Utjecaj zalijevanja vlasca vodenim otopinama teških metala (PB, Ni, Cu) na pH vrijednosti tla

Majić, Iva

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:240932

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

UTJECAJ ZALIJEVANJA VLASCA VODENIM OTOPINAMA TEŠKIH METALA (Pb, Ni, Cu) NA pH VRIJEDNOSTI TLA

ZAVRŠNI RAD

IVA MAJIĆ
Matični broj: 882

Split, srpanj 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

UTJECAJ ZALIJEVANJA VLASCA VODENIM OTOPINAMA TEŠKIH METALA (Pb, Ni, Cu) NA pH VRIJEDNOSTI TLA

ZAVRŠNI RAD

IVA MAJIĆ
Matični broj: 882

Split, srpanj 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING

THE EFFECT OF WATERING SHALLOT WITH HEAVY METAL SOLUTIONS (Pb, Ni, Cu) ON THE pH VALUES OF SOIL

BACHELOR THESIS

IVA MAJIĆ
Parent number: 882

Split, July 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski studij kemijske tehnologije, smjer: Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 3. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: doc**.** dr. sc. Mario Nikola Mužek
Pomoć pri izradi:

UTJECAJ ZALIJEVANJA VLASCA VODENIM OTOPINAMA TEŠKIH METALA (Pb, Ni, Cu) NA pH VRIJEDNOSTI TLA

Iva Majić, 882

Sažetak: U ovom završnom radu su određene pH vrijednosti tla u kojem je uzgajana biljka vlasac zalijevanjem vodenim otopinama teškog metala: nikla, bakra i olova. Biljka je zalijevana u vremenskom periodu od mjesec dana. Na temelju dobivenih rezultata uočena je promjena pH vrijednosti tla u odnosu na pH vrijednost tla gdje je biljka tretirana samo vodovodnom vodom. Najveći utjecaj otopine teškog metala je uočen kod zalijevanja biljke vodenom otopinom bakrovog(II) sulfata pentahidrata gdje se pH vrijednost toliko smanjila da se to tlo svrstava u kategoriju umjereno kiselih tla (pH=6,05). Sukladno tome, došlo je i do ubrzanog propadanja biljke.

Ključne riječi: tlo, *Allium schoenoprasum* L., vlasac, nikal, bakar, olovo

Rad sadrži: 32 stranice, 19 slika, 3 tablice, 17 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Maša Buljac	predsjednik
2. Doc. dr. sc. Miće Jakić	član
3. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek	član-mentor

Datum obrane: 19. srpnja 2018.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Undergraduate study of Chemical Technology, Orientation: Chemical Engineering

Scientific area: Technical sciences
Scientific field: Chemical engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 3.

Mentor: Mario Nikola Mužek, PhD, assistant professor
Technical assistance:

THE EFFECT OF WATERING SHALLOT WITH HEAVY METAL SOLUTIONS (Pb, Ni, Cu) ON THE pH VALUES OF SOIL

Iva Majić, 882

Abstract: In this bachelor thesis, the pH values of the soils in which the herb plant shallot was cultivated by watering with the heavy metal aqueous solutions of nickel, copper and lead was determined. The plant was watered over a period of one month. Based on the results obtained, the pH value of the soil was changed in relation to the pH value of the soil where the plant was treated with water only. The most important influence of heavy metal solution was observed when watering the plant with an aqueous solution of copper (II) sulphate pentahydrate where the pH value was so much reduced that the soil was placed in the category of moderately acidic soils (pH=6.05). Accordingly, there was an accelerated decay of the plant.

Keywords: soil, *Allium schoenoprasum* L., shallot, nickel, copper, lead

Thesiscontains: 32 pages, 19 pictures, 3 tables, 17 literary references

Original in: Croatian

DefenceCommittee:

1. MašaBuljac, PhD, assistant prof. chairperson
2. Miće Jakić, PhD, assistant prof. member
3. Mario Nikola Mužek, assistant prof. supervisor

Defence date: July 19th, 2018.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Maria Nikole Mužeka u razdoblju od travnja do lipnja 2018. godine.

Rad je financiran od Hrvatske zaklade za znanost projektom BioSMe (IP-2016-06-1316).

Zahvala

Želim se zahvaliti svojim roditeljima, obitelji, prijateljima i profesorima koji su me podržavali tijekom mog dosadašnjeg studiranja. Posebno se zahvaljujem svome mentoru, doc. dr. sc. Mariu Nikoli Mužeku, koji je svojim znanjem i savjetima pomogao u izradi ovog rada.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Pripremiti vodene otopine teškog metala ($Pb(NO_3)_2$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$).
- Zalijevati biljku (vlasac) vodenim otopinama teškog metala u vremenskom periodu od mjesec dana.
- Odvojiti biljke od uzoraka tla te uzorke tla ostaviti da se osuše na sobnoj temperaturi.
- Provesti pH analizu pripremljenih uzoraka tla.

SAŽETAK

U ovom završnom radu su određene pH vrijednosti tla u kojem je uzgajana biljka vlasac zalijevanjem vodenim otopinama teškog metala: nikla, bakra i olova. Biljka je zalijevana u vremenskom periodu od mjesec dana. Na temelju dobivenih rezultata uočena je promjena pH vrijednosti tla u odnosu na pH vrijednost tla gdje je biljka tretirana samo vodovodnom vodom. Najveći utjecaj otopine teškog metala je uočen kod zalijevanja biljke vodenom otopinom bakrovog(II) sulfata pentahidrata gdje se pH vrijednost toliko smanjila da se to tlo svrstava u kategoriju umjereno kiselih tla (pH=6,05). Sukladno tome, došlo je i do ubrzanog propadanja biljke.

Ključne riječi: tlo, *Allium schoenoprasum* L., vlasac, nikal, bakar, olovo

SUMMARY

In this bachelor thesis, the pH value of the soils in which the herb plant shallot was cultivated by watering with the heavy metal aqueous solutions of nickel, copper and lead was determined. The plant was watered over a period of one month. Based on the results obtained, the pH value of the soil was changed in relation to the pH value of the soil where the plant was treated with water only. The most important influence of heavy metal solution was observed when watering the plant with an aqueous solution of copper (II) sulphatepentahydrate where the pH value was so much reduced that the soil was placed in the category of moderately acidic soils (pH=6.05). Accordingly, there was an accelerated decay of the plant.

Keywords: soil, *Allium schoenoprasum* L., shallot, nickel, copper, lead

SADRŽAJ

UVOD **1**
1. OPĆI DIO **3**
1.1. SASTAV I VRSTE TLA **4**
1.1.1. MINERALNI DIO TLA 6
1.1.2. KISELOST TLA 7
1.1.3. PLODNOST TLA 7
1.2. UZORKOVANJE TLA **8**
1.3. TEŠKI METALI **10**
1.3.1. UTJECAJ TEŠKIH METALA NA TLO I BILJKE 11
1.4. VLASAC (*ALLIUM SCHOENOPRASUM* L.) **13**
2. EKSPERIMENTALNI DIO **14**
2.1. MATERIJALI I KEMIKALIJE **15**
2.2. INSTRUMENTI **19**
2.3. METODE **20**
2.3.1. UZORKOVANJE TLA – METODA ČETVRTANJA 20
2.3.2. ODREĐIVANJE KISELOSTI TLA 20
2.4. PROVEDBA EKSPERIMENTA **23**
3. REZULTATI I RASPRAVA **24**
3.1. VIZUALNA KARAKTERIZACIJA TLA **25**
3.2. pH VRIJEDNOSTI TLA **27**
4. ZAKLJUČAK **29**
5. LITERATURA **31**

UVOD

Jedan od najvažnijih abiotskih čimbenika koji djeluju na biljke je reakcija otopine tla, odnosno njena pH vrijednost. pH predstavlja negativan logaritam koncentracije H^+ iona u otopini tla. Poznato je da pH vrijednost otopine tla utječe na normalan rast i razvoj biljaka te na fizikalno-kemijske procese koji se odvijaju u tlu.[1]

Tlo je površinski dio Zemljine kore, sastavljen od mineralnih čestica, organskih tvari, vode, zraka i živih organizama.[2] Ono je sastavljeno od čvrste, tekuće i plinovite faze koje su podjednako važne za biljke. Za poljoprivredne proizvođače je vrlo važno poznavanje tipa tla u smislu fizikalno-kemijskih ograničenja za uzgoj pojedine biljne vrste.

Za životni ciklus biljke neophodno su potrebna biljna hranjiva koja imaju fiziološku ulogu u biljnom metabolizmu. Biljna hranjiva podijeljena su u dvije skupine: makroelemente (C, O H, N, P, K, Mg, Ca, S, Na, Si) i mikroelemente (Fe, B, Mn, Cu, Zn, Mo, Cl). Međutim, ponekad su koncentracije mikroelemenata daleko iznad fizioloških potreba biljaka pa postaju toksične.[3] Također, danas postaje vrlo aktualan problem teških metala, posebice olova (Pb) koji je, uz bakar i nikal, korišten u ovom završnom radu kako bi se ispitao utjecaj vodenih otopina odabranih teških metala na pH tla u kojem se kultiviraju biljne vrste.

1. OPĆI DIO

1.1. SASTAV I VRSTE TLA

Tlo je rastresit sloj Zemljine kore, tekuće i plinovite faze, smješten između litosfere i atmosfere, a nastao je djelovanjima i procesima u atmosferi, biosferi, hidrosferi i litosferi.[4]

Tlo je nastalo kao prirodna tvorevina djelovanjem pedogenetskih faktora (matični supstrat, klima, reljef, organizmi, vrijeme) kroz procese pedogeneze.[5]

Pod matičnim supstratom podrazumijeva se stijena iz koje se procesima trošenja oslobađa mineralna komponenta. Kemijski i mineralni sastav stijena određuju značajke tla te pravac i tijek pedogenetskih procesa. Stijene se sastoje iz minerala, primarnih i sekundarnih. Primarni minerali sastavni su dio eruptivnih stijena nastalih kristalizacijom magme, ali mogu biti sastavni dio i drugih stijena (metamorfnih i sedimentnih). Sekundarni minerali rezultat su trošenja primarnih ili su nastali sintezom iz produkata trošenja neogenetskim putem.[6]

Klima se definira kao prosječno stanje atmosferskih čimbenika nekog područja. Razlikuju se dva osnovna tipa klime: aridna i humidna. Kod aridne klime količine padalina su manje od isparavanja, a kod humidne su količine padalina veće od isparavanja. Tipovi klime u korelacijskim su odnosima s tlom i vegetacijom. Izmjenom klimatskih područja mijenjaju se tipovi tala, ali i vegetacija. Ova pojava poznata je pod imenom horizontalna zonalnost. Od istoka prema zapadu naše zemlje raste količina padalina, a pada temperatura. Tako se izmjenjuju i osnovni tipovi tala.[6]

Do sada opisani pedogenetski čimbenici su materijalnog karaktera, a reljef utječe na procese tvorbe tla posredno. Definira se kao oblik i položaj zemljine površine u nekom prostoru. Zaravnjene reljefske forme prihvaćaju cjelokupnu atmosfersku vodu. Na uzvišenim dijelovima voda se cijedi niz padinu, a u udubljenim reljefskim formama se nakuplja uvjetujući hidromorfizam. Na ovaj način reljef utječe na vodo-zračne odnose, a također i na procese tvorbe tala.[6]

U organizme ili biotske čimbenike ubrajaju se edafon (predstavnici flore i faune u tlu), vegetacija i čovjek. Organizmi su čimbenik izmjene i kruženja tvari i energije u prirodi. Brojni mikro-, mezo- i makroorganizmi svojom životnom aktivnošću utječu na procese transformacije organske i manjim dijelom mineralne tvari. Na ovaj način sudjeluju u procesima tvorbe i razvoja (evolucije) tla. Čovjek svojom životnom aktivnošću mijenja prirodnu zastupljenost pedogenetskih čimbenika i na taj način djeluje na procese tvorbe

tla te utječe na njegove značajke. Brojni su pozitivni i negativni učinci čovjeka na tlo, a oni se jednim imenom nazivaju antropogenizacija.[6,7]

Vrijeme kao i reljef nije materijalni pedogenetski čimbenik. Razmatra se u smislu trajanja, kao period u kojem djeluju određeni čimbenici i procesi. Pojedina geološka razdoblja mogu se prepoznati u tlima na osnovu značajki koje su tla naslijedila iz prošlosti. U pojedinim razdobljima geološke prošlosti Zemlje vladala je različita zastupljenost pedogenetskih čimbenika i procesa pa je u tom smislu vrijeme uključeno u procese tvorbe tla. Od tla se svakako mora razlikovati širi pojam – zemljište koje osim tla obuhvaća i klimu i reljef.[6,7]

Prema fizikalnim svojstvima tla se mogu svrstati u najmanje pet klasa:[6,7]

1) laka pjeskovita i svjetla isprana tla,
2) srednje teška,
3) teška glinenasta tla,
4) vapnenasta,
5) organska i tresetna tla.

Izrazi laka, srednje teška i teška tla odnose se samo na njihov mehanički otpor prema obradi.

Pjeskovita i svjetla isprana tla dobro su drenirana (prozračna i ocjedita), ali sadrže suviše malo gline i/ili organske tvari pa su nestabilne i loše strukture, podložna su eroziji i gubitku hranjiva ispiranjem.[6,7]

Srednje teška tla zahtijevaju oranje i kultiviranje u pravo vrijeme kako bi se smanjili gubici biljnih hranjiva ispiranjem. Ako su kisela, potrebno ih je kalcizirati i ne treba ih ostavljati zimi bez vegetacije.[6,7]

Teška tla sadrže puno gline i dovoljno organske tvari koja čvrsto povezuje teksturne čestice tla u stabilne zemljišne agregate otporne na raspadanje pri obradi.

Za poljoprivredne proizvođače je vrlo važno poznavanje tipa tla u smislu fizikalno-kemijskih ograničenja za uzgoj pojedine biljne vrste.[6,7]

Vapnenasta tla (na vapnencu, kredi ili praporu) često su plitka iznad matičnog supstrata ili matične stijene, dobre su strukture, ocjedita, ali na nagibima sklona eroziji. Organska i tresetna tla imaju niz problema u obradi i uzgoju usjeva, od često visoke podzemne vode do problematične obrade zbog manjeg udjela mehaničkih čestica tla, male volumne gustoće i nemogućnosti održanja strukture.[6,7]

Elementarni sastav tla čine s preko 98% kisik, silicij, aluminij, željezo, kalcij, kalij, natrij i vodik, a preostalih 2% pretežno čine ugljik, dušik, sumpor i fosfor.[6] Elementi koji se nalaze u tlu se dijele na makro i mikroelemente ovisno o zahtjevima biljaka. Biljke za svoj rast i razvoj koriste makroelemente u velikim količinama, a mikroelemente u malim količinama. Ukoliko dođe do akumulacije većih količina elemenata, bilo da je riječ o biogenim mikroelementima, elementima koji su važni samo u prehrani životinja ili da opće nisu biogeni, svi oni postaju toksični kada dostignu i pređu određenu koncentraciju.[6,7]

1.1.1. MINERALNI DIO TLA

Anorgansku komponentu čvrste faze tla čine mineralne tvari porijeklom iz Zemljine kore (litosfere): eruptivne, sedimentne i magmatske stijene. Tu spadaju:[8]

1. fragmenti čvrstih stijena (šljunak i kamen),
2. međuproizvodi trošenja i neogeneze,
3. oksidi silicija, mangana, željeza i aluminija,
4. nesilikatni materijali,
5. sekundarni alumosilikati (minerali gline).

U građi litosfere sudjeluju 92 različita elementa od kojih 8 elemenata čini 98% njezine mase. Skoro polovicu udjela litosfere zauzima kisik (47,2%), slijedi ga silicij (27,6%), zatim aluminij i željezo koji zajedno sudjeluju u udjelu s oko 14%. Grupa elemenata kao što su Ca, Na, K i Mg pojedinačno sudjeluju u litosferi s 2-3%. Preostalih elemenata zajedno ima u količini manjoj od 1%. U tu grupu ulaze i elementi neophodni za prehranu biljaka, neki od njih su C, H, S, N, P, Mn. Mikroelementi u sastavu litosfere su: Cu, Zn, Co, B, Mo i dr.[8]

Tlo se značajno razlikuje po svom prosječnom sastavu od prosječnog sastava litosfere. Minerali koji ulaze u sastav tla dijele se u dvije skupine:

- primarni minerali,
- sekundarni minerali.

Primarni minerali svoje porijeklo imaju u magmatskih i metamorfnim stijenama. U granulometrijskoj analizi tla primarni se minerali definiraju kao pijesak i prah čija je površina relativno mala. Najrasprostranjeniji primarni minerali su minerali silikata i

alumosilikata (kvarc, liskuni, itd.). Sekundarni minerali zajedno s organskom tvari predstavljaju aktivnu frakciju tla. Posjeduju svojstva koloida, negativno su nabijeni i mogu sorbirati katione. Mogu se svrstati u tri skupine: kaoliniti, smektiti (montmorilonit) i iliti (hidratizirani liskuni).[8]

1.1.2. KISELOST TLA

Potencijalnom kiselošću tla naziva se sposobnost tla da se pri reagiranju s otopinama ponaša kao kiselina. Ako je pH vrijednost manja od 6, tlo je kiselo, a ako je pH vrijednost veća od 8, tlo je alkalno. Neutralna tla imaju pH vrijednost od 6 do 8. Značajnu ulogu u nastajanju kiselih tla imaju klimatski uvjeti, vegetacija te čovjekova proizvodno–poljoprivredna djelatnost. Većina biljaka za svoj dobar rast i razvoj traži plodna tla, njihove povoljne strukture i teksture te odgovarajuće reakcije (pH tla, neutralne do slabo kisele pH=5,5-7,5). Ispiranjem lužina (uglavnom kalcijevih) iz tla dolazi do promjene njegovih kemijskih i fizikalnih svojstava tako što se na adsorpcijskom kompleksu tla povećavaju vodikovi ioni te se na taj način povećava i kiselost. Kisela tla karakterizira nakupljanje gline na određenoj dubini gdje se stvara nepropusni sloj. Jedna od mjera smanjenja kiselosti jest kalcizacija. Njome se u tlo unose vapnenaste tvari (vapno). Uloga kalcija je važna za održavanje reakcije tla i utječe indirektno na druge elemente i povećanje sorpcijske sposobnosti tla.[9]

1.1.3. PLODNOST TLA

Izraz "plodnost tla" označava sposobnost tla da biljkama osigura hranjiva i vodu, dok produktivnost tla ovisi još o načinu i tipu korištenja tla, odnosno o gospodarenju tlom. Plodna tla su neutralne ili blizu neutralne pH reakcije, bogata su hranjivima koje biljke mogu usvojiti, dobrih su fizikalno–kemijskih svojstava i ne sadrže štetne tvari. Otuda plodnost tla ovisi o tipu tla, teksturi, strukturi, vodnom i toplotnom režimu, bioraspoloživosti hranjiva, sadržaju humusa, biogenosti i dr. S agrokemijskog gledišta, plodno je ono tlo koje tijekom čitave vegetacije osigurava biljkama dovoljno hranjiva i na kome se trajno postižu visoki prihodi.[6]

1.2. UZORKOVANJE TLA

U svrhu dobivanja stvarnog stanja ispitivanog tla vrlo je važan pravilan način uzimanja uzorka tla. S obzirom na kemijski sastav uzorak mora predstavljati cjelokupnu sirovinu iz koje je izdvojen.

Pri uzimanju uzorka za kemijsku analizu najčešće se nailazi na dva slučaja. Prvi, što je rjeđe, treba odrediti kemijski sastav baš nekog manjeg izabranog uzorka. Češće se radi o većoj količini neke sirovine ili produkta čija se upotrebljivost ili trgovačka vrijednost želi ustanoviti. Od te veće količine treba onda uzeti jedan manji uzorak koji će se analizirati i na temelju rezultata analize procijeniti vrijednost čitave količine.[10]

Na osnovu velikog broja provedenih ispitivanja u svijetu i kod nas, dokazano je da se prilikom uzimanja uzorka tla napravi preko 80% od ukupno napravljenih grešaka u analitičkom radu. Ako se pravilno ne uzme prosječan uzorak tla za analize, unatoč kvalitetnom izvođenju analiza, dobivene analitičke vrijednosti najčešće imaju ograničenu upotrebljivost, pogotovo ako se radi o heterogenom stanju tla.[11]

Prosječni uzorak tla predstavlja pripremljenu smjesu od 15-50 pojedinačnih uzoraka tla. Na taj način uzeta smjesa mase tla predstavlja pravo stanje hranjiva istraživane površine. Uzimanje prosječnog uzorka tla treba biti posebno razrađeno s obzirom na cilj i vrstu analitičkih istraživanja koja će se provesti u istim uzorcima. S obzirom na to treba definirati:[11]

- način uzorkovanja – ovisno o tome u koju se svrhu uzimaju uzorci tla,
- veličinu prosječnog uzorka (masu pojedinačnog uzorka) – potrebna masa prosječnog uzorka tla za analizu u vezi je s obujmom istraživanja,
- vrijeme uzorkovanja – ovisno o zadatku istraživanja. Uzorci tla za analizu, osim u iznimnim slučajevima, ne bi se smjeli uzimati u "nenormalnim ekološkim uvjetima tla",
- označavanje uzorka – svaka oznaka treba sadržavati slijedeće elemente: naziv mjesta uzorkovanja, specijalnu oznaku, broj uzorka, dubinu u cm, datum uzorkovanja te po potrebi i neke druge oznake koje ističu specifičnosti,
- konzerviranje uzorka –nakon što su uzorci tla pravilno uzorkovani, označeni i zapakirani u PVC vrećice potrebno ih je čim prije dostaviti u

laboratorij. Naročito se to odnosi na sadržaj nitratnog, amonijačnog i amidnog oblika dušika u tlu, kao i nekih formi sumpora i aminokiselina u tlu, za čije je određivanje uzorke tla nužno odmah na terenu pohraniti u poljske hladnjake. Pored niskih temperatura, konzerviranje tla provodi se i različitim metodama sušenja od momentalne vlage do zrakosuhog tla ili do apsolutno suhog tla kod 105°C,

- daljnji postupak s uzorcima do završetka analiza i njihovog spremanja.

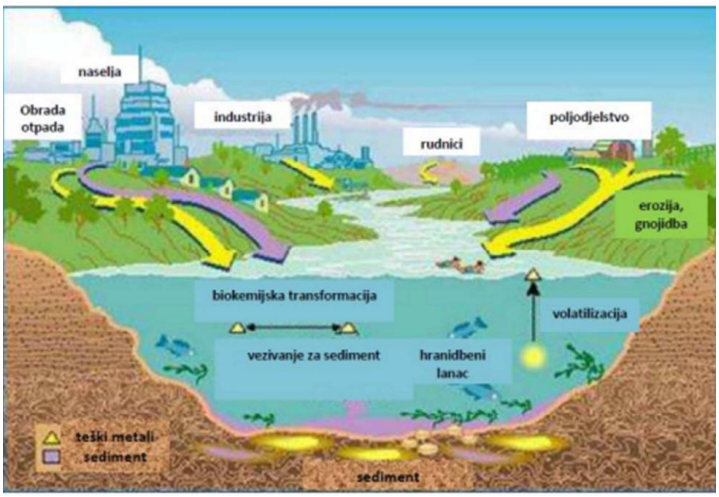
1.3. TEŠKI METALI

Pojam "teški metali" se u posljednje vrijeme često koristi za skupinu metala i polumetala koji uzrokuju razna onečišćenja i u većim količinama pokazuju toksično djelovanje. Elementi koji pripadaju skupini "teških metala" imaju vrijednost relativne gustoće veću od 5 g cm^{-3}.[12]

Prisutnost teških metala u tlu posljedica je prirodnih i antropogenih procesa. Prirodni su pedogenetski procesi kojima tlo nasljeđuje teške metale iz matičnog supstrata, a antropogeni procesi uključuju urbanizaciju, industrijalizaciju, promet i poljoprivrednu proizvodnju.[9]

Postoje elementi koji su prisutni u vrlo niskim koncentracijama (mg kg^{-1} ili manje) u većini živih organizama, biljaka i tala, a poznati su kao "elementi u tragovima". Utjecaj odabranih elemenata u tragovima, kao što su olovo (Pb), bakar (Cu) i nikal (Ni) na pH vrijednost tla je od posebnog značaja za ovaj završni rad.

Onečišćenje tla teškim metalima se značajno razlikuje od onečišćenja vode i zraka zbog toga što se metali zadržavaju duže u tlu nego li u vodi ili zraku. Najčešći izvori kontaminacije tla teškim metalima su metaloprerađivačka, metalurška i elektronička industrija, postrojenje za tretman otpadnih voda, rudarenje, područja zahvaćena ratnim djelovanjima ili vojni poligoni, odlagališta otpada i poljoprivredna gnojiva.[13] Na slici 1 je prikazan ciklus kruženja teških metala u okolišu.



Slika 1. Kruženje teških metala u okolišu[14]

Teški metali koji se na ovaj način talože u tlu, vrlo lako dospijevaju u vodu i zrak, a time postaju toksični za biljke, životinje i ljude. Naime, poznato je da biljke imaju sposobnost crpljenja elemenata iz tla tijekom svog rasta i razvoja pa dolazi do njihova taloženja u biljkama. Potencijalno, takve biljke mogu konzumirati životinje i ljudi pa dolazi do niza nuspojava. Teški metali talože se u tkivima, živčanom sustavu, mozgu ili kostima i na taj način sprječavaju normalnu funkciju organizma živih bića.[13]

1.3.1. UTJECAJ TEŠKIH METALA NA TLO I BILJKE

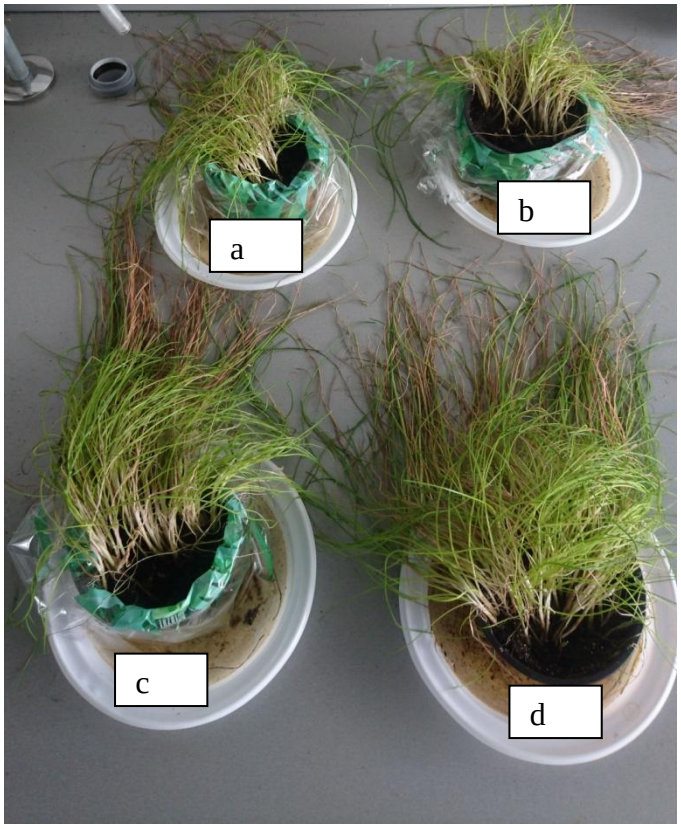
Izraz onečišćenje tla teškim metalima podrazumijeva udio teškog metala u tlu u tolikoj količini koja dovodi do poremećaja neke od funkcije tla, a posebno one koje se odnose na tvorbu organske tvari. Tlo je kompleksan sustav s mnogobrojnim procesima koji ga određuju te je u interakciji biljka-tlo vrlo teško odrediti je li došlo do onečišćenja tla (za razliku od onečišćenja zraka i vode). Fiziološka uloga teških metala još uvijek nije dovoljno poznata. Oni pokazuju tendenciju neograničenog taloženja u organizmu ili biljnom tkivu, što predstavlja posebnu opasnost za zagađena staništa i uzgoj biljaka koje imaju veliki afinitet prema tim elementima (primjerice povrće).[12]

Olovo (Pb) je u elementarnom stanju plavo-sivkast, sjajan i mekan metal. Olovo je nekada bilo sastavni dio olovnog benzina pa se veći dio oslobođen ispušnim plinovima deponirao do 100 m od prometnice što je uzrokovalo koncentraciju olova u biljkama i do 150 mg kg^{-1}. u Republici Hrvatskoj je zabranjeno korištenje olovnog benzina od 2006. godine. U površinskim slojevima tla vrijednosti se kreću od 2 do 100 mg kg^{-1}, iako postoje i ekstremne vrijednosti od 1000 mg kg^{-1}. Snažan je okolišni polutant i toksičan je u vrlo niskim koncentracijama. Ne pripada skupini esencijalnih elemenata i akumulira se u različitim dijelovima biljke. Olovo u većim koncentracijama sprječava izduživanje korijena i rast listova te inhibira fotosintezu.[12]

Bakar (Cu) je crveni metal koji dužim stajanjem potamni od oksida, a pod utjecajem atmosferlija s vremenom se prevlači zelenom patinom. U prirodi je rijedak u elementarnom stanju, a najviše ga ima u sulfidnim, oksidnim i karbonatnim rudama. On je neophodan za rast i razvoj biljaka. Najveći izvor bakra u poljoprivredi su zaštitna sredstva na bazi bakra te industrijski mulj. Tlo sadržava bakar od 5-50 mg kg^{-1}, a biljke od 2-20 mg kg^{-1}. Toksičnost bakra očituje se smanjenim rastom korijena i izdanka, klorozom starijeg lišća i crvenkasto – smeđom nekrozom.[12]

Nikal (Ni) je srebrno-bijeli, teško topivi metal koji je za biljke i životinje neophodan. Najčešći izvor onečišćenja tla niklom je kanalizacijski mulj. Njegova visoka koncentracija u otopini tla reducira primanje velikog broja hranjiva, a značajno se nakuplja u plodovima i sjemenu.[12]

Na slici 2 je prikazana posljedica zalijevanja tla i biljke (vlasac) vodenim otopinama teških metala.



Slika 2. Štetan utjecaj teških metala na biljku vlasac (*Allium schoenoprasum* L.):

a) vlasac zalijevan vodenom otopinom olovljevog(II) nitrata,
b) vlasac zalijevan vodenom otopinom bakrovog(II) sulfata pentahidrata,
c) vlasac zalijevan vodenom otopinom niklovog(II) nitrata heksahidrata,
d) vlasac zalijevan vodovodnom vodom

1.4. VLASAC (*ALLIUM SCHOENOPRASUM* L.)

Vlasac (*Allium schoenoprasum* L.) je višegodišnja biljka koja spada u lukove te se često koristi kao aromatični dodatak jelima ili prehrambenim proizvodima. Okusom podsjeća na luk, no njegova posebnost leži i u ljekovitosti za ljudski organizam. U tablici 1 prikazana je taksonomija biljke.[15]

Tablica 1. Taksonomija biljke vlasac[16]

TAKSONOMIJA	NAZIV
Red	Asparagales
Porodica	Amaryllidaceae
Rod	Allium
Vrsta	*Allium schoenoprasum* L.

Vlasac (ili vlašac) (slika 3) je poprilično otporna biljka koja dobro podnosi hladne temperature. Može narasti do 20 cm u visinu, a njegovi su listovi dugi, uski i prepoznatljive zelene boje. Osim prema cjevastim listovima i upečatljivim ljubičastim cvjetovima tijekom cvatnje, najlakše se može prepoznati u prirodi ako se listovi protrljaju između prstiju koji tada ispuste miris luka.[15] Uspijeva na srednje lakim, humusnim zemljištima s pH vrijednošću tla od pH=6-7,5.[17]

Poput drugih vrsta luka, niti vlascu ne manjka ljekovitih svojstava i dobrobiti za ljudski organizam. Smatra se odličnim za održavanje zdravlja krvožilnog sustava te kod visokog kolesterola. Sadrži vitamine A, B_8, C i K, dok je od minerala bogat magnezijem, željezom, kalcijem, fosforom te kalijem. Vlasac kao začin je poželjan u svakoj kuhinji, neovisno je li u svježem ili suhom obliku.[15]



Slika 3. Vlasac (*Allium schoenoprasum* L.)[15]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. MATERIJALI I KEMIKALIJE

U radu su korišteni sljedeći materijali i kemikalije:

- Biljka vlasac (lat. *Allium schoenoprasum* L.), slika 4.



Slika 4. Vlasac (*Allium schoenoprasum* L.)

Biljka je kupljena u travnju 2018., u trgovačkom centru Lidl. Proizvođač je Bratovinski d.o.o. iz Huma na Sutli. Godina proizvodnje je 2018., a datum sadnje 17. ožujka. Potencijalna hiperakumulacija teških metala kojima je bio zalijevan vlasac je predmet drugog istraživanja tako da o tome neće biti puno spomena u daljnjem tekstu ovog završnog rada. Potrebno ju je spomenuti samo iz razloga što je dio teškog metala iz tla biljka potencijalno hiperakumulirala u svojim dijelovima kao što su korijen i stabljika.

➢ Vodene otopine teških metala:

- vodena otopina olovljevog(II) nitrata (slika 5) 8 mM,



Slika 5. Vodena otopina olovljevog(II) nitrata

Vodena otopina olovljevog(II) nitrata je pripremljena otapanjem 7,9488 g $Pb(NO_3)_2$ u destiliranoj vodi kako bi se dobila koncentracija od 8 mM.

- vodena otopina bakrovog(II) sulfata pentahidrata (slika 6) 8 mM,



Slika 6. Vodena otopina bakrovog(II) sulfata pentahidrata

Vodena otopina bakrovog(II) sulfata pentahidrata je pripremljena otapanjem 5,9924 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ u destiliranoj vodi kako bi se dobila koncentracija od 8 mM.

- vodena otopina niklovog(II) nitrata heksahidrata (slika 7) 8 mM,



Slika 7. Vodena otopina niklovog(II) nitrata heksahidrata

Vodena otopina niklovog(II) nitrata heksahidrata je pripremljena otapanjem 6,9791 g $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ u destiliranoj vodi kako bi se dobila koncentracija od 8 mM.

- vodovodna voda (slika 8),



Slika 8. Vodovodna voda

➢ četiri tegle sadnica vlasca u kojima se nalazila ista vrsta tla. Već izniknuli te na određenu veličinu narasli vlasac je dalje uzgajan u periodu od mjesec dana gdje je vlasac zalijevan s različitim vodenim otopinama teškog metala, slika 9.



Slika 9. Tegle sadnica vlasca zajedno s početnim uzorcima tla

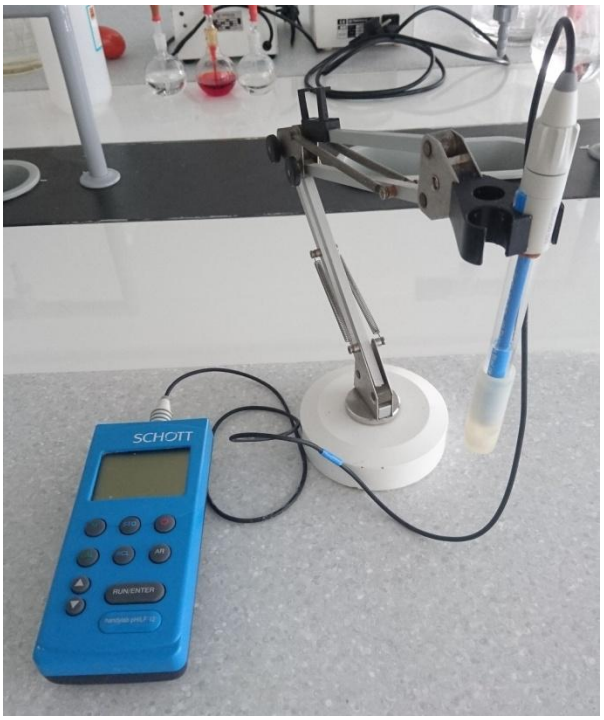
➢ Prokuhana destilirana voda,

➢ KCl, 0,1M.

2.2. INSTRUMENTI

U radu su korišteni sljedeći instrumenti:

- pH metar Schott handylab pH/LF 12 (slika 10),



Slika 10. pH metar

- Sita Retsch različitih veličina očica (slika 11),



Slika 11. Sita veličina očica: 1 mm i 500 µm

2.3. METODE

2.3.1. UZORKOVANJE TLA – METODA ČETVRTANJA

Kod pripreme uzorka koristi se metoda četvrtanja korištenjem posude za homogenizaciju uzoraka. Homogenizacija se provodi najviše dva puta i to na način da se obavi prvo četvrtanje, odvoje se dvije nasuprotne četvrtine i izbace vani. Zatim se ostatak izmiješa, rasporedi po kalupu i ponovno četvrta. Ponovno se odbace dvije nasuprotne četvrtine, uzorak se izmiješa, rasporedi po kalupu i iz njega se odvaja dio koji se važe.[9]

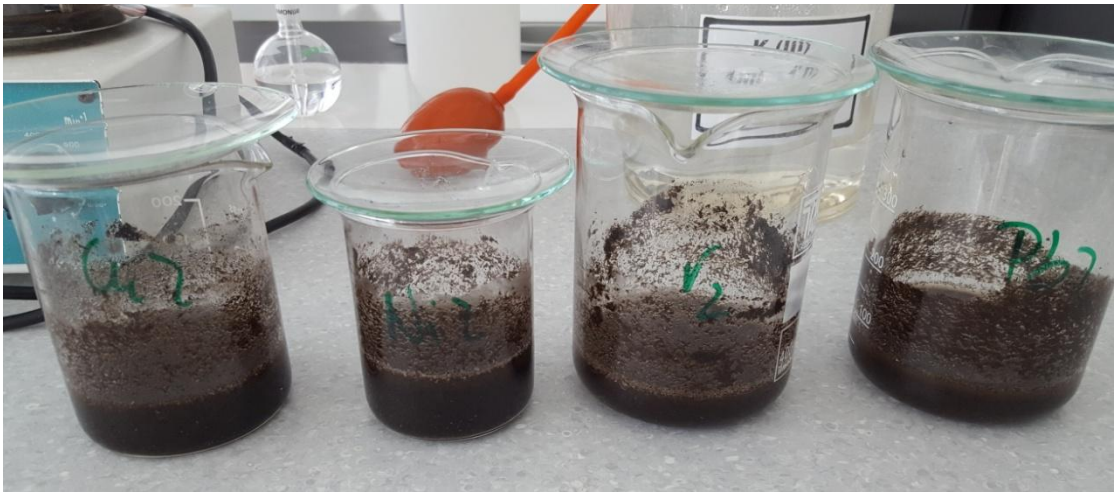
2.3.2. ODREĐIVANJE KISELOSTI TLA

Reakcija tla može biti kisela, neutralna ili alkalna, a određena je odnosom koncentracije vodikovih H^+ i hidroksilnih OH^- iona. Izražava se pomoću pH vrijednosti. Od direktnih metoda za određivanje reakcije tla najpoznatije su kolorimetrijske, koje se temelje na upotrebi indikatora i elektrometrijske gdje se koriste pH metri.[1]
U ovom završnom radu korištena je elektrometrijska metoda gdje se određivanje pH vrši uz pomoć pH metra. Prilikom određivanja pH reakcije tla utvrđuju se zapravo aktualni i supstitucijski aciditet. Aktualni aciditet predstavlja aciditet tla suspendiranog u destiliranoj vodi dok supstitucijski aciditet predstavlja aciditet tla suspendiranog u otopini KCl-a. Treba napomenuti da za biljke nisu škodni samo slobodni H^+ ioni iz otopine tla (aktivni aciditet) već i H^+ ioni vezani u adsorpcijskom kompleksu tla (supstitucijski aciditet). Vrijednosti aktualnog aciditeta trebale bi biti veće od vrijednosti supstitucijskog aciditeta.

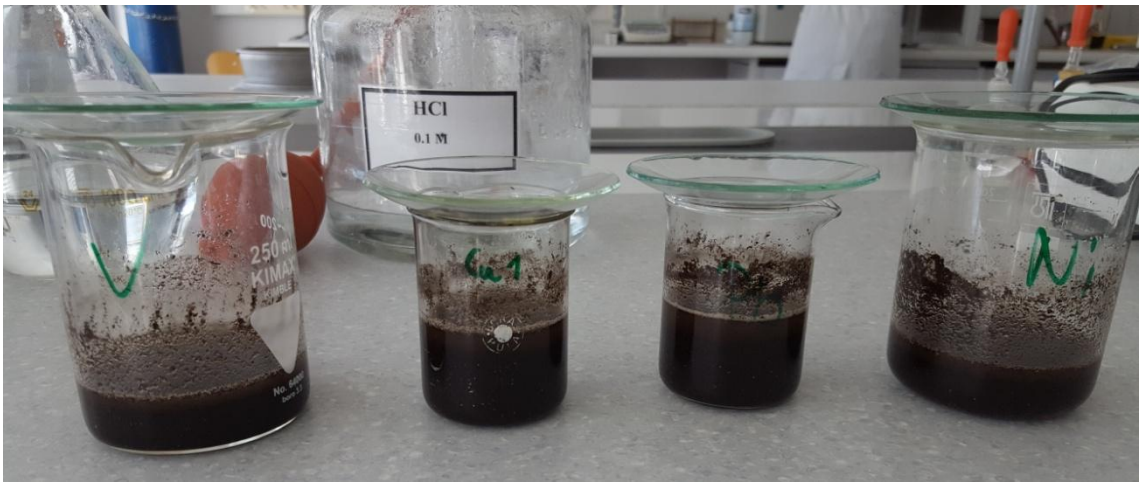
Postupak:

1. U dvije čašice od 50 mL izvaže se po 10 g na zraku osušenog tla.
2. U jednu čašicu se nadolije 25 mL prokuhane destilirane vode dok se u drugu čašicu nadolije 25 mL 0,1M otopine KCl-a. Destilirana voda koja se koristi u eksperimentu treba se zagrijati do vrenja, a potom ohladiti na sobnu temperaturu, kako bi se odstranio otopljeni CO_2 koji snižava pH reakcije.

3. Suspenzije u obje čašice trebaju odstajati najmanje 30 min, uz povremeno miješanje, a čašice trebaju biti pokrivene satnim stakalcem (slike 12 i 13).



Slika 12. Odstajanje suspenzije tla u KCl-u

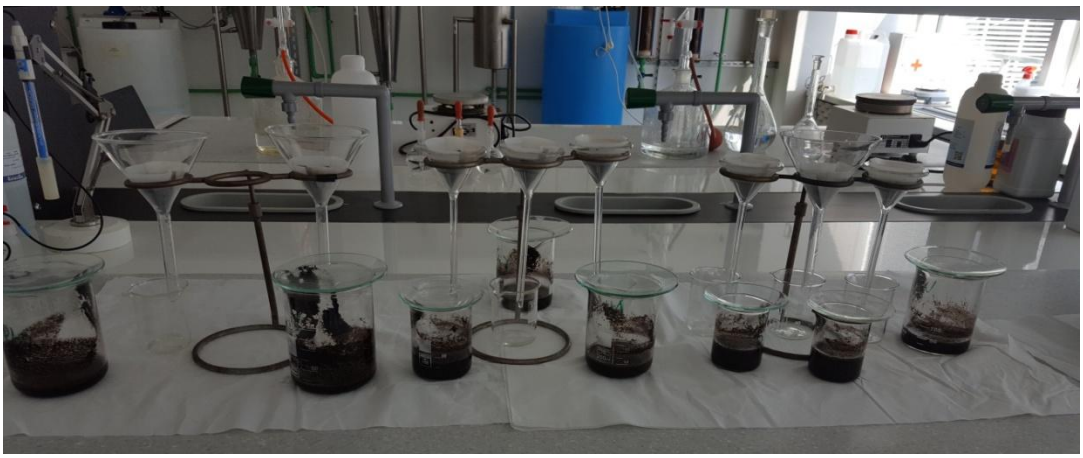


Slika 13. Odstajanje suspenzije tla u destiliranoj vodi

4. Suspenzije treba profiltrirati preko filtar papira (slika 14).
5. Reakcija tla se mjeri pH metrom pomoću kombinirane elektrode.
6. Prema izmjerenoj pH reakciji tlo se svrstava u jednu od grupa, a koje su prikazane u tablici 2.

Tablica 2. Ocjena reakcije otopine tla[18]

pH	reakcija otopine tla
< 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
8,4-9,0	jako alkalna
> 9,1	vrlo jako alkalna



Slika 14. Filtriranje suspenzija preko filtar papira

2.4. PROVEDBA EKSPERIMENTA

Kupljeni vlasac koji se nalazio u tegli (tri tegle sadnica) je zalijevan vodenom otopinom teškog metala u vremenskom periodu od mjesec dana. Vodene otopine teškog metala predstavljaju izvor teškog metala (olova, nikla te bakra). Sadnica u četvrtoj teglici je zalijevana isključivo vodovodnom vodom te je služila kao referentni uzorak.
Nakon mjesec dana biljka je izvađena iz tegle i ona je predmet daljnjeg istraživanja. Zemlja (tlo) u kojoj je vlasac uzgajan je izvađena iz svake tegle zasebno, ovisno s kojom vodenom otopinom teškog metala je zalijevana te je ostavljena rasprostranjena na papiru u laboratoriju kako bi se osušila na sobnoj temperaturi (oko 25 °C) u periodu od dva dana.
Nakon što se dobila odgovarajuća suhoća uzoraka, što je utvrđeno promjenom boje i opipom uzorka tla, uzorci tla su, svaki zasebno, uzorkovani metodom četvrtanja, a zatim usitnjeni u tarioniku s tučkom i prosijani kroz sita različitih veličina očica (1 mm te 500 μm). Za ispitivanje pH vrijednosti tla uzimaju se uzorci koji su prošli kroz sito veličina očica od 500 μm.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. VIZUALNA KARAKTERIZACIJA TLA

Tlo onečišćeno olovom, a koje je prikazano na slici 15, poprimilo je tamnu smeđu boju i vrlo je kompaktno prilikom usitnjavanja.



Slika 15. Tlo onečišćeno olovom (Pb)

Tlo onečišćeno bakrom je najtamnije boje. Grumeni tla su dosta čvrsti i lome se tek pod jačim pritiskom prstiju, slika 16.



Slika 16. Tlo onečišćeno bakrom (Cu)

Tlo onečišćeno niklom (slika 17) je grudaste strukture koje u sebi sadrže najviše ostataka korijenja od biljke koja je uzgajana u tom tlu. Vrlo je žilavo prilikom usitnjavanja.



Slika 17. Tlo onečišćeno niklom (Ni)

Tlo zalijevano vodom ima najsvjetliju boju, granularno je, a konzistentnost se gubi pri malom pritisku te se grumen lomi s malo snage, slika 18.



Slika 18. Tlo zalijevano vodovodnom vodom

3.2. pH VRIJEDNOSTI TLA

Prema izmjerenoj pH reakciji tlo se svrstava u odgovarajuću grupu. U tablici 3 je uočljivo da su svi uzorci tla promatrani kroz izmjereni aktualni (uzorci tretirani s destiliranom vodom) i supstitucijski aciditet (uzorci su tretirani 0,1M KCl-om).

Tablica 3. Aktualni i supstitucijski aciditet uzoraka tla onečišćenim različitim teškim metalima

Uzorak	Aktualni aciditet	Grupa tla	Supstitucijski aciditet	Grupa tla
tlo onečišćeno s niklom	6,38	slabo kisela	6,34	slabo kisela
tlo onečišćeno s olovom	6,68	neutralna	6,58	slabo kisela
tlo onečišćeno s bakrom	6,05	umjereno kisela	5,79	umjereno kisela
tlo zalijevano s vodom	7,03	neutralna	6,84	neutralna

Rezultati pokazuju da većina tla kod obje vrste aciditeta pripada slabo kiselim do neutralnim tlima. Onečišćavanje tla, u kojem se razvijala biljka vlasac, s teškim metalima uzrokovalo je snižavanje pH vrijednosti, ovisno o vodenoj otopini teškog metala s kojom je biljka zalijevana. Iz tablice 3 je vidljivo da tlo onečišćeno bakrom ima najnižu pH vrijednost te se ono svrstava u umjereno kisela tla. Jedan od pokazatelja da nešto nije u redu s pH vrijednosti tog tla je bio i sam izgled i ponašanje biljke koja je lošije napredovala u odnosu na druge biljke. Zalijevanjem te biljke vodenom otopinom bakrovog(II) sulfata pentahidrata biljka je vidno propadala i sušila se te su je napale i biljne uši. Iz rezultata određivanja pH vrijednosti tla (pH=6,05), koja je svrstala tlo u umjereno kisela tla, uočava se kako je takvo tlo najmanje pogodno za uzgoj biljke vlasac. Također, pregledom dostupne literature[16] utvrđeno je kako je optimalna pH vrijednost potrebna za uzgoj biljke vlasac ona koja se kreće u rasponu od pH 6 do 7,5. Iz dobivenih rezultata, uočava se kako se izmjerena vrijednost tla nalazi na samoj

granici potrebne pH vrijednosti tla što je i utjecalo na rast i razvoj biljke. Izgled biljke na kraju eksperimenta je prikazan na slici 19.



Slika 19. Nekroza vlasca tretiranog s bakrom (Cu) na kraju eksperimenta

Većini biljaka odgovaraju slabo kisela do neutralna tla (pH=6-7) kao i vlascu. Ukoliko su razine pH izvan optimalnog raspona, biljke više neće imati sposobnost apsorbiranja nekih bitnih elemenata važnih za stalni rast. Optimalna razina pH tla koje biljkama treba za normalni uzgoj varira ovisno o vrsti biljke, ali u većini slučajeva biljkama odgovaraju slabo kisela do neutralna tla.

S obzirom na izgled biljke tijekom provođenja eksperimenta može se zaključiti kako je od iznimne važnosti poznavati optimalnu pH vrijednost tla kako bi se biljke zdravo razvijale i davale veće prinose. Svakako, onečišćenje tla teškim metalima u koncentraciji većoj od dopuštene može uzrokovati vidljive poremećaje i propadanje biljaka.

4. ZAKLJUČAK

Zadatak završnog rada je bio ispitati utjecaj zalijevanja biljke (vlasac) otopinama teškog metala (nikal, bakar i olovo) na pH vrijednosti tla. Na temelju dobivenih eksperimentalnih podataka može se zaključiti:

- Tlo koje je zalijevano samo vodovodnom vodom je kategorizirano kao neutralno tlo, a upravo takvo tlo je pogodno vlascu, kao i većini biljaka za normalan rast i razvoj.

- Tretiranje vlasca vodenom otopinom bakrovog(II) nitrata pentahidrata uzrokovalo je promjenu pH vrijednosti tla te ga tako svrstalo u kategoriju umjereno kiselog tla. Slijedno promjeni pH vrijednosti tla, vlasac koji se uzgajao u tom tlu je s vremenom ubrzano propadao i sušio se.

- Vodene otopine niklovog(II) heksahidrata i olovljevog(II) nitrata su također utjecale na smanjenje pH vrijednosti tla te se te vrste tla nalaze u kategoriji slabo kiselih tla, ali takva vrsta tla je i dalje pogodna za normalan rast i razvoj vlasca.

- Uzimajući u obzir izgled biljke tijekom provođenja eksperimenta može se zaključiti kako je od iznimne važnosti poznavati optimalnu pH vrijednost tla kako bi se biljke zdravo razvijale i davale veće prinose.

5. LITERATURA

1. *V. Vukadinović*, Interni materijali za vježbe iz kolegija Pedologija, Sveučilište u Osijeku, Osijek, 2012.

2. *D. Ašperger, S. Babić, T. Bolanča, R. M. Dabra, S. Ferina, A. Ginebreda, A. M. J. Horvat, M. Kaštelan-Macan, G. Klobučar, J. Macan, D. M. Pavlović, M. Petrović, R. S. Klobučar, A. Štambuk, V. Tomašić, Š. Ukić*, Analitika okoliša, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013, str. 40-48.

3. *M. H. Ćustić, T. Ćosić, L. Čoga, M. Petek, I. Pavlović*. Interni materijali iz Ishrane bilja, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, Zagreb

4. *D. Jug*, Interni materijali iz Osnovne značajke tla, Sveučilište u Osijeku, Poljoprivredni fakultet Osijek, Osijek

5. *A. Škorić,* Postanak, razvoj i sistematika tla. Sveučilišta u Zagrebu, Fakultet poljoprivrednih znanosti, Zagrebu, 1986, str. 12.

6. *V. Vukadinović*, *V. Vukadinović,* Tlo, gnojidba i prinos, Osijek, 2016, str. 13-52.

7. *A. Špoljar*, Interni materijali iz kolegija Tloznanstvo i popravak tla, 1. dio, Križevci, 2007, str. 60.

8. *M. Jakovljević, M. Pantonović*, Hemija zemljišta i voda, Beograd, 1991.

9. *M. Landeka*, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2016.

10. *I. Kolobarić*, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2014.

11. *M. Buljac*, Interni materijali za vježbe iz kolegija Kemija tla, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2015.

12. *I. Jug*, Interni materijali kolegija Osnove agroekologije, Štetne tvari u tlu. Osijek, 2016, str. 2-6.

13. URL:https://bib.irb.hr/datoteka/582661.Hiperakumulatori_tekih_metala.pdf. (05.07. 2018.)

14. *T. Sofilić*, Ekotoksilogija, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2014.

15. URL:https://www.krenizdravo.rtl.hr/prehrana/zacini/vlasac-dobrobiti-za-zdravlje-uzgoj-i-upotreba- (05.07.2018)

16.URL:https://hirc.botanic.hr/fcd/DetaljiFrame.aspx?IdVrste=763&taxon=Allium+schoenoprasum+L.)%2014- (05.07.2018)

17.URL:https://seoskiposlovi.com/2013/02/27/proizvodnja-luka-vlasca-u-plastenicima-i-na-otvorenom-polju/ (11.07.2018)

18. Soil Survey Manual, USDA, 2017, str. 199.