Preliminarna geokemijska istraživanja površinskih uzoraka tla u blizini odlagališta neopasnog otpada Mraclinska Dubrava

Pavelić, Tomislav

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:170207

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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



Repository / Repozitorij:

Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Diplomski studij geološkog inženjerstva

PRELIMINARNA GEOKEMIJSKA ISTRAŽIVANJA POVRŠINSKIH UZORAKA TLA U BLIZINI ODLAGALIŠTA NEOPASNOG OTPADA MRACLINSKA DUBRAVA

Diplomski rad

Tomislav Pavelić
GI 304

Zagreb, 2019.

Sveučilište u Zagrebu Diplomski rad
Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Preliminarna geokemijska istraživanja površinskih uzoraka tla u blizini odlagališta neopasnog otpada Mraclinska Dubrava

Tomislav Pavelić

Diplomski rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Sažetak

Predmet istraživanja ovog diplomskog rada su uzorci površinskog sloja tla prikupljeni u blizini odlagališta neopasnog otpada Mraclinska Dubrava. Cilj je bio preliminarnim istraživanjima odrediti geokemijske karakteristike tla u svrhu karakterizacije mogućeg onečišćenja površinskog sloja tla s potencijalno toksičnim metalima (Fe, Cu, Mn, Cr, Ni, Pb i Cd). Nakon obavljenog terenskog uzorkovanja na uzorcima se laboratorijski analizirao: pH, EC, CEC te su se atomskom apsorpcijskom spektometrijom mjerile koncentracije potencijalno toksičnih metala nakon sekvencijskog izluživanja frakcijama (BCR metoda). Niti jedna mjerena vrijednost prelazila maksimalno dozvoljenu koncentraciju, a premda se neki od ispitivanih uzoraka svrstavaju u onečišćena zemljišta, vidljivo je kako su koncentracije potencijalno toksičnih elemenata u najvećoj mjeri vezane za rezidualnu frakciju iz čega proizlazi da postoji mala vjerojatnost njihovog oslobađanja u prirodnim uvjetima.

Ključne riječi: tlo, Mraclinska Dubrava, BCR, AAS, onečišćenje
Diplomski rad sadrži: 41 stranicu, 16 tablica, 31 slika, 1 prilog i 29 referenci
Jezik izvornika: hrvatski
Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta
Voditelj: Doc. dr. sc. Stanko Ružičić
Ocjenjivači: Doc. dr. sc. Stanko Ružičić
Prof. dr. sc. Marta Mileusnić
Doc. dr. sc. Zoran Kovač

Datum obrane: 21.2.2019.

University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering

Master's Thesis

Preliminary geochemical research of surface soil samples near the non-hazardous landfill Mraclinska Dubrava

Tomislav Pavelić

Thesis completed at: University of Zagreb

Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering

Department of Mineralogy, Petrology and Mineral Resources

Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Abstract

The subject of this thesis are soil surface samples collected near the non-hazardous waste landfill Mraclinska Dubrava. The aim was to determine geochemical characteristics of the soil in order to characterize soil's possible surface contamination with potentially toxic metals (Fe, Cu, Mn, Cr, Ni, Pb and Cd). After field sampling, the samples were analyzed in the laboratory: their pH, EC, CEC, and, using atomic absorption spectrometry, concentrations of potentially toxic metals were measured after BCR was performed. No measured values of the elements have exceeded the maximum permissible concentration limit. Although some of the tested samples are classified as polluted soils, it is apparent that the concentrations of potentially toxic elements are largely located in the residual fraction, resulting in low probability of their release in nature.

Keywords: soil, Mraclinska Dubrava, BCR, AAS, contamination

Thesis contains: 41 pages, 16 tables, 31 pictures, 1 appendix and 29 references

Original in: Croatian

Thesis deposited at: The Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering

Pierottijeva 6, Zagreb

Supervisor: Assistant Professor Stanko Ružičić, PhD

Reviewers: Assistant Professor Stanko Ružičić, PhD

Full Professor Marta Mileusnić, PhD

Assistant Professor Zoran Kovač, PhD

Date of defense: 21.2.2019.

Sadržaj

1. UVOD 1
2. OPIS ISTRAŽIVANOG PODRUČJA 2
2.1. Geografske značajke 2
2.2. Geološke i hidrogeološke značajke 3
2.3. Pedološke značajke 5
3. METODE ISTRAŽIVANJA 7
3.1. Terenska istraživanja 7
Na Slici (3.1.) prikazano je područje istraživanja s označenim točkama uzorkovanja. 7
3.2. Laboratorijske metode istraživanja 9
3.2.1. Određivanje boje tla pomoću Munsellovog atlasa boja 10
3.2.2. Određivanje pH vrijednosti tla 11
3.2.3. Određivanje električne provodljivosti tla (EC) 12
3.2.4. Određivanje kapaciteta kationske izmjene (CEC) 13
3.2.5. Sekvencijska ekstrakcijska analiza (BCR) 15
3.2.6. Atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS) 16
4. REZULTATI ISTRAŽIVANJA 18
4.1. Određivanje boje tla pomoću Munsellovog atlasa boja 18
4.2. Određivanje pH vrijednosti tla 18
4.3. Određivanje električne provodljivosti tla (EC) 19
4.4. Rezultati sekvencijske ekstrakcijske analize (BCR) 21
4.4.1. Željezo (Fe) 21
4.4.2. Bakar (Cu) 22
4.4.3. Mangan (Mn) 23
4.4.4. Nikal (Ni) 24
4.4.5. Krom (Cr) 25
4.5. Rezultati određivanja kapaciteta kationske izmjene (CEC) 26
5. DISKUSIJA 28
5.1. Analiza elemenata pojedinačno 29
5.1.1. Željezo (Fe) 32
5.1.2. Bakar (Cu) 33
5.1.3. Mangan (Mn) 34
5.1.4. Nikal (Ni) 35
5.1.5. Krom (Cr) 36
6. ZAKLJUČAK 37

7. LITERATURA 38

Popis slika

Slika 2.1. Lokacija područja uzorkovanja (modificirano prema: http://orthopediewestbrabant.nl/zemljopisna-karta-hrvatske-planine/) 2

Slika 2.2. Prikaz lokacije istraživanja i obližnjeg zaštićenog područja putem web portala informacijskog sustava zaštite prirode (http://www.bioportal.hr/gis/) 3

Slika 2.3. Geološka karta šireg područja istraživanja - OGK list Sisak (Pikija, 1987), sa označenom lokacijom istraživanja 4

Slika 2.4. Lokacija istraživanja označena na digitalnoj pedološkoj karti Hrvatske (http://tlo-i-biljka.eu/iBaza/Pedo_HR/index.html) 6

Slika 3.1. Područje istraživanja s označenim točkama uzorkovanja 7

Slika 3.2. A) Uzorkovanje na poljoprivrednom zemljištu pomoću svrdla B) Rupa uzorkovanja duboka 30 cm (*foto*: Tomislav Pavelić, 2018.) 8

Slika 3.3. Mjesto uzorkovanja i vrećica napunjena uzorcima (*foto*: Tomislav Pavelić, 2018.) 9

Slika 3.4. Izgled Munsellovog atlasa boja 10

Slika 3.5. Mjerenje pH pomoću pH-metra WTW Multi 340i (*foto*: Tomislav Pavelić, 2018.) 11

Slika 3.6. Utjecaj pH tla na raspoloživost elemenata ishrane (Vukadinović i Vukadinović, 2011.) 12

Slika 3.7. Mjerenje električne provodljivosti konduktometrom WTW Cond 3110 (*foto*: Tomislav Pavelić, 2018.) 13

Slika 3.8. Priprema otopina za izradu kalibracijske krivulje (*foto*: Tomislav Pavelić, 2018.) 14

Slika 3.9. Kolorimetrijsko određivanje pomoću spektrofotometra Thermo Scientific GENESYS 20 (*foto*: Tomislav Pavelić, 2018.) 14

Slika 3.10. Kalibracijska krivulja 14

Slika 3.11. Atomski spektrometar PerkinsElmer Analyst 700 (*foto*: Tomislav Pavelić, 2018.) 17

Slika 4.1. Dijagram distribucije pH vrijednosti po uzorcima 19

Slika 4.2. Dijagram raspodjele vrijednosti električnih provodljivosti na mjerenim uzorcima 20

Slika 4.3. Raspodjela koncentracije Fe [mg/kg] po frakcijama uzoraka 21

Slika 4.4. Raspodjela koncentracije Cu [mg/kg] po frakcijama uzoraka 22

Slika 4.5. Raspodjela koncentracije Mn [mg/kg] po frakcijama uzoraka 23

Slika 4.6. Raspodjela koncentracije Ni [mg/kg] po frakcijama uzoraka 24

Slika 4.7. Raspodjela koncentracije Cr [mg/kg] po frakcijama uzoraka 25

Slika 4.8. Raspodjela vrijednosti kapaciteta kationske izmjene po uzorcima 26

Slika 5.1. Trenutno stanje na odlagalištu neopasnog otpada Mraclinska Dubrava – otvoreni dio odlagališta (http://www.vgcistoca.hr/odlagaliste-neopasnog-otpada-mraclin/) 28
Slika 5.2. Geografske regije Republike Hrvatske (Halamić i Miko, 2009). 31
Slika 5.3. Koncentracije Fe (mg/kg) dobivene BCR analizom 32
Slika 5.4. Usporedba dviju suma koncentracija Cu (mg/kg) dobivenih BCR analizom sa MDK iz Pravilnika o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14)..... 33
Slika 5.5. Koncentracije Mn (mg/kg) dobivene BCR analizom 34
Slika 5.6. Usporedba dviju suma koncentracija Ni (mg/kg) dobivenih BCR analizom sa MDK iz Pravilnika o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14)..... 35
Slika 5.7. Usporedba dviju suma koncentracija Cr (mg/kg) dobivenih BCR analizom sa MDK iz Pravilnika o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14)..... 36

Popis tablica

Tablica 3.1. Terenske i laboratorijske oznake 9
Tablica 4.1. Rezultati određivanja boje pomoću Munsell tablica 18
Tablica 4.2. Kategorije pH-vrijednosti tla (Vukadinović i Vukadinović, 2011.) 18
Tablica 4.3. Distribucija pH vrijednosti po uzorcima 19
Tablica 4.4. Raspodjela vrijednosti električnih provodljivosti na mjerenim uzorcima 20
Tablica 4.5. Uobičajene vrijednosti električne provodljivosti vodenih otopina (Marion i Babcock, 1976) 20
Tablica 4.6. Raspodjela koncentracije Fe [mg/kg] u frakcijama uzoraka, IGD-ispod granica detekcije 21
Tablica 4.7. Raspodjela koncentracije Cu [mg/kg] u frakcijama uzoraka 22
Tablica 4.8. Raspodjela koncentracije Mn [mg/kg] u frakcijama uzoraka 23
Tablica 4.9. Raspodjela koncentracije Ni [mg/kg] u frakcijama uzoraka, IGD-ispod granica detekcije 24
Tablica 4.10. Raspodjela koncentracije Cr [mg/kg] u frakcijama uzoraka 25
Tablica 4.11. Vrijednosti kapaciteta kationske izmjene u [meq/100g] 27
Tablica 4.12. Vrijednosti kapaciteta kationske izmjene u [cmol/kg] 27
Tablica 4.13. Ocjena otpornosti tla promjeni kemizma u tlu na temelju CEC-a (Hazelton i Murphy, 2007) 27
Tablica 5.1. Maksimalno dopuštene koncentracije potencijalno onečišćujućih metala po tipovima tla 30
Tablica 5.2. Stupanj onečišćenja uzoraka tla [%] 31

Popis priloga

Prilog 1. Usporedba mjerenih koncentracija dobivenih sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14). 42

Zahvala

1. UVOD

Cilj ovog diplomskog rada bio je odrediti utjecaj odlagališta neopasnog otpada Mraclinska Dubrava na tlo u njegovoj neposrednoj blizini. U tu svrhu su provedena terenska i laboratorijska istraživanja na šest uzoraka tla s različitih lokacija u blizini odlagališta. Na uzorcima su analizirani sljedeći parametri: boja pomoću Munsellove tablice; vrijednosti pH; električna provodljivost (EC); koncentracije (Fe, Cu, Mn, Pb, Cr, Cd, Ni) u četiri frakcije (karbonatnoj, frakciji Fe-Mn oksida i hidroksida, reduktivnoj, te rezidualnoj frakciji) uz pomoć sekvencijske ekstrakcijske analize i kapacitet kationske zamjene (CEC). Za dobivene rezultate elemenata koji se smatraju potencijalno štetnima (bakar, cink, kadmij, krom, nikal, olovo) rađena je usporedba s važećim Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14) kojim je utvrđeno jesu li istraživani uzorci tla onečišćeni te ako jesu, u kojoj mjeri.

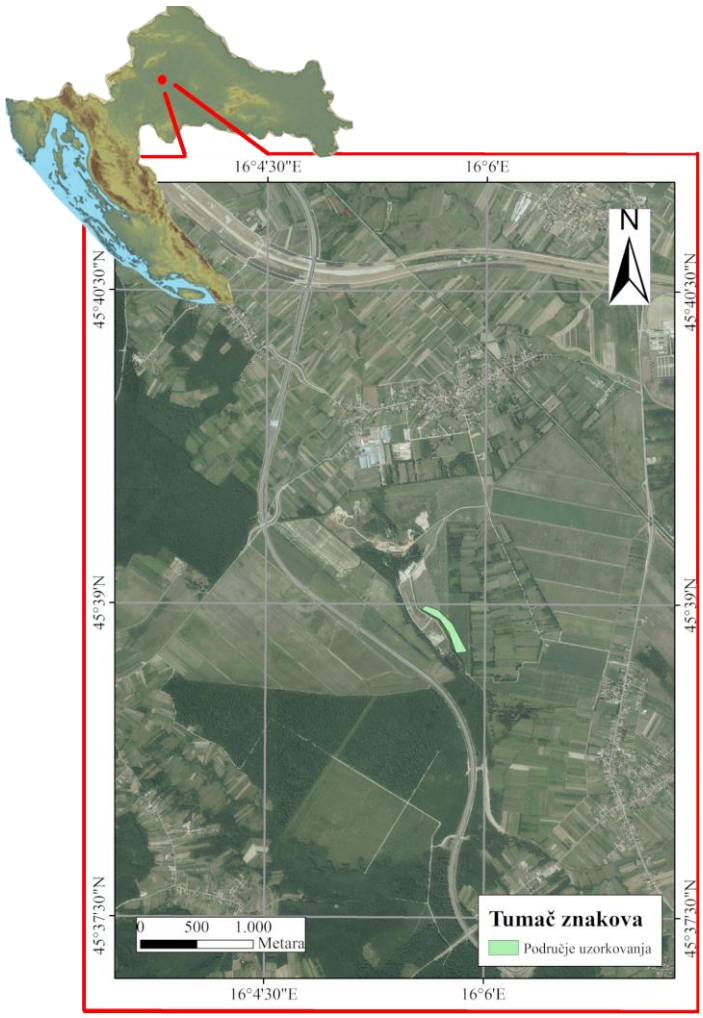
Terenska mjerenja provedena su u proljeće 2018. godine, a laboratorijske analize u ljeto te iste godine na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

2. OPIS ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

2.1. Geografske značajke

Odlagalište otpada Mraclinska Dubrava nalazi se oko 7,5 km južno od centra grada Velike Gorice, odnosno 1,6 km od naselja Mraclin. Smješteno je unutar današnjih granica Zagrebačke županije, točnije na turopoljskom području (Slika 2.1.). Turopoljsko područje predstavlja nizinu koja se pruža na aluvijalnoj ploči dugoj 45 km, a širokoj do 23 km, i prostire se na približno 600 km^2 s prosječnom visinom od 110 metara nadmorske visine. Na sjevero-istočnoj strani je vrlo niskim razvođem odijeljena od Save, a na jugozapadnoj se strani lagano uzdiže prema Vukomeričkim goricama (Laszowski, 1924).

Klima šireg područja je topla i vlažna; prosječna zimska temperatura 0 °C, ljetna 21 °C. Prosječna godišnja količina padalina iznosi 900–1000 mm (Borovčak, 2016).



Slika 2.1. Lokacija područja uzorkovanja
(modificirano prema: http://orthopediewestbrabant.nl/zemljopisna-karta-hrvatske-planine/)

Ekološka mreža

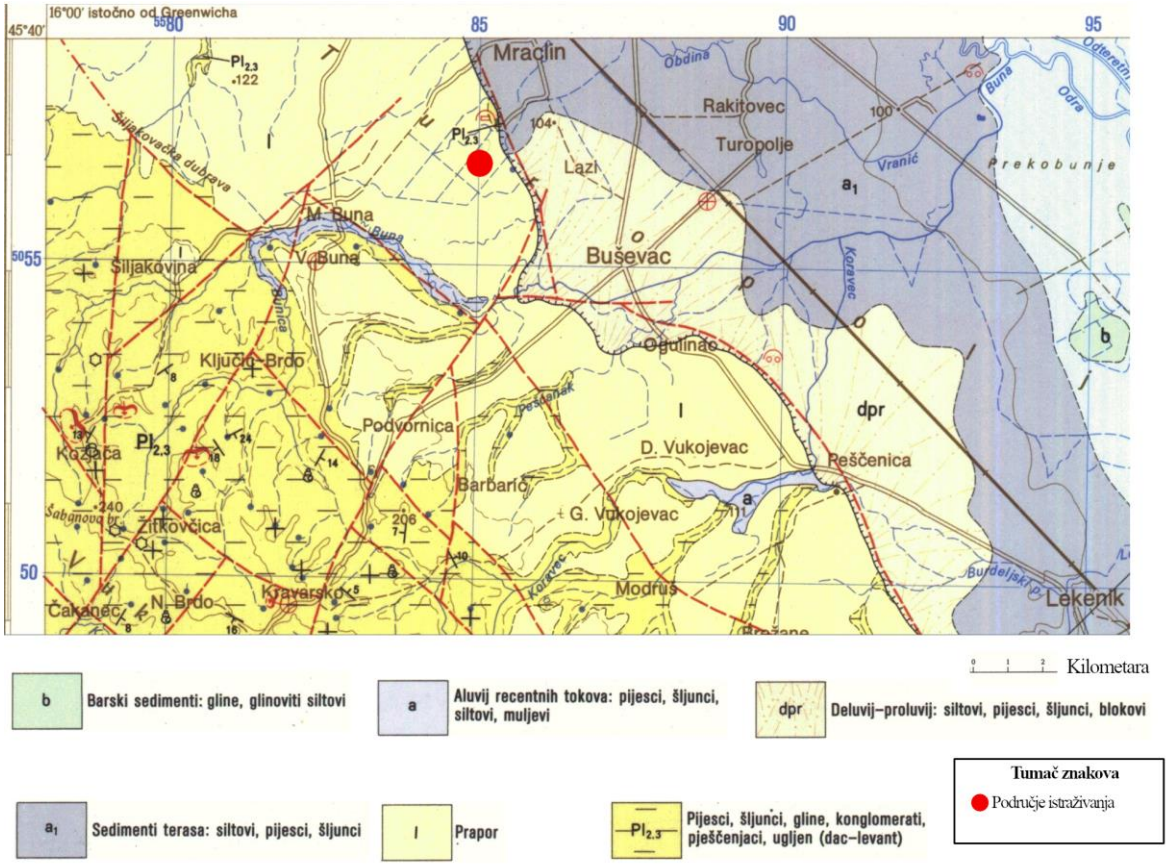
Ekološka mreža Republike Hrvatske predstavlja područja ekološke mreže Europske unije Natura 2000. Na geografskoj karti (Slika 2.2.) vidi se da istočno, na udaljenosti od približno 4,5 km nalazi područje očuvanja značajno za ptice – POP te područje očuvanja značajno za vrste i stanišne tipove – POVS (Hrvatska agencija za okoliš i prirodu, 2018).



Slika 2.2. Prikaz lokacije istraživanja i obližnjeg zaštićenog područja putem web portala informacijskog sustava zaštite prirode (http://www.bioportal.hr/gis/)

2.2. Geološke i hidrogeološke značajke

Šire područje istraživanog lokaliteta čine različite stijene pliokvartara. Na Osnovnoj geološkoj karti lista Sisak (Pikija, 1987), vidi se da je crvenom točkom označeno istraživano područje koje pripada litostratigrafskoj jedinici pleistocenskog prapora (I), (Slika 2.3.). Prapor je sediment eolskog porijekla koji je taložen na raznim starijim stratigrafskim članovima, te ga izgrađuje glinovito-pjeskoviti silt. Čestice pijeska udjelom zauzimaju 7-10%, a gline 4-14%. Sortiranost je srednja do slaba. Sadržaj karbonatne komponente je u iznosu do 13%.



Slika 2.3. Geološka karta šireg područja istraživanja - OGK list Sisak (Pikija, 1987), sa označenom lokacijom istraživanja

Prisavska ravnica na području od Podsuseda do Siska izgrađena je od klastičnih naslaga različitog granulometrijskog sastava. Na površini se nalaze pretežno glinovito – prašinasti sedimenti s ponešto sitnog pijeska. Debljina tog površinskog sloja kreće se od 0 metara (tamo gdje je on erodiran ili uklonjen zbog eksploatacije šljunka) do nekoliko metara. Generalno se može reći da debljina ovih naslaga raste idući od Save prema jugu, te od zapada prema istoku. U zoni odlagališta Mraclinska Dubrava ona iznosi između 2,5 i 3,5 m. Paralelno s porastom debljine, tj. idući od zapada prema istoku i od Save prema jugu opada udio pjeskovite, a raste udio glinovite komponente u sastavu naslaga, tako da su one na području odlagališta klasificirane kao prašinasta glina (IPZ Uniprojekt TERRA d.o.o., 2017).

Šljunčano – pjeskoviti sloj je u hidrogeološkom smislu tzv. „zagrebački vodonosnik“. Radi se o vodonosniku saturiranom podzemnom vodom koji je u hidrauličkoj vezi sa Savom. Na području odlagališta Mraclinska Dubrava, ima slabopropusnu do

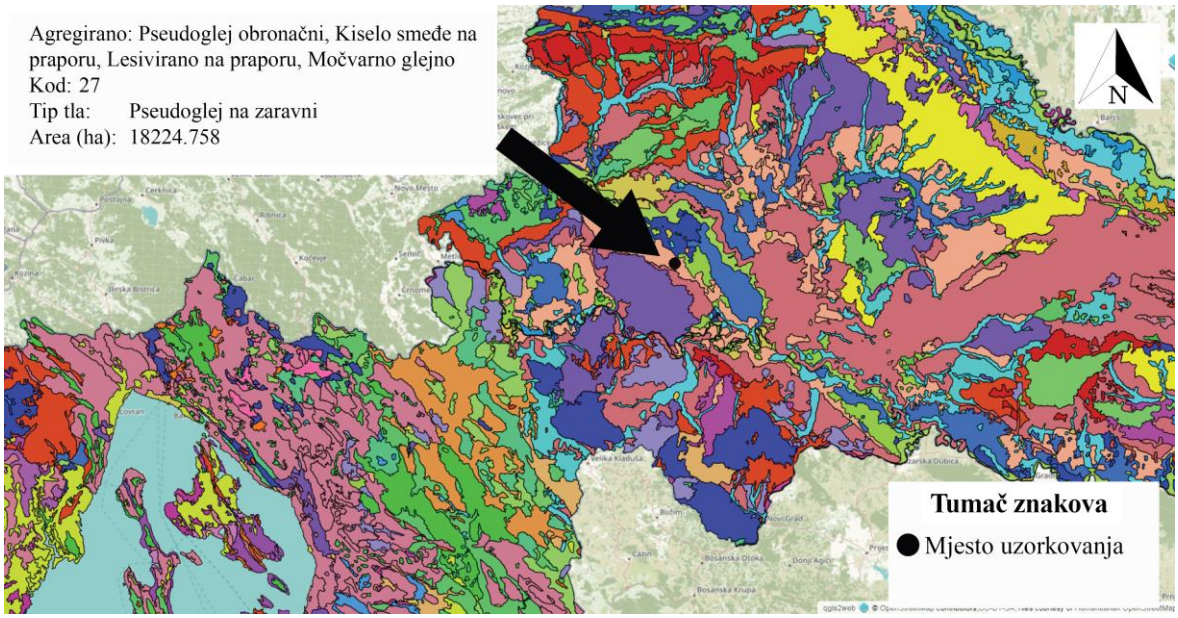
nepropusnu krovinu. U širem području Mraclina ne postoje crpilišta javne vodoopskrbe (IPZ Uniprojekt MCF d.o.o., 1999).

2.3. Pedološke značajke

Pomoću digitalne pedološke karte Hrvatske (http://tlo-i-biljka.eu/iBaza/Pedo_HR/index.html) (Slika 2.4.) utvrđen je pseudoglej obronačni tip tla kao tlo koje prevladava na istraživanom području.

Pseudoglej

Pseudoglej spada u hidromorfna tla što znači da je prisutno povremeno ili stalno suficitno vlaženje cijeloga ili samo dijela profila stagnirajućom oborinskom vodom ili dodatnom površinskom i/ili podzemnom vodom koje nisu alkalizirane niti zaslanjene. Karakteriziran je izmjenom suhog i vlažnog razdoblja u kojima se događaju procesi redukcije odnosno oksidacije što mu daje karakterističnu „mramoriranu“ sivo-hrđastu boju. Na dubini od 35-45 cm ima nepropusni ili slabo propusni pseudoglejni (g) horizont na kojem stagnira voda. Iako je taj horizont praškasto glinasto ilovaste teksture, ponekad i lakši, on je vrlo zbijen, gusto pakiranih čestica i praktički nepropustan za vodu. Ova su tla siromašna organskom tvari te vrlo kisela do kisela što uzrokuje i inaktivaciju stvorenih ili dodanih hranjiva u tlo, prije svega fosfornih. Obzirom na formu reljefa na kojoj se javlja, nalazimo ga u dva podtipa; obronačni i na zaravni (Lončarić, 2014).



Slika 2.4. Lokacija istraživanja označena na digitalnoj pedološkoj karti Hrvatske (http://tlo-i-biljka.eu/iBaza/Pedo_HR/index.html)

3. METODE ISTRAŽIVANJA

Istraživanja su odrađena u dva dijela. Prvi dio sastojao se od terenskog dijela uzorkovanja površinskog tla (do dubine od 30 cm) u blizini odlagališta neopasnog otpada Mraclinska Dubrava, dok je drugi obuhvaćao laboratorijska istraživanja provedena u Laboratoriju za analizu geoloških materijala na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu.

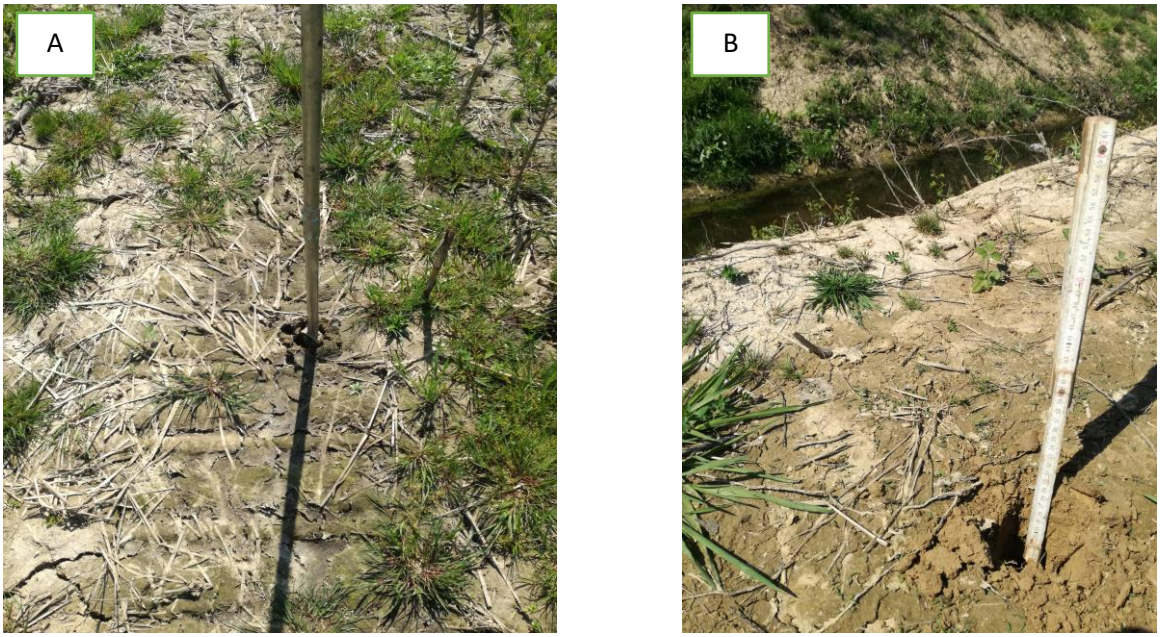
3.1. Terenska istraživanja

Na Slici (3.1.) prikazano je područje istraživanja s označenim točkama uzorkovanja.



Slika 3.1. Područje istraživanja s označenim točkama uzorkovanja

Na šest međusobno stotinjak metara udaljenih lokacija uzeti su površinski uzorci tla do dubine od 30 cm (Slika 3.2.A, Slika 3.2.B). Točke uzorkovanja nalazile su se na rubu poljoprivrednog tla, ali u tom trenutku nije bila prisutna poljoprivredna kultura. Uz njih se nalazio i kanal ispunjen vodom iza kojeg se nalazilo odlagalište neopasnog otpada koje je ograđeno visokom ogradom.



Slika 3.2. A) Uzorkovanje na poljoprivrednom zemljištu pomoću svrdla
B) Rupa uzorkovanja duboka 30 cm
(*foto*: Tomislav Pavelić, 2018.)

Uzorci su nakon svakog obavljenog uzorkovanja pohranjeni u označene PVC vrećice (Slika 3.3.), a potom odneseni u Laboratorij za analizu geoloških materijala na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu na geokemijske analize.



Slika 3.3. Mjesto uzorkovanja i vrećica napunjena uzorcima (*foto*: Tomislav Pavelić, 2018.)

3.2. Laboratorijske metode istraživanja

Po dolasku u laboratorij, uzorci su ostavljeni da se suše nekoliko dana na sobnoj temperaturi. Na uzorcima su provedene sljedeće analize: boja pomoću Munsellove tablice, vrijednosti pH, električna provodljivosti (EC), koncentracije određenih elemenata sekvencijskom ekstrakcijskom analizom pomoću atomsko spektrometrijskog apsorbera (*engl. atomic absorption spectroscopy* - AAS) te kapaciteta kationske zamjene u tlu (*engl. Cation Exchange Capacity* - CEC) Cu-trien kompleksom. Samo elementi čiju su koncentraciju mjerni uređaji mogli mjeriti, odnosno kojima su vrijednosti bile iznad granica detekcije, su prikazani i obrađeni u diskusiji. U tablici 3.1. je prikazano pod kojim brojevima su se uzorci vodili u laboratorijskom dnevniku.

Tablica 3.1. Terenske i laboratorijske oznake

Terenski broj uzorka	**Dubina uzorkovanja [cm]**	**Laboratorijski broj uzorka**
T-1	0-30	6328
T-2	0-30	6329
T-3	0-30	6330
T-4	0-30	6331
T-5	0-30	6332
T-6	0-30	6333

3.2.1. Određivanje boje tla pomoću Munsellovog atlasa boja

Sustavi za prikaz boja nastali su iz potrebe za sustavnom i objektivnom klasifikacijom boja cjelokupnog spektra, te egzaktnim vrednovanjem odnosa među bojama. Munsellov sustav spada u sustave bazirane na psihološkim atributima boje i radi se o intuitivnom modelu kojim se opisuju psihofizičke karakteristike. Psihofizičke karakteristike interpretiraju boju sa stajališta promatrača te su one subjektivne (Strgar Kurečić, 2012).

Vrijednosti za karakterizaciju boje prema Munsellu zovu se:

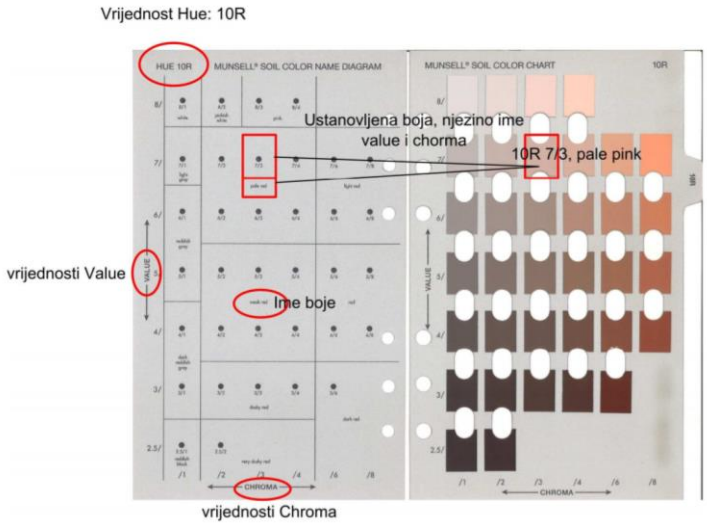
a) Hue (ton boje), a ona označava pripadnost jednoj od osnovnih boja; crvenoj, žutoj, zelenoj, plavoj, ljubičastoj (što je ujedno i ime kartice, osim u slučaju kartica Gley1 i Gley2).

b) Value (intenzitet boje), koja označava svijetlost boje, a očitava se na lijevom rubu.

c) Chroma (svjetlina boje) označava saturaciju boje, tj. jačinu i očitava se na donjem rubu.

Boja je na kartici opisana i imenom (Slika 3.4.). Za anotaciju je potrebno navesti ime boje i Munsellovu anotaciju u obliku Hue_value/chroma. Na malo drugačiji način su organizirane kartice Gley 1 i 2 koje nose kratice Hue na donjem rubu, value na lijevom rubu, a chroma je navedena uz odgovarajuću točku kartice.

Postupak određivanja boje je takav da se uzorak rasprostre po bijeloj podlozi. Pronalazi se najbolje odgovarajuća kartica njenim držanjem iznad uzorka i daje se uzorku ime boje.



Slika 3.4. Izgled Munsellovog atlasa boja

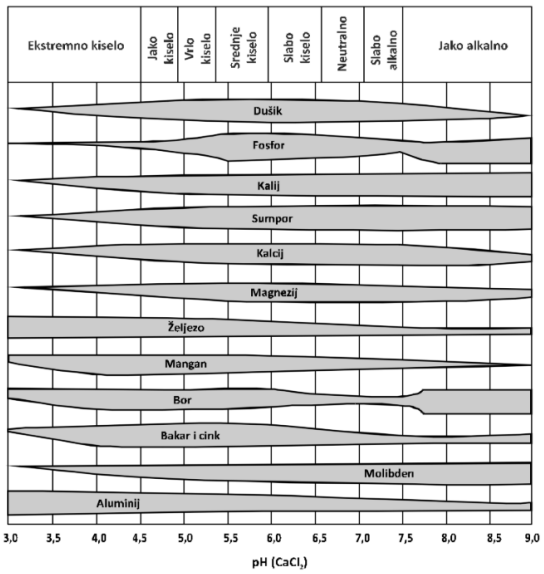
3.2.2. Određivanje pH vrijednosti tla

Vrijednost pH predstavlja negativan logaritam koncentracije vodikovih iona u uzorku. Međunarodni standard ISO 10390:2005 propisuje instrumentalnu metodu (Slika 3.5.) za rutinsko određivanje pH suspenzije u: vodi (pH u vodi), 1 mol/l otopini kalijevog klorida (pH u KCl) te 0,01 mol/l otopini kalcijevog klorida (pH u $CaCl_2$). Suspenziju je potrebno prije mjerenja potresati na tresilici 60 minuta te nakon toga ostaviti da se taloži još 60 minuta.

Vrijednost koncentracija kationa i aniona u uzorku tla izravno ovisi o procesima koji se zbivaju u tlu kao što su primjerice: precipitacija, sorpcija, hidroliza te redukcijsko-oksidacijski procesi. Promjena pH vrijednosti u tlu između ostalog utječe na kapacitet ionske zamjene glina, topivost oksida te promjenu saliniteta (Zwahlen, 2004), te na raspoloživost elemenata ishrani biljaka (Vukadinović i Vukadinović, 2011.) (Slika 3.6).



Slika 3.5. Mjerenje pH pomoću pH-metra WTW Multi 340i (*foto*: Tomislav Pavelić, 2018.)

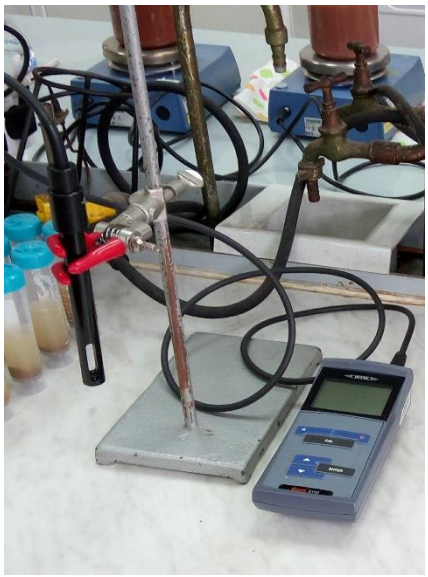


Slika 3.6. Utjecaj pH tla na raspoloživost elemenata ishrane (Vukadinović i Vukadinović, 2011.)

3.2.3. Određivanje električne provodljivosti tla (EC)

Vrijednost električne provodljivosti uzorka tla proporcionalan je sadržaju lako topivih soli i izmjenjivih kationa prisutnih u tlu. Njihovom disocijacijom/oslobađanjem u vodenoj suspenziji dolazi do povećanja provodljivosti tekućine. Električna provodljivost se izražava u µS/cm ili mS/cm (ukoliko je sadržaj soli visok).

Elektroda konduktometra WTW Cond 3110 (Slika 3.7.) uranjana je u suspenziju uzorka tla i deionizirane vode koja se prethodno 120 min protresala na tresilici. Nakon toga je na instrumentu očitavana električna provodljivost koja je izražavana u µS/cm.



Slika 3.7. Mjerenje električne provodljivosti konduktometrom WTW Cond 3110 (*foto*: Tomislav Pavelić, 2018.)

3.2.4. Određivanje kapaciteta kationske izmjene (CEC)

Pojam kapacitet kationske izmjene ili CEC odnosi se na sorpcijsku sposobnost tla. Minerali glina koji imaju svojstva koloida te su poglavito negativno nabijeni, skupa s organskom tvari u tlu predstavljaju aktivnu, tzv. koloidnu frakciju. Minerali glina imaju sposobnost sorpcije kationa zbog slojevite građe i elektrostatskih sila kojima ih vežu na vanjskim i unutarnjim površinama. Zbog toga se ta sposobnost sorpcije izražava u meq/100 g uzorka ili $cmol^{(+)}$/kg uzorka (Vukadinović i Vukadinović, 2011).

Mogućnost i kapacitet izmjene kationa uzorka sa okolnom sredinom određuje se uspostavljanjem definiranog karaktera međuslojnog prostora (saturacija indeks kationom), te promatranjem njegove promjene prilikom dodavanja suviška drugog indeks kationa. Stoga je korištena metoda s Cu-trien kompleksom.

Postupak je započet vaganjem tri istovjetna uzorka s približnih 0,5000 g za svaki uzorak tla kojima se dodaje po 10 ml destilirane vode pa ih se nakon toga disperigira na ultrazvučnoj kupelji. Slijedi dodavanje 10 ml 0.01 M Cu-trien kompleksa kojeg se nakon 5 minuta filtrira filter papirom u staklenu tikvicu te se dopuni destiliranom vodom do oznake od 50 ml. Za izradu kalibracijske krivulje potrebno je pripremiti standardne otopine 4, 6, 8 i 10 ml iz 0,01 M otopine Cu-trien kompleksa u volumetrijskoj tikvici od 50 ml (Slika 3.8.).

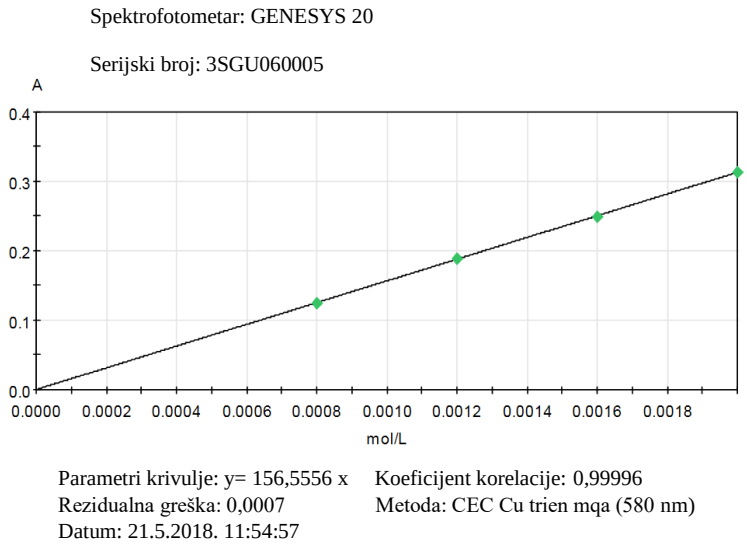
Mjerenja uzoraka se izvode na spektrofotometru nakon mjerenja apsorbance prethodno pripremljenih standardnih otopina (Slika 3.9.)



Slika 3.8. Priprema otopina za izradu kalibracijske krivulje (*foto*: Tomislav Pavelić, 2018.)



Slika 3.9. Kolorimetrijsko određivanje pomoću spektrofotometra Thermo Scientific GENESYS 20 (*foto*: Tomislav Pavelić, 2018.)



Slika 3.10. Kalibracijska krivulja

Mjerenjem apsorbance uzoraka te uz pomoć kalibracijske krivulje (Slika 3.10.) moguće je očitati koncentraciju preostalog Cu-trien kompleksa. Izračunate vrijednosti kapaciteta kationske izmjene prikazane su u nastavku ovoga rada, a izračunate su prema formuli koja glasi:

$$\mathrm{CEC}\left(\frac{\mathrm{mmol}}{100\mathrm{g}}\right) = \frac{\mathrm{n(mmol)}}{\mathrm{m(g)}} \times 100 \qquad (3.1.)$$

Gdje je:

CEC – kapacitet kationske izmjene [mmol/100 g uzorka],

n – množina tvari [mmol],

m – masa suhog uzorka [g].

Mjerenja su odrađena na tri paralele za svaki uzorak tla zasebno. Izražene su vrijednosti u mmol/100 g uzorka, a zatim u meq/100 g uzorka. Prilikom izražavanja kapaciteta kationske izmjene u meq/100 g uzorka vrijednosti se trebaju pomnožiti s nabojem elementa kojeg se mjerilo. S obzirom da se u ovdje radilo o Cu-trien kompleksu vrijednosti se množe s nabojem bakra koji iznosi dva (2).

3.2.5. Sekvencijska ekstrakcijska analiza (BCR)

BCR (*engl. European Community Bureau of Reference*) analiza modificirana je od strane grupe europskih eksperata kako bi se stvorio prihvaćen protokol koji bi bio jednostavan za uporabu i čiji bi se rezultati lako prikazali (Zimmerman i Weindorf, 2010.).

Općenito je sekvencijska analiza operativna specijacija, bolje rečeno frakcionacija PTE (potencijalno toksičnih elemenata). To da je operativna znači da opisuje element pomoću reagensa kojim se ekstrahira; odnosno koji je primjerice topiv u kiselini i podložan redukciji. Priprema uzorka, koja uključuje sušenje i mljevenje, ima značajan utjecaj na rezultate zbog moguće redistribucije PTE. Sekvencijsku frakcionaciju nije moguće smatrati kvantitativnom metodom jer: dolazi do re-distribucije elementa tijekom ekstrakcije, reagensi

nisu potpuno selektivni, ekstrakcija nije potpuna, tijekom ekstrakcije dolazi do precipitacije novih faza.

U laboratorijskom radu korištena je sekvencijska ekstrakcijska analiza u četiri koraka čiji je cilj bio simulirati prirodne uvjete kada bi se eksponencijalno ubrzali dugotrajni prirodni procesi.

U prvom koraku korištena je 0,11 mol/l octena kiselina kako bi se oslobodili lako vezani kationi te kationi vezani na karbonatnu frakciju. Ekstrakcija pomoću različitih elektrolita oslobađa elektrostatički vezane metale, odnosno lako vezane katione.

U drugom koraku provodi se ekstrakcija sa otopinom hidroksilamonijevog klorida zakiseljenog sa HNO_3 na pH 2, stoga određuje PTE vezane na Fe/Mn okside i hidrokside.

BCR sekvencijska ekstrakcijska analiza u trećem koraku provodi razaranje s koncentriranom otopinom vodikovog peroksida nakon koje slijedi ekstrakcija produkta u zakiseljenu otopinu amonijevog acetata. Treći korak sekvencije određuje PTE vezane na organsku tvar.

Četvrti korak BCR se zapravo ne ubraja u propisanu BCR sekvenciju. Radi se o dodatnom koraku isplaniranom prema normi ISO 11466 te pretpostavlja da se u uzorku više ne nalazi organska tvar. Ostatak uzorka se razara pomoću zlatotopke ("aqua regia" - smjesa nitratne i klorovodične kiseline; HNO_3:HCl=1:3) kako bi se odredio sadržaj čvrsto vezanih PTE (elementi vezani u kristalno rešetci silikata). Nakon četvrtog koraka BCR analize ipak preostaje talog vrlo teško topivih minerala.

3.2.6. Atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS)

Koncentracije Fe, Mn, Cd, Cu, Cr, Pb i Ni u istraživanim uzorcima tla određene su pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS) nakon odrađenih svih četiri koraka sekvencijske ekstrakcijske analize (BCR).

Uređaj se u svojoj osnovi sastoji od izvora zračenja, monokromatora, raspršivača uzorka, optičkih dijelova, detektora te odgovarajućeg procesora električnog signala (Rosenberg i Panne, 2014). Uzorci su analizirani na uređaju „Perkin Elmer Analyst 700“ (Slika 3.11.). Prilikom mjerenja na uređaju, potrebno je izmjenjivati katodne lampe u

ovisnosti o mjerenom elementu jer se iz izvora zračenja emitira elektromagnetno zračenje karakteristične valne duljine za svaki element.

Određivanje sadržaja analita pomoću spektroskopskih metoda temelji se na Lambert-Beerovom zakonu izraženom formulom:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \qquad (3.2.)$$

pri čemu je A – apsorbancija, ε - ekstinkicijski koeficient, c – koncentracija analita, l – debljina apsorbirajuće sredine. Uzorak se atomizira, atomi apsorbiraju karakteristično zračenje iz lampe nakon kojeg dolazi do smanjenja intenziteta zračenja. Iz smanjenja zračenja određuje se koncentracija elementa.



Slika 3.11. Atomski spektrometar PerkinsElmer Analyst 700 (*foto*: Tomislav Pavelić, 2018.)

4. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

4.1. Određivanje boje tla pomoću Munsellovog atlasa boja

U Tablici 4.1 prikazani su rezultati određivanja boje uzoraka korištenjem Munsellovog atlasa boja. Budući su svi uzorci na maloj međusobnoj udaljenosti, razlike u njihovim bojama su samo u nijansama.

Tablica 4.1. Rezultati određivanja boje pomoću Munsell tablica

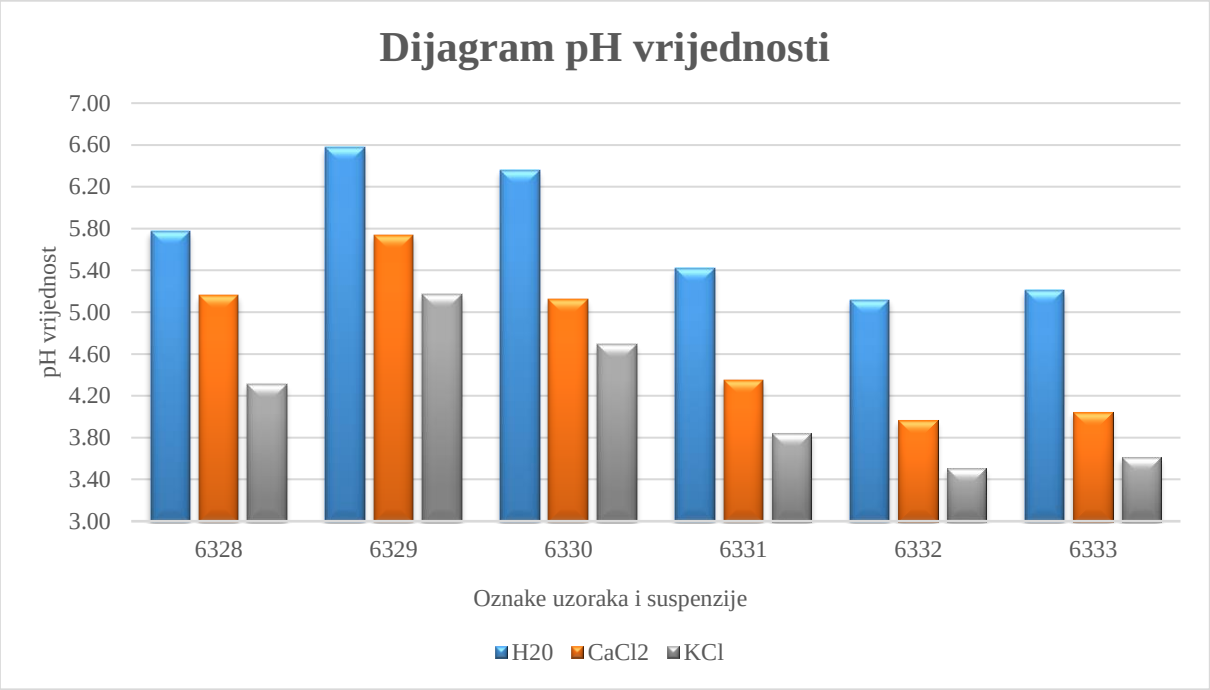
Uzorak	Ton (Hue)	Svijetlina (Value)	Zasićenost (Chroma)	Boja prema Munsellu
6328	10 YR	7	2	Svijetlo siva
6329	10 YR	7	2	Svijetlo siva
6330	10 YR	8	4	Žuta
6331	10 YR	6	4	Svijetlo žućkasto smeđa
6332	10 YR	7	3	Jako blijedo smeđa
6333	10 YR	7	3	Jako blijedo smeđa

4.2. Određivanje pH vrijednosti tla

Vrijednosti mjerenih pH (Slika 4.1., Tablica 4.3.) ukazuju na povećanu kiselost uzorkovanog tla u sve tri suspenzije. Generalno se uočava trend smanjenja pH vrijednosti idući od sjevera prema jugu mjerenog područja. Također, ustanovljeno je da su tla jako kiselo do slabo kisela (Tablica 4.2.)

Tablica 4.2. Kategorije pH-vrijednosti tla (Vukadinović i Vukadinović, 2011.)

Kategorija ph-reakcije tla	pH-vrijednost
Ekstremno kiselo	3,50-4,50
Vrlo jako kiselo	4,51-5,00
Jako kiselo	5,01-5,50
Umjereno kiselo	5,51-6,00
Slabo kiselo	6,01-6,50
Neutralno	6,51-7,30
Slabo alkalno	7,31-7,80
Jako alkalno	7,81-8,50
Ekstremno alkalno	8,51-9,00



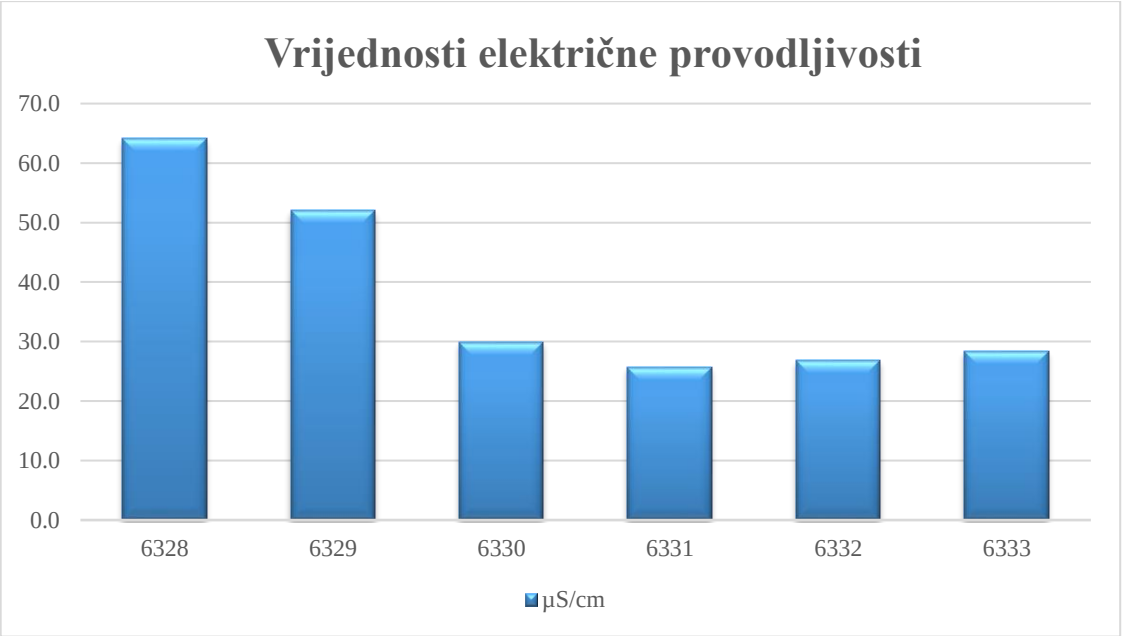
Slika 4.1. Dijagram distribucije pH vrijednosti po uzorcima

Tablica 4.3. Distribucija pH vrijednosti po uzorcima

Uzorak	H_2O	$CaCl_2$	KCl
6328	5,78	5,16	4,31
6329	6,58	5,74	5,17
6330	6,36	5,12	4,69
6331	5,42	4,35	3,84
6332	5,12	3,97	3,51
6333	5,21	4,04	3,61

4.3. Određivanje električne provodljivosti tla (EC)

Na mjerenim podacima (Slika 4.2., Tablica 4.4.) uočava se trend smanjenja vrijednosti električne provodljivosti idući od sjevera prema jugu uzorkovanog područja. Iz mjerenih rezultata vidljivo je kako se usporedbom s uobičajenim vrijednostima električne provodljivosti vodenih otopina (Tablica 4.5.) radi o otopini slabe zaslanjenosti.



Slika 4.2. Dijagram raspodjele vrijednosti električnih provodljivosti na mjerenim uzorcima

Tablica 4.4. Raspodjela vrijednosti električnih provodljivosti na mjerenim uzorcima

Uzorak	**Električna provodljivost EC [µS/cm]**
6328	64,1
6329	52,0
6330	29,9
6331	25,7
6332	26,9
6333	28,4

Tablica 4.5. Uobičajene vrijednosti električne provodljivosti vodenih otopina (Marion i Babcock, 1976)

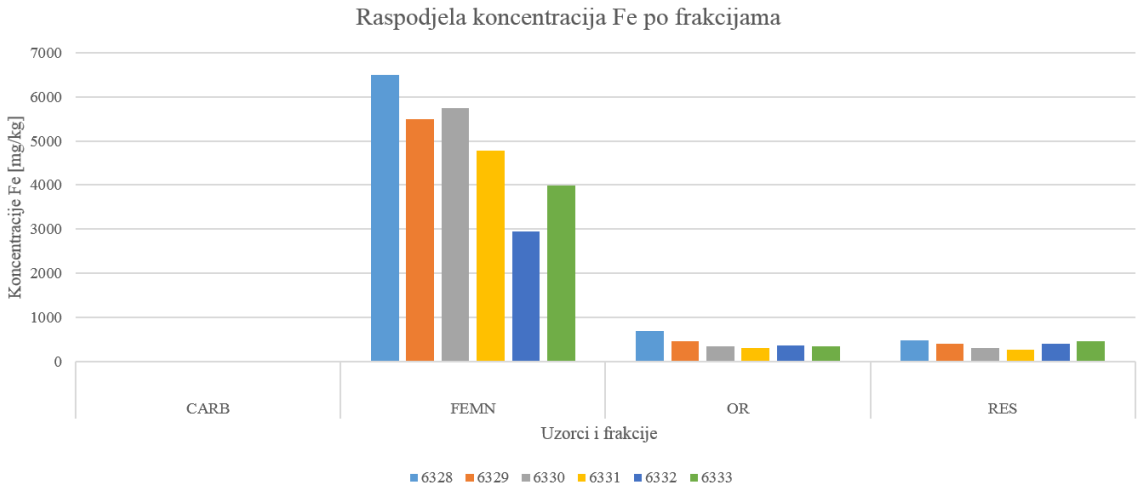
Otopina	**µS/cm**
Apsolutno čista voda	0,055
Destilirana voda	0,5
Kišnica	5 – 30
Voda za piće	500 – 1000
Podzemna voda	30 – 2000
Industrijska otpadna voda	≥ 5000
Morska voda	54 000
Koncentrirane kiseline i baze	do 1 000 000

4.4. Rezultati sekvencijske ekstrakcijske analize (BCR)

Svi dobiveni rezultati raspodjele koncentracija elemenata dobivenih metodom sekvencijske ekstracijske analize, kod kojih se u barem jednoj frakciji istraživani element može detektirati mjernim uređajem, su prikazani u grafičkom obliku pomoću dijagrama te podacima u Tablicama (4.6. do 4.10.).

4.4.1. Željezo (Fe)

Najveća količina koncentracije Fe dobivene sekvencijskom ekstracijskom analizom bila je vezana na oksidativnu frakciju (FEMN), dok su u karbonatnoj frakciji (CARB) bile ispod granice detekcije mjernog uređaja (Slika 4.3., Tablica 4.6.). Fe je element s najvećom zabilježenom koncentracijom po frakcijama.



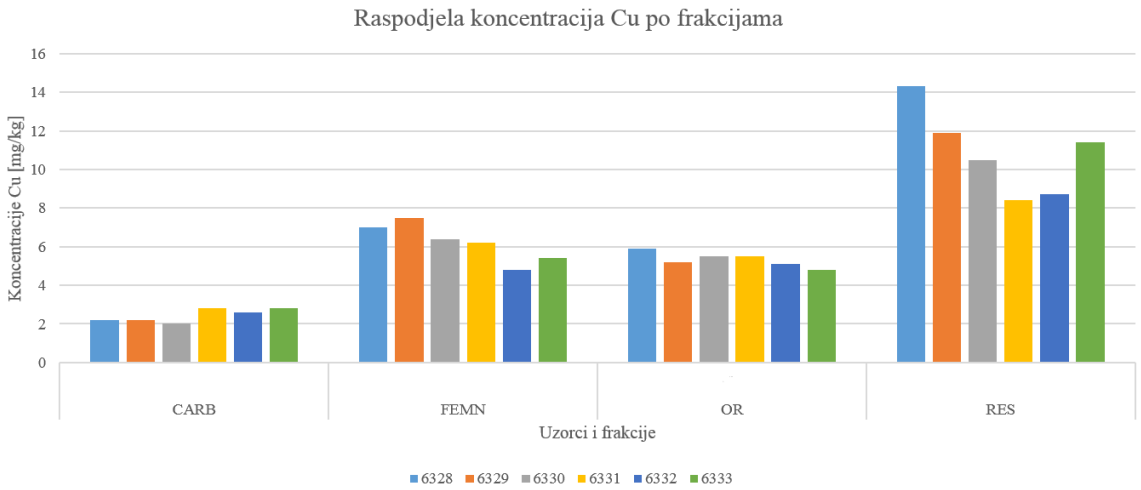
Slika 4.3. Raspodjela koncentracije Fe [mg/kg] po frakcijama uzoraka

Tablica 4.6. Raspodjela koncentracije Fe [mg/kg] u frakcijama uzoraka, IGD-ispod granica detekcije

Uzorak	CARB [mg/kg]	FEMN [mg/kg]	OR [mg/kg]	RES [mg/kg]
6328	IGD	6496,0	683,5	471,3
6329	IGD	5491,9	451,5	409,7
6330	IGD	5742,3	340,6	308,5
6331	IGD	4771,7	302,7	256,5
6332	IGD	2937,7	367,9	398,7
6333	IGD	3990,5	343,1	450,9

4.4.2. Bakar (Cu)

Najviša koncentracija Cu zapažena je na rezidualnoj frakciji (RES), a najniža u karbonatnoj (CARB) (Slika 4.4., Tablica 4.7.). Dobivena je sljedeća raspodjela Cu po frakcijama: RES >FEMN > OR > CARB.



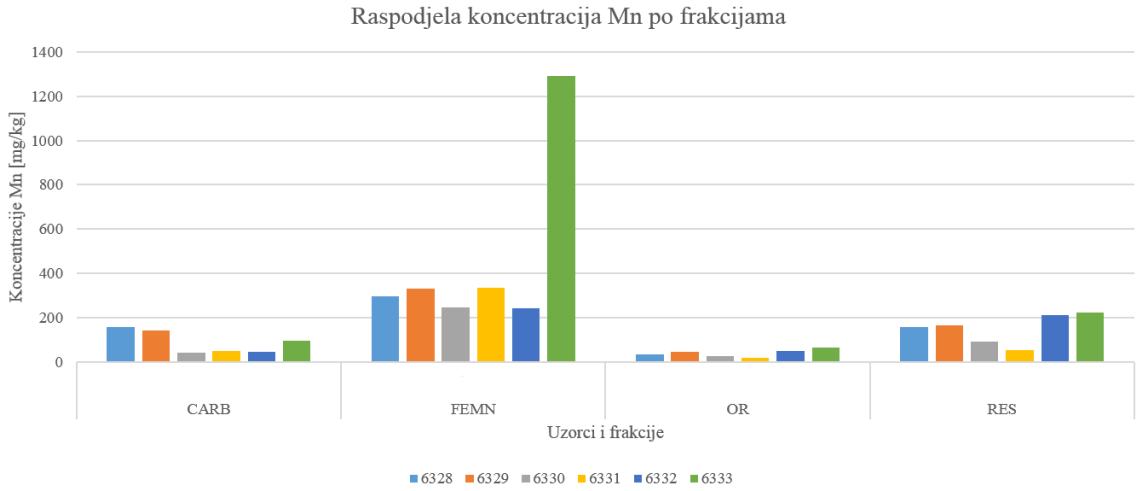
Slika 4.4. Raspodjela koncentracije Cu [mg/kg] po frakcijama uzoraka

Tablica 4.7. Raspodjela koncentracije Cu [mg/kg] u frakcijama uzoraka

Uzorak	**CARB [mg/kg]**	**FEMN [mg/kg]**	**OR [mg/kg]**	**RES [mg/kg]**
6328	2,2	7	5,9	14,3
6329	2,2	7,5	5,2	11,9
6330	2	6,4	5,5	10,5
6331	2,8	6,2	5,5	8,4
6332	2,6	4,8	5,1	8,7
6333	2,8	5,4	4,8	11,4

4.4.3. Mangan (Mn)

Mn se u koncentracijama po frakcijama nalazi u ovim omjerima: FEMN > RES > CARB > OR. Uočava se jedna izrazito visoka vrijednost na uzorku 6333 u oksidativnoj frakciji (FEMN) koja bi mogla biti posljedica greške u mjerenju (Slika 4.5., Tablica 4.8.).



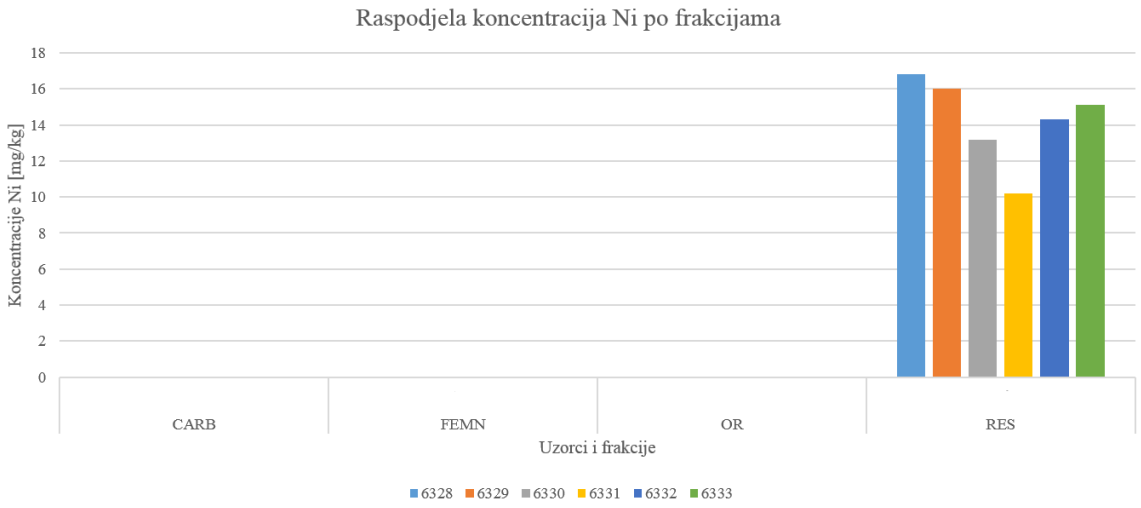
Slika 4.5. Raspodjela koncentracije Mn [mg/kg] po frakcijama uzoraka

Tablica 4.8. Raspodjela koncentracije Mn [mg/kg] u frakcijama uzoraka

Uzorak	**CARB [mg/kg]**	**FEMN [mg/kg]**	**OR [mg/kg]**	**RES [mg/kg]**
6328	157,8	294,5	35,3	157,5
6329	140,4	332,3	47,3	165,3
6330	42,7	244,4	27,3	93,2
6331	49,1	335,9	18	52,5
6332	44,4	241	49,1	210,7
6333	95,8	1292	63,6	222,8

4.4.4. Nikal (Ni)

Koncentracija Ni izmjerene su samo u rezidualnoj frakciji, za ostale frakcije Ni je ispod granice detekcije mjernog uređaja (Slika 4.6., Tablica 4.9.). Maksimalna vrijednost očitana je u uzorku 6328 i iznosi 16,8 mg/kg.



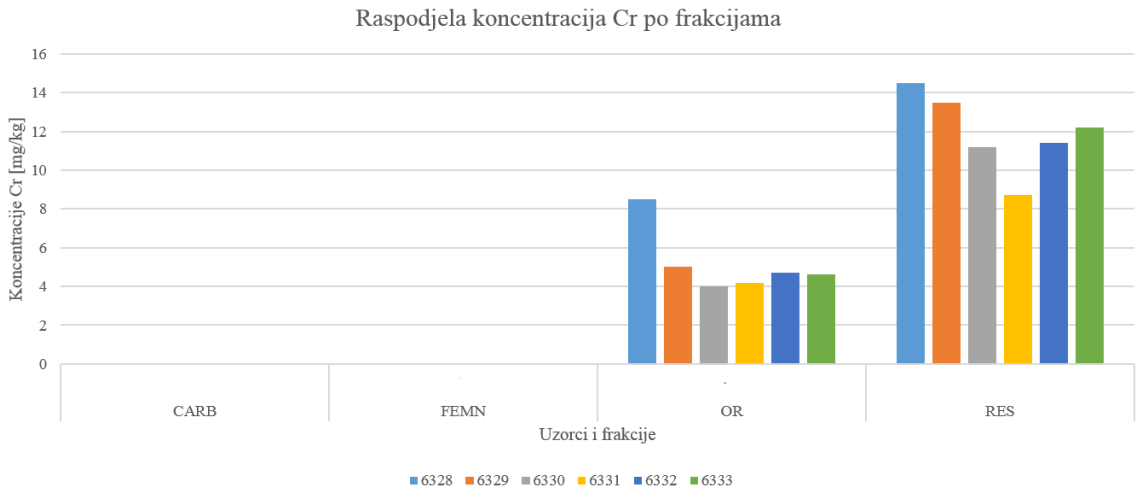
Slika 4.6. Raspodjela koncentracije Ni [mg/kg] po frakcijama uzoraka

Tablica 4.9. Raspodjela koncentracije Ni [mg/kg] u frakcijama uzoraka, IGD-ispod granica detekcije

Uzorak	CARB [mg/kg]	FEMN [mg/kg]	OR [mg/kg]	RES [mg/kg]
6328	IGD	IGD	IGD	16,8
6329	IGD	IGD	IGD	16
6330	IGD	IGD	IGD	13,2
6331	IGD	IGD	IGD	10,2
6332	IGD	IGD	IGD	14,3
6333	IGD	IGD	IGD	15,1

4.4.5. Krom (Cr)

Mjerene vrijednosti Cr zapažene su u rezidualnoj i organskoj frakciji, s time da se u rezidualnoj frakciji nalaze veće količine Cr (Slika 4.7., Tablica 4.10.). Za organsku i karbonatnu frakciju koncentracije kroma su ispod granice detekcije.



Slika 4.7. Raspodjela koncentracije Cr [mg/kg] po frakcijama uzoraka

Tablica 4.10. Raspodjela koncentracije Cr [mg/kg] u frakcijama uzoraka

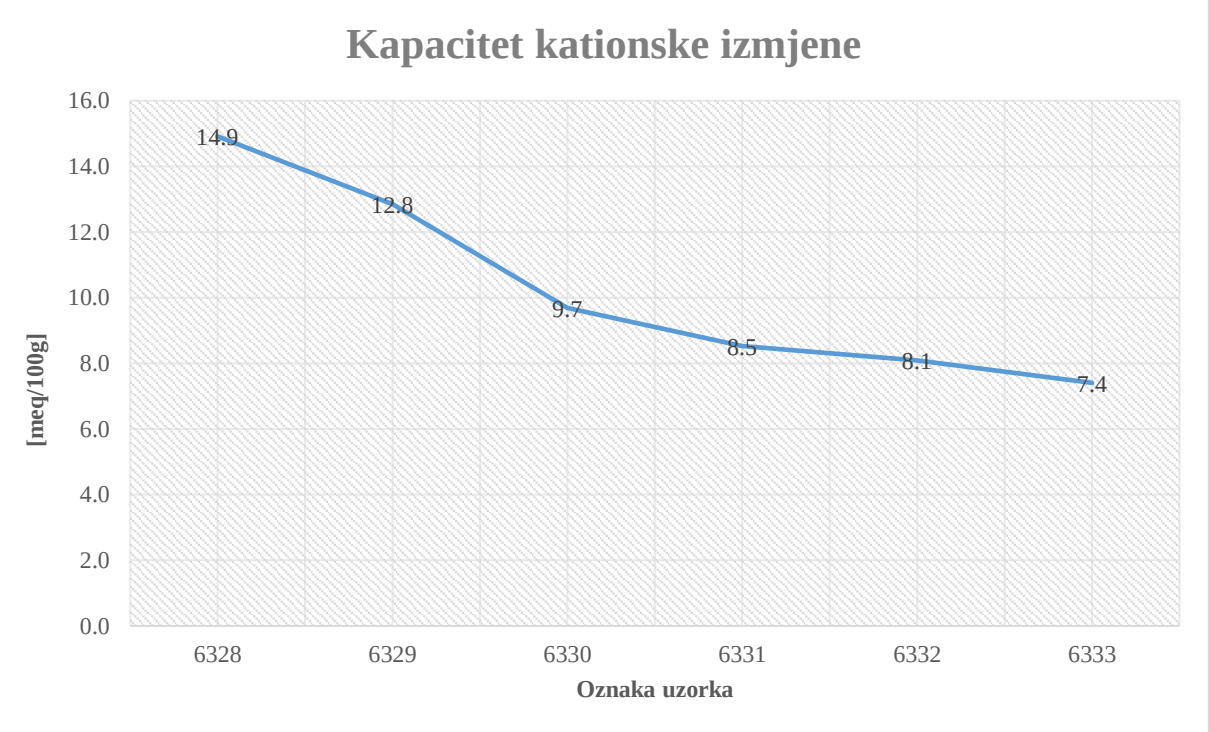
Uzorak	**CARB [mg/kg]**	**FEMN [mg/kg]**	**OR [mg/kg]**	**RES [mg/kg]**
6328	IGD	IGD	8,5	14,5
6329	IGD	IGD	5	13,5
6330	IGD	IGD	4	11,2
6331	IGD	IGD	4,2	8,7
6332	IGD	IGD	4,7	11,4
6333	IGD	IGD	4,6	12,2

4.5. Rezultati određivanja kapaciteta kationske izmjene (CEC)

Mjerenja ukazuju na smanjenje kapaciteta kationske izmjene u uzorcima idući od sjevernijeg područja istraživanja prema južnome, što se podudara s pH vrijednostima koje imaju isti takav trend. Najviša vrijednost je u prvom uzorku (6328) te iznosi 14,9 meq/100g, dok je najniža u zadnjem (6333) i iznosi 7,4 meq/100g (Slika 4.8., Tablica 4.11.).

Nizak CEC upućuje na to kako tlo ima nisku otpornost na promjene u kemizmu tla. Prikazane su ocjene za otpornost promjene kemizma u tlu na temelju kapaciteta kationske izmjene (Tablica 4.13.).

Iz dobivenih rezultata vidljivo je kako je otpornost na promjenu kemizma tla vrlo niska do niska.



Slika 4.8. Raspodjela vrijednosti kapaciteta kationske izmjene po uzorcima

Tablica 4.11. Vrijednosti kapaciteta kationske izmjene u [meq/100g]

Uzorak	Kapacitet ionske izmjene [meq/100g]
6328	14,9
6329	12,8
6330	9,7
6331	8,5
6332	8,1
6333	7,4

Tablica 4.12. Vrijednosti kapaciteta kationske izmjene u [cmol/kg]

Uzorak	Kapacitet ionske izmjene [cmol/kg]
6328	7,5
6329	6,4
6330	4,8
6331	4,3
6332	4,0
6333	3,7

Tablica 4.13. Ocjena otpornosti tla promjeni kemizma u tlu na temelju CEC-a (Hazelton i Murphy, 2007)

Ocjena	[cmol/kg]
Vrlo niska	< 6
Niska	6-12
Srednja	12-25
Visoka	25-40
Vrlo visoka	>40

5. DISKUSIJA

Jedan od glavnih načina utjecaja odlagališta otpada na mjereno područje je moguća aerodepozicija na površinski sloj uzorkovanja. Aerodepozicija je uzrokovana transportom vjetra. Otvoreni dio odlagališta otpada (Slika 5.1.) bi mogao predstavljati izvor potencijalno štetnog materijala koji bi mogao dospjeti na uzorkovano poljoprivredno tlo.



Slika 5.1. Trenutno stanje na odlagalištu neopasnog otpada Mraclinska Dubrava – otvoreni dio odlagališta (http://www.vgcistoca.hr/odlagaliste-neopasnog-otpada-mraclin/)

Pošto je ustanovljeno kako su tla jako do slabo kisela, potrebno je razmotriti utjecaj takvog tla na mobilnost elemenata koji se u njemu nalaze, odnosno, valjalo bi razmotriti mogućnost brze migracije potencijalno toksičnih elemenata kroz površinski sloj tla. S promjenom pH vrijednosti mijenja se naboj koloida tla, posebice kod organske tvari. Smanjivanje naboja jako utječe na pad sorpcijske sposobnosti humusa u kiseloj sredini, odnosno općenito u redukcijskim uvjetima. Jedna od važnijih posljedica tla su i toksičnost aluminija, mangana i željeza (Zhang i sur., 2007). Redukcijski uvjeti nastali lokalnim zakiseljavanjem pogoduju nastanku reduciranih oblika Fe i Mn, koji su topljiviji u vodi od njihovih oksidiranih oblika pa višak Fe i Mn djeluje toksično (Čoga i Slunjski, 2018).

Prema Vukadinović i Vukadinović (2011), rezultati mjerenja pH u 0,01 mol dm^{-3} $CaCl_2$ su po vrijednosti između supstitucijske kiselosti (u 1 mol dm^{-3} KCl) i aktualne kiselosti (u vodi). Takva raspodjela rezultata vidljiva je u mjerenju na uzorcima tla u blizini neopasnog otpada Marclinska Dubrava. (Slika 4.2.).

Naime, pH utječe na dostupnost raznih hranjivih tvari, toksičnih elemenata te kemikalija za korijenje biljaka u tlu. Stoga, pH je vrlo dobar pokazatelj za poneke nedostatke ishrane biljaka i toksične efekte (Brady, 1984; McKenzie i sur., 2004).

Vrijednosti pH u uzorcima se mijenjaju. Na prvim točkama istraživanja (sjeverni dio istraživanog područja) vrijednosti su više, te padaju idući prema zadnjim točkama uzorkovanja, odnosno prema jugu. Kapacitet kationske izmjene (CEC) te vrijednosti električne provodljivosti (EC) prate isti takav trend snižavanja od sjevera prema jugu lokacije istraživanja. Prema starijim istraživanjima (IPZ Uniprojekt TERRA d.o.o., 2017) poznato je da se na površini nalaze pretežno glinovito – prašinasti sedimenti s ponešto sitnog pijeska. To se podudara s rezultatima dobivenim za CEC, budući su kapaciteti kationskih izmjena dosta niži od, primjerice organske tvari, kod koje je vrlo visok i iznosi od 250 do 400 meq/100 g (Moore, 1998). U nezaslanjenim tlima količina i vrsta kationa u otopini tla ovisi prvenstveno o zasićenosti adsorpcijskog kompleksa tla bazama. U kiselim tlima povećan je sadržaj H^+ i Al^{3+} iona na adsorpcijskom kompleksu i u otopini tla (Čoga i Slunjski, 2018).

Za kretanje Cd, Cu, Pb, Ni i Zn prema podzemnoj vodi treba uzeti u obzir organske komplekse, pH tla i podzemne vode, količinu otopljenih soli u tlu te biodostupnost tih elemenata u tlu i podzemnoj vodi. Mobilnost i biodostupnost ovih metala u tlu se generalno smanjuje povećanjem pH vrijednosti, sadržajem organske tvari, kapaciteta kationske izmjene i redoks potencijala. Nizak pH (ispod 4) i nizak redoks potencijal posreduju otapanju željeznih minerala i olakšavaju kretanje u tlu (Deverel i sur., 2012).

5.1. Analiza elemenata pojedinačno

Vrijednosti elemenata koji su bili podvrgnuti analizi sekvencijske ekstrakcije na uzorkovanim uzorcima su podvrgnute usporedbi s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14) s dva pristupa. Prvi je taj da se uspoređivao zbroj koncentracija prvih triju koraka sekvencijske ekstrakcijske analize svakog elementa

zasebno, kako bi se prema Miko i sur. (2003.) dobila koncentracija koja je u standardnim uvjetima dostupna u okolišu. Dobiva se prema formuli: Σ= CARB+FEMN+OR. Drugi pristup podrazumijeva i uračunavanje četvrtog koraka BCR analize, koji simulira teško ostvarive uvjete u okolišu (Σ = CARB+FEMN+OR+RES) (Trebeš, 2017.).

U Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 09/14) stoji kako se poljoprivredno zemljište smatra onečišćenim kada sadrži više teških metala i potencijalno onečišćujućih elemenata od maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK). Tipovi tla, kao i potencijalno onečišćujući elementi i njihove maksimalno dopuštene koncentracije nalaze se u Pravilniku (NN 09/14).

Tablica 5.1. Maksimalno dopuštene koncentracije potencijalno onečišćujućih metala po tipovima tla

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

Prema Pravilniku (NN 09/14), se za teške metale: Cd, Zn i Ni slijedi da ukoliko je pH vrijednost glinastog tla manja od 6,0, tada se primjenjuje granična vrijednost propisana za praškasto – ilovasta tla, a ukoliko je pH vrijednost praškasto – ilovastog tla manja od 6,0, tada se primjenjuje granična vrijednost propisana za pjeskovita tla. U ovom istraživanju se nisu ispitivale vrijednosti Zn, dok su vrijednosti Cd bile ispod granice detekcije mjernog instrumenta. Stoga je samo element Ni podvrgnut ovom izuzetku, budući je pH u tlu za četiri uzoraka bio ispod 6,0, te su se za njih uzimale granične vrijednosti za pjeskovito, umjesto praškasto-ilovastog tla.

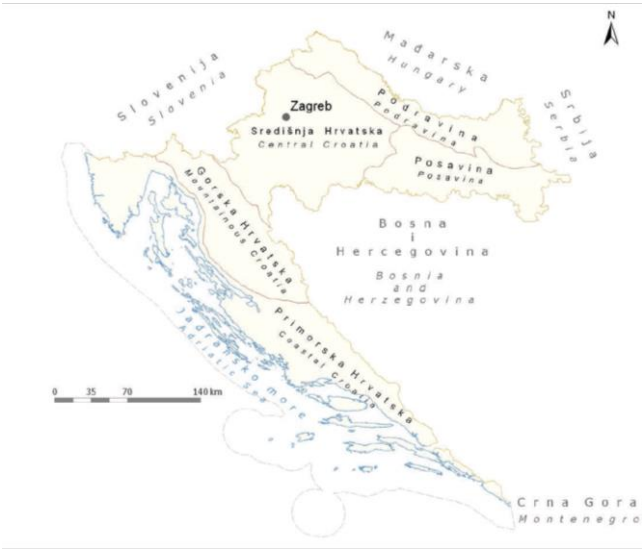
Kada se uzme u obzir raspon vrijednosti maksimalno dozvoljenih koncentracija, stupanj onečišćenja se tada izračunava prema izrazu: So (%) = ukupni sadržaj teških metala u zemljištu/maksimalno dopuštena vrijednost x 100 (NN 09/14). Za interpretaciju se upotrebljavaju sljedeći kriteriji: čisto, neopterećeno zemljište do 25 %, zemljište povećane onečišćenosti 25 -50 %, zemljište velike onečišćenosti 50 – 100%, onečišćeno zemljište 100

– 200 % te zagađeno zemljište više od 200% od graničnih vrijednosti (NN 09/14). Prateći navedene kriterije za interpretaciju ustanovljen je stupanj onečišćenja koji je prikazan u Tablici 5.2.

Tablica 5.2. Stupanj onečišćenja uzoraka tla [%]

Uzorak	Cr	Cu	Ni
6328	29	33	56
6329	23	30	32
6330	19	27	27
6331	16	25	34
6332	20	23	48
6333	21	27	50
<25 % čisto, neopterećeno zemljište			
25-50 % zemljište povećane onečišćenosti			
50-100 % zemljište velike onečišćenosti			
100-200 % onečišćeno zemljište			
>200 % zagađeno zemljište			

Za potrebe usporedbe rezultata koncentracija elemenata s koncentracijom tih istih elemenata u tlima Hrvatske, u daljnjem tekstu je korišten Geokemijski atlas Republike Hrvatske (Halamić i Miko, 2009). Regija uzorkovanja smještena je u Središnjoj Hrvatskoj.

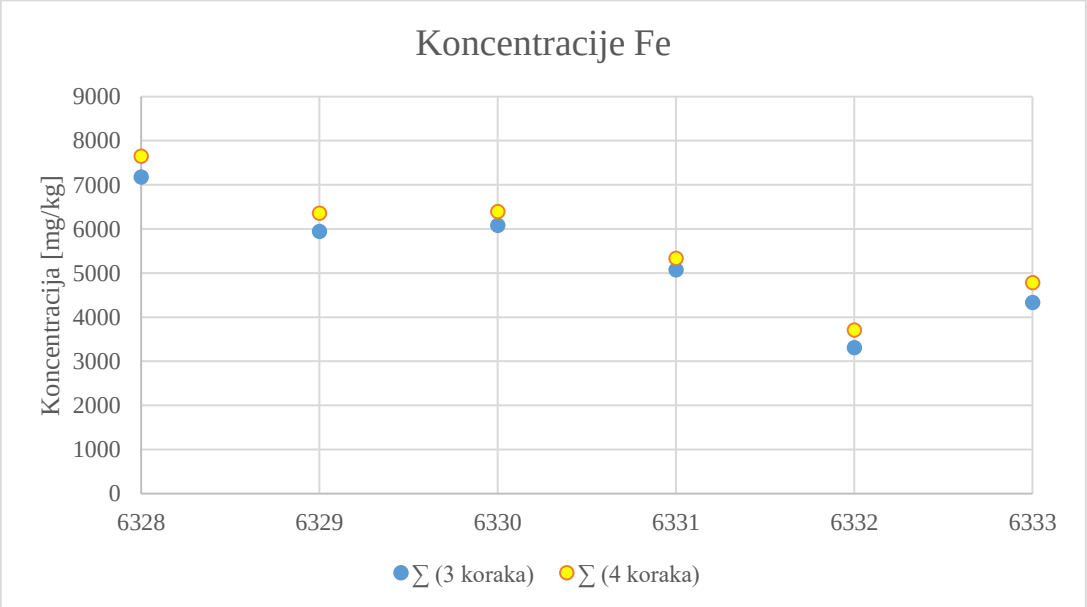


Slika 5.2. Geografske regije Republike Hrvatske (Halamić i Miko, 2009).

5.1.1. Željezo (Fe)

Fe je umjereno mobilno kao Fe^{2+}, a nije mobilno kao Fe^{3+}. Njegova dostupnost biljkama u najvećoj mjeri ovisi o reakciji tla i redoks potencijalu. Biljkama je Fe pristupačnije u kiselim tlima dok se njegov nedostatak javlja uglavnom na karbonatnim i alkalnim tlima (Čoga i Slunjski, 2018.)

Za njegovu pojavu u tlu vrlo je važno to što je glavni sastojak feromagnezijevih alumosilikata. Raspon koncentracija Fe u tlu Središnje Hrvatske je od 6000 do 69 400 mg/kg s medijanom od 29 600 mg/kg (Halamić i Miko, 2009.). Maksimalne koncentracije Fe uočene su u oksidativnoj frakciji (FEMN) i ne prelaze 8000 mg/kg, što znači da su ispod medijana za regiju u kojoj se istraživalo. Mjerene koncentracije Fe nije moguće usporediti s Pravilnikom (NN 09/14) jer se ne smatra potencijalno onečišćujućim metalom te nije uvršten u dane tablice Pravilnika (NN 09/14).

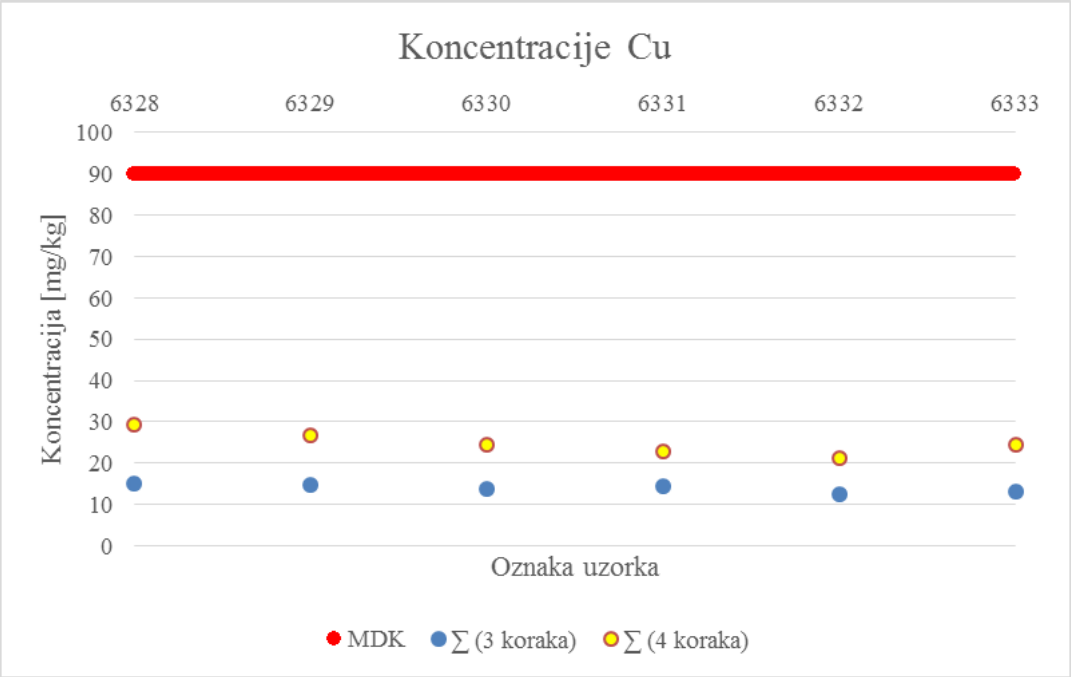


Slika 5.3. Koncentracije Fe (mg/kg) dobivene BCR analizom

5.1.2. Bakar (Cu)

Termin „teški metali onečišćivači“ zamijenjen je terminom „sastavni teški metali“ zato što se na teške metale, kao što su Zn i Cu, u nekim okolnostima može gledati kao na nutrijente, a ponekad kao neželjene komponente (EPA, 1999).

Koncentracija Cu u tlima Središnje Hrvatske kreće se u rasponu od 3 do 248 mg/kg sa vrijednošću medijana od 19 mg/kg. Na mjerenim uzorcima tek u rezidualnoj frakciji je prijeđen medijan za Središnju Hrvatsku pa se može pretpostaviti kako Cu teško može dospjeti u okoliš u opasnijim količinama jer je otapanje rezidualne frakcije u prirodnim uvjetima vrlo teško postići. Rezultati mjerenja za sve uzorke su ispod maksimalne dopuštene koncentracije koja je propisana Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14), ali se za pet od šest uzoraka tlo tretira kao zemljište povećane onečišćenosti. Tek jedan uzorak je karakteriziran kao čisto, neopterećeno zemljište (Tablica 5.2.).

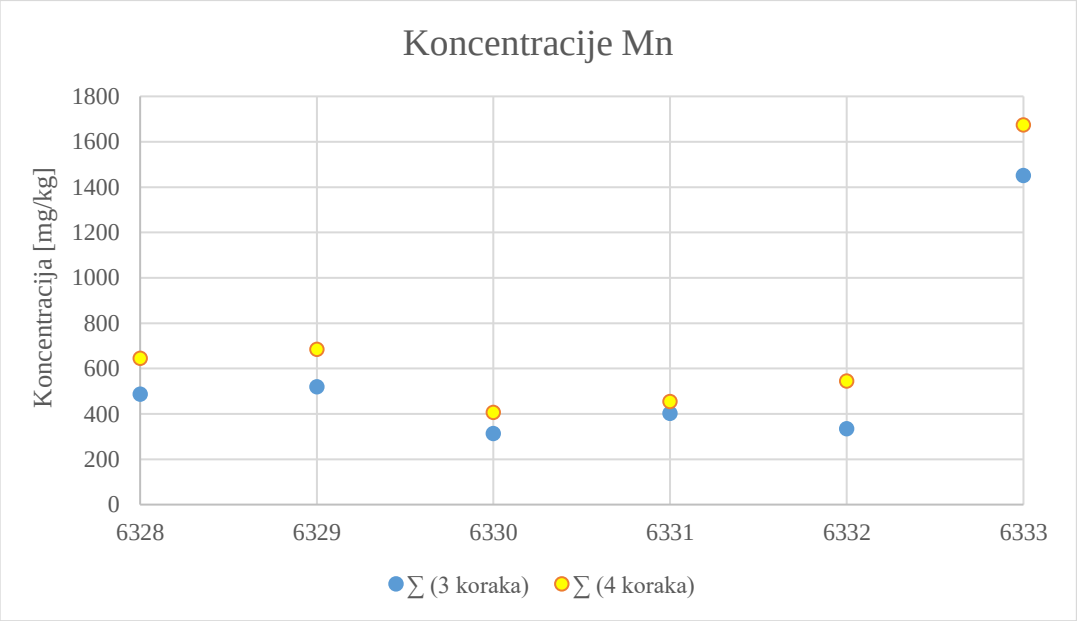


Slika 5.4. Usporedba dviju suma koncentracija Cu (mg/kg) dobivenih BCR analizom sa MDK iz Pravilnika o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14)

5.1.3. Mangan (Mn)

Mn je mobilan samo u kiselom reducirajućem okolišu gdje može biti i toksičan za rast i razvoj biljaka (Čoga i sur. 2010). Mobilan je u obliku Mn^{2+} iona. Postaje termodinamički nestabilan u reduktivnim uvjetima, pri čemu dolazi do njegovog otapanja.

Ovisno o redoks potencijalu i pH reakciji, Mn se u taložnom okolišu može odvojiti od Fe. Raspon Mn u tlima središnje Hrvatske kreće se od 131 do 5619 mg/kg s vrijednošću medijana od 551 mg/kg (Halamić i Miko, 2009.). Sličnog raspona medijanu su i koncentracije dobivene mjerenjem, osim uzorka 6333 za kojeg se pretpostavlja da je riječ o grešci u mjerenju. Dobivene koncentracije Mn nije moguće usporediti s Pravilnikom (NN 09/14) jer ga se ne smatra potencijalno onečišćujućim metalom pa nije uvršten u danu tablicu.

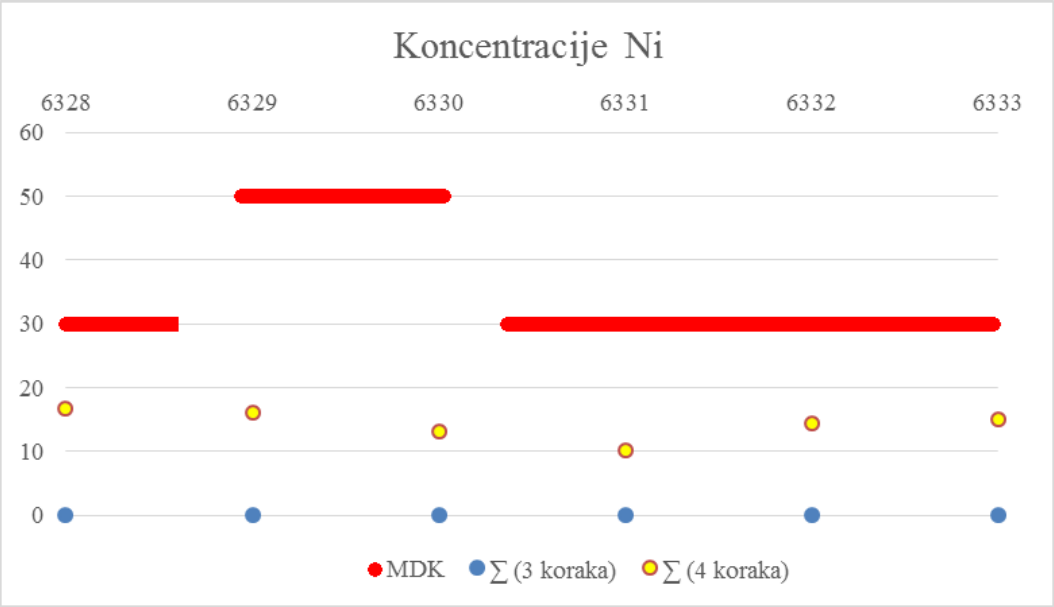


Slika 5.5. Koncentracije Mn (mg/kg) dobivene BCR analizom

5.1.4. Nikal (Ni)

Ni je relativno slabo pokretljiv u tlu radi velike tendencije adsorpcije na minerale glina i na Fe i Mn spojeve. Feromagnezijevi minerali se razmjerno lako troše pa Ni u tlima može biti mobiliziran kiselim kišama (Čoga i Slunjski, 2018.). Izmjerene koncentracije Ni u tlima Središnje Hrvatske kreću se od 12 do 427 mg/kg s medijanom od 33 mg/kg. U mjerenim uzorcima, očitava ga se samo u rezidualnoj frakciji. Kreće se u vrijednostima od 10 do 17 mg/kg, što znači da je ispod vrijednosti medijana Središnje Hrvatske.

U ovom slučaju Ni ulazi u granične vrijednosti dopuštenih koncentracija prema Pravilniku (NN 09/14) za četiri uzorka jer su se zbog niskog pH (<6) uzimale MDK vrijednosti za pjeskovito tlo, umjesto praškasto – ilovastog tla. Preostala dva uzorka uspoređuju se sa vrijednostima koje odgovaraju praškasto – ilovastom tlu jer im pH prelazi 6. Budući se radi o rezidualnoj frakciji, mjerena koncentracija se ne smatra opasnom jer će se Ni veoma teško mobilizirati u tlu pod uvjetima koji vladaju u prirodi, ali treba napomenuti kako se radi o onečišćenom zemljištu na uzorcima 6328 i 6333, dok se za ostale uzorke zemljište smatra zemljištem velike onečišćenosti (Tablica 5.2.).

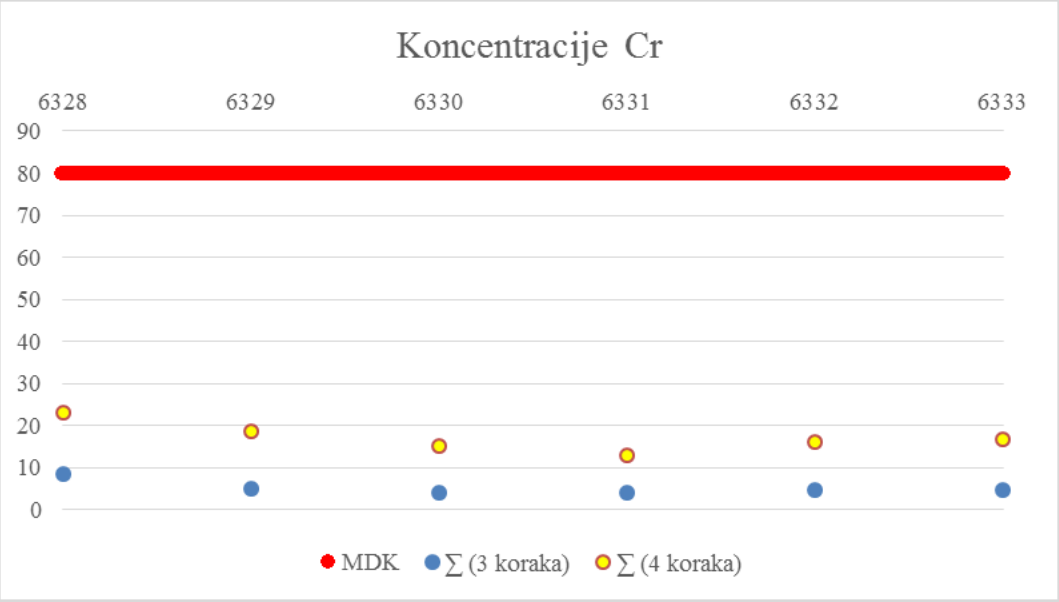


Slika 5.6. Usporedba dviju suma koncentracija Ni (mg/kg) dobivenih BCR analizom sa MDK iz Pravilnika o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14)

5.1.5. Krom (Cr)

Kod viših pH vrijednosti mali dio Cr^{3+} u tlu se može oksidirati u kromat (CrO_4^{2-}) koji je vrlo toksičan. Organska tvar sadrži reducirajuće agense i kompleksne skupine koje mogu stabilizirati kromatni oblik, što ustvari znači da tlo ima sposobnost detoksikacije kromatnog oblika i imobilizacije Cr. Toksičnost je moguća samo pod uvjetom da tla i voda za piće sadrže povišene koncentracije šesterovalentnog kroma (Cr^{6+}) koji je kancerogen.

Raspon koncentracija Cr u tlima Središnje Hrvatske je od 28 do 524 mg/kg s vrijednošću medijana od 74 mg/kg. Cr je u ispitivanim uzorcima detektiran samo u organskoj te rezidualnoj frakciji, a koncentracije su i više puta manje od spomenutog medijana, te se isto tako nalaze ispod granice MDK Pravilnika (NN 09/14). Stoga se može primjetiti kako Cr ne bi trebao predstavljati opasnost na istraživanom području. U samo jednom uzorku (6328) je tlo definirano kao zemljište povećane onečišćenosti, dok svi drugi uzorci spadaju pod čista, neopterećena zemljišta (Tablica 5.2.).



Slika 5.7. Usporedba dviju suma koncentracija Cr (mg/kg) dobivenih BCR analizom sa MDK iz Pravilnika o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14)

6. ZAKLJUČAK

Cilj ovog istraživanja bio je preliminarno odrediti utjecaj odlagališta neopasnog otpada na kvalitetu tla u blizini odlagališta Mraclinska Dubrava. Odabrano je uzorkovanje površinskog dijela tla (0-30 cm) kako bi se preliminarnim istraživanjem ustanovio utjecaj aerodepozicije s odlagališta na tlo. Provedena su terenska i laboratorijska istraživanja tla. Svijetlo sivo, žućkasto smeđe tlo na kojemu se uzorkovalo determinirano je kao pseudoglej obronačni. Električna provodljivost i pH simultano padaju idući od sjevera prema jugu lokacije istraživanja. Istraživanje se provodilo na sedam elemenata; Fe, Cu, Mn, Ni, Cr, Pb i Cd. Pošto posljednja dva elementa nisu dali niti jednu vrijednost koja bi bila iznad granica detekcije mjernog instrumenta, nisu dalje bili obrađivani niti prikazivani.

Koncentracije potencijalno toksičnih elemenata se u najvećoj mjeri nalaze u rezidualnoj frakciji pa njihovo mobiliziranje u prirodnim uvjetima nije za očekivati. Fe i Mn su u najvećoj mjeri detektirani u oksidativnoj (FEMN) frakciji.

Mjerene vrijednosti pokazale su kako nema izmjerenih koncentracija koje premašuju MDK propisane Pravilnikom (NN 09/14), no određeno je da je zemljište prema istom tom Pravilniku za neke potencijalno toksične elemente povećane onečišćenosti, velike onečišćenosti i u jednom slučaju je onečišćeno.

Generalno prema određivanom sastavu površinskog sloja tla, utjecaja odlagališta neopasnog otpada na poljoprivredno područje, koje se nalazi u njegovoj neposrednoj blizini, nema ili je veoma malen.

Za detaljniju potvrdu ovog istraživanja u budućnosti predlažu se detaljnije fizikalno kemijske analize uzoraka tla te ispitivanje određenih parametara podzemne vode na istoj lokaciji. Također, premda se radi o tlu koje je po svojoj klasifikaciji već predodređeno biti kiselo, trebalo bi provjeriti podatke o emisiji plinova na bakljama koje služe za odvodnju otpadnog plina iz odlagališta. Postoji mogućnost da ti plinovi u sebi sadrže povišene koncentracije štetnih plinova i uzrokuju kiselu kišu.

7. LITERATURA

BOROVČAK,T. (2017): Utjecaj poljoprivrednih površina na nesaturiranu zonu vodocrpilišta Velika Gorica, Diplomski rad, Rudarsko-geološko-naftni fakultet. Sveučilište u Zagrebu, str. 5

BRADY, N.C. (1984). 'The nature and properties of soil.' 9th Edition. Macmillan Publishing Company. New York. 750 str.

ČOGA, L., SLUNJSKI, L. (2018.) Dijagnostika tla u ishrani bilja – Priručnik za uzorkovanje i analitiku tla, str. 77 -183.

ČOGA, L., SLUNJSKI, S., HERAK ĆUSTIĆ, M., HORVAT, T., PETEK, M., GUNJAČA, J. (2010.) Effect of soil pH reaction on manganese content and dynamics in grapevine (Vitis vinifera L.). Acta Horticulturae 868: 203-208.

DEVEREL, S.J., GOLDBERG, S., FUJI, R. (2012.) – Chemistry of trace elements in soils and groundwater. In: W.W.Wallender and K.K. Tanji (eds.) ASCE Manual and Reports on Engineering Practice No. 71 Agricultural Salinity Assessment and Management (2nd Edition). ASCE, Reston, VA. Chapter 4, str. 89-137.

HALAMIĆ, J., MIKO, S. (ur.). (2009). Geokemijski atlas Republike Hrvatske. Hrvatski geološki institut, Zagreb., str. 11-84.

HAZELTON, P., MURPHY, B. (2007): Interpreting soil test results - what do all the numbers mean?, NSW Department of Natural Resources, CSIRO Publishing, Australia, str. 70- 122

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO) 10390 (2005)

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO) 11466 (1995)

IPZ UNIPROJEKT MCF D.O.O. (1999): Studija utjecaja na okoliš sanacije i proširenja odlagališta komunalnog otpada "Mraclinska Dubrava" – Velika Gorica,

IPZ UNIPROJEKT TERRA D.O.O. (2017): Elaborat zaštite okoliša – ocjena o potrebi procjene Izmjena zahvata izgradnje odlagališta neopasnog otpada "Mraclinska Dubrava" u Velikoj Gorici – Velika Gorica

LASZOWSKI, E. (1924): Povijest plemenite općine Turopolja. Svezak III. Prosvjetni rad. Zagreb: Izdao Emilij Lszowski o trošku Plemenite općine turopoljske.

LONČARIĆ, Z. (2014): Plodnost i opterećenost tala u pograničnome području Poljoprivredni fakultet Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku Kralja Petra Svačića 1d, Osijek, Hrvatska, str. 21-22

MARION, G.M., BABCOCK, K.L. (1976): Predicting specific conductance and salt concentration in dilute aqueous solutions. Soil Sci. 122, 181–187

MCKENZIE, N. J., JACQUIER, D., ISBELL.S, BROWN, K. (2004). 'Australian Soils and Landscapes – An illustrated compendium.' (CSIRO Publishing: Melbourne.)

MIKO, S., DURN, G., ADAMCOVÁ, R., ČOVIĆ, M., DUBIKOVÁ, M., SKALSKÝ, R.,KAPELJ, S., OTTNER, F., (2003): Heavy metal distribution in karst soil from Croatia and Slovakia. Environmental Geology 45, str. 262 – 272

NARODNE NOVINE (2014): Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja, NN 9/2014

PIKIJA, M. (1987): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, list Sisak L 33-93. Institut za geološka istraživanja Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd.

ROSENBERG E., PANNE, U. (2014): Handbook of Spectroscopy, Vol. 1, Wiley-VCH atomic absorption spectrometry (AAS) and atomic emission spectrometry (AES). Ur. Ginter Gauglitz i David S. Moore. 506-584 str.

STRGAR KUREČIĆ, M: Interna skripta, 5. Predavanje - Osnove o boji, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Katedra za reprodukcijsku fotografiju

TREBEŠ, J. (2017): Mineraloške i geokemijske značajke tla industrijske zone istočnog dijela grada Zagreba, Diplomski rad, Rudarsko-geološko-naftni fakultet. Sveučilište u Zagrebu, str. 71.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1999): background report on fertilizer use, contaminants and regulations, National Program Chemicals DivisionOffice of Pollution Prevention and Toxics Washington, D.C. 20460

VUKADINOVIĆ, V., VUKADINOVIĆ, V. (2011): Ishrana bilja, Poljoprivredni fakultet Osijek, Osijek str. 25-103.

WILSON, W.E., MOORE, J.E. (1998): Glossary of hydrology, American Geological Institute

ZHANG, X. G., HUMPHRIES, A., AURICHT, G. (2007): Genetic variabilit and inheritance of aluminium tolerance as indicated by long root regrowth in lucerne (Medicago sativa L.). Euphytica, 157 (1-2): 177-184.

ZIMMERMAN, A. J., WEINDORF, D.C. (2010.) Heavy Metal and Trace Metal Analysis in Soil by Sequential Extraction: A Review of Procedures

ZWAHLEN, F. (2004): Vulnerability and risk mapping for the protection of carbonate (karst)aquifers, EUR 20912. Brussels 7 European Commission, Directorate-General XIIScience, Research and Development, str. 297.

Izvori sa interneta:

https://geoportal.dgu.hr/services/inspire/orthophoto_2017/wms (12.1.2019.)

http://www.bioportal.hr/gis/ (14.1.2019.)

http://www.haop.hr/hr/tematska-podrucja/odrzivo-koristenje-prirodnih-dobara-i-ekoloska-mreza/ekoloska-mreza (15.1.2019.)

http://www.vgcistoca.hr/odlagaliste-neopasnog-otpada-mraclin/ (20.1.2019.)

http://tlo-i-biljka.eu/iBaza/Pedo_HR/index.html (18.1.2019.)

PRILOZI

Prilog 1. Usporedba mjerenih koncentracija dobivenih sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14).

Koncentracije Fe (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom

Uzorak	CARB [mg/kg]	FEMN [mg/kg]	OR [mg/kg]	RES [mg/kg]	∑ (3 koraka)	∑ (4 koraka)
6328	0	6496,0	683,5	471,3	7179,5	7650,8
6329	0	5491,9	451,5	409,7	5943,4	6353,1
6330	0	5742,3	340,6	308,5	6082,9	6391,4
6331	0	4771,7	302,7	256,5	5074,4	5330,9
6332	0	2937,7	367,9	398,7	3305,6	3704,3
6333	0	3990,5	343,1	450,9	4333,6	4784,5

Usporedba koncentracije Cu (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14)

Uzorak	CARB [mg/kg]	FEMN [mg/kg]	OR [mg/kg]	RES [mg/kg]	∑ (3 koraka)	∑ (4 koraka)
6328	2,2	7	5,9	14,3	15,1	29,4
6329	2,2	7,5	5,2	11,9	14,9	26,8
6330	2	6,4	5,5	10,5	13,9	24,4
6331	2,8	6,2	5,5	8,4	14,5	22,9
6332	2,6	4,8	5,1	8,7	12,5	21,2
6333	2,8	5,4	4,8	11,4	13	24,4

Koncentracije Mn (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom

Uzorak	CARB [mg/kg]	FEMN [mg/kg]	OR [mg/kg]	RES [mg/kg]	∑ (3 koraka)	∑ (4 koraka)
6328	157,8	294,5	35,3	157,5	487,6	645,1
6329	140,4	332,3	47,3	165,3	520	685,3
6330	42,7	244,4	27,3	93,2	314,4	407,6
6331	49,1	335,9	18	52,5	403	455,5
6332	44,4	241	49,1	210,7	334,5	545,2
6333	95,8	1292	63,6	222,8	1451,4	1674,2

Usporedba koncentracije Ni (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14)

Uzorak	**CARB [mg/kg]**	**FEMN [mg/kg]**	**OR [mg/kg]**	**RES [mg/kg]**	**∑ (3 koraka)**	**∑ (4 koraka)**
6328	0	0	0	16,8	0	16,8
6329	0	0	0	16	0	16
6330	0	0	0	13,2	0	13,2
6331	0	0	0	10,2	0	10,2
6332	0	0	0	14,3	0	14,3
6333	0	0	0	15,1	0	15,1

Usporedba koncentracije Cr (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14)

Uzorak	**CARB [mg/kg]**	**FEMN [mg/kg]**	**OR [mg/kg]**	**RES [mg/kg]**	**∑ (3 koraka)**	**∑ (4 koraka)**
6328	0	0	8,5	14,5	8,5	23
6329	0	0	5	13,5	5	18,5
6330	0	0	4	11,2	4	15,2
6331	0	0	4,2	8,7	4,2	12,9
6332	0	0	4,7	11,4	4,7	16,1
6333	0	0	4,6	12,2	4,6	16,8