

# Ukupne i raspoložive frakcije elemenata u tragovima u tlu

---

**Jelečević, Anto**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2015**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:151:598462>

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

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



Sveučilište Josipa Jurja  
Strossmayera u Osijeku

**Fakultet  
agrobiotehničkih  
znanosti Osijek**

*Repository / Repozitorij:*

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



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

**Anto Jelečević**, absolvent

Diplomski studij Bilinogojstvo, smjer Biljna proizvodnja

**UKUPNE I RASPOLOŽIVE FRAKCIJE ELEMENATA U TRAGOVIMA U TLU**

**Diplomski rad**

**Osijek, 2015.**

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU  
POLJOPRIVREDNI FAKULTET U OSIJEKU

**Anto Jelečević**, absolvent

Diplomski studij Bilinogojstvo, smjer Biljna proizvodnja

**UKUPNE I RASPOLOŽIVE FRAKCIJE ELEMENATA U TRAGOVIMA U TLU**

**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, 2015.**

## Sadržaj

<b>1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>2. PREGLED LITERATURE.....</b>	<b>7</b>
<b>3. MATERIJAL I METODE.....</b>	<b>10</b>
3. 1. IZBOR PROIZVODNE POVRŠINE I UZORKOVANJE TLA.....	10
3. 2. ANALIZE TLA.....	10
3. 2. 1. pH reakcija.....	11
3. 2. 2. Sadržaj humusa u tlu.....	11
3. 2. 3. Koncentracija AL- pristupačnog fosfora i kalija.....	11
3. 2. 4. Određivanje sadržaja karbonata u tlu.....	12
3. 2. 5. Određivanje ukupnih koncentracija elemenata u tragovima u tlu.....	12
3. 2. 6. Određivanje frakcija elemenata u tragovima ekstrahiranih s EDTA.....	12
3. 2. 7. Određivanje frakcija elemenata u tragovima ekstrahiranih s DTPA.....	13
3. 3. STATISTIČKA OBRADA PODATAKA.....	13
<b>4. REZULTATI.....</b>	<b>14</b>
4. 1. OSNOVNA AGROKEMIJSKA SVOJSTVA TLA.....	14
4. 1. 1. Ukupna i raspoloživa koncentracija teških metala.....	15
4. 2. UKUPNE KONCENTRACIJE ELEMENATA U TRAGOVIMA U TLU.....	17
4. 2. 1. Ukupne koncentracije Co.....	18
4. 2. 2. Ukupne koncentracije Cr.....	19
4. 2. 3. Ukupne koncentracije Cd.....	20
4. 2. 4. Ukupne koncentracije Pb.....	21
4. 3. 1. Raspoloživa frakcija Co ekstrahirana s EDTA.....	23
4. 3. 2. Raspoloživa frakcija Cr ekstrahirana s EDTA.....	24
4. 3. 3. Raspoloživa frakcija Cd ekstrahirana s EDTA.....	25
4. 3. 4. Raspoloživa frakcija Pb ekstrahirana s EDTA.....	26
4. 4. KONCENTRACIJE FRAKCIJA ELEMENATA U TRAGOVIMA EKSTRAHIRANE S DTPA.....	28
4. 4. 1. Raspoloživa frakcija Co ekstrahirana s DTPA.....	28
4. 4. 2. Raspoloživa frakcija Cr ekstrahirana s DTPA.....	29
4. 4. 3. Raspoloživa frakcija Cd ekstrahirana s DTPA.....	30
4. 4. 4. Raspoloživa frakcija Pb ekstrahirana s DTPA.....	31
<b>5. RASPRAVA.....</b>	<b>33</b>
5. 1. USPOREDBE UKUPNIH KONCENTRACIJA Co, Cr, Cd I Pb.....	33
5. 2. USPOREDBE RASPOLOŽIVIH FRAKCIJA Co, Cr, Cd I Pb.....	35
5. 3. UTJECAJ KEMIJSKIH SVOJSTAVA TLA NA RASPOLOŽIVE FRAKCIJE Co, Cr, Cd I Pb.....	36
<b>6. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>38</b>
<b>7. LITERATURA.....</b>	<b>39</b>
<b>8. SAŽETAK.....</b>	<b>41</b>
<b>9. SUMMARY.....</b>	<b>42</b>
<b>10. POPIS TABLICA.....</b>	<b>43</b>
<b>11. POPIS GRAFIKONA I SLIKA.....</b>	<b>44</b>

## 1. UVOD

Izraz elementi u tragovima se najčešće koristi za grupu elemenata čija je koncentracija u litosferi i tlima manja od  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ . Elementi u tragovima, najznačajniji s aspekta esencijalnosti ili štetnosti, su bakar (Cu), cink (Zn), željezo (Fe), mangan (Mn), molibden (Mo), bor (B), kobalt (Co), nikal (Ni), olovo (Pb), kadmij (Cd), krom (Cr), arsen (As), živa (Hg) i selen (Se). Teški metali neophodni za biljke i životinje su željezo (Fe), mangan (Mn), cink (Zn), bakar (Cu) i molibden (Mo), za biljke su još neophodni metal nikal (Ni), a za životinje metal kobalt (Co) i nemetal selen (Se). Elementi u tragovima s isključivo toksičnim učinkom su (Cd), olovo (Pb), krom (Cr) i živa (Hg) te polumetal arsen (As) koji u većoj koncentraciji dovode do kontaminacije tala, voda i prehrambenog lanca.

Tri najzastupljenija elementa u Zemljinoj kori, **O** (47%), **Si** (29%) i **Al** (8%), zajedno čine 84% litosfere, što je posljedica velikog udjela alumosilikata. Nakon njih slijedi 5 metala, a prvi od njih je željezo (Fe) koji se nalazi na 4 mjestu (4-5%) kao najzastupljeniji esencijalni teški metal u litosferi, te po 2 zemno-alkalna i alkalna metala od 5. do 8. mjesta (**Ca**, **Na**, **Mg** i **K**). Navedenih 8 elemenata čini čak 98,8% litosfere, što znači da su svi ostali elementi zastupljeni svega 1,2%. Idućih 9 elemenata (**Ti**, **C**, **P**, **Mn**, **S**, **Ba**, **Cl**, **Sr** i **Zr**) čine 0,98% udjela u Zemljinoj kori. Dakle, ukupno 17 elemenata prosječno čini čak 99,8% Zemljine kore. Elementi nakon njih (Cr, V, Zn, N, Ni, Cu, Co, Sn, Li, B, Pb, Cs, Be, As, U, Mo, Sb, Se, Cd, Ag, Hg) imaju nisku koncentraciju u litosferi odnosno koncentracija im je manja od  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  (osim Cr). Međutim, ne smatramo ih sve elementima u tragovima. To se prije svega odnosi na dušik (N) kojega je u litosferi prosječno samo 0,006%. Također, među navedenim elementima nalaze se alkalni metali Li i Cs, te zemno-alkalni Be, ali i različiti esencijalni (Zn, Ni, Cu, Mo) i neesencijalni (Pb, Sb, Cd, Hg, U) metali, metaloidi (As, Se) i nemetali (B).

Porijeklo teških metala u tlu je različito. Može biti geogeno, kada teški metali u tlo dospjevaju na prirodan način (matične stijene, vulkanske erupcije, morski aerosoli i šumski požari) ili je njihovo porijeklo u tlu vezano za vanjske faktore, najčešće pod utjecajem čovjeka (antropogeno i imisijsko). Teški metali u vidu finih čestica prašine mogu dospjeti u atmosferu, odakle se talože u vodama i tlu. U vodama se kao teško topivi karbonati, sulfidi ili sulfati talože na dnu vodenih površina. Onečišćenje tla razlikuje se od onečišćenja vode, budući da zbog svog geogenog porijekla u tlu teški metali postoje puno

dulje nego u ostalim dijelovima biosfere. U tlo dospijevaju kiselim kišama i aerosolima, što je izravna posljedica antropogenog djelovanja. U oranični sloj mogu dospjeti i biljkama koje usvajaju teške metale iz dubljih slojeva i deponiraju ih u pliće slojeve tla (Lasat, 2002.).

U područjima bez antropogenog utjecaja izvori teških metala u tlima su, pored matičnih stijena, i vulkanske erupcije, morski aerosoli i šumski požari, dok su u urbanim područjima koncentracije teških metala veće zbog različitih aktivnosti čovjeka. Dakle, aktivnosti čovjeka koji rezultiraju povećanjem koncentracije teških metala u tlu mogu biti: 1. poljoprivreda (mineralna i organska gnojiva, poboljšivači, pesticidi, navodnjavanje) 2. proizvodnja energije i goriva (emisija iz električnih centrala) 3. rudarstvo i metalurgija (eksploatacija, obrada i prijevoz ruda) 4. transportni sustavi (sagorjevanje goriva, trošenje motora, kočnica i guma, korozija) 5. industrija (elektronska, boje) 6. urbano-industrijski kompleksi (obrada otpada i kanalizacijskog mulja) 7. vojne aktivnosti (ratovi, poligoni, pokusi) 8. recikliranje (topljenje i obrada sekundarnih otpadnih sirovina).

**Željezo (Fe)** je teški metal, a u tlu i biljkama se nalazi kao dvovalentan i trovalentan kation ili u odgovarajućim spojevima. U tlu potječe iz mnogobrojnih primarnih i sekundarnih minerala, a ukupni sadržaj obično je između 0.5 i 4% (prosječno 3.2%). U tlima s puno organske tvari značajne su i organske rezerve Fe kao Fe-oksi-hidroksi spojevi i Fe-kelati. Većina poljoprivrednih tala sadrži dovoljno Fe, premda je nedostatak čest, najčešće na jako humoznim, ali i karbonatnim tlima. Koncentracija Fe u biljkama najčešće je između 50 i 1000 mg kg<sup>-1</sup>, a biljke ga usvajaju kao Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> ili u obliku kelata. Neophodan je element za sintezu klorofila, redukciju nitrita i sulfata, asimilaciju dušika, transport elektrona itd. Iako ga u tlu ima dovoljno, često zbog poremećaja u sustavu tlo-biljka-klima-agrotehnika dolazi do pojave Fe-kloroza. Razlog kloroze najčešće je nedostatna pristupačnost Fe u tlu što rezultira smanjenom koncentracijom Fe u biljkama, ali razlog može biti i fiziološka inaktivacija Fe u biljci unatoč dostatnoj koncentraciji. Moguće toksično djelovanje javlja se u vrlo kiselim, slabo prozračnim tlima. Fe je kao mikroelement značajno i u ishrani ljudi. Konstituent je hemoglobina koji je prijenosnik O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> i drugih spojeva. Toksičnost Fe pojavljuje se unošenjem 5 g dnevno (Vukadinović i Lončarić, 1998.).

**Cink (Zn)** je teški metal koji u tlu potječe iz primarnih i sekundarnih minerala, prosječnog sadržaja u tlu 5-20 mg kg<sup>-1</sup>. Pristupačnost Zn veća je u kiselim tlima i tada se

javlja opasnost od njegovog ispiranja. Nedostatak se najčešće javlja na teškim i glinovitim tlima. Koncentracija u vodenoj otopini tla je vrlo niska jer se čvrsto sorbira na adsorpcijski kompleks tla. Sadržaj Zn u biljkama je nizak, koncentracije su u granicama 0.6 do 83 mg kg<sup>-1</sup>, ovisno o biljnoj vrsti. U biljnoj tvari uvijek je prisutan kao dvovalentni kation. Fiziološka uloga je vrlo značajna, budući da Zn utječe na metabolizam mnogih tvari. Izuzetna važnost je u biosintezi DNA i RNA, proteina i auksina. Povećava otpornost prema bolestima, suši i niskim temperaturama. Toksičnost se javlja rijetko i to na kiselim tlima i rudištima uz koncentracije od 200-500 mg kg<sup>-1</sup> u suhoj tvari lista. Kod ljudi do nedostatka Zn može doći zbog povećanog sadržaja teških metala te Ca i Mg u hrani. Posljedice manjka su poremećaj u regulaciji šećera zbog smanjene produkcije inzulina i slabljenje imunološkog sustava. Toksičnost se javlja pri unosu više od 2 g Zn dnevno (Vukadinović i Lončarić, 1998.).

**Bakar (Cu)** biljke usvajaju kao Cu<sup>2+</sup> ili u vidu kelata. Proces usvajanja je aktivan i smatra se da postoji specifičan prenositelj. Kod usvajanja bakru konkurenciju čine Mn, Fe i Zn, a također je zapaženo da dobra opskrbljenost biljaka dušikom i fosforom često izaziva nedostatak bakra. Korijen ga sadrži u znatnim količinama zato što je translokacija bakra osrednja u oba pravca. Biljke sadrže 2-20 mg kg<sup>-1</sup> bakra u suhoj tvari, a slabo su opskrbljene bakrom ako je koncentracija ispod 4 mg kg<sup>-1</sup>. Usvaja se kao Cu<sup>2+</sup> i pripada skupini teških metala koji se čvrsto sorbiraju na koloide tla. Bakar u tlu vodi podrijetlo iz primarnih minerala gdje se nalazi u jednovalentnom obliku, a nakon njihovog raspadanja oksidira se do Cu<sup>2+</sup>. U tlu bakar gradi stabilne kompleksne spojeve s organskim kiselinama, polurazloženim ili humificiranim organskim tvarima i kao takav je biljkama slabo pristupačan. Zbog toga se manjak bakra javlja na humoznim tlima. Sadržaj bakra u tlu prosječno je 5 – 50 mg kg<sup>-1</sup> (Vukadinović i Lončarić, 1998.).

**Molibdena (Mo)** biljke sadrže vrlo malo, čak ispod 1 mg kg<sup>-1</sup>, a relativno veći sadržaj je u leguminozama i krstašicama. Pokretljivost molibdena u biljkama je osrednja. Biljke ga usvajaju u obliku MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> i u biljkama egzistira kao anion pa mu pristupačnost raste porastom lužnatosti. Molibden je nezamjenjiv kod mikroorganizama koji vrše fiksaciju atmosferskog N<sub>2</sub>. Fiziološka uloga mu je u oksidaciji sulfita do sulfata, redukciji nitrata te se kod nedovoljne opskrbe molibdenom smanjuje aktivnost nitratske reduktaze i dolazi do narušavanja kloroplastne strukture. Manjak molibdena je rijetka pojava kada je manje od 0.1 mg kg<sup>-1</sup> u suhoj tvari lišća. Kritična granica toksičnosti je 200 – 1000 mg kg<sup>-1</sup>.

Molibden je prijelazni element koji je u vodenoj sredini anion. Sadržaj molibdena u tlima je izuzetno nizak, 0.6 – 3 mg kg<sup>-1</sup>. Kisela tla sa dosta slobodnog željeza i aluminijsa sadrže malo raspoloživog molibdena (Vukadinović i Lončarić, 1998.)

**Mangan (Mn)** je teški metal koji u tlu najvećim dijelom potječe iz MnO<sub>2</sub>, sadrže ga različiti oksidi stupnja oksidacije od +2 do +7. Ukupan sadržaj Mn u tlima je 200-3000 mg kg<sup>-1</sup> od čega je biljkama raspoloživo 0.1-1.0%. U neutralnoj i lužnatoj sredini pristupačnost mangana je smanjena, a raspoloživost raste povećanjem kiselosti i redukcije do Mn<sup>2+</sup>. Reducirani Mn biljke lako usvajaju te se označava kao aktivan oblik, dok su više oksidirani oblici inaktivni. Oranični sloj ga sadrži više o odnosu na podoranične slojeve, više ga je na težim i karbonatnim, a manje na lakim i pjeskovitim tlima. U vlažnijim uvjetima, porastom redukcije, pristupačnost se poboljšava. Prosječna koncentracija u biljkama je 50-250 mg kg<sup>-1</sup>, a ovisi o vrsti i organu biljke. Sastavni je dio mnogih enzima, a nezamjenjiva je uloga u fotosintezi. Toksičnost Mn javlja se kada je u tlu koncentracija veća od 1000 mg kg<sup>-1</sup>. Kod ljudi Mn regulira metabolizam Ca, a značajan je i kod alergijskih, astmatskih, epileptičnih i reumatskih pojava koje su česte pri njegovu nedostatku. Toksičnost se javlja pri unosu 50 puta većih dnevnih doza (Vukadinović i Lončarić, 1998.).

**Nikal (Ni)** se u biljkama nalazi u vrlo niskim koncentracijama od 1-10 mg kg<sup>-1</sup>, pretežno u divalentnom obliku. Toksične granice od 10-50 mg kg<sup>-1</sup> može lako dostići na tlima koja su kontaminirana primjenom gradskog otpada kao organskog gnojiva ili na tlima gdje je matični supstrat bogat Ni, kao što su primjerice lapori. Značajan je za usvajanje Fe, neophodan za aktivnost enzima ureaze, a ima utjecaj i na klijanje sjemena (Vukadinović i Lončarić, 1998.).

**Olovo (Pb)** je teški metal s niskim talištem, koji se u prirodi najčešće javlja u obliku sulfida. Porijeklom je prvenstveno od prometnih sredstava kao sastavni dio goriva. Vrlo dobro zaustavlja rendgenske alfa, beta i gama zrake, tako da se od olova izrađuju zaštitne radiološke obloge, oklopi, blokovi, pregače, rukavice i sl., kao zaštita protiv radijacije. Osim toga, olovo se danas upotrebljava za izradu akumulatora, legura s antimonom i kositrom, te za proizvodnju boja. U ljudskom organizmu inhibira rad nekih enzima, a može uzrokovati paralizu i oštećenje mozga.



**Kadmij (Cd)** je teški metal po kemijskim svojstvima sličan cinku (Zn). Rabi se u proizvodnji alkalnih baterija (Ni-Cd), boja i legura, a zbog dobre stabilnosti na utjecaje atmosferilija, danas se koristi kao prevlaka na drugim metalima. Glavni izvor onečišćenja kadmija su topionice metala, a u tlo može doći i primjenom gradskog smeća kao gnojiva, komposta i mulja, te gnojidbom fosforim gnojivima. Pristupačnost u tlu zavisi najviše o pH reakciji tla, te sadržaju ostalih kationa. Kadmij se lako usvaja biljnim korijenom i akumulira u biljkama u koncentracijama koje mogu biti vrlo otrovne za ljude i životinje. Akumulacija kadmija u biljnom tkivu može biti toksična na staničnom nivou, ograničavajući rast i razvoj. Kadmij može izazvati ozbiljne poremećaje u fiziološkim procesima biljke, kao što je fotosinteza i usvajanje minerala. Višak kadmija u biljci može poremetiti metabolizam Fe i izazvati klorozu. Kadmij (Cd) je u antropogenim tlima gotovo uvijek prisutan kao dvovalentni kation  $Cd^{2+}$ .

**Krom (Cr)** je teški metal koji je slabo rasprostanjen u Zemljinoj kori. On ima široku primjenu kao sastojak legura, kojima povećava otpornost na koroziju, a zadržava im sjaj i tvrdoću. Tla većinom sadrže ispod  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  kroma, gdje se javlja u različitim oksidacijskim stanjima (od +2 do +6) i kao metal (valencija 0). On je toksičan metal, a toksičnost ovisi o njegovoj valentnosti. Trovalentni krom ( $Cr^{3+}$ ) je esencijalni element u tragovima koji pomaže tijelu normalizirati razinu šećera u krvi. Isto tako, krom je element bez kojega nema razgradnje šećera, jer inzulin može djelovati samo uz prisustvo kroma. Nedostatak kroma rezultira povišenjem LDL-kolesterola i masnoća u krvi. Količina navedenih supstanci u krvi može se sniziti pomoću kroma. Do trovanja dolazi ako tla ili pitka voda sadrže povećane količine 6-valentnog kroma koji je kancerogen.

**Kobalt (Co)** je teški metal koji je esencijalan za ljude kao sastavni dio vitamina B12 i u tom se obliku i unosi u organizam. Nedostatak kobalta rezultira slabokrvnošću. U prirodi se kobalt javlja u obliku aresnida i sulfida, a uglavnom se upotrebljava u metalurgiji za izradu raznih legura (najvažnije su legure otporne prema koroziji i legure za permanentne magnete). Toksične koncentracije kobalta nisu poznate.

## 1. 1. CILJ ISTRAŽIVANJA

Cilj ovog istraživanja je utvrditi:

1. utjecaj osnovnih kemijskih svojstava tla na ukupne koncentracije Co, Cr, Cd i Pb u tlu
2. utjecaj osnovnih kemijskih svojstava tla na raspoložive frakcije Co, Cr, Cd i Pb u tlu

Osnovne su hipoteze ovoga rada:

1. kemijska svojstva tla ne utječu na ukupne koncentracije Co, Cr, Cd i Pb u tlu
2. kemijska svojstva tla utječu na raspoložive koncentracije Co, Cr, Cd i Pb u tlu
3. frakcije Co, Cr, Cd i Pb ekstrahirane s EDTA i ekstrahirane s DTPA u značajnoj su korelaciji
4. udjeli raspoloživih frakcija Co, Cr, Cd i Pb u ukupnim koncentracijama u tlu značajno se razlikuju.

## 2. PREGLED LITERATURE

Teške metale najčešće definiramo njihovom relativnom gustoćom, ali je raspon relativnih gustoća u definicijama prilično širok. Tako neke definicije teškim metalima već smatraju elemente gustoće iznad  $3,5 \text{ g cm}^{-3}$  (Falbe i Regitz, 1996.), a druge definicije tek elemente gustoće iznad  $6 \text{ g cm}^{-3}$  (Thornton, 1995.) ili čak iznad  $7 \text{ g cm}^{-3}$  (Duffus, 2003.).

U zemljinoj je kori prosječni udio magmatskih i sedimentnih stijena 95:5, a u površinskim slojevima su češće sedimentne stijene. Tla nastala na pješčenjacima i kiselim magmatskim stijenama (npr. granit) u pravilu sadrže manje esencijalnih elemenata i teških metala Cu, Zn i Co (He i sur., 2005.) nego tla na alkalnim magmatskim stijenama i sedimentnim škriljcima (veće koncentracije Cu, Zn, Mn, Pb, a mogu sadržavati i iznad  $200 \text{ mg/kg Cd}$ )

Upotreba različitih supstancija koje sadrže metale značajno je porasla s ciljem postizanja stabilnih prinosa, a aplikacija mikroelemenata kao što su Cu, Zn, Fe, Mn i B postala je uobičajeni agrotehnički zahvat. Navedeni se elementi redovito dodaju različitim formulacijama složenih gnojiva radi gnojidbe usjeva na pjeskovitim, karbonatnim i tresetnim tlima s nedostatkom mikroelemenata. Značajan dio pesticida, fungicida i herbicida također sadržavaju Cu, Zn, Fe, Mn, pa i As, a pojedini teški metali kao Cd i Pb unose se u tlo kao nečistoće prisutne u gnojivima (He i sur., 2005.).

Najveće značenje među mineralnim gnojivima u pogledu teških metala kao nečistoća imaju fosfatna gnojiva, tj. sirovi fosfati kao pojedinačna gnojiva ili kao sirovina za proizvodnju pojedinačnih i složenih gnojiva. Pri tome opravdano često najveću pozornost pridajemo koncentraciji Cd u fosfatnim mineralima iako i udio drugih teških metala može biti vrlo značajan. Međutim, koncentracije teških metala značajno se razlikuju s obzirom na zemljopisno porijeklo fosfata. Tako je zabilježen vrlo širok raspon koncentracija Cd od  $0,5$  (Australija) do  $150$  (SAD)  $\text{mg kg}^{-1}$  s globalnim prosjekom  $20,8$  (Lončari i Ivezić, 2015.).

Značaj prerade i proizvodnje animalnih proizvoda te prehrambenih navika može ilustrirati primjer koncentracije Cd, Pb i Hg u različitim organima zeca nakon hranidbe krumpirom uzgajanim na Cd kontaminiranom tlu (Bersényi i sur., 1997.). Koncentracija

Cd utvrđena u kostima bila je 5, u jetri 17, a u bubrezima čak 106 puta veća nego u mišićima. Najveća koncentracija Pb utvrđena je u slezeni, ali je i u bubrezima bila 2,2 puta veća nego u mišićnom tkivu, dok je Hg utvrđena samo u bubrezima.

Globalno na onečišćenje tla najveći utjecaj ima promet te urbane i industrijske aktivnosti (Kádár i Koncz, 1993.).

U Osječko-baranjskoj županiji se na oranicama i šumskim tlima ne javljaju povećane koncentracije teških metala. Onečišćenje tla u Hrvatskoj uglavnom je na zagrebačkome području, u blizini zračne luke Pleso (Romić, 2003).

Istraživanja pokazuju da najveći udio u emisiji Zn i Cu u Republici Hrvatskoj ima cestovni promet (91,5 i 85,5 %), proizvodni procesi najznačajniji su u emisiji Se (84,4%) i Pb (42,7%), izgaranje u termoenergetskim objektima u emisiji As (59,4%) i Cr (48,4%) te izgaranje u industriji u emisiji Ni (59,3%), Hg (43,2%) i Cd (39,4%). S udjelom 28,5% vrlo značajnu ulogu u emisiji Cd ima i cestovni promet. Poljoprivreda u tim podacima nije zabilježena kao izvor emisije teških metala. Međutim, vrlo je značajna količina teških metala koja dospjeva na poljoprivredne površine, što je posljedica industrije, transporta, poljoprivrede, prometne frekvencije, naselja, ali i jačine i smjera vjetrova (Kádár i Ragályi, 2010.).

Značajan utjecaj autoputa, prometa, te urbanih i industrijskih aktivnosti potvrđuju Kádár i Koncz (1993.) s prikazom pada koncentracije raspoloživih teških metala 2-3 puta (Cu i Cd) do čak 27-30 puta (Zn i Pb) na 100 m udaljenosti od autoputa u usporedbi s tlom neposredno uz autoput. Također, autori navode da je u ruralnom području koncentracija raspoloživog Cd 5 puta, a Cu 8 puta niža nego u industrijskom području te Pb 25 i Zn 34 puta niža nego uz autoput.

Nriagu (1989.) je utvrdio da je u ukupnim atmosferskim depozicijama na globalnoj razini antropogeni udio čak 96 % za Pb i 85 % Cd, 75 % V, 66 % Zn, 65 % Ni, 61 % As, 59 % Hg, 56 % Cu, 52 % Mo, 42 % Se i 41 % Cr. Tijekom proteklih desetljeća godišnja je emisija teških metala na svjetskoj razini dosegla 1.350.000 t Zn, 939.000 t Cu, 783.000 t Pb i 22.000 t Cd (Padmavathiamma i Li, 2007.). Odnos emisija ova četiri elementa u svijetu je 61:43:36:1, dok je u Republici Hrvatskoj odnos emisije Zn i Cd vrlo sličan

(69:1), ali je znatno niži udio Cu (18:1) i Pb (3:1) u odnosu na Cd (Državni zavod za statistiku RH, 2010.).

Kovačević i sur. (2004.) ispitivali su razlike u sadržaju P, Zn, Fe, Mn u listu kukuruza kod različitih hibrida i vezu između mikroelemenata na hidromorfnim tlima u istočnoj Hrvatskoj. Uzorci su pripremljeni mikrovalnom tehnikom koristeći HNO<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i mjereni na induktivno spregnutoj plazmi (ICP – OES). Mobilna frakcija ovih elemenata ekstrahirana je pomoću AA-EDTA (pH 4.65) i izmjerena na ICP - OES. Izmjerene koncentracije su se kretale 16 – 30 mg kg<sup>-1</sup> za Zn, 28.5 – 62.2 mg kg<sup>-1</sup> za Mn i 137 – 222 mg kg<sup>-1</sup> za Fe.

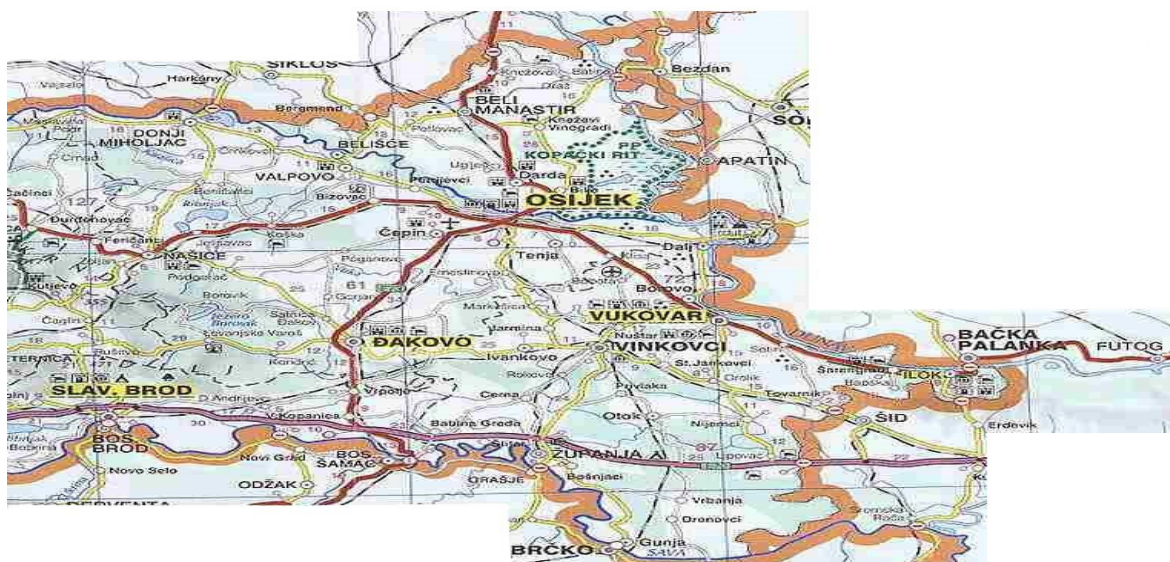
Jurković i sur. (2009.) istraživali su utjecaj gnojidbe na akumulaciju kadmija u zrnu pšenice. Pokus je postavljen na kiselom tlu u Badljevinu. Srednje vrijednosti fosfora i kalija u zrnu nisu se značajno mijenjale dodatnom gnojidbom, dok su koncentracije kadmija bile niske i nisu uopće varirale. Autori zaključuju da nije bilo utjecaja prethodne gnojidbe povećanim razinama fosfora i kalija na akumulaciji kadmija u zrnu pšenice.

Lončarić i sur. (2008.) istraživali su ukupna i biljci pristupačna mikrohraniva na kiselim i karbonatnim tlima u Hrvatskoj. Teški metali su ekstrahirani u vodenoj otopini, EDTA i HCl s ciljem komparacije ekstrakcijskih metoda i da se odredi utjecaj pH tla na pristupačnost teških metala. Najvišu ukupnu koncentraciju imalo je željezo, a najnižu bakar i nikal. pH tla ima značajan utjecaj na pristupačnost mikroelemenata posebno Fe i Mn u karbonatnim tlima.

### 3. MATERIJAL I METODE

#### 3. 1. IZBOR PROIZVODNE POVRŠINE I UZORKOVANJE TLA

Za provedbu planiranih istraživanja prikupljeni su uzorci oraničnog sloja tla (dubina 0-30 cm) s različitih lokaliteta u Osječko-baranjskoj i Vukovarsko-srijemskoj županiji. Uzorkovanje je obavljeno na 7 lokaliteta Osječko-baranjske (Donji Miholjac, Gajić, Klisa, Rakitovica, Tenja, Vinogradci, Vladislavci) i 3 lokaliteta Vukovarsko-srijemske županije (Berak, Cerna, Prkovci ).



Slika 1. Područje istočne Slavonije na kojem je obavljeno uzorkovanje

#### 3. 2. ANALIZE TLA

Na izabranim proizvodnim površinama su prikupljeni prosječni uzorci oraničnog sloja tla (0-30 cm). Uzorci tla su prikupljeni agrokemijskom sondom te osušeni na zraku, samljeveni u posebnom mlinu bez ostataka teških metala, prosijani i pripremljeni za agrokemijske analize sukladno standardnom propisanom postupku.

### 3. 2. 1. pH reakcija

Reakcija tla izražena kao pH vrijednost predstavlja negativan dekadski logaritam koncentracije  $H^+$  iona u otopini tla ili vodi. pH vrijednost je indikator kiselosti ili bazičnosti tla i pokazatelj je niza agrokemijskih svojstava tla važnih za ishranu bilja. pH vrijednost utječe na biološka, kemijska i fizikalna svojstva tla i određen je mineralnom i organskom frakcijom tla. pH vrijednost uzoraka određivana je elektrometrijskim mjerenjem pH-metrom. Aktualna kiselost određena je u suspenziji tla s destiliranom vodom, a supstitucijska ili izmjenjiva kiselost u 1M KCl otopini (ISO, 1994.).

### 3. 2. 2. Sadržaj humusa u tlu

Humus je tamna, organska tvar koja je nastala procesom humifikacije biljnih i životinjskih ostataka. Humifikaciju predstavlja razgradnja organskih ostataka u tlu i stvaranje humusa iz proizvoda tog raspadanja. Humus u tlu utječe na niz kemijskih i fizikalnih svojstava, a u prvom redu vrlo povoljno utječe na strukturu tla. Teška i zbijena tla postaju rastresitija, rahlija i lakša, a time se poboljšavaju i druga svojstva tla, kao što su vodno-zračni režim, toplina tla i dr. U pogledu kemijskih svojstava, humus sadrži sva potrebna biljna hraniva. Humus utječe povoljno i na biološka svojstva tla time što je izvor ugljika potrebnog za život mikroorganizama. Količina i kakvoća organske tvari u tlu utječu na rast biljaka, ali i na čitav proces nastanka tla koji je usko povezan uz njenu prisutnost. Sadržaj humusa u tlu određen je bikromatnom metodom koja predstavlja mokro spaljivanje organske tvari tla kalijevim bikromatom. Koncentracija humusa u uzorcima nakon spaljivanja organske tvari određena je spektrofotometrijski (ISO, 1998.).

### 3. 2. 3. Koncentracija AL- pristupačnog fosfora i kalija

AL metodom, odnosno ekstrakcijom tla s amonij laktatom određuju se lakopristupačni fosfor i kalij u tlu (Egner i sur., 1960.). AL otopina sastoji se od mliječne kiseline, 96%-tne octene kiseline i amonij – acetata. Fosfor u filtratu određen je plavom metodom, a njegova koncentracija je izmjerena spektrofotometrijski. Fosfor određen prema AL metodi najznačajniji je za ishranu bilja, jer se odnosi na frakciju topivu u vodi i slabim kiselinama. Koncentracije biljkama pristupačnog kalija očitane su direktno iz ekstrakta tla emisijskom tehnikom na AAS-u (atomska apsorpcijski spektrofotometar). Dobiveni rezultati izražavaju

se u mg  $P_2O_5$  i  $K_2O$  na  $100\text{ g}^{-1}$  tla i ukazuju na količinu hraniva u tlu koja je biljci pristupačna (Vukadinović i Bertić, 1989.).

#### *3. 2. 4. Određivanje sadržaja karbonata u tlu*

Sadržaj karbonata u tlu određuje se volumetrijskom metodom (ISO, 1995.a). Tom metodom se mjeri volumen oslobođenog ugljikovog dioksida ( $CO_2$ ) koji se razvija iz tla djelovanjem HCl (klorovodične kiseline). Za mjerenje izdvojenog  $CO_2$  (u %) koristi se Scheiblerov kalcimetar. Oslobođeni  $CO_2$  se hvata i mjeri u graduiranoj cijevi kalcimetra i preračunava u postotak kalcijeveg karbonata ( $CaCO_3$ ).

#### *3. 2. 5. Određivanje ukupnih koncentracija elemenata u tragovima u tlu*

Uzorci tla razoreni su zlatotopkom, propisanom metodom (ISO, 1995b), prema kojoj je uzorak tla prenesen u teflonsku kivetu i preliven s 12 ml svježe pripremljene zlatotopke ( $1/3\text{ HNO}_3 + 2/3\text{ HCl}$ ). Nakon razaranja obavljena je filtracija u odmjerne tikvice, koje su potom nadopunjene destiliranom vodom do volumena 100 ml. Koncentracije teških metala mjerene su u ekstraktima tla direktno na induktivno spregnutoj plazmi optičkom emisijskom spektrometrijom (ICP-OES) i izražene u  $mg\text{ kg}^{-1}$  tla.

#### *3. 2. 6. Određivanje frakcija elemenata u tragovima ekstrahiranih s EDTA*

Za utvrđivanje biljci raspoloživih količina Co, Cr, Cd i Pb u uzorcima tla korištena je ekstrakcijska metoda s otopinom EDTA (etilendiamintetraoctena kiselina). Odvagano je 10 g zrakosuhog uzorka u plastičnu bočicu oko 200 ml. Uzorak je preliven s 20 ml EDTA otopine (smjesa 1 M  $(NH_4)_2CO_3$  i 0,01 M EDTA čija je pH vrijednost pripremljena pomoću HCl ili  $NH_4OH$  na 8,6). Uzorci su mučkani 30 minuta na rotacijskoj mućkalici i zatim profiltrirani kroz filter papir "plava traka" u epruvete. Iz ekstrakta je direktno određena koncentracija Co, Cr, Cd i Pb na ICP-OES-u i izražena u  $mg\text{ kg}^{-1}$  tla.



### *3. 2. 7. Određivanje frakcija elemenata u tragovima ekstrahiranih s DTPA*

Metoda se primjenjuje za utvrđivanje biljkama pristupačnih topljivih oblika mikroelemenata u tlu: Fe, Mn, Zn i Cu. Isto tako, u ekstraktu je moguće utvrđivati i potencijalno toksične elemente poput Cd, Cr, Ni i Pb. U ovoj ekstrakciji korišteni su trietanolamin (TEA), dietilentriaminpentaocena kiselina (DTPA) i kalcijev klorid dihidrat ( $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ). Ekstrakcija je provedena prema propisanom postupku (ISO 14870, 2001.): 10 g zrakosuhog tla odvagano je u plastične bočice volumena 100 ml i preliveno s 20 ml DTPA ekstrakcijske otopine. Uzorci su mućkani 2 sata, dio ekstrakta dekantiran je u kivete i centrifugiran 10 min pri 3000 okretaja. Supernatant je filtriran kroz filter papir plava traka, a ekstrakt prenešen u plastične bočice volumena 100 ml. Koncentracije teških metala mjerene su na ICP-OES-u, osim Cu čija je koncentracija izmjerena pomoću AAS-a.

### 3. 3. 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 regresijske i korelacijske metode, te analiza varijance (ANOVA) uz test najmanje značajne razlike (LSD).

## 4. REZULTATI

### 4. 1. OSNOVNA AGROKEMIJSKA SVOJSTVA TLA

Na temelju 156 uzoraka s područja Osječko-baranjske županije (Donji Miholjac, Gajić, Klisa, Rakitovica, Tenja, Vinogradci, Vladislavci) i 70 uzoraka s područja Vukovarsko-srijemske županije ( Berak, Cerna, Prkovci ), utvrđena su osnovna kemijska svojstva analiziranih tala (tablice 1 i 2). Vidljive su značajne razlike između dobivenih vrijednosti (pogotovo u tablici 1), što upućuje na veliku heterogenost analiziranih uzoraka tla.

Tablica 1. Minimum, maksimum, prosjek i standardna devijacija osnovnih kemijskih svojstava tla na području Osječko-baranjske županije

	pH <sub>H2O</sub>	pH <sub>KCl</sub>	AL-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mg/100 g	AL-K <sub>2</sub> O mg/100 g	humus (%)
<b>Min</b>	4,39	3,74	3,51	9,91	0,79
<b>max</b>	8,67	8,33	460,3	132,6	4,51
<b>Prosjek</b>	6,69	5,77	35,90	23,52	1,96
<b>St. devijacija</b>	<b>1,17</b>	<b>1,30</b>	<b>64,03</b>	<b>14,15</b>	<b>0,59</b>

Tablica 2. Minimum, maksimum, prosjek i standardna devijacija osnovnih kemijskih svojstava tla na području Vukovarsko-srijemske županije

	pH <sub>H2O</sub>	pH <sub>KCl</sub>	AL-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mg/100 g	AL-K <sub>2</sub> O mg/100 g	humus (%)
<b>Min</b>	5,34	4,53	5,64	13,78	1,54
<b>Max</b>	8,57	7,71	100,0	35,64	3,06
<b>Prosjek</b>	7,13	6,22	19,87	23,10	2,13
<b>St. devijacija</b>	<b>0,91</b>	<b>1,0</b>	<b>21,17</b>	<b>4,69</b>	<b>0,31</b>

#### 4. 1. 1. Ukupna i raspoloživa koncentracija teških metala

U tablicama 3-8 prikazane su ukupne i raspoložive koncentracije elemenata u tragovima koji su ekstrahirani pomoću zlatotopke (AR), EDTA i DTPA. Vidljive su značajne razlike između dobivenih vrijednosti, što upućuje na različitu topivost elemenata. Rezultati se odnose na Osječko-baranjsku i Vukovarsko-srijemsku županiju.

Tablica 3. Minimum, maksimum, prosjek i standardna devijacija ukupnih koncentracija teških metala na području Osječko-baranjske županije

	Min	Max	Prosjek	St. devijacija
Co (AR)	9,18	16,23	12,62	1,35
Cr (AR)	28,53	55,02	40,54	5,27
Cd (AR)	0,11	0,52	0,31	0,09
Pb (AR)	9,53	26,47	14,26	2,0

Tablica 4. Minimum, maksimum, prosjek i standardna devijacija ukupnih koncentracija teških metala na području Vukovarsko-srijemske županije

	Min	Max	Prosjek	St. devijacija
Co (AR)	11,40	17,83	14,27	1,32
Cr (AR)	35,15	68,91	48,82	6,47
Cd (AR)	0,21	0,59	0,37	0,08
Pb (AR)	9,87	20,95	16,39	1,90

Tablica 5. Minimum, maksimum, prosjek i standardna devijacija raspoloživih koncentracija teških metala (EDTA metoda) na području Osječko-baranjske županije

	Min	Max	Prosjek	St. devijacija
Co (EDTA)	0,05	0,46	0,16	0,08
Cr (EDTA)	0,03	0,34	0,13	0,07
Cd (EDTA)	0,05	0,19	0,09	0,03
Pb (EDTA)	1,45	7,45	2,80	0,84

Tablica 6. Minimum, maksimum, prosjek i standardna devijacija raspoloživih koncentracija teških metala (EDTA metoda ) na području Vukovarsko-srijemske županije

	Min	Max	Prosjek	St. devijacija
Co (EDTA)	0,05	0,33	0,15	0,07
Cr (EDTA)	0,03	0,20	0,09	0,03
Cd (EDTA)	0,07	0,15	0,11	0,01
Pb (EDTA)	1,65	4,02	2,50	0,58

Tablica 7. Minimum, maksimum, prosjek i standardna devijacija raspoloživih koncentracija teških metala (DTPA metoda ) na području Osječko-baranjske županije

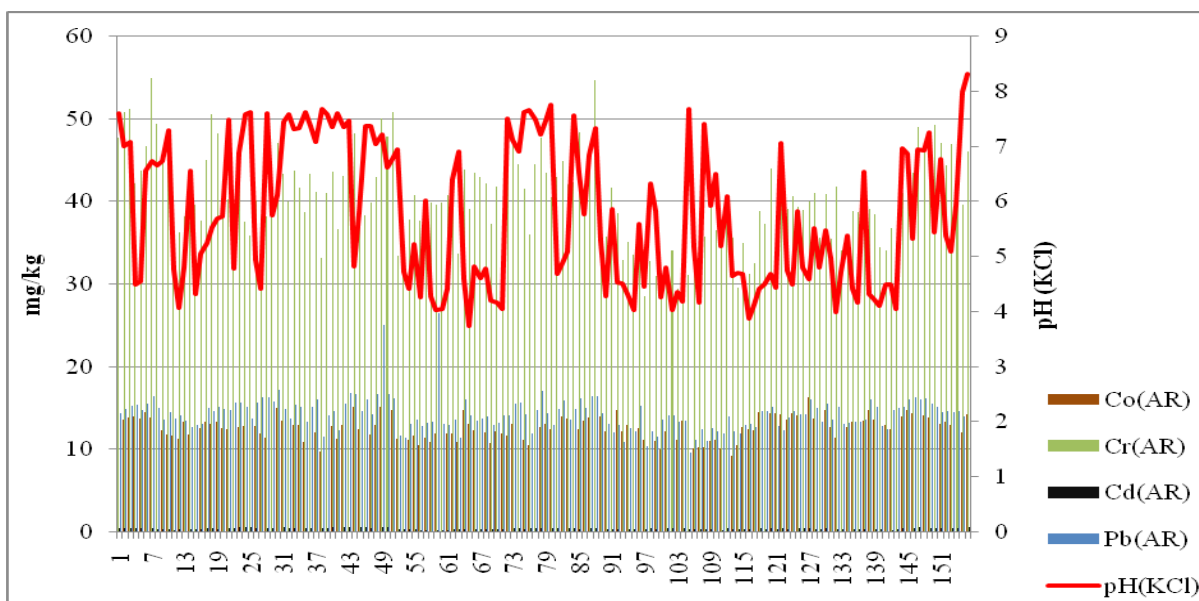
	Min	Max	Prosjek	St. devijacija
Co (DTPA)	0,04	0,39	0,14	0,07
Cr (DTPA)	0,001	0,04	0,010	0,007
Cd (DTPA)	0,01	0,11	0,05	0,02
Pb (DTPA)	0,59	4,10	1,40	0,51

Tablica 8. Minimum, maksimum, prosjek i standardna devijacija raspoloživih koncentracija teških metala (DTPA metoda ) na području Vukovarsko-srijemske županije

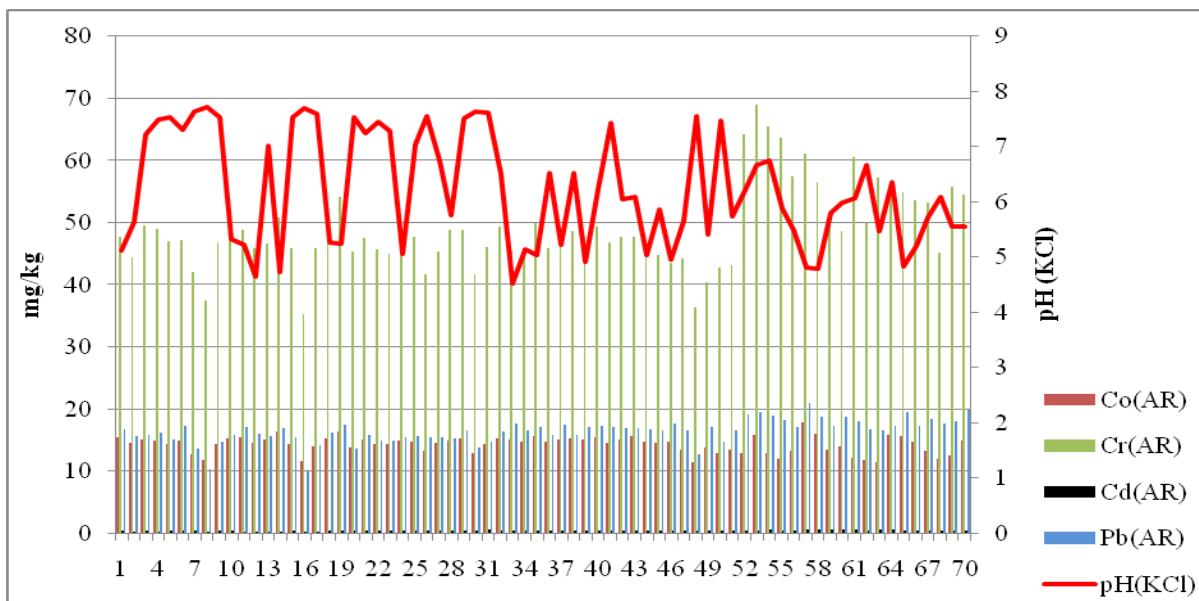
	Min	Max	Prosjek	St. devijacija
Co (DTPA)	0,05	0,29	0,15	0,06
Cr (DTPA)	0,001	0,03	0,013	0,007
Cd (DTPA)	0,04	0,10	0,07	0,01
Pb (DTPA)	0,70	2,83	1,31	0,43

#### 4. 2. UKUPNE KONCENTRACIJE ELEMENATA U TRAGOVIMA U TLU

Na grafikonima 1-10 prikazane su ukupne koncentracije elemenata u tragovima i pH vrijednosti tala s područja Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije. Na temelju dobivenih rezultata utvrđene su različitosti tala između te dvije županije. Nadalje, najveće prosječne ukupne koncentracije utvrđene su za krom, slijede olovo i kobalt te najmanje prosječne koncentracije za kadmij. Ekstrakcijom zlatotopkom utvrđene su veće ukupne koncentracije elemenata u tragovima na područja Vukovarsko-srijemske županije.



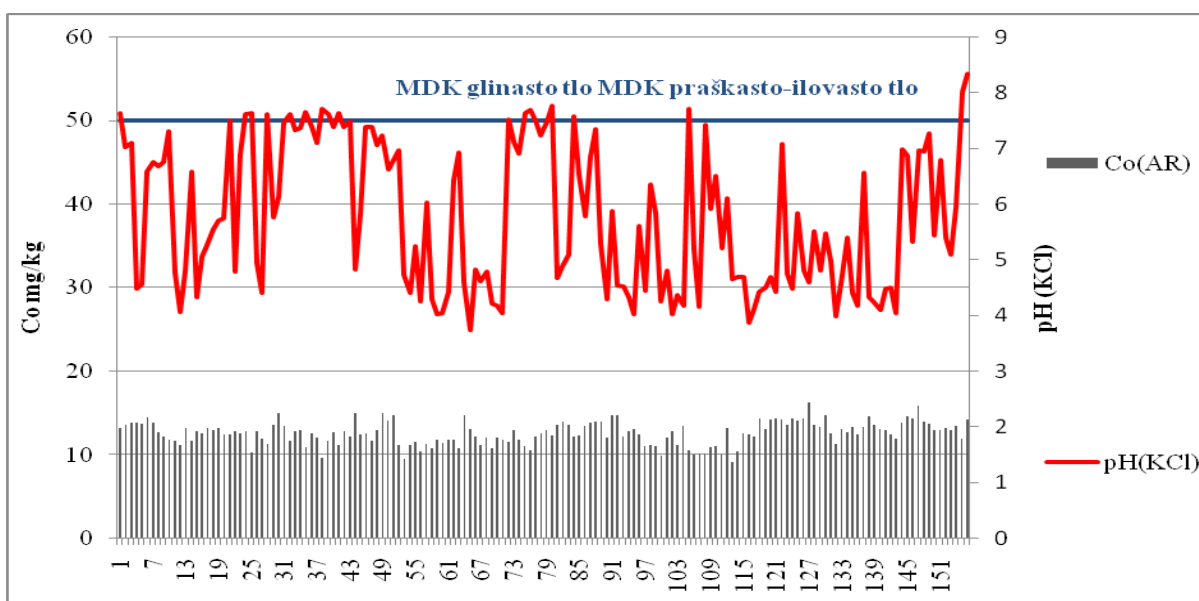
Grafikon 1. Ukupne koncentracije (Co, Cr, Cd i Pb) s područja Osječko-baranjske županije



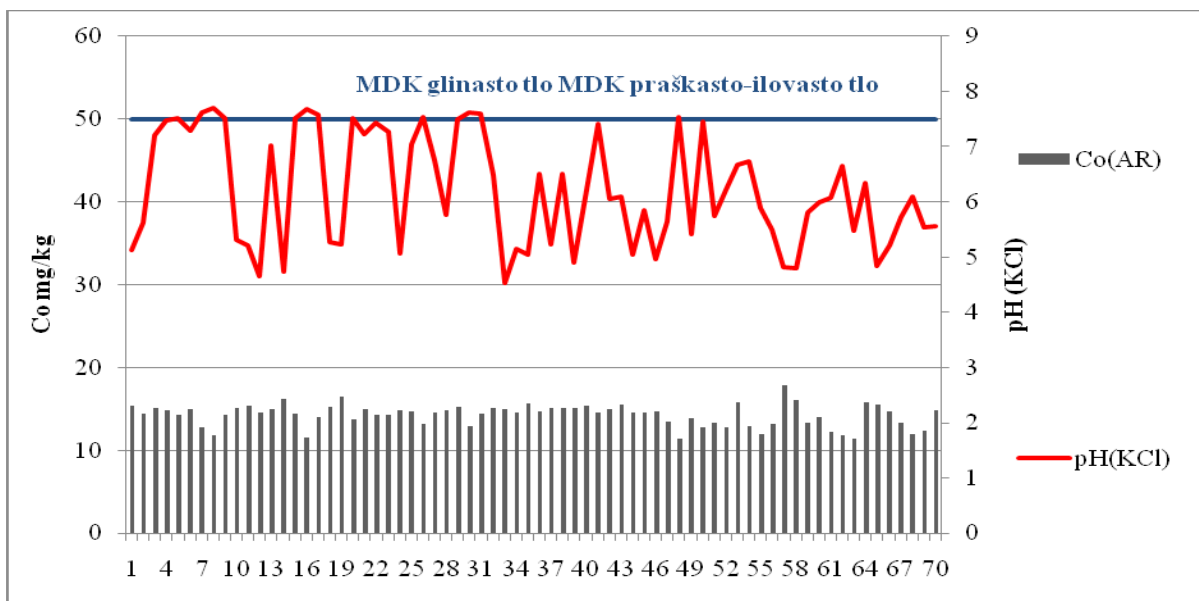
Grafikon 2. Ukupne koncentracije (Co, Cr, Cd i Pb) s područja Vukovarsko-srijemske županije

#### 4. 2. 1. Ukupne koncentracije Co

Na grafikonima 3-4 prikazane su ukupne koncentracije kobalta i pH vrijednosti tala s područja Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije. Osim toga, prikazana je i maksimalna dopuštena koncentracija za glinasta i praškasto-ilovasta tla ( 50 mg/kg ) koja je propisana Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja.



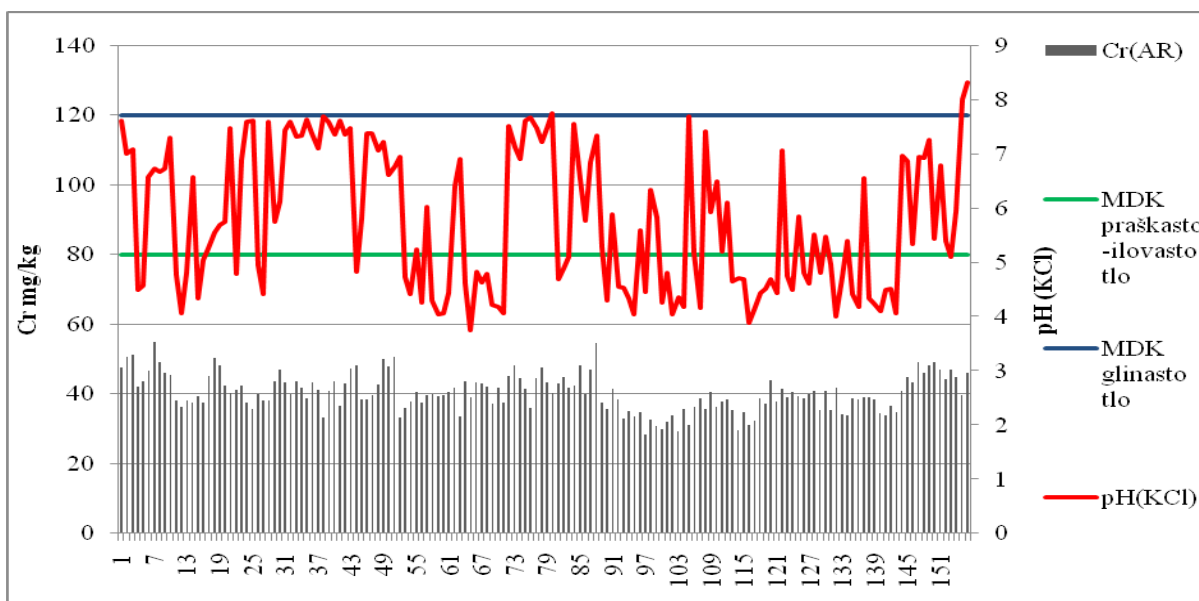
Grafikon 3. Ukupne koncentracije Co s područja Osječko-baranjske županije



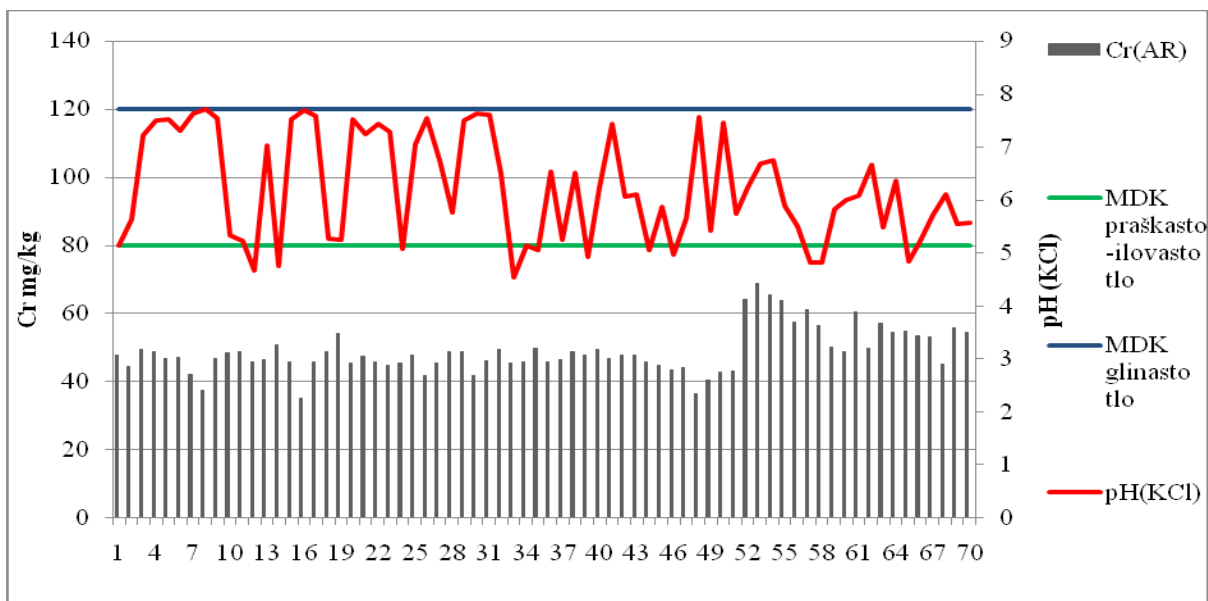
Grafikon 4. Ukupne koncentracije Co s područja Vukovarsko-srijemske županije

#### 4. 2. 2. Ukupne koncentracije Cr

Na grafikonima 5-6 prikazane su ukupne koncentracije kroma i pH vrijednosti tala s područja Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije. Osim toga, prikazana je i maksimalna dopuštena koncentracija za glinasta i praškasto-ilovasta tla (120 i 80 mg/kg) koja je propisana Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja.



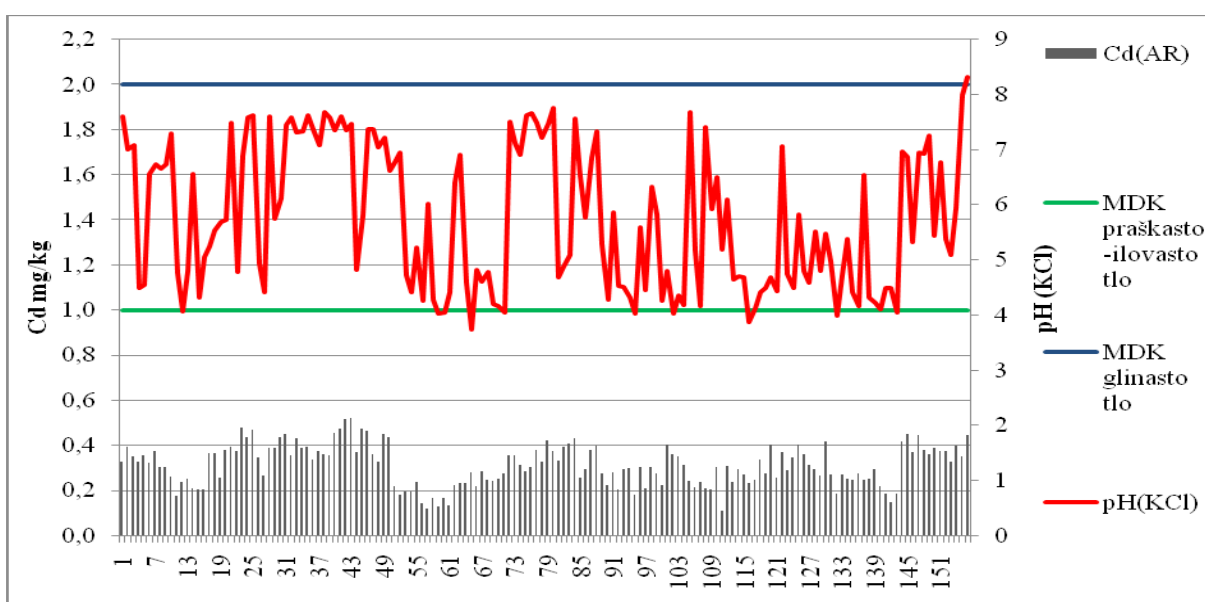
Grafikon 5. Ukupne koncentracije Cr s područja Osječko-baranjske županije



Grafikon 6. Ukupne koncentracije Cr s područja Vukovarsko-srijemske županije

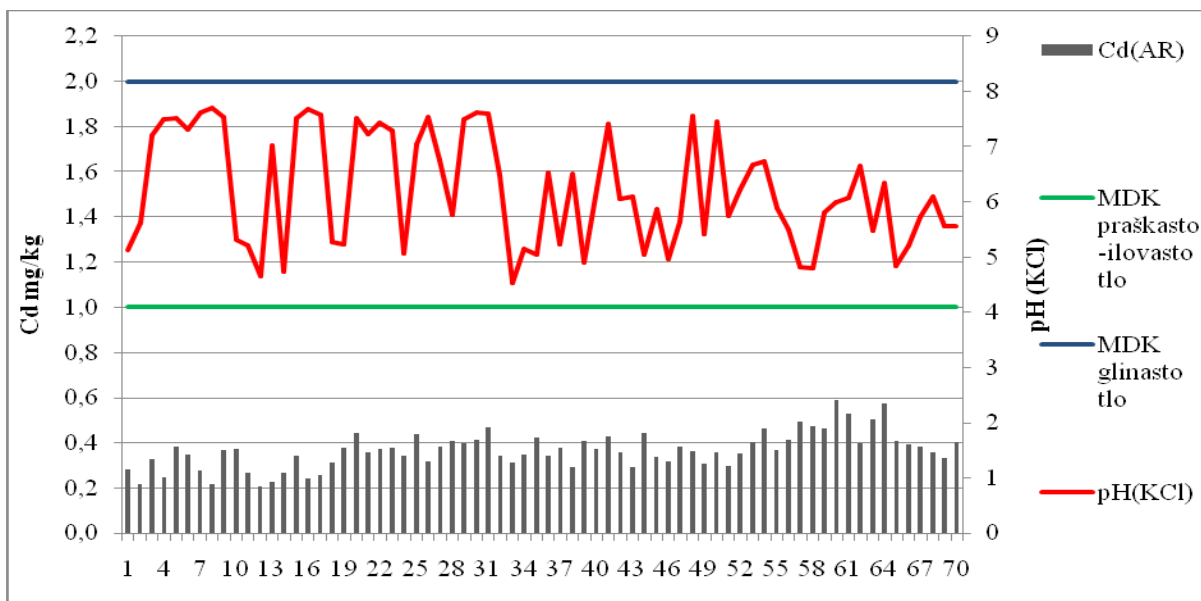
#### 4. 2. 3. Ukupne koncentracije Cd

Na grafikonima 7-8. prikazane su ukupne koncentracije kadmija i pH vrijednosti tala s područja Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije. Osim toga, prikazana je i maksimalna dopuštena koncentracija za glinasta i praškasto-ilovasta tla (2,0 i 1,0 mg/kg) koja je propisana Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja.



Grafikon 7. Ukupne koncentracije Cd s područja Osječko-baranjske županije

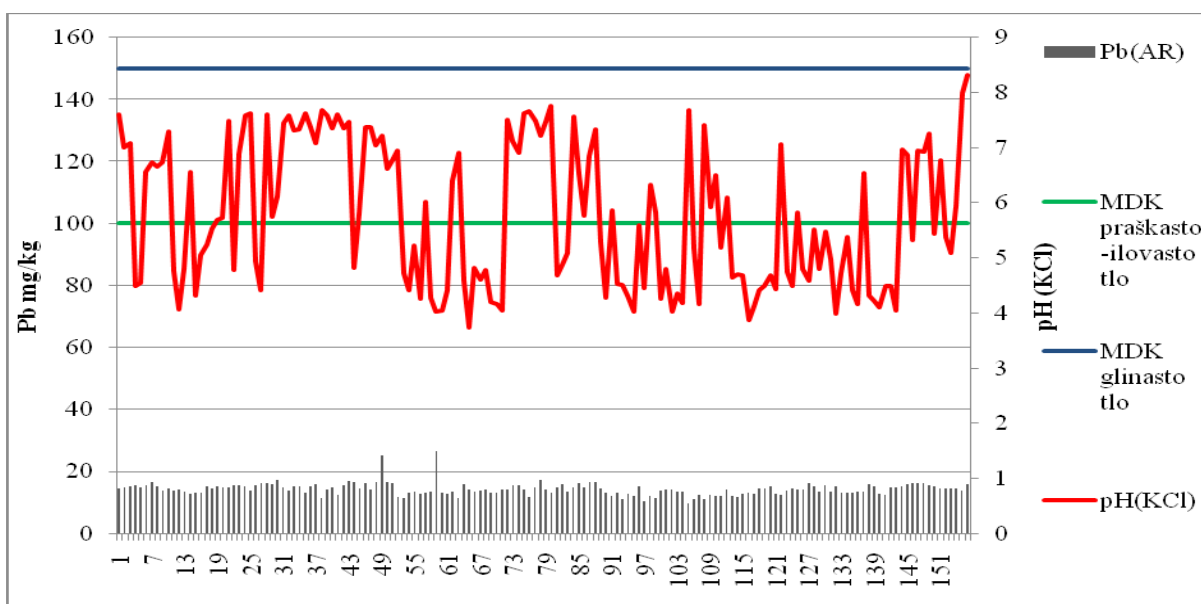




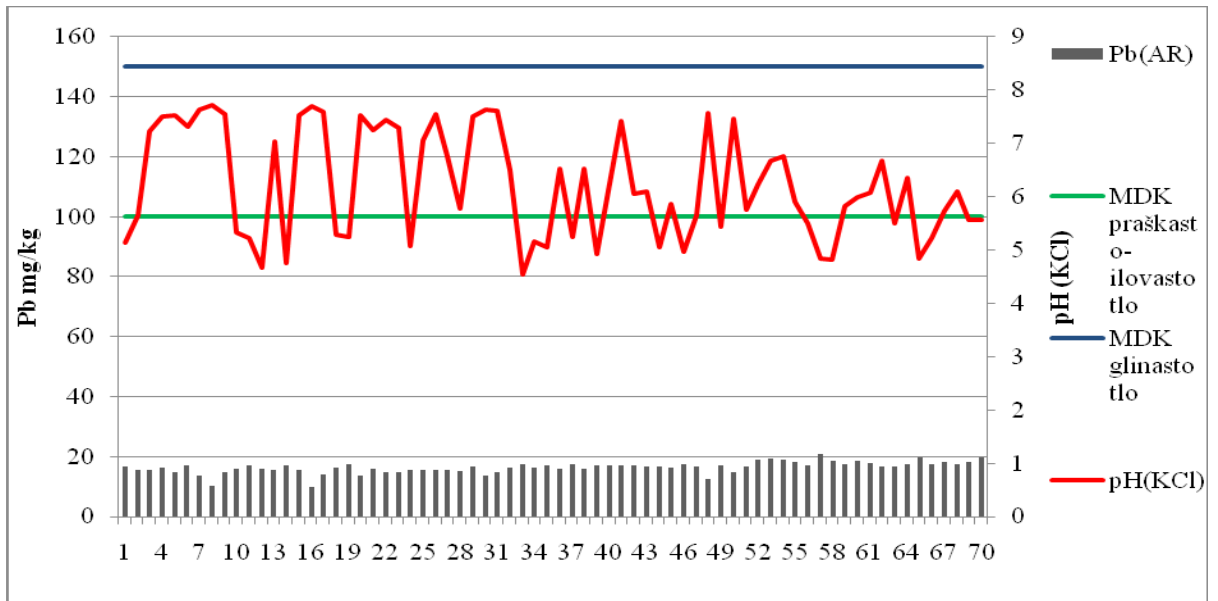
Grafikon 8. Ukupne koncentracije Cd s područja Vukovarsko-srijemske županije

#### 4. 2. 4. Ukupne koncentracije Pb

Na grafikonima 9-10 prikazane su ukupne koncentracije olova i pH vrijednosti tala s područja Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije. Osim toga, prikazana je i maksimalna dopuštena koncentracija za glinasta i praškasto-ilovasta tla (150 i 100 mg/kg) koja je propisana Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja.



Grafikon 9. Ukupne koncentracije Pb s područja Osječko-baranjske županije



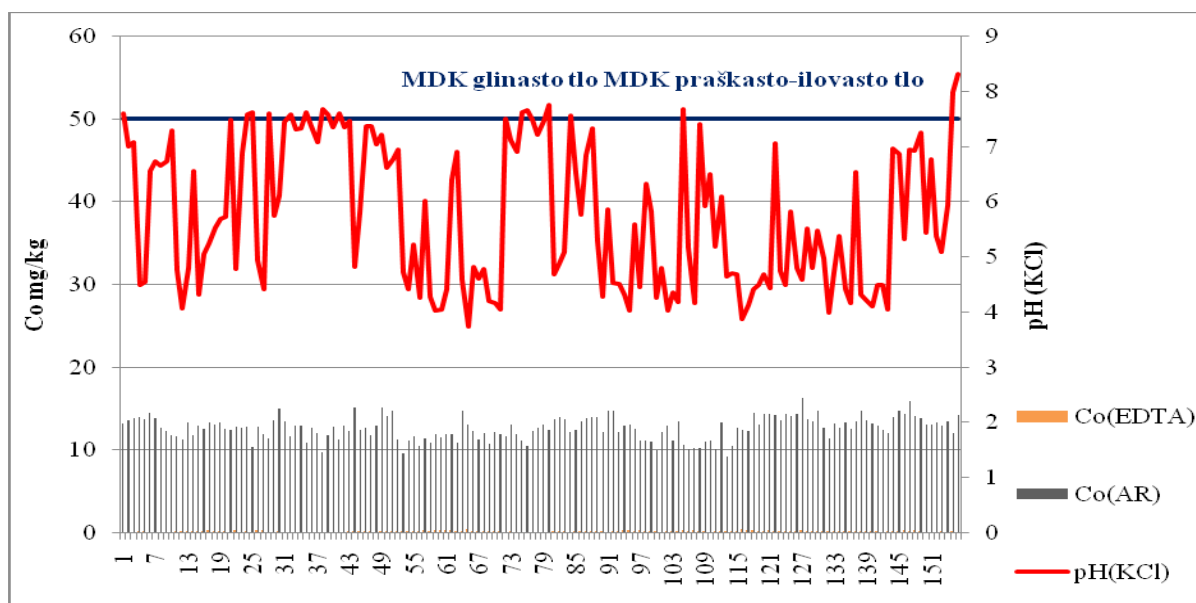
Grafikon 10. Ukupne koncentracije Pb s područja Vukovarsko-srijemske županije

#### 4. 3. KONCENTRACIJE FRAKCIJA ELEMENATA U TRAGOVIMA EKSTRAHIRANE S EDTA

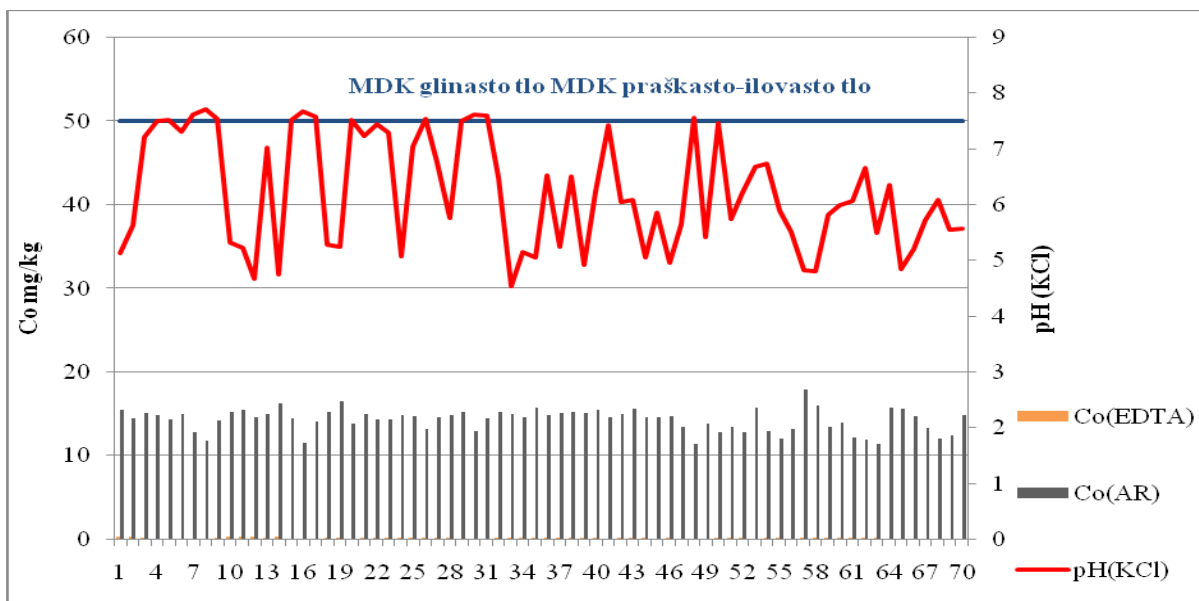
Na grafikonima 11-18 prikazane su pH vrijednosti tla i raspoložive koncentracije elemenata u tragovima koji su ekstrahirani pomoću EDTA metode s područja Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije. Na temelju dobivenih rezultata utvrđene su različite koncentracije raspoložive frakcije elemenata u tragovima. Najveće prosječne raspoložive koncentracije utvrđene su za olovo, slijedi kobalt, dok su raspoložive frakcije kroma i kadmija vrlo sličnih malih koncentracija.

##### 4. 3. 1. Raspoloživa frakcija Co ekstrahirana s EDTA

Na grafikonima 11-12 prikazane su ukupne i raspoložive frakcije kobalta koji su ekstrahirani pomoću EDTA metode s područja Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije. Kod svih analiziranih uzoraka dobivene su značajne razlike između ukupnih i raspoloživih frakcija kobalta.



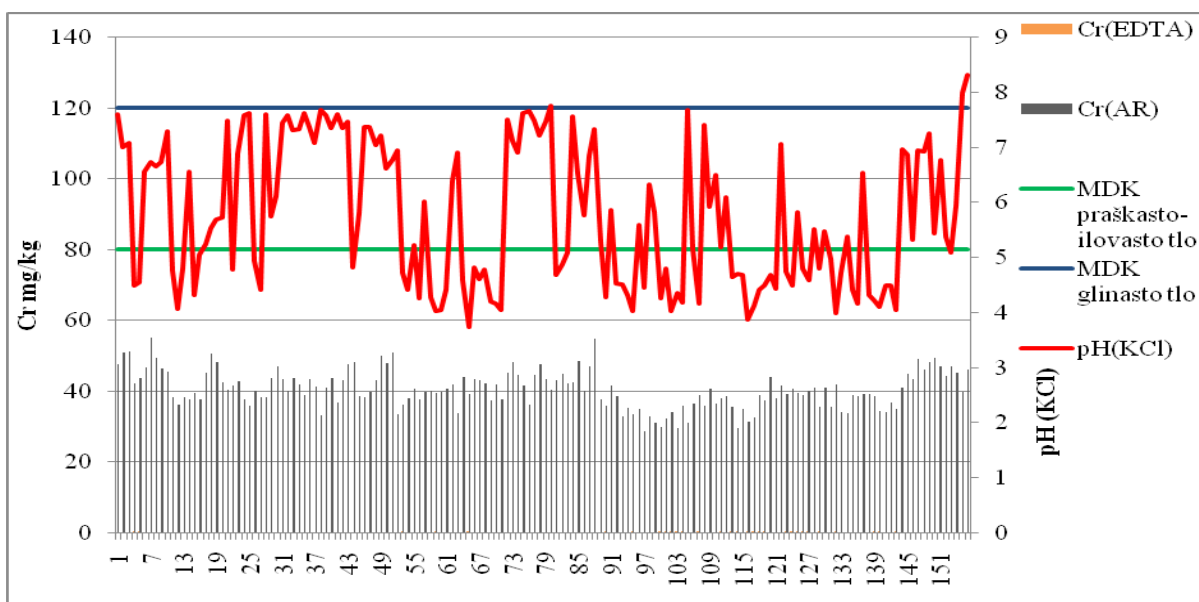
Grafikon 11. Ukupna koncentracija i raspoloživa frakcija Co ekstrahirana s EDTA s područja Osječko-baranjske županije



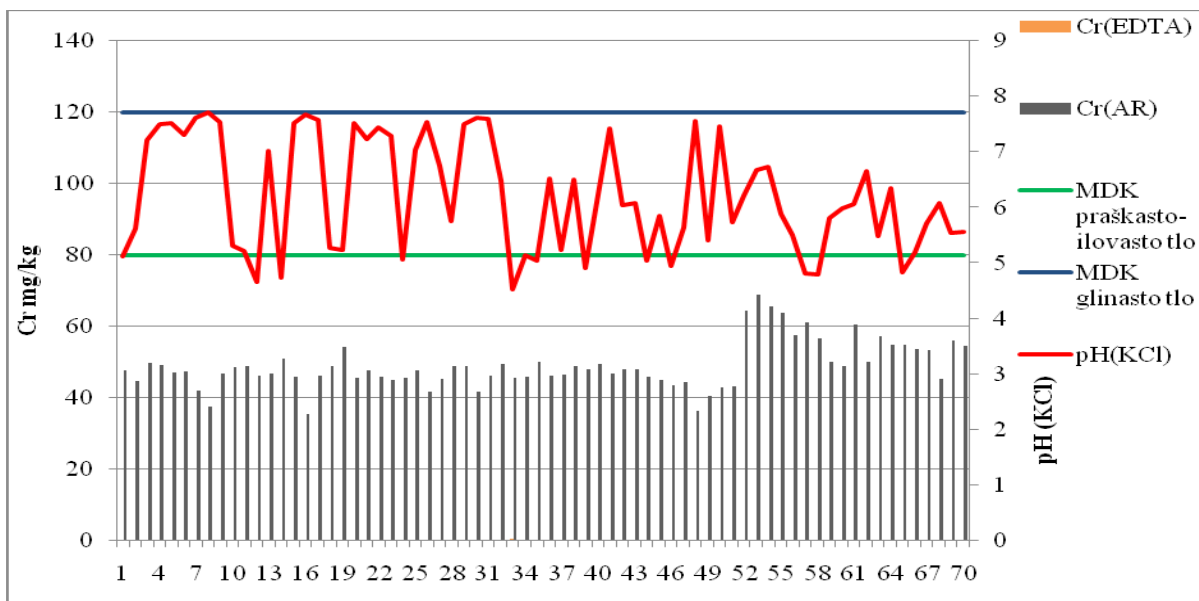
Grafikon 12. Ukupna koncentracija i raspoloživa frakcija Co ekstrahirana s EDTA s područja Vukovarsko-srijemske županije

#### 4. 3. 2. Raspoloživa frakcija Cr ekstrahirana s EDTA

Na grafičarima 13-14 prikazane su ukupne i raspoložive frakcije kroma koji su ekstrahirani pomoću EDTA metode s područja Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije. Kod svih analiziranih uzoraka dobivene su značajne razlike između ukupnih i raspoloživih frakcija kroma.



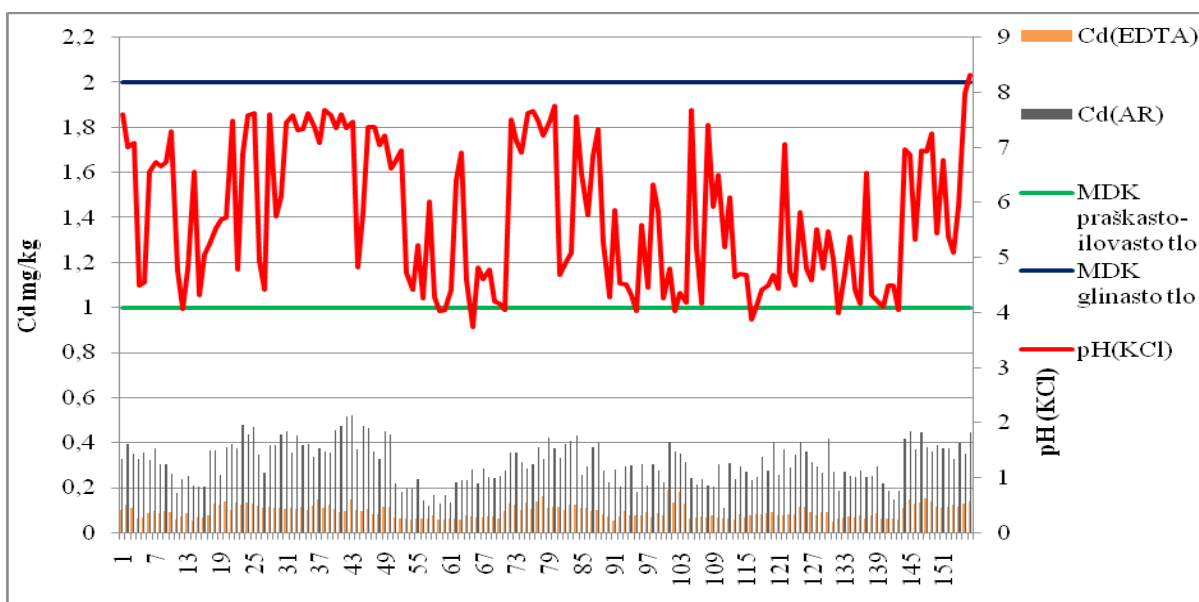
Grafikon 13. Ukupna koncentracija i raspoloživa frakcija Cr ekstrahirana s EDTA s područja Osječko-baranjske županije



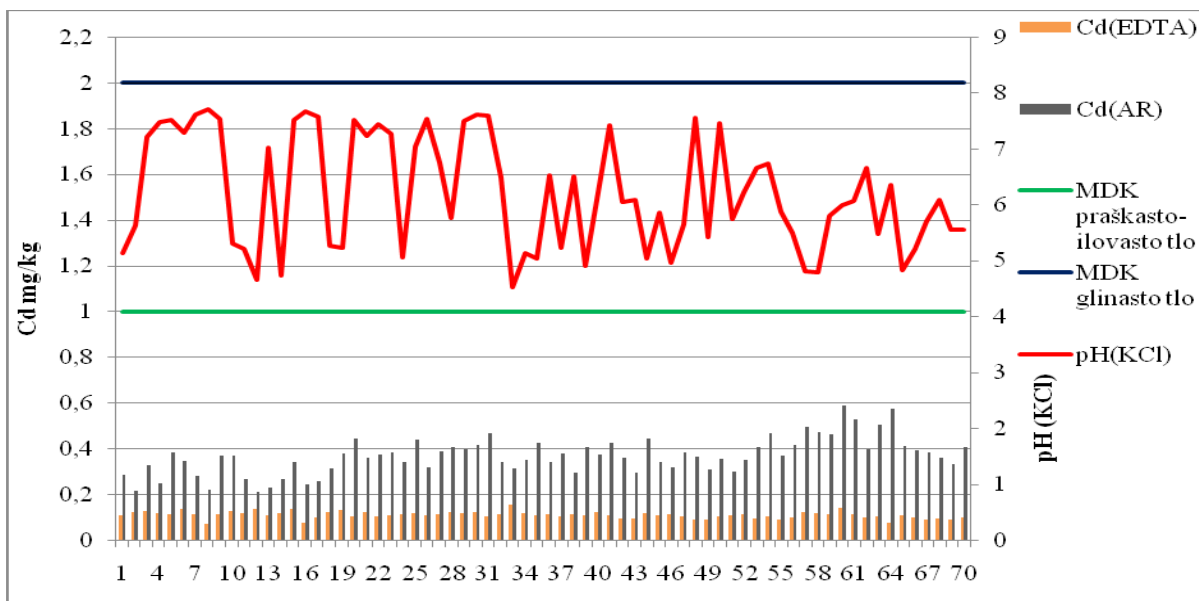
Grafikon 14. Ukupna koncentracija i raspoloživa frakcija Cr ekstrahirana s EDTA s područja Vukovarsko-srijemske županije

#### 4. 3. 3. Raspoloživa frakcija Cd ekstrahirana s EDTA

Na grafikonima 15-16 prikazane su ukupne i raspoložive frakcije kadmija koji su ekstrahirani pomoću EDTA metode s područja Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije. Kod svih analiziranih uzoraka dobivene su neznatne razlike između ukupnih i raspoloživih frakcija kadmija.



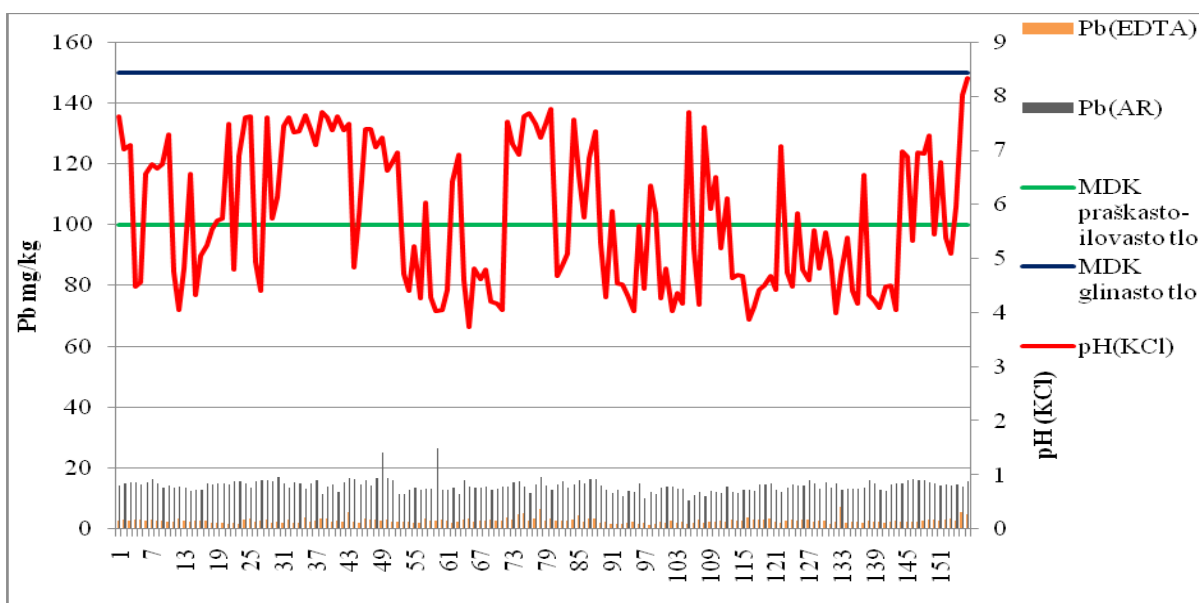
Grafikon 15. Ukupna koncentracija i raspoloživa frakcija Cd ekstrahirana s EDTA s područja Osječko-baranjske županije



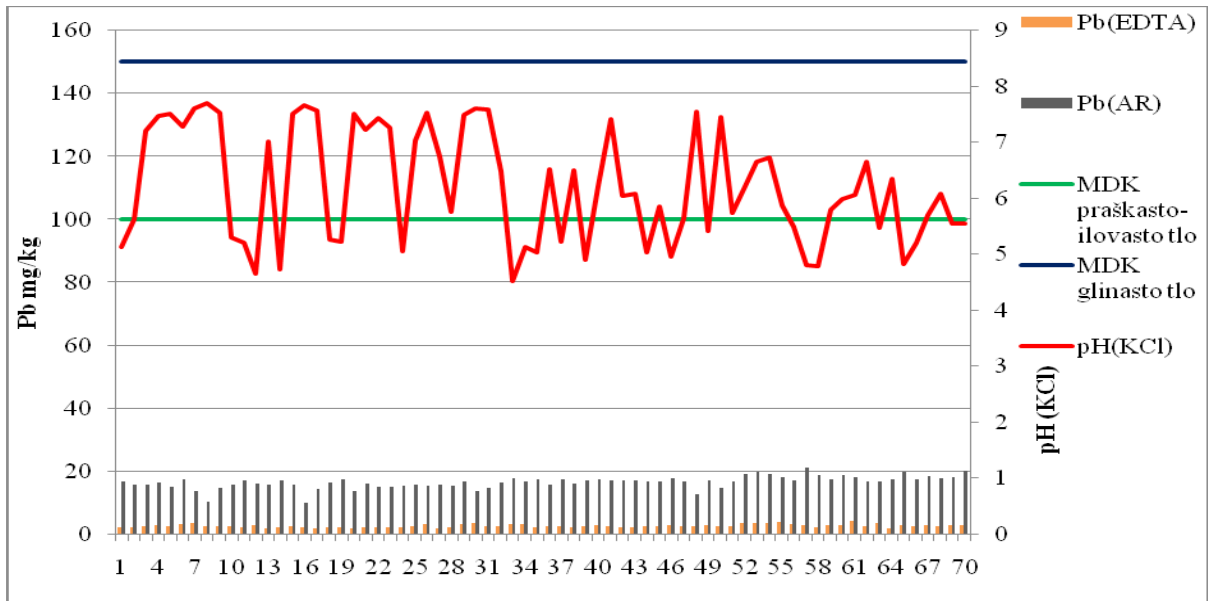
Grafikon 16. Ukupna koncentracija i raspoloživa frakcija Cd ekstrahirana s EDTA s područja Vukovarsko-srijemske županije

#### 4. 3. 4. Raspoloživa frakcija Pb ekstrahirana s EDTA

Na grafikonima 17-18 prikazane su ukupne i raspoložive frakcije olova koje su ekstrahirane pomoću EDTA metode s područja Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije. Kod svih analiziranih uzoraka dobivene su značajne razlike između ukupnih i raspoloživih frakcija olova.



Grafikon 17. Ukupna koncentracija i raspoloživa frakcija Pb ekstrahirana s EDTA s područja Osječko-baranjske županije



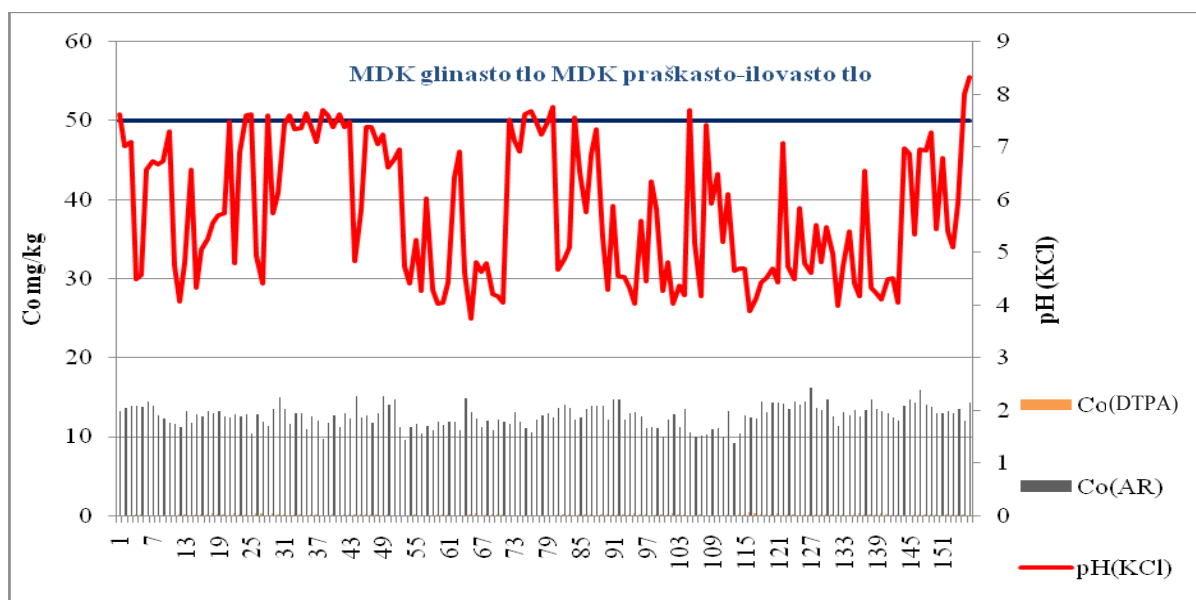
Grafikon 18. Ukupna koncentracija i raspoloživa frakcija Pb ekstrahirana s EDTA s područja Vukovarsko-srijemske županije

#### 4. 4. KONCENTRACIJE FRAKCIJA ELEMENATA U TRAGOVIMA EKSTRAHIRANE S DTPA

Na grafikonima 19-26 prikazane su pH vrijednosti tla i raspoložive koncentracije elemenata u tragovima koji su ekstrahirani pomoću DTPA metode s područja Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije. Utvrđene su različite raspoložive koncentracije elemenata u tragovima u županijama. Najveće prosječne raspoložive koncentracije utvrđene su kod olova, slijede kobalt i krom dok su raspoložive koncentracije kadmija znatno niže.

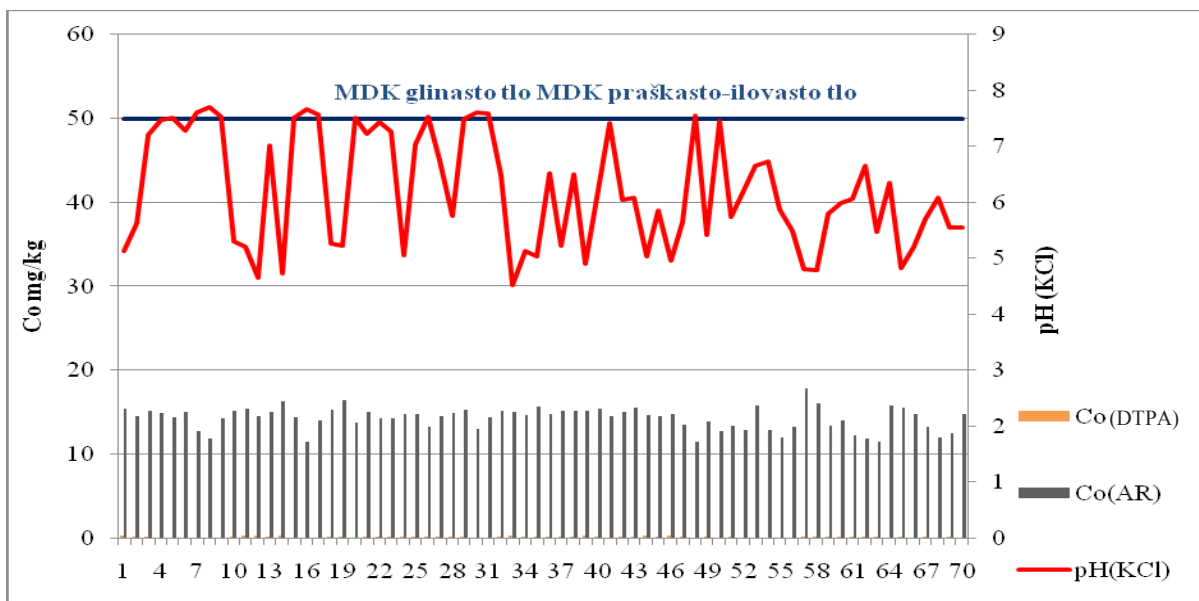
##### 4. 4. 1. Raspoloživa frakcija Co ekstrahirana s DTPA

Na grafikonima 19-20 prikazane su ukupne i raspoložive frakcije kobalta koji su ekstrahirani pomoću DTPA metode s područja Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije. Slično kao i kod ekstrakcije s EDTA metodom, vidljive su značajne razlike između ukupnih i raspoloživih frakcija kobalta.



Grafikon 19. Ukupna koncentracija i raspoloživa frakcija Co ekstrahirana s DTPA s područja Osječko-baranjske županije

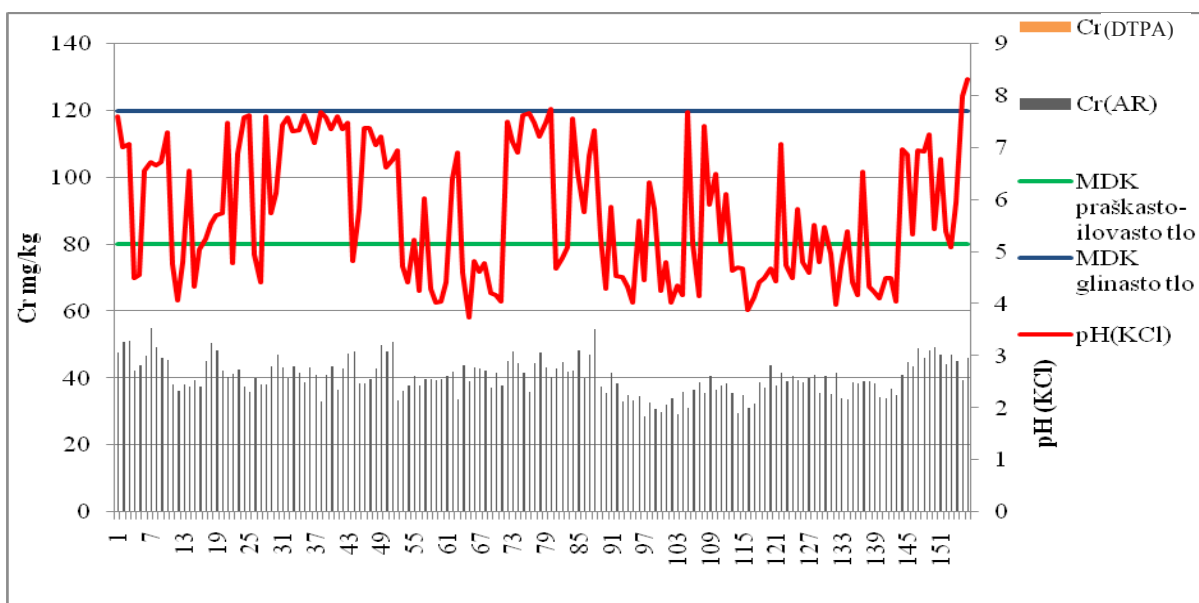




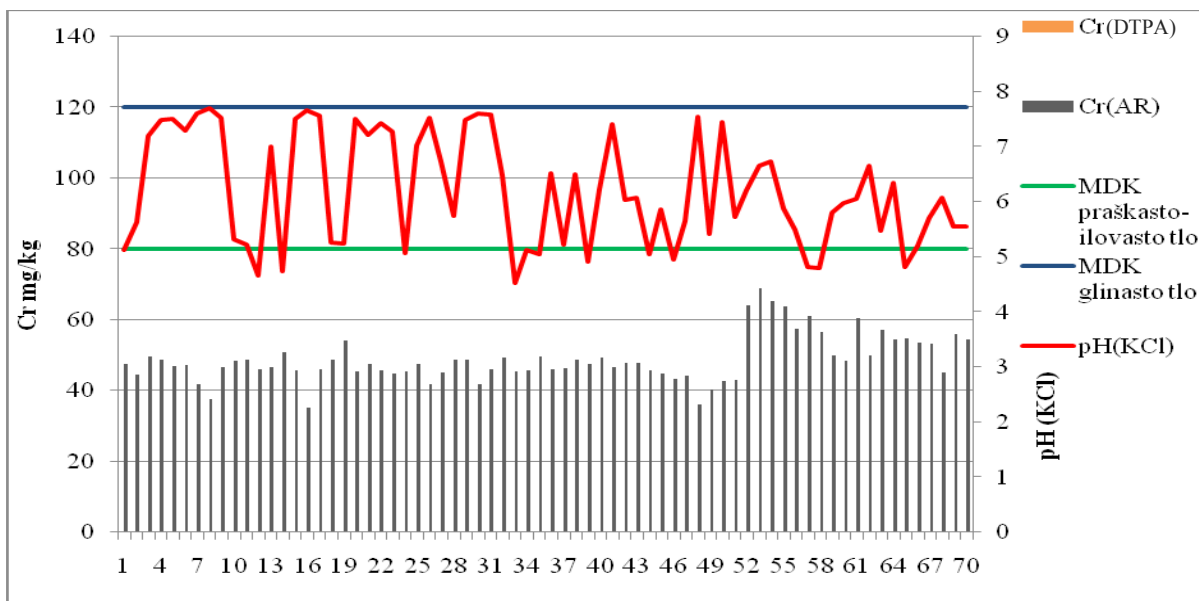
Grafikon 20. Ukupna koncentracija i raspoloživa frakcija Co ekstrahirana s DTPA s područja Vukovarsko-srijemske županije

#### 4. 4. 2. Raspoloživa frakcija Cr ekstrahirana s DTPA

Na grafikonima 21-22 prikazane su ukupne i raspoložive frakcije kroma koji su ekstrahirani pomoću DTPA metode s područja Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije. U odnosu na ekstrakciju s EDTA metodom, dobivene su veće razlike između ukupnih i raspoloživih frakcija kroma.



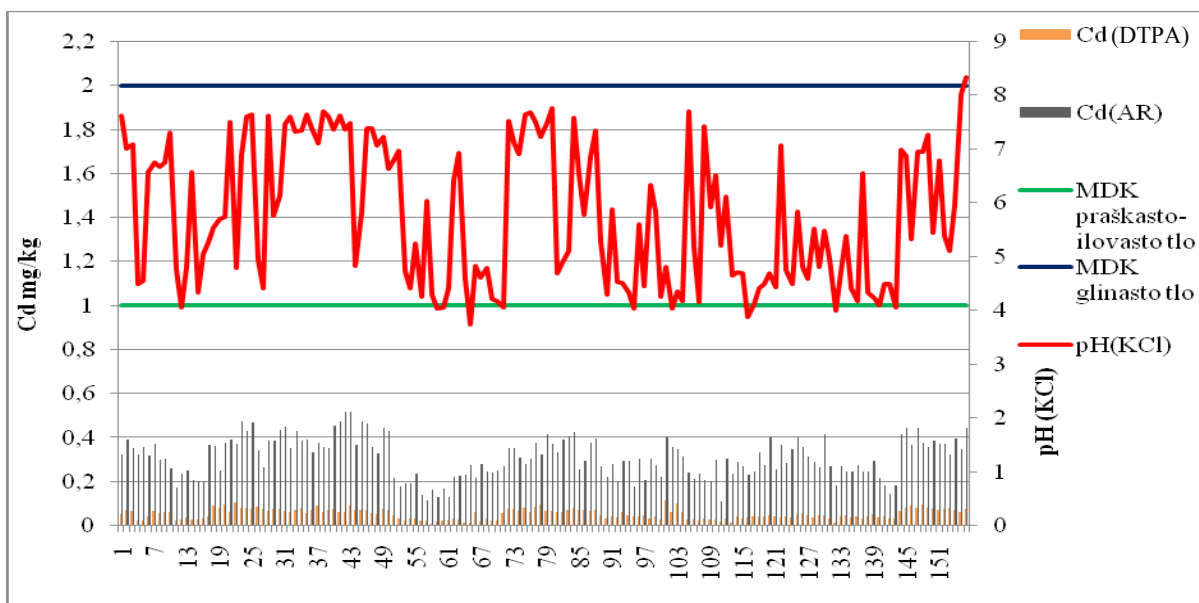
Grafikon 21. Ukupna koncentracija i raspoloživa frakcija Cr ekstrahirana s DTPA s područja Osječko-baranjske županije



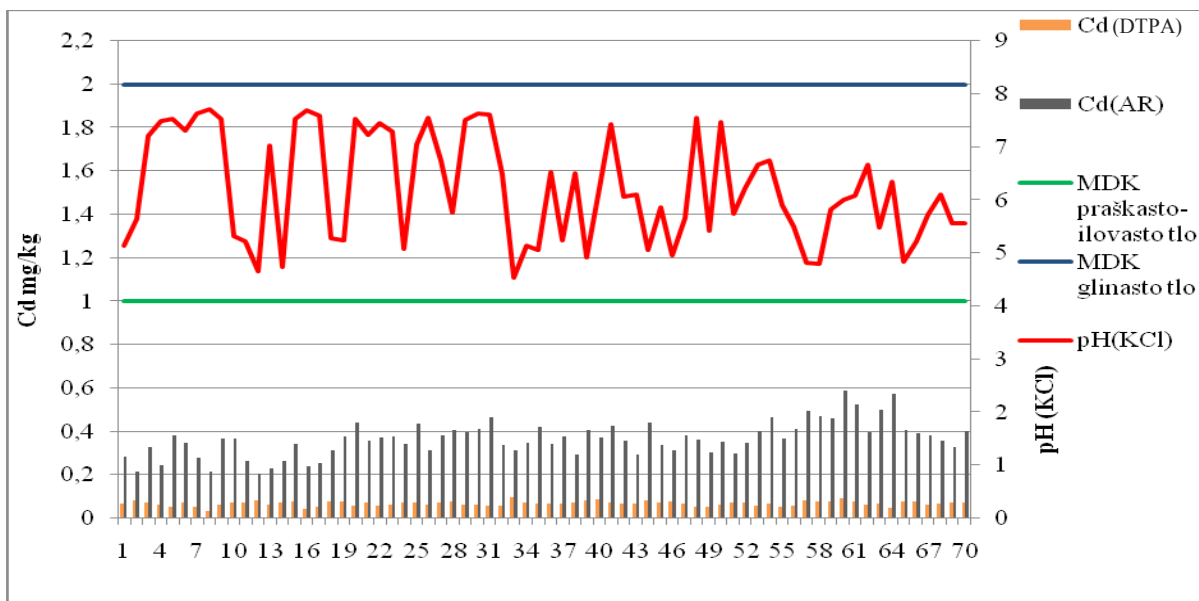
Grafikon 22. Ukupna koncentracija i raspoloživa frakcija Cr ekstrahirana s DTPA s područja Vukovarsko-srijemske županije

#### 4. 4. 3. Raspoloživa frakcija Cd ekstrahirana s DTPA

Na grafikonima 23-24 prikazane su ukupne i raspoložive frakcije kadmija koji su ekstrahirani pomoću DTPA metode s područja Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije. Slično kao i kod ekstrakcije s EDTA metodom, vidljive su neznate razlike između ukupnih i raspoloživih frakcija kadmija.



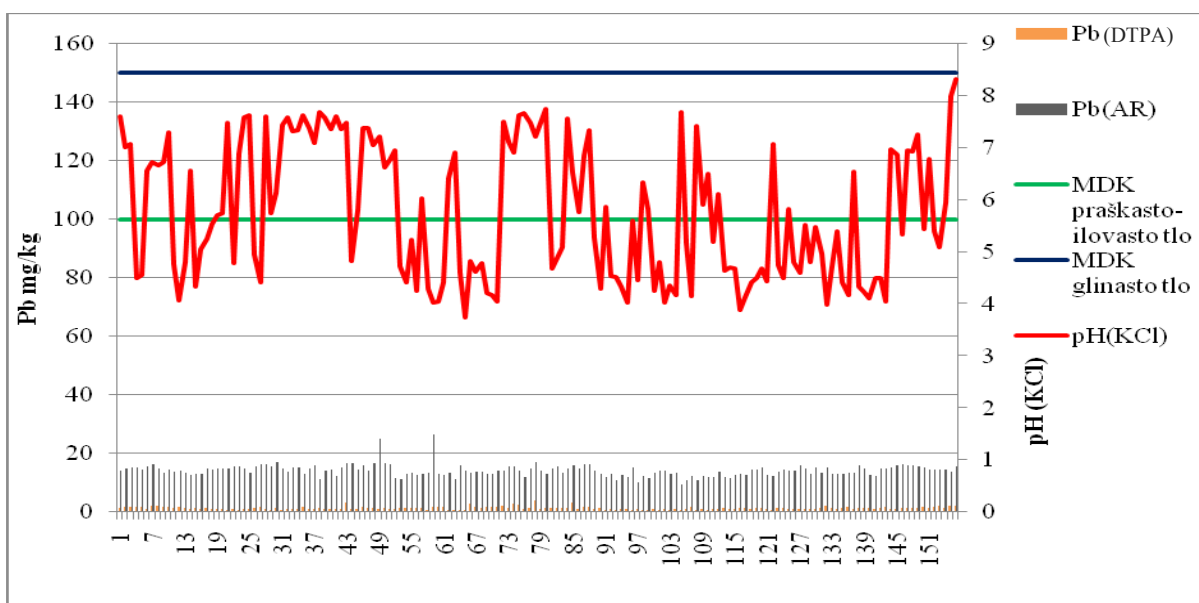
Grafikon 23. Ukupna koncentracija i raspoloživa frakcija Cd ekstrahirana s DTPA s područja Osječko-baranjske županije



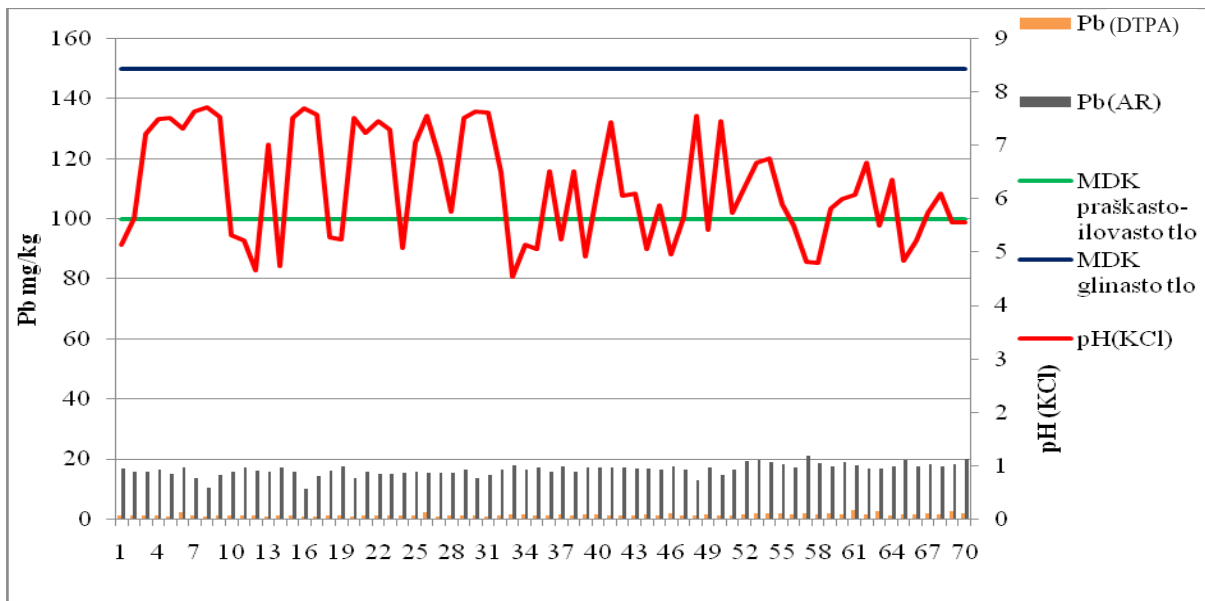
Grafikon 24. Ukupna koncentracija i raspoloživa frakcija Cd ekstrahirana s DTPA s područja Vukovarsko-srijemske županije

#### 4. 4. 4. Raspoloživa frakcija Pb ekstrahirana s DTPA

Na grafikonima 25-26 prikazane su ukupne i raspoložive frakcije olova koji su ekstrahirani pomoću DTPA metode s područja Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije. U odnosu na ekstrakciju s EDTA metodom, dobivene su veće razlike između ukupnih i raspoloživih frakcija olova.



Grafikon 25. Ukupna koncentracija i raspoloživa frakcija Pb ekstrahirana s DTPA s područja Osječko-baranjske županije



Grafikon 26. Ukupna koncentracija i raspoloživa frakcija Pb ekstrahirana s DTPA s područja Vukovarsko-srijemske županije

## 5. RASPRAVA

### 5. 1. USPOREDBE UKUPNIH KONCENTRACIJA Co, Cr, Cd I Pb

#### **Kobalt (Co)**

Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 39/2013) nisu propisane maksimalne dopuštene količine (MDK) za poljoprivredna tla, ali su bile propisane starim pravilnikom (NN 34/1991) u kojem su maksimalne dopuštene koncentracije kobalta iznosile 50 mg/kg.

U Osječko-baranjskoj županiji utvrđene su prosječne koncentracije kobalta od 12,69 mg kg<sup>-1</sup> što je na razini 25 % MDK. Najviše uzoraka je u rasponu 25-33 % MDK (56 % uzoraka) dok su ostali uzorci do 25 % MDK (44 % uzoraka). Minimalna izmjerena koncentracija je 9,18 mg kg<sup>-1</sup> (18 % MDK) a maksimalna 16,23 mg/kg (32 % MDK).

Za razliku od Osječko-baranjske županije, u Vukovarsko-srijemskoj županiji utvrđene su prosječne koncentracije kobalta iznad 25 % MDK (14,83 mg kg<sup>-1</sup> ili 30% MDK). Najviše uzoraka je u rasponu od 25-33 % MDK (86 % uzoraka), ostali uzorci do 25 % MDK (13 % uzoraka). Samo jedan uzorak je iznad 33 % MDK (17,83 mg kg<sup>-1</sup> ili 36% MDK), dok je minimalna izmjerena koncentracija 11,40 mg kg<sup>-1</sup> (23 % MDK).

#### **Krom (Cr)**

Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 39/2013) propisane su MDK za glinasta poljoprivredna tla 120 mg kg<sup>-1</sup>, a za praškasto-ilovasta tla 80 mg kg<sup>-1</sup>.

Na području Osječko-baranjske županije utvrđene su prosječne koncentracije kroma od 40,54 mg kg<sup>-1</sup> što je na razini 51 % MDK glinastih tala i 34 % MDK praškasto-ilovastih tala. 49 % uzoraka je u rasponu 24-33 % MDK, ostalih 51 % su od 33 do 50 % MDK. Maksimalna koncentracija iznosi 55,02 mg kg<sup>-1</sup> (46 % MDK), a minimalna 28,53 mg kg<sup>-1</sup> (24 % MDK).

U Vukovarsko-srijemskoj županiji izmjerene su prosječne koncentracije kroma od 48,82 mg kg<sup>-1</sup> što je na razini 41 % MDK glinastih i 61 % MDK praškasto-ilovastih tala. Najviše uzoraka je u rasponu 25-50 % MDK (91 % uzoraka), a samo 6 uzoraka je iznad 50 % MDK (9 % uzoraka). Maksimalna koncentracija iznosi 68,81 mg kg<sup>-1</sup> (57 % MDK), a minimalna 35,15 mg kg<sup>-1</sup> (29 % MDK).

## **Kadmij (Cd)**

Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 39/2013) propisane su MDK za glinasta poljoprivredna tla  $2 \text{ mg kg}^{-1}$ , a za praškasto-ilovasta tla  $1 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Kadmij je najmanje zastupljen teški metal u tlu. U Osječko-baranjskoj županiji prosječna koncentracija kadmija iznosila je  $0.31 \text{ mg kg}^{-1}$  što je na razini 16 % MDK glinastih tala i 31 % MDK praškasto-ilovastih tala. Najviše uzoraka je ispod razine 25 % MDK (99 % uzoraka), a samo 2 uzorka iznad 25 % MDK. Maksimalna izmjerena koncentracija iznosi  $0.52 \text{ mg kg}^{-1}$  (26 % MDK), a minimalna  $0.11 \text{ mg kg}^{-1}$  (6 % MDK).

Slično kao u Osječko-baranjskoj županiji, koncentracije kadmija u Vukovarsko-srijemskoj županiji su puno manje od propisane MDK. Naime, prosječna koncentracija kadmija iznosi  $0.37 \text{ mg kg}^{-1}$  što je na razini 19 % MDK glinastih tala i 37 % MDK praškasto-ilovastih tala. Najviše uzoraka je ispod razine 25 % MDK (94 % uzoraka), a samo 4 uzorka iznad 25 % MDK (6 % uzoraka). Maksimalna izmjerena koncentracija iznosi  $0.59 \text{ mg kg}^{-1}$  (30 % MDK), a minimalna  $0.21 \text{ mg kg}^{-1}$  (11 % MDK).

## **Olovo (Pb)**

Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 39/2013) propisane su MDK za glinasta poljoprivredna tla  $150 \text{ mg kg}^{-1}$ , a za praškasto-ilovasta tla  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ .

U Osječko-baranjskoj županiji utvrđene su prosječne koncentracije olova od  $14.26 \text{ mg kg}^{-1}$  što je na razini 10 % MDK glinastih tala i na 14 % MDK praškasto-ilovastih tala. Najviše uzoraka je ispod razine 15 % MDK (99 % uzoraka) a ostali uzorci su iznad 15 % MDK. Maksimalna izmjerena koncentracija iznosi  $26.47 \text{ mg kg}^{-1}$  (18 % MDK), a minimalna  $9.53 \text{ mg kg}^{-1}$  (6 % MDK).

Nadalje, u Vukovarsko-srijemskoj županiji utvrđene su prosječne koncentracije olova od  $16.49 \text{ mg kg}^{-1}$  što je na razini 11 % MDK glinastih tala i na 16 % MDK praškasto-ilovastih tala. Najviše uzoraka je u rasponu od 10-15 % MDK (81 %), a ostali uzorci su ispod 10 % MDK. Maksimalna izmjerena koncentracija iznosi  $20.95 \text{ mg kg}^{-1}$  (14 % MDK), a minimalna  $9.87 \text{ mg kg}^{-1}$  (7 % MDK).

## 5. 2. USPOREDBE RASPOLOŽIVIH FRAKCIJA Co, Cr, Cd I Pb

Ekstrakcijom tla s EDTA i DTPA metodom dobivene su niže koncentracije svih ekstrahiranih teških metala u odnosu na njihove ukupne koncentracije. Frakcije ekstrahirane s EDTA i DTPA predstavljaju za svaki element koncentracije koje smatramo biljci pristupačnim za usvajanje. Uspoređujući EDTA i DTPA metodu važno je istaknuti da EDTA metoda ekstrahira znatno veće koncentracije olova i kroma, dok su koncentracije kobalta i kadmija ekstrahirane s EDTA i DTPA različite.

Prosječne raspoložive koncentracije kobalta na području Osječko-baranjske županije iznosili su  $0,16 \text{ mg kg}^{-1}$  (EDTA) i  $0,14 \text{ mg kg}^{-1}$  (DTPA), dok su prosječne raspoložive koncentracije u Vukovarsko srijemskoj županiji iznosili  $0,15 \text{ mg kg}^{-1}$  (EDTA) i  $0,14 \text{ mg kg}^{-1}$  (DTPA). U obje županije ukupna koncentracija kobalta bila je preko  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  što pokazuje da je pomoću EDTA i DTPA ekstrahirana vrlo mala količina.

S druge strane, raspoloživa koncentracija kroma bila je još i niža u odnosu na kobalt. Naime, na temelju uzoraka iz dviju susjednih županija ekstrahirano je pomoću EDTA metode manje od  $0,15 \text{ mg kg}^{-1}$  kroma, odnosno manje od  $0,014 \text{ mg kg}^{-1}$  kroma s DTPA metodom.

Ukupna koncentracija kadmija je znatno manja u odnosu na ostale elemente u tragovima, međutim raspoloživa koncentracija je jako slična raspoloživim koncentracijama kobalta i kroma. Na analiziranim područjima Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije, raspoloživa koncentracija ekstrahirana pomoću EDTA iznosi  $0,09$  odnosno  $0,11 \text{ mg kg}^{-1}$ , dok su raspoložive koncentracije ekstrahirane pomoću DTPA malo manje i iznose  $0,05$  odnosno  $0,07 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Za razliku od ostalih elemenata, olovo ima veliku raspoloživu koncentraciju koja je veća od  $1 \text{ mg kg}^{-1}$ . Nadalje, raspoložive koncentracije su različite, a to prije svega ovisi o metodi ekstrakcije. Naime, frakcije Pb ekstrahirane EDTA metodom znatno su veće nego DTPA metodom. U Osječko-baranjskoj županiji raspoložive koncentracije olova iznose  $2,80 \text{ mg kg}^{-1}$  (EDTA) i  $1,40 \text{ mg kg}^{-1}$  (DTPA), dok u Vukovarsko-srijemskoj županiji raspoložive koncentracije olova iznose  $2,50 \text{ mg kg}^{-1}$  i  $1,31 \text{ mg kg}^{-1}$ .

### 5. 3. UTJECAJ KEMIJSKIH SVOJSTAVA TLA NA RASPOLOŽIVE FRAKCIJE Co, Cr, Cd I Pb

Analizirana osnovna kemijska svojstva tla obuhvaćaju sadržaj humusa u tlu, količine lakopristupačnog fosfora i kalija, te pH reakcija tla. Agrokemijska svojstva tla imaju utjecaj na brojna druga svojstva tla pa tako i na frakcije pojedinih teških metala ekstrahirane različitim metodama.

Prema utvrđenim vrijednostima sadržaja humusa uzorci tla svrstavaju se u nekoliko kategorija. Pripadaju kategorijama vrlo slabo humoznih, slabo i dosta humoznih tala (prema Gračaninu). Međutim, prosječan sadržaj humusa u Osječko-baranjskoj i Vukovarsko-srijemskoj županiji ulazi u kategoriju slabo humuznih tala. Na kiselim tlima prosječan sadržaj humusa je iznosio 1,81 % (Osječko-baranjska županija) i 2,16 % (Vukovarsko-srijemska županija), a na karbonatnim tlima 2,4 % (Osječko-baranjska županija) i 2,07 % (Vukovarsko-srijemska županija).

U kiseloj sredini je raspoloživost fosfora manja jer biljkama raspoloživa frakcija fosfora većim dijelom prelazi u manje raspoloživiju ili neraspoločivuu frakciju vezivanjem za ione aluminijska i željeza. U analiziranim uzorcima u ovom je radu u kiselim tlima raspoloživost fosfora iznosi 16,95 mg 100g<sup>-1</sup> (Osječko-baranjska županija) i 12,92 mg 100g<sup>-1</sup> (Vukovarsko-srijemska županija), dok je u karbonatnim tlima raspoloživost fosfora znatno veća i iznosi 89 mg 100g<sup>-1</sup> (Osječko-baranjska županija) i 34 mg 100g<sup>-1</sup> (Vukovarsko-srijemska županija). Naravno, navedeno ne mora biti posljedica različite kiselosti tla već je vjerojatnije posljedica različite tehnologije proizvodnje, a posebice različite gnojidbe.

U kiselim je tlima raspoloživost kalija iznosi 20,09 mg 100g<sup>-1</sup> (Osječko-baranjska županija) i 22,11 mg 100g<sup>-1</sup> (Vukovarsko-srijemska županija), dok je u karbonatnim tlima raspoloživost kalija nešto veća i iznosi 33,17 mg 100g<sup>-1</sup> (Osječko-baranjska županija) i 25,1 mg 100g<sup>-1</sup> (Vukovarsko-srijemska županija). Zaključno tome, raspoloživost kalija je u klasi dobre do visoke opskrbljenosti.

Frakcije kobalta koje su ekstrahirane EDTA metodom pokazale su da je raspoloživost veća u kiselim nego u karbonatnim tlima. Točnije, prosječne raspoložive koncentracije kobalta su u kiselima tlima iznosile 0,18 mg kg<sup>-1</sup> (Osječko-baranjska



županija) i  $0,17 \text{ mg kg}^{-1}$  (Vukovarsko-srijemska županija), dok u karbonatnim tlima  $0,09 \text{ mg kg}^{-1}$  (Osječko-baranjska županija) i  $0,12 \text{ mg kg}^{-1}$  (Vukovarsko-srijemska županija).

Slično kao i kod kobalta, raspoloživost kroma je bila nešto veća u kiselim ( $0,15 \text{ mg kg}^{-1}$  Osječko-baranjska županija i  $0,10 \text{ mg kg}^{-1}$  Vukovarsko-srijemska županija) nego u karbonatnim ( $0,08 \text{ mg kg}^{-1}$  Osječko-baranjska i Vukovarsko-srijemska županija) tlima.

Kemijska analiza je pokazala da razlike između pH vrijednosti tla nisu utjecale na raspoloživost kadmija u analiziranim tlima. Naime, na područje Osječko-baranjske županije raspoloživost kadmija je bila nešto veća u karbonatnim ( $0,11 \text{ mg kg}^{-1}$ ) nego u kiselim tlima ( $0,09 \text{ mg kg}^{-1}$ ), dok su u kiselim i karbonatnim tlima Vukovarsko-srijemske županije prosječne raspoložive koncentracije kadmija bile jednake ( $0,11 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Na prostoru Vukovarsko-srijemske županije raspoložive koncentracije olova su u kiselim i karbonatnim tlima približno iste ( $2,52$  i  $2,43 \text{ mg kg}^{-1}$ ), dok su u Osječko-baranjskoj županiji raspoložive koncentracije olova nešto veće u karbonatnim ( $3,21 \text{ mg kg}^{-1}$ ) nego u kiselima tlima ( $2,66 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

## 6. ZAKLJUČAK

1. Najveće ukupne koncentracije štetnih elemenata u tragovima utvrđene su za krom, slijede olovo i kobalt, dok su utvrđene najmanje koncentracije kadmija.
2. Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja ni jedan element u tragovima ne prelazi maksimalnu dopuštenu koncentraciju. Samo jedan uzorak kroma je na razini iznad 85% MDK za praškasto-ilovasta tla, dok su ostali uzorci daleko ispod granice MDK, te na tim tlima ne postoji nikakva opasnost od onečišćenja poljoprivrednih proizvoda i okoliša.
3. Usporedba između dvije analizirane županije pokazuje da su na području Vukovarsko-srijemske županije utvrđene nešto veće koncentracije štetnih elemenata u tragovima. Najznačajnije razlike utvrđene su za krom (17 %), dok je za ostale elemente razlika bila 12 do 16 %.
4. EDTA metoda je prosječno ekstrahirala veću količinu elemenata u tragovima nego DTPA metoda. Izuzev kobalta i kadmija, gdje su EDTA i DTPA metoda ekstrahirale slične količine, kod ekstrakcije kroma i olova pomoću EDTA metode dobivene su veće razlike, a kod ekstrakcije kroma je razlika značajna u odnosu na količinu kroma ekstrahiranog DTPA metodom.
5. Različite pH reakcije tla rezultirale su različitim ekstrahiranim frakcijama elemenata u tragovima:
  - a. Ekstrahirane frakcije kobalta i kroma bile su veće na kiselim nego na karbonatnim tlima.
  - b. Ekstrahirane frakcije kadmija na području Osječko-baranjske županije su bile nešto veće na karbonatnim nego na kiselim tlima.
  - c. Ekstrahirane frakcije olova na području Osječko-baranjske županije su bile značajno veće na karbonatnim nego na kiselim tlima.
  - d. Ekstrahirane frakcije olova na području Vukovarsko-srijemske županije su bile nešto veće na kiselim nego na karbonatnim tlima.

## 7. LITERATURA

- [1] Bersényi, A., Hullár, I., Fekete, S., Huszenica, G., Kádár, I., Szilágyi, M., Glávits, R., Mézes, M., Koncz, J. (1997.): Feeding effect of potatoes grown up on soil polluted with Cd, Pb, Hg and Se on rabbit. *Mengem und Spurenelemente*. Friedrich Schiller Universität, Jena. 112-117 p.
- [2] Državni zavod za statistiku Republike Hrvatske (2010.): *Statistički ljetopis Republike Hrvatske 2010*. Zagreb.
- [3] Duffus, J. H. (2003.): "Heavy metals" a meaningless term? *Pure and Applied Chemistry* 74, 5; 793-807.
- [4] 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.
- [5] Falbe, J., Regitz, M. (1996.). *Roempp Chemie Lexikon*, Georg Thieme, Weinheim.
- [6] 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; 125-140.
- [7] International Standard Organisation. (1995a): Soil quality – Determination of carbonate content – Volumetric method. International Organization for Standardization 10693:1995.
- [8] International Standard Organisation. (1998.) Soil quality – Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation. ISO 14235: 1998.
- [9] International Standard Organisation. (2001.) Soil quality -- Extraction of trace elements by buffered DTPA solution. ISO 14870:2001.
- [10] International Standard Organisation. (1995b): Soil quality – Extraxtion of trace elements soluble in aqua regia. International Organization for Standardization 11466:1995.
- [11] International Standard Organisation. (1994): Soil quality – Pretreatment of samples for physico-chemical analyses. International Organization for Standardization 11464: 1994.
- [12] Jurković, Zorica; Kovačević, Vlado; Šimić, Domagoj. [Utjecaj gnojidbe na akumulaciju kadmija u zrnu pšenice](#). *Glasnik zaštite bilja*. 5 (2009) ; 14-17.
- [13] Kádár, I., Koncz, J. (1993.): Effect of trafic and urban-industrial load on soil. *Acta Agronomica Hungarica* 42, 3-4; 155-161.
- [14] Kádár, I., Ragályi, P. (2010.): Aerial deposition at two research stations in Hungary. *Agroekmia es talajtan* 59; 65-76.

- [15] Lasat , M. M.(2002). Phitoextraction of toxic metals-A rewiev of biological mechanisms, *Journal of Enviromental Quality*,31,109-120.
- [16] Lončarić Z., Ivezić V. (2013.) Značaj i porijeklo teških metala u tlima. 43-59. U: Plodnost i opterećenost tala u pograničnome području. Lončarić Z. (ur.), 43-59. Osijek, Hrvatska: Poljoprivredni fakultet Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku.
- [17] Lončarić, Z., Karalić, K., Popović, B., Rastija, D., Vukobratović, M. (2008.): Total and plant available micronutrients in acidic and calcareous soils in Croatia. *Cereal Research Communication* 36 Suppl.; 331-334.
- [18] Narodne novine (1992.): Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja. Narodne novine 34/1991.
- [19] Narodne novine (2014.): Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja. Narodne novine 39/2013.
- [20] Nriagu, J.O. (1989.): A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* 338; 47-49.
- [21] Padmavathiamma, P.K., Li, L.Y. (2007.): Phytoremediation Technology: Hyperaccumulation Metals in Plants. *Water Air Soil Pollut* 184; 105-126.
- [22] Romić, M., Romić, D. (2003.): Heavy metals distribution in agricultural topsoils in urban area. *Environmental Geology* 43; 795-805.
- [23] Thornton, I. (1995): *Metals in the Global Environment-Facts and Misconceptions*, ICME, Ottawa.
- [24] Vukadinović, V., Bertić, B. (1989): *Praktikum iz ishrane bilja i agrokemije*. Poljoprivredni fakultet Sveučilišta u Osijeku. Osijek.
- [25] Vukadinović, V., Lončarić, Z. (1998.): *Ishrana bilja*. Poljoprivredni fakultet Sveučilišta u Osijeku. Osijek.

## 8. SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je utvrditi ukupne i raspoložive koncentracije elemenata u tragovima (Co, Cr, Cd, i Pb). Na izabranim proizvodnim površinama s područja Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije prikupljeni su prosječni uzorci oraničnog sloja tla (0-30 cm). Uzorci tla su prikupljeni nakon žetve, te su osušeni na zraku, samljeveni u mlinu, prosijani i pripremljeni za agrokemijske analize. Nakon toga, uzorci tla su razoreni sa zlatotopkom ( $1/3 \text{ HNO}_3 + 2/3 \text{ HCl}$ ) radi utvrđivanja ukupnih koncentracija elemenata u tragovima, te su ekstrahirani pomoću dvije metode ekstrakcije (EDTA i DTPA). Rezultati navedenih metoda su pokazali različite ukupne i raspoložive koncentracije elemenata u tragovima. Prosječne ukupne koncentracije kroma bile su za oko 130 puta veće nego prosječne ukupne koncentracije kadmija, međutim EDTA i DTPA metode su ekstrahirale znatno veće koncentracije kadmija u odnosu na krom. Isto tako, analizirane su pH vrijednosti tala i njihov utjecaj na raspoložive koncentracije elemenata u tragovima. Naime, raspoložive koncentracije kobalta i kroma bile su veće na kiselim nego na karbonatnim tlima, dok pH vrijednosti tla nisu utjecale na raspoloživost kadmija. S druge pak strane, raspoloživost olova je na području Osječko-baranjske županije bila veća na karbonatnim tlima, dok je na području Vukovarsko-srijemske županije nešto veća raspoloživost bila na kiselim tlima.

Ključne riječi: ukupne i raspoložive koncentracije, elementi u tragovima, EDTA, DTPA, pH vrijednosti tla

## 9. SUMMARY

The aim of this study was to determine the total and available concentrations of trace elements (Co, Cr, Cd and Pb). On the selected production areas from Osijek-Baranja and Vukovar-Srijem county arable top soil layer (0-30 cm) samples were collected after harvest. The samples were air-dried, milled in a mill, screened and prepared for agrochemical analyzes. Soil samples were digested with aqua regia ( $1/3 \text{ HNO}_3 + 2/3 \text{ HCl}$ ), to determine the total concentration of trace elements, and extracted by two extraction methods (EDTA and DTPA). The results of these methods show different total and available concentrations of trace elements. For example, the average total concentration of chromium were approximately 130 times higher than the average of the total concentration of cadmium, but EDTA and DTPA methods extracted significantly higher concentration of cadmium compared to chromium. Likewise, the soil pH and their impact on the available concentration of trace elements were analyzed. The available concentration of cobalt and chromium were higher in acid than in calcareous soils, while chemical analysis showed that the soil pH did not affect the availability of cadmium. On the other hand, the availability of lead in the area of Osijek-Baranja County was higher in calcareous soils, while in the Vukovar-Srijem county the availability on acid soils was slightly greater.

Keywords: total and available concentrations, trace elements, EDTA, DTPA, soil pH

## 10. POPIS TABLICA

Tablica 1. Minimum, maksimum, prosjek i standardna devijacija osnovnih kemijskih svojstava tla na području Osječko-baranjske županije.

Tablica 2. Minimum, maksimum, prosjek i standardna devijacija osnovnih kemijskih svojstava tla na području Vukovarsko-srijemske županije.

Tablica 3. Minimum, maksimum, prosjek i standardna devijacija ukupnih koncentracija teških metala na području Osječko-baranjske županije.

Tablica 4. Minimum, maksimum, prosjek i standardna devijacija ukupnih koncentracija teških metala na području Vukovarsko-srijemske županije.

Tablica 5. Minimum, maksimum, prosjek i standardna devijacija raspoloživih koncentracija teških metala ( EDTA metoda ) na području Osječko-baranjske županije.

Tablica 6. Minimum, maksimum, prosjek i standardna devijacija raspoloživih koncentracija teških metala ( EDTA metoda ) na području Vukovarsko-srijemske županije.

Tablica 7. Minimum, maksimum, prosjek i standardna devijacija raspoloživih koncentracija teških metala ( DTPA metoda ) na području Osječko-baranjske županije.

Tablica 8. Minimum, maksimum, prosjek i standardna devijacija raspoloživih koncentracija teških metala ( DTPA metoda ) na području Vukovarsko-srijemske županije.

## 11. POPIS GRAFIKONA I SLIKA

- Grafikon 1. Ukupne koncentracije ( Co, Cr, Cd i Pb) s područja Osječko-baranjske županije, str. 17.
- Grafikon 2. Ukupne koncentracije ( CO, Cr, Cd i Pb) s područja Vukovarsko-srijemske županije, str. 18.
- Grafikon 3. Ukupne koncentracije Co s područja Osječko-baranjske županije, str. 18.
- Grafikon 4. Ukupne koncentracije Co s područja Vukovarsko-srijemske županije, str. 19.
- Grafikon 5. Ukupne koncentracije Cr s područja Osječko-baranjske županije, str. 19.
- Grafikon 6. Ukupne koncentracije Cr s područja Vukovarsko-srijemske županije, str. 20.
- Grafikon 7. Ukupne koncentracije Cd s područja Osječko-baranjske županije, str. 20.
- Grafikon 8. Ukupne koncentracije Cd s područja Vukovarsko-srijemske županije, str. 21.
- Grafikon 9. Ukupne koncentracije Pb s područja Osječko-baranjske županije, str. 21.
- Grafikon 10. Ukupne koncentracije Pb s područja Vukovarsko-srijemske županije, str. 22.
- Grafikon 11. Ukupna koncentracija i raspoloživa frakcija Co ekstrahirana s EDTA s područja Osječko-baranjske županije, str. 23.
- Grafikon 12. Ukupna koncentracija i raspoloživa frakcija Co ekstrahirana s EDTA s područja Vukovarsko-srijemske županije, str. 24.
- Grafikon 13. Ukupna koncentracija i raspoloživa frakcija Cr ekstrahirana s EDTA s područja Osječko-baranjske županije, str. 24.
- Grafikon 14. Ukupna koncentracija i raspoloživa frakcija Cr ekstrahirana s EDTA s područja Vukovarsko-srijemske županije, str. 25.
- Grafikon 15. Ukupna koncentracija i raspoloživa frakcija Cd ekstrahirana s EDTA s područja Osječko-baranjske županije, str. 25.
- Grafikon 16. Ukupna koncentracija i raspoloživa frakcija Cd ekstrahirana s EDTA s područja Vukovarsko-srijemske županije, str. 26.
- Grafikon 17. Ukupna koncentracija i raspoloživa frakcija Pb ekstrahirana s EDTA s područja Osječko-baranjske županije, str. 26.
- Grafikon 18. Ukupna koncentracija i raspoloživa frakcija Pb ekstrahirana s EDTA s područja Vukovarsko-srijemske županije, str. 27.
- Grafikon 19. Ukupna koncentracija i raspoloživa frakcija Co ekstrahirana s DTPA s područja Osječko-baranjske županije, str. 28.



Grafikon 20. Ukupna koncentracija i raspoloživa frakcija Co ekstrahirana s DTPA s područja Vukovarsko-srijemske županije,	str. 29.
Grafikon 21. Ukupna koncentracija i raspoloživa frakcija Cr ekstrahirana s DTPA s područja Osječko-baranjske županije,	str. 29.
Grafikon 22. Ukupna koncentracija i raspoloživa frakcija Cr ekstrahirana s DTPA s područja Vukovarsko-srijemske županije,	str. 30.
Grafikon 23. Ukupna koncentracija i raspoloživa frakcija Cd ekstrahirana s DTPA s područja Osječko-baranjske županije,	str. 30.
Grafikon 24. Ukupna koncentracija i raspoloživa frakcija Cd ekstrahirana s DTPA s područja Vukovarsko-srijemske županije,	str. 31.
Grafikon 25. Ukupna koncentracija i raspoloživa frakcija Pb ekstrahirana s DTPA s područja Osječko-baranjske županije,	str. 31.
Grafikon 26. Ukupna koncentracija i raspoloživa frakcija Pb ekstrahirana s DTPA s područja Vukovarsko-srijemske županije,	str. 32.
Slika 1. Područje istočne Slavonije na kojem je obavljeno uzorkovanje,	str. 10.

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

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

Diplomski rad

### Ukupne i raspoložive frakcije elemenata u tragovima u tlu

Anto Jelečević

**Sažetak:** Cilj ovog rada bio je utvrditi ukupne i raspoložive koncentracije elemenata u tragovima (Co, Cr, Cd, i Pb). Na izabranim proizvodnim površinama s područja Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije prikupljeni su prosječni uzorci oraničnog sloja tla (0-30 cm). Uzorci tla su prikupljeni nakon žetve, te su osušeni na zraku, samljeveni u mlinu, prosijani i pripremljeni za agrokemijske analize. Nakon toga, uzorci tla su razoreni sa zlatotopkom ( $1/3 \text{ HNO}_3 + 2/3 \text{ HCl}$ ) radi utvrđivanja ukupnih koncentracija elemenata u tragovima, te su ekstrahirani pomoću dvije metode ekstrakcije (EDTA i DTPA). Rezultati navedenih metoda su pokazali različite ukupne i raspoložive koncentracije elemenata u tragovima. Prosječne ukupne koncentracije kroma bile su za oko 130 puta veće nego prosječne ukupne koncentracije kadmija, međutim EDTA i DTPA metode su ekstrahirale znatno veće koncentracije kadmija u odnosu na krom. Isto tako, analizirane su pH vrijednosti tala i njihov utjecaj na raspoložive koncentracije elemenata u tragovima. Naime, raspoložive koncentracije kobalta i kroma bile su veće na kiselim nego na karbonatnim tlima, dok pH vrijednosti tla nisu utjecale na raspoloživost kadmija. S druge pak strane, raspoloživost olova je na području Osječko-baranjske županije bila veća na karbonatnim tlima, dok je na području Vukovarsko-srijemske županije nešto veća raspoloživost bila na kiselim tlima.

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

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

**Broj stranica:** 43

**Broj grafikona i slika:** grafikona 26, slika 1

**Broj tablica:** 8

**Broj literaturnih navoda:** 11

**Broj priloga:** -

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Ključne riječi:** ukupne i raspoložive koncentracije, elementi u tragovima, EDTA, DTPA, pH tla

**Datum obrane:** 30. 09. 2015.

**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

**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, Crop production**

**Graduate thesis**

### **Total and plant available trace elements in soils**

**Anto Jelečević**

**Abstract:** The aim of this study was to determine the total and available concentrations of trace elements (Co, Cr, Cd and Pb). On the selected production areas from Osijek-Baranja and Vukovar-Srijem county arable top soil layer (0-30 cm) samples were collected after harvest. The samples were air-dried, milled in a mill, screened and prepared for agrochemical analyzes. Soil samples were digested with aqua regia (1/3 HNO<sub>3</sub> + 2/3 HCl), to determine the total concentration of trace elements, and extracted by two extraction methods (EDTA and DTPA). The results of these methods show different total and available concentrations of trace elements. For example, the average total concentration of chromium were approximately 130 times higher than the average of the total concentration of cadmium, but EDTA and DTPA methods extracted significantly higher concentration of cadmium compared to chromium. Likewise, the soil pH and their impact on the available concentration of trace elements were analyzed. The available concentration of cobalt and chromium were higher in acid than in calcareous soils, while chemical analysis showed that the soil pH did not affect the availability of cadmium. On the other hand, the availability of lead in the area of Osijek-Baranja County was higher in calcareous soils, while in the Vukovar-Srijem county the availability on acid soils was slightly greater.

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

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

**Number of pages:** 43

**Number of figures and pictures:** figures 26, pictures 1

**Number of tables:** 8

**Number of references:** 11

**Number of appendices:** -

**Original in:** Croatian

**Key words:** total and available concentrations, trace elements, EDTA, DTPA, soil pH

**Thesis defended on date:** 30. 09. 2015.

**Reviewers:**

1. doc. dr. sc. Vladimir Ivezić, chairman

2. prof. dr. sc. Zdenko Lončarić, mentor

3. doc. dr. sc. Brigita Popović, member

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