

# Usporedba trostupanjske i jednostruke ekstrakcije toksičnih teških metala u poljoprivrednim tlima

---

**Matičević, Marina**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2016**

*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:151:634993>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-24**



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**

Marina Matičević

Diplomski studij Bilinogojstvo

Smjer Biljna proizvodnja

**USPOREDBA TROSTUPANJSKE I JEDNOSTRUKKE EKSTRAKCIJE TOKSIČNIH  
TEŠKIH METALA U POLJOPRIVREDNIM TLIMA**

Diplomski rad

Osijek, 2016

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

**POLJOPRIVREDNI FAKULTET U OSIJEKU**

Marina Matičević

Diplomski studij Bilinogojstvo

Smjer Biljna proizvodnja

**USPOREDBA TROSTUPANJSKE I JEDNOSTRUKKE EKSTRAKCIJE TOKSIČNIH  
TEŠKIH METALA U POLJOPRIVREDNIM TLIMA**

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. Brigita Popović, član

Osijek, 2016.

# Sadržaj

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. CILJ ISTRAŽIVANJA</b> .....	4
<b>3. PREGLED LITERATURE</b> .....	5
<b>4. MATERIJAL I METODE</b> .....	9
4.1. pH tla .....	9
4.2. Humus .....	9
4.3. Hidrolitička kiselost tla .....	10
4.4. Koncentracija AL-pristupačnog fosfora i kalija .....	10
4.5. Određivanje karbonata u tlu .....	11
4.6. Metoda trostupanjske ekstrakcije teških metala .....	11
4.6.1. Postupak ekstrakcije .....	12
4.7. Određivanje frakcija elemenata u tragovima ekstrahiranih s EDTA .....	13
4.8. Statistička obrada podataka .....	13
<b>5. REZULTATI ISTRAŽIVANJA</b> .....	14
5.1. Osnovna agrokemijska svojstva analiziranih tala .....	14
5.1.1. pH reakcija tla .....	15
5.1.2. Humus .....	15
5.2. Koncentracije frakcija elemenata u tragovima ekstrahirane s EDTA .....	15
5.2.1. Raspoloživa frakcija Cd ekstrahirana s EDTA .....	16
5.2.2. Raspoloživa frakcija Cr ekstrahirana s EDTA .....	16
5.3. Trostupanjska ekstrakcija esencijalnih teških metala u tlu .....	17
5.3.1. Prva frakcija toksičnih teških metala u tlu .....	17
5.3.2. Druga frakcija toksičnih teških metala u tlu .....	18
5.3.3. Treća frakcija toksičnih teških metala .....	19
5.3.4. Četvrta frakcija toksičnih teških metala .....	20
5.4. Usporedba jednostruke i trostupanjske ekstrakcije toksičnih teških metala .....	22
5.4.1. Jednostruka ekstrakcija kadmija zlatotopkom .....	22
5.4.2. Jednostruka ekstrakcija kroma zlatotopkom .....	23
5.4.3. Jednostruka ekstrakcija olova zlatotopkom .....	24
5.4.4. Jednostruka ekstrakcija kobalta zlatotopkom .....	25
<b>6. RASPRAVA</b> .....	26

6.1. Usporedba ukupnih koncentracija Co, Cr, Cd i Pb.....	26
6.2 Usporedbe raspoloživih frakcija Co i Cd .....	27
6.3 Usporedbe frakcija teških metala i utjecaja osnovnih svojstava tla .....	28
<b>7. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>32</b>
<b>8. LITERATURA .....</b>	<b>33</b>
<b>9. SAŽETAK.....</b>	<b>35</b>
<b>10. SUMMARY.....</b>	<b>36</b>
<b>11. POPIS TABLICA .....</b>	<b>37</b>
<b>TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA .....</b>	<b>38</b>
<b>BASIC DOCUMENTATION CARD .....</b>	<b>39</b>

# 1. UVOD

Tek u posljednjem desetljeću, zahvaljujući zakonskim odredbama obavljena su detaljnija istraživanja opterećenosti tla teškim metalima i drugim ekološkim štetnim tvarima (*Kisić, 2012.*).

Teškim metalima najčešće definiramo elemente relativne gustoće iznad  $5 \text{ g cm}^{-3}$ , te se u skupinu teških metala ne ubraja titan, kao ni aluminij koji je značajan s gledišta fitotoksičnosti u kiselim tlima. Teški metali se dijele na esencijalne mikroelemente u koje se ubrajaju (Cu, Fe, Mn, Zn, Mo, Ni) i potencijalno toksične elemente koji djeluju isključivo toksično kao što su (Cd, Cr, Pb, Hg, As).

Njihova zastupljenost u zemljinoj kori je oko 25 % od čega su najzastupljeniji Al, Fe, Ca, Na, K i Mg. Na metale u moru otpada oko 13 g/L, a najzastupljeniji su Na, Mg, Ca i K koji se ubrajaju u makrokonstituente jer ih ima  $> 1 \text{ mg/L}$ .

Prisutnost teških metala u tlu je posljedica prirodnih, odnosno pedogenetskih procesa kojima tlo nasljeđuje teške metale iz matičnog supstrata i antropogenih procesa kao što su urbanizacija, industrijalizacija, promet, poljoprivredna proizvodnja. Zbog kontinuiranog unosa u ekosustav, u urbanim i poljoprivrednim područjima koncentracije teških metala u tlima veće su od koncentracija u matičnim supstratima.

Geogeno porijeklo ekološki najinteresantnijih teških metala, Cu, Zn, Cd i Pb, najčešće je povezano sa sumpornim mineralima koji brzo oksidiraju u okolišu, te se u ranoj fazi trošenja minerala metalni kation odvajaju od sumpora. Prosječni udio magmatskih i sedimentnih stijena u zemljinoj kori 95:5, a sedimentne stijene su češće u površinskim slojevima. U pravilu, tla nastala na pješčenjacima i kiselim magmatskim stijenama (npr. granit) sadrže manje esencijalnih elemenata i teških metala Cu, Zn i Co (*He et al., 2005.*).

Antropogeni unos teških metala u tlo obuhvaća široku lepezu aktivnosti čovjeka:

1. proizvodnja energije i goriva (emisija iz električnih centrala)
2. rudarstvo, metalurgija i industrija (eksploatacija i obrada ruda, elektronika, boje)
3. transportni sustavi (sagorjevanje goriva, trošenje motora, kočnica i guma, korozija)
4. urbano-industrijski kompleksi (obrada otpada i kanalizacijskog mulja)
5. vojne aktivnosti (ratovi, poligoni)

6. recikliranje (topljenje i obrada sekundarnih otpadnih sirovina)
7. poljoprivreda (mineralna i organska gnojiva, poboljšivači, pesticidi, navodnjavanje).

Značaj teških metala ogleda se u mogućnosti akumuliranja u biološkim sustavima, nemogućnosti detoksikacije prirodnim procesima te ulaskom u biogeokemijske cikluse u okolišu (*Sofilić, 2013.*).

U ekosustavima koncentracija teških metala se povećava uslijed industrije i cestovnog prometa (Zn, Cu, Pb, Hg, Cd i Ni), termoelektrana (As) i poljoprivrede (Cd, As i Ni). Poljoprivredna proizvodnja doprinosi akumulaciji teških metala u površinskim slojevima poljoprivrednih tala primjenom različitih agrotehničkih mjera:

1. gnojidba mineralnim gnojivima (prirodni minerali, pojedinačna i složena gnojiva),
2. gnojidba organskim gnojivima (stajska gnojiva, komposti, organski ostaci),
3. kondicioniranje tala (kalcizacija, zakiseljavanje, poboljšivači teksture),
4. aplikacija pesticida,
5. navodnjavanje i fertigacija.

Radi postizanja stabilnih prinosa, upotreba različitih supstanci koje sadrže metale značajno je porasla, a aplikacija mikroelemenata kao što su Cu, Zn, Fe, Mn, i B postala je uobičajeni agrotehnički zahvat. Navedeni se elementi redovito dodaju uobičajenim formulacijama složenih gnojiva pri gnojidbi usjeva na pjeskovitim, karbonatnim i tresetnim tlima s nedostatkom mikroelemenata (*He et al., 2005.*).

Kadmij je neesencijalni, toksični element koji se u tlu najčešće nalazi u niskoj koncentraciji, ispod 3 mg/kg. Maksimalno dozvoljene koncentracije kadmija u tlu u poljoprivrednoj proizvodnji ovise o tipu tla no u pravilu ne smiju prelaziti 1 mg/kg tla (NN 32/10). Kadmij je metal koji se prirodno nalazi u rudnicima koji sadržavaju i ostale elemente. Pristupačnost kadmija u tlu ovisi ponajprije o svojstvima tla kao što su koncentracija kadmija i oblik u kojem se nalazi u tlu, sadržaj organske tvari, pH tla te kationski izmjenjivački kapacitet. Kontaminaciju kadmijom mogu izazvati mineralna gnojiva, organska gnojiva i gnojiva dobivena iz kanalizacijskog mulja.

Kobalt je esencijalni element za fiksaciju atmosferskog dušika kod kvržičnih bakterija u simbiozi s leguminozama. Teški je metal, pripada skupini benefecijalnih elemenata. Neophodan je za simbiotske nitrofikirajuće mikroorganizme. U pjeskovitim tlima sadržaj

kobalta je 0,5-3 mg/kg, a u glinovitim 20-30 mg/kg. Biljke ga sadrže u količini od 1 – 40 mg/kg. Visoke koncentracije kobalta uvjetuju smanjenje sadržaja željeza, cinka, dušika i fosfora i u tlu i u biljnom tkivu (*Kisić, 2012.*).

Krom je toksičan metal. U prirodi se nalazi u tlu, vulkanskoj prašini i dimu. U tlu se pojavljuje kao  $\text{Cr}^{3+}$  i  $\text{Cr}^{2+}$ . Količina u tlu mu je većinom ispod 100 mg/kg. Koncentracija Cr u biljci se kreće od 0,02 – 1 mg/kg, a toksična granica je  $> 5$  mg/kg. Tokičnost kroma ovisi o njegovoj valentnosti, pa su tako spojevi šesterovalentnog kroma klasificirani kao vrlo otrovni zbog visokog oksidacijskog potencijala i sposobnosti prodiranja u ljudsko tijelo. Do trovanja može doći samo ako tlo ili voda sadrže veće količine šesterovalentnog kroma. Značajan je za organizam u razgradnji šećera, bez njega to ne bi bilo moguće. Nedostatak kroma dovodi do pojave dijabetesa, također može doći do povišenja kolesterola i masnoće u krvi.

Olovo je teški metal koji se nalazi u ispušnim plinovima automobila i tvornica. Glavni je kemijski polutant okoliša. Pojavljuje se u obliku iona  $\text{Pb}^{2+}$ , kao olovo tetraetil, olovo dietil te kao ostali alkilni derivati olova. Ima visok stupanj apsorpcije u tlima bogatim troslojnim mineralima gline. Uobičajen sadržaj olova u poljoprivrednim tlima je 2 do 100 mg/kg (*Kisić, 2012*). Trovanje olovom smanjuje otpornost čovjeka, a jače trovanje dovodi do grčeva u želucu i stomaku, slabljenja živaca i bubrega. Također štetno utječe na sposobnost rasuđivanja, refleksa i reakcija.



## **2. CILJ ISTRAŽIVANJA**

Cilj ovog istraživanja bio je :

1. utvrditi utjecaj svojstava tla na koncentraciju ukupnih, raspoloživih i teže topivih frakcija teških metala u tlu
2. usporediti s rezultatima jednostruke ekstrakcije
3. procijeniti pogodnost trostupanske ekstrakcije za analizu poljoprivrednih tala u biljnoj proizvodnji.

### 3. PREGLED LITERATURE

Među brojnim oštećenjima tla sve veći značaj, a u javnosti od svih onečišćenja najveću pozornost privlači onečišćenje tla teškim metalima (*Bašić i sur., 1997., Nriagu i Pacyna, 1998., Healy, 2001.*).

*Nieborer i Richardson (1980.)* su s biološkog stajališta podijelili teške metale na esencijalne elemente (V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn i Mo), elemente potrebne za rast i razvoj biljaka (Mn, Fe, Cu, Zn, Mn i Ni) te fitotoksične elementne (Cd, Hg i Pb). Zbog toga su neki teški metali ujedno mikrohraniva, a u isto vrijeme i fitotoksični.

Kada poljoprivredno zemljište sadrži više teških metala i potencijalno onečišćujućih elemenata od maksimalno dopuštenih količina, tada se smatra onečišćenim. Maksimalno dopuštene količine kadmija u poljoprivrednom zemljištu, u pjeskovitom tlu su 0,0 - 0,5 mg/kg, u praškastom ilovastom tlu 0,5-1 mg/kg i na glinastom tlu 1,0-2,0 mg/kg. Za krom, maksimalno dopuštene količine su: pjeskovito tlo 0-40 mg/kg, praškasto ilovasto tlo 40-80 mg/kg te glinasto tlo 80-120 mg/kg. Kod olova, te količine za pjeskovito tlo iznose 0-50 mg/kg, praškasto ilovasto tlo 50-100 mg/kg, te glinasto tlo 100-150 mg/kg (*Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja, NN 9/14*).

Koncentracija esencijalnih i toksičnih teških metala, te ostalih elemenata u tragovima u ekosustavima značajna je zbog potencijalne kontaminacije okoliša, ali i nutritivne vrijednosti proizvedene hrane (*Lončarić, 2011*).

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 (*Kisić i sur., 2012.*).

*Ivezić i suradnici (2013)* uspoređivali su četiri različite metode ekstrakcije metala u tragovima i njihovu korelaciju. Analizirano je 45 uzoraka tla s oraničnog sloja (0 – 25 cm ). Metode koje su koristili su ekstrakcija jakim kiselinama (ekstrakcija s HNO<sub>3</sub> i ekstrakcija zlatotopkom), ekstrakcija kelatom (EDTA) i ekstrakcija vodom koja predstavlja najraspoloživiju frakciju. Ispitivano je 5 elemenata (Cd, Cu, Fe, Mn i Zn). Autori navode kako je vodotopiva frakcija pokazala najbolju korelaciju s EDTA ekstrakcijom (Cu, Fe, Mn), dok su ukupne ekstrakcije (HNO<sub>3</sub> i zlatotopka) korelirale s vodotopivom frakcijom samo za Cu. Nepostojanje korelacije između vodotopive frakcije i metoda za ukupne koncentracije

potvrdila je nepogodnost ukupne koncentracije kao pokazatelja raspoloživosti. Zaključili su da se EDTA ekstrakcija u određenoj mjeri može koristiti za interpretiranje dostupne koncentracije teških metala u tlu.

Ekstrakcija EDTA je pouzdaniji i dosljedni test za predviđanje teških metala u biljkama u odnosu na ekstrakcije s DTPA i  $\text{CaCl}_2$  (Hooda, 1997.).

Martley i sur. (2004.) analizirali su razlike u mobilnosti teških metala na kontaminiranom tlu. Koristili su sekvencijalnu metodu ekstrakcije, pojedinačne metode ekstrakcije i zlatotopku. Rezultati su pokazali da je u tlu najmobilniji kadmij, zatim ostali teški metali, cink, bakar, olovo te krom.

Lončarić i sur. (2010.) navode da je najčešća metoda ekstrakcije biljci pristupačnih teških metala iz tla u Hrvatskoj metoda ekstrakcije pomoću EDTA, dok se ukupan sadržaj teških metala u tlu određuje metodom pomoću zlatotopke.

Ivezić i sur. (2011.) su proveli istraživanje na različitim zemljištima (šumsko tlo i poljoprivredno tlo) u Podunavlju gdje su analizirali koncentracije Fe, Mn, Ni, Co, Mo, Pb i Cd. Zaključili su da poljoprivredna proizvodnja nije rezultirala povećanjem elemenata u tragovima. Vodotopiva frakcija, najraspoloživija frakcija je uvelike ovisila o svojstvima tla, ponajviše o pH reakciji tla tako da su šumska tla koja su imala niži pH od poljoprivrednih tala, imala i veće koncentracije raspoloživih frakcija Co, Ni, Pb i Mn.

Guo i sur. (2006.) su zaključili da se EDTA može smatrati pogodnom ekstrakcijskom metodom za utvrđivanje biljaka „akumulatora“, tj. biljaka koje usvajaju velike količine teških metala.

Lončarić i sur. (2010.) određivali su sadržaj metala u tlima istočne Hrvatske. Od ukupno 70 uzoraka ukupan sadržaj cinka ekstrakcijom zlatotopkom bio je prosječno 70 mg/kg, dok je biljci pristupačan Zn utvrđene ekstrakcijom pomoću EDTA prosječno bio 2,4 mg/kg.

Ivezić i sur. (2011.) analizirali su 74 uzoraka tla istočne Hrvatske i utvrdili su koncentracije Cd, te navode da tla prosječno sadrže 0,20 mg/kg Cd.

Huang i sur. (1997.) u svome istraživanju navode da aplikacija EDTA u tlo povećava raspoloživost teških metala, zbog formiranja vodotopivih kompleksa teških metala i kelata.

*Teodorović i sur. (2009)* analizirali su 57 uzoraka kiselih (35) i karbonatnih (22) tala s oraničnih površina. Utvrdili su osnovna agrokemijska svojstva te su ekstrahirani teški metali (Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Cd, Cr, Co i Pb) s različitim ekstrakcijskim otopinama: zlatotopka, EDTA, DTPA, AA+EDTA i HCl. Cilj im je bio utvrditi utjecaj pH na raspoloživost teških metala u kiselim i karbonatnim tlima. Koncentracije teških metala izmjerene su na ICP-OES-u. Ekstrakcijom sa zlatotopkom utvrđena je najveća koncentracija svih teških metala, a najviše željeza. Sve otopine ekstrahirale su veći postotak Fe, Mn, Co i Cr od njihovih ukupnih količina u kiselim tlima nego u karbonatnim tlima.

*Lončarić i sur. (2008.)* ispitivali su koncentraciju teških metala u tlima kontinentalne Hrvatske. Utvrdili su usporedbom ekstrakcijskih metoda određivanja ukupnih i biljkama pristupačnih elemenata da pH reakcija ima značajan utjecaj na biljkama pristupačnu frakciju mikroelemenata. Navode da je koncentracija pristupačnih i ukupnih teških metala u tlu ovisna o pH vrijednosti tla, te da je pristupačnost teških metala (Fe, Mn, Zn, Cu, Ni i Cd) veća u kiselima tlima nego na karbonatnim tlima (EDTA i HCl ekstrakcijama).

*Ivezić i sur. (2014.)* ispitivali su koncentracije toksičnih teških metala (Cr, Cd i Pb) u tlima istočne Hrvatske (Osječko-baranjska županija i Vukovarsko-srijemska županija). Uzorci su prikupljeni sa 134 lokaliteta poljoprivrednih površina. Rezultati istraživanja su pokazali statistički značajne razlike za koncentracije Cd ( $p < 0,05$ ) i Cr ( $p < 0,001$ ) između dvije županije kao i među katastarskim općinama za Cd ( $p < 0,001$ ), Cr ( $p < 0,001$ ) i Pb ( $p < 0,001$ ). Analiza raspoloživih frakcija teških metala u tlu pokazuje da je koncentracija teških metala u vodenoj otopini tla ispod 1% od ukupne koncentracije.

*Romić i Romić (2008.)* analizirali su 280 uzoraka površinskog sloja tla poljoprivrednog zemljišta različitog inteziteta i namjene korištenja (Zagrebačka županija), gdje je analiziran sadržaj olova, kadmija, cinka i bakra poslije ekstrakcije zlatotopkom. Većina analiziranog zemljišta nalazi se na posebno osjetljivom vodozaštitnom području. Rezultati su pokazali da povećani sadržaj olova prati tok rijeke Save, te je najviši i prosječni sadržaj utvrđen u fluvisolima u riječnoj dolini Save od 43,3 mg/kg. Najviši sadržaj kadmija utvrđen je u najmlađoj riječnoj dolini uz Savu u koncentraciji od 0,93 mg/kg, kao i najviše koncentracije cinka u prosjeku od 87,08 mg/kg. Veće koncentracije bakra su utvrđene na brežuljkastom području Medvednice (31, 87 mg/kg) te na obronačnom pleistocenu (18,99 mg/kg) što je najvjerojatnije povezano uz način korištenja (vinogradi, vrtovi u okućnicama).

Akumulacija metala u tragovima je ozbiljan ekološki problem koji dovodi do opasnosti kada se metali prenose u vodu ili biljku. Da bismo razumjeli mobilnost i raspoloživost metala u tragovima njihova koncentracija i distribucija mora biti određena za različite fizičke i kemijske faze tla (*Wali i sur.2014.*).

## 4. MATERIJAL I METODE

Istraživanje je provedeno na 16 uzoraka tla iz Hrvatske (Osijek), Srbije (Novi Sad) i Bosne i Hercegovine (Banja Luka, Mostar i Sarajevo). Uzorci su uzimani na oraničnoj dubini (0-30 cm). Na uzorcima su provedene osnovne agrokemijske analize, trostupanjska ekstrakcija te jednostruka ekstrakcija toksičnih teških metala (EDTA ekstrakcija i ekstrakcija zlatotopkom).

### 4.1. pH tla

pH tla, pa otuda i njegov redoks potencijal, određen je kako mineralnim, tako i organskim dijelom tla. Jedinica pH vrijednosti tla predstavlja negativan dekadski logaritam koncentracije  $H^+$  iona, odnosno njihovog aktiviteta (*Vukadinović i Lončarić, 1998.*). Indikator je kiselosti ili alkalnosti tla, a za većinu biljnih vrsta optimalna je vrlo slaba alkalna ili vrlo slaba kisela reakcija tla.

Određivanje pH vrijednosti obavili smo elektrometrijskim mjerenjem pomoću pH-metra. Odredili smo aktualnu pH vrijednost u  $H_2O$  i izmjenjivu u otopini KCl (*ISO, 1994.*).

### 4.2. Humus

Organska tvar ili humus u tlu podrijetlom je od ostataka živih organizama koji su nepotpuno razloženi. U usporedbi s ostalim dijelovima tla, količina organske tvari je mala, no ipak je od suštinskog značenja. Utječe na čitav niz fizičkih i kemijskih svojstava tla kao što su struktura, sadržaj neophodnih elemenata, sorpcija iona i drugo.

Humus u tlu odredili smo bikromatnom metodom tj. mokrim spaljivanjem tla kalijevim bikromatom. Koncentracija humusa je nakon spaljivanja određena na spektrofotometru (*ISO, 1998.*).

### 4.3. Hidrolitička kiselost tla

Hidrolitička kiselost tla nastaje pri neutralizaciji tla višebaznim solima pri čemu se svi vodikovi ioni ne zamjenjuju kationima metala kod iste pH vrijednosti (*Vukadinović i Vukadinović, 2011.*).

Utvrđuje se neutralizacijom baznim solima, najčešće Na ili Ca-acetata ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) pri čemu dolazi do izmjene vodikovih iona i iona aluminijskog na adsorpcijskom kompleksu prilikom čega dolazi do izdvajanja octene kiseline. Količina octene kiseline utvrđuje se titracijom uz pH indikator (*Vukadinović i Bertić, 1989.*).

Primjenjuje se najčešće kod utvrđivanja potrebe za kalcijacijom, izražava se u cmol/kg, a predstavlja nezasićenost adsorpcijskog kompleksa lužnatim ionima (*Vukadinović, 1993.*).

### 4.4. Koncentracija AL-pristupačnog fosfora i kalija

Pod lakopristupačnim odnosno biljkama raspoloživim kalijem podrazumijeva se vodotopivi oblik (K u vodenoj fazi tla) i izmjenjivi K na vanjskim površinama minerala gline. Količina izmjenjivog kalija je u prosjeku 40-400 mg/kg što je oko 2 % kapaciteta adsorpcije tla, a na kalij u vodenoj fazi tla otpada oko 1 % izmjenjivo vezanog kalija. Fosfor je tlu u anorganski vezanom obliku (40-80 %) i organskom obliku (20-60 %). Lakopristupačnim fosforom smatraju se različiti oblici fosfora u tlu koji prelaze u različite otopine slabih kiselina ili lužina. Česta je pojava nedostatka fosfora i kalija jer ih biljke iznose u velikim količinama pa je gnojidba obavezna mjera. Amonij-laktat (AL) metoda temelji se na ekstrakciji biljkama pristupačnog fosfora i kalija pufernom otopinom amonijevog laktata čiji je pH 3,75 (*Enger i sur, 1960.*). Za pripremu AL otopine koriste se mliječna kiselina, 96 % octena kiselina i amonijev acetat. Fosfor se u filtratu određuje spektrofotometrijskom metodom, a kalij na AAS-u (atomska apsorpcijska spektrofotometrija). Dobiveni rezultati izražavaju se u mg/100 g tla  $\text{P}_2\text{O}_5$  i  $\text{K}_2\text{O}$  (*Vukadinović i Bertić, 1989.*).

#### 4.5. Određivanje karbonata u tlu

Sadržaj karbonata u tlu određen je volumetrijskom metodom (ISO, 1995.a). U sušnim i polusušnim područjima, odnosno u tlima čija je pH vrijednost iznad 7 ima slobodnih karbonata. Princip ove metode je upotreba Scheiblerovog kalcimetra za utvrđivanje volumena CO<sub>2</sub> razvijenog iz tla djelovanjem otopine klorovodične kiseline uz proračun ovisan o tlaku i temperaturi zraka.

#### 4.6. Metoda trostupanjske ekstrakcije teških metala

Za utvrđivanje koncentracije teških metala koriste se jednostruke i višestupanjske metode sekvencijske ekstrakcije.

Za pojedinu biljnu vrstu utvrđivanje biorasploživosti teškog metala u tlu značajno ovisi o izboru ekstrakcijske otopine, tj. analitičke metode koja treba simulirati raspoloživost frakcija pojedinog elementa biljci. Za utvrđivanje izmjenjive frakcije elemenata u tlu razvijene su metode jednostruke ekstrakcije, a to su ekstrakcije s EDTA, DTPA, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub>, HCl, NH<sub>4</sub>-OAc+EDTA i druge. Ekstrakcija s EDTA (*Trierweiler i Lindsay, 1969.*) je pouzdaniji i dosljedniji test za predviđanje nakupljanja teških metala u biljkama u odnosu na DTPA, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> i CaCl<sub>2</sub> ekstrakcije.

Trostupanjska ekstrakcija postupak je koji nam omogućuje da se utvrdi dostupnost, mobilnost, te biorasploživost teških metala u tlu. The European Community of Reference (BCR) je odredio metodologiju za sekvencijsku ekstrakciju odnosno frakcioniranje teških metala u uzorcima tla koja je prihvaćena na razini Europske Unije (EUR 19775 EN Report of European Commission, 2001.).

Za ovu metodu potrebne su nam slijedeće kemikalije:

1. Otopina A: 0,11 mol/L octene kiseline
2. Otopina B: 0,5 mol/ hidroksilamonij-klorid
3. Otopina C: 8,8 mol/L vodik peroksid
4. Otopina D: 1,0 mol/L amonij acetata
5. Otopina E (zlatotopka): 1/3 HNO<sub>3</sub> + 2/3 HCl



#### 4.6.1. Postupak ekstrakcije

Potrebno je 16 posudica i vaga, izvagati masu praznih posudica i upisati njihovu vrijednost. Zatim plastičnom žlicom prenijeti u posudicu 0,75 g uzorka tla. Nakon toga sušiti uzorak na temperaturi 105° C te upisali bruto masu svakog uzorka sa posudicom.

Ekstrakcija otopinom A:

Nakon toga pripremiti prvu otopinu, otopinu A odnosno ledenu octenu kiselinu. Sve uzorke tla prenijeti u posudicu za centrifugiranje i dodati 30 ml otopine A te odmah nakon toga staviti uzorke na mućkanje tijekom 16 sati. Nakon mućkanja uzorke staviti na centrifugiranje 20 minuta pri 3000 g. Centrifugirati u serijama po 6 uzoraka. Poslije centrifugiranja dekantirati otopinu A u polietilenske bočice i staviti u hladnjak na temperaturu od 4° C. Na ostatak uzorka dodati 20 ml destilirane vode i mućkati na treskalici 15 minuta, zatim centrifugirati 20 minuta pri 3000 g, te nakon centrifugiranja dekantirati vodu.

Ekstrakcija otopinom B:

Uzorak zatim prelići s pripremljenom otopinom B (30 ml), odnosno hidroksil-amonijskim kloridom i snažno ih protresti rukom te staviti na mućkanje 16 sati, nakon toga centrifugirati 20 minuta pri 3000 g te dekantirati otopinu B u polietilenske bočice i pohraniti u hladnjak na temperaturu od 4° C. Uzorak isprati vodom mućkanjem, centrifugiranjem i dekantiranjem kao i u prethodnom koraku.

Ekstrakcija otopinom C:

Pripremiti 8,8 mol/L vodik peroksida i pažljivo ga dodavati (po 2 ml otopine u razmaku od 5 min, ukupno 8 ml otopine C) na ostatak uzorka i nakon toga lagano poklopiti bočicu čepom. Prvo digestirati uzorke na sobnoj temperaturi uz povremeno miješanje bočice rukom, zatim prenijeti bočice u parnu kupelj na 85° C tijekom 1 sata uz povremeno miješanje rukom prvih pola sata dok su bočice lagano poklopljene čepom. Zatim otklopiti bočicu i nastaviti digestiju dok se volumen ne smanji na < 1 ml, ali paziti da se uzorci ne osuše potpuno.

Ekstrakcija otopinom D:

Pripremiti otopinu D (amonij-acetat) te dodali 3,75 ml otopine na vlažni ohlađeni uzorak i odmah promućkati, nakon čega slijedi mućkanje 16 sati, te centrifugiranje 20 min pri 3000 g. Poslije centrifuge dekantirati otopinu D u polietilenske bočice i stavili u hladnjak na temperaturu od 4° C. Uzorak isprati vodom mućkanjem, centrifugiranjem i dekantiranjem kao i u nakon ekstrakcija otopinama A i B.

Ekstrakcija otopinom E (zlatotopka): 1/3 HNO<sub>3</sub> + 2/3 HCl

Od preostalog uzorka odvagati 0,5 g tla u kivetu za mikrovalnu ekstrakciju te prelići s 12 ml svježe pripremljene zlatotopke (1/3 HNO<sub>3</sub> + 2/3 HCl). Istovremeno pripremiti iste uzorke tla bez prethodne trostupanjske ekstrakcije i također ekstrahirati zlatotopkom (*ISO, 1995b*). Nakon ekstrakcije filtrirati uzorak u odmjerne tikvice i nadopuniti dejeoniziranom vodom do 100 ml.

#### **4.7. Određivanje frakcija elemenata u tragovima ekstrahiranih s EDTA**

Za ekstrakciju teških metala koriste se različite metode kako bi se utvrdile biljci raspoložive količine. Za Co, Cr, Cd i Pb korištena je ekstrakcijska metoda s EDTA otopinom. EDTA metoda koristi otopinu koja se sastoji od 1 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i 0.01 M EDTA (etilen-diamino-tetraacetatna kiselina) pri čemu se pH otopine pomoću HCl ili NH<sub>4</sub>OH podešava na pH 8,6 (*Vukadinović i Bertić, 1989.*) Ekstrakcija se obavlja prema sljedećem postupku: 10 g zrakosuhog tla u plastičnoj bočici volumena 200 ml prelije se s 20 ml EDTA otopine. Uzorci se mućkaju na rotacijskoj mućkalici 30 min, te se filtriraju kroz filter papir u epruvete. Nakon toga je direktno određivana koncentracija Co, Cr, Cd i Pb na ICP-OES-u i izražena u mg/kg tla.

#### **4.8. Statistička obrada podataka**

Statistička obrada podataka obavljena je softverskim paketima Microsoft Excel i SAS for Windows 9.1.3 (SAS Institute Inc., Cary, NC, USA). Korištene su korelacijske i regresijske metode, te analiza varijance (ANOVA) uz test najmanje značajke razlike (LSD).

## 5. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

### 5.1. Osnovna agrokemijska svojstva analiziranih tala

Analizirana su osnovna agrokemijska svojstva tla kao što su pH reakcija tla (trenutna i izmjenjiva kiselost), sadržaj humusa, lakopristupačni fosfor i kalij, te hidrolitička kiselost i udio karbonata. Temeljem navedenih svojstava utvrđuje se plodnost tla, pogodnost za uzgoj usjeva, kao i kontrola plodnosti tla i preporuka gnojidbe.

Tablica 1. Osnova agrokemijska svojstva analiziranih tala

<b>Broj uzorka</b>	<b>mjesto uzorkovanja</b>	<b>pH H<sub>2</sub>O</b>	<b>pH 1 M KCl</b>	<b>Humus %</b>
1	Sarajevo 2012	5,3	4,12	2,69
2	Sarajevo 2014	6,1	4,91	2,17
3	Banja Luka 2012 A	5,33	4,15	3,10
4	Banja Luka 2012 B	5,43	4,4	4,59
5	Banja Luka 2012 C	5,11	3,96	6,34
6	Novi Sad 2012	7,42	6,5	1,76
7	Novi Sad 2012 Vašice	7,86	7,06	2,34
8	Novi Sad 2012 Neredin	7,76	7,05	2,41
9	Mostar 2012 Kruševo	7,71	7,22	3,83
10	Mostar 2013	7,66	7,05	5,48
11	Mostar 2013 Višići	7,75	7,11	4,59
12	Osijek 2012	7,8	7,21	2,43
13	Osijek 2012	5,57	4,32	2,1
14	Osijek 2012 Banovci	7,74	7,09	2,67
15	Osijek 2014 Klisa	8,01	7,26	2,03
16	Osijek 2014 Seleš	7,32	6,45	2,47
	<b>Prosjek</b>	<b>6,87</b>	<b>5,99</b>	<b>3,19</b>

### **5.1.1. pH reakcija tla**

U analiziranim uzorcima tla raspon  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  se kretao od 5,3 do 8,01 što znači su tla jako kisela do jako alkalna. Od ukupno 16 analiziranih uzoraka, 4 uzorka pripada jako kiselim tlima, 1 uzorak umjereno kiselim, 1 uzorak slabo kiselim, te 1 uzorak neutralnim, 7 uzoraka slabo alkalnim i 2 uzorka jako alkalnim tlima (*Reimann i sur., 2003.*).

Izmjenjive kiselosti ( $\text{pH}_{\text{KCl}}$ ) analiziranih uzoraka tla kreću se od 3,96 do 7,26 što znači da su tla izrazito kisela do slabo alkalna. Od 16 analiziranih uzorka, 1 uzorak pripada izrazito kiselim tlima, 5 uzoraka jako kiselim, 2 uzorka slabo kiselim tlima, te 8 uzoraka umjereno kiselim tlima (*Scheffer i Schachtschabel*).

### **5.1.2. Humus**

Sadržaj humusa analizirana tla svrstava u nekoliko kategorija. Prema rezultatima analiza 10 uzoraka pripada slabo humoznim tlima (1,76 – 2,69 %), 4 uzorka dosta humoznim tlima (3,10 – 4,59 %), dok 2 uzorka pripadaju kategoriji jako humoznih tala (5,48 – 6,34 %) (*Škorić, 1991.*).

## **5.2. Koncentracije frakcija elemenata u tragovima ekstrahirane s EDTA**

Raspoložive frakcije elemenata u tragovima mogu se ekstrahirati EDTA metodom. U odnosu na ukupne koncentracije toksičnih teških metala koje su dobivene razaranjem tla zlatotopkom, ekstrakcijom EDTA metodom dobivene su značajno niže koncentracije.

### 5.2.1. Raspoloživa frakcija Cd ekstrahirana s EDTA

Prosječan sadržaj raspoložive frakcije kadmija ekstrahirane s EDTA u analiziranim tlima je 0,14 mg/kg s rasponom od 0,07 do 0,28 mg/kg.

Tablica 2. Raspoloživa frakcija Cd ekstrahirana s EDTA

broj uzorka	mjesto uzorkovanja	EDTA Cd
1	Sarajevo 2012	0,11
2	Sarajevo 2014	0,28
3	Banja Luka 2012 A	0,07
4	Banja Luka 2012 B	0,14
5	Banja Luka 2012 C	0,22
6	Novi Sad 2012	0,08
7	Novi Sad 2012 Vašice	0,07
8	Novi Sad 2012 Neredin	0,11
9	Mostar 2012 Kruševo	0,20
10	Mostar 2013	0,24
11	Mostar 2013 Višići	0,22
12	Osijek 2012	0,12
13	Osijek 2012	0,04
14	Osijek 2012 Banovci	0,13
15	Osijek 2014 Klisa	0,14
16	Osijek 2014 Seleš	0,12
	<b>Prosjek</b>	<b>0,14</b>

### 5.2.2. Raspoloživa frakcija Cr ekstrahirana s EDTA

U analiziranim uzorcima tla utvrđena je prosječna raspoloživost kroma koja iznosi 0,62 mg/kg. Možemo zaključiti da je u tlima prosječno više raspoloživog kroma u odnosu na kadmij. Najveća raspoloživost kroma bila je 2,36 mg/kg, dok u jednom uzorku tla nije detektirana raspoloživa frakcija (0,00 mg/kg ili ispod limita detekcije).

Tablica 3. Raspoložive frakcije Cr ekstrahirana s EDTA

broj uzorka	mjesto uzorkovanja	EDTA Cr
1	Sarajevo 2012	0,15
2	Sarajevo 2014	0,50
3	Banja Luka 2012 A	0,32
4	Banja Luka 2012 B	0,72
5	Banja Luka 2012 C	2,36
6	Novi Sad 2012	0,08
7	Novi Sad 2012 Vašice	0,00
8	Novi Sad 2012 Neredin	0,06
9	Mostar 2012 Kruševo	0,13
10	Mostar 2013	0,72
11	Mostar 2013 Višići	0,68
12	Osijek 2012	0,03
13	Osijek 2012	1,81
14	Osijek 2012 Banovci	0,09
15	Osijek 2014 Klisa	0,08
16	Osijek 2014 Seleš	0,13
	<b>Prosjek</b>	<b>0,62</b>

### 5.3. Trostupanjska ekstrakcija esencijalnih teških metala u tlu

Toksični teški metali kobalt, krom, kadmij te olovo ekstrahirani su trostupanjskim postupkom. Određivane su koncentracije elemenata te udio svakog elementa po frakcijama.

#### 5.3.1. Prva frakcija toksičnih teških metala u tlu

Prva frakcija ekstrahirana je ledenom octenom kiselinom (0,11 mol/L).

Tablica 4. Prosječne koncentracije prve frakcije u mg/kg

broj uzorka	mjesto uzorkovanja	Cd	Co	Cr	Pb
1	Sarajevo 2012	0,11	1,09	0,07	0,65
2	Sarajevo 2014	0,20	0,67	0,05	0,16
3	Banja Luka 2012 A	0,08	1,66	0,09	0,25
4	Banja Luka 2012 B	0,11	1,49	0,05	0,23
5	Banja Luka 2012 C	0,14	2,15	0,38	0,13
6	Novi Sad 2012	0,03	0,66	0,03	0,06
7	Novi Sad 2012 Vašice	0,02	0,13	0,02	0,04
8	Novi Sad 2012 Neredin	0,05	0,22	0,03	0,02
9	Mostar 2012 Kruševo	0,14	0,17	0,01	0,00
10	Mostar 2013	0,13	0,84	0,07	0,0043
11	Mostar 2013 Višići	0,12	0,79	0,10	0,10
12	Osijek 2012	0,07	0,29	0,17	0,07
13	Osijek 2012	0,09	1,16	0,11	0,25
14	Osijek 2012 Banovci	0,04	0,09	0,05	0,05
15	Osijek 2014 Klisa	0,05	0,07	0,07	0,05
16	Osijek 2014 Seleš	0,04	0,58	0,03	0,09
	<b>Prosjek</b>	<b>0,09</b>	<b>0,75</b>	<b>0,08</b>	<b>0,14</b>

U prvoj frakciji utvrđena je prosječno najveća koncentracija kobalta, u prosjeku 0,75 mg/kg, zatim olova s 0,14 mg/kg, te kadmija s 0,09 mg/kg, a najmanje je bilo kroma u prosječnoj koncentraciji 0,08 mg/kg.

### 5.3.2. Druga frakcija toksičnih teških metala u tlu

Druga frakcija predstavlja reducirajuću frakciju koja je ekstrahirana otopinom 0,5 mol/L hidroksilamonij – klorida.

Tablica 5. Prosječne koncentracije druge frakcije u mg/kg

<b>Broj Uzorka</b>	<b>mjesto uzorkovanja</b>	<b>Cd</b>	<b>Co</b>	<b>Cr</b>	<b>Pb</b>
<b>1</b>	Sarajevo 2012	0,05	2,59	0,52	14,93
<b>2</b>	Sarajevo 2014	0,34	8,57	1,77	24,46
<b>3</b>	Banja Luka 2012 A	0,03	8,58	1,50	15,44
<b>4</b>	Banja Luka 2012 B	0,07	9,80	1,08	21,03
<b>5</b>	Banja Luka 2012 C	0,12	16,80	5,34	22,22
<b>6</b>	Novi Sad 2012	0,08	3,01	1,89	9,73
<b>7</b>	Novi Sad 2012 Vašice	0,06	3,32	1,84	8,24
<b>8</b>	Novi Sad 2012 Neredin	0,11	5,62	1,81	12,25
<b>9</b>	Mostar 2012 Kruševo	0,24	6,58	2,34	17,68
<b>10</b>	Mostar 2013	0,27	4,16	3,99	18,33
<b>11</b>	Mostar 2013 Višići	0,24	4,17	3,88	18,37
<b>12</b>	Osijek 2012	0,14	1,83	1,68	8,50
<b>13</b>	Osijek 2012	0,09	3,02	1,31	12,63
<b>14</b>	Osijek 2012 Banovci	0,16	2,14	1,58	8,95
<b>15</b>	Osijek 2014 Klisa	0,17	2,97	1,59	8,80
<b>16</b>	Osijek 2014 Seleš	0,16	2,78	1,94	9,63
	<b>Prosjek</b>	<b>0,15</b>	<b>5,37</b>	<b>2,13</b>	<b>14,45</b>

Prema rezultatima ekstrakcije druge frakcije, najviše bilo olova, u prosjeku 14,45 mg/kg, zatim kobalta 5,37 mg/kg, slijedi krom sa 2,13 mg/kg, te je najmanje bilo kadmija, u prosjeku 0,15 mg/kg.

### 5.3.3. Treća frakcija toksičnih teških metala

Treća frakcija predstavlja oksidirajuću frakciju koja je ekstrahirana pomoću 8,8 mol/L vodik peroksida.



Tablica 6. Prosječne koncentracije treće frakcije u mg/kg

broj uzorka	mjesto uzorkovanja	Cd	Co	Cr	Pb
1	Sarajevo 2012	0,01	0,57	2,00	1,16
2	Sarajevo 2014	0,03	0,73	5,87	2,59
3	Banja Luka 2012 A	0,00	1,05	5,45	1,46
4	Banja Luka 2012 B	0,04	1,11	4,73	3,06
5	Banja Luka 2012 C	0,05	3,07	21,2	3,09
6	Novi Sad 2012	0,03	0,86	5,57	2,20
7	Novi Sad 2012 Vašice	0,06	1,13	6,65	3,29
8	Novi Sad 2012 Neredin	0,05	0,96	5,37	1,71
9	Mostar 2012 Kruševo	0,04	1,84	7,65	4,59
10	Mostar 2013	0,04	3,85	15,64	5,26
11	Mostar 2013 Višići	0,06	3,90	14,35	5,16
12	Osijek 2012	0,10	1,58	7,01	3,76
13	Osijek 2012	0,05	1,27	4,58	2,10
14	Osijek 2012 Banovci	0,11	1,28	7,53	3,83
15	Osijek 2014 Klisa	0,06	1,15	5,85	3,63
16	Osijek 2014 Seleš	0,06	1,61	6,01	3,62
	<b>Prosjek</b>	<b>0,05</b>	<b>1,62</b>	<b>7,84</b>	<b>3,16</b>

Treća frakcija, za razliku od prethodne dvije, pokazuje najveću koncentraciju kroma uz prosječnih 7,84 mg/kg, zatim olova 3,16 mg/kg, kobalta 1,62 mg/kg te najmanje kadmija kao i u prethodnoj frakciji, u koncentraciji 0,05 mg/kg.

#### 5.3.4. Četvrta frakcija toksičnih teških metala

Četvrta frakcija toksičnih teških metala ekstrahirana je zlatotopkom ( $1/3 \text{ HNO}_3 + 2/3 \text{ HCl}$ ) iz ostataka uzoraka nakon trostupanjske ekstrakcije i predstavlja rezidualni ostatak.

Tablica 7. Prosječne koncentracije četvrte frakcije u mg/kg

<b>broj uzorka</b>	<b>mjesto uzorkovanja</b>	<b>Cd</b>	<b>Co</b>	<b>Cr</b>	<b>Pb</b>
1	Sarajevo 2012	0,06	3,76	24,10	6,40
2	Sarajevo 2014	0,23	7,83	47,02	4,14
3	Banja Luka 2012 A	0,24	8,16	51,04	6,33
4	Banja Luka 2012 B	0,21	9,12	45,51	5,16
5	Banja Luka 2012 C	0,12	12,63	122,95	4,13
6	Novi Sad 2012	0,16	8,20	51,48	3,60
7	Novi Sad 2012 Vašice	0,13	9,42	60,97	3,35
8	Novi Sad 2012 Neredin	0,21	8,90	55,59	4,28
9	Mostar 2012 Kruševo	0,25	11,29	96,60	9,15
10	Mostar 2013	0,19	11,09	101,48	21,60
11	Mostar 2013 Višići	0,14	11,43	104,40	8,38
12	Osijek 2012	0,16	10,23	56,23	7,34
13	Osijek 2012	0,07	9,57	47,62	3,43
14	Osijek 2012 Banovci	0,24	9,34	55,94	3,81
15	Osijek 2014 Klisa	0,20	10,55	55,01	3,62
16	Osijek 2014 Seleš	0,21	11,36	59,39	4,80
	<b>Prosjek</b>	<b>0,18</b>	<b>9,55</b>	<b>64,71</b>	<b>6,08</b>

Posljednja frakcija nam pokazuje najveću koncentraciju kroma (64,71 mg/kg), zatim slijedi kobalt s 9,05 mg/kg, te olovo 6,08 mg/kg, a najmanje je bilo kadmija, kao i u prethodnim frakcijama, u koncentraciji 0,18 mg/kg.

## 5.4. Usporedba jednostruke i trostupanjske ekstrakcije toksičnih teških metala

### 5.4.1. Jednostruka ekstrakcija kadmija zlatotopkom

Tablica 8. Suma frakcija Cd (frakcija 1-4) i jednostruka ekstrakcija Cd zlatotopkom

broj uzorka	mjesto uzorkovanja	Cd Suma frakcija	Cd zlatotopka
1	Sarajevo 2012	0,24	0,26
2	Sarajevo 2014	0,80	0,54
3	Banja Luka 2012 A	0,34	0,25
4	Banja Luka 2012 B	0,43	0,43
5	Banja Luka 2012 C	0,43	0,33
6	Novi Sad 2012	0,31	0,21
7	Novi Sad 2012 Vašice	0,27	0,22
8	Novi Sad 2012 Neredin	0,42	0,30
9	Mostar 2012 Kruševo	0,67	0,62
10	Mostar 2013	0,63	0,47
11	Mostar 2013 Višići	0,56	0,53
12	Osijek 2012	0,47	0,35
13	Osijek 2012	0,29	0,20
14	Osijek 2012 Banovci	0,55	0,38
15	Osijek 2014 Klisa	0,48	0,27
16	Osijek 2014 Seleš	0,46	0,40
	<b>Prosjek</b>	<b>0,46</b>	<b>0,36</b>

Iz priloženih rezultata vidimo da postoji odstupanje ukupnih frakcija ekstrahiranih trostupanjskom ekstrakcijom i koncentracija Cd ekstrahiranih jednostrukom ekstrakcijom zlatotopkom.

#### 5.4.2. Jednostruka ekstrakcija kroma zlatotopkom

Tablica 9. Suma frakcija Cr (frakcija 1-4) i jednostruka ekstrakcija Cr zlatotopkom

broj uzorka	mjesto uzorkovanja	Cr Suma frakcija	Cr zlatotopka
1	Sarajevo 2012	26,70	21,03
2	Sarajevo 2014	54,72	43,46
3	Banja Luka 2012 A	58,08	50,82
4	Banja Luka 2012 B	51,37	45,86
5	Banja Luka 2012 C	149,86	128,40
6	Novi Sad 2012	58,96	45,33
7	Novi Sad 2012 Vašice	69,48	51,83
8	Novi Sad 2012 Neredin	62,80	51,52
9	Mostar 2012 Kruševo	106,60	67,14
10	Mostar 2013	121,19	75,57
11	Mostar 2013 Višići	122,72	77,37
12	Osijek 2012	65,09	44,57
13	Osijek 2012	53,63	38,80
14	Osijek 2012 Banovci	65,10	42,93
15	Osijek 2014 Klisa	62,52	43,04
16	Osijek 2014 Seleš	67,37	47,43
	<b>Prosjek</b>	<b>74,76</b>	<b>54,69</b>

Kod kroma također postoji odstupanje ukupnih frakcija ekstrahiranih trostupanjskom ekstrakcijom i koncentracija Cr ekstrahiranih jednostrukom ekstrakcijom zlatotopkom.

### 5.4.3. Jednostruka ekstrakcija olova zlatotopkom

Tablica 10. Suma frakcija Pb (frakcija 1-4) i jednostruka ekstrakcija Pb zlatotopkom

broj uzorka	mjesto uzorkovanja	Pb Suma frakcija	Pb zlatotopka
1	Sarajevo 2012	22,67	21,54
2	Sarajevo 2014	37,04	30,17
3	Banja Luka 2012 A	22,77	19,87
4	Banja Luka 2012 B	32,19	26,45
5	Banja Luka 2012 C	31,85	30,26
6	Novi Sad 2012	17,12	18,73
7	Novi Sad 2012 Vašice	15,26	13,80
8	Novi Sad 2012 Neredin	18,29	16,89
9	Mostar 2012 Kruševo	31,93	25,67
10	Mostar 2013	32,11	25,35
11	Mostar 2013 Višići	31,38	25,81
12	Osijek 2012	16,23	12,34
13	Osijek 2012	19,31	14,98
14	Osijek 2012 Banovci	16,57	13,03
15	Osijek 2014 Klisa	17,55	12,67
16	Osijek 2014 Seleš	18,89	14,09
	<b>Prosjek</b>	<b>23,82</b>	<b>20,10</b>

Također je utvrđeno odstupanje ukupnih frakcija ekstrahiranih trostupanjskom ekstrakcijom i koncentracija Pb ekstrahiranih jednostrukom ekstrakcijom zlatotopkom.

#### 5.4.4. Jednostruka ekstrakcija kobalta zlatotopkom

Tablica 11. Suma frakcija Co (frakcija 1-4) i jednostruka ekstrakcija Co zlatotopkom

<b>broj uzorka</b>	<b>mjesto uzorkovanja</b>	<b>Co Suma frakcija</b>	<b>Co zlatotopka</b>
1	Sarajevo 2012	8,00	7,18
2	Sarajevo 2014	17,80	11,91
3	Banja Luka 2012 A	19,45	17,40
4	Banja Luka 2012 B	21,52	18,36
5	Banja Luka 2012 C	34,66	33,36
6	Novi Sad 2012	12,73	18,30
7	Novi Sad 2012 Vašice	14,00	12,55
8	Novi Sad 2012 Neredin	15,70	15,29
9	Mostar 2012 Kruševo	19,88	15,70
10	Mostar 2013	19,94	14,65
11	Mostar 2013 Višići	20,29	15,26
12	Osijek 2012	13,92	10,39
13	Osijek 2012	15,02	13,01
14	Osijek 2012 Banovci	12,86	10,09
15	Osijek 2014 Klisa	14,73	11,78
16	Osijek 2014 Seleš	16,34	13,83
	<b>Prosjeak</b>	<b>17,30</b>	<b>14,94</b>

Analizama trostupanjske ekstrakcije kobalta i jednostrukom ekstrakcijom zlatotopke, također je utvrđeno odstupanje ukupnih količina Co utvrđenih ovim metodama.

## 6. RASPRAVA

Rezultati analize tla pokazuju da se pH reakcija tla u vodi kretala u rasponu od 5,3 do 8,01, što znači da je raspon od jako kiselih do jako alkalnih tala. U suštini, možemo reći da 6 uzoraka tla pripadaju kiselim tlima, a 10 uzoraka alkalnim tlima. U pogledu izmjenjive kiselosti tla, vrijednosti se kreću od 3,96 do 7,26. Najviše uzoraka (8) pripada slabo alkalnim tlima, 5 uzoraka pripada jako kiselim tlima, 2 uzorka pripada slabo kiselim tlima dok 1 uzorak pripada izrazito kiselim tlima (*Scheffer i Schachtschabel*), tj. 8 uzoraka pripada alkalnim tlima, a također 8 uzoraka kiselim tlima. Raspon sadržaja humusa je vrlo širok, od 1,79 do 6,34 %. Iz dobivenih rezultata utvrđen je čitav niz statistički značajnih korelacija pH reakcije tla i humoznosti s koncentracijama pojedinih frakcija analiziranih teških metala.

Ukupne koncentracije toksičnih teških metala su u očekivanom nizu opadajuće koncentracije od Cr do Cd te je niz koncentracija ukupnih teških metala Cr>Pb>Co>Cd, što je u skladu s prethodnim istraživanjima (*Lončarić i sur., 2012.*). Usporedba utvrđenih koncentracija s maksimalno dopuštenim koncentracijama (MDK) prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/2014) ukazuje da su koncentracije teških metala u analiziranim tlima uglavnom niže od dopuštenih koncentracija.

### 6.1. Usporedba ukupnih koncentracija Co, Cr, Cd i Pb

#### Kobalt (Co)

Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/2014) nisu propisane maksimalne dopuštene količine (MDK) za poljoprivredna tla, ali su bile propisane starim pravilnikom (N 15/1992) u kojem je MDK 50 mg/kg. Ukupne koncentracije Co bile su u prosjeku 17,3 mg/kg. Maksimalna izmjerena ukupna koncentracija Co je 34,65 mg/kg, što je manje od prethodno propisane MDK, te se tla mogu koristiti u poljoprivredne svrhe.

#### Krom (Cr)

Prosječna koncentracija kroma u svim analiziranim uzorcima je 74,63 mg/kg. Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/2014) maksimalna

dopuštena koncentracija (MDK) Cr u ilovastim tlima je 80 mg/kg, a u glinastim tlima 120 mg/kg. Jednostrukom je ekstrakcijom zlatotopkom samo u jednom od 16 analiziranih uzoraka utvrđena vrijednost iznad MDK za glinasta tla (uzorak Banja Luka, 128,4 mg/kg). U svim ostalim uzorcima utvrđena je vrijednost ukupnih koncentracija Cr ispod 80 mg/kg, što je MDK za praškasto-ilovasta tla, tle se tla mogu bez ograničenja koristiti u poljoprivrednoj proizvodnji.

### Kadmij (Cd)

Prema prosječnim ukupnim koncentracijama, kadmij je uz kobalt najmanje zastupljen teški metal u tlu. Pravilnikom (NN 9/2014) o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja propisane su maksimalno dopuštene koncentracije Cd za glinasta tla 2 mg/kg, a za praškasto ilovasta tla 1 mg/kg. Izmjerene ukupne koncentracije kadmija u svim analiziranim tlima su ispod vrijednosti MDK (raspon 0,20-0,62 mg/kg) s prosjekom 0,46 mg/kg, što znači da se analizirana tla mogu bez ograničenja koristiti za poljoprivrednu proizvodnju.

### Olovo (Pb)

Olovo je teški metal kojem posvećujemo posebnu pozornost zbog svoje toksičnosti, bez ikakve korisne fiziološke funkcije u organizmima. Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/2014) MDK za praškasto ilovasto tlo iznosi 100 mg/kg, a za glinasto tlo 150 mg/kg. Analize ukazuju da su koncentracije olova u dozvoljenim rasponima te su izmjerene ukupne koncentracije u svim analiziranim tlima ispod MDK s rasponom 12,34-30,26 mg/kg i s prosjekom 23,82 mg/kg. Utvrđeni rezultati ukazuju da su koncentracije olova vrlo niske, u rasponu od 12,3-30,3 % maksimalno dopuštenih koncentracija za praškasto-ilovasta tla.

## **6.2 Usporedbe raspoloživih frakcija Co i Cd**

Ekstrakcijom tla s EDTA metodom dobivene su niže koncentracije svih ekstrahiranih toksičnih teških metala u odnosu na njihove ukupne prosječne koncentracije, što je i



očekivano pošto EDTA otopina ekstrahira samo frakciju za koju pretpostavljamo da je raspoloživa biljci. Prosječna koncentracija kroma (Cr) ekstrahiranog s EDTA je 0,62 mg/kg što je samo 1,13 % Cr prosječno ekstrahiranog zlatotopkom. Udio raspoložive frakcije Cr u ukupnim koncentracijama Cr u svim je uzorcima tla vrlo nizak. Međutim, ipak su značajne razlike između tala s najnižom i najvišom koncentracijom Cr. Tako je najveća koncentracija Cr ekstrahirana s EDTA 2,36 mg/kg (uzorak Banja Luka), što je 1,84 % Cr ekstrahiranog zlatotopkom (128,4 mg/kg). S druge strane, najmanje je Cr s EDTA otopinom ekstrahirano u uzorku Novi Sad (ispod limita detekcije) i uzorku Osijek (0,03 mg/kg) što je samo 0,07 % ukupno ekstrahiranih Cr zlatotopkom (44,57 mg/kg) u istom uzorku. Dakle, možemo zaključiti da je vrlo mali udio Cr u tlu ekstraktabilan EDTA otopinom.

S druge strane, prosječna koncentracija kadmija (Cd) ekstrahiranog s EDTA je 0,14 mg/kg, što je 4,4 puta manje od koncentracija Cd ekstrahiranih s EDTA. Međutim, to je čak 38,9 % zlatotopkom ukupno ekstrahiranog Cd, što znači da je čak jedna trećina Cd u tlu raspoloživa, za razliku od Cr s prosječno raspoloživom jednom desetinom. Slično je i s minimalnim i maksimalnim vrijednostima s EDTA ekstrahiranim Cd iako minimalnih 0,04 mg/kg čini samo 20 % ukupnih koncentracija Cd (0,20 mg/kg) u uzorku Osijek dok maksimalnih 0,28 mg/kg čini čak 52 % ukupnih koncentracija Cd (0,54 mg/kg) u uzorku Sarajevo. Možemo zaključiti da raspoloživa frakcija Cd ekstrahirana s EDTA ima vrlo visoki udio u ukupnim koncentracijama Cd i kreće se od 20 do 52 %.

### **6.3 Usporedbe frakcija teških metala i utjecaja osnovnih svojstava tla**

Osnovna svojstva analiziranih tala, pH reakcija i humoznost tla, značajno utječu na utvrđene koncentracije pojedinih frakcija analiziranih toksičnih teških metala. Utvrđena je statistički vrlo značajna ( $r=-0,857^{**}$ ) negativna korelacija između pH tla i 1. frakcije Co u tlu što znači da je najveći postotni udio prve frakcije Co utvrđen u tlima najniže pH reakcije što upućuje na značajan utjecaj kiselosti tla na povećanu topivost i raspoloživost Co u kiselim tlima. Također je utvrđena statistički značajna ( $r= -0,575^{*}$ ) negativna korelacija između pH tla i 2. frakcije Co u tlu, a nije utvrđena korelacija između pH vrijednosti tla i 3. i 4. frakcije Co.

U analiziranim tlima utvrđen je i vrlo značajan utjecaj humoznosti tla na pojedine frakcije Co jer je utvrđena statistički vrlo značajna pozitivna korelacija između humoznosti tla

i 2. ( $r=0,653^{**}$ ) i 3. ( $r=0,787^{**}$ ) frakcije Co u tlu te značajna korelacija između humoznosti i 1. ( $r=0,581^*$ ) i 4. ( $r=0,490^*$ ) frakcije Co u tlu.

U analiziranim uzorcima nije utvrđena korelacija između pH vrijednosti i svih frakcija kroma u tlu. Međutim, utvrđena je značajna pozitivna korelacija između humoznosti tla i 1. ( $r=0,568^*$ ) frakcije Cr u tlu, te vrlo značajna pozitivna korelacija između humoznosti tla i 2. ( $r=0,784^{**}$ ), 3. ( $r=0,828^{**}$ ) i 4. ( $r=0,786^{**}$ ) frakcije Cr u tlu.

Kod usporedbi frakcija Pb, utvrđena je statistički vrlo značajna ( $r=-0,620^{**}$ ) negativna korelacija između pH tla i 1. frakcije Pb u tlu, te značajna ( $r=-0,512^{**}$ ) negativna korelacija između pH tla i 4. frakcije Pb u tlu. Nije utvrđena korelacija između pH tla i 2. i 3. frakcije Pb u tlu. Također, utvrđena je vrlo značajna ( $r=0,838^{**}$ ) pozitivna korelacija između humoznosti tla i 2. frakcije Pb u tlu, te humoznosti tla i 3. frakcije Pb ( $r=0,964^{**}$ ) u tlu.

Utvrđena je statistički značajna ( $r=0,603^*$ ) pozitivna korelacija između pH tla i 3. frakcije Cd u tlu, dok za 1., 2. i 4. frakciju Cd nije utvrđena korelacija s pH tla. U pogledu humoznosti, utvrđena je vrlo značajna ( $r=0,941^{**}$ ) pozitivna korelacija između humoznosti tla i 3. frakcije Cd u tlu, dok za 1., 2. i 4. frakciju nije utvrđena korelacija sa humoznost tla.

Značajan utjecaj kiselosti i humoznosti tla na koncentracije pojedinih frakcija analiziranih teških metala u tlu dokazuju i statistički značajne multiregresijske jednadžbe za izračun koncentracija frakcija Cd, Co, Cr i Pb pomoću ukupnih koncentracija Cd, Co, Cr i Pb te vrijednosti pH tla i sadržaja humusa. Pomoću navedenih vrijednosti moguće je predvidjeti koncentraciju sve četiri frakcije uz različitu preciznost jednadžbi i različite predznake za pH vrijednosti i sadržaj humusa:

Multiregresijske jednadžbe za izračun koncentracija izmjenjive prve frakcije:

$$\text{Cd (mg/kg)} = 0,243 \text{ Cd}_{\text{Ukupni}} - 0,02 \text{ pHKCl} + 0,006 \text{ humus} \quad (r^2 = 0,81)$$

$$\text{Co (mg/kg)} = 0,0132 \text{ Co}_{\text{Ukupni}} - 0,340 \text{ pHKCl} + 0,150 \text{ humus} \quad (r^2 = 0,92)$$

$$\text{Cr (mg/kg)} = 0,0024 \text{ Cr}_{\text{Ukupni}} - 0,043 \text{ pHKCl} - 0,018 \text{ humus} \quad (r^2 = 0,60)$$

$$\text{Pb (mg/kg)} = -0,0014 \text{ Pb}_{\text{Ukupni}} - 0,092 \text{ pHKCl} - 0,022 \text{ humus} \quad (r^2 = 0,60)$$

Multiregresijske jednadžbe za izračun koncentracija reducirajuće druge frakcije:

$$\text{Cd (mg/kg)} = 0,515 \text{ Cd}_{\text{Ukupni}} + 0,005 \text{ pHKCl} - 0,0004 \text{ humus} \quad (r^2 = 0,89)$$

$$\text{Co (mg/kg)} = 0,6202 \text{ Co}_{\text{Ukupni}} - 0,951 \text{ pHKCl} - 0,472 \text{ humus} \quad (r^2 = 0,89)$$

$$\text{Cr (mg/kg)} = 0,3253 \text{ Cr}_{\text{Ukupni}} + 0,224 \text{ pHKCl} + 0,744 \text{ humus} \quad (r^2 = 0,68)$$

$$\text{Pb (mg/kg)} = 0,6331 \text{ Pb}_{\text{Ukupni}} - 0,912 \text{ pHKCl} + 0,030 \text{ humus} \quad (r^2 = 0,98)$$

Multiregresijske jednadžbe za izračun koncentracija oksidirajuće treće frakcije:

$$\text{Cd (mg/kg)} = 0,006 \text{ Cd}_{\text{Ukupni}} + 0,012 \text{ pHKCl} + 0,0009 \text{ humus} \quad (r^2 = 0,33)$$

$$\text{Co (mg/kg)} = 0,0005 \text{ Co}_{\text{Ukupni}} + 0,305 \text{ pHKCl} + 0,664 \text{ humus} \quad (r^2 = 0,77)$$

$$\text{Cr (mg/kg)} = 0,8092 \text{ Cr}_{\text{Ukupni}} + 0,805 \text{ pHKCl} + 3,134 \text{ humus} \quad (r^2 = 0,74)$$

$$\text{Pb (mg/kg)} = 0,0456 \text{ Pb}_{\text{Ukupni}} + 0,727 \text{ pHKCl} + 0,393 \text{ humus} \quad (r^2 = 0,91)$$

Multiregresijske jednadžbe za izračun koncentracija rezidualne četvrte frakcije:

$$\text{Cd (mg/kg)} = 0,2347 \text{ Cd}_{\text{Ukupni}} + 0,005 \text{ pHKCl} - 0,006 \text{ humus} \quad (r^2 = 0,44)$$

$$\text{Co (mg/kg)} = 0,3659 \text{ Co}_{\text{Ukupni}} + 0,986 \text{ pHKCl} - 0,342 \text{ humus} \quad (r^2 = 0,82)$$

$$\text{Cr (mg/kg)} = 11,9410 \text{ Cr}_{\text{Ukupni}} + 7,321 \text{ pHKCl} + 16,486 \text{ humus} \quad (r^2 = 0,78)$$

$$\text{Pb (mg/kg)} = 0,3355 \text{ Cd}_{\text{Ukupni}} - 0,0188 \text{ pHKCl} + 0,0076 \text{ humus} \quad (r^2 = 0,94)$$

Četiri analizirana toksična metala značajno se razlikuju prema udjelima četiri frakcije. Pri tome su najkonstantniji, a opet međusobno različiti Cr i Pb.

Frakcije Co u svim su analiziranim uzorcima, bez obzira na pH reakciju tla, humoznost i ukupnu koncentraciju Co, raspoređene po slijedećem (4-2-3-1) redosljedju: rezidualna (4) frakcija > reducirajuća (2) frakcija > oksidirajuća (3) frakcija > izmjenjiva (1) frakcija. Odstupanja su bila kod 3 analizirana uzorka, u pravcu 4-2-1-3 odnosno rezidualna (4) > reducirajuća (2) > izmjenjiva (1) > oksidirajuća (3) frakcija.

Teški metal s konstantnim odnosom frakcija u svim uzorcima je Cr, gdje je u svim uzorcima koncentracija ekstrahirane frakcije uvijek veća od koncentracije prethodne frakcije, a

odnos frakcija Cr je 4-3-2-1, što je slično Co (4-2-3-1), odnosno frakcije su raspoređene po slijedećem redoslijedu: rezidualna (4) > oksidirajuća (3) > reducirajuća (2) > izmjenjiva (1) frakcija.

Olovo (Pb) je drugi teški metal sa konstantnim odnosom frakcija u svim analiziranim uzorcima, s minimalnim odstupanjem. Odnosi frakcija Pb su u pravcu 2-3-4-1, a posebnost je u najvećem udjelu reducirajuće frakcije: reducirajuća (2) frakcija > rezidualna (4) frakcija > oksidirajuća (3) frakcija > izmjenjiva (1) frakcija. Minimalna su odstupanja samo kod 1 uzorka, i to u pravcu 2-3-4-1.

Kadmij je metal koji ima najviše odstupanja po frakcijama. Od 16 analiziranih uzoraka, 5 uzoraka je u pravcu 4-2-3-1, te 3 uzorka po redoslijedu 4-2-1-3. Kod većine uzoraka, rezidualna (4) frakcija je bila najvećeg udjela, a najmanjeg udjela oksidirajuća (3) frakcija.

## 7. ZAKLJUČAK

U analiziranim uzorcima tla utvrđen je najveći ukupni sadržaj Cr, zatim Pb, Co i s najnižom ukupnom koncentracijom Cd.

Po pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja analizirani toksični teški metali uglavnom su unutar granica MDK, a samo je koncentracija Cr u jednom uzorku bila iznad vrijednosti MDK.

Redoslijed analiziranih teških metala prema izmjenjivoj prvoj frakciji značajno se razlikuje od redoslijeda prema ukupno ekstrahiranim količinama. Tako je prema koncentracijama prve frakcije na prvom mjestu Co, zatim Pb, Cd je na trećem mjestu, a zadnji je Cr.

U oksidirajućoj trećoj frakciji ekstrahirane količine toksičnih metala jednake su kao i ukupne koncentracije, dok je u reducirajućoj drugoj frakciji izuzetak Pb i Cr, koji su zamjenili mjesta pa je redoslijed druge frakcije  $Pb > Co > Cr > Cd$ . U četvrtoj rezidualnoj frakciji na prvom mjestu je Cr, slijedi Co, Pb i na zadnjem mjestu Cd.

Udio ispitivanih metala mijenja se po frakcijama, tako je u izmjenjivoj prvoj frakciji najveći udio Co, a najmanji Cr, u reducirajućoj drugoj frakciji najveći je udio Pb, najmanji Cd, u oksidirajućoj trećoj frakciji i u rezidualnoj četvrtoj također je najmanji udio Cd, a najveći Cr.

Na temelju ukupne koncentracije, te kiselosti i humoznosti tla regresijskim jednadžbama moguće je predvidjeti udio svake pojedine frakcije analiziranih metala.

Odnosi frakcija teških metala različitih su redoslijeda kod analiziranih elemenata, ali su uglavnom konstantni odnosi kod analiziranih uzoraka za Cr (4-3-2-1), Co (4-2-3-1) i Pb (2-4-3-1). S druge strane, Cd je metal kod kojega su između analiziranih uzoraka najveće razlike u redoslijedu frakcija po ekstrahiranim koncentracijama.

EDTA otopinom ekstrahirane su vrlo male koncentracije Cr (0,03-2,36 mg/kg), a Cd još 4,4 puta manje (0,04-0,28 mg/kg). Međutim, koncentracije Cr ekstrahiranog s EDTA čine svega 0,07-2,36 % ukupnih koncentracija u tlu, a koncentracije raspo

loživog Cd u tlu čine čak 20-52 % ukupnih koncentracija Cd u tlu.

## 8. LITERATURA

1. Egner, H., Riehm, H., Domingo, W.R. (1960.): Untersuchungen 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.
2. Guo, G.L., Zhou, Q.X., Koval, P.V., Belogolova, G.A. (2006.): Speciation distribution of Cd, Pb, Cu, and Zn in contaminated Phaeozem in north-east China using single and sequential extraction procedures. Australian Journal of Soil Research 136-159.
3. He, Z.L., Yang, X.E., Stoffella, P.J. (2005): Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology 19.
4. International Organization for Standardization (1995.a): Soil quality – Determination of carbonate content – Volumetric method. ISO 10693:1995.
5. International Organization for Standardization (1998.): Soil quality – Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation. 14235:1998.
6. International Standard Organisation. 1995. Soil quality – Extraction of trace elements soluble in aqua regia. ISO 11466: 1995(E).
7. Ivezić, V., Lončarić, Z., Engler, M., Kerovac, D., Singh, B.R. (2013.): Comparison of different extraction methods representing available and total concentrations of Cd, Cu, Fe, Mn and Zn in soil, Original scientific paper, ISSN 1330 – 7142. 53 – 58.
8. Kisić, I. (2012.): Sanacija onečišćenog tla, Agronomski fakultet sveučilišta u Zagrebu, Zagreb
9. Lončarić, Z., Ivezić, V. (2015.): Značaj i porijeklo teških metala u tlima. Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek.
10. Lončarić, Z., Ivezić, V., Kovačević, V., Kadar, I., Popović, B., Karalić, K., Rastija, D. (2012.): Heavy metals in agricultural soils of eastern Croatia. Proceeding Safe Food. XVI. International Eco-conference 2012. Ecological Movement of Novi Sad. Novi Sad, 155-164.
11. Lončarić, Z., Kádár, I., Jurković, Z., Kovačević, V., Popović, B., Karalić, K. (2012.): Teški metali od polja do stola. Zbornik radova. 47th Croatian and 7th International Symposium on Agriculture. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu. Opatija, 14-23.
12. Lončarić, Z., Popović, B., Karalić, K., Rékási, M., Kovačević, V. (2010): Regression model for prediction availability of essential heavy metals in soils. In: Gilkes, R.J.,

- Prakongkep, N. (ed.) Proceedings of the 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World. ISBN 978-0-646-53783-2. IUSS (International Union of Soil Sciences). Brisbane, Australia. Published on DVD: <http://www.iuss.org>: 92-95.
13. Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja RH (2014.): Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja. Narodne novine 32, 2014.
  14. Pandurić, N; Lončarić, Z; Popović, B; Karalić, K; Ragalyi, P; Csatho, P; Engler, M; Rastija, D. (2009.): Usporedba AL i AA-EDTA metode ekstrakcije fosfora iz uzoraka tla, 44. hrvatski i 4. međunarodni simpozij agronoma, Opatija, Hrvatska
  15. Rauret, G., Lopez-Sanchez, J. F., Lück, D., Yli-Halla, M., Muntau, H., Quevauviller, Ph. (2001.): The certification of the extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in freshwater sediment following a sequential extraction procedure BCR-701. EUR 19775 EN. European Commission. Community Research. Belgium.
  16. Reimann, C., Eiwiers, U., Tarvainen, T., Bitykova, L., Eriksson, J., Gilucis, A., Gregorauskiene, V., Lukashev, V., Matinian, N., Pasieczns, A. (2003.): Agricultural soil in Northern Europe: A Geochemical Atlas, Stuttgart, Germany, 279
  17. Romić, D., Romić, M. (1998.): Pb, Cd, Zn and Cu in Agricultural Soils of Zagreb and Surroundings, *Agriculturae conspectus scientificus*, Vol. 63, No. 3, 1998.
  18. Sofilić, T. (2014.): Onečišćenje i zaštita tla, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2014.
  19. Škorić, A. (1991.): Sastav i svojstva tla, Fakultet poljoprivrednih znanosti, Zagreb.
  20. Trierweiler, F.J., Lindsay, W.L. (1969.): EDTA-ammonium carbonate test for Zn. *Soil Sci Soc Amer Proc* 33, 49-54.
  21. Vukadinović, V., Bertić, B. (1989.): Praktikum iz ishrane bilja i agrokemije, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek.
  22. Vukadinović, V., Lončarić, Z. (1998.): Ishrana bilja. Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek.
  23. Vukadinović, V., Vukadinović, V. (2011.): Ishrana bilja, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek.
  24. Wali et al. (2014.): Speciation of Heavy Metals by Modified BCR Sequential Extraction in Soils Contaminated by Phosphogypsum in Sfax, Tunisia, University of Sfax, National Engineering School of Sfax (ENIS)

## 9. SAŽETAK

U ovom radu analizirano je 16 uzoraka tla iz Hrvatske (Osijek), Srbije (Novi Sad) i Bosne i Hercegovine (Banja Luka, Mostar i Sarajevo). Na uzorcima su provedene osnovne agrokemijske analize, trostupanjska ekstrakcija, 4 različite frakcije toksičnih teških metala (izmjenjiva, reducirajuća, oksidirajuća i rezidualna frakcija), te jednostruka ekstrakcija toksičnih teških metala ( EDTA ekstrakcija i zlatotopka).

U analiziranim uzorcima tla utvrđen je najveći ukupni sadržaj Cr, zatim Pb, Co i s najnižom ukupnom koncentracijom Cd. Analizirani toksični teški metali uglavnom su unutar granica MDK, a samo je koncentracija Cr u jednom uzorku bila iznad vrijednosti MDK. Redoslijed analiziranih teških metala prema izmjenjivoj prvoj frakciji značajno se razlikuje od redoslijeda prema ukupno ekstrahiranim količinama. Prema koncentracijama prve frakcije na prvom mjestu je Co, zatim Pb i Cd te Cr. U oksidirajućoj trećoj frakciji ekstrahirane količine toksičnih metala jednake su kao i ukupne koncentracije, dok je u reducirajućoj drugoj frakciji izuzetak Pb i Cr, koji su zamjenili mjesta pa je redoslijed druge frakcije  $Pb > Co > Cr > Cd$ . U četvrtoj rezidualnoj frakciji na prvom mjestu je Cr, slijedi Co, Pb i na zadnjem mjestu Cd.

Udio ispitivanih metala mijenja se po frakcijama, tako je u izmjenjivoj prvoj frakciji najveći udio Co, a najmanji Cr, u reducirajućoj drugoj frakciji najveći je udio Pb, najmanji Cd, u oksidirajućoj trećoj frakciji i u rezidualnoj četvrtoj također je najmanji udio Cd, a najveći Cr. Na temelju ukupne koncentracije, te kiselosti i humoznosti tla regresijskim jednadžbama moguće je predvidjeti udio svake pojedine frakcije analiziranih metala. Odnosi frakcija teških metala različitih su redoslijeda kod analiziranih elemenata, ali su uglavnom konstantni odnosi kod analiziranih uzoraka za Cr, Co i Pb, dok su za Cd između analiziranih uzoraka najveće razlike u redoslijedu frakcija po ekstrahiranim koncentracijama.

EDTA otopinom ekstrahirane su vrlo male koncentracije Cr, a Cd još 4,4 puta manje. Koncentracije Cr ekstrahiranog s EDTA čine svega 0,07-2,36 % ukupnih koncentracija u tlu, a koncentracije raspaoloživog Cd čine čak 20-52 % ukupnih koncentracija Cd u tlu.



## 10. SUMMARY

The 16 soil samples from Croatia (Osijek), Serbia (Novi Sad) i Bosnia and Herzegovina (Banja Luka, Mostar and Sarajevo) were analysed. Basic agrochemical soil properties, three-stage extraction, 4 fractions of heavy metals and single extraction of toxic heavy metals were analysed. The total heavy metal content (Cr, Co, Pb and Cd) was determined by summarizing all 4 extracted fractions.

Analyzed toxic heavy metals were mainly within the limits of maximum allowed concentration; only the concentration of Cr in one sample was above maximum allowed concentration. The order of analyzed heavy metals to the removable first fraction was significantly different from the order to the total quantity extracted. According to the concentration of the first fraction in the first place was Co, followed by Pb, Cd and Cr. In oxidizing third fraction extracted amounts of heavy metals were equal to total concentrations, while in reducing second fraction exceptions were Pb and Cr, which changed the order thereby the result of second fraction was  $Pb > Co > Cr > Cd$ . In the fourth residual fraction Cr was in the first place, followed by Co, Pb and Cd.

The share of analysed metals changes by fractions. In the removable fraction the largest was share of Pb, the lowest of Cr, in the reducing the largest was share of Pb, the lowest of Cd, in oxidizing the third fraction and the residual fourth also has the lowest proportion of Cd, Cr and the largest. The proportion of each analyzed fraction can be predicted by regression equations based on the total metal concentration, soil acidity and humus content. Relations fraction of heavy metals have different sequence of the analyzed elements, but mainly constant relations with samples analyzed for Cr, Co and Pb, while for Cd between samples biggest differences in the order of fractions of the extracted concentrations.

EDTA solution extracted very low concentrations of Cr, and 4.4 times less amount of Cd. The concentrations of Cr extracted by EDTA formed only 0.07 - 2.36% of total concentration of Cr in soil, while the concentrations of available Cd formed 20-52% of total concentration of Cd in the soil.

## 11. POPIS TABLICA

- Tablica 1. Osnova agrokemijska svojstva analiziranih tala
- Tablica 2. Raspoloživa frakcija Cd ekstrahirana s EDTA
- Tablica 3. Raspoložive frakcije Cr ekstrahirana s EDTA
- Tablica 4. Prosječne koncentracije prve frakcije u mg/kg
- Tablica 5. Prosječne koncentracije druge frakcije u mg/kg
- Tablica 6. Prosječne koncentracije treće frakcije u mg/kg
- Tablica 7. Prosječne koncentracije četvrte frakcije u mg/kg
- Tablica 8. Suma frakcija Cd (frakcija 1-4) i jednostruka ekstrakcija Cd zlatotopkom
- Tablica 9. Suma frakcija Cr (frakcija 1-4) i jednostruka ekstrakcija Cr zlatotopkom
- Tablica 10. Suma frakcija Pb (frakcija 1-4) i jednostruka ekstrakcija Pb zlatotopkom
- Tablica 11. Suma frakcija Co (frakcija 1-4) i jednostruka ekstrakcija Co zlatotopkom

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera  
Poljoprivredni fakultet u Osijeku  
Sveučilišni diplomski studij, smjer Biljna proizvodnja

Diplomski rad

### Usporedba trostupanjske i jednostruke ekstrakcije toksičnih teških metala u poljoprivrednim tlima Marina Matičević

#### Sažetak:

U analiziranim uzorcima tla utvrđen je najveći ukupni sadržaj Cr, zatim Pb, Co i s najnižom ukupnom koncentracijom Cd. Analizirani toksični teški metali uglavnom su unutar granica MDK, a samo je koncentracija Cr u jednom uzorku bila iznad vrijednosti MDK. Redoslijed analiziranih teških metala prema izmjenjivoj prvoj frakciji značajno se razlikuje od redoslijeda prema ukupno ekstrahiranim količinama. Prema koncentracijama prve frakcije na prvom mjestu je Co, zatim Pb i Cd te Cr. U oksidirajućoj trećoj frakciji ekstrahirane količine toksičnih metala jednake su kao i ukupne koncentracije, dok je u reducirajućoj drugoj frakciji izuzetak Pb i Cr, koji su zamjenili mjesta pa je redoslijed druge frakcije  $Pb > Co > Cr > Cd$ . U četvrtoj rezidualnoj frakciji na prvom mjestu je Cr, slijedi Co, Pb i na zadnjem mjestu Cd. Udio ispitivanih metala mijenja se po frakcijama, tako je u izmjenjivoj prvoj frakciji najveći udio Co, a najmanji Cr, u reducirajućoj drugoj frakciji najveći je udio Pb, najmanji Cd, u oksidirajućoj trećoj frakciji i u rezidualnoj četvrtoj također je najmanji udio Cd, a najveći Cr. Na temelju ukupne koncentracije, te kiselosti i humoznosti tla regresijskim jednadžbama moguće je predvidjeti udio svake pojedine frakcije analiziranih metala. Odnosi frakcija teških metala različitih su redoslijeda kod analiziranih elemenata, ali su uglavnom konstantni odnosi kod analiziranih uzoraka za Cr, Co i Pb, dok su za Cd između analiziranih uzoraka najveće razlike u redoslijedu frakcija po ekstrahiranim koncentracijama. EDTA otopinom ekstrahirane su vrlo male koncentracije Cr, a Cd još 4,4 puta manje. Koncentracije Cr ekstrahirane s EDTA čine svega 0,07-2,36 % ukupnih koncentracija u tlu, a koncentracije raspaoloživog Cd čine čak 20-52 % ukupnih koncentracija Cd u tlu.

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

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

**Broj stranica:** 39

**Broj grafikona i slika:** 0

**Broj tablica:** 11

**Broj literaturnih navoda:** 24

**Broj priloga:** 0

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Ključne riječi:** teški metali, frakcionacija, toksični metali, ekstrakcija, raspoloživost

**Datum obrane:** 26.10.2016.

**Stručno povjerenstvo za obranu:**

1. doc. dr. sc. Vladimir Ivezić, predsjednik
2. prof. dr. sc. Zdenko Lončarić, mentor
3. doc.dr. sc. Brigita popović, član
4. doc. dr. sc. Krunoslav Karalić, 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, course Plant production**

**Graduate thesis**

**Comparison three-stage and single extraction of toxic heavy metals in agricultural soils**  
**Marina Matičević**

### **Abstract:**

Analyzed toxic heavy metals were mainly within the limits of maximum allowed concentration; only the concentration of Cr in one sample was above maximum allowed concentration. The order of analyzed heavy metals to the removable first fraction was significantly different from the order to the total quantity extracted. According to the concentration of the first fraction in the first place was Co, followed by Pb, Cd and Cr. In oxidizing third fraction extracted amounts of heavy metals were equal to total concentrations, while in reducing second fraction exceptions were Pb and Cr, which changed the order thereby the result of second fraction was  $Pb > Co > Cr > Cd$ . In the fourth residual fraction Cr was in the first place, followed by Co, Pb and Cd. The share of analysed metals changes by fractions. In the removable fraction the largest was share of Pb, the lowest of Cr, in the reducing the largest was share of Pb, the lowest of Cd, in oxidizing the third fraction and the residual fourth also has the lowest proportion of Cd, Cr and the largest. The proportion of each analyzed fraction can be predicted by regression equations based on the total metal concentration, soil acidity and humus content. Relations fraction of heavy metals have different sequence of the analyzed elements, but mainly constant relations with samples analyzed for Cr, Co and Pb, while for Cd between samples biggest differences in the order of fractions of the extracted concentrations. EDTA solution extracted very low concentrations of Cr, and 4.4 times less amount of Cd. The concentrations of Cr extracted by EDTA formed only 0.07 - 2.36% of total concentration of Cr in soil, while the concentrations of available Cd formed 20-52% of total concentration of Cd in the soil.

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

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

**Number of pages:** 39

**Number of figures:** 0

**Number of tables:** 11

**Number of references:** 24

**Number of appendices:** 0

**Original in:** Croatian

**Key words:** heavy metals, fractionation, detrimental metals, extraction, availability

**Thesis defended on date:** 26.10.2016.

**Reviewers:**

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

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