

MEĐIMURSKO VELEUČILIŠTE U ČAKOVCU
STRUČNI STUDIJ ODRŽIVI RAZVOJ

MARTINA KRALJIĆ

ANALIZA TLA

ZAVRŠNI RAD

Mentorica:

Silvija Zeman, dr. sc.

ČAKOVEC, 2017.

MEĐIMURSKO VELEUČILIŠTE U ČAKOVCU
STRUČNI STUDIJ ODRŽIVI RAZVOJ

MARTINA KRALJIĆ

ANALIZA TLA
SOIL ANALISYS

ZAVRŠNI RAD

Mentorica:

Silvija Zeman, dr. sc.

ČAKOVEC, 2017.

Zahvala

Zahvaljujem se svojoj mentorici dr. sc. Silviji Zeman na uloženom trudu, vremenu i pomoći, kao i stručnim savjetima pri izradi ovog završnog rada. Također, zahvaljujem Bioinstitutu d.o.o. Čakovec na ustupljenim podacima potrebnim za izradu završnog rada.

Martina Kraljić

Sažetak:

Tema ovog rada je analiza tla, koja obuhvaća kemijsku i fizikalnu analizu tla, no rad će se pretežito bazirati na analizi teških metala prisutnih u tlu. Tlo u današnje vrijeme postaje dragocjenim „resursom“ svake zemlje jer broj zagađenja, odnosno smeća, kako u Hrvatskoj, tako i u cijelom svijetu nekontrolirano raste. Tlo je prirodni sustav izgrađen od organskog i anorganskog dijela, a predstavlja prirodni izvor hrane i vode, sudjeluje u filtraciji i kruženju hranjivih tvari u vodi. Analizu tla potrebno je provoditi radi utvrđivanja stanja u tlu kako bi se sukladno tome mogla primijeniti i izvršiti racionalna gnojidba i po potrebi kalcijacija. Istraživanje tla obuhvaća opažanja i mjerenja pokazatelja njegovih ekto i endo morfoloških, zatim bioloških, kemijskih i fizičkih svojstava. Pod analizom tla podrazumijevaju se: uzimanje uzoraka tla, laboratorijska analiza uzoraka i interpretacija rezultata uz izdavanje gnojidbene preporuke. Kao što smo spomenuli, rad se bazira na koncentracijama teških metala prisutnih u tlu. Ispitivanje teških metala u tlu provodi tvrtka Bioinstitut u Čakovcu, koja nam je i ustupila uzorke, odnosno podatke potrebne za našu analizu. Prema dobivenim koncentracijama teških metala u tlu izračunava se maksimum, minimum te prosjek koncentracija teških metala. Važan faktor u ispitivanju teških metala su Ph reakcija tla i humus. Ph označava numeričku skalu koja se koristi za određivanje kiselosti ili lužnatosti. S obzirom na Ph vrijednost, tlo može biti kiselo, neutralno ili alkalno. Nakon što smo to izračunali te na temelju podataka ustanovili kojim teškim metalima je tlo onečišćeno, radi se grafikon iz kojeg je vidljivo sve dobiveno.

Ključne riječi: tlo, kemijska analiza tla, fizikalna analiza tla, teški metali, onečišćenja

Summary:

The topic of this paper is soil analysis which includes chemical and physical soil analysis, but the work will mainly be based on the analysis of heavy metals present in the soil. Soil nowadays becomes a precious "resource" of every country because the number of pollution, in Croatia and worldwide is growing uncontrollably. Soil is a natural system built from the organic and inorganic part, which is a natural source of food and water, contributes to the filtration and circulation of nutrients in water. Soil analysis should be carried out to determine soil condition so that rational fertilization and, if necessary, calcium can be applied and performed accordingly. Soil exploration includes observations and measurements of its ecto and endo morphological, then biological, chemical and physical characteristics Under soil analysis it understood to be: laboratory analysis of samples and interpretation of results with the issuance of fertilization recommendations. As we mentioned, the work is based on the concentrations of heavy metals present in the soil. Testing of heavy metals in the soil is carried out by the company Bioinstitut in Čakovec, which has also given us the samples or the data needed for our analysis. Based on the obtained concentrations of heavy metals in the soil, the maximum, minimum and average concentration of heavy metals are calculated. An important factor in the testing of heavy metals is the Ph reaction of soil and humus. Ph denotes a numerical scale used to determine acidity or alkaline. With respect to Ph value, the soil may be sour, neutral or alkaline. Once we have calculated this, and based on the data we found out which heavy metals are contaminated, this is a graph from which all is visible.

Keywords: Soil, chemical analysis of soils, physical analysis of soil, heavy metals, pollution

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
1.1. Cilj istraživanja	2
2. TLO	3
2.1. Osnovni čimbenici i procesi nastanka tla	3
3. KEMIJSKA SVOJSTVA TLA.....	4
3.1. Humus	4
4. FIZIČKA SVOJSTVA TLA.....	6
4.1. Tekstura tla	6
4.2. Struktura tla.....	6
4.3. Relativna gustoća tla.....	6
4.4. Poroznost tla	7
4.5. Voda u tlu.....	7
4.6. Zrak u tlu.....	7
5. KEMIJSKA ANALIZA TLA	8
5.1. Određivanje pH vrijednosti tla.....	8
5.1.1. Kolometrijske metode određivanja pH.....	10
5.1.2. Elektrokemijske metode određivanja reakcije tla.....	10
5.2. Određivanje karbonata.....	11
5.3. Određivanje sadržaja humusa u tlu.....	12
5.4. Metode određivanja humusa.....	12
5.4.1. Određivanje kvalitete humusa	13
5.5. Određivanje lakopristupačnog fosfora i kalija.....	13
5.6. Određivanje pristupačnih mikroelemenata (Cu, Fe, Zn, Mn).....	13
5.7. Određivanje dušika	13

6. FIZIKALNA ANALIZA TLA	14
6.1. Određivanje teksture ili mehaničkog sastava tla.....	14
6.2. Određivanje gustoće (obujma tla).....	14
6.3. Određivanje ukupnog sadržaja pora u tlu	14
6.4. Određivanje vodopropusnosti (filtracije vode kroz tlo).....	14
7. TEŠKI METALI U TLU	15
7.1. Podrijetlo teških metala u tlu	15
7.2. Željezo – Fe	16
7.3. Bakar – Cu	16
7.4. Cink – Zn	17
7.5. Mangan – Mn.....	18
7.6. Molibden – Mo	19
7.7. Bor – Bo.....	19
7.8. Kobalt – Co.....	20
7.9. Nikal – Ni.....	21
7.10. Olovo – Pb	21
7.11. Kadmij – Cd.....	23
7.12. Krom – Cr	24
7.13. Arsen – As	24
7.14. Živa – Hg	25
7.15. Selenij – Se	26
8. TEHNIKE RAZARANJA I ANALIZE UZORAKA TLA	28
8.1. Razaranje tla zlatotopkom	28
8.2. Ekstrakcijska metoda s EDTA (etilen–diamino–tetraacetatna kiselina).....	28

9. ANALIZA TEŠKIH METALA (EKSTRAKCIJA ELEMENATA IZ TLA TOPLJIVIH U ZLATOTOPCI)	29
9.1. Svrha	29
9.2. Materijali i metode	29
9.3. Kemikalije.....	30
9.4. Oprema.....	30
9.5. Uzorci tla.....	30
9.5.1. Prikupljanje uzoraka.....	30
9.5.2. Priprema uzoraka i ekstrakcija u mikrovalnoj pećnici	31
9.6. Rezultati analize.....	31
9.6.1. Osnovna kemijska svojstva analiziranih uzoraka.....	31
9.6.2. Ukupne koncentracije teških metala u tlu.....	32
10. PRAVILNIK O ZAŠTITI POLJOPRIVREDNOG ZEMLJIŠTA OD ONEČIŠĆENJA (NN 09/14).....	36
11. ZAKLJUČAK.....	37
12. POPIS LITERATURE.....	38

1. UVOD

Tlo je tanji ili deblji rastresiti omotač našeg planeta, u kojem se stalno događaju procesi koji su dio kruženja materija i povezuju tlo u toj izmjeni tvari i energije s litosferom, atmosferom, biosferom i suncem [1].

Znanosti koje se bave izučavanjem tla su tloznanstvo i pedologija. Tloznanstvo je sveukupna znanost o klimi, dok je pedologija znanost koja je prije svega fokusirana na tipove tla i njihov postanak. Pedologija dolazi od grč. riječi "pedon" što znači tlo, i "logos" što znači riječ, govor, znanost. Temelj pedologiji, posebnoj znanosti, dao je V.V. Dokučajev¹ istraživanjima na černozemu. On je prvi utvrdio uzajamnu vezu atmosfere, hidrosfere, biosfere, živih organizama i drugih prirodnih tijela.

Metali ili kovine elektropozitivni su kemijski elementi, koji se prema skupinama periodnog sustava dijele na: alkalijske (litij, natrij, kalij, rubidij, cezij i francij), zemljoalkalijske (berilij, magnezij, kalcij, stroncij, barij i radij) te zemne (aluminij, skandij, itrij, lantan i lantanoidi). Također, metali se dijele i prema relativnoj gustoći na lake (aluminij, titan) i teške (olovo, živa, itd.). Potrebno je staviti naglasak na teške metale, jer će se u ovom radu najviše raditi o istraživanju teških metala. Pojam teški metali, za koje se često koristi i naziv "elementi u tragovima" obuhvaća metale čija je gustoća veća od 5g/cm^3 . Oni su potrebni za mnogobrojne funkcije u ljudskom organizmu, dok njihov manjak dovodi do pojave ozbiljnih simptoma. Pitanje toksičnosti kod elemenata u tragovima najčešće ovisi o količini, što veoma varira od jednog do drugog elementa. Oni u obliku finih čestica dolaze u atmosferu, odakle se talože u vodi i tlu.

¹ Vasilj Vasiljević Dokučajev (Miljukovo, 1846. – Sank Peterburg, 1903.), ruski pedogeograf

1.1. Cilj istraživanja

Cilj istraživanja bio je utvrditi koncentracije bakra, cinka, kadmija, ukupnog kroma, nikla, olova i žive u tlu te ocijeniti stupanj onečišćenja tla pojedinim teškim metalom. Istraživanje se provodilo na području Varaždinske županije od 30.12.2016. do 11.01.2017., a provodi ga tvrtka Bioinstitut iz Čakovca. Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja je temeljni dokument koji se primjenjuje kod provedbe istraživanja.

2. TLO

Tlo je površinski dio Zemljine kore sastavljen od mineralnih čestica, organskih tvari, vode, zraka te živih organizama[2]. Tlo je nastalo mehaničkim i kemijskim trošenjem stijena tijekom dugog geološkog razdoblja pod utjecajem tektonskih poremećaja i atmosferskih čimbenika.

Funkcija tla u okolišu:

- Uvjetuje i osigurava postojanje života na Zemlji
- Osigurava postojanje uzajamnog djelovanja velikog geološkog i malog biološkog kruženja
- Regulira kemijski sastav atmosfere i hidrosfere
- Regulira biosferne procese
- Akumulira aktivnu organsku materiju i kemijsku energiju na Zemljinoj površini

2.1. Osnovni čimbenici i procesi nastanka tla

Pedogenetski čimbenici koji utječu na proces nastanka tla su:

- Matični supstrat
- Temperatura, voda, vjetar i ostali čimbenici klime
- Reljef
- Biljke i životinje
- Čovjek sa svojim djelovanjem

3. KEMIJSKA SVOJSTVA TLA

Tlo je prirodni kemijski laboratorij u kojem se odigravaju procesi razgradnje i sinteze velikih razmjera.



Slika 1: Podjela tla po kemijskom sastavu (Vrbek, 2013)

Glavni elementi koji izgrađuju pedosferu su: kisik (O), vodik (H), ugljik (C), silicij (Si), aluminij (Al), željezo (Fe), kalcij (Ca), magnezij (Mg), kalij (K), natrij (Na), fosfor (P), dušik (N), sumpor (S), mikroelementi (Mn, Cu, B, Zn, Mo).

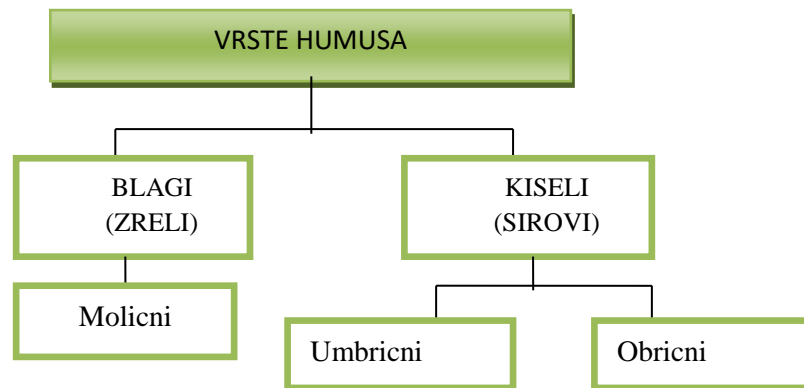
3.1. Humus

Humus je tamna organska tvar tla, koja je nastala procesima humifikacije, tj. razgradnje prvotne organske tvari mikrobiološkim putem i sinteze (kondenzacije, polimerizacije) novih kompleksnih organskih tvari. U širem smislu humusom se može smatrati cjelokupna mrtva organska tvar.

Nespecifične humusne tvari kojih bude 10-15% sastoje se od bjelančevina, aminokiselina, ugljikohidrata, poliuronskih kiselina, aminosaharida, polifenola, aktivnih tvari, fermenta vitamina i antibiotika te smola i lignina.

Specifične organske tvari su visoko molekularni kompleksni produkti procesa humifikacije. Ima ih 85-95% i nastali su kondenzacijom i polimerizacijom, imajući koloidne

dimenzije i crno-smeđu boju. Dijele se na humusne kiseline, huminske i fulvo kiseline, te humin.



Slika 2: Podjela humusa (Vrbek, 2013.)

4. FIZIČKA SVOJSTVA TLA

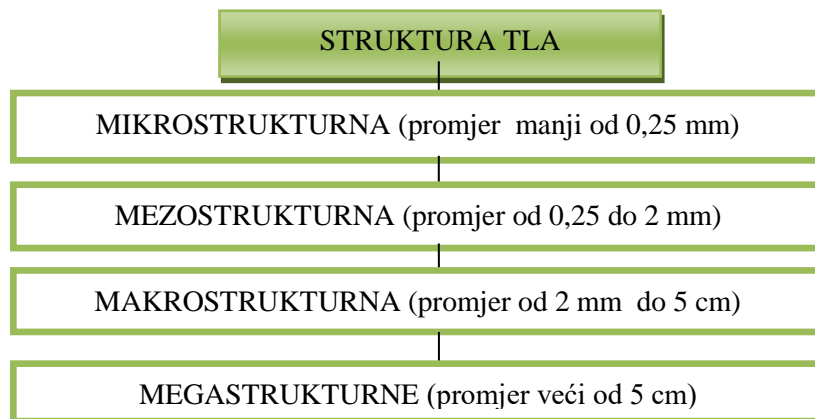
Tlo je trofazni sustav sastavljen od krute, tekuće i plinovite faze, koje međusobno tako raspoređene u tlu daju osobine porozne, a ne kompaktne mase koji je životnih prostor svih organizama koji žive u tlu.

4.1. Tekstura tla

Tekstura ili mehanički sastav tla je jedan od najčešće korištenih i najpotrebnijih pokazatelja za poznavanje geneze i fiziografije.

4.2. Struktura tla

Struktura tla je međusobni odnos i prostorni raspored primarnih mehaničkih čestica tla te sekundarnih čestica tla. Ona govori o tome jesu li primarne čestice međusobno povezane u sekundarne čestice (agregate), na koji način, u kojoj mjeri, kakav je oblik i veličina tih sekundarnih tvorbi koje nastaju povezivanjem primarnih čestica te kolika je čvrstoća takve veze kada su agregati izloženi vodi [8].



Slika 3: Podjela strukturnih agregata prema veličini (Vrbek, 2013.)

4.3. Relativna gustoća tla

Relativna gustoća tla broj je koji pokazuje koliko je puta masa tla veća od mase jednakog volumena vode, pri čemu se razlikuje prava relativna gustoća i volumna relativna gustoća.

Kod prave relativne gustoće pore se ne uzimaju u obzir, već samo masa krute sastavnice tla, dok se kod volumne relativne gustoće pore ne izuzimaju.

4.4. Poroznost tla

Pore ili šupljine u tlu slobodni su prostori između strukturnih agregata, a njihov ukupni prostor tj. sadržaj izražen u volumnim postotcima naziva se poroznost tla. Veličina i oblik pora uvjetuju količinu vode i zraka u tlu. Voda u tlu može se nalaziti u porama tla ili šupljinama stijena ispod površine tla.

4.5. Voda u tlu

Voda utječe na različite fizičke, kemijske i biološke osobine, rastvarač je i prenositelj biljnih hranjiva te je potrebna svim živim bićima. Primarni faktori koji djeluju na režim vode u tlu su klima, topografija, priroda tla i vegetacija.

Voda se zadržava u tlu pomoću kohezije i adhezije. Pod adhezijom podrazumijeva se sila privlačenja između molekula na površini čestica tla i molekula vode, dok se pod kohezijom podrazumijeva privlačenje između samih molekula vode.

4.6. Zrak u tlu

Ukupni volumni sadržaj pora u tlu zbir je svih šupljina tla ispunjenih zrakom i vodom te se izračunava pomoću prave i volumne specifične težine tla.

Tablica 1: Utjecaj granulometrijskog sastava na gustoću pakiranja i ukupnu poroznost (Vrbek, 2013.)

Tekstura	Volumen pora	Gustoća (g/m ³)
Pjeskovita	56 – 36	1,16 – 1,70
Glinena	55 – 30	1,20 – 1,85
Ilovasta	70 – 35	0,88 – 1,72

Kapacitet tla za zrak sadržaj je zraka u trenutku kad je tlo zasićeno do svog retencijskog kapaciteta.

5. KEMIJSKA ANALIZA TLA

Obuhvaća analizu osnovnih kemijskih svojstava tla, na osnovu koje je moguće izraditi kvalitetnu preporuku za osnovnu i/ili melioracijsku gnojidbu, te svrsishodne agrrotehničke zahvate, a to su reakcija tla (pH), postotni udio humusa, ukupni dušik, fiziološki aktivni kalij i fosfor, postotni udio kalcijeva karbonata (CaCO_3). Prema potrebi provodi se i tzv. proširena analiza (ostali makroelementi) i mikroelementi. U novije vrijeme sve više ima potreba za utvrđivanjem toksičnih teških metala (olovo, kadmij, živa, arsen, nikal).

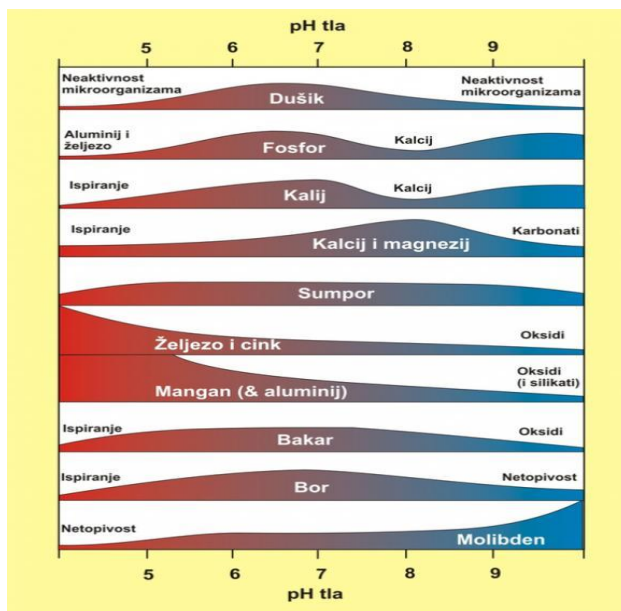
5.1. Određivanje pH vrijednosti tla

Smatra se da je važnost pH vrijednosti tla u tome što su hranjive tvari pri različitim stupnjevima kiselosti različito dostupne biljkama za apsorpciju. Regulacijom pH regulira se dostupnost hranjivih tvari biljkama. Idealna pH vrijednost je između 6,5 i 6,8.

Kada testiramo pH, mjerimo ga u prosječnoj vrijednosti. Kada bi se pH vrijednost mjerila detaljnije, vidjelo bi se da ona nije ista svugdje u tlu.

Ph negativan logaritam koncentracije H^+ iona u otopini tla.

Reakcija tla određena je odnosom koncentracije H^+ iona i OH^- iona. Može biti kisela i neutralna ili alkalna. Vrlo je važna za procese u tlu, posebice za iskoristivost hranjivih kemijskih elemenata. Ako u otopini tla prevladava više OH^- iona nego H^+ iona, tlo je alkalično. Ako u otopini tla prevladava više H^+ iona nego OH^- iona tlo je kiselo. Prema podrijetlu vodikovih iona ukupna pH vrijednost razvrstava se u dvije kategorije i to kao: aktivna kiselost ili akutna pH reakcija te potencijalna kiselost ili izmjenjiva pH reakcija tla.



Slika 4: Dostupnost hranjivih tvari u ovisnosti o pH

Prema slici, kad bismo se držali pravila 6,5–6,8, ispada da su važni samo makroelementi. Dakle, ni kalcij niti magnezij se ne apsorbiraju maksimalno pri toj pH. Prema tablici, dušik je maksimalno dostupan pri 6,5 do 6,8. No, kao da se ignorira činjenica da pri toj pH dušik neće biti ni prisutan u tlu u obliku nitrata koji su potrebni za vegetativni rast jednogodišnjih biljaka. Pitanje pH vrijednosti potrebno je sagledati iz drugog kuta. Svi elementi nisu biljci uvijek jednako potrebni. U određenim razvojnim fazama biljci je potrebno više jednog elementa, a u drugim stadijima potrebni su joj neki drugi elementi.

Postoje dvije vrste kiselosti:

Aktualna pH reakcija tla posljedica je slobodnih iona u vodenoj fazi tla, najviše vodikovih H^+ iona, ali i aluminijevih (Al^{3+}) iona kao i hidroksilnih (OH^-) iona. Veći dio tih iona nalazi se vezan na koloide i može se lako zamijeniti drugim ionima i tada prelaze u vodenu otopinu tla. Aktualna kiselost ili alkalnost tla određuje se elektrometrijski (pH metrom) u vodenoj suspenziji tla.

Izmjenjiva Ph reakcija ili supstitucijska kiselost tla određena je prisutnošću vodikovih (H^+) iona, kao i iona aluminija i željeza koji se djelovanjem neutralnih soli zamjenjuju s

adsorpcijskog kompleksa i prelaze u vodenu fazu tla. Vrijednosti izmjenjive Ph reakcije obično su niže u odnosu na aktualnu za približno 1 Ph jedinicu.

Određivanje Ph vrijednosti u tlu može se odrediti na dva načina:

- 1) Kolometrijski
- 2) Elektrokemijski

Kolometrijske metode određivanja pH

Kolometrijske metode određivanja reakcije tla koriste se na terenu i u laboratoriju, a baziraju se na upotrebi indikatora.



Slika5: Univerzalni indikatorski papir

Elektrokemijske metode određivanja reakcije tla

Elektrokemijske metode određivanja reakcije tla vrše se pH metrima koji mjere razliku u električnom potencijalu ovisno o aktivitetu H^+ iona. Određivanje reakcije tla vrši se u H_2O (aktivni aciditet) ili u $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ KCl}$ (supstitucijski aciditet).

Tablica 2: Ocjena reakcije otopine tla (Škorić, 1992.)

REAKCIJA OTOPINE TLA	pH
Jako kisela	<4,5
Kisela	4,5 – 5,5
Slabo kisela	5,5 – 6,5
Neutralna	6,5 – 7,2
Alkalna	>7,2

**Slika 6:** *pH metar*

5.2. Određivanje karbonata

U tlu se karbonati nalaze ponajviše u sušnim i/ili polusušnim područjima zemlje tj. u tlima gdje je pH vrijednost veća od 7. To su primjerice soli kalcija ili drugih elemenata koji se akumuliraju tlu kao posljedica male količine oborina i uglavnom su ostatak trošenja vapnenaca. U suhim klimatskim zonama postoji mogućnost formiranja vrlo tvrdih i gustih profila tla, koji sprječavaju prolazak korijenja.

Postoji kvalitativna i kvantitativna metoda dokazivanja CaCO_3 .

5.3. Određivanje sadržaja humusa u tlu

Humus predstavljaju visokomolekularni organski spojevi u tlu koji su produkt djelomične razgradnje mrtve organske tvari (biljnih i životinjskih ostataka). Humus se odlikuje smeđom do tamnom bojom, većim postotkom ugljika (55-58% C), nego u neotopljenim biljnim i životinjskim ostacima, a znatno je i bogatiji dušikom. Predstavlja dinamičku komponentu tla koja se neprekidno stvara i u obliku visokomolekularnih spojeva ulazi u različite reakcije s mineralnim dijelom. Humus je netopljiv u vodi.

Huminske tvari razlikuju se prema topljivosti u različitim otapalima i prema tome se dijele u tri skupine: humine, huminske kiseline i fulvinske kiseline.

5.4. Metode određivanja humusa

- 1) Određivanje udjela humusa u tlu prema Tjurinu zasniva se na potpunoj oksidaciji humusa s kalijevim dikromatom u sumporno kiselom mediju. Retitracijom suviška dikromata sa standardnom otopinom Mohrove soli odredi se preostala količina dikromata koja nije utrošena za oksidaciju humusa u tlu.
- 2) Određivanje udjela humusa u tlu prema Kochmanu, zasniva se na oksidaciji s kalijevim permanganatom, te retitraciji suviška kalijevog permanganata s oksalnom kiselinom.

Klasifikacija humusa prema Gračaninu:

- Vrlo slabo humozna tla do 1%
- Slabo humozna 1-3%
- Dosta humozna 3-5%
- Jako humozna 5-10%
- Vrlo jako humozna, više od 10%

5.4.1. Određivanje kvalitete humusa

Osim količine humusa u tlu nužno je poznavati i njegovu kvalitetu. Humus po kvaliteti može biti kiseo, što znači da sadržava slobodne humusne kiseline ili blag, ako je u obliku svojih soli (humata). Ako u tlu ima puno slobodnih humusnih kiselina, one peptiziraju s OH^- ionima jer su negativnog naboja, pri čemu se otopina oboji u smeđe. Malo slobodnih humusnih kiselina obojit će se u žuto, a ako je sav humus u obliku svojih soli, nema reakcija i otopina je bezbojna. [6].

5.5. Određivanje lakopristupačnog fosfora i kalija

Fosfor je uz dušik i kalij najvažniji biogeni element, odnosno makroelement kojem je izvorište u tlu. Fosfor u tlu potječe od razgradnje matičnih stijena, najčešće apatita i iz organske tvari tla. Osnovni čimbenik koji određuje pristupačnost fosfora reakcija je tla, a što je pH vrijednost niža, pristupačnost fosfora biljci je manja. Kalij u tlu potječe iz primarnih minerala. Njihovim raspadanjem oslobađa se kalij koji se najvećim dijelom veže na adsorpcijski kompleks tla te mu je opasnost od ispiranja tla mala.

Opskrbljenost tla biljci pristupačnim fosforom i kalijem najčešće se ocjenjuje prema AL-metodi, prema kojoj se analizirano tlo svrstava u određenu klasu.

5.6. Određivanje pristupačnih mikroelemenata (Cu, Fe, Zn, Mn)

Pristupačni mikroelementi (Fe, Cu, Zn, Mn) određuju se metodom s EDTA. Zamjena lakopristupačnih elemenata s adsorpcijskog kompleksa obavlja se s NH_4^+ , dok EDTA kao liganid gradi stabilne komplekse s mikroelementima, tj. provodi ih u kelatizirano stanje.

5.7. Određivanje dušika

Dušik je jedan od primarnih elemenata za rast biljaka, porijeklom je iz atmosfere i svrstava se u grupu mineralnih elemenata. U našim tlima ima od 0,1-0,2% dušika. Ukupna količina dušika ovisi o nizu čimbenika kao što su: matični supstrat, klima, vegetacija, starost tla i dr.

Dušik se određuje metodom prema Kjeldahu.

6. FIZIKALNA ANALIZA TLA

6.1. Određivanje teksture ili mehaničkog sastava tla

Tekstura, odnosno mehanički sastav tla predstavlja kvantitativni udio mehaničkih elemenata tla. Kako bismo odredili mehanički sastav tla, potrebno je tlo prethodno pripremiti dezagregacijom, odnosno razaranjem strukturnih nakupina. Uz pomoć dezagregacije pojedini su mehanički elementi razdvojeni u suspenziji i moguće ih je razdvojiti po veličini.

6.2. Određivanje gustoće (obujma tla)

Gustoća tla odnos je mase suhog tla i njegova obujma u fizički neizmjenjenu stanju. Razlikuje se volumna gustoća tla koju predstavlja odnos između mase suhog tla i njegova volumena u prirodnom stanju, te gustoća čvrstih čestica kada se masa tla podjeli s njegovim volumenom bez pora.

6.3. Određivanje ukupnog sadržaja pora u tlu

Sveukupni obujam (sveukupna poroznost) i struktura pora u tlu spadaju među najvažnije pokazatelje njegovih fizičkih svojstava [8]. Sveukupna poroznost određuje se redovito, jednostavno se izračunava i koristi se za karakterizaciju fizičkih svojstava tla. Ovaj parametar pokazatelj je obujmenog postotka svih pora u tlu na bazi obujma maksimalno vlažnog tla. Mikropore su ispunjene vodom, a makropore zrakom.

6.4. Određivanje vodopropusnosti (filtracije vode kroz tlo)

Vodopropusnost je fizičko svojstvo tla da propušta vodu. Kretanjem vode kroz nezasićeno tlo voda ulazi u tlo i kreće se u svim smjerovima pod utjecajem hidrostatskog tlaka, ali i gravitacijskih, sorpcijskih i kapilarnih sila.

7. TEŠKI METALI U TLU

Pojam teški metali podrazumijeva kemijske elemente kod kojih je relativna gustoća veća od $0,5 \text{ g/dm}^3$. Izraz teški metali često se upotrebljava za grupu metala i polumetala koji se dovode u vezu s onečišćenjem i potencijalnim toksičnim učinkom. Teški metali koji su intenzivno proučavani u posljednjim desetljećima su: bakar (Cu), cink (Zn), željezo (Fe), Mangan (Mn), molibden (Mo), bor (B), kobalt (Co), Nikal (Ni), olovo (Pb), kadmij (Cd), krom (Cr), arsen (As), živa (Hg) te selen (Se). Postoje oni koji su esencijalni za pravilno funkcioniranje organizama, pa njihov nedostatak može biti štetan za organizam, jednako kao i njihova visoka koncentracija u organizmu. U njih ubrajamo: željezo, cink, nikal, mangan, molibden, krom, bakar i kobalt. S druge strane, postoje elementi koji su neesencijalni, u njih ubrajamo: živu, olovo, kadmij, arsen i kositar. Oni nemaju poznatu funkciju u organizmu i mogu biti štetni za zdravlje čovjeka, a štetni učinci ovise o unesenoj količini, oksidacijskom stanju i kemijskom obliku. Teški metali prisutni su u Zemljinoj atmosferi, hidrosferi, biosferi, litosferi, ne razgrađuju se i kruže u prirodi u raznim oksidacijskim i kemijskim oblicima.

7.1. Podrijetlo teških metala u tlu

Prisutnost teških metala je posljedica prirodnih i antropogenih procesa. Prirodni su pedogenetski procesi kojima tlo nasljeđuje teške metale iz matičnog supstrata, a antropogeni procesi uključuju urbanizaciju, industrijalizaciju, promet i poljoprivrednu proizvodnju [11]. U udaljenim područjima bez antropogenog utjecaja teški metali su gotovo potpuno podrijetlom iz matičnog supstrata, dok su u urbanim područjima koncentracije teških metala u tlima veće od koncentracija u matičnim supstratima. Prirodni izvori teških metala u tlu su, pored matičnih stijena i vulkanske erupcije, morski aerosoli i šumski požari (Reichmann, 2002.). Koncentracija teških metala u ekosustavima kontinuirano se povećava i djelovanjem antropogenih utjecaja uslijed industrije i cestovnog prometa (Zn, Cu, Hg, Ni, Cd, Pb), termoelektrana (As), te poljoprivrede (As, Cd, Ni). Prema Sageru (2008.) kontaminacija Pb i Zn uglavnom je uvjetovana atmosferskom depozicijom, dok su Cr i V uglavnom podrijetlom su iz gnojiva. Značaj atmosferske depozicije i gnojidbe je podjednak u kontaminaciji As, Cd, Ni.

7.2. Željezo – Fe

Željezo je teški metal, srebrnobijele boje, veoma rasprostranjen u živoj i neživoj prirodi. Njegov udio u Zemljinoj kori je oko 4,7%. Željezo je jedan od najvažnijih biogenih elemenata za izgradnju molekula hemoglobina i mioglobina, sustava cikroma i raznih enzima [4]. Najčešće se nalazi u obliku oksidnih, karbonatnih i sulfidnih ruda, vrlo rijetko se javlja u elementarnom obliku. Otrovnici spojevi kod željeza jesu: željezov klorid (FeCl_2) te željezov sulfat (FeSO_4) koji se još naziva vitriol. Kritična toksična doza tih spojeva kod čovjeka je oko 3 g/kg, a 30 g/kg je smrtna doza. Uzrokuje povraćanje, proljev, bol i gubitak vode. Vrlo je važno spomenuti otrovan spoj željeza, tzv. željezni pentakarbonil ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) koji se koristi tako da se u tekućini dodaje benzinu radi ublažavanja detonacije motora. Spada u skupinu neurotoksičnih otrova, prolazi kroz čitavo tijelo i kroz kožu. Željezna prašina koja se unosi disanjem u pluća taloži se u endotelnim stanicama plućnih mjehurića i tako nastaje bolest sideroza, tzv. hrđava pluća. Štetni utjecaj viška željeza ovisi o manjku vitamina C i E. Ako se u tijelu nalazi dovoljna količina navedenih vitamina toksični učinak željeza je sveden na minimum. Ti vitamini su važni jer su protuotrovi, tj. antioksidansi. Višak slobodnog unutarstaničnog željeza uzrokuje oksidacijski stres te oštećenje stanica. Koncentracija željeza u biljkama najčešće je između 50 i 1000 mg kg^{-1} , a biljke ga usvajaju kao ione Fe^{2+} . Fe^{2+} ili u obliku kelata. Željezo je biogeni element koji je važan za biljke, zbog nedostatka željeza dolazi do kloroze, odnosno fiziološkog poremećaja nedostatka željeza. Najčešći je razlog kloroze nedostatna pristupačnost, što rezultira smanjenom koncentracijom željeza u biljkama, dok razlog može biti i fiziološka inaktivacija. Suvišak željeza rijetko se događa, osim u vrlo kiselim, slabo prozračenim tlima, gdje je moguće toksično djelovanje suviška željeza. Kritična toksična granica za željezo je 400 – 1000 ppm (prosječno 500 ppm) [10].

7.3. Bakar – Cu

Bakar je teški metal ružičastocrvene boje, njegov maseni udio u Zemljinoj kori je samo $10^{-4}\%$. Poznat je po tome što je poslije srebra izuzetno dobar vodič topline i elektriciteta, uz to je mekan, savitljiv, rastezljiv i otporan na koroziju. U prirodi se nalazu elementaran ili u obliku minerala. Najčešće se pronalazi u sulfidnim, oksidnim i karbonatnim rudama. Bakar i njegovi spojevi primjenjuju se u kemijskoj, farmaceutskoj i tekstilnoj industriji. Esencijalni

je biogeni element koji je potreban tijelu i treba ga unositi u određenim količinama koje nisu štetne za ljudski organizam. Ljudski organizam može sadržavati od 50 do 120 mg/L, dok je dnevna potreba čovjeka za bakrom od 2 do 3 mg. Nedostatak bakra u ljudskom organizmu uzrokuje slabokrvnost.

Bakar i njegovi spojevi rabe se u različite svrhe. Fungicid je, tj. otrov za gljivične bolesti u zaštiti bilja, uglavnom kao bakarni sulfat (CuSO_4), bakarni hidroksid ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), bakarni karbonat ($\text{CuCO}_3 \times \text{Cu}(\text{OH})_2$), bakarni oksisulfat i bakarni oksiklorid. Količina bakra u zraku iznosi $0,00001 \text{ mg/m}^3$, dok u blizini talionica varira od $0,01$ do $0,02 \text{ mg/m}^3$. Bakrom su izuzetno opterećena tla vinograda, što se posebno odnosi na grožđe zbog dugogodišnjeg korištenja modre galice (CuSO_4) te bordoške juhe protiv peronospor. Također, bakrom su vrlo opterećene i vode, kao i vegetacija.

Toksičnost bakra je manja nego li u drugih kovina, no svejedno ima vrlo štetan utjecaj na žive organizme. Iako rijetko, akutno trovanje bakrom dovodi do tahikardije, pada krvnog tlaka, hemolitičke anemije, uremije, krvožilnog kolapsa i smrti [4].

Bakar je bitan i kod biljaka, biljke sadrže od 1 do 5 mg/kg. Neke vrste biljaka ne mogu opstati u tlu onečišćenom bakrom (npr. suličasti trputac – *Plantago lanceolata* i puzava djetelina - *Trifolium repens*). S druge strane, postoje biljke koje su tolerantne na povećanu prisutnost bakra u tlu, npr. obična rosulja. Simptomi manjka bakra su kloroza i nekroza lišća, odumiranje vršnih izdanaka, uvenuće, uvijanje lišća i odumiranje mlađeg lišća. Otrovnost bakra očituje se smanjenim rastom korijena i izdanaka, klorozom starijeg lišća i crvenkastomrkom rubnom nekrozom [10].

Iako je dokazano da je bakar manje toksičan od većine teških metala te nije utvrđen kumulativni učinak kroz hranidbeni lanac, bakar se ubraja u skupinu od 16 kovina za koje je utvrđeno da su štetni za organizme [4].

7.4. Cink – Zn

Cink je teški metal koji vuče svoje podrijetlo iz primarnih i sekundarnih minerala. U prirodi se nalaze rude cinkov sajnika ili sfalerita, tj. cinkov sulfid (ZnS), cinkov silikat (ZnSiO_4)

i cinkov oksid (ZnO). Vrlo često se nalazi u kombinaciji s nekim drugim rudama. Spojevi s cinkom imaju ulogu fungicida, u zdravstvu se za antiseptike rabe cinkove masti. Cinkov fosfid (ZnP) je rodenticid koji u kontaktu sa želučanom kiselinom (HCl) postaje toksičan. Cinkov fosfid djeluje na štakore, miševe, voluharice, vjeverice, divlje ptice, guske, fazane, ali i na riječne ribe kao što su pastrva i šaran. U vodene organizme cink ulazi kroz škrge i probavni sustav. To je osobito važno ako organizam stalno živi u vodi s povećanom koncentracijom cinka, dakle ako je u kroničnoj ekspoziciji. Mnoge biljke i životinje s vremenom se prilagođavaju intoksikaciji cinkom (stanje povećane koncentracije cinka u organizmu) [4].

Povećane koncentracije cinka pronalaze se u topionicama ruda u kojima dolazi cinkova ruda. Cink je izuzetno opasan, osobito udisanje cinkova oksida (ZnO) koji prolazi velikom brzinom inhalacijskim putem u krvotok, dok su ostali spojevi cinka manje otrovni ili neotrovni. Trovanje ljevača cinka parama cinkova oksida dogodilo se 1822. Bolest je nazvana "ljevačkom ili metalnom groznicom", simptomi su umor, bol u mišićima, mučnina, drhtavica, povraćanje, slabost u ustima, te povišena temperatura, a javljaju se nakon 4 do 8 sati.

Prosječno se nalazi oko 5-20 ppm cinka u tlu, dok je kod biljaka sadržaj cinka izuzetno nizak, te s obzirom na biljnu vrstu, kreće se u granicama 0,6-83 ppm. Suvišak cinka rijetko se javlja i to samo na kiselim tlima i rudištima (kritična granica suviška je 200–500 ppm u lišću), a očituje se niskim rastom, sitnim listovima i smanjenim korijenom, lišće sadrži crvenkastomrke pjege, ali za razliku od suviška Fe i Mn, one su podjednako na mlađem i starijem lišću [10].

7.5. Mangan – Mn

Mangan se u biljkama nalazi kao kation Mn^{2+} i Mn^{3+} , a u tlu kao Mn^{4+} i Mn^{6+} . U prirodi se javlja u obliku ruda: piroluzit (MnO_2), hausmanit (Mn_3O_4) i braunit (MnO_3). Mangan je u Zemljinoj kori zastupljen s količinom manjom od 1%, dok ga u tlu ima više nego drugih teških metala, osim željeza. Vrlo je sličan željezu, pa je često pratilac željeznih ruda. Također, sastavni je dio čvrstih legura sa željezom, ugljenom i silicijem.

Mangan je prisutan u mnogim biljkama, primjerice u žitaricama, kavi, kakau, špinatu i borovnicama. Kod životinja dolazi u plućima, jetri i bubrezima. Njegova koncentracija u serumu čovjeka doseže količinu od 0,2 mg/L [4]. Višak mangana u organizmu izlučuje se kroz jetru, žuč i fekalije. Manjak mangana u organizmu dovodi do usporavanja rasta i razvoja koštanog i mišićnog tkiva, općeg metabolizma, razvoja središnjeg živčanog sustava i reproduktivnog sustava. Kronično trovanje manganom poznato je pod nazivom manganizam, djeluje na mozak (simptomi slični Parkinsonovoj bolesti) i pluća.

Toksičnost mangana ovisi i o valencijskom stanju, Mn^{2+} je jako otrovan, dok Mn^{4+} nije.

O toksičnom djelovanju mangana i životinja i ekotoksikološkom djelovanju ima vrlo malo podataka [4].

7.6. Molibden – Mo

Molibden je vrlo čvrst metal, prijelazan element koji je u vodenoj sredini anion. Gustoća mu je izrazito visoka, čak $8,570 \text{ g/cm}^3$. Sadržaj molibdena u tlima je izuzetno nizak, 0,6-3,0 ppm, prosječno oko 2 ppm [10]. Biljke sadrže vrlo malo molibdena, čak ispod 1 ppm (0.1–0.5 ppm u suhoj tvari), dok se u biljkama iz porodice leguminoza i krstašica nalazi više molibdena. Biljke ga usvajaju u obliku MoO_4^{2-} i u njima je anion pa mu pristupačnost raste porastom lužnatosti. Pokretljivost molibdena u biljkama je osrednja. Ako manjka molibdena, dolazi do zastoja u nitratnoj redukciji i nedostatka reduciranih oblika dušika potrebnog za sintezu aminokiselina i proteina. Manjak molibdena uočava se na starijem lišću u obliku žutih i žutozelenih područja uz uvijanje rubova i rozetavosti kod cvjetače. Suvišak molibdena vrlo je rijetka pojava (kritična je granica toksičnosti 200–1000 ppm u suhoj tvari) koja se manifestira smanjenim rastom i klorozom mlađeg lišća.

7.7. Bor – Bo

Bor se pojavljuje u tlu i biljkama u tri oblika: H_3BO_3 , $H_2BO_3^-$, HBO_3^{2-} . Bor potječe iz primarnih minerala kao što su datolit i turmalin ili sekundarnih kao što su boracit, kolemanit. Manjak bora uočava se u sušnim tlima. Kod njegova nedostatka dolazi do neregularnog dijeljenja stanica u mladim tkivima, posebice u vrhovima rasta korijenja i izdanka te

poremećaja kambijalne aktivnosti, što se zapaža nepravilnim sekundarnim dijeljenjem korijena i stabla. Suvišak bora može se pojaviti kod navodnjavanja ili primjene komposta s puno bora [10]. Sadržaj vodotopljivog bora u tlu obično je u granicama 0,1–3,0 ppm, dok ukupnog bora tla sadrže prosječno oko 30 ppm (2–100 ppm). Kritična granica opskrbljenosti borom je za dikotiledone 20–70 ppm, a za monokotiledone 5–10 ppm u suhoj tvari.

7.8. Kobalt – Co

Kobalt je teški metal srebrnobijele boje, spada u skupinu benefcijalnih odnosno korisnih elemenata. Maseni udio iznosi samo 0,001%. Javlja se u obliku arsenida i sulfida. Najčešći spojevi kobalta jesu kobaltov oksid (Co_2O_3) i kobaltov klorid (CoCl_2). Kobalt se koristi za proizvodnju raznovrsnih legura, dodatak je čeliku, za dobivanje stakla, glazura i boja.

Glavni izvori onečišćenja kobaltom u prirodi su rudnici i različiti oblici prerade. U atmosferu se diže prašina koja se taloži u tlu i vodama te se iz tla i voda ugrađuje u biljke kroz korijenje. Iz ljudskog organizma se u obliku CoCl_2 oslobađa većim dijelom fekalijama, a manjim dijelom mokraćom. U većim koncentracijama se pohranjuje u jetri i bubrezima, a nešto manje u mozgu, gušterači i slezeni. Iz vodenog okoliša najvećim dijelom se ugrađuje u planktone. Uginućem planktona dospijeva u sediment i tako postaje dostupan vodenoj vegetaciji i vodenim životinjama. Nakon toga, se ponovo kao hrana unosi u ljudski organizam.

Kobalt ima važnu ulogu u metabolizmu sisavaca, on je esencijalni biogeni oligoelement. U ljudski organizam dnevno unosimo hranom oko do 1,8 mg kobalta, a potrebno nam je samo 0,0002 mg.

Kod kroničnog trovanja kobaltom javljaju se sljedeće tegobe: ubrzano sazrijevanje eritrocita i otpuštanje iz krvotvornih tkiva u krvotok nezrelim oblicima, oštećenje jetre, srčane tegobe, povraćanje, bol u trbuhu, krv u stolici. Kod inhalacijskog unosa kobalt oštećuje pluća, nastaju edem, fibroza te alveolitis [4].

7.9. Nikal – Ni

Nikal je esencijalni mikroelement, srebrnosjajni metal. U Zemljinoj kori nalazi se 0,016% nikla, i to u nalazištima sulfidne rude. Zajedno sa željezom čini Zemljinu jezgru. Koristi se u proizvodnji stakla, keramike, baterija, cementa, boja itd., a čak 90% svjetske proizvodnje nikla vezano je uz Kanadu. Prisutan je u vodi, tlu i zraku. Nikal se emitira u zrak procesom izgaranja fosilnih goriva, kod proizvodnje cementa te tijekom erupcije vulkana. U tlo se adsorbira na čestice gline ili organske tvari.

Kod biljaka višak nikla uzrokuje usporen rast te klorotične i nekrotične promjene na listovima. Kod nekih vrsta biljaka prisutan je u većim koncentracijama.

Resorpcija nikla kroz probavu jako je spora, dok se preko kože gotovo ne resorbira. Spoj nikal karbonil ($\text{Ni}(\text{CO})_4$) bezbojna je tekućina, lako ispariva, a u reakciji s oksidansima lako se raspada u soli nikla i ugljikov monoksid koji su toksični. Pri radu s nikal karbonilom ($\text{Ni}(\text{CO})_4$) u galvanizaciji javlja se profesionalna bolest, tzv. bolest galvanizera. Simptomi su kožni ekcem, kožna alergija, glavobolja, vrtoglavica, povraćanje, stezanje u prsima, suhi kašalj i dr.

Novija istraživanja pokazuju toksično djelovanje nikla na biljke i životinje. U životinja oštećuju bubrege tijekom spornog izlučivanja iz tijela [4]. U stanicama oštećuje molekule DNK i RNK te remeti miotsku diobu, a također je i kancerogen.

Koncentracija u biljkama jako je niska (1–10 ppm u suhoj tvari) i pretežito se javlja u dvovalentnom obliku. Toksične granice (10–50 ppm) može lako dosegnuti na onečišćenim tlima, primjenom gradskog otpada kao organskog gnojiva ili na tlima gdje matični supstrat sadrži puno nikla.

7.10. Olovo – Pb

Olovo je težak, mekan metal plavičasto – sive boje, uz živu i kadmij teška kovina otrovnih svojstava. Olovo se dobiva iz ruda. Glavna je ruda za dobivanje olova olovni sjajnik.

Glavni izvor onečišćenja olovom jesu ispušni plinovi iz motornih vozila. U jednoj litri običnog benzina nalazi se od 0,5 do 1,1 g tetraetil olova ($(C_2H_5)_4 Pb$), koje se dodaje gorivu za antidetonacijsko sredstvo. Olovo se desetljećima taložilo u tlu pa tako ulična prašina sadrži do 3000 ppm olova, tlo uz autoceste oko 1000 ppm, dok vegetacija sadrži onoliko olova koliko se blizu nalazi izvoru onečišćenja, tj. što je bliže autocesti.

Rudnici i topionice olova, proizvodnja akumulatora i baterija i proizvodnja plastičnih masa posebni su izvori onečišćenja olovom. Potrebno je spomenuti i termoelektrane jer je olovo prisutno i u fosilnim gorivima pa se tako tijekom izgaranja odlazi u atmosferu.

Mnogi olovni oksidi i halogenidi izuzetno su otrovni. Valja spomenuti olovni oksid (PbO) koji se miješa s crvenim fosforom i rabi za plohe za paljenje šibica, olovni acetat, olovni azid koji je detonator te olovno kristalno staklo koje je smjesa silikata, kalija i olova.

Čovjek iz okoliša unosi u tijelo na dan oko 0,3 mg olova [4]. Tu istu količinu izluči svaki dan. Kad je unos olova veći od onog koji tijelo izluči, dolazi do nakupljanja olova u tijelu, što uzrokuje teža oštećenja fizioloških sustava, nastupa kronično trovanje. Olovo se uočava kao profesionalna bolest kod rudara, slikara, limara, kemičara i vodoinstalatera. U ljudski organizam ulazi putem dišnih i probavnih puteva te kožom. Maksimalna količina za odrasle je 0,006 mg/kg tjelesne težine na dan, a 0,012 mg/kg t.t./dan za djecu. Simptomi trovanja olovom jesu: povišena temperatura, gubitak apetita, upala sluznice usta, grčevi u trbuhu, zatvor stolice, bolovi u zglobovima, slabokrvnost, pojava eritrocita sa zncima zbog raspada hema, otrovna paraliza mišića, promjene u ponašanju, disfunkcije bubrega, jetre i srčanožilnog sustava.

Olovo se u organizmu ponaša kao kalcij, odnosno u kompetenciji je s kalcijem pa se odlaže u kostima kao triolovofosfat ($PbPO_4$). Taj je spoj gotovo nerazgradiv pa ostaje dug pohranjen u kostima i zubima [4].

Pretpostavlja se poluvrijeme ekskrecije olova u krvi iznosi oko 35 dana, iz mekog tkiva oko 40 dana a iz kosti 20 do 30 godina [4].

7.11. Kadmij – Cd

Kadmij je teški metal koji po svojem kemijskom sastavu slični cinku (Zn). U prirodi je primjesa olovu, cinku i bakru, a rjeđe je samostalna ruda grinokit (CdS) i otavit (CdCO₃). Značajni su izvori kadmija u izgaranju ugljena, nafte, drveta, spaljivanju otpada, trošenju automobilskih guma, izgaranju benzina, primjeni mineralnih gnojiva itd. Kadmijev sulfid (CdS) se koristi kao pigment za žutu slikarsku boju, kadmijev jodid (Cd J₂) i bromid (CdBr₂) upotrebljavaju se u fotografiji, a kristali kadmijeva sulfida, selenida i telurida rabe se u elektronici zbog dobrih fotoelektričnih svojstava.

U prirodi kadmij je iznimno vezan uz tlo, u hidrosferu dolazi u topljivom obliku, nakon čega se apsorbira u biljke i životinje, a hranom i hranidbenim lancima dalje u čovjeka.

Kadmij se uglavnom nakuplja u jetri i bubrezima, a većinom se unosi kroz probavni sustav. Toksičnost kadmija ovisi načinu unosa, količini i kemijskom obliku u hrani, apsorpciji u probavilu, dobi, spolu, trajanju izloženosti, odlaganju u tkivima, a posebice o međudjelovanju s drugim ionima (željezo, bakar, cink) [4]. Kadmij oštećuje bubrege i jetru, u bubrezima oštećuje tubule nefrona, a u jetri parenhim. Normalna razina kadmijevih iona u mokraći ljudi iznosi do 1 mg/L, a kod otrovanih kadmijem može biti više od 2,5 mg/L.

Prekomjerna izloženost organizma kadmiju uzrokuje tzv. Itai – itai (i -i) bolest, i to uglavnom kod žena[4]. Slični osteoporozi, s jakim bolovima u zglobovima i kostima, kosti se lako lome ili savijaju. Riječ itai u prijevodu znači jao, što upućuje na pojavu stalnih jakih bolova, a otkrivena je u sjevernom Japanu nakon Drugoga svjetskog rata. Uzrok trovanja su riža, krumpir, ječam, kupus i sojine klice, koji su uzgajani na područjima s rudnicima olova i cinka [4].

Kadmij s u vodenim organizmima akumulira izravnim unosom iz vode preko škrge ili kroz probavilo iz kontaminirane hrane.

Kod biljnih organizama kadmij ima različit učinak; neke biljne vrste otporne su na nj. U okolišu kadmij je pretežito vezan uz tlo, lako ulazi u biljke, gdje ga najviše ima u korijenju i

lišću. Kadmij se iz tla akumulira i u lišću duhana cigareta, zato su pušači znatno izloženi kadmiju od nepušača.

7.12. Krom – Cr

Udio kroma u Zemljinoj kori je samo 0,03%, a dolazi kao željezo – krom – oksidna ruda kromit ($\text{FeO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$) i olovna ruda (PbCr_2O_4). Krom se primjenjuje u proizvodnji legura i nehrđajućeg čelika, u drvnjoj industriji za pripremanje boja i kromata, u galvanizaciji pri postupku kromiranja, itd.

Šesterovalentni kromovi spojevi imaju štetan i toksičan utjecaj na organizme. Posebno su otrovni šesterovalentni kromovi radikali, a to su: kromati, bikromati i kromna kiselina. Simptomi toksičnog djelovanja uočavaju se na koži s kožnim ranama, sluznici nosa i pluća, bubrezima, kostima, mišićima i mozgu. Stalna iritacija pluća kromovom prašinom je najopasnija jer može izazvati rak pluća, preobražaj i tumorozno bujanje stanica sluznica bronha i alveola (karcinogen) [4].

Spojevi s kromom pohranjuju se u masnom tkivu i eritrocitima, a izlučuju se bubrezima, odnosno mokraćom. Zbog štetnog i toksičnog djelovanja kroma na zdravlje, uporaba je ograničena samo na spojeve koji su dokazano netoksični.

7.13. Arsen – As

Arsen je element dušikove skupine. U spojevima se javlja u obliku sulfida. Trovanje arsenom naziva se arsenizam, a simptomi su: mučnina, povraćanje, proljev, pad krvnog tlaka, oštećenje sluznica dišnih puteva i probavila, slabost mišića i dr. U zdravstvu se koristi kao lijek arsenov trioksid (AsO_3), takozvani "kralj svih otrova", koristi se za liječenje sifilisa, malarije, tuberkuloze i šećerne bolesti. Danas se spojevi arsena jedva još rabe u medicini jer je dokazano da je kancerogen [4].

U prirodi arsen je jedan od najvećih onečišćivača prirode i okoliša.

Najotrovniji arsenov spoj je arsin (AsH_3), koji se pojavljuje i u organometalnim spojevima arsena. Arsin u krvi uzrokuje hemolizu i slabokrvnost, a dobro se apsorbira kroz pluća i

sluznice. Anorganski spojevi otrovniji su od organskih, no toksičnost ovisi i o valentnosti arsena. Tako je arsenit otrovniji od arsenata. Otrovniji spojevi teže se i sporije izlučuju iz tijela.

7.14. Živa – Hg

Živa je teški metal, srebrnobijele boje, na sobnoj temperaturi nalazi se u tekućem stanju, s visokim tlakom isparavanja od 0,002 mm Hg. U okolišu se nalazi u elementarnom obliku te u različitim organskim i anorganskim spojevima. Jedan od izvora onečišćenja živom je proizvodnja žive iz živine rude cinobera (HgS) i metacinobera (meta HgS) te iz livingstonita (HgS. 2Sb₂S₃), od toga 3 posto žive ispari u obliku živinih spojeva ili razgrađivih soli. Živa se u tlo i površinske vodotoke taloži nošena zrakom poput pare ili aerosola. Najotrovniji i glavni oblik žive je metil-živa (Hg-CH₃), koji se nakuplja u životinjskom i ljudskom organizmu. Toksičniji je od ostalih spojeva žive. Ti spojevi skladište se u tkivima organizama i dalje prenose u biološkim hranidbenim nizovima. Ulazi u hranidbene lance i kruži biosferom, s vodenih površina isparava u atmosferu te se ponovo taloži u tlu i vodi. Živa je u usporedbi s olovom pet puta otrovnija, dok je metil-živa 50 puta otrovnija od elementarne žive.

Jedan od najvećih izvora onečišćenja živom su velike termoelektrane, gdje živa nastaje izgaranjem velikih količina ugljena koji sadrži tragove žive. Prije su izvori onečišćenja živom bili pesticidi, no u novije vrijeme su te skupine pesticida zabranjene za upotrebu. Elementarna živa pojavljuje se u sastavu dima kod spaljivanja fosilnih goriva i komunalnog otpada. Još neki otrovni spojevi sa živom su: živin nitrat (HgNO₃), živin klorid (HgCl₂) za konzerviranje drveta i anatomskih preparata, živin sulfid (HgS), živin oksid (HgO), koji je otrovni premaz za oplata brodove.

Elementarna živa i njezini spojevi otrovni su za životinje i čovjeka. Merkurijalizam je naziv za otrovanje živom. U povijesti je poznato nekoliko događaja vezanih uz trovanje živom. Prvi događaj datira iz 1. stoljeća prije Krista iz Plinijevih zapisa o bolesti u rudnicima žive. Drugi događaj koji je potrebno spomenuti datira iz 1810. na britanskom brodu Triumph, na kojem se oko 200 mornara otrovalo inhaliranjem živinih para.

U Hrvatskoj su izmjerene povećane koncentracije žive u tkivu dagnji u Kaštelanskom zaljevu. U mišićnoj masi dagnji nađeno je tada od 8 do 17,4 mg/kg žive, a dopuštena koncentracija prema Svjetskog zdravstvenoj organizaciji smije biti samo do 0,7 mg/kg [4].

Živa se nekada koristila kao lijek protiv sifilisa, tako da su se pacijenti tretirali živinim parama po cijelom tijelu. Međutim, kako je bilo sve više slučajeva trovanja živom ukinut je takav način liječenja.

Elementarna živa dobro se apsorbira preko pluća, dok se iz probavila vrlo teško apsorbira. U mastima je topiva, a pohranjuje se u mozgu, bubrezima, jetri, srcu i masnom tkivu. Kada koncentracija metil-žive prijeđe granicu od 50 µg/L u krvi, primjećuju se znakovi intoksikacije. Do smrtnih slučajeva dolazi kada koncentracija metil-žive prijeđe granicu od 150 µg/L.

7.15. Selenij – Se

Selenij je nemetal koji ima svojstva metala, u prirodi je rijedak i većinom je pratilac sumpornih i bakarnih ruda. Primjenjuje se u konstrukciji selenskih fotoćelija, te u proizvodnji stakla, keramike, boja, tinte, plastike i gume.

Spojevi sa selenijem koji se najviše primjenjuju jesu: selenov dioksid (SeO_2), selenov trioksid (SeO_3), selenitna kiselina (H_2SeO_3) i selenatna kiselina (H_2SeO_4).

Biljke se klasificiraju na one koje uspijevaju isključivo na tlima bogatima selenijem te apsorbiraju veliku količinu tog elementa, biljke koje mogu primijeniti selenij u velikoj količini, ali mogu rasti i na tlu koje nije bogato selenijem (primjerice kukuruz i pšenica) te biljke koje žive u tlu koje sadrži male količine selenija.

Dnevna potreba selenija u ljudskom organizmu je od 50 do 200 mg, a u tijelo se unosi hranom. Manjak selenija uzrokuje slabost srčanog mišića, tjelesnih mišića, žila te koštanog tkiva. Bolest manjka selenija naziva se Kešanska bolest, koja je nastala u kineskoj pokrajini Kešanu. Od te bolesti u Kini umire puno ljudi, jer u tlima Kešana gotovo da i nema selenija. Davanjem natrijeva selenita oboljelima i preventivno bolest je u toj pokrajini potpuno suzbijena [4]. Višak selenija također dovodi do bolesti zvane selenoza. Simptomi koji se

javljaju prilikom viška selenija su teška oštećenja mišića nogu i ruku, može prouzročiti gubitak ravnoteže i sljepoću.

8. TEHNIKE RAZARANJA UZORAKA TLA

8.1. Razaranje tla zlatotopkom

Od tehnika koje se koriste za analizu teških metala u tlu najviše se koristi razaranje tla zlatotopkom. Razaranje tla zlatotopkom tehnika je koja daje najbrže i najpreciznije analitične rezultate s točnošću većom od 5% za determinaciju teških metala u tlu. Zlatotopka je otopina za razaranje uzorka dobivena miješanjem nitratne i kloridne kiseline u omjeru 1:3.

8.2. Ekstrakcijska metoda s EDTA (etilen–diamino–tetraacetatna kiselina)

EDTA metoda provodi se u tlu pomoću otopine koju čini smjesa 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ i 0.01 M EDTA (etilen-diamino-tetraacetatna kiselina), pri čemu se pH otopine pomoću HCl-a ili NH_4OH podešava na pH 8,6.

9. ANALIZA TEŠKIH METALA (EKSTRAKCIJA ELEMENATA IZ TLA TOPLJIVIH U ZLATOTOPCI)

9.1. Svrha

Ovim postupkom opisana je ekstrakcija zlatotopkom elemenata i tla prema normi HRN ISO 11466:2004. Iz otopina dobivenih ovim postupkom određuju se: Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, Fe, Al, As, B, Co, Mn, Mo, Se i Sr. Koncentracije metala određuju se metodom ICP–OES, odnosno metodom optičke emisijske spektrometrije induktivno vezane plazme prema normi HRN EN ISO 11885:2010.

Metoda je prikladna za mjerenja koncentracija elemenata manjih od 1 g/kg, a ako su koncentracije veće od 1 g/kg, moguće je pojavljivanje spektralnih interferencija i tada je potrebno razrijediti uzorak. Metoda se primjenjuje za kvantitativno određivanje elemenata u tlu.

9.2. Materijali i metode

Laboratorijski uzorak priprema se ekstrakcijom/razaranjem sa zlatotopkom u mikrovalnoj peći te filtracijom i kvantitativnim prenošenjem u odabrano posuđe. Koncentracije elemenata određuju se tehnikom optičke spektroskopije. Uzorak se raspršuje te u obliku aerosola uvodi u induktivno spregnutu plazmu u kojoj se događa ekscitacija atoma te emisija zračenja kojom se dobivaju karakteristični linijski emisijski spektri. Koncentracija mjerenog elementa izračunava se iz intenziteta signala i preračunava na masu uzorka. Uspješnost ekstrakcije nekog elementa ovisi o elementu i matriksu.

Određivanje ukupnih sadržaja elemenata:

- I. dio – Raščinjavanje fluorovodičnom i perklornom kiselinom
- II. dio – Raščinjavanje alkalnom fuzijom

9.3. Kemikalije

Kemikalije koje su korištene u postupku:

1. Konc. nitrantna kiselina (HNO_3), 65%
2. Konc. kloridna kiselina (HCl), 37%
3. Potvrđena referencijska tvar, multielementna standardna otopina:
Multielement standard VIII (Merck) c (Al, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Se, Sr, Te, Tl, Zn) = 100 mg/l
4. Potvrđena referencijska tvar Hg, konc. 1 g/l
5. Potvrđena referencijska tvar Mo, konc. 1 g/l
6. Voda, stupnja čistoće 1, prema HRN EN ISO 3696 Voda za upotrebu u analitičkom laboratoriju – Specifikacija i metode ispitivanja

9.4. Oprema

1. ICP-OES Atomski emisijski spektrofotometar Perkin Elmer Optima 8000
2. Mikrovalna pećnica MarsXpress
3. AAS Hidridna tehnika, Varian
4. Stakleno odmjerne posuđe: odmjerne tikvice različitih volumena
5. Pipete različita volumena
6. Staklene čaše

9.5. Uzorci tla

9.5.1. Prikupljanje uzoraka

Uzorci tala prikupljeni su s područja Varaždinske županije, sa šest različitih lokacija

9.5.2. Priprema uzoraka i ekstrakcija u mikrovalnoj pećnici

Uzorak se važe u kiveti za razaranje uzoraka (masa uzorka ~ 3 g). Uzorku se dodaje 2 ml koncentrirane nitratne kiseline te 6 ml koncentrirane kloridne kiseline. Kiveta se zatvori i stavlja u mikrovalnu pećnicu te pokreće program za razaranje uzoraka. Nakon toga kiveta se mora ohladiti te se uzorak filtrira i kvantitativno prenosi u odmjerne tikvice te nadopunjava vodom.

Nakon toga slijedi priprema standardne otopine metala, mjerenje na instrumentu te na kraju mjerenje uzoraka i slijepe probe.

Od dobivenih rezultata oduzima se vrijednost dobivena za slijepu probu. Ako se uzorak razrjeđuje, prilikom prikazivanja rezultata treba uzeti u obzir i faktor razrjeđenja. Rezultati se preračunavaju na masu uzorka te izražavaju u miligramima metala u kilogramu uzorka, do tri značajne znamenke. U konačnom ispitnom izvještaju rezultati se preračunavaju prema sadržaju suhe tvari u uzorku.

9.6. Rezultati analize

9.6.1. Osnovna kemijska svojstva analiziranih uzoraka

Osnovna kemijska svojstva analiziranih uzoraka prikazana su u tablici 3 gdje su vidljive razlike između dobivenih minimalnih i maksimalnih vrijednosti kod svih uzoraka, što upućuje na veliku heterogenost uzoraka.

Tablica 3: *Minimum, maksimum, prosjek i standardna devijacija osnovnih kemijskih svojstava tla na području Varaždinske županije*

	pHH ₂ O ₂	pHKCl	humus (%)
Min	8,02	7,27	0,021
Max	8,21	7,57	1,163
Prosjek	8,115	7,42	0,592
St. devijacija	0,095	0,15	0,571

Prosječna pH vrijednost (pH_{KCl}) analiziranih uzoraka tla iznosi 7,42. Prema maksimalnim i minimalnim dobivenim vrijednostima, uzorci tla nalaze se u rangu od neutralno do slabo alkalnih tla.

Prema utvrđenim minimalnim i maksimalnim vrijednostima sadržaja humusa (Tablica 3), uzorci tla svrstani su u kategorije vrlo slabo humoznih i slabo humoznih tala (prema Gračaninu).

Tablica 4: *Minimum, maksimum, prosjek i standardna devijacija raspoloživih teških metala na području Varaždinske županije*

Metali	Min	Max	Prosjek	St. devijacija
Bakar	27,15	36,59	31,87	4,72
Cink	61,45	74,11	67,78	6,33
Kadmij	<0,05	<0,05	/	/
Ukupni krom	113,77	698,09	405,93	292,16
Nikal	57,62	320,03	188,825	131,205
Olovo	2,79	4,2	3,495	0,705
Živa	0,03	0,05	0,04	0,01

Ukupne koncentracije teških metala u tlu

Ukupne koncentracije bakra

Prosjek bakra iznosi 31,87 mg/kg. Maksimalna koncentracija ukupnog bakra u analiziranim tlima je 36,59 mg/kg, tj. 3,7%, dok je minimalna 27,15 mg/kg, odnosno 2,8%. Maksimalno dopuštene količine za bakar propisane Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja iznose za pjeskovito tlo 0–60 mg/kg⁻¹, za praškasto ilovasto tlo 60–

90 mg/kg⁻¹, za glinasto tlo 90–120 mg/kg⁻¹. Dakle, možemo zaključiti kako količina bakra u tlu koja iznosi 31,87 mg/kg odgovara granicama određenima Pravilnikom.

Ukupne koncentracije cinka

Cink je esencijalni teški metal. Prosjek cinka u analiziranom tlu je 67.78 mg/kg. Pravilnikom uređene granice za cink iznose za pjeskovita tla 0–60 mg/kg⁻¹, za praškasto–ilovasta tla 60–150 mg/kg⁻¹, a za glinasta tla 150–200 mg/kg⁻¹.

Ukupne koncentracije kadmija

Kadmij je najmanje zastupljeni teški metal u tlu. Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 09/2014), propisane su MDK za pjeskovita tla 0,0–0,5 mg/kg⁻¹, za praškasto–ilovasta tla 0,5–1,0 mg kg⁻¹, a za glinasta tla 1,0–2,0 mg/kg⁻¹. U analizi kadmija i maksimalna i minimalna koncentracija iznosi manje od 0,05 mg/kg⁻¹.

Ukupne koncentracije kroma

Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta (09/14), propisane su MDK za pjeskovita tla 0–40 mg/kg⁻¹, praškasto–ilovasta tla 40–80 mg/kg⁻¹, te za glinasta tla 80–120 mg/kg⁻¹. Na području Varaždinske županije količina kroma u tlu u prosjeku iznosi 405,93 mg/kg. Prema točki II., člancima 4 i 5 Pravilnika o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 09/14), uzorak ne odgovara propisanim granicama, što bi značilo da prosjek kroma u analiziranom tlu uvelike odskače od propisa pa time možemo zaključiti da je tlo onečišćeno kromom.

Ukupne koncentracije nikla

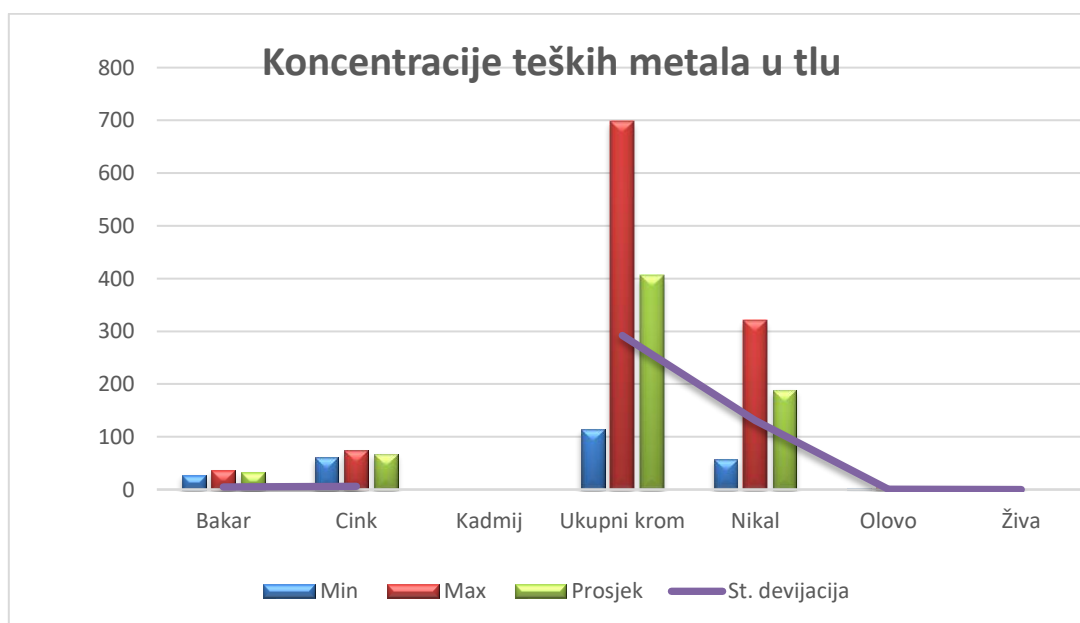
Nikal je teški metal, koji se u analiziranom tlu na području Varaždinske županije nalazi odmah iza ukupnog kroma. Prema Pravilniku (NN 09/14), propisane su vrijednosti za pjeskovito tlo 0–30 mg/kg⁻¹, za praškasto–ilovasta tla 30–50 mg/kg⁻¹ te za glinasta tla 50–75 mg/kg⁻¹. Prosjek nikla u analiziranom tlu je 188,82 mg/kg, odnosno tlo je zagađeno niklom u velikim koncentracijama.

Ukupne koncentracije olova

Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednih zemljišta od onečišćenja propisane vrijednosti su: za pjeskovito tlo 0–50 mg/kg⁻¹, za praškasto–ilovasta tla 50–100 mg/kg⁻¹, a za glinasta tla 100–150 mg/kg⁻¹. Vrijednosti dobivene analizom olova odgovaraju uvjetima propisanim Pravilnikom te olovo ne onečišćuje tlo. Maksimalna izmjerena koncentracija iznosi 4,2 mg/kg, dok je minimalna 2,79 mg/kg. Prosjek dobiven temeljem maksimalnih i minimalnih koncentracija iznosi 3,49 mg/kg.

Ukupne koncentracije žive

Živa je u tlu prisutna u vrlo malim koncentracijama pa tlo nije onečišćeno živom. Ako se osvrnemo na Pravilnik, granice su za pjeskovito tlo 0,0–0,5 mg/kg⁻¹, za praškasto–ilovasto tlo 0,5–1,0 mg/kg⁻¹, a za glinasta tla 1,0–1,5 mg/kg⁻¹.



Grafikon 1: Koncentracije teških metala u tlu

Ovim istraživanjem utvrđene su najveće koncentracije teških metala u tlu Varaždinske županije, na šest različitih lokacija. Na prikazanom grafikonu vide se minimalne i

maksimalne koncentracije analiziranih teških metala, kao i prosjek koji je potrebno izračunati kako bi se vidjelo koliko je tlo onečišćeno pojedinim teškim metalom. Također, vidljivo je da su koncentracije ukupnog kroma i nikla najviše, pa možemo zaključiti da je tlo u prosjeku onečišćeno niklom i kromom, dok su koncentracije kadmija izuzetno niske, gotovo nevidljive. Ostali teški metali nalaze se u rasponu granica propisanih Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 09/14) i nisu štetni za tlo.

10. PRAVILNIK O ZAŠTITI POLJOPRIVREDNOG ZEMLJIŠTA OD ONEČIŠĆENJA (NN 09/14)

Ovim se Pravilnikom utvrđuju tvari koje se smatraju onečišćivačima poljoprivrednog zemljišta, njihove najviše dopuštene količine u tlu, mjere za sprječavanje onečišćenja zemljišta i kontrola onečišćenja zemljišta, s ciljem da se zemljište zaštititi od onečišćenja i degradacije i održi u stanju koje ga čini povoljnim staništem za proizvodnju zdravstveno ispravne hrane, radi zaštite zdravlja ljudi, životinjskog i biljnog svijeta, nesmetanog korištenja, zaštite prirode i okoliša. [9]

U onečišćujuće tvari spadaju: teški metali (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn), organske onečišćujuće tvari (pesticidi, industrijske kemikalije, nusproizvodi izgaranja), radionuklidi, patogeni organizmi te potencijalno toksični esencijalni elementi kao što su Zn i Cu. Postoje razni izvori onečišćenja: gradski otpad, naftna industrija, industrijska proizvodnja, industrijski otpad, promet, transportni izljevi, poljoprivredna djelatnost, elektrane, vojna aktivnost i dr.

Ako neko poljoprivredno zemljište sadrži više teških metala i potencijalno onečišćujućih elemenata od maksimalno dopuštenih količina (MDK), smatra se onečišćenim te se izražava u mg kg⁻¹.

Tablica 5: *Maksimalno dopuštene količine (MDK) teških metala prisutnih u onečišćenom tlu*

mg kg ⁻¹	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Pjeskovito tlo	0,0-0,5	0-40	0-60	0,0-0,50	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

11. ZAKLJUČAK

Tla u kojima se nalaze tvari koje su strane normalnom prirodnom, kemijskom, fizikalnom i biološkom sastavu te imaju neželjene posljedice na živi svijet, ekosustav, kao i na zdravlje ljudi i gospodarstva nazivaju se onečišćena tla. Kako bi se znalo koliko je neko tlo onečišćeno, radi se analiza tla.

Postoji kemijska i fizikalna analiza tla. Pod kemijsku analizu tla spada: određivanje Ph vrijednosti u tlu, određivanje karbonata, određivanje humusa u tlu, određivanje lakopristupačnog fosfora i kalija, mikroelemenata i dušika u tlu. Fizikalna analiza tla obuhvaća: određivanje teksture ili mehaničkog sadržaja tla, gustoće, ukupnog sadržaja pora u tlu te određivanje vodonepropusnosti.

U ovom radu istraživali smo koncentracije teških metala u tlu. Od dobivenih podataka od tvrtke Bioinstitut izračunavali smo minimum, maksimum te prosjek teških metala u tlu. Također, potrebno je bilo i izračunati minimum, maksimum i prosjek Ph vrijednosti i humusa u tlu. Na temelju dobivenih podataka možemo zaključiti kako su štetne koncentracije elemenata u tragovima utvrđene kod ukupnog kroma i nikla. Količina kroma u analiziranom tlu u prosjeku je iznosila 405,93 mg/kg, što prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 09/14) ne odgovara propisanim granicama. Prosjek nikla u analiziranom tlu je 188,82 mg/kg, što uvelike prelazi granice propisane Pravilnikom.

Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 09/14) vrlo je važan dokument kod utvrđivanja teških metala. Pravilnikom se utvrđuju tvari koje se smatraju onečišćivačima poljoprivrednog zemljišta, njihove najveće dopuštene koncentracije kao i mjere za sprječavanje onečišćenja.

12. POPIS LITERATURE

[1] Vrbek, B. (2013). *Tloznanstvo*, Povjerenstvo za izdavačku djelatnost Veleučilišta u Karlovcu

[2] Kaštelan–Macan M.; Petrović M. (2013). *Analitika okoliša*, HINUS & Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

[3] Sofilić, T. (2014). *Onečišćenje i zaštita tla*, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak

[4] Springer, O. P.; Springer D. (2008). *Otrovani modrozeleni planet*, Priručnik iz ekologije, ekotoksikologije i zaštite prirode i okoliša, Samobor, Meridijani – izdavačka kuća d.o.o.

[5] Mutavdžić-Pavlović D. (2010). *Kemijski i biokemijski procesi u tlu i sedimentu*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Preuzeto 01.06.2017 sa

https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/skripta-Kem_i_biokem_procesi.pdf

[6] Šimunić, I.; Špoljar A.; Peremin-Volf T. (2007). *Vježbe iz tloznanstva i popravka tla*, Visoko gospodarsko učilište u Križevcima, Križevci

Preuzeto 01.06.2017 sa

http://www.vguk.hr/articlefiles/138_131_093-106.pdf

[7] Lončarić, Z.; Rastija, D.; Popović, B.; Karalić, K.; Ivezić, V.; Zebec, V. (2014). *Uzorkovanje tla i biljke za agrokemijske i pedološke analize*, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, Osijek

Preuzeto 03.06.2017. sa

https://bib.irb.hr/datoteka/699359.Handbook_02_Internet.pdf

[8] Pernar N.; Bakšić D.; Perković I. (2013). *Terenska i laboratorijska istraživanja tla*, priručnik za uzorkovanje i analizu, Šumarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb

[9] Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja ("NN RH" 09/14),

Preuzeto 05.06. 2017. sa

http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2014_01_9_167.html

[10] Vukadinović, Vladimir i Vesna (2011.) *Ishrana bilja*, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Osijek

[11] Markota, T. (2016.), *Sadržaj željeza, cinka, i bakra u određenim jestivim gljivama Parka prirode Medvednica*, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, Zagreb

[12] Raos, N. (2008.) *Metali života – Metali smrti*, Školska knjiga, d.d., Zagreb

POPIS SLIKA:

Slika 1: Podjela tla po kemijskom sastavu	4
Slika 2: Podjela humusa	5
Slika 3: Podjela strukturnih agregata prema veličini.....	6
Slika 4: Dostupnost hranjivih tvari u ovisnosti o pH	9
Slika 5: Univerzalni indikatorski papir.....	10
Slika 6: pH metar.....	11

POPIS TABLICA:

Tablica 1: Utjecaj granulometrijskog sastava na gustoću pakiranja i ukupnu poroznost.....	7
Tablica 2: Ocjena reakcije otopine tla (Škorić, 1992.).....	11
Tablica 3: Minimum, maksimum, prosjek i standardna devijacija osnovnih kemijskih svojstava tla na području Varaždinske županije.....	31
Tablica 4: Minimum, maksimum, prosjek i standardna devijacija raspoloživih teških metala na području Varaždinske županije.....	32
Tablica 5: Maksimalno dopuštene količine (MDK) teških metala prisutnih u onečišćenom tlu	36

PRILOG:

Grafikon 1: Koncentracije teških metala u tlu..... 34