0,51
	Mostar	5	0,64	0,35	0,88
	Novi Sad	10	0,25	0,15	0,38
	Osijek	9	0,23	0,07	0,39
	Prud	13	0,42	0,40	0,47
	Sarajevo	5	0,24	0,12	0,45

#### 4. 2. 6. Ukupni kadmij

Prosječna koncentracija Cd (tablica 13.) u analiziranom tlu iznosi 0,344 mg/kg. Analizom po lokalitetima (tablica 19.) utvrđeno je da je koncentracija kadmija u tlima na svim lokalitetima ispod maksimalno dopuštenih količina.

Tablica 19. Ukupni Cd po lokalitetima

		<b>Br. uzoraka</b>	<b>Prosjek</b>	<b>Minimum</b>	<b>Maksimum</b>
<b>Ukupni Cd (mg/kg)</b>	Banja Luka	10	0,32	0,15	0,40
	Mostar	5	0,51	0,36	0,61
	Novi Sad	10	0,19	0,15	0,23
	Osijek	9	0,24	0,19	0,30
	Prud	13	0,39	0,30	0,44
	Sarajevo	5	0,44	0,23	0,62

### 4.3. Koncentracije raspoloživih frakcija teških metala u tlu

Vodotopive koncentracije teških metala analiziranog tla prikazane su u tablici 20. gdje su vidljive značajne razlike između dobivenih maksimalnih i minimalnih vrijednosti.

Tablica 20. Vodotopive koncentracije teških metala (mg/kg)

Element (mg/kg)	Br. uzoraka	Prosjek	Minimum	Maksimum
Cr	52	0,011610	0,003000	0,05000
Fe	52	0,000883	0,000073	0,00810
Ni	52	0,054420	0,013000	0,45000
Se	52	0,011369	0,004300	0,02300
Cd	52	0,000304	0,000065	0,00210
Zn	52	0,039500	0,002000	0,21000

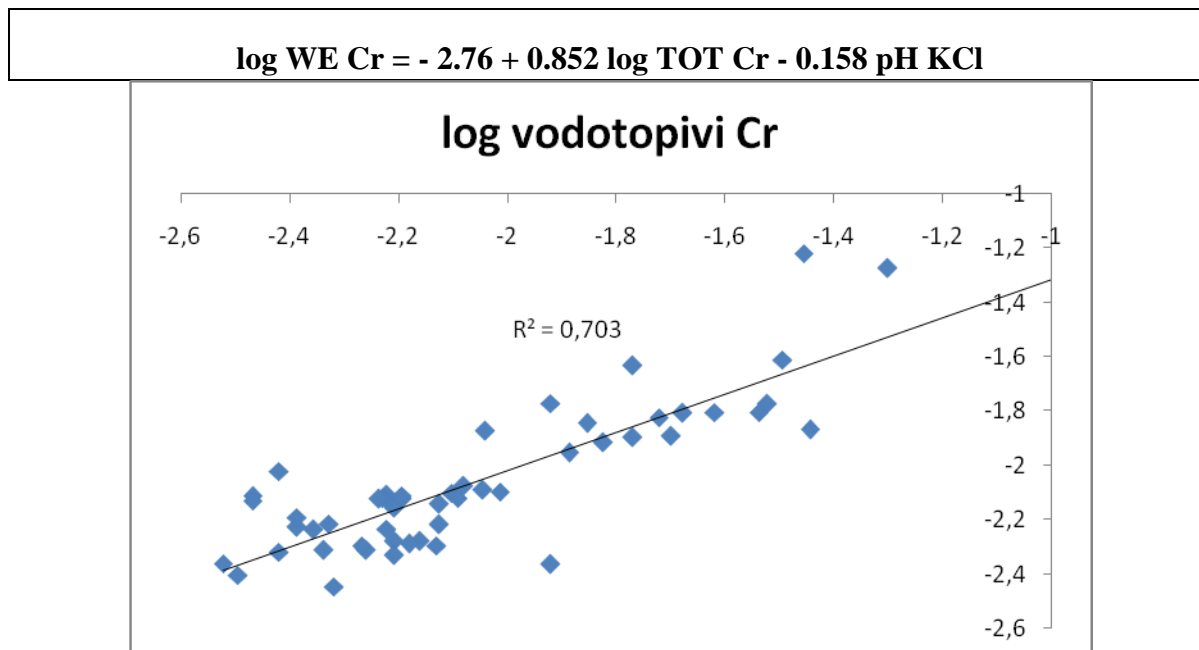
Iz rezultata analiziranih vodotopivih teških metala tla utvrđene su vrlo niske koncentracije kadmija i cinka dok su ostali elementi unutar prosječnih vrijednosti raspoloživosti.

#### 4. 3. 1. Vodotopivi krom

Prosječna koncentracija vodotopivog Cr (tablica 20.) u analiziranom tlu iznosi 0,012 mg/kg. Analizom po lokalitetima (tablica 21.) najniže koncentracije utvrđene su u Mostaru i Novom Sadu, a najviše u Prudu i Banja Luci.

Tablica 21. Vodotopivi Cr po lokalitetima

Vodotopivi Cr (mg/kg)		Br. uzoraka	Prosjek	Minimum	Maksimum
	Banja Luka	10	0,0204	0,0091	0,0500
	Mostar	5	0,0065	0,0030	0,0097
	Novi Sad	10	0,0066	0,0041	0,0120
	Osijek	9	0,0106	0,0032	0,0360
	Prud	13	0,0272	0,0210	0,0320
	Sarajevo	5	0,0103	0,0034	0,0350



Grafikon 1. Vodotopivi krom

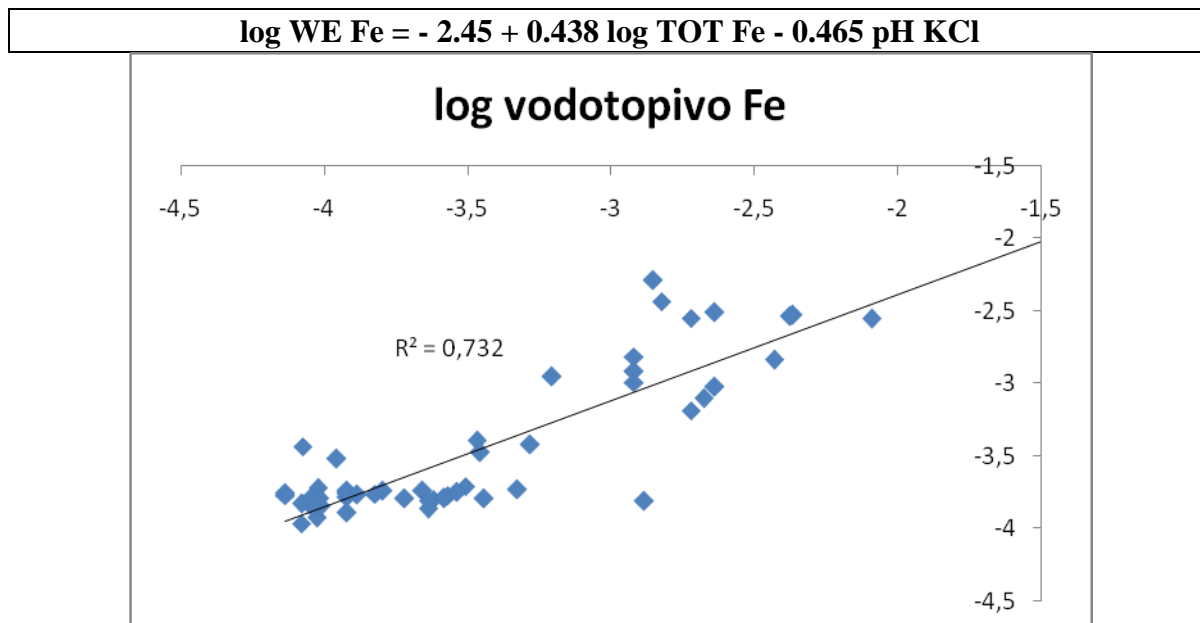
Iz jednadžbe je vidljivo da je za raspoloživost vodotopivog kroma (grafikon 1.) u tlu značajna ukupna koncentracija kroma u tlu i  $pH_{KCl}$ .

#### 4. 3. 2. Vodotopivo željezo

Prosječna koncentracija vodotopivog Fe (tablica 20.) u analiziranom tlu iznosi 0,00088 mg/kg. Analizom po lokalitetima (tablica 22.) najniže koncentracije vodotopivog željeza u tlu utvrđene su u Novom Sadu, a najviše u Osijeku i Sarajevu.

Tablica 22. Vodotopivo Fe po lokalitetima

		<b>Br. uzoraka</b>	<b>Prosjek</b>	<b>Minimum</b>	<b>Maksimum</b>
<b>Vodotopivo Fe (mg/kg)</b>	Banja Luka	10	0,00107	0,00008	0,0023
	Mostar	5	0,00028	0,00019	0,0005
	Novi Sad	10	0,00026	0,00007	0,0013
	Osijek	9	0,00165	0,00008	0,0081
	Prud	13	0,00034	0,00012	0,0012
	Sarajevo	5	0,00122	0,00022	0,0023



Grafikon 2. Vodotopivo željezo

Iz jednadžbe je vidljivo da je za raspoloživost vodotopivog željeza (grafikon 2.) u tlu značajna ukupna koncentracija željeza u tlu i  $pH_{KCl}$ .

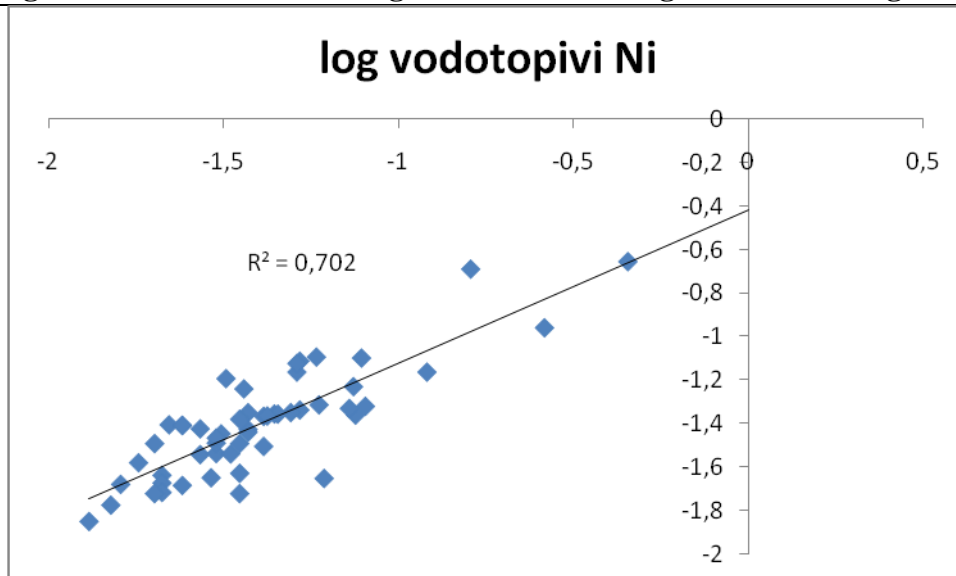
#### 4. 3. 3. Vodotopivi nikal

Prosječna koncentracija vodotopivog Ni (tablica 20.) u analiziranom tlu iznosi 0,054 mg/kg. Analizom po lokalitetima (tablica 23.) najniže koncentracije vodotopivog nikla u tlu utvrđene su na tlima u Osijeku i Novom Sadu, dok su najviše koncentracije u Prudu i Sarajevu.

Tablica 23. Vodotopivi Ni po lokalitetima

		<b>Br. uzoraka</b>	<b>Prosjek</b>	<b>Minimum</b>	<b>Maksimum</b>
<b>Vodotopivi Ni (mg/kg)</b>	Banja Luka	10	0,068	0,032	0,016
	Mostar	5	0,037	0,021	0,059
	Novi Sad	10	0,034	0,018	0,061
	Osijek	9	0,036	0,013	0,080
	Prud	13	0,094	0,051	0,260
	Sarajevo	5	0,087	0,020	0,450

$$\log WE Ni = - 3.49 + 0.697 \log TOT Ni + 0.619 \log DOC - 0.338 \log CEC$$



Grafikon 3. Vodotopivi nikal

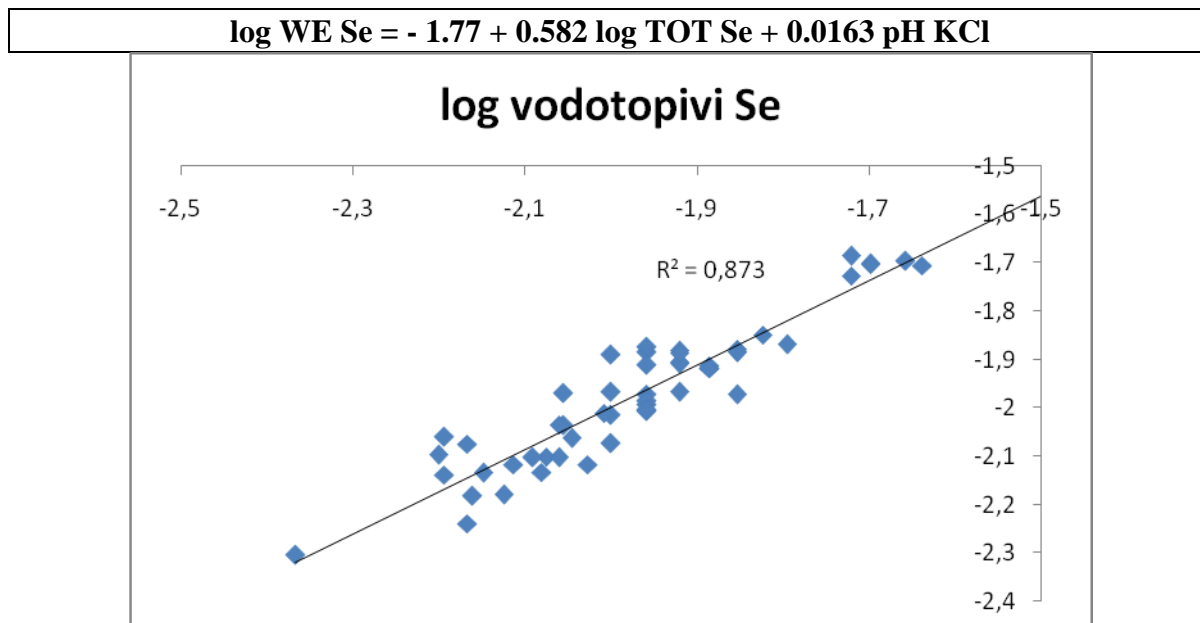
Iz jednadžbe je vidljivo da je za raspoloživost vodotopivog nikla (grafikon 3.) u tlu značajna ukupna koncentracija Ni u tlu, koncentracija vodotopivog ugljika i kationski izmjenjivački kapacitet tla.

#### 4. 3. 4. Vodotopivi selen

Prosječna koncentracija vodotopivog Se (tablica 20.) u analiziranom tlu iznosi 0,11 mg/kg. Analizom po lokalitetima (tablica 24.) najniže koncentracije vodotopivog selena utvrđene su na tlima u Osijeku, a najviše koncentracije na tlima u Mostaru.

Tablica 24. Vodotopivi Se po lokalitetima

		<b>Br. uzoraka</b>	<b>Prosjek</b>	<b>Minimum</b>	<b>Maksimum</b>
<b>Vodotopivi Se (mg/kg)</b>	Banja Luka	10	0,011	0,009	0,016
	Mostar	5	0,017	0,012	0,023
	Novi Sad	10	0,010	0,007	0,014
	Osijek	9	0,009	0,004	0,012
	Prud	13	0,013	0,011	0,015
	Sarajevo	5	0,008	0,006	0,012



Grafikon 4. Vodotopivi selen

Iz jednadžbe je vidljivo da je za raspoloživost vodotopivog selena (grafikon 4.) u tlu značajna ukupna koncentracija Se u tlu i  $pH_{KCl}$ .

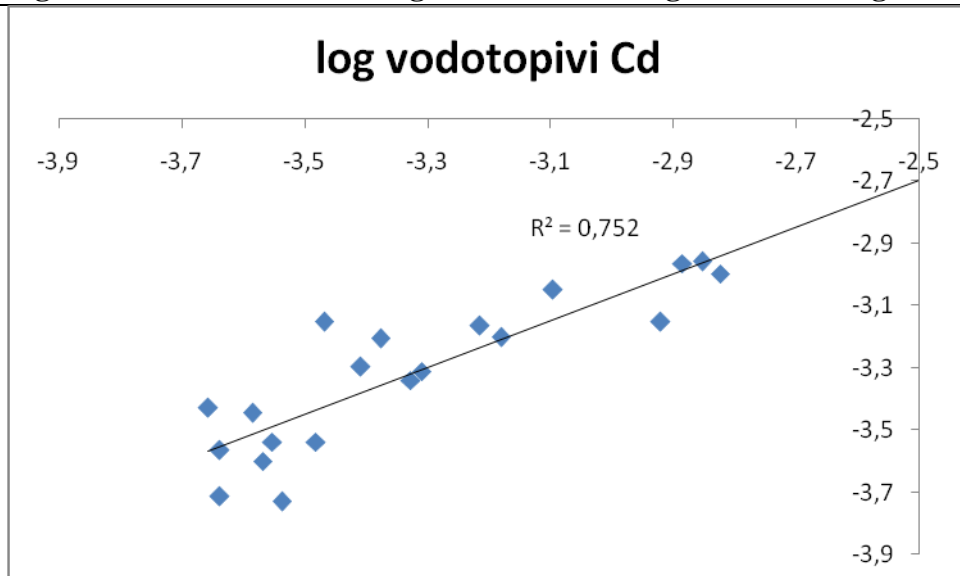
#### 4. 3. 5. Vodotopivi kadmij

Prosječna koncentracija vodotopivog Cd (tablica 20.) u analiziranom tlu iznosi 0,0003 mg/kg. Analizom po lokalitetima (tablica 25.) najniže koncentracije vodotopivog kadmija nije bilo moguće utvrditi zbog preniske koncentracije ovoga elementa u otopeni tla. Najviše koncentracije utvrđene su u analiziranom tlu Banja Luke.

Tablica 25. Vodotopivi Cd po lokalitetima

		<b>Br. uzoraka</b>	<b>Prosjek</b>	<b>Minimum</b>	<b>Maksimum</b>
<b>Vodotopivi Cd (m/g)</b>	Banja Luka	10	0,00093	0,00006	0,00210
	Mostar	5	0,00017	0,00006	0,00033
	Novi Sad	10	0,00008	0,00006	0,00023
	Osijek	9	0,00025	0,00006	0,00120
	Prud	13	0,00010	0,00006	0,00026
	Sarajevo	5	0,00048	0,00006	0,00140

$$\log \text{WE Cd} = - 4.89 + 0.361 \log \text{TOT Cd} - 1.62 \log \text{LOI} + 1.28 \log \text{DOC}$$



Grafikon 5. Vodotopivost kadmija

Iz jednadžbe je vidljivo da raspoloživost vodotopivog kadmija (grafikon 5.) ovisi o ukupnom Cd u tlu, gubitku spaljivanjem (Loss Of Ignition) i o topivom organskom ugljiku. Grafikon prikazuje 20 uzoraka jer su vrijednosti nekih uzoraka preniske da bi se dobio reprezentativan izgled.

#### 4. 3. 6. Vodotopivi cink

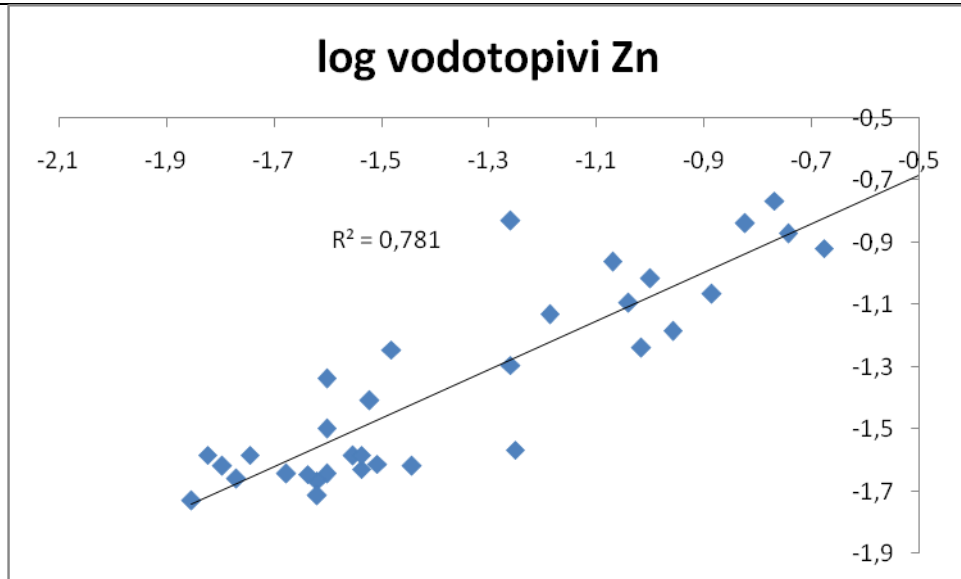
Prosječna koncentracija vodotopivog Zn (tablica 20.) u analiziranom tlu iznosi 0,0395 mg/kg. Analizom po lokalitetima (tablica 26.) najniže koncentracije vodotopivog cinka nije bilo moguće utvrditi zbog preniske koncentracije ovoga elementa u otopini tla. Najviše koncentracije utvrđene su na tlima Osijeka i Banja Luke.

Tablica 26. Vodotopivi Zn po lokalitetima

		<b>Br. uzoraka</b>	<b>Prosjek</b>	<b>Minimum</b>	<b>Maksimum</b>
<b>Ukupni Zn (mg/kg)</b>	Banja Luka	10	0,101	0,002	0,180
	Mostar	5	0,025	0,002	0,056
	Novi Sad	10	0,002	0,002	0,002
	Osijek	9	0,049	0,002	0,210
	Prud	13	0,017	0,002	0,055
	Sarajevo	5	0,055	0,002	0,130



$$\log \text{WE Zn} = 0.932 - 0.001 \log \text{TOT Zn} - 0.332 \text{pH H}_2\text{O}$$



Grafikon 6. Vodotopivi cink

Iz jednadžbe je vidljivo da raspoloživost vodotopivog cinka (grafikon 6.) ovisi o ukupnom Zn u tlu i  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ . Grafikon prikazuje 33 uzorka jer su vrijednosti nekih uzoraka preniske za mjerenje točne koncentracije.

## 5. RASPRAVA

### 5.1. Usporedbe ukupnih koncentracija teških metala

#### 5.1.1. Usporedba ukupne koncentracije teških metala s propisanim dozvoljenim vrijednostima u tlu

Maksimalno dopuštenih količina (MDK) teških metala (izraženo u mg kg<sup>-1</sup>) u tlu prikazane su u tablici 27. :

Tablica 27. MDK (Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja)

mg kg <sup>-1</sup>	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Pjeskovito tlo	0,0-0,5	0-40	0-60	0,0-0,5	0-30	0-50	0-60
Praškasto – ilovasto tlo	0,5-1,0	40-80	60-90	0,5-1,0	30-50	50-100	60-150
Glinasto tlo	1,0-2,0	80-120	90-120	1,0-1,5	50-75	100-150	150-200

Stupanj onečišćenja zemljišta teškim metalim izračunava se prema jednadžbi:

**So (%) = ukupni sadržaj teških metala u zemljištu / maksimalno dopuštena vrijednost x 100**

Za interpretaciju onečišćenja koristite se sljedeći kriteriji:

- čisto, neopterećeno zemljište, do 25 %
- zemljište povećane onečišćenosti, 25-50 %
- zemljište velike onečišćenosti, 50-100%
- onečišćeno zemljište, 100-200 %
- zagađeno zemljište, > 200% od graničnih vrijednosti

Usporedbom rezultata analiza s ovim vrijednostima dolazimo do određenih zaključaka.

Krom (Cr) prema rezultatima ukupne analiza svih lokaliteta ima koncentraciju višu od maksimalno dozvoljenih količina, ali ta vrijednost ne prelazi kriterij zagađenosti tla. Pregledom analiza pojedinačnih lokaliteta uviđamo da su utjecaj na povišenu ukupnu

koncentraciju imala tla Banja Luke koja su velike onečišćenosti kromom, te tla Pruda koja ulaze u kategoriju tala onečišćenih kromom.

Željezo (Fe) nije na listi teških metala s propisanim granicama MDK. Pregledom pojedinačnih lokaliteta uočavamo da je u tlu Pruda količina željeza povišenija nego na ostalim lokalitetima.

Nikal (Ni) kao i krom rezultatima ukupne analiza svih lokaliteta ima koncentraciju višu od maksimalno dozvoljenih količina, ali ta vrijednost ne prelazi kriterij zagađenosti tla. Pregledom analiza pojedinačnih lokaliteta vidljivo je da gotovo svi lokaliteti osim Novog Sada i Osijeka imaju koncentraciju nikla iznad MDK, ali ispod granica zagađenosti. Jedino tla Pruda imaju tu koncentraciju više od 300% povišenu što znači da su ova tla izrazito zagađena niklom.

Cink (Zn) se u tlu nalazi unutar MDK što je utvrđeno i ukupnom analizom teških metala i pojedinačnim analizama po lokalitetima.

Koncentracija selena (Se) nisu propisane navednim pravilnikom. Štoviše, u tlima (osim područja Mostara) su utvrđene koncentracije niže od granice deficita.

Koncentracija kadmija (Cd) je na svim lokalitetima bila ispod maksimalno dopuštenih količina MDK.

#### *5. 1. 2. Usporedba ukupne koncentracije teških metala međusobno*

Koncentracije kroma su zajedno s niklom i bakrom u pozitivnoj korelaciji s koncentracijom željeza u tlu što je izrazito uočljivo na tlima Pruda. Na toj lokaciji koncentracije Cr i Ni su izrazito visoke što je u pozitivnoj korelaciji s visokom koncentracijom željeza.

Koncentracije željeza su, osim s niklom i bakrom, u pozitivnoj korelaciji i s koncentracijama cinka.

Koncentracija kadmija u tlu je bila niska.

#### *5. 2. Usporedbe raspoloživih vodotopivih frakcija teških metala*

Vodotopivi krom (Cr) prema rezultatima ukupne analiza svih lokaliteta ima zadovoljavajuću koncentraciju. Pregledom analiza pojedinačnih lokaliteta uviđamo da su povišenu koncentraciju imala tla Banja Luke i Pruda što je vjerovatno posljedica visokih koncentracija ukupnog Cr u tim tlima.

Vodotopivo željezo (Fe) je najviše koncentracije imalo na tlima Osijeka, a najnižu na tlima Novog Sada. Utjecaj na ove količine imao je sadržaj ukupnog ugljika u tlu.

Vodotopivi nikal (Ni) kao i krom rezultatima ukupne analiza svih lokaliteta ima najvišu koncentraciju u Prudu. Najniža koncentracija utvrđena je u tlima Novog Sada. Iste su lokacije minimuma i maksimuma raspoloživosti bile i za ukupni nikal.

Vodotopivi cink (Zn) je u velikom broju analiziranih uzoraka bio ispod granice detekcije iako je ukupna koncentracija ovog elementa u tlu u MDK. Niska koncentracija u vodenoj otopini vjerovatno je posljedica sposobnosti cinka da se čvrsto veže na adsorpcijski kompleks tla.

Vodotopivi selen (Se) je najvišu koncentraciju pokazao u Mostaru, a najnižu u Osijeku što se uglavnom podudara s rezultatima ukupnih koncentracija ovog elementa u tlu.

Vodotopiva koncentracija kadmija (Cd) u tlu je vrlo niska. Minimalne koncentracije na svim lokalitetima su bile ispod granica detekcije za ovaj element. Predpostavljamo da je takav rezultat posljedica i vrlo niskih ukupnih koncentracija ovog elementa u tlu.

### ***5.3. Utjecaj kemijskih svojstava tla na raspoložive frakcije teških metala***

Željezo kao i krom ovisi o pH reakciji tla jer povećanjem pH vrijednosti (smanjivanjem kiselosti tla) koncentracija raspoložive frakcije ovog metala opada. Ukoliko u tlu ima puno organske tvari, stvaraju se rezerve željeza. U kiselom tlu željezo se može nalaziti u toksičnim koncentracijama.

Koncentracija nikla opada s povećanjem pH. Veće koncentracije organskog ugljika također smanjuju koncentraciju vodotopivog nikla, a isti slučaj je i s kationskim izmjenjivačkim kapacitetom.

Vodotopivi cink ima veće koncentracije povećanjem kiselosti tla. Također je važno istaknuti da je Zn element koji se izuzetno čvrsto veže na čestice tla pa je u vrlo niskim koncentracijama prisutan u otopini tla.

Selenu se raspoloživa frakcija u tlu povećava porastom pH te pri većim koncentracijama ukupnog dušika i ugljika u tlu. Također, pri višem KIK-u više je selena pristupačno. Važno je istaknuti da organski oblici dušika djeluju negativno na raspoloživost selena.

Kadmij se u tlima siromašnim organskom tvari (između ostalog i organskim ugljikom) više ispire, te mu je vodotopiva koncentracija viša. Utjecaj na raspoloživost kadmija ima i pH, te je tako na kiselijim tlima veća pristupačnost kadmija.

#### 5.4. Matematičko modeliranje raspoloživosti teških metala u tlu

##### Željezo

Prema rezultatima analize (tablica 28.) korelacije i regresije utvrđeno je da na vodotopivo željezo najviše utječu ukupno željezo u tlu i  $pH_{KCl}$ .

Tablica 28. Matematičko modeliranje vodotopive frakcije željeza

	Koef.	SE Koef.	T	P	
Konstanta	-2.454	2,031	-1,21	0,233	
log ukupnog Fe	0,4376	0,4627	0,95	0,349	
$pH_{KCl}$	-0.46514	0,0418	-11,40	0,000	
$S = 0.303725$ $R-Sq = 73.2\%$ $R-Sq(pr) = 72.1\%$					
Analiza varijance					
	DF	SS	MS	F	P
Regesija	2	12.3562	6.1781	66,97	0,00
Regresijska greška	49	4,5202	0,0922		
Ukupno	51	16,8764			
<b><math>\log WE Fe = - 2.45 + 0.438 \log TOT Fe - 0.465 pH KCl</math></b>					

##### Nikal

Iz analize (tablica 29.) korelacije i regresije utvrđeno je da na vodotopivi nikal najviše utječe ukupni Ni u tlu, vodotopivi ugljik i KIK.

Tablica 29. Matematičko modeliranje vodotopive frakcije nikla

	Koef.	SE Koef.	T	P	
Konstanta	-3,487	0,3825	-9,12	0,000	
log ukupni Ni	0,6969	0,0768	9,07	0,000	
Log DOC	0,6193	0,1479	4,19	0,000	
Log KIK	-0,3382	0,0732	-4,62	0,000	
$S = 0.165102$ $R-Sq = 70.2\%$ $R-Sq(pr) = 68.4\%$					

Analiza varijance					
	DF	SS	MS	F	P
Regesija	3	3,0841	1,028	37,71	0,000
Regresijska greška	48	1,3084	0,0273		
Ukupno	51	4,3925			
<b><math>\log WE Ni = - 3.49 + 0.697 \log TOT Ni + 0.619 \log DOC - 0.338 \log CEC</math></b>					

*Selen*

Iz analize (tablica 30.) korelacije i regresije utvrđeno je da na koncentraciju vodotopivog selena utječe ukupni selen i  $pH_{KCl}$ .

Tablica 30. Matematičko modeliranje vodotopive frakcije selena

	Koef.	SE Koef.	T	P	
Konstanta	-1,7677	0,0548	-32,25	0,000	
log ukupni Se	0,5815	0,03357	17,32	0,000	
$pH_{KCl}$	0,0163	0,0074	2,19	0,0033	
S = 0.0558256 R-Sq = 87.3% R-Sq(pr) = 86.8%					
Analiza varijance					
	DF	SS	MS	F	P
Regesija	2	1,0505	0,5252	168.53	0,000
Regresijska greška	49	0,1527	0,0031		
Ukupno	51	1,2032			
<b><math>\log WE Se = - 1.77 + 0.582 \log TOT Se + 0.0163 pH KCl</math></b>					

*Kadmij*

Iz analize (tablica 31.) korelacije i regresije utvrđeno je da na vodotopivi Cd najviše utječu ukupni kadmij, ukupni ugljik i  $pH_{KCl}$ .

Tablica 31. Matematičko modeliranje vodotopive frakcije kadmija

	Koef.	SE Koef.	T	P
Konstanta	-1,0982	0,4193	-2,62	0,012
log ukupni Cd	0,3950	0,3996	0,99	0,328
log ukupni C	0,8407	0,3893	2,16	0,036
$pH_{KCl}$	-0,4741	0,0619	-7,66	0,000

S = 0.419208 R-Sq = 57.2% R-Sq(pr) = 54.5%					
Analiza varijance					
	DF	SS	MS	F	P
Regesija	3	11,271	3,757	21,38	0,000
Regresijska greška	48	8,435	0,1757		
Ukupno	51	19,7065			
<b>Tlog WE Cd = - 1.10 + 0.395 log TOT Cd + 0.841 log Tot. C - 0.474 pH KCl</b>					

*Cink*

Iz analize (tablica 32.) korelacije i regresije utvrđeno je da na vodotopivi cink najviše utječu ukupni cink u tlu, ukupni ugljik i pH<sub>KCl</sub>.

Tablica 32. Matematičko modeliranje vodotopive frakcije cinka

	Koef	SE Koef	T	P	
Konstanta	1,378	1,020	1,35	0,183	
log ukupni Zn	0,0003	0,5050	0,00	0,999	
Log ukupni C	1,4656	0,3743	3,92	0,000	
pH <sub>KCl</sub>	-0,5923	0,0634	-9,34	0,000	
S = 0.433407 R-Sq = 64.8% R-Sq(pr) = 62.6%					
Analiza varijance					
	DF	SS	MS	F	P
Regesija	3	16,5831	5,5277	29,43	0,000
Regresijska greška	48	9,016	0,1878		
Ukupno	51	25,599			
<b>log WE Zn = 1.38 - 0.000 log TOT Zn + 1.47 log Tot. C - 0.592 pH KCl</b>					

*Krom*

Iz analize (tablica 33.) korelacije i regresije utvrđeno je da na vodotopivi krom utječu ukupni Cr u tlu te pH<sub>KCl</sub>.

Tablica 33: Matematičko modeliranje vodotopive frakcije kroma

	Koef	SE Koef	T	P	
Konstanta	-2,7569	0,2323	-11,87	0,000	
log ukupni Cr	0,8518	0,0963	8,84	0,000	
pH <sub>KCl</sub>	-0,1582	0,0227	-6,97	0,000	
S = 0.173876 R-Sq = 70.4% R-Sq(pr) = 69.2%					
Analiza varijance					
	DF	SS	MS	F	P
Regesija	2	3,5176	1,7588	58,18	0,000
Regresijska greška	49	1,4814	0,0302		
Ukupno	51	4,9990			
<b>log WE Cr = - 2.76 + 0.852 log TOT Cr - 0.158 pH KCl</b>					



## 6. ZAKLJUČAK

Vodotopivi oblik teških metala u tlu značajniji je od ukupne koncentracije u tlu zbog toga što je to oblik koji se nalazi u otopini tla te je biljkama izravno pristupačan. Metali mogu biti prisutni u tlu u visokim ukupnim koncentracijama, a da pri tome njihova koncentracija u otopini tla i pristupačnost biljci bude niska.

Topivost pojedinih metala povećava se u kiselijim tlima, dok se drugima topivost povećava porastom pH vrijednosti. To je povezano s valencijom, ionskim oblikom pojedinog teškog metala, ali i ostalim kemijskim svojstvima i odnosima između pojedinih teških metala. Utjecaj pH tla na koncentracije vodotopivih oblika TM vrlo je značajan.

Koncentracije vodotopive frakcije pojedinih teških metala u tlu su vrlo niske (npr. Zn).

Analizirana su tla uglavnom imala ukupne koncentracije teških metala ispod MDK. Koncentracije teških metala značajno iznad MDK utvrđene su za krom (na svim uzorcima iz Pruda, prosjeku uzoraka iz Banja Luke i maksimalnim koncentracijama ovog metala iz Sarajeva), nikal ( na svim uzorcima iz Pruda, te prosjeku uzoraka iz Banja Luke, Mostara i Sarajeva) i selen ( na prosjeku uzoraka iz Mostara).

Zaključujemo kako tla pojedinih lokaliteta Panonskog bazena imaju različite koncentracije teških metala, pojedinih teških metala značajno ispod, a drugih značajno iznad MDK, ali te količine nisu u tolikoj mjeri povišene da bi tla bila u kategoriji zagađenih tala. Samo tla Pruda su pokazala kontaminiranost pojedinim elementima. Pravilnim korištenjem ovih tala i popravljanjem agrokemijskih svojstava, prvenstveno neutralizacijom suvišne kiselosti, u tlu neće biti prevelika vodotopiva frakcija koja bi mogla imati negativan učinak na poljoprivrednu proizvodnju, okoliš i hranu.

## 7. POPIS LITERATURE

1. Alloway, B. J. (1995.): Heavy metals in soils. Glasgow, UK
2. Bolt, C.H. (1976.): soil chemistry. Oxford, New York
3. Čoga, L. (2000.): Raspodjela kadmija i cinka u sustavu tlo-voda-biljka nakon hidromelioracija. Zagreb
4. International Organization for Standardization (1994.): Soil quality – Determination of pH. ISO 10390:1994.
5. International Organization for Standardization (1998.): Soil quality – Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation. 14235:1998.
6. Ivezić, V., Almås, Å., Lončarić, Z., Singh, B.R.: Vodotopiva frakcija Cd, Co, Mn, Ni, Pb i Fe u tlima Osječko-baranjske županije, Department of Plant and Environmental Sciences, Norwegian University of Life Sciences, Norway, Poljoprivredni fakultet Sveučilišta J.J. Strossmayera u Osijeku, Osijek, Hrvatska
7. Kisić, I. (2012.): Sanacija onečišćenoga tla. Agronomski fakultet Zagreb, Zagreb
8. Lončarić, Z., Kadar, I. (2013.): Elementi u tragovima i teški metali u antroposferi. Interna skripta. Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek.
9. Lončarić, Z. (urednik) (2014.): Plodnost i opterećenost tala u pograničnom području. Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek
10. Lončarić, Z. (urednik) (2014.): Mmineralna gnojiva i gnojidba ratarskih usjeva. Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek
11. Lončarić, Z. (urednik) (2014.): Uzorkovanje tla i biljke za agrokemijske i pedološke analize. Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek
12. Marshall, C.E. (1964.): The physical chemistry and mineralogy of soil. New York
13. Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja RH (2008.): Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja. Narodne novine 152, 2008.
14. Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja RH (2014.): Zakon o poljoprivrednom zemljištu. Narodne novine 2/37, 4/14
15. Romić, M., Romić, D. (2003.): Heavy metals distribution in agricultural topsoils in urban area. Environmental Geology
16. Schollenberger, C.J., Simon, R.H. (1945.): Determination of Exchange capacity and exchangeable bases in soil-ammonium acetate method. Soil Science 59.

17. Sparks, D.C. 1996.): Methods of soil analysis. Soil science society of America, USA
  18. Šoštarčić, J., Marković, M. (2011.): Zaštita tla i voda. Interna skripta. Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek.
  19. Škorić, A. (1982.): Pedologija (Svojstva i geneza tla). Interna skripta Sveučilište Zagreb, Zagreb
  20. Škorić, A. (1991.): Sastav i svojstva tla. Sveučilište Zagreb, Zagreb
  21. Teklić, T. (2012.): Fiziologija bilja u povrćarstvu i cvjećarstvu. Interna skripta. Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek.
  22. Teklić, T. (2012.): Fiziologija bilja. Interna skripta. Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek.
  23. Trierweiler, F.J., Lindsay, W.L. (1969.): EDTA-ammonium carbonate test for Zn. Soil Sci Soc Amer Proc 33, 49-54.
  24. Vukadinović, V., Bertić, B. (1989.): Praktikum iz agrokemije i ishrane bilja. Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek.
  25. Vukadinović, V., Lončarić, Z. (1998.): Ishrana bilja. Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek.
  26. Vukadinović, V. (2012.): Kemija tla. Interna skripta. Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek.
  27. Vukadinović, V., Vukadinović, V. (2014.): Ishrana bilja. Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek.
  28. Živković, M. (1983.): Pedologija. Univerzitet Beograd, Beograd
- \*\*\* [www.narodne-novine.nn.hr](http://www.narodne-novine.nn.hr)
- \*\*\* [www.pedologija.com](http://www.pedologija.com)

## 8. SAŽETAK

Cilj ovoga istraživanja bio je utvrditi ukupnu koncentraciju i vodotopive frakcije teških metala u tlima Panonskog bazena. Istraživanje je provedeno na 6 različitih područja Hrvatske, Bosne i Hercegovine i Srbije. Utvrđene su značajne razlike u koncentracijama pojedinih teških metala, kako na različitim područjima, tako i na različitim lokalitetima pojedinih područja.

Utvrđeno je da se veće koncentracije teških metala u analiziranim tlima nalaze u oblicima koji su biljkama manje pristupačni, dok je u otopini tla manja frakcija (vodotopiva frakcija). To je posebno izraženo kod cinka čija je koncentracija u vodenoj otopini bila vrlo niska.

Analizom agrokemijskih svojstava tla utvrđeno je da su tla Pruda i Banja Luke izraženo niskih pH vrijednosti. Upravo na tim tlima utvrđene su veće koncentracije vodotopivih frakcija teških metala. Utvrđene koncentracije nikla u tlima područja Banja Luke i Pruda su 300 % maksimalno dopuštenih količina. U ostalim tlima su koncentracije teških metala manje od maksimalno dopuštenih koncentracija.

Možemo zaključiti kako tla pojedinih područja Panonskog bazena imaju povišene koncentracije teških metala, ali nisu kontaminirana te su pogodna za poljoprivrednu proizvodnju. Izuzetak su tla Banja Luke i Pruda koja trebaju popravke, prvenstveno neutralizaciju suviše kiselosti što će značajno smanjiti vodotopivu frakciju teških metala.

**Ključne riječi:** teški metali, tlo, vodotopiva frakcija, matematičko modeliranje

## 9. SUMMARY

The aim of this study was to determine the total concentration of the water-soluble fractions of heavy metals in soils the Pannonian Basin. The study was conducted at six different areas Croatian, Bosnia and Herzegovina and Serbia. Significant differences in the concentrations of certain heavy metals were found on the different areas, and at different localities of particular areas.

It was established that are higher concentrations of heavy metals in analyzed soil in forms that are less accessible to plants, while is in soil solution of a minor fraction (water soluble fraction). This is particularly expressed with zinc, whose concentration in the aqueous solution was been a very low.

Analysis of agrochemical properties of soil was established that are the soil of Prud and Banja Luka very low pH values. Exactly on this soils were are established higher concentrations of water-soluble fraction heavy metals. Established concentrations of nickel in the soil area of Banja Luka and Prud are 300% a maximum allowable amount. In other soils are concentration of heavy metal less than a maximum permissible concentration.

We can conclude that are the soils of certain areas Pannonian basin elevated concentrations of heavy metals, but are not contaminated, and are suitable for agricultural production. The exceptions are the soils Banja Luka and Prud that need repairs, primarily neutralization of redundant acidity, which will reduce the water-soluble fraction of heavy metals.

**Key words:** heavy metals, soil, water soluble fraction, mathematic modeling

## 10. Popis tablica

Tablica 1. Sadržaj nekih teških metala u organskim gnojivima .....	3
Tablica 2. Teški metali u mineralnim gnojivima .....	3
Tablica 3. Izvori onečišćenja i onečišćujuće tvari .....	4
Tablica 4. Najneočišćenije lokacije na Zemlji .....	9
Tablica 5. Esencijalni i potencijalno toksični utjecaj .....	14
Tablica 6. Ocjena reakcije tla .....	17
Tablica 7. Minimum, maksimum i prosjek osnovnih kemijskih svojstava tla .....	23
Tablica 8. Analiza pH po lokalitetima .....	24
Tablica 9. Koncentracija ukupnog dušika po lokalitetima .....	24
Tablica 10. Opskrbljenost ukupnm ugljikom po lokalitetima .....	25
Tablica 11. Opskrbljenost vodotopivim ugljikom po lokalitetima .....	25
Tablica 12. KIK po lokalitetima .....	26
Tablica 13. Ukupni teški metali u tlu .....	26
Tablica 14. Ukupni krom po lokalitetima .....	27
Tablica 15. Ukupno željezo po lokalitetima .....	27
Tablica 16. Ukupni nikal po lokalitetima .....	28
Tablica 17. Ukupni cink po lokalitetima .....	28
Tablica 18. Ukupni selen po lokalitetima .....	29
Tablica 19. Ukupni kadmij po lokalitetima .....	29
Tablica 20. Vodotopive koncentracije teških metala .....	30
Tablica 21. Vodotopivi krom po lokalitetima .....	30
Tablica 22. Vodotopivo željezo po lokalitetima .....	31
Tablica 23. Vodotopivi nikal po lokalitetima .....	32
Tablica 24. Vodotopivi selen po lokalitetima .....	33
Tablica 25. Vodotopivi kadmij po lokalitetima .....	34
Tablica 26. Vodotopivi cink po lokalitetima .....	35
Tablica 27. MDK .....	37
Tablica 28. Matematičko modeliranje vodotopive frakcije željeza .....	40
Tablica 29. Matematičko modeliranje vodotopive frakcije nikla .....	41
Tablica 30. Matematičko modeliranje vodotopive frakcije selena .....	41
Tablica 31. Matematičko modeliranje vodotopive frakcije kadmija .....	42
Tablica 32. Matematičko modeliranje vodotopive frakcije cinka .....	42
Tablica 33. Matematičko modeliranje vodotopive frakcije kroma .....	43

## 11. Popis grafikona

Grafikon 1. Vodotopivi krom .....	31
Grafikon 2. Vodotopivo željezo .....	32
Grafikon 3. Vodotopivi nikal .....	33
Grafikon 4. Vodotopivi selen .....	34
Grafikon 5. Vodotopivi kadmij .....	35
Grafikon 6. Vodotopivi cink .....	36

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera  
Poljoprivredni fakultet u Osijeku  
Sveučilišni diplomski studij Povrćarstvo i cvjećarstvo

Diplomski rad

### Modeliranje raspoloživosti teških metala u tlima Panonskog bazena

Dejana Kraljević

#### Sažetak

Cilj ovoga istraživanja bio je utvrditi ukupnu koncentraciju i vodotopive frakcije teških metala u tlima Panonskog bazena. Istraživanje je provedeno na 6 različitih područja Hrvatske, Bosne i Hercegovine i Srbije. Utvrđene su značajne razlike u koncentracijama pojedinih teških metala, kako na različitim područjima, tako i na različitim lokalitetima pojedinih područja. Utvrđeno je da se veće koncentracije teških metala u analiziranim tlima nalaze u oblicima koji su biljkama manje pristupačni, dok je u otopini tla manja frakcija (vodotopiva frakcija). To je posebno izraženo kod cinka čija je koncentracija u vodenoj otopini bila vrlo niska. Analizom agrokemijskih svojstava tla utvrđeno je da su tla Pruda i Banja Luke izraženo niskih pH vrijednosti. Upravo na tim tlima utvrđene su veće koncentracije vodotopivih frakcija teških metala. Utvrđene koncentracije nikla u tlima područja Banja Luke i Pruda su 300 % maksimalno dopuštenih količina. U ostalim tlima su koncentracije teških metala manje od maksimalno dopuštenih koncentracija. Možemo zaključiti kako tla pojedinih područja Panonskog bazena imaju povišene koncentracije teških metala, ali nisu kontaminirana te su pogodna za poljoprivrednu proizvodnju. Izuzetak su tla Banja Luke i Pruda koja trebaju popravke, prvenstveno neutralizaciju suvišne kiselosti što će značajno smanjiti vodotopivu frakciju teških metala.

**Rad je izraden pri:** Poljoprivredni fakultet u Osijeku

**Mentor:** prof. dr. sc. Zdenko Lončarić

**Broj stranica:** 53

**Broj grafikona i slika:** 14

**Broj tablica:** 33

**Broj literaturnih navoda:** 28

**Broj priloga:** -

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Ključne riječi:** teški metali, tlo, vodotopiva frakcija, matematičko modeliranje

**Datum obrane:** 30. rujna 2015.

**Stručno povjerenstvo za obranu:**

1. doc. dr. sc. Vladimir Ivezić, predsjednik
2. prof. dr. sc. Zdenko Lončarić, mentor
3. doc. dr. sc. Krunoslav Karalić, član
4. doc. dr. sc. Brigita Popović, zamjenski član

**Rad je pohranjen u:** Knjižnica Poljoprivrednog fakulteta u Osijeku, Sveučilištu u Osijeku, Kralja Petra Svačića 1d



## **BASIC DOCUMENTATION CARD**

**Josip Juraj Strossmayer University of Osijek**  
**Faculty of Agriculture in Osijek**  
**University Graduate Studies**

**Graduate thesis**

### **Modelling trace metal availability in soil of Pannonian basin**

**Dejana Kraljević**

#### **Abstract:**

The aim of this study was to determine the total concentration of the water-soluble fractions of heavy metals in soils the Pannonian Basin. The study was conducted at six different areas Croatian, Bosnia and Herzegovina and Serbia. Significant differences in the concentrations of certain heavy metals were found on the different areas, and at different localities of particular areas. It was established that are higher concentrations of heavy metals in analyzed soil in forms that are less accessible to plants, while is in soil solution of a minor fraction (water soluble fraction). This is particularly expressed with zinc, whose concentration in the aqueous solution was been a very low. Analysis of agrochemical properties of soil was established that are the soil of Prud and Banja Luka very low pH values. Exactly on this soils were are established higher concentrations of water-soluble fraction heavy metals. Established concentrations of nickel in the soil area of Banja Luka and Prud are 300% a maximum allowable amount. In other soils are concentration of heavy metal less than a maximum permissible concentration.

We can conclude that are the soils of certain areas Pannonian basin elevated concentrations of heavy metals, but are not contaminated, and are suitable for agricultural production. The exceptions are the soils Banja Luka and Prud that need repairs, primarily neutralization of redundant acidity, which will reduce the water-soluble fraction of heavy metals.

**Thesis performed at:** Faculty of Agriculture in Osijek

**Mentor:** prof. dr. sc. Zdenko Lončarić

**Number of pages:** 53

**Number of figures:** 14

**Number of tables:** 33

**Number of references:** 28

**Number of appendices:** -

**Original in:** Croatian

**Key words:** heavy metals, soil, water soluble fraction, mathematic modeling

**Thesis defended on date:** September 30<sup>th</sup> 2015

#### **Reviewers:**

1. doc. dr. sc. Vladimir Ivezić, chairman
2. prof. dr. sc. Zdenko Lončarić, mentor
3. doc. dr. sc. Krunoslav Karalić, member
4. doc. dr. sc. Brigita Popović, substitute member

**Thesis deposited at:** Library, Faculty of Agriculture in Osijek, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Kralja Petra Svačića 1d