

Utjecaj digestata iz bioplinskog postrojenja na kemijske karakteristike tla

Topić, Patricia

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:953319>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-05**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**UTJECAJ DIGESTATA IZ BIOPLINSKOG
POSTROJENJA NA KEMIJSKE KARAKTERISTIKE TLA**

ZAVRŠNI RAD

PATRICIA TOPIĆ

Matični broj: 1423

Split, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
ZAŠTITA OKOLIŠA

**UTJECAJ DIGESTATA IZ BIOPLINSKOG
POSTROJENJA NA KEMIJSKE KARAKTERISTIKE TLA**

ZAVRŠNI RAD

PATRICIA TOPIĆ

Matični broj: 1423

Split, rujan 2022.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
ENVIRONMENTAL PROTECTION

**INFLUENCE OF DIGESTATE FROM A BIOGAS PLANT
ON CHEMICAL CHARACTERISTICS OF SOIL**

BACHELOR THESIS

PATRICIA TOPIĆ

Parent number: 1423

Split, September 2022.

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski studij Kemijske tehnologije, smjer: Zaštita okoliša

Znanstveno područje: prirodne znanosti

Znanstveno polje: kemija

Tema rada je prihvaćena na 25. izvanrednoj sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: doc. dr. sc. Maša Buljac

UTJECAJ DIGESTATA IZ BIOPLINSKOG POSTROJENJA NA KEMIJSKE KARAKTERISTIKE TLA

Patricia Topić, br. indeksa: 1423

Sažetak:

U ovome radu ispitane su kemijske karakteristike tri uzorka tla: tlo bez dodanog digestata, tlo na koje je digestat dodan prije 17 mjeseci i tlo na koje je digestat dodan par dana prije uzorkovanja, kako bi se vidio utjecaj digestata na ispitivano tlo. Određena je njihova kiselost, količina humusa, udio amonijačnog dušika, sadržaj ukupnih karbonata, količina fiziološki aktivnog vapna, sadržaj zamjenjivog aluminija te udio teških metala (bakar, cink, kadmij, krom, nikal, olovo). Prema dobivenim rezultatima uzorci tla pripadaju skupini umjereno kiselih, odnosno slabo kiselih do neutralnih tala. Svi uzorci su vrlo slabo humozna tla sa niskom opskrbljenosti dušikom, karbonatima i fiziološki aktivnim vapnom. Sadržaj aluminija u tlu bez digestata je 0,05 mg te 0,15 mg u uzorcima sa digestatom. Koncentracije teških metala u ispitivanim uzorcima i digestatu određene su tehnikom masene spektrometrije s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS), a dobiveni rezultati međusobno uspoređeni. U uzorku digestata najniže određena koncentracija ispitivanih teških metala izmjerena je za kadmij ($0,43 \text{ mg kg}^{-1}$), a najviša za cink ($318,00 \text{ mg kg}^{-1}$). U uzorcima tala najniže određene koncentracije ispitivanih teških metala izmjerene su za kadmij, čija koncentracija doseže najvišu vrijednost u uzorku tla na koje je digestat dodan prije 17 mjeseci ($0,07 \text{ mg kg}^{-1}$). Najviše koncentracije ispitivanih teških metala izmjerene su za olovo, čija koncentracija doseže najvišu vrijednost u uzorku tla na koje je digestat dodan prije 17 mjeseci ($12,38 \text{ mg kg}^{-1}$). Usporedbom dobivenih rezultata za digestat i uzorke tala s *Pravilnikom o nusproizvodima i ukidanju statusa otpada*, odnosno *Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja* određene koncentracije teških metala ne prelaze granicu maksimalno dopuštenih količina (MDK).

Ključne riječi: kvaliteta tla, digestat, kiselost, humus, teški metali

Rad sadrži: 48 stranica, 24 slike, 13 tablica, 30 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. izv. prof. dr. sc. Ivica Blažević
2. prof. dr. sc. Sandra Svilović
3. doc. dr. sc. Maša Buljac

predsjednik
član
član-mentor

Datum obrane: 13. rujna 2022.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Undergraduate study of Chemical Technology, orientation: Environmental protection

Scientific area: natural sciences

Scientific field: chemistry

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Tehnology, session no. 25.

Mentor: Maša Buljac, PhD, assistant professor

INFLUENCE OF DIGESTATE FROM A BIOGAS PLANT ON CHEMICAL CHARACTERISTICS OF SOIL

Patricia Topić, index number: 1423

Abstract:

In this bachelor thesis chemical characteristics were investigated of three soil samples: soil without added digestate, soil to which digestate was added 17 months ago, and soil with digestate added a few days before sampling, to see the impact of digestate on the tested soil. The characteristics of the samples that were determined are acidity, humus, ammonium nitrogen, carbonates, physiologically active lime, exchangeable aluminum and heavy metals (copper, zinc, cadmium, chromium, nickel, lead). According to the obtained results, all samples of soils belong to the group of moderately acidic, or weakly acidic to neutral soils. All samples are very weakly humus soils with a low supply of nitrogen, carbonates and physiologically active lime. The aluminum content in the soil without digestate is 0.05 mg and 0.15 mg in samples with digestate. The concentrations of heavy metals in the tested samples and digestate were determined using the technique of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), and the obtained results were compared with each other. In the digestate sample, the lowest determined concentration of tested heavy metals was measured for cadmium (0.43 mg kg^{-1}), and the highest for zinc ($318.00 \text{ mg kg}^{-1}$). In the soil samples, the lowest determined concentrations of the tested heavy metals were measured for cadmium, whose concentration reached the highest value in the soil sample to which the digestate was added 17 months ago (0.07 mg kg^{-1}). The highest concentrations of tested heavy metals were measured for lead, whose concentration reached the highest value in the soil sample to which digestate was added 17 months ago (12.38 mg kg^{-1}). By comparing the obtained results for digestate and soil samples with *Pravilnikom o nusproizvodima i ukidanju statusa otpada*, apropos *Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja*, certain concentrations of heavy metals do not exceed the limit of maximum permissible amounts (MDK).

Keywords: soil quality, digestate, acidity, humus, heavy metals

Thesis contains: 48 pages, 24 figures, 13 tables, 30 references

Original in: Croatian

Defence committee:

- | | |
|--|--------------|
| 1. Ivica Blažević-PhD, associate prof. | chair person |
| 2. Sandra Svilović-PhD, full prof. | member |
| 3. Maša Buljac-PhD, assistant prof. | supervisor |

Defence date: September 13 2022.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Libery of Faculty of Chemistry and Tehnology Split, Ruđera Boškovića 35

Završni rad je izrađen u Zavodu za kemiju okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Maše Buljac, u razdoblju od veljače do rujna 2022. godine. Određivanja teških metala na ICP-MS rađena su u Zavodu za industrijsku ekologiju na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu.

ZAHVALA

Zahvaljujem se dragoj mentorici doc. dr. sc. Maši Buljac na ukazanom povjerenju, stručnom vodstvu i podršci tijekom izrade ovog završnog rada.

Hvala dr. sc. Josipu Radiću i laborantici Marici Mijić na savjetima i pomoći prilikom izrade eksperimentalnog dijela rada.

Prof. dr. sc. Tomislavu Bolanči i dr. sc. Matiji Cvetniću zahvaljujem na stručnoj pomoći pri određivanju teških metala.

Također, veliko hvala mojoj obitelji i prijateljima na podršci tijekom studiranja.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

U ovom završnom radu određivana su/je:

- Kiselost uzoraka tala
- Količina humusa u uzorcima tala
- Udio amonijačnog dušika
- Sadržaj ukupnih karbonata
- Količina fiziološki aktivnog vapna
- Sadržaj zamjenjivog aluminija
- Udio teških metala

SAŽETAK

U ovome radu ispitane su kemijske karakteristike tri uzorka tla: tlo bez dodanog digestata, tlo na koje je digestat dodan prije 17 mjeseci i tlo na koje je digestat dodan par dana prije uzorkovanja, kako bi se vidio utjecaj digestata na ispitivano tlo. Određena je njihova kiselost, količina humusa, udio amonijačnog dušika, sadržaj ukupnih karbonata, količina fiziološki aktivnog vapna, sadržaj zamjenjivog aluminija te udio teških metala (bakar, cink, kadmij, krom, nikal, olovo). Prema dobivenim rezultatima uzorci tla pripadaju skupini umjerenom kiselih, odnosno slabo kiselih do neutralnih tala. Svi uzorci su vrlo slabo humozna tla sa niskom opskrbljenosti dušikom, karbonatima i fiziološki aktivnim vapnom. Sadržaj aluminija u tlu bez digestata je 0,05 mg te 0,15 mg u uzorcima sa digestatom. Koncentracije teških metala u ispitivanim uzorcima i digestatu određene su tehnikom masene spektrometrije s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS), a dobiveni rezultati međusobno uspoređeni. U uzorku digestata najniže određena koncentracija ispitivanih teških metala izmjerena je za kadmij (0,43 mg kg⁻¹), a najviša za cink (318,00 mg kg⁻¹). U uzorcima tala najniže određene koncentracije ispitivanih teških metala izmjerene su za kadmij, čija koncentracija doseže najvišu vrijednost u uzorku tla na koje je digestat dodan prije 17 mjeseci (0,07 mg kg⁻¹). Najviše koncentracije ispitivanih teških metala izmjerene su za olovo, čija koncentracija doseže najvišu vrijednost u uzorku tla na koje je digestat dodan prije 17 mjeseci (12,38 mg kg⁻¹). Usporedbom dobivenih rezultata za digestat i uzorke tala s *Pravilnikom o nusproizvodima i ukidanju statusa otpada*, odnosno *Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja* određene koncentracije teških metala ne prelaze granicu maksimalno dopuštenih količina (MDK).

Ključne riječi: kvaliteta tla, digestat, kiselost, humus, teški metali

ABSTRACT

In this bachelor thesis were investigated chemical characteristics of three soil samples: soil without added digestate, soil to which digestate was added 17 months ago, and soil with digestate added a few days before sampling, to see the impact of digestate on the tested soil. It has been determined acidity, humus, ammonium nitrogen, carbonates, physiologically active lime, exchangeable aluminum and heavy metals (copper, zinc, cadmium, chromium, nickel, lead). According to the obtained results, all samples of soils belong to the group of moderately acidic, or weakly acidic to neutral soils. All samples are very weakly humus soils with a low supply of nitrogen, carbonates and physiologically active lime. The aluminum content in the soil without digestate is 0.05 mg and 0.15 mg in samples with digestate. The concentrations of heavy metals in the tested samples and digestate were determined using the technique of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), and the obtained results were compared with each other. In the digestate sample, the lowest determined concentration of tested heavy metals was measured for cadmium (0.43 mg kg^{-1}), and the highest for zinc ($318.00 \text{ mg kg}^{-1}$). In the soil samples, the lowest determined concentrations of the tested heavy metals were measured for cadmium, whose concentration reached the highest value in the soil sample to which the digestate was added 17 months ago (0.07 mg kg^{-1}). The highest concentrations of tested heavy metals were measured for lead, whose concentration reached the highest value in the soil sample to which digestate was added 17 months ago (12.38 mg kg^{-1}). By comparing the obtained results for digestate and soil samples with *Pravilnikom o nusproizvodima i ukidanju statusa otpada*, apropos *Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja*, certain concentrations of heavy metals do not exceed the limit of maximum permissible amounts (MDK).

Keywords: soil quality, digestate, acidity, humus, heavy metals

SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO.....	2
1.1. PEDOLOŠKA KARTA U KOPRIVNČKO-KRIŽEVAČKOJ ŽUPANIJI ...	3
1.2. PLODNOST I KVALITETA TLA	3
1.3. ANAEROBNA DIGESTIJA	4
1.4. STRUKTURA I POROZITET TLA	5
1.5. ELEMENTARNI SASTAV TLA.....	6
1.6. pH REAKCIJA TLA	6
1.7. HUMUS U TLU.....	7
1.8. MAKROELEMENTI U TLU	8
1.8.1. DUŠIK	8
1.8.2. KALIJ, KALCIJ I MAGNEZIJ.....	9
1.8.3. ALUMINIJ	10
1.9. TEŠKI METALI U TLU	10
1.9.1. BAKAR.....	10
1.9.2. CINK.....	10
1.9.3. KADMIJ	11
1.9.4. KROM	11
1.9.5. NIKAL	11
1.9.6. OLOVO	12
1.10. ODREĐIVANJE TEŠKIH METALA U TLU ICP-MS ANALIZOM.....	12
2. EKSPERIMENTALNI DIO	14
2.1. PRIPREMA UZORAKA TLA.....	15
2.2. KEMIJSKE ANALIZE	17
2.2.1. KEMIKALIJE	17
2.2.2. PRIPRAVA OTOPINA.....	18
2.2.3. ODREĐIVANJE pH VRIJEDNOSTI TLA.....	19
2.2.4. ODREĐIVANJE KOLIČINE HUMUSA PO KOTZMAN-U.....	20

2.2.5. ODREĐIVANJE SADRŽAJA AMONIJAČNOG DUŠIKA U TLU NESSLER-OVIM REAGENSOM	21
2.2.6. ODREĐIVANJE UKUPNIH KARBONATA U TLU (%CaCO ₃).....	23
2.2.7. ODREĐIVANJE FIZIOLOŠKI AKTIVNOG VAPNA (% CaO) METODOM PO GALET-U	24
2.2.8. ODREĐIVANJE ZAMJENJIVOG ALUMINIJA U TLU METODOM PO SOKOLOV-U	26
2.2.9. ODREĐIVANJE TEŠKIH METALA U TLU	27
3. REZULTATI I RASPRAVA	30
3.1. pH VRIJEDNOST TLA	31
3.2. KOLIČINA HUMUSA	32
3.3. KONCENTRACIJA AMONIJAČNOG DUŠIKA U TLU.....	34
3.4. UDIO KARBONATA U TLU	35
3.5. UDIO FIZIOLOŠKI AKTIVNOG VAPNA U TLU.....	36
3.6. ZAMJENJIVI ALUMINIJ U TLU.....	38
3.7. TEŠKI METALI U TLU	39
4. ZAKLJUČAK	43
5. LITERATURA.....	45

UVOD

Kvaliteta tla utječe na ključne sastavnice održivog gospodarjenja tlom: produktivnost biljaka i životinja, kvaliteta okoliša kao prirodnog bogatstva, te zdravlje biljaka, životinja i ljudi. Pri procjeni plodnosti i kvalitete tla ocjenjuju se različita fizikalna, kemijska i biološka svojstva tla. Procesom anaerobne fermentacije u bioplinskom postrojenju kao nusprodukt zaostaju čvrsti i tekući ostaci u vidu digestata koji sadrži makro hranjiva (dušik, fosfor, kalij) i mikro hranjiva (bakar, bor, cink, kalcij, kobalt, magnezij, mangan, sumpor). Ovisno o ulaznoj sirovini digestat je visokovrijedno organsko gnojivo čijom primjenom se poboljšava razina humusa u tlu te se smanjuje ocjeđivanje i erozija tla nastalih tijekom dugog niza godina primjenjivanjem mineralnih gnojiva.

Tlo je heterogeni materijal koji se sastoji od čvrste, tekuće i plinovite faze.¹ Čvrsta faza tla sastoji se od čestica različitih veličina gline, šljunka i kamenja, dok je većina mineralnih tvari u obliku teško topivih fosfata i karbonata. Razgradnjom uginulih biljaka i životinja na površini tla nastaju organske humusne tvari koje su glavni izvor dušika, fosfora i sumpora. Sve ostale hranjive tvari u tlo dospijevaju procesima fizikalnog, kemijskog i biološkog trošenja stijena koje čine matičnu podlogu nekog tla.

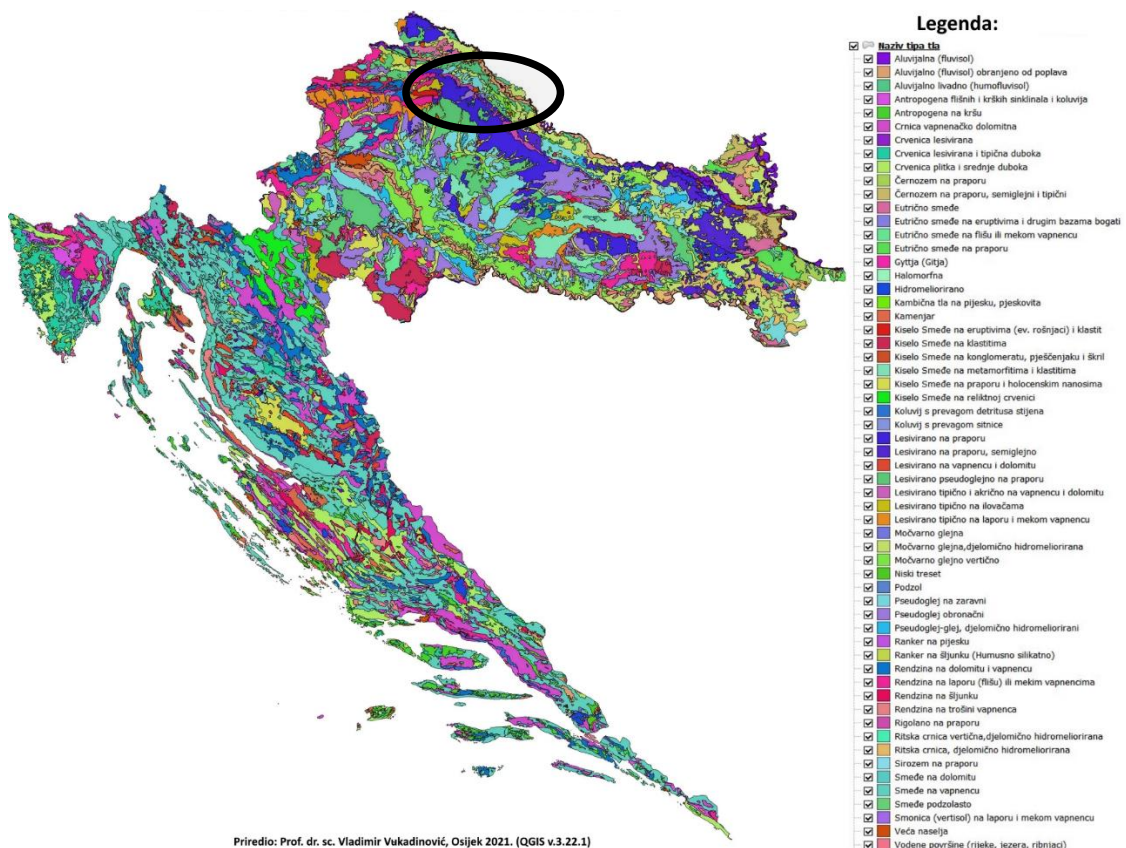
U tlu se neprestano odvijaju mnoge kemijske reakcije i procesi, stoga je on vrlo aktivan i dinamičan sustav. Neki spojevi su lako topivi u vodi, lako se ispiru i sudjeluju u geološkom kruženju tvari i energije, dok drugi ulaze u biološko kruženje tvari i energije te se na taj način ponovno vraćaju u tlo.

Cilj ovog rada je procijeniti kvalitetu tla na temelju rezultata dobivenih analizom različitih uzoraka tala ispitanih prema kemijskim svojstvima koja se koriste za određivanje pogodnosti tla.

1. OPÍDIO

1.1. PEDOLOŠKA KARTA U KOPRIVNIČKO-KRIŽEVAČKOJ ŽUPANIJI

Koprivničko-križevačka županija (KKŽ) smještena je u sjeverozapadnom dijelu Republike Hrvatske, a prema prirodno-geografskoj regionalizaciji pripada Panonskoj megaregiji. Kroz projekt "Plan navodnjavanja KKŽ"² analizom je utvrđeno 17 tipova tala i njenih nižih jedinica na razini podtipova, varijeteta ili formi. Od toga, deset tipova pripada automorfnom, a sedam hidromorfnom odjelu tala. Najzastupljenija tla kod automorfnih su lesivirana tla, a kod hidromorfnih močvarno-glejna i pseudoglejna tla.



Priradio: Prof. dr. sc. Vladimir Vukadinović, Osijek 2021. (QGIS v.3.22.1)

Slika 1. Pedološka karta Hrvatske³

1.2. PLODNOST I KVALITETA TLA

Plodnost tla je njegova sposobnost da biljci osigura hranjiva, vodu, zrak i toplinu. Razlikuju se potencijalna i efektivna plodnost tla. Potencijalna plodnost definira se kao ukupna količina biogenih elemenata i bilanca svih njegovih pozitivnih i negativnih značajki, a efektivna plodnost je dio potencijalne i odnosi se na opskrbljenost tla hranjivima, zrakom i toplinom u pristupačnom obliku.⁴

Plodnost tla ovisi i o tipu tla, strukturi, sadržaju humusa te o primjeni agrotehnike. Neutralna tla koja su bogata hranjivim tvarima i ne sadrže štetne tvari su veće plodnosti.

Kvaliteta tla je mogućnost određenog tla da ispunjava svoju ulogu u prirodnome ili uređenom ekosustavu u podržavanju produktivnosti biljaka i životinja, održavanju ili poboljšavanju kvalitete vode i zraka te potpomaganju zdravlja i života ljudi.⁵

Procjena plodnosti, pogodnosti, kvalitete ili zdravlja tla ocjenjuje se na temelju fizikalnih, kemijskih i bioloških značajki tla. Plodnost i kvaliteta tla može se poboljšati primjenom digestata dobivenog procesom anaerobne digestije.

1.3. ANAEROBNA DIGESTIJA

Anaerobna digestija je biokemijski proces u kojem se biorazgradivi organski supstrati razgrađuju mikrobiološkim procesima bez prisutnosti kisika, uz proizvodnju bioplina i digestata.⁶ Bioplin je glavni produkt anaerobne digestije koji se koristi za proizvodnju toplinske i električne energije. Uz bioplin kao nusproizvod zaostaju čvrsti i tekući ostaci u vidu digestata koji sadrži makro i mikro hranjiva.

Tablica 1. Sadržaj makro i mikro hranjiva

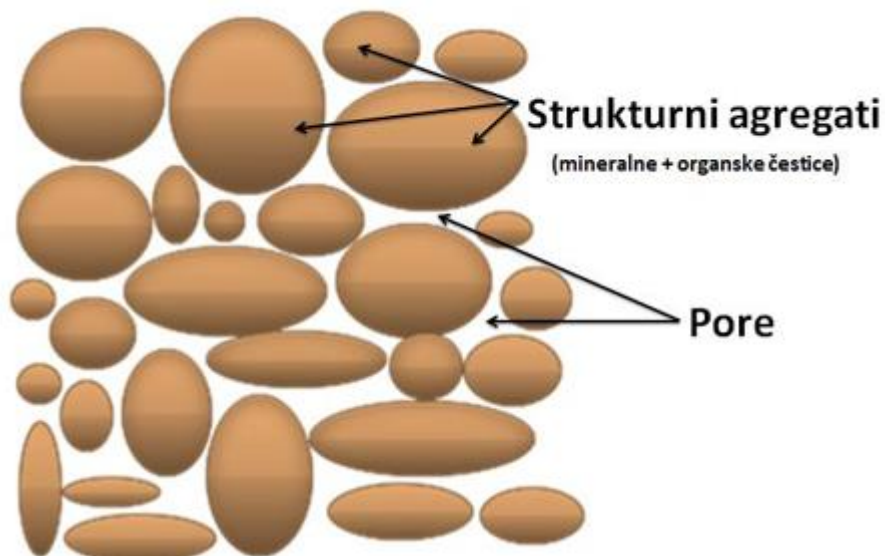
Makro hranjiva	Dušik, fosfor, kalij
Mikro hranjiva	Bakar, bor, cink, kalcij, kobalt, magnezij, mangan i sumpor

Digestat je visokovrijedno organsko gnojivo koje nastaje procesom anaerobne fermentacije u bioplinskom postrojenju. Kroz biokemijske reakcije organski supstrati se razlažu na jednostavnije spojeve koji su lako dostupni biljkama. Primjenom organskih gnojiva poboljšava se razina humusa u tlu te se smanjuje ocjeđivanje i erozija tla nastalih primjenom mineralnih gnojiva.

1.4. STRUKTURA I POROZITET TLA

Način nakupljanja mehaničkih elemenata u strukturne agregate, te njihov odnos s porama tla naziva se struktura. Razlikuju se tri osnovna tipa struktura: agregatna, koherentna i tlo bez izražene strukture. Kod agregatne strukture tlo je raspoređeno u trodimenzionalne tvorevine, strukturne agregate. Ako je tlo u suhom stanju kompaktno, tvrdo i sklono pucanju, a u vlažnom jednolično sliveno tada se radi o koherentnoj strukturi. Tlo bez izražene strukture obiluje krupnijim kategorijama čestica kao što su šljunak i pijesak.⁴

Agregati mrvičaste do graškaste strukture su najpoželjniji u tlu jer imaju najpovoljnije vodozračne i toplinske odnose. Porozitet utječe na vodozračni i toplinski režim tla, a definira se kao zbroj kapilarnih i nekapilarnih pora u tlu.



Slika 2. Povoljna struktura tla ⁷

Najpovoljniji odnos između nekapilarnih i kapilarnih pora je 3:2 do 1:1. U takvim uvjetima tlo ima dovoljno vode, prozračno je, povoljnih toplinskih značajki i izrazito dobre mikrobiološke aktivnosti.⁴

1.5. ELEMENTARNI SASTAV TLA

Elementarni sastav tla čine s preko 98% kisik, silicij, aluminij, željezo, kalcij, kalij, natrij i vodik, a preostalih 2% pretežno čine ugljik, dušik, sumpor i fosfor.⁴

Tablica 2. Elementarni sastav tla

Element	%	Značaj za tlo
Kisik	49,0	Biogeni element, važan je za oksidacijske i redukcijske procese u tlu
Silicij	33,0	Nalazi se u sastavu primarnih i sekundarnih minerala, silicijev oksid je topiv u umjereno bazičnim uvjetima
Aluminij	7,1	Nije biogeni element, aluminijev oksid je topiv u kiselim uvjetima
Željezo	3,8	Biogeni element, najveći dio je u obliku oksida koji tlu daju različite nijanse crvene i smeđe boje
Kalcij	1,4	Biogeni element, najviše se pojavljuje u obliku karbonata, sulfata i klorida. Koagulator, sudjeluje u tvorbi blagog humusa te onemogućava zakiseljavanje tla
Kalij	1,4	Biogeni element, sastavni je dio primarnih i sekundarnih minerala
Natrij	0,6	Nije biogeni element, njegovo prisustvo u tlu je nepovoljno i tlo je loših fizičkih značajki
Magnezij	0,6	Biogeni element, koagulator, djeluje povoljno na strukturu tla

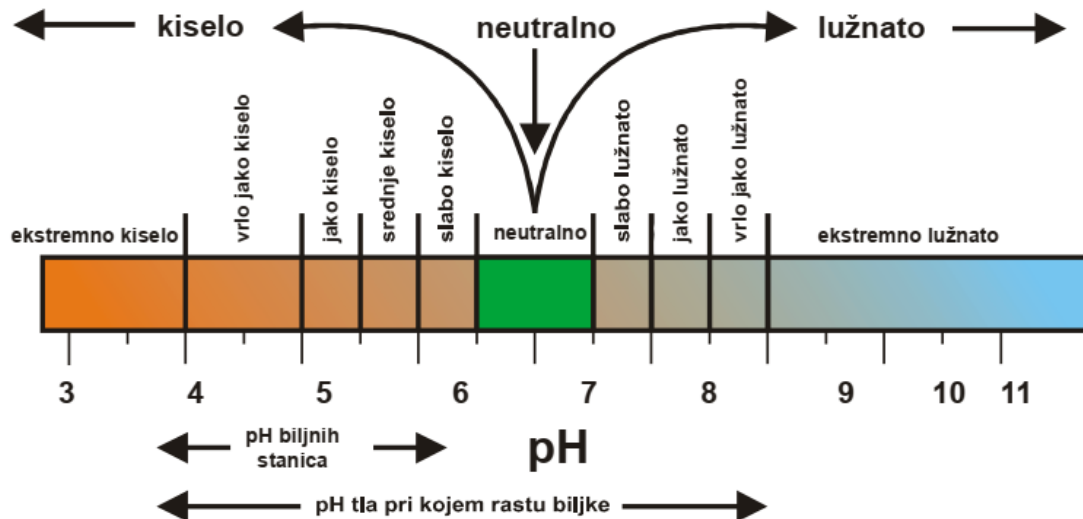
1.6. pH REAKCIJA TLA

pH ili pH-vrijednost je broj koji služi kao mjera kiselosti, odnosno lužnatosti vodenih otopina, a određuje se kao negativni dekadski logaritam množinske koncentracije aktiviteta vodikovih iona u otopini.

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

Reakcija tla mjeri se i iskazuje kao pH-vrijednost koja je pokazatelj niza agrokemijskih svojstava tla (fizikalnih, kemijskih i bioloških) važnih za ishranu bilja. pH reakcija određena je mineralnim i organskim dijelom tla. U gornjih 5 cm površine tla pH vrijednost je često niža za 0,5 do 1,0 pH jedinice prema ostalom dijelu rizosfere, najčešće zbog dušične gnojidbe i povećanog sadržaja dušika.⁸



Slika 3. Raspon pH vrijednosti tla⁹

1.7. HUMUS U TLU

Humus je mrtva organska tvar koloidnog karaktera koja je nastala nepotpunom razgradnjom procesom humifikacije biljnih i životinjskih ostataka te mikroorganizama.

Humus je stabilna amorfna, smeđa do crna smjesa koloidnih supstanci vrlo složenog sastava, koji se ne može izraziti jedinstvenom formulom. Primarno sadrži ugljik u koncentraciji od 52-60 %, kisik 32-38 %, vodik 3-4 %, dušik 4-5 %, fosfor 0,4-0,6 % i huminske tvari koje uključuju fulvo kiseline, huminske kiseline i humine.¹⁰

Razlikuju se dva tipa humusa, obzirom na sadržaj pojedinih frakcija:

- Blagi ili zreli humus
- Kiseli ili sirovi humus

Blagi ili zreli humus pretežito se sastoji od huminskih kiselina i njihovih soli, otporan je na razgradnju i tlu osigurava najbolje kemijske, fizikalne i biološke značajke: poboljšava

agregaciju, vodni kapacitet, otpornost prema eroziji, izvor je dušika, fosfora i sumpora, povećava mikrobiološku raznolikost itd.

Kiseli ili sirovi humus je nepovoljan oblik humusa. Nastaje sporom humifikacijom u uvjetima hladne i vlažne klime te niskog pH tla, a organski ostaci su siromašni bazama i dušikom.

Postoji više prijelaznih oblika između ova dva tipa humusa, a njihove značajke i utjecaj na tlo ovisi o nizu čimbenika poput vrste vegetacije, broj i vrsta mikroorganizama, osobina tla itd.

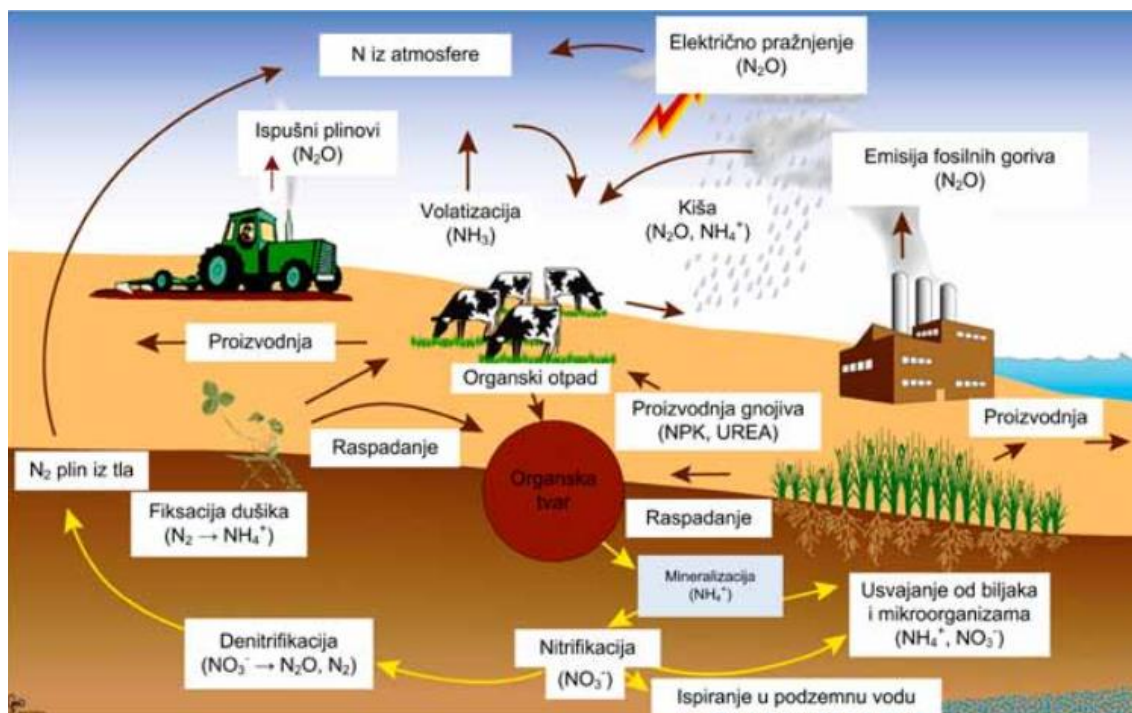
1.8. MAKROELEMENTI U TLU

1.8.1. DUŠIK

Dušik se u tlo dodaje u velikim količinama jer je najvažniji nutrijent za ishranu bilja. U atmosferi se javlja u elementarnom obliku, N_2 ili u obliku dušičnog oksida, NO_x .

Ciklus dušika uvjetovan je različitim fizikalnim, kemijskim i biološkim procesima. Izvori dušika za biljke mogu biti organski (stajski gnoj, gnojovka) i anorganski (mineralna gnojiva), simbiozna fiksacija atmosferskog dušika kod nekih biljaka, električno pražnjenje u atmosferi i organska tvar u tlu. Količina mineralnog dušika u tlu formirana je procesima mineralizacije – imobilizacije iz prirodnih i antropogenih izvora, ali i gubicima iz tla.¹¹

U ciklusu kruženja dušika u prirodi javljaju se procesi nitrifikacije, denitrifikacije te ispiranje nitrata. Najznačajniji su procesi nitrifikacije i denitrifikacije jer utječu na koncentraciju nitrata u tlu i vodi.



Slika 4. Ciklus dušika u prirodi¹¹

1.8.2. KALIJ, KALCIJ I MAGNEZIJ

Kalij u tlu potječe iz primarnih minerala kao što su feldspati, liskuni i drugi. Njihovim raspadanjem oslobađa se kalij koji se najvećim dijelom odmah veže na adsorpcijski kompleks tla te mu je pokretljivost i opasnost od ispiranja iz tla mala, osim na lakšim, pjeskovitim tlima. Ukupan sadržaj kalija u tlima prilično je visok te u prosjeku iznosi 0,2-0,3 %. Viši sadržaj kalija imaju teška, glinasta tla, dok su organske rezerve kalija vrlo male. Kalcij je podrijetlom iz primarnih minerala silicija i sekundarnih minerala kao što su kalcit (CaCO₃), dolomit (CaCO₃ x MgCO₃), gips (CaSO₄ x 2 H₂O), različiti kalcijevi fosfati itd. Njihovom razgradnjom oslobađa se kalcij koji je u tlu pretežito izmjenjivo sorbiran ili pak iznova gradi sekundarne minerale. Anorganske rezerve kalcija u tlima su prosječno 0,2-2,0 %, a u karbonatnim tlima često prelaze 10 %. Magnezij je podrijetlom iz primarnih minerala kao što su silikati, mnogi bazični minerali, te iz sekundarnih magnezita i dolomita. Nakon raspadanja minerala ioni Mg²⁺ vežu se na adsorpcijski kompleks tla ili iznova grade sekundarne minerale. Magnezija u tlu ima oko 0,1-1,0 %, a u karbonatnim tlima i mnogo više.¹

1.8.3. ALUMINIJ

Aluminij sudjeluje u građi sekundarnih minerala gline, a osim povoljnih utjecaja na rast i razvoj bilja više je podataka o njegovom štetnom utjecaju.

Pri smanjenju pH vrijednosti tla s 5,0 na 3,5 povećava se topljivost aluminijevih iona koji utječu na pristupačnost hranjiva, posebice fosfora, kao i rast korijena. Primarna toksičnost aluminijske očituje se u inhibiranju rasta korijenovog vrha, odnosno korijenov vrh akumulira više aluminijske od ostalih dijelova korijena te sprječava diobu stanica u apikalnom meristemu. Pristupačnost Al^{3+} iona u tlu opada s povećanjem pH reakcije tla i vrlo je niska u slabo kiselim tlima. Sadržaj zamjenjivog aluminijske u jako kiselim tlima naših područja kreće se u rasponu od 3-25 mg (100g)⁻¹ tla.¹²

1.9. TEŠKI METALI U TLU

1.9.1. BAKAR

Bakar u tlu podrijetlom je iz primarnih minerala gdje se nalazi u jednovalentnom obliku, a nakon njihovog raspadanja oksidira se do Cu^{2+} . Građi vrlo stabilne kompleksne spojeve s organskim kiselinama, poluraspadnutim ili humicificiranim organskim tvarima te je u takvom obliku biljkama slabo raspoloživ. Zbog toga se manjak bakra češće javlja na jako humoznim tlima. Na raspoloživost bakra značajno utječe pH reakcija tla, a pristupačnost mu raste s kiselošću tla (optimalan pH je 4,5-6).¹ Prosječne količine bakra u tlu kreću se u rasponu od 5 do 50 mg Cu kg⁻¹ tla.¹²

1.9.2. CINK

Ukupni sadržaj cinka u tlu određen je mineralnim sastavom tla, sastavom matičnog supstrata i sadržajem kvarca, a kreće se u rasponu od 10-300 mg Zn kg⁻¹ tla. Pristupačnost cinka opada s povećanjem reakcije (pH) tla, a na pristupačnost utječe i koncentracija drugih iona, posebice fosfatnog. Kod visoke koncentracije fosfatnog iona dolazi do smanjenja topivosti cinka uslijed njegovog taloženja s fosfatnim ionom. Kod viših pH vrijednosti tla pristupačnost cinka se povećava zbog tvorbe cinkata koji su pokretljiviji, jer se slabije adsorbiraju. Nedostatak cinka javlja se najčešće na teškim glinovitim i karbonatnim tlima.¹²

1.9.3. KADMIJ

Kadmija u tlu ima prosječno 0,01 do 0,7 mg kg⁻¹ tla. Glavni izvori onečišćenja tla kadmijem su rudnici, prometnice s velikom frekvencijom prometa, primjena industrijskih i gradskih otpadnih muljeva te primjena fosfornih mineralnih gnojiva koja ovisno o sirovinskoj bazi mogu sadržavati veće ili manje količine kadmija.¹² Kadmij nije biogeni element, a već u malim količinama je toksičan za ljude, biljke i životinje.

1.9.4. KROM

Prosječne količine kroma u tlima kreću se u širokom rasponu od 7 do 221 mg Cr kg⁻¹ tla, ovisno o tipu tla i matičnom supstratu. U tlu se krom nalazi u oksidiranom Cr³⁺ i Cr⁶⁺ obliku. Kod viših pH vrijednosti mali dio Cr³⁺ u tlu može se oksidirati u kromat, CrO₄²⁻ koji je vrlo toksičan. Takvu oksidaciju potiču manganovi oksidi. Oblik CrO₄²⁻ slabije se adsorbira od Cr³⁺ te je pokretljivost i biopristupačnost tog aniona znatno veća. Općenito, unosom onečišćenja koja sadrže CrO₄²⁻ većina ili sav kromatni oblik spontano se reducira u Cr³⁺, naročito pri kiseloj reakciji uz prisutnost organske tvari. Organska tvar sadrži reducirajuće agense i kompleksne skupine koje mogu stabilizirati kromatni oblik što znači da tlo zapravo ima sposobnost detoksikacije kromatnog oblika i imobilizacije kroma. Stoga toksičnost kroma za biljke nije uobičajena. Toksičnost je moguća samo pod uvjetom da tla i voda za piće sadrže povećane koncentracije šesterovalentnog kroma (Cr⁶⁺) koji je kancerogen.¹²

1.9.5. NIKAL

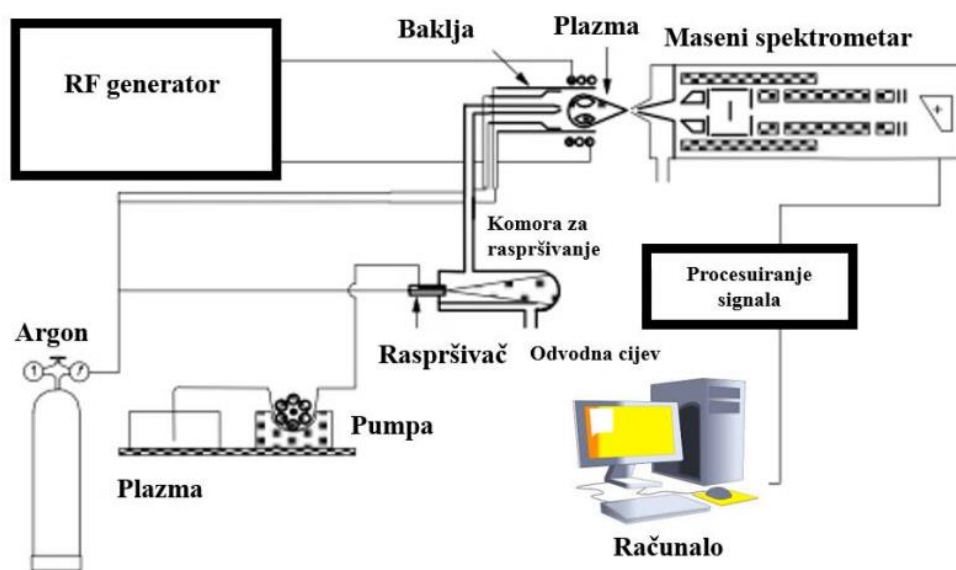
Prosječna količina nikla u tlima iznosi 40 mg Ni kg⁻¹ tla, s velikim odstupanjima među tipovima tala, što najviše ovisi o karakteristikama matične podloge. Nikal je relativno slabo pokretljiv u tlu radi velike tendencije adsorpcije na minerale gline i na željezove i manganove spojeve. Feromagnezijevi minerali se razmjerno lako troše pa nikal u tlima može biti mobiliziran kiselim kišama. Osim pH vrijednosti tla, pristupačnost Ni može biti povećana i gnojidbom tla većim količinama fosfornih gnojiva, za razliku od kalcijevih i kalijevih gnojiva koja smanjuju njegovu dostupnost. Uspoređujući koncentracije nikla na razini Republike Hrvatske, značajno veće vrijednosti ukupnog Ni utvrđene su na području primorske Hrvatske u odnosu na kontinentalni dio.¹²

1.9.6. OLOVO

Značajan dio olova u tlu posljedica je antropogenog utjecaja iz prometa (automobili i transportni sustavi). Koncentracija olova u tlu i biljnom materijalu eksponencijalno opada s povećanjem udaljenosti od prometnica i urbanih sredina. Olovo se u litosferi nalazi u prosječnoj koncentraciji od 15 mg Pb kg^{-1} , toksičan je za ljude te zahtjeva stalnu kontrolu sadržaja u okolišu.¹²

1.10. ODREĐIVANJE TEŠKIH METALA U TLU ICP-MS ANALIZOM

Masena spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS) je tehnika u kojoj se spregnuta plazma (ICP) koristi kao ionizacijski izvor, a detekcija nastalih iona se vrši masenom spektrometrijom (MS). Uglavnom korišteni plin za plazmu je argon uz temperaturu plazme od 6000 do 10 000 K što je pogodno za stimulatno pobuđivanje (ekscitaciju) i ionizaciju većine elemenata periodnog sustava, zbog čega je moguća multielementarna analiza. Kvarcna baklja sastoji se od tri koncentrične cijevi u koje se uvode različiti protoci argona. Uzorak koji je obično u tekućem obliku uvodi se najčešće pomoću peristaltičke pumpe u raspršivač gdje se formira aerosol uzorka koji prolazi kroz komoru za sprejanje i onda kroz centralnu cijev baklje. Pod visokom temperaturom plazme uzorak prolazi faze desolvacije, isparavanja, atomizacije i ionizacije. Nastali ioni se ekstrahiraju iz plazme u regiju masenog spektrometra kroz par konusnih ploča s malim središnjim otvorima. Nakon toga se ioni fokusiraju pomoću niza ionskih leća u maseni analizator koji razdvaja pozitivno nabijene ione na temelju njihovih omjera masa/naboj (m/z). Ioni se mjere upotrebom multiplikatora elektrona i sabiru pomoću brojača za svaki maseni broj.¹³



Slika 5. Shematski prikaz instrumenta ICP-MS¹⁴

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. PRIPREMA UZORAKA TLA

Uzorci tala ispitivanih u ovom radu uzeti su s poljoprivredne površine te obližnje livade u mjestu Bogačevo, Koprivničko-Križevačka županija.

- Uzorak 1: tlo bez dodanog digestata (livada)
- Uzorak 2: tlo na koje je digestat dodan prije 17 mjeseci (poljoprivredna površina)
- Uzorak 3: tlo na koje je digestat dodan par dana prije uzorkovanja (poljoprivredna površina)

Uzorci 1 i 2 uzorkovani su u siječnju 2022. Nakon uzorkovanja na poljoprivrednu površinu je ponovno stavljena nova količina digestata, a za 5 dana je uzet uzorak 3.

Digestat je korišten u tekućem obliku, a dobiven je procesom proizvodnje bioplina u koji ulaze:

KB 02 01 06 životinjske fekalije, urin i gnoj (uključujući onečišćenu slamu) i efluenti, koji se posebno sakupljaju i obrađuju izvan mjesta njihova nastanka

KB 02 03 04 materijali neprikladni za potrošnju ili preradu

KB 02 05 01 materijali neprikladni za potrošnju ili preradu (sirutka)

KB 02 05 02 muljevi od obrade efluenata na mjestu njihova nastanka

KB 03 03 11 muljevi od obrade efluenata na mjestu njihova nastanka, koji nisu navedeni pod 03 03 10

KB 19 08 12 muljevi iz biološke obrade industrijskih otpadnih voda koji nisu navedeni pod 19 08 11



Slika 6. Uzorkovanje uzoraka tala (s lijeva na desno, uzorak 1, 2 i 3)

Prije ispitivanja uzorci su osušeni na zraku u laboratoriju, na sobnoj temperaturi. Nakon toga su miješani u homogenu smjesu, usitnjeni u tarioniku te prosijani kroz sito veličine očica 2,5 mm, 1,0 mm, 0,5 mm i 0,20 mm. Nakon prosijavanja provedena je kemijska analiza uzoraka.



Slika 7. Usitnjavanje i prosijavanje uzoraka tala

2.2. KEMIJSKE ANALIZE

2.2.1. KEMIKALIJE

Tablica 3. Popis kemikalija korištenih u eksperimentalnom dijelu ovog rada

KEMIKALIJE	MOLEKULSKA FORMULA	DOBAVLJAČ
Amonijak (25%)	NH ₃	GRAM-MOL d.o.o. Zagreb, HR
Amonijev oksalat	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ · H ₂ O	BDH PROLAB, UK
Amonijev tiocijanat	NH ₄ SCN	Kemika d.d. Zagreb, HR
Fenoftalein	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	Kemika d.d. Zagreb, HR
Kalcijev klorid	KCl	Kemika d.d. Zagreb, HR
Kalijev natrijev tartarat tetrahidrat	C ₄ H ₄ KNaO ₆ · 4H ₂ O	BDH PROLAB, UK
Kalijev sulfat	K ₂ SO ₄	Kemika d.d. Zagreb, HR
Klorovodična kiselina (37%)	HCl	BDH PROLAB, UK
Kalijev permanganat	KMnO ₄	Lach-Ner, s.r.o. CZ
Natrijev hidroksid	NaOH	GRAM-MOL d.o.o. Zagreb, HR
Nesslerov reagens	-	Kemika d.d. Zagreb, HR
Nitratna kiselina (65%)	HNO ₃	T.T.T. d.o.o. Sveta Nedjelja, HR
Oksalna kiselina	H ₂ C ₂ O ₄	T.T.T. d.o.o. Sveta Nedjelja, HR
Sulfatna kiselina (96%)	H ₂ SO ₄	T.T.T. d.o.o. Sveta Nedjelja, HR

2.2.2. PRIPRAVA OTOPINA

Priprava otopine HCl, $c(\text{HCl}) = 4 \text{ M}$

Otpipetirano je 34 mL HCl u odmjernu tikvicu od 100 mL te nadopunjeno destiliranom vodom do oznake.

Priprava otopine $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,05 \text{ M}$

Izvagano je 0,9004 g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ i otopljeno u 200 mL destilirane vode.

Priprava otopine KCl, $c(\text{KCl}) = 1 \text{ M}$

Izvagano je 74,5510 g KCl i otopljeno u 1000 mL prokuhane destilirane vode.

Priprava otopine KCl, $c(\text{KCl}) = 0,1 \text{ M}$

Otpipetirano je 100 mL 1M KCl u odmjernu tikvicu od 1000 mL te nadopunjeno destiliranom vodom do oznake.

Priprava otopine KMnO_4 , $c(\text{KMnO}_4) = 0,2 \text{ M}$

Izvagano je 15,8036 g KMnO_4 i otopljeno u 500 mL destilirane vode.

Priprava otopine KMnO_4 , $c(\text{KMnO}_4) = 0,02 \text{ M}$

Otpipetirano je 50 mL 0,2 M KMnO_4 u odmjernu tikvicu od 500 mL te nadopunjeno destiliranom vodom do oznake.

Priprava otopine K_2SO_4 , $c(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ M}$

Izvagano je 17,4197 g K_2SO_4 i otopljeno u 500 mL destilirane vode.

Priprava otopine NaOH, $c(\text{NaOH}) = 0,01 \text{ M}$

Izvagano je 0,0080 g NaOH i otopljeno u 200 mL destilirane vode.

Priprava otopine $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, $c((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,2 \text{ M}$

Izvagano je 12,4040 g $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ i otopljeno u 500 mL destilirane vode.

Priprava otopine zlatotopke

6 mL konc. HCl i 2 mL konc. HNO_3 (8 mL zlatotopke) dodano je u odmjernu tikvicu od 50 mL te nadopunjeno destiliranom vodom do oznake.

2.2.3. ODREĐIVANJE pH VRIJEDNOSTI TLA

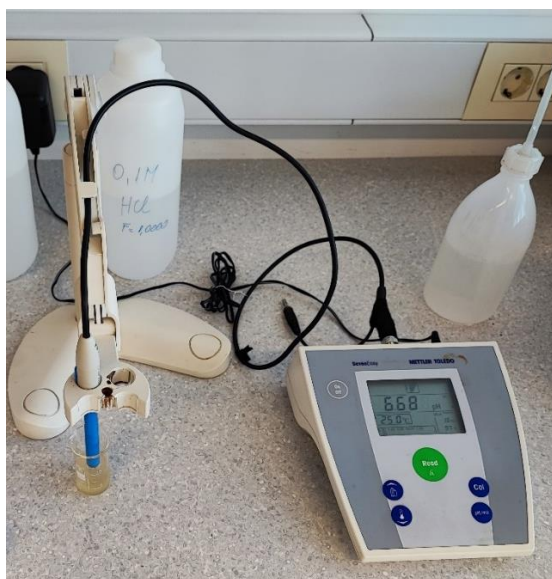
pH-reakcija tla određena je pH-metrom pomoću kombinirane elektrode, a određuju se aktualni i supstitucijski aciditet.

Postupak:

U dvije čašice od 50 mL izvagano je na tehničkoj vagi po 10 g na zraku osušenog tla. U jednu čašicu dodano je 25 mL prokuhane i ohlađene destilirane vode, a u drugu 25 mL 0,1 M otopine KCl. Uz povremeno miješanje, suspenzije u čašicama pokrivenim satnim staklom, trebaju odstajati najmanje 30 minuta. Suspenzije tla se profiltriraju te se u filtratu mjeri reakcija tla pomoću pH-metra s kombiniranom elektrodom. Prema izmjerenoj pH reakciji tlo se svrstava u jednu od grupa.¹⁵

Tablica 4. Podjela tla prema pH-vrijednosti izmjerenoj u destiliranoj vodi (prema Gračaninu)¹⁶

Grupa tla	pH-vrijednost
Vrlo jako kisela	< 4
Jako kisela	4 – 5
Umjereno kisela	5 – 6
Slabo kisela do neutralna	6 – 7
Neutralna do slabo alkalična	7 – 8
Umjereno alkalična	8 – 9
Jako alkalična	9 – 10
Vrlo jako alkalična	> 10



Slika 8. pH-metar

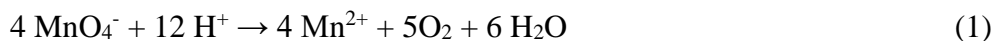
2.2.4. ODREĐIVANJE KOLIČINE HUMUSA PO KOTZMAN-U

Količina humusa određena je tako da se humusna tvar iz tla oksidira jakim oksidansom, KMnO_4 kojeg se dodaje u suvišku, a zatim titracijom s oksalnom kiselinom kako bi se odredio točan utrošak KMnO_4 . Iz utroška KMnO_4 određena je prisutna količina humusa.

Postupak:

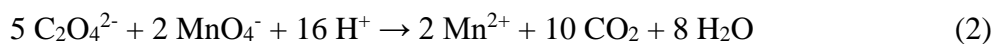
Na analitičkoj vagi izvagano je 0,2 g na zraku osušenog tla te preneseno u Erlenmayerovu tikvicu od 500 mL. U tikvicu je pomoću menzure dodano 65 mL destilirane vode i 10 mL H_2SO_4 razrijeđene u omjeru 1:3 (1 volumni udio kiseline i 3 volumna udjela destilirane vode) te pomoću birete 25 mL 0,02 M KMnO_4 . Sadržaj tikvice kuhan je tako da lagano kipi 10 minuta, a na otvor tikvice je stavljen lijevak kako bi se spriječilo prskanje otopine.

Tijekom kuhanja oslobađa se kisik, prema reakciji:



Kisik oslobođen u ovoj reakciji oksidira organske tvari u humusu do CO_2 , koji se oslobađa iz tikvice. Što je više humusa u tlu, to je veća potrošnja KMnO_4 .

Nakon 10 minuta tikvica je maknuta s vatre i odmah se titrirao višak KMnO_4 s 0,05 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ do obezbojenja prema reakciji:



S obzirom da je reakcija obezbojenja spora, u tikvicu je dodan suvišak $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, koji je zatim retitriran s 0,02 M KMnO_4 do pojave ružičastog obojenja. Ova reakcija je brza, stoga je potrebno pripaziti kod dodavanja KMnO_4 .¹⁵



Slika 9. Titracija suviška KMnO_4 s 0,05 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ do obezbojenja i retitracija suviška $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ s 0,02 M KMnO_4 do ružičastog obojenja

Prema dobivenim vrijednostima humusa tlo se svrstava u jednu od grupa.

Tablica 5. Klasifikacija tala prema udjelu humusa (prema Gračaninu)

Tlo	% humusa
Vrlo slabo humozno	< 1
Slabo humozno	1 – 3
Dosta humozno	3 – 5
Jako humozno	5 – 10
Vrlo jako humozno	> 10

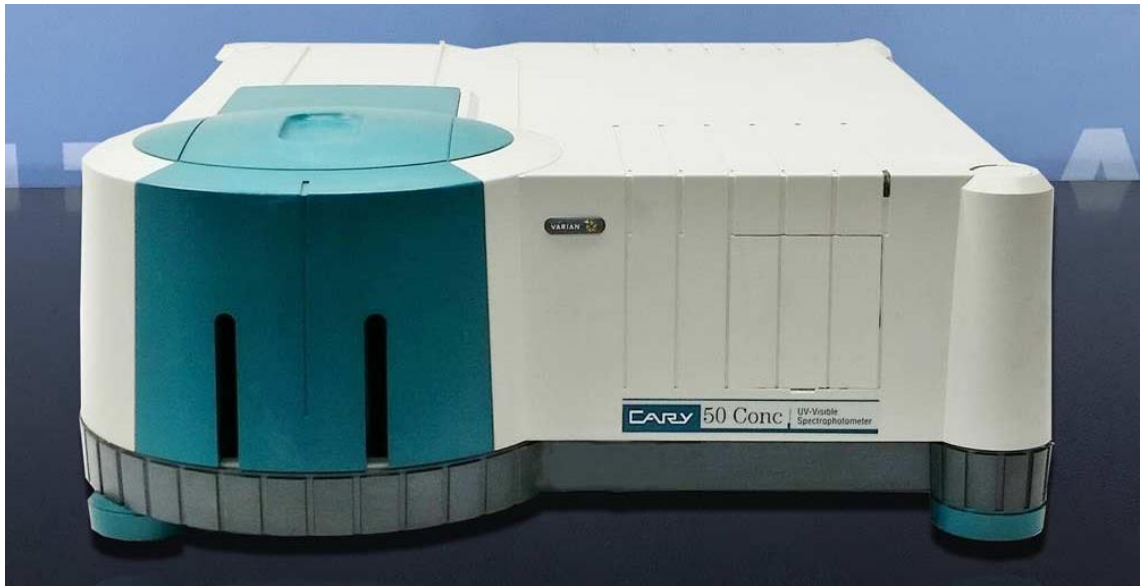
2.2.5. ODREĐIVANJE SADRŽAJA AMONIJAČNOG DUŠIKA U TLU NESSLER-OVIM REAGENSOM

Postupak:

Izvagano je 50 g tla i preliveno sa 100 mL ekstraktivne otopine (0,2 M K₂SO₄). Uzorak je mućkan 1 sat na rotacijskoj mućkalici i profiltriran. Od dobivenog filtrata otpipetiran je alikvot od 10 mL u odmjernu tikvicu od 100 mL.

Paralelno se pripremaju radne otopine za dobivanje baždarnog pravca, dodatkom 10, 50, 100 i 150 µL standardne otopine (440 µg NH₄⁺/100 mL) u odmjerne tikvice od 100 mL.

U probe je dodano 5 mL 25 % kalij-natrijevog tartarata i destilirana voda do približno 40 % volumena tikvice. Nakon toga dodano je 5 ml Nesslerovog reagensa i tikvica je nadopunjena do oznake. Nakon razvijanja boje, koncentracija pripremljene otopine očitana je na spektrofotometru, na valnoj duljini 436 nm.¹⁵



Slika 10. UV/VIS spektrofotometar¹⁷



Slika 11. Pripremljeni uzorci standardnih otopina i tala za spektrofotometrijsko određivanje koncentracije amonijačnog dušika u tlu

2.2.6. ODREĐIVANJE UKUPNIH KARBONATA U TLU (%CaCO₃)

Postupak:

Udio karbonata u uzorcima tala određen je gravimetrijski. Izvagana je Erlenmayerova tikvica od 250 mL i u nju dodano 1 g suhog uzorka. U tikvicu je stavljena kiveta s 5 mL 4M HCl nakon čega je tikvica zatvorena gumenim čepom, kroz koji prolazi staklena cjevčica. Staklena cjevčica je s obje strane zatvorena vatom, a u njoj se nalazi CaCl₂. Tikvica se nagne, tako da se HCl prelije preko uzorka te ostavi stajati 2 sata uz povremeno miješanje. Nakon 2 sata tikvica je izvagana, a iz razlike u masi određen je udio karbonata u uzorcima.¹⁵



Slika 12. Određivanje karbonata u tlu gravimetrijskom metodom

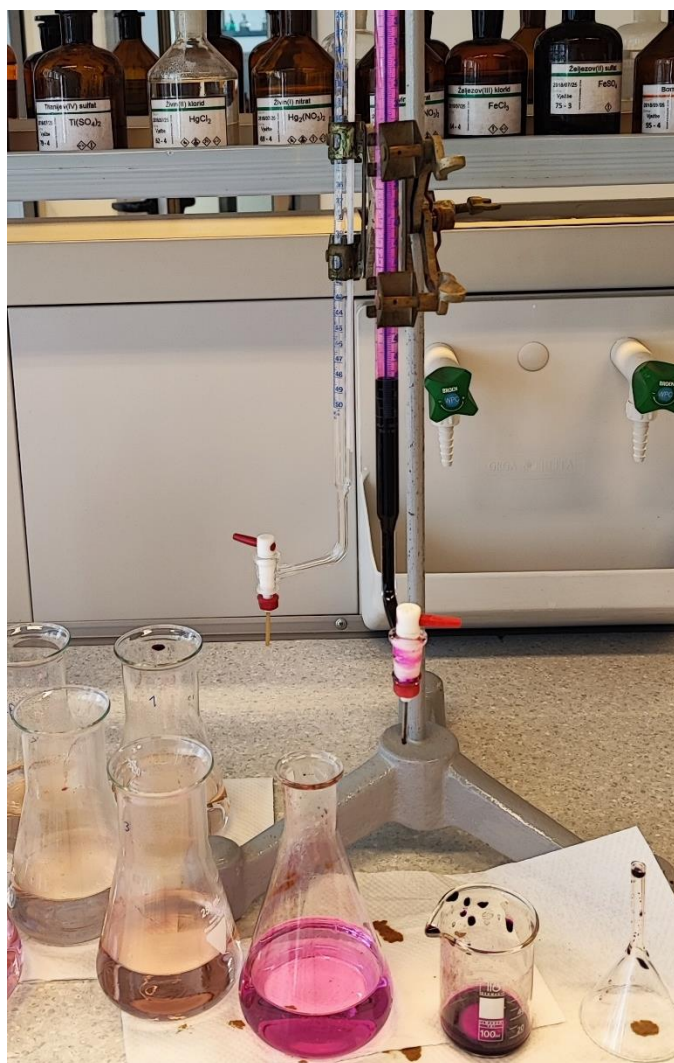
2.2.7. ODREĐIVANJE FIZIOLOŠKI AKTIVNOG VAPNA (% CaO) METODOM PO GALET-U

Postupak:

U čašu od 400 mL izvagano je 2,5 g na zraku osušenog tla i preliveno s 250 mL 0,2 M amonijevog oksalata. Uzorak je mućkan na rotacijskoj mućkalici 2 sata, nakon čega je kvantitativno preko filter papira prenesen u Erlenmayerove tikvice od 250 mL. Prvih nekoliko mL uzorka se baci. Od dobivenog filtrata otpipetiran je alikvot od 20 mL u Erlenmayerovu tikvicu od 250 mL, dodano 5 mL koncentrirane H₂SO₄ i 100 mL destilirane vode. Proba je zagrijavana do pojave mjehurića te vruća titrirana s 0,2 KMnO₄ do pojave konstantne ružičaste boje. Utrošak KMnO₄ u mL označen je s "n".

Paralelno s pripremom uzoraka pripremana je i slijepa proba (nula, 0). U Erlenmayerovu tikvicu od 250 mL otpipetirano je 20 mL amonijevog oksalata, 5 mL koncentrirane H₂SO₄ i 100 mL destilirane vode. Zagrijavano je do pojave mjehurića te vruće titrirano s 0,2 M KMnO₄ do pojave konstantne ružičaste boje. Utrošak KMnO₄ u mL označen je s "N".¹⁵

$$\text{CaO (\%)} = (N - n) \cdot 5$$



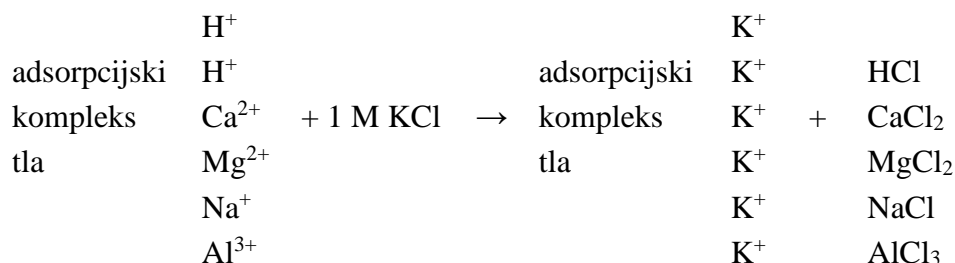
Slika 13. Titracija filtrata do pojave konstantne ružičaste boje

Tablica 6. Razine opskrbljenosti tla fiziološki aktivnim vapnom (%)

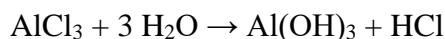
< 10,0	Niska razina
10,0 – 15,0	Srednje umjerena razina
15,1 – 20,0	Umjerena razina
20,1 – 25,0	Povišena razina
> 25,0	Visoka razina

2.2.8. ODREĐIVANJE ZAMJENJIVOG ALUMINIJA U TLU METODOM PO SOKOLOV-U

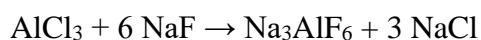
Ekstrakcija tla se provodi s 1 M KCl. U dobivenom ekstraktu tla određuje se ukupna količina H-iona i Al-iona (zamjenjiva kiselost).



Nastali aluminijev klorid dalje se hidrolizira i nastaje aluminijev hidroksid:

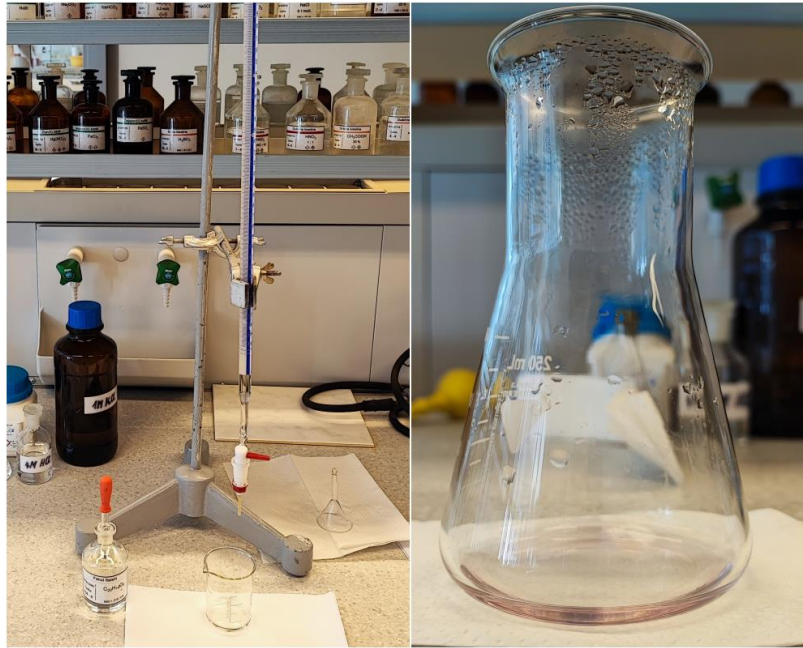


U dobivenom ekstraktu tla aluminij se taloži s NaF pri čemu nastaje kriolit Na₃AlF₆ :



Postupak:

Odvagano je 100 g na zraku osušenog tla i preliveno s 250 mL 1 M KCl. Uzorak je mućkan na rotacijskoj mućkalici 1 sat, zatim profiltriran preko naboranog filter papira (bijela vrpca) i prenesen u Erlenmayerovu tikvicu od 250 mL. Prije pipetiranja izvršen je test na prisutnost željeza. U tu svrhu uzeto je 2 mL filtrata u epruvetu, zakiseljeno s nekoliko kapi HCl te kapaljkom dodano nekoliko kapi amonijevog rodanida. Ukoliko se ne pojavi ružičasta boja znak je da nema željeza i da se može nastaviti s određivanjem aluminija. Otpipetirano je 25 mL filtrata u Erlenmayerovu tikvicu od 250 mL i zagrijavano. Nakon 5 minuta kuhanja u vruću probu je dodano 5 kapi indikatora fenolftaleina i titrirano s 0,01 M NaOH do pojave ružičaste boje. Utrošena količina 0,01 M NaOH odgovara ukupnom sadržaju H-iona i Al-iona.¹⁵



Slika 14. Titracija filtrata do pojave ružičastog obojenja

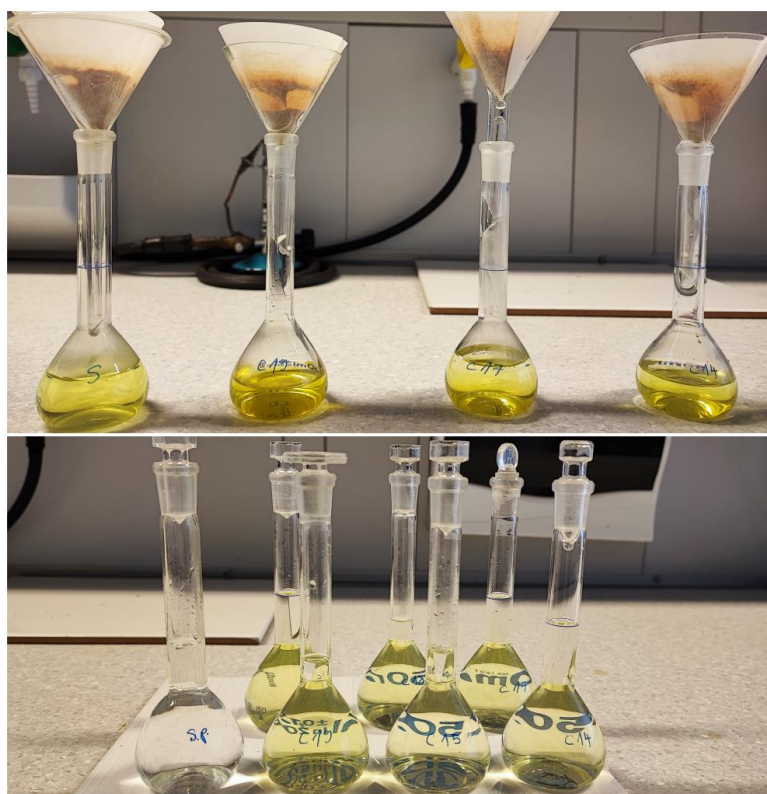
2.2.9. ODREĐIVANJE TEŠKIH METALA U TLU

2.2.9.1. PRIPREMA UZORAKA TLA

Izvagano je 1 g na zraku osušenog tla te preneseno u lončić za žarenje. Lončići s uzorkom stavljeni su na žarenje u žarnu peć na temperaturu od 550 °C oko 3 sata, nakon čega su stavljeni u eksikator da se ohlade do sobne temperature. Ohlađeni pepeo prelijevan je s 8 mL zlatotopke. Otopina je kvantitativno prenesena filtriranjem kroz filter papir (najfinijeg poroziteta) u odmjerne tikvice od 50 mL, nakon čega je nadopunjena deioniziranom vodom do oznake.



Slika 15. Žarna peć



Slika 16. Pripremljeni uzorci tala za ICP-MS analizu

2.2.9.2. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJA TEŠKIH METALA NA ICP-MS

Sve elementarne analize (analiza Ca, Mg, K, Na, P, B, Fe) provedene su kvadrupolnom masenom spektrometrijom induktivno spregnute plazme (ICP-MS Perkin Elmer SCIEX™ ELAN® DRC-e, Concord, ON, Kanada). ICP-MS je korišten uz kontinuirano raspršivanje.

Radni uvjeti bili su:

- Brzine protoka plina raspršivača: $0,93 \text{ L min}^{-1}$
- Protok pomoćnog plina: $1,2 \text{ L min}^{-1}$
- Protok plazma plina: 14 L min^{-1}
- Napon leće: 8,5 V
- ICP RF snaga: 1100 W
- $\text{CeO/Ce} = 0,016$
- $\text{Ba}^{++}/\text{Ba}^{+} = 0,015$.

Kalibracija ICP-MS provedena je korištenjem certificiranih standarda.

- 10 ppm 43 Element ICP Calibration/Quality Control Standard – za Cd, Cr, Cu, Pb, Ni i Zn.



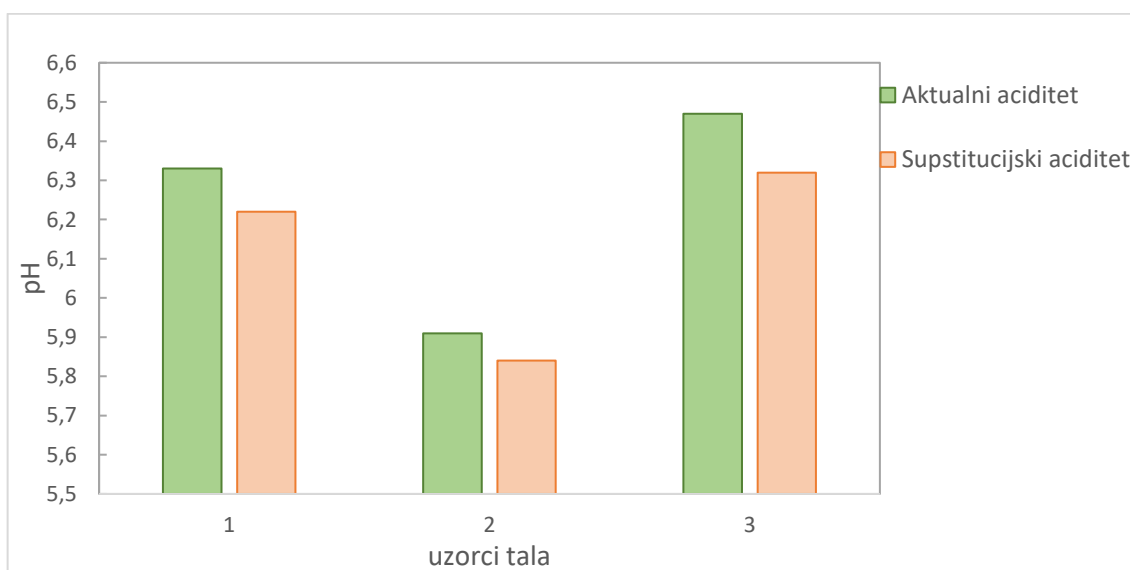
Slika 17. ICP-MS Perkin Elmer¹⁸

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. pH VRIJEDNOST TLA

Tablica 7. Aktualni i supstitucijski aciditet ispitivanih uzoraka tla

Uzorak	Aktualni aciditet	Grupa tla	Supstitucijski aciditet	Grupa tla
1	6,33	slabo kisela do neutralna	6,22	slabo kisela do neutralna
2	5,91	umjereno kisela	5,84	umjereno kisela
3	6,47	slabo kisela do neutralna	6,32	slabo kisela do neutralna



Slika 18. Aktualni i supstitucijski aciditet

Prema dobivenim rezultatima analize pH vrijednosti, uzorci se uvrstavaju u odgovarajuću grupu tla. Analizom je izmjeren aktualni i supstitucijski aciditet uzoraka iz čega proizlazi da uzorak 1 i 3 pripadaju skupini slabo kiselih do neutralnih tala, a uzorak 2 skupini umjereno kiselih tala.

Prema istraživanju A. Špoljar i suradnika¹⁹, koje se bavilo utjecajem uzgoja kukuruza na električnu provodljivost i reakciju tla, vidljivo je da manja vrijednost pH izmjenjenog u vodi i u 0,1 M KCl u uzorku 2, proizlazi iz uzgoja kulture kukuruza koja zakiseljava tlo.

Kod uzorka 3 dolazi do povećanja pH vrijednosti u odnosu na uzorak 2 zbog dodanog digestata čija pH vrijednost iznosi 7,6-8.

Dodatkom digestata na kisela tla podiže se pH vrijednost, a time se postižu optimalni uvjeti za različite poljoprivredne kulture.

3.2. KOLIČINA HUMUSA

Tablica 8. Udjeli humusa u ispitivanim uzorcima

Uzorak	V ₁ (mL)	V ₂ (mL)	V ₃ (mL)	ω _{humusa} (%)
1	25,00	1,40	19,25	0,57
2	25,00	0,90	18,40	0,61
3	25,00	1,40	19,50	0,59

Primjer proračuna za uzorak 1:

$$m(\text{tla}) = 0,22 \text{ g}$$

$$V_1 (\text{KMnO}_4) = 25,00 \text{ mL}$$

$$V_2 (\text{KMnO}_4) = 1,40 \text{ mL}$$

$$V_3 (\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 19,25 \text{ mL}$$

$$V_{1+2} = 25,00 \text{ mL} + 1,40 \text{ mL} = 26,40 \text{ mL}$$

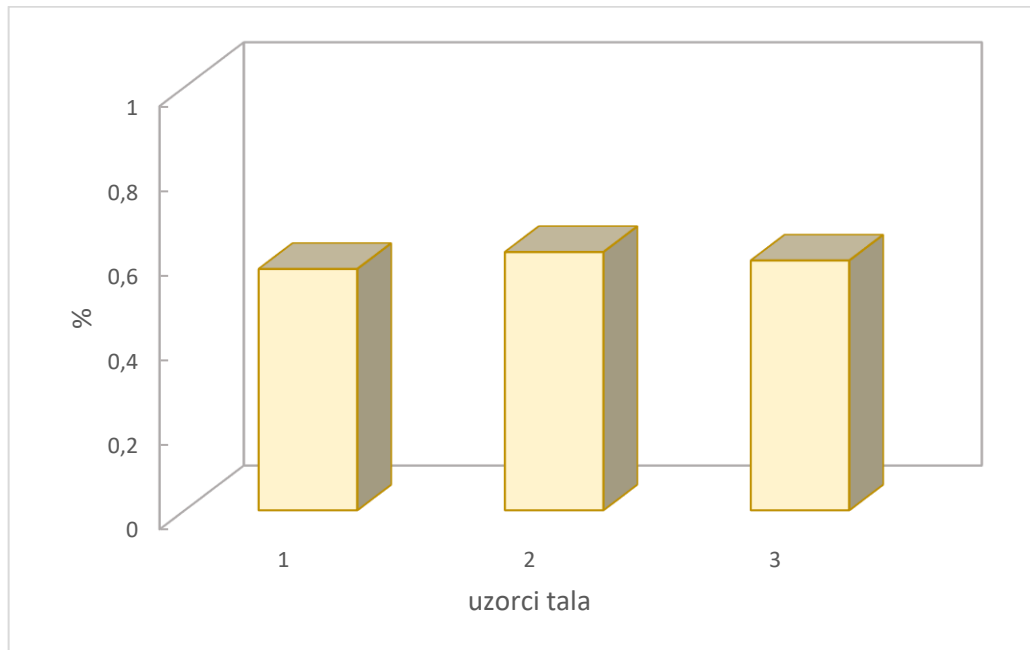
$$V_{1+2} - V_3 = 26,40 \text{ mL} - 19,25 \text{ mL} = 7,15 \text{ mL}$$

$$\omega(C) = \frac{V \cdot 0,1028 \text{ mg}}{m(\text{tla})} \cdot 100$$

$$\omega(C) = \frac{7,15 \text{ mL} \cdot 0,1028 \text{ mg}}{222 \text{ mg}} \cdot 100 = 0,33 \%$$

Poznato je da na 100 dijelova humusa ima oko 58 dijelova ugljika ($100 : 58 = 1,72$), što znači da maseni udio ugljika treba pomnožiti s 1,72 da bi se dobio maseni udio humusa u uzetoj probi.

$$0,33\% \cdot 1,72 = 0,57\%$$



Slika 19. Udio humusa (%) u uzorcima tala

Svi uzorci pripadaju skupini vrlo slabo humoznih tala.

Humus je izvor plodnosti tla kojeg čini mrtva organska tvar nastala nepotpunom razgradnjom biljnih i životinjskih ostataka te mikroorganizama.

Obradom tla neizbježno se ubrzavaju procesi razgradnje humusa te otuda sklonost svih poljoprivrednih tala smanjivanju sadržaja organske tvari.⁹

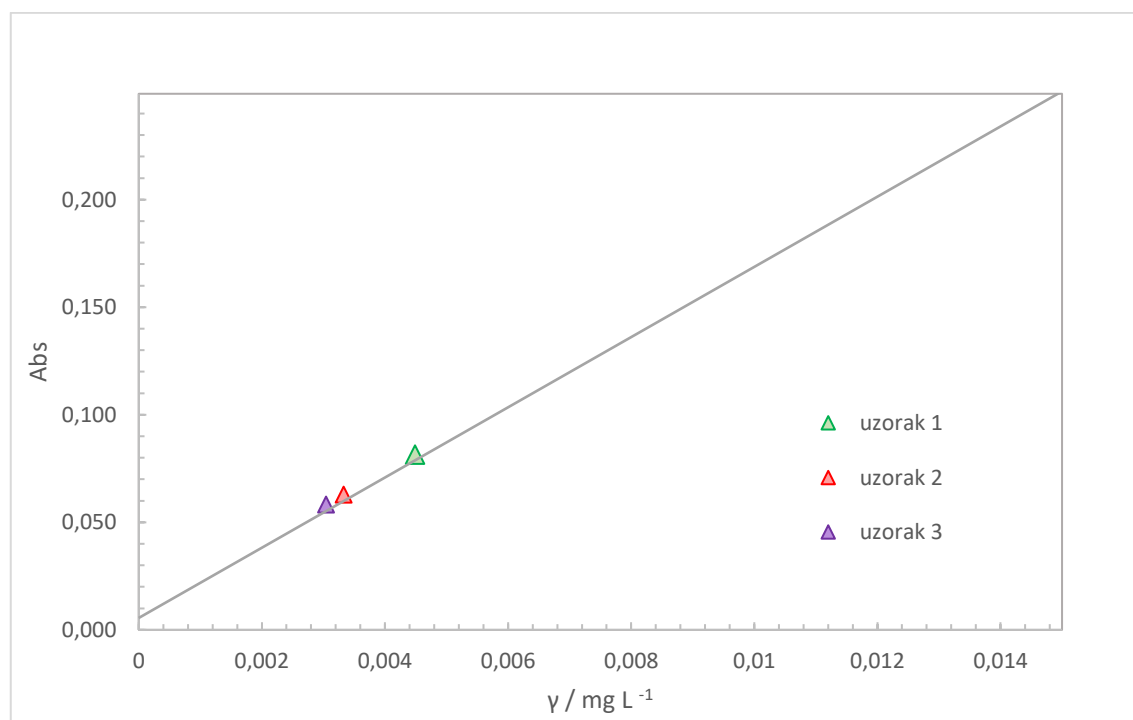
Dodatkom digestata ne dolazi do povećanja sadržaja humusa u tlu, što je primijećeno i u završnom radu K. Perić²⁰ u kontrolnom tlu.

3.3. KONCENTRACIJA AMONIJAČNOG DUŠIKA U TLU

Dodatkom Nesslerovog reagensa došlo je do narančastog obojenja otopina što ukazuje na prisutnost dušika u tlu.

Tablica 9. Koncentracija amonijačnog dušika u uzorcima

Uzorak	Koncentracija / $\cdot 10^{-3}$ (mg L ⁻¹)
1	4,49
2	3,33
3	3,04



Slika 20. Koncentracija amonijačnog dušika u uzorcima tala

Primjer proračuna za uzorak 1:

$$Abs = 15,93152 \cdot c + 0,00991$$

$$0,0815 = 15,93152 \cdot c + 0,00991$$

$$c = 0,00449 \text{ mg L}^{-1}$$

U svim uzorcima tla prisutan je dušik u niskoj koncentraciji. Tla bogata humusom imaju više dušika, s obzirom da uzorci tla pripadaju skupini vrlo slabo humoznih tala, niska koncentracija dušika je očekivana.

Digestat kao visokovrijedno organsko gnojivo bogat je dušikom, fosforom, kalijem te brojnim mikro nutrijentima.

Uzorci su uzeti sa poljoprivrednog zemljišta odnosno livade gdje biljke troše značajnu količinu dušika. A zbog kratkog vremenskog razdoblja od apliciranja digestata na poljoprivrednu površinu do uzorkovanja uzorka 3, tlo moguće, nije apsorbiralo značajnu količinu dušika.

3.4. UDIO KARBONATA U TLU

Tablica 10. Udio karbonata u tlu

Uzorak	m_{uzorka} (g)	m_1 (g)	m_2 (g)	CaCO_3 (%)
1	1,01	123,99	123,98	0,99
2	1,02	132,06	132,06	0,00
3	1,03	160,46	160,45	0,97

Primjer proračuna za uzorak 1:

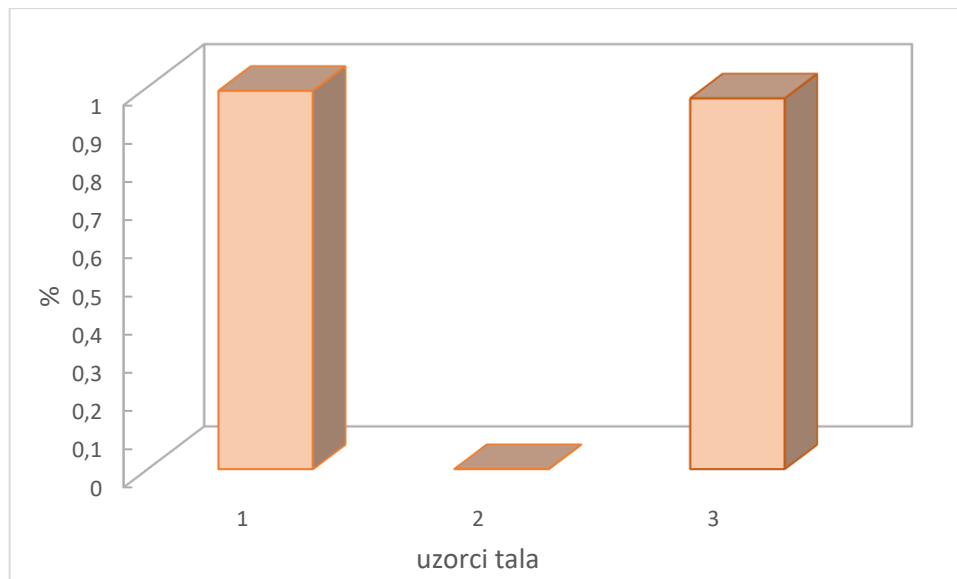
$$m(\text{uzorka}) = 1,01 \text{ g}$$

$$m_1 = 123,99 \text{ g}$$

$$m_2 = 123,98 \text{ g}$$

$$\% \text{CaCO}_3 = \frac{m_1 - m_2}{m(\text{uzorka})} \cdot 100$$

$$\text{CaCO}_3 = \frac{123,99 \text{ g} - 123,98 \text{ g}}{1,01 \text{ g}} \cdot 100 = 0,99 \%$$



Slika 21. Udio karbonata (%) u uzorcima tala

Uzorci 1 i 3 su slabo karbonatna tla, dok u uzorku 2 nije detektirana prisutnost karbonata.

Dobiveni rezultati su očekivani jer uzorci su uzeti sa Križevačkog područja gdje prevladava mineralno nekarbonatno tlo ilovaste teksture.¹⁹

Sadržaj karbonata u zemljištu indicacija je njegove plodnosti. Tlo sadrži slobodne karbonate i to pretežito u tlima čija je pH vrijednost veća od 7.²¹

3.5. UDIO FIZIOLOŠKI AKTIVNOG VAPNA U TLU

Tablica 11. Udio fiziološki aktivnog vapna u tlu

Uzorak	N	n	CaO (%)
1	8,00	7,95	0,25
2	8,00	7,93	0,38
3	8,00	7,98	0,13

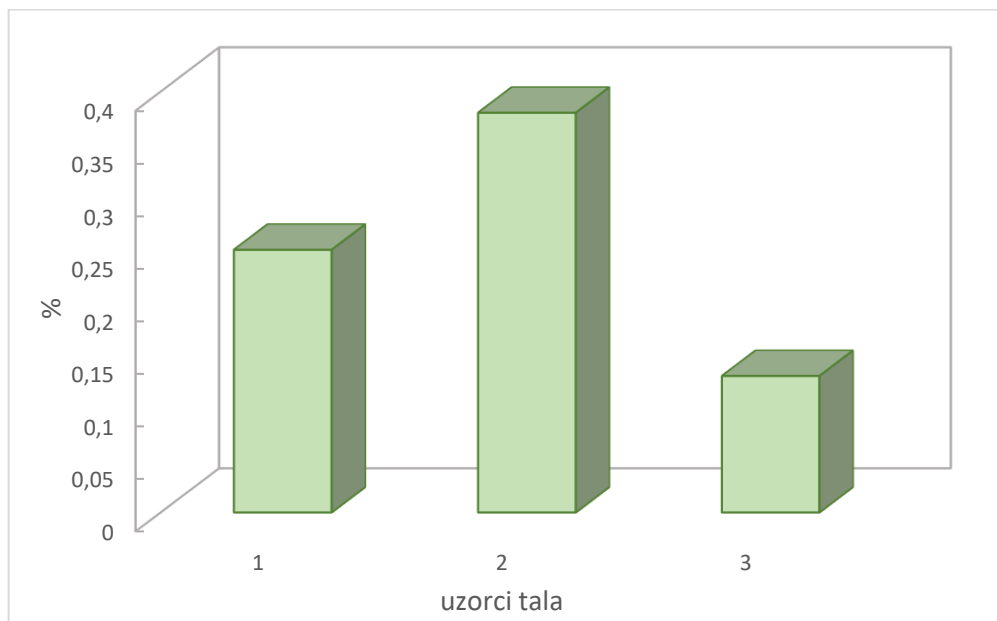
Primjer proračuna za uzorak 1:

$N = 8,00 \text{ mL}$

$n = 7,95 \text{ mL}$

$\text{CaO (\%)} = (N - n) \cdot 5$

$\text{CaO} = (8,00 \text{ mL} - 7,95 \text{ mL}) \cdot 5 = 0,25 \%$



Slika 22. Udio fiziološki aktivnog vapna u uzorcima tala

Svi uzorci pripadaju skupini niske razine opskrbljenosti fiziološki aktivnim vapnom. Količina fiziološki aktivnog vapna je vrlo bitna u poljoprivrednoj proizvodnji, jer je kalcij regulator plodnosti tla, stoga je potrebna kalcizacija tla.

Prema istraživanju K. Perić²⁰ primjenom digestata ublaži se utjecaj kalcizacije na opadanje humusa.

3.6. ZAMJENJIVI ALUMINIJ U TLU

Tablica 12. Prikaz masa zamjenjivog aluminija u 100 g tla

Uzorak	V _{NaOH} (mL)	m(Al) (100 g) ⁻¹ tla
1	0,10	0,05
2	0,30	0,15
3	0,30	0,15

Primjer proračuna za uzorak 1:

$$V(\text{NaOH}) = 0,10 \text{ mL}$$

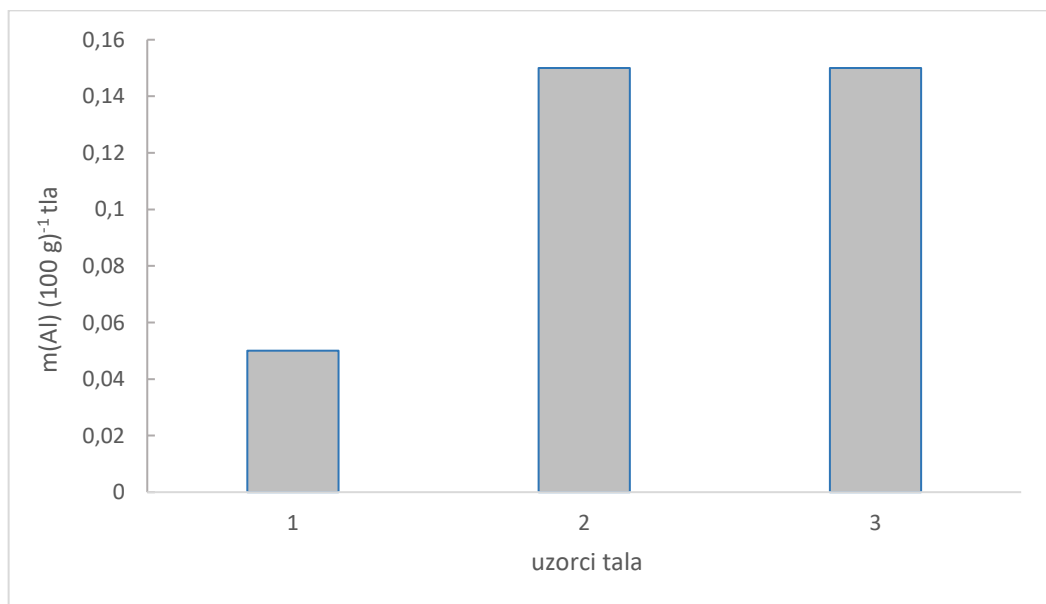
$$f(\text{NaOH}) = 1,0760$$

$$\text{m.e. Al (100 g)}^{-1} \text{ tla} = V(\text{NaOH}) \cdot f(\text{NaOH}) \cdot 0,05$$

$$\text{mg Al (100 g)}^{-1} \text{ tla} = \text{m.e. Al/100 g tla} \cdot 9$$

$$\text{m.e. Al (100 g)}^{-1} \text{ tla} = 0,10 \text{ mL} \cdot 0,10760 \cdot 0,05 = 5,38 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{mg Al (100 g)}^{-1} \text{ tla} = 5,38 \cdot 10^{-3} \cdot 9 = 0,05 \text{ mg}$$



Slika 23. Mase aluminija u 100 g uzoraka tala

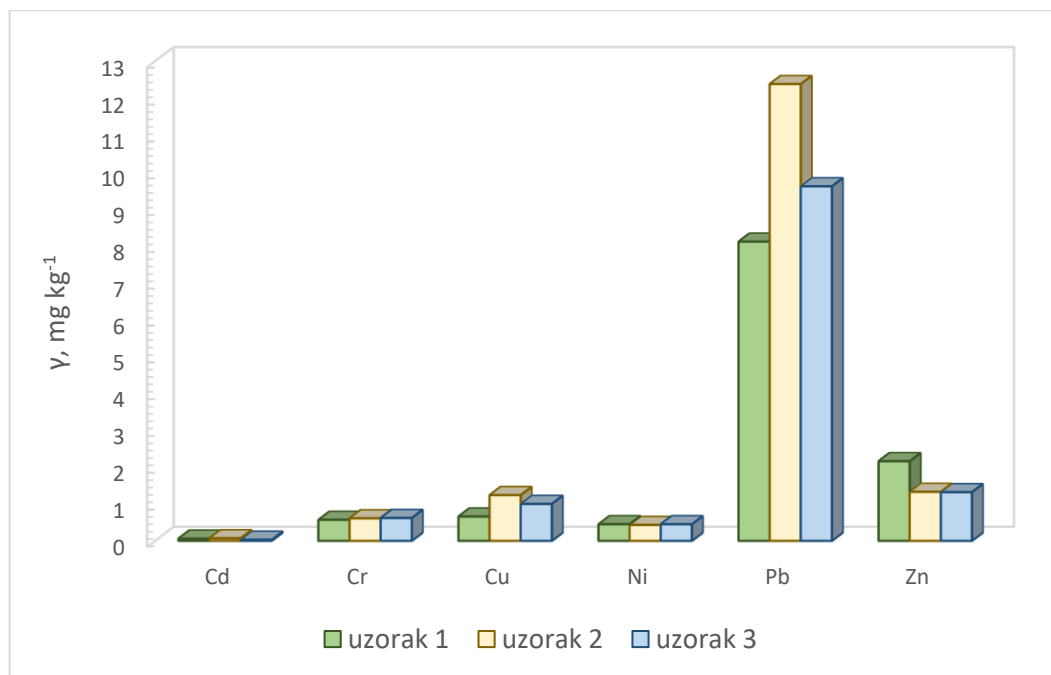
Sadržaj zamjenjivog aluminija u jako kiselim tlima kreće se u rasponu od 3-25 mg (100 g)⁻¹ tla. Pristupačnost Al³⁺ iona u tlu opada s povećanjem pH reakcije tla i vrlo je niska u slabo kiselim tlima.¹²

Ispitivani uzorci pripadaju skupini slabo kisela do neutralna tla, odnosno umjereno kisela tla što opravdava vrlo nisku opskrbljenost zamjenjivim aluminijem. Dodatak digestata nema utjecaj na promjenu sadržaja Al³⁺ iona u tlu.

3.7. TEŠKI METALI U TLU

Tablica 13. Koncentracije teških metala u uzorcima

Koncentracije teških metala mg kg ⁻¹	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
uzorak 1	0,06	0,57	0,66	0,45	8,11	2,16
uzorak 2	0,07	0,61	1,24	0,43	12,38	1,33
uzorak 3	0,03	0,62	1,00	0,45	9,61	1,32
digestat	0,43	3,19	48,90	8,62	1,16	318,00
MDK-tlo ²²	1,50	80,00	90,00	50,00	100,00	150,00
MDK-digestat ²³	3,00	250,00	500,00	100,00	200,00	1800,00



Slika 24. Udio teških metala u uzorcima tala

Tlo se sastoji od mineralnih čestica, organske tvari i organsko-mineralnih čestica koje daju sposobnost tlu da apsorbira, razmjenjuje, oksidira, reducira, katalizira i taloži ione teških metala.²⁴

Na temelju dobivenih rezultata kod svih uzoraka uočava se jednak rastući trend teških metala $Cd > Ni > Cr > Cu > Zn > Pb$.

Najniža određena koncentracija ispitivanih teških metala je za kadmij, a najvišu vrijednost doseže u uzorku 2 ($0,07 \text{ mg kg}^{-1}$). Prema istraživanju A. Kubier i suradnika²⁵ u tlima se kadmij javlja u koncentracijama od $0,01$ do $1,00 \text{ mg kg}^{-1}$, sa svjetskim prosjekom od $0,36 \text{ mg kg}^{-1}$. Prosječna koncentracije kadmija u Europi iznosi $0,20 \text{ mg kg}^{-1}$. U usporedbi sa Europom vidljivo je, da je koncentracija kadmija u ispitivanom uzorku 2 znatno niža.

Sljedeći element, nikal, kod svih uzoraka ima slične vrijednosti koncentracija ($0,45 \text{ mg kg}^{-1}$). Nikal postaje otrovan zagađivač u poljoprivrednom okolišu iako je neophodan nutrijent za rast i razvoj biljaka. Prema B. Shahzad i suradnicima²⁶ zagađenje niklom posljednjih godina zabilježeno je u cijelome svijetu, posebice u Aziji, Sjevernoj Americi i Europi gdje koncentracije nikla mogu doseći do 26 g kg^{-1} , što je 20 do 30 puta veće od nezagađenih područja. Prosječna koncentracija nikla u tlu iznosi približno $20,00 \text{ mg kg}^{-1}$, a njegova dostupnost se pripisuje pH vrijednosti tla, zasićenosti baznim kationima

te svojstvima tla. Samim time, za ispitivane uzorke tala možemo zaključiti da nisu zagađeni niklom.

Krom je zastupljen u svim segmentima okoliša: zrak, voda i tlo. Većina tala prirodno sadrži krom koji se javlja u rasponu od 10,00 – 100,00 mg kg⁻¹. Međutim, različita istraživanja dala su različite rezultate za prirodne i prosječne vrijednosti kroma u rasponu od 0,10 do 100,00 mg kg⁻¹, a najviše vrijednosti su zabilježene u sjevernoj Italiji i Grčkoj.²⁷ U ispitivanim uzorcima najniža izmjerena koncentracija kroma je u uzorku 1 (0,57 mg kg⁻¹), a najviša u uzorku 3 (0,62 mg kg⁻¹) te ih svrstavamo u skupinu tala slabo zastupljenih kromom.

Bakar i cink su esencijalni hranjivi sastojci za biljke, no u vrlo visokim koncentracijama (100,00 – 500,00 mg kg⁻¹) mogu biti fitotoksični.²⁸ Najviša izmjerena koncentracija za bakar je u uzorku 2 (1,24 mg kg⁻¹), dok je za cink u uzorku 1 (2,16 mg kg⁻¹) prema čemu su izmjerene koncentracije 100 puta niže od fitotoksičnih. U poljoprivrednim tlima cink je uglavnom neravnomjerno raspoređen i njegove koncentracije se kreću od 10,00 do 300,00 mg kg⁻¹ s ukupnom srednjom vrijednosti od oko 50,00 – 55,00 mg kg⁻¹. Najniže vrijednosti koncentracija cinka pronađene su u pješčanim tlima, a najveće u vapnenačkim i organskim tlima.²⁹

Najviša izmjerena koncentracija ispitivanih teških metala je za olovo, a najvišu vrijednost doseže u uzorku 2, 12,38 mg kg⁻¹ što je skoro dvostruko niže u odnosu na 22,81 mg kg⁻¹ koje su utvrdile D. Jungić i R. Ćorić³⁰ u antropogenom tlu na području donjeg Međimurja. Istraživana lokacija je udaljena oko 45 km od lokacije na kojoj su uzeti uzorci u radu. Zanimljivo je da su koncentracije svih teških metala izmjerene na području Međimurja, posebice za bakar (44,61 mg kg⁻¹) i cink (70,24 mg kg⁻¹), značajno veće od koncentracija ispitivanih uzoraka u radu.

U uzorku digestata najniža određena koncentracija zadanih teških metala izmjerena je za kadmij (0,43 mg kg⁻¹), a najviša za cink (318,00 mg kg⁻¹).

Dodatak nove količine digestata ne pridonosi značajnom povećanju koncentracija teških metala u uzorku 3.

Usporedbom dobivenih rezultata za digestat i uzorke tala s *Pravilnikom o nusproizvodima i ukidanju statusa otpada*, odnosno *Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od*

onečišćenja određene koncentracije teških metala ne prelaze granicu maksimalno dopuštenih količina (MDK).

4. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenog eksperimenta i dobivenih rezultata mogu se izvući sljedeći zaključci:

- Prema izmjerenim pH vrijednostima, uzorak 1 i 3 pripadaju skupini neutralnih tala, a uzorak 2 skupini umjereno kiselih tala.
- Svi uzorci su slabo humozna tla. S obzirom da su uzorci sa poljoprivrednog zemljišta potreban je dodatan unos organske tvari radi obogaćivanja zemljišta humusom.
- U svim uzorcima tla dušik je prisutan u niskoj koncentraciji.
- Uzorci 1 i 3 su slabo karbonatna tla, dok u uzorku 2 nije detektirana prisutnost karbonata, također svi uzorci imaju nisku razinu opskrbljenosti fiziološki aktivnim vapnom. Količina fiziološki aktivnog vapna je vrlo bitna u poljoprivrednoj proizvodnji, stoga je potrebna kalcizacija tla.
- Opskrbljenost zamjenjivim aluminijem u uzorcima je vrlo niska, a dodatak digestata nema utjecaj na promjenu sadržaja Al^{3+} iona u tlu.
- Na temelju dobivenih rezultata kod svih uzoraka uočava se jednak rastući trend teških metala $Cd > Ni > Cr > Cu > Zn > Pb$.
- U uzorcima tala najniže određene koncentracije zadanih teških metala izmjerene su za kadmij, čija koncentracija doseže najvišu vrijednost u uzorku 2 ($0,07 \text{ mg kg}^{-1}$).
- Najviše koncentracije zadanih teških metala izmjerene su za olovo, čija koncentracija doseže najvišu vrijednost u uzorku 2 ($12,38 \text{ mg kg}^{-1}$).
- U uzorku digestata najniže određena koncentracija zadanih teških metala izmjerena je za kadmij ($0,43 \text{ mg kg}^{-1}$), a najviša za cink ($318,00 \text{ mg kg}^{-1}$).
- Dodatak nove količine digestata ne pridonosi značajnom povećanju koncentracija teških metala u uzorku 3.
- Usporedbom dobivenih rezultata za digestat i uzorke tala s *Pravilnikom o nusproizvodima i ukidanju statusa otpada*, odnosno *Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja* određene koncentracije teških metala ne prelaze granicu maksimalno dopuštenih količina (MDK).

5. LITERATURA

1. *Ž. Škvorc, T. Čosić, K. Sever*, Ishrana bilja, Interna skripta, Šumarski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2014., str. 5–79.
2. URL:https://www.voda.hr/sites/default/files/dokumenti/pnkkz_-_rev.pdf (3. 7. 2022.).
3. URL:http://tlo-i-biljka.eu/iBaza/DPKH_QGIS_VV.webp (3. 7. 2022.).
4. *A. Špoljar*, Tloznanstvo i popravak tla, I dio, Visoko gospodarsko učilište u Križevcima, 2007., str. 30–75.
5. *Z. Lončarić, D. Rastija, R. Baličević, K. Karalić, B. Popović, V. Ivezić*, Plodnost i opterećenost tala u pograničnome području, Poljoprivredni fakultet Sveučilišta u Osijeku, 2014., str. 13.
6. *N. Omerdić*, Stručni prikaz: Anaerobnom digestijom do visokovrijednog organskog gnojiva, Hrvatske vode **28** (111) (2020) 43–50.
7. URL:<https://www.savjetodavna.hr/2015/03/05/zbijenost-i-popravak-strukture-tla/> (3. 7. 2022.).
8. *L. Bertić*, Reakcija biljaka na pH vrijednost tla-završni rad, Poljoprivredni fakultet, Sveučilište Josipa Juraja Strossmayera u Osijeku, 2017., str. 3.
9. URL:http://ishranabilja.com.hr/literatura/ishrana_bilja/Plodnost_tla.pdf (4. 7. 2022.).
10. *T. Sofilić*, Onečišćenje i zaštita tla, Metalurški fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Sisak, 2014., str. 24.
11. *V. Filipović, D. Petošić, Z. Nakić, M. Bubalo*, Prisutnost nitrata u podzemnim vodama; izvori i procesi, Hrvatske vode **21** (84) (2013) 119–128.
12. *L. Čoga, S. Slunjski*, Dijagnostika tla u ishrani bilja: priručnik za uzorkovanje i analitiku tla, Agronomski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2018., str. 101–188.
13. *I. Smolčić*, Promjene u ispitivanju metalnih onečišćenja u kontroli kakvoće lijekova-specijalistički rad, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2016., str. 61.
14. *K. Franjković*, Elementarna analiza raštike (*Brassica oleracea* var. *acephala*) metodom atomske emisijske spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu-diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2020., str. 17.
15. *M. Buljac*, Nerecenzirani nastavni materijali iz Kemije tla, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, 2015.
16. *M. Ilijanić, Lj. Gračanin*, Uvod u ekologiju bilja, Školska knjiga, Zagreb, 1977.

17. URL:https://americanlaboratorytrading.com/lab-equipment-products/varian-cary-50-conc-uv-vis-spectrophotometer_18262 (2. 4. 2022.).
18. URL:https://americanlaboratorytrading.com/lab-equipment-products/perkinelmer-sciex-elan-drc-ii-icp-mass-spectrometer-with-perkin-elmer-as-93-plus-autosampler_17677 (3. 4. 2022.).
19. *A. Špoljar, I. Kvaternjak, D. Žibrin, M. Mužić*, Utjecaj uzgoja kukuruza (*Zea mays* L.), soje (*Glycine max.* L.) i uljane repice (*Brassica napus* L.) na električnu provodljivost i reakciju tla, *Agronomski glasnik* **81** (2) (2019) 65–76, doi: <https://doi.org/10.33128/ag.81.2.1>.
20. *K. Perić*, Utjecaj kalcizacije i primjene digestata iz proizvodnje bioplina na sadržaj humusa u tlu-diplomski rad, Poljoprivredni fakultet, Sveučilište Josipa Juraja Strossmayera u Osijeku, 2018., str. 24.
21. *T. Brežnjak*, Određivanje kakvoće tla u Varaždinskoj županiji-diplomski rad, Geotehnički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2021., str. 13.
22. Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja, Narodne novine br. 71/2019-1507.
23. Pravilnik o nusproizvodima i ukidanju statusa otpada, Narodne novine br. 117/14.
24. *A. Dube, R. Zbytniewski, T. Kowalkowski, E. Cukrowska, B. Buszewski*, Adsorption and migration of heavy metals in soil, *Polish journal of environmental studies* **10** (1) (2001) 1–10.
25. *A. Kubier, R. T. Wilkin, T. Pichler*, Cadmium in soils and groundwater: a review, *Applied Geochemistry* **108** (2019) 104388, doi:<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104388>.
26. *B. Shahzad, M. Tanveer, A. Rehman, S.A. Cheema, S. Fahad, S. Rehman, A. Sharma*, Nickel; whether toxic or essential for plants and environment - A review, *Plant Physiology et Biochemistry* (2018), doi:<https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2018.10.014>.
27. *E. Ranieri, K. Moustakas, M. Barbaferri, A. C. Ranieri, J. A. Herrera-Melián, A. Petrella, F. Tommasi*, Phytoextraction technologies for mercury-and chromium-contaminated soil: a review, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **95** (2) (2020) 317–327, doi: <https://doi.org/10.1002/jctb.6008>.
28. *J. W. Stuckey, A. Neaman, J. Verdejo, C. Navarro-Villarroel, P. Peñaloza, E. A. Dovletyarova*, Zinc Alleviates Copper Toxicity to Lettuce and Oat in Copper-

Contaminated Soils, *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* **21** (2) (2021) 1229–1235, doi: <https://doi.org/10.1007/s42729-021-00435-x>.

29. C. Noulas, M. Tziouvalekas, T. Karyotis, Zinc in soils, water and food crops, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* **49** (2018) 252–260, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2018.02.009>.
30. D. Jungić, R. Ćorić, Teški metali u antropogenom tlu i procjednoj vodi u voćnjaku jabuka na području donjeg međimurja, *Agronomski glasnik* **75** (4) (2013) 157–180.