

# Procjena mobilnosti bakra u različitim tipovima vinogradarskih tala

---

**Petljak, Dorotea**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2019**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Agriculture / Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:204:565658>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-01-13**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository Faculty of Agriculture University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu  
Agronomski fakultet

University of Zagreb  
Faculty of Agriculture



# **PROCJENA MOBILNOSTI BAKRA U RAZLIČITIM TIPOVIMA VINOGRADARSKIH TALA**

DIPLOMSKI RAD

Dorotea Petljak

Zagreb, rujan, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
**AGRONOMSKI FAKULTET**

Diplomski studij:  
Agroekologija-Agroekologija

**PROCJENA MOBILNOSTI BAKRA U  
RAZLIČITIM TIPOVIMA VINOGRADARSKIH  
TALA**

DIPLOMSKI RAD

Dorotea Petljak

Mentor: Doc. dr. sc. Monika Zovko

Neposredni voditelj: Dr. sc. Lana Filipović

Zagreb, rujan, 2019.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**AGRONOMSKI FAKULTET**

**IZJAVA STUDENTA**  
**O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI**

Ja, **Dorotea Petljak**, JMBAG 0178097682, rođen/a dana 09.06.1994. u Zagrebu, izjavljujem da sam samostalno izradila/izradio diplomski rad pod naslovom:

**PROCJENA MOBILNOSTI BAKRA U RAZLIČITIM TIPOVIMA VINOGRADARSKIH TALA**

Svojim potpisom jamčim:

- da sam jedina autorica/jedini autor ovoga diplomskog rada;
- da su svi korišteni izvori literature, kako objavljeni tako i neobjavljeni, adekvatno citirani ili parafrazirani, te popisani u literaturi na kraju rada;
- da ovaj diplomski rad ne sadrži dijelove radova predanih na Agronomskom fakultetu ili drugim ustanovama visokog obrazovanja radi završetka sveučilišnog ili stručnog studija;
- da je elektronička verzija ovoga diplomskog rada identična tiskanoj koju je odobrio mentor;
- da sam upoznata/upoznat s odredbama Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu (Čl. 19).

U Zagrebu, dana \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
*Potpis studenta / studentice*

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
AGRONOMSKI FAKULTET

IZVJEŠĆE

O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA

Diplomski rad studentice **Dorotee Petljak**, JMBAG 0178097682, naslova

**PROCJENA MOBILNOSTI BAKRA U RAZLIČITIM TIPOVIMA VINOGRADARSKIH**

**TALA**

obranjen je i ocijenjen ocjenom \_\_\_\_\_, dana \_\_\_\_\_.

Povjerenstvo:

potpisi:

- |    |                                     |                     |       |
|----|-------------------------------------|---------------------|-------|
| 1. | Doc. dr. sc. Monika Zovko           | mentor              | _____ |
|    | Dr. sc. Lana Filipović              | neposredni voditelj | _____ |
| 2. | Prof. dr. sc. Gabrijel Ondrašek     | član                | _____ |
| 3. | Izv. prof. dr. sc. Aleksandra Bensa | član                | _____ |

## **Zahvala**

Zahvaljujem se doc. dr. sc. Moniki Zovko na mentorstvu, ukazanoj prilici, stručnom vodstvu, susretljivosti, savjetima i nesebičnoj pomoći pri izradi ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem se Zavodu za melioracije Agronomskog fakulteta koji je omogućio provođenje svih potrebnih analiza za ovo istraživanje, te djelatnicima laboratorija na pruženoj pomoći prilikom provođenja analiza.

Zahvaljujem se i izv. prof. dr. sc. Aleksandri Bensi i prof. dr. sc. Gabrijelu Ondrašeku na uloženom trudu u čitanju ovog rada.

Zahvaljujem se svim svojim prijateljima koji su bili uz mene tijekom studiranja na podršci i uz koje je studiranje bilo lakše i zabavnije.

Veliko hvala mojoj obitelji na pruženoj podršci tijekom cijelog mog školovanja. Posebno hvala mojim roditeljima koji su uvijek uz mene, koji su mi najveća podrška i koji su mi sve ovo omogućili.

# Sadržaj

1.	UVOD .....	1
2.	CILJEVI ISTRAŽIVANJA .....	3
3.	PREGLED LITERATURE.....	4
3.1.	Degradacija tla.....	4
3.1.1.	Osnovna definicija i uloge tla .....	4
3.1.2.	Degradacija tla .....	6
3.2.	Teški metali.....	11
3.2.1.	Bakar .....	13
3.2.2.	Cink .....	15
3.3.	Pristupačnost metala u tlu.....	17
3.3.1.	Procjena rizika mobilnosti metala .....	21
4.	MATERIJALI I METODE.....	26
4.1.	Područje istraživanja .....	26
4.1.1.	Pokušalište Jazbina .....	26
4.1.2.	Pokusni nasad Baštica.....	28
4.1.3.	Temeljna fizikalna i kemijska karakterizacija tala korištenih u ravnotežnim sorpcijsko-desorpcijskim pokusima .....	29
4.2.	Provedba pokusa sorpcije i desorpcije bakra na odabranim tlima .....	33
4.2.1.	Priprema uzorka .....	33
4.2.2.	Eksperiment sorpcije .....	33
4.2.3.	Eksperiment desorpcije .....	36
4.2.4.	Određivanje metala u supernatantu .....	38
4.2.5.	Određivanje učinkovitosti vezanja bakra .....	38
4.2.6.	Izrada izoterma .....	39
4.3.	Statistička obrada podataka.....	40
5.	REZULTATI I RASPRAVA.....	41
5.1.	Rezultati istraživanja sorpcije .....	41
5.1.1.	Sorpcija bakra na lokaciji pokušalište Jazbina.....	41

5.1.2.	Sorpcija bakra na lokaciji pokusnog nasada Baštica .....	45
5.2.	Rezultati istraživanja desorpcije.....	49
5.2.1.	Desorpcija bakra na lokaciji pokušalište Jazbina .....	49
5.2.2.	Desorpcija bakra na lokaciji pokusnog nasada Baštica.....	51
5.3.	Sorpcijske izoterme bakra.....	53
5.3.1.	Lokacija pokušalište Jazbina .....	54
5.3.2.	Lokacija pokusnog nasada Baštica .....	56
6.	ZAKLJUČAK .....	59
7.	LITERATURA .....	60
	ŽIVOTOPIS .....	69



## Sažetak

Diplomskog rada studentice **Dorotee Petljak**, naslova

### **PROCJENA MOBILNOSTI BAKRA U RAZLIČITIM TIPOVIMA VINOGRADARSKIH TALA**

Problem metala u poljoprivrednom okolišu potenciran je njihovom mogućnošću mobilizacije pod određenim fizikalnim i kemijskim uvjetima tla. Izravna posljedica mobilizacije je brže premještanje metala u dublje slojeve tla, a time i mogućnost kontaminacije podzemnih voda. Problem mobilnosti metala u uvjetima nagnutih terena potenciran je erozijskim procesima, što procjenu rizika mobilnosti metala čini izuzetno zahtjevnom i kompleksnom. Najčešće je povećana mobilnost metala u tlu posljedica poboljšavanja plodnosti tla.

Ciljevi ovog istraživanja su utvrditi postoje li razlike u sorpciji i desorpciji bakra na adsorpcijski kompleks tla između dva odabrana tipa vinogradarskih tala.

U ovom diplomskom radu proveden je laboratorijski pokus sorpcije i desorpcije bakra na uzorcima tla prikupljenih u vinogradima pokušališta Jazbina s 0-15 i 75-100 cm dubine i pokusnog nasada Baštica s 0-25 i 75-100 cm dubine. U pokusu je korištena zasićena otopina bakrovog (II) nitrata u rastućim koncentracijama (25, 50, 100 i 200 mg/l), a sva mjerenja izvršena su u triplikatu. Sorpcijske izoterme su konstruirane za sve istraživane horizonte tla.

Utvrđena je najveća sorpcija i retenacija bakra u pseudogleju obronačnom, na lokaciji pokušalište Jazbina, u površinskom (0-15 cm) sloju tla, što je potvrđeno i najvećim koeficijentom distribucije (99,003 ml/g). Najmanja sorpcija i retenacija utvrđene su u tlu, rigosol, pokusnog nasada Baštica na dubini od 75-100 cm.

Temeljem rezultata sorpcijskog eksperimenta konstruirane su sorpcijske izoterme bakra za oba istraživana vinogradarska tla, koje se prema visokom korelacijskom koeficijentu ( $R^2 = 0,9999$ ) jako dobro poklapaju sa Freundlichovim modelom izoterme.

Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da je bakar relativno imobilan i slabo biopristupačan metal koji se najviše nakuplja u površinskim horizontima.

**Ključne riječi:** mobilnost, bakar, sorpcija, desorpcija, vinogradarska tla, sorpcijske izoterme

## Summary

Of the master's thesis – student **Dorotea Petljak**, entitled

### **ASSESSMENT OF COPPER MOBILITY IN DIFFERENT TYPES OF VINEYARD SOILS**

The problem with metals in agricultural environments is enhanced by their potential for mobilization under specific physical and chemical soil conditions. Direct effect of this mobilization is faster translocation of metals into deeper soil layers, and thereby possible contamination of groundwater. The problem with metal mobility on sloping terrains is exacerbated by erosion processes making the assessment of metal mobility risk extremely demanding and complex. Increased mobility of metals in the soil is a frequent effect of fertilization.

The aim of this study is to determine if there are differences in the sorption and desorption of copper in the adsorption complex between two selected types of vineyard soils.

A laboratory experiment of sorption and desorption of copper was carried out on soil samples collected in vineyards at two locations: experimental station Jazbina (0-15 and 75-100 cm) and experimental vineyard Baštica (0-25 and 75-100 cm). In these experiments copper (II) nitrate solution was used in various concentrations (25, 50, 100 and 200 mg/l) and all measurements were made in triplicate. Sorption isotherms were constructed for all soil horizons studied.

The highest sorption and retention capacity was determined in pseudogley on slope, experimental station Jazbina in topsoil (0-15 cm), which was confirmed by the highest distribution coefficient (99,003 ml/g). Furthermore, the lowest sorption and retention capacity was determined in rigisol, experimental vineyard Baštica, at a depth of 75 to 100 cm.

Based on the results of the sorption experiment, copper sorption isotherms are constructed for both experimental sites, which fit very well with the Freundlich model of isotherms according to the high correlation coefficient ( $R^2 = 0.9999$ ).

Based on the obtained results it can be concluded that copper is a relatively immobile and less bioavailable metal that is most accumulated in the topsoil.

**Keywords:** mobility, copper, sorption, desorption, vineyard soil, sorption isotherms

# 1. UVOD

Ponašanje metala u okolišu i njihova potencijalna toksičnost ovisi prvenstveno o sorpcijsko-desorpcijskoj ravnoteži u tlu i o tome kako se ta ravnoteža mijenja s obzirom na promjene uvjeta okoliša. Ukoliko su procesi desorpcije metala spori, onečišćenje je obično perzistentnije te se može značajno odraziti na kvalitetu i kvantitetu usjeva. S druge strane, brzi procesi desorpcije, osim direktno na poljoprivrednu proizvodnju, mogu se odraziti i na kakvoću podzemne vode.

Problem metala u poljoprivrednom okolišu potenciran je i njihovom mogućnošću mobilizacije pod određenim fizikalnim i kemijskim uvjetima tla. Kemijska svojstva tla koja najviše utječu na proces sorpcije onečišćenja u tlu su udio organske tvari, pH tla i zastupljenost pojedinih grupa sekundarnih minerala gline. Izravna posljedica te mobilizacije je povećano premještanje metala u dublje slojeve tla, i mogućnost zagađenja podzemnih voda. Najčešće je povećana mobilnost metala u tlu posljedica poboljšavanja plodnosti tla i to različitim organskim krutim poboljšivačima tla, kao i primjenom različitih komposta. Veliki broj istraživanja je potvrdilo važnost kemijske specijacije i frakcioniranja metala na njihovu pristupačnost i toksičnost. Zbog varijabilnosti svojstava tla pristupačne koncentracije također mogu biti prostorno varijabilne jer u uvjetima nagnutih terena problem mobilnosti metala potenciran je erozijskim procesima. Slijedom navedenog može se zaključiti da je procjena rizika mobilnosti metala u takvim područjima izuzetno zahtjevna i kompleksna.

Pristupačnost teških metala biljkama, te njihova migracija u dublje slojeve tla, u najvećoj mjeri ovise o frakcijama u kojima se nalaze u tlu: izmjenjiva, karbonatna, Fe i Mn oksidna, organska i rezidualna frakcija. Stupanj ispiranja cinka u podzemne vode, tj. mobilnost u tlu, ovise o sorpciji na Mn i Fe okside, karbonate i organske tvari (huminske i fulvo kiseline) (Čoga, 2000.). Dok silikati, fosfati, karbonati, oksidi i organske tvari mogu pridonijeti i zadržavanju metala (McBride i sur., 1997.).

Posljednjih desetljeća došlo je do porasta koncentracija Cu i Zn na nekim poljoprivrednim tlima kao posljedica uporabe pesticida, organskih i anorganskih gnojiva, zajedno s taloženjem industrijskih emisija (Kabata-Pendias i Pendias, 2001.). Fitotoksična opasnost oba metala i opasnost od onečišćenja okoliša i podzemnih voda ovise o sorpcijskoj ravnoteži koja regulira njihovu razmjenu između čestica tla i otopine s kojom je u kontaktu.

Stoga se pri procjeni rizika od onečišćenja podzemnih voda najčešće koriste sorpcijski i desorpcijski testovi te testovi ispiranja. Laboratorijski pokusi sorpcije, premda vrlo operativni, nisu još uvijek metodološki uniformirani. Sorpcijskim pokusima određuje se raspodjela metala između tla i otopine metalnih iona u ravnotežnom stanju i pri konstantnoj temperaturi. Eksperimenti se obično provode primjenom promjenjive početne koncentracije metala, što dovodi do konstrukcije sorpcijskih izoterma. Oblik izoterma daje informaciju o snazi kojom se sorbat drži za tlo, a također

omogućavaju usporedbu relativne količine sorbata koju tlo može zadržati pod datim uvjetima, kao i utvrđivanje maksimalnog kapaciteta sorpcije sorbenta. Budući su ovim diplomskim radom obuhvaćena tla pod vinogradima, te sukladno programu zaštite od štetočinja koji se provodi, za sorpcijske i desorpcijske pokuse odabran je metal bakar.

## **2. CILJEVI ISTRAŽIVANJA**

Ciljevi ovog istraživanja su utvrditi postoje li razlike u sorpciji i desorpciji bakra na adsorpcijski kompleks tla između dva odabrana tipa vinogradarskih tala: pseudoglej obronačni, tlo iz pokušališta Jazbina, Grad Zagreb i rigosol, tlo iz pokusnog nasada Baštica, Zadarska županija.

## **3. PREGLED LITERATURE**

### **3.1. Degradacija tla**

#### **3.1.1. Osnovna definicija i uloge tla**

Tlo, kao dio „ekološke trijade“ uz vodu i zrak, ključna je sastavnica svih kopnenih ekosustava, što je osnova za proces fotosinteze kao temeljnog procesa života na Zemlji. Prema Škoriću (1986.) tlo je rastresita prirodna tvorevina nastala djelovanjem pedogenetskih faktora (matični supstrat, klima, reljef, organizmi i vrijeme), tijekom procesa pedogeneze (trošenje minerala, tvorba sekundarnih minerala, razgradnja organske tvari i nastanak humusa, tvorba organomineralnih spojeva, migracija i sl.). Kisić (2012.) navodi da je tlo rastresit sloj na površini Zemlje, smješten između litosfere i atmosfere, nastao od matične stijene pod utjecajem čimbenika pedogeneze djelovanjem procesa pedogeneze.

Smatra se da je tlo neobnovljiv ili uvjetno obnovljiv resurs zbog izrazito sporog procesa nastanka i razvoja. Prema svojim značajkama, tlo je živi organizam koji nastaje, mijenja se, raste (povećava masu, volumen, dubinu) i razvija, odnosno podliježe evoluciji. Sastav tla čini mineralna (anorganska) tvar nastala iz matične stijene i organska tvar nastala iz ostataka organizama vrlo složenim procesima tvorbe tla- pedogeneze (Briški, 2016.).

Složeni procesi nastanka tla odnose se prvenstveno na usitnjavanje i razgradnju stijene (razgradnja primarnih minerala od matične stijene) te zatim sintezu, odnosno tvorbu novih minerala (sekundarnih minerala). Poljoprivredno tlo sadržava 0,5-5 %, a tresetna tla i do 50 % organske tvari (humusa) čiji sadržaj čini najveću razliku između tla i stijene od koje je nastao. Humus u tlu je glavni čimbenik plodnosti i bez njega je održivost proizvodne funkcije tla nemoguća. Upravo tim gubitkom tlo bi izgubilo svoju prvobitnu ulogu opskrbljivanja biljaka vodom, zrakom i hranjivim tvarima. Stoga možemo reći da se tlo bitno razlikuje od sedimenata zbog svoje najbitnije značajke tla plodnosti (Kisić, 2012.). Tlo je najveći globalni „spremnik“ ugljika. Uloga tla je višeznačna, višestruka i višenamjenska. Neke su uloge teško odvojive ili neodvojive jedna od druge, a tome nasuprot, druge se međusobno potpuno isključuju (Kisić, 2012.). Prema Bašiću (2000.) na slici 1. prikazane su najvažnije uloge tla.



Slika 1. Najvažnije uloge tla  
 Izvor: Prilagođeno prema Bašić, 2000.

### 3.1.2. Degradacija tla

U posljednjih nekoliko desetljeća u svijetu, pa tako i u Hrvatskoj, prisutan je trend brzog smanjenja šuma i poljoprivrednog zemljišta zbog različitih vrsta degradacije. Degradacija zemljišta je posljedica višestrukih procesa koji izravno i neizravno smanjuju njegovu uporabljivost odnosno dovode do smanjenja kvalitete (Stocking i Murnaghan, 2000.). Godišnji gubitak poljoprivrednog zemljišta u svijetu zbog preraspodjele procjenjuje se na 5-6 milijuna ha (Urushadze, 2002.), dok je gubitak u Hrvatskoj za razdoblje od 1966. do 1975. godine iznosio oko 10,500 ha (Pavlović i Dobrinić, 1977.), a za razdoblje od 1953. do 1999. godine oko 6700 ha (Vidaček, 2001.).

Važan ključni element bilo kojeg procesa degradacije zemljišta predstavlja degradacija tla. Degradacija tla podrazumijeva svaki proces ili utjecaj, odnosno skupinu procesa ili utjecaja kojima se obilježja tla mijenjaju prirodnim čimbenicima ili ljudskim djelovanjem, čime se ugrožavaju njezine glavne uloge (Bašić, 2009.). Danas smo svjedoci različitih oblika degradacije tla povezanih s klimatskim promjenama, od zakiseljavanja, dehumifikacije, kontaminacije, preko erozije do dezertifikacije. Upravo je oduvijek vrlo važno pitanje bilo upravljanje tlom, jer je tlo glavni izvor za proizvodnju hrane i biomase. Zbog iznimne važnosti svih uloga tla za život na Zemlji, glavni cilj gospodarenja tlom je zaštita raspoloživih resursa, kako u odnosu na površinu zemljišta, tako i na kvalitetu tla, odnosno plodnost tla (Husnjak i sur., 2011.).

Studija koju su proveli Husnjak i sur. (2011.) daje pregled zemljišnih resursa Hrvatske, kao i glavnih procesa i prijetnji od oštećenja tla koje je potrebno uzeti u obzir prilikom planiranja gospodarenja tlom s ciljem očuvanja tla i zaštite od svih oblika oštećenja. Procesi degradacije tla koji prevladavaju u Hrvatskoj i njihove glavne posljedice navedeni su u tablici 1. zajedno s nekim primjerima koji potvrđuju prisutnost oštećenja tla i prijetnji (Husnjak i sur., 2011.).

Tablica 1. Glavni procesi degradacije tla i prijetnje u Republici Hrvatskoj (prilagođeno prema Husnjak i sur., 2011.)

<b>Procesi degradacije tla</b>	<b>Glavne posljedice, s primjerima oštećenja tla i prijetnji</b>
<b>Erozija vode i vjetra</b>	Gubitak dijela površinskog sloja tla 46 % poljoprivrednog zemljišta izloženo je visokom ili umjerenom riziku od erozije tla vodom, a 45 % šumskog zemljišta umjerenim rizikom; Dugoročna mjerenja zabilježila su gubitke tla uslijed erozije vode od 13,7 - 71,0 t/ha u Panonskoj Hrvatskoj.
<b>Iscrpljivanje sadržaja humusa</b>	Pogoršanje strukture tla, vodo-zračnih odnosa i biološke aktivnosti Prosječni sadržaj humusa određen u tlima namijenjenim za uspostavu trajnih nasada niži je od 2 % u devet županija, a varira od 2 - 3 % u osam županija.
<b>Acidifikacija</b>	Povećana kiselost tla, smanjena bioraspoloživost hranjivih tvari, povećana toksičnost nekih elemenata Na poljoprivrednom zemljištu utvrđeno je oko 830,000 ha pretežno kiselih do visoko kiselih tala.



<b>Salinizacija i alkalizacija</b>	<p>Pogoršanje strukture tla i vodo-zračnih odnosa, ograničeni potencijal za poljoprivrednu uporabu, smanjenje prinosa, toksičnost elemenata</p> <p>U prvom redu ugrožena su tla u kojima dolazi do strukturalnih promjena uslijed nakupljanja visokih koncentracija klorida i natrija.</p> <p>Prinosi se mogu smanjiti za više od 50%, izravno smanjujući ekonomsku dobit.</p> <p>Primjena slane vode za navodnjavanje dovodi do akumulacije soli u zoni korijena, što može imati toksične učinke na biljke. Istraživanja su pokazala da u slanim uvjetima tla biljke mogu intenzivnije uzimati i akumulirati određene elemente koji su kancerogeni i štetni za ljudsko zdravlje.</p>
<b>Antropogeno zbijanje</b>	<p>Intenzivirano zbijanje tla, uništavanje strukture tla i vodo-zračnih odnosa</p> <p>Brojni znanstvenici su utvrdili visoke vrijednosti gustoće (1.47 - 1.67 g /cm<sup>3</sup>) na oranicama i podzemnim slojevima obradivih tala.</p>
<b>Smanjenje biogenosti tla</b>	<p>Smanjena mineralizacija i humifikacija, vitalnost koja odražava kvalitetu tla</p> <p>Na velikom dijelu poljoprivrednog zemljišta zabilježeno je trajno smanjenje prisutnosti određenih skupina mikroorganizama kao i raznolikosti mikrobne populacije; to nepovoljno utječe na brojne procese u tlu kao što su razgradnja biljnih ostataka, stvaranje humusa, degradacija strukture tla itd.</p>
<b>Kontaminacija teškim metalima</b>	<p>Ograničeni potencijal korištenja tla u poljoprivredi, toksičnost za ljude i životinje, prijetnja kvaliteti vode</p> <p>Antropogeno onečišćenje tla teškim metalima otkriveno je u Hrvatskoj na mjestima izloženim emisijama iz industrije, urbanih sredina, prometa i sl.</p> <p>Visoke koncentracije potencijalno toksičnih elemenata u poljoprivrednim tlima najčešće su povezane s redovitim poljoprivrednom praksom, prije svega zaštite bilja od štetočinja ili gnojidbe.</p>
<b>Kontaminacija pesticidima</b>	<p>Tlo se ne može koristiti u poljoprivredi</p> <p>Ostaci sredstava za zaštitu bilja utjecali su na smanjenje vegetativne mase zobi na kambisol, humoglej i pseudoglej.</p> <p>Koncentracije atrazina do 26 ng/g i klortolurona do 37.4 ng/g utvrđene su 1997. godine u slivovima Karašice i Vučice.</p>
<b>Kontaminacija petrokemikalijama</b>	<p>Tlo se ne može koristiti u poljoprivredi</p> <p>Prosječan sadržaj ukupnih ulja (u 364 uzoraka tla) na potencijalno kontaminiranim mjestima iznosio je 0.84 g/kg, dok je sadržaj mineralnih ulja iznosio 0.43 g/kg. Podaci pokazuju da su tla na potencijalno onečišćenim mjestima umjereno do visoko opterećena ugljikovodicima.</p>
<b>Šumski požari</b>	<p>Gubitak šuma, uništavanje strukturalnih agregata, povećan rizik erozije</p> <p>Drastičan gubitak organske tvari u šumskom ekosustavu je nuspojava šumskih požara. Gotovo cijeli organski horizont često se gubi nakon što se pepeo odnese erozijom vode i/ili vjetra. S obzirom na opseg požarnih područja i podatke o rezervama organske tvari u O-horizontu šumskih sastojina, procijenjeno je da se u krškom području gubi oko 45,000 do više od milijun tona organske tvari tla, uglavnom šumske prostirke.</p>
<b>Ratne štete</b>	<p>Korištenje tla privremeno je nemoguće</p> <p>Sadašnje stanje potencijalno minsko-ugroženih područja u Republici Hrvatskoj iznosi 95,000 ha</p> <p>Višegodišnja nesposobnost korištenja tih zemljišnih resursa za Hrvatsku je dovela do velikih gubitaka, osobito u poljoprivredi i šumarstvu.</p>

Izvor: prilagođeno prema Husnjak i sur. (2011.)

Tla se formiraju pod utjecajem pedogenetskih faktora među kojima važno mjesto zauzima reljef, no sve više se ističe utjecaj čovjeka na poljoprivredna tla. Na vinogradarskim područjima intenzivna obrada tla, korištenje agrokemikalija, višegodišnje zbijanje mehanizacijom rezultiraju degradacijskim procesa koji mogu dovesti do smanjenja funkcija tla kao što je plodnost tla (Bogunović i sur., 2017.).

Proces kojim se dio čestica tla pod utjecajem prirodnih sila vode (na nagnutim terenima) i vjetra odvaja od svoje mase ili antropogenim djelovanjem premješta na manju ili veću udaljenost i tako najčešće gubi svoju primarnu, prirodnu namjenu i ulogu naziva se erozija (Kisić, 2016.). Erozija kao prirodni geološki proces zbivao se i prije nego je čovjek počeo obrađivati tlo, a odnosi se na eroziju kojom se stvara onoliko tla koliko se erozijskim procesima odnese ili izgubi. Ona predstavlja manji problem u odnosu na antropogenu eroziju koja je uzrokovana ljudskom aktivnošću (Kisić, 2016.).

Erozijski procesi mogu biti uzrokovani utjecajem nagiba terena te tako onemogućiti pedogenetske procese (Husnjak, 2014.). Prenamjenom prirodnog tla u poljoprivredno tlo, dolazi do pojačane erozije te promjene fizikalnih i kemijskih značajki tla (Celik, 2005.). Intenzitet i oblik erozije, te njen utjecaj na svojstva tla ovisi o oborinskom režimu, nagibu terena, vegetacijskom pokrovu i svojstvima tla. Erozija utječe na gubitak površinskog sloja tla na gornjim dijelovima padine u kojem se nalaze najveće količine hranjivih tvari koje se nakupljaju u erozijskim nanosima (Ritter, 2012., Kisić, 2016.). Zbog erozijskih nanosa na dnu padine koji sadrže povećane količine organske tvari i hraniva najveći se prinosi pojedinih kultura ostvaruju upravo na najnižim dijelovima padina (Kisić i sur., 2002.).

Možemo razlikovati dva tipa erozije, erozija vodom i vjetrom. Erozija vjetrom ili eolska erozija događa se u aridnim i semiaridnim područjima diljem svijeta, ali se vrlo rijetko zbiva u okolišu koji je zaštićen prirodnom vegetacijom. Na nju utječu, osim ljudske aktivnosti, klimatski (vjetar) i pedološki (tekstura tla) čimbenici. Kisić (2016.) navodi kako su dva glavna pokazatelja koja određuju izraženost erozije vjetrom erozivnost klime (brzina vjetra, temperatura, količina vlage u tlu, (ne)prisutnost vegetacije, količina oborina, evaporacija) i erodibilnost tla (tekstura tla, sadržaj organske tvari, trenutačna vlažnost). Najpoznatije pješčane oluje u Hrvatskoj, u mediteranskom dijelu zabilježene su na prostoru Čepić polja, Sinjskog i Vranskog polja, a posljednjih godina česta su pojava tokom cijele godine u Podravini (Kisić i Husnjak, 2008., Kisić i sur., 2013.).

Erozija tla vodom predstavlja najznačajniji i najopasniji proces oštećenja tla na poljoprivrednim zemljištima u različitim dijelovima Hrvatske na koji ukazuju u svom radu Husnjak i Bogunović (2002.). Erozija tla vodom uvjetovana je raznim prirodnim čimbenicima kao što su: nagib terena, klimatski uvjeti (temperatura zraka i tla, količina i intenzitet oborina, jačina i učestalost vjetra itd.), svojstva tla (tekstura, struktura, vodozračni odnosi, propusnost tla za vodu, infiltracija itd.),

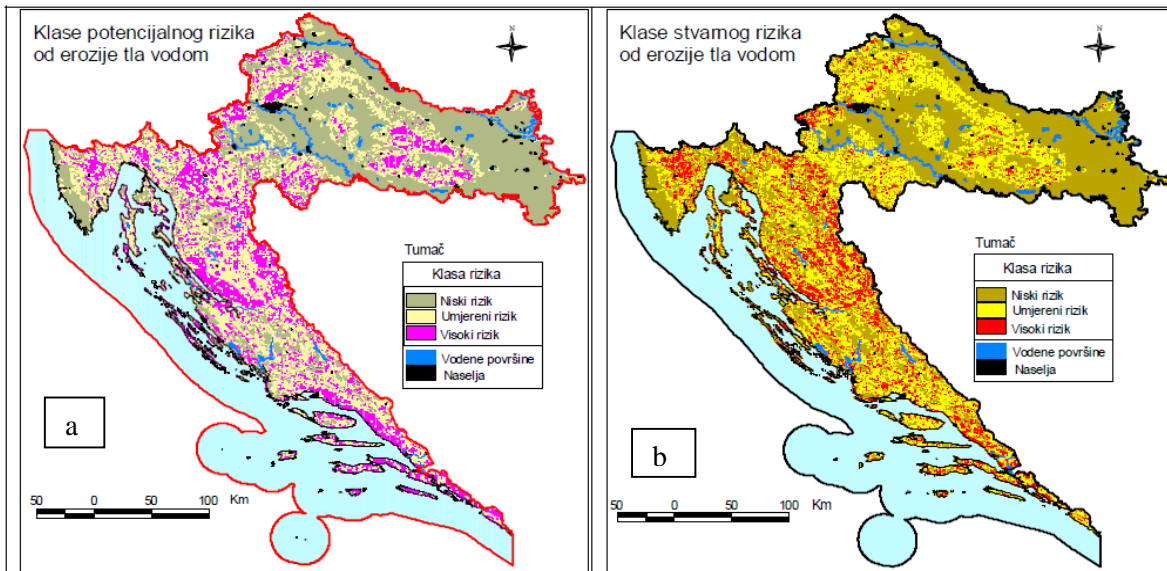
plodored, način uzgoja kultura (razmak unutar i među redovima). Može dovesti do smanjene produktivnosti i značajnog gubitka poljoprivrednih površina, te doprinosi onečišćenju površinskih voda, jer voda sa poljoprivrednog tla nosi i zagađivače poput gnojiva i pesticida (Folnović, 2015., Kisić, 2016.). Primarni čimbenik koji utječe na količinu erozijskog nanosa na poljoprivrednim površinama je uzgajani usjev (gustoća sklopa), dok je sekundarni čimbenik smjer i način obrade tla (Kisić, 2016.).

Husnjak (2000.) je izradio kartu potencijalnog i stvarnog rizika od erozije vodom za Republiku Hrvatsku gdje je potencijalno visok rizik od erozije utvrđen za 1 800 265 ha te vrlo visok rizik od erozije tla vodom za 745 475 ha zemljišta. Najveće površine pripadaju ravninama s nagibom manjim od 3,5 %, gdje se kretanje mase tla ne opaža, blaži oblici erozije tla izdvojeni su na 27,20 %, površine s nagibom do 8,8 %, a na 21,1 % može se pojaviti pojačana i snažna erozija i ispiranje zemljišnog materijala (Husnjak, 2000.).

Prema Husnjaku i Bogunoviću (2002.) ukupna površina pogodnih tala za obradu na kojima je utvrđena visoka i umjerena stvarna opasnost od erozije tla vodom, iznosi 238 268 ha u Panonskoj regiji, zatim 142 190 ha u Gorskoj regiji te 244 028 ha u Jadranskoj regiji. Budući da se u Panonskoj regiji može sa sigurnošću pretpostaviti da se gotovo sva pogodna tla obrađuju, te da se u Gorskoj i Jadranskoj regiji obrađuje veći dio, utvrđena površina ukazuje na veliku opasnost od erozije tla vodom na poljoprivrednom zemljištu.

Budući da su u ovom diplomskom radu ispitivanja provedena na lokacijama koje možemo smjestiti u Panonsku i Jadransku regiju zanimljivo je napomenuti kako su u svojem istraživanju Husnjak i Bogunović (2002.) zabilježili da je na 41 % obradivog poljoprivrednog zemljišta u Jadranskoj regiji utvrđen visoki rizik od erozije tla vodom, dok u Panonskoj regiji ima samo 6 % obradivog poljoprivrednog zemljišta na kojima je utvrđen visoki rizik od erozije tla vodom.

Prema najnovijoj objavljenoj studiji Husnjaka i sur. (2015.) u Hrvatskoj je zabilježen visoki rizik od erozije tla vodom na 23,23 % (746474,7 ha) poljoprivrednih zemljišta, dok je niski rizik od erozije tla vodom zabilježen na 53,64 % (1723210,5 ha) poljoprivrednih zemljišta. Ukoliko uzimamo u obzir ukupnu površinu, poljoprivrednih zemljišta i pod šumom, na čak 32,36 % (1800264,9 ha) ukupne površine zabilježen je visoki rizik od erozije tla vodom. Na slici 2. prikazane su karte a) potencijalnog i b) stvarnog rizika od erozije tla vodom u Hrvatskoj.



Slika 2. Karte a) potencijalnog i b) stvarnog rizika od erozije tla vodom

Izvor: Husnjak i sur., 2015.

Štete uzrokovane erozijom tla vodom prema Kisiću (2016.) možemo podijeliti na izravne i neizravne. Izravne štete mogu biti smanjivanje sadržaja organske tvari i biljnih hranjiva, gubitak gornjeg sloja tla i kapaciteta tla za vodu, narušavanje strukture tla, smanjenje biološke raznolikosti tla te smanjenje plodnosti u oraničnom sloju. Neizravne štete kao posljedica premještanja tla erozijom su unošenje sedimenta u riječne tokove, blatni tokovi, uništavanje ili oštećenje cesta i drugih građevina te pojava klizišta.

Kisić (2016.) prikazuje tolerantne gubitke za pojedine tipove tla koji su podložni eroziji vodom na području Republike Hrvatske, a predstavljaju maksimalni godišnji gubitak tla erozijom koji još ne dovodi u pitanje proizvodni kapacitet tla. Budući da su u ovom radu ispitivanja provedena na lokaciji gdje je dominantni tip tla pseudoglej obronačni, važno je izdvojiti da je tolerantni gubitak tog tla 10 t/ha/godina, dok je za rigolano tlo, drugi dominantni tip tla, to 6 t/ha/godina (Kisić, 2016.).

Upravo su erozijski procesi izraženi su na nagnutim terenima koji su zbog svojih povoljnih obilježja još davno prepoznati kao najkvalitetnija vinogradarska staništa. Obradom tla u vinogradima dolazi do pojačane opasnosti od gubitka tla erozijom zbog čega se provodi terasiranje, tj. usporedna sadnja s padom terena (Mirošević i Karoglan Kontić, 2008.). Također se na nagibima provodi zatravljivanje višegodišnjim travama i leguminozama zbog smanjenja erozivnih procesa jer vinova loza korijenom veže tlo i smanjuje eroziju, ali problem predstavlja razmak sadnje gdje dio tla ostaje nezaštićen i podložan manjoj ili većoj eroziji (Šarić i Sijahović, 2017.). Istraživanja provedena u vinogradarskim tlima Plešivičkog vinogorja (Hodko, 2011., Dolšak, 2012.) odnose se na utjecaj nagiba, odnosno erozije na kemijska svojstva tla gdje rezultati upućuju na povećanje sadržaj karbonata i fiziološki aktivnog fosfora te pH vrijednosti od vrha prema dnu padine.

Jurišić i sur. (2012.) u dvogodišnjem istraživanju utjecaja erozije na kemijska svojstva tla u vinogradu, čiji su redovi bili postavljeni niz nagib, utvrdili su najviši sadržaj bakra i organske tvari na najnižim dijelovima padine. Razlog tome je što se erozijom odnosi površinski sloj tla u kojem se, zbog primjene sredstva za zaštitu bilja na bazi bakra u vinogradarstvu, akumulira i zadržava najviše bakra koji se veže na organsku tvar.

### 3.2. Teški metali

Onečišćenje tla različitim zagađivačima izravno utječe na proizvodnu funkciju poljoprivrednih tala uzrokujući njegovu degradaciju. Značajno mjesto u onečišćenju i kontaminaciji tala pripada skupini elemenata zajednički nazvanih „teški metali”. Onečišćenje okoliša teškim metalima znatno se razlikuje od onečišćenja zraka ili vode zbog toga jer se teški metali u tlu zadržavaju mnogo duže nego u ostalim komponentama biosfere (okoliša). Onečišćenje tla teškim metalima podrazumijeva stanje tla kada sadržaj teškog metala može uzrokovati vidljiv ili mjerljiv poremećaj jedne od uloga tla ili utječe na zdravlje konzumenata biljke ili dijelova biljke uzgajane na onečišćenom tlu. Kad je u tlu visoka koncentracija teških metala, dolazi do poremećaja u procesima koji utječu na plodnost i iskoristivost biljnih vrsta uzgojenih na takvom tlu (Lasat, 2002., Raos, 2008., Kisić, 2012.).

Teški metali predstavljaju skupinu metala čija je gustoća veća od  $5 \text{ g/cm}^3$  s atomskim brojem većim od 20 (Siegel, 2002., Duffus, 2003., Kisić, 2012.). U literaturi se često koristi i izraz „elementi u tragovima“, a predstavljaju grupu kemijskih elemenata čiji udio u Zemljinoj kori ne prelazi 1 % i koji su prisutni u većini tala, biljaka i živih organizama u vrlo niskim koncentracijama (mg/kg ili manje) (Phipps, 1981., Siegel, 2002.).

Skupini esencijalnih mikroelemenata pripadaju željezo (Fe), mangan (Mn), cink (Zn), bakar (Cu), molibden (Mo) i nikal (Ni) koji su teški metali neophodni za život biljaka, životinja i ljudi. Kobalt (Co) je teški metal koristan za biljke, dok krom (Cr), kadmij (Cd), živa (Hg) i olovo (Pb) pripadaju skupini toksičnih elemenata bez esencijalnog ili korisnog učinka. Međutim, esencijalni mikroelementi iz skupine teških metala uz preveliku koncentraciju i bioraspoloživost u okolišu mogu imati toksičan učinak na biljke i životinje, te svojom koncentracijom kontaminirati hranu (Vukadinović i Lončarić, 1998., Sanità di Toppi i Gabrielli, 1999., Kisić, 2012.). Elementi u tragovima koji nas najviše ekološki zanimaju su Cu, Zn, Pb i Cd, zbog čestih kontaminacija tala, voda i prehrambenog lanca (He i sur., 2005.).

Prema pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/2014), poljoprivredno zemljište smatra se onečišćenim kada sadrži više teških metala i potencijalno onečišćujućih elemenata od maksimalno dopuštenih količina (MDK), izraženo u  $\text{mg kg}^{-1}$  (tablica 2.).

Tablica 2. MDK teških metala u poljoprivrednom zemljištu, mg kg<sup>-1</sup>

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

Izvor: NN 9/2014 ([https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2014\\_01\\_9\\_167.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2014_01_9_167.html))

Teški metali u tlu posljedica su prirodnih i antropogenih procesa. Prirodni (geogeni, pedogeni) su pedogenetski procesi kojima tlo nasljeđuje teške metale iz matične stijene (supstrata), no također vulkanske erupcije, šumski požari i morski aerosoli predstavljaju prirodne izvore teških metala. Antropogeni procesi uključuju industrijalizaciju, promet, urbanizaciju i poljoprivrednu proizvodnju čime je koncentracija teških metala u tlima veća od koncentracije u matičnim supstratima zbog kontinuiranog unosa u ekosustav (Lončarić i Kadar, 2013.). U načelu elementi uneseni antropogenim procesima pokazuju veću biopristupačnost i mobilnost nego isti elementi geogenog porijekla (Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007.).

Lončarić i sur. (2012.) navode kako antropogeni unos teških metala u tlo obuhvaća mnoge aktivnosti čovjeka, a to su: proizvodnja energije i goriva (emisija iz električnih centrala); rudarstvo, metalurgija i industrija (eksploatacija i obrada ruda, elektronika, boje); transportni sustavi (sagorijevanje goriva, trošenje motora, kočnica i guma, korozija); urbano-industrijski kompleksi (obrada otpada i kanalizacijskog mulja); vojne aktivnosti (ratovi, poligoni) i poljoprivreda (mineralna i organska gnojiva, poboljšivači, pesticidi, navodnjavanje).

Antropogeni unosi teških metala u tlo povećali su se tijekom posljednjeg stoljeća zbog industrije i poljoprivrede. Sama poljoprivredna proizvodnja doprinosi akumulaciji teških metala u površinskim slojevima tla primjenom različitih agrotehničkih mjera. Gnojidba mineralnim (pojedinačna i složena gnojiva, prirodni minerali) i organskim gnojivima (stajski gnoj, organski ostaci, kompost), navodnjavanje, kondicioniranje tala (kalcizacija, zakiseljavanje) te aplikacija različitih kemikalija (pesticidi, fungicidi, herbicidi) mogu biti značajni izvor teških metala (He i sur., 2005., Lončarić i sur., 2012.). Teški metali u agroekosustav dospijevaju suhim (atmosferskim) (prašina, čađa) te mokrim depozicijama (kisele kiše). U tlu se mogu vezati na adsorpcijski kompleks tla ili se nalaze u ionskom obliku. Preko adsorpcijskog kompleksa teški metali su biljci pristupačni. Sposobnost sorpcije iona nekog metala ovisi o obliku u kojem se nalazi u tlu, a tek onda o njegovoj količini (Seigel, 2002., He i sur., 2005., Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007.).

Oblici teških metala u tlu mogu se podijeliti na topive, izmjenjive, sorbirane, okside, karbonate, sulfide, organski vezane i rezidualne. Topivi i izmjenjivi oblici smatraju se bioraspoloživim, oksidi, karbonati i organski vezani oblici mogu biti potencijalno bioraspoloživi, dok su rezidualni oblici većinom neraspoloživi biljkama i mikroorganizmima (Adriano, 2001., He i sur., 2005.)

Potencijalno toksični elementi u okolišu pojavljuju se većinom kao posljedica ljudskog djelovanja, i to isparavanjem u atmosferu, a zatim precipitacijom i taloženjem (sedimentacijom) dospijevaju u vode i tlo. Upravo zbog takvog biokemijskog ciklusa u okolišu nalazimo više različitih kemijskih spojeva nekog metala s različitim fizikalno-kemijskim svojstvima, koja se onda odražavaju u njihovoj različitoj postojanosti i toksičnosti. U organizam dospijevaju udisanjem, apsorpcijom kroz crijeva te apsorpcijom kroz kožu, ovisno o njihovom kemijskom obliku (Nordberg i Fowler, 2007.).

Mikroelementi su potrebni u svim biljnim organima za aktivnost brojnih enzima i proteina. Zbog toga je u svrhu postizanja stabilnih i željenih prinosa, povećana upotreba tvari koje sadrže metale, a aplikacija esencijalnih mikroelemenata kao što su Fe, Cu, Zn i Mn postala je uobičajen agrotehnički zahvat na tlima manje raspoloživosti mikroelemenata. Raspoloživost mikroelemenata u tlima ovisi prvenstveno o svojstvima tla i o kemijskim svojstvima pojedinog elementa. Navedeni se elementi dodaju uobičajenim formulacijama složenih gnojiva radi gnojidbe usjeva na pjeskovitim, karbonatnim i tresetnim tlima s nedostatkom mikroelemenata (He i sur., 2005.).

### **3.2.1. Bakar**

Bakar (Cu) pripada skupini teških metala koji u tlu potječe iz primarnih minerala gdje se nalazi u jednovalentnom obliku, a nakon njihovog raspadanja oksidira se do  $Cu^{2+}$ . Široko je rasprostranjen element koji se nalazi na 26. mjestu po zastupljenosti u zemljinoj kori (Reimann i sur., 2003.). U tlu bakar gradi stabilne kompleksne spojeve s organskim kiselinama, polurazloženim ili humificiranim organskim tvarima i kao takav je biljkama slabo pristupačan. Zbog toga se manjak bakra javlja na humoznim tlima. Sadržaj bakra u tlu prosječno je 5-50 mg/kg (Vukadinović i Lončarić, 1998.).

U Republici Hrvatskoj maksimalno dopuštena količina (MDK) bakra u poljoprivrednom tlu propisana je Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/2014) te ovisi o tipu tla (Tablica 2.).

Halamić i Miko (2009.) navode kako se koncentracija Cu u tlima Hrvatske kreće od 2 do 250 mg/kg, sa srednjom vrijednošću oko 30 mg/kg. Najviše koncentracije bakra zabilježene su u tlima na području Primorske Hrvatske i to dvostruko višim nego u ostalim regijama Hrvatske. Prevelika koncentracija bakra u tlu uzrokuje nedostatak cinka i obrnuto, dok je nedostatak Cu

uzrokovan prevelikom koncentracijom molibdena. Tla s koncentracijom Cu manjom od 5 mg/kg smatraju se osiromašenim s tim elementom, a zbog manjka bakra u tlu (<10 mg/kg) mogu se pojaviti bolesti (Halamić i Miko, 2009.).

Bakar je biogeni mikroelement koji je u prirodi ponekad u elementarnom stanju, ali najčešće u obliku sulfida. Sulfidi se lako troše u kiselim uvjetima (pH<5), a nakon oslobađanja bakar je srednje mobilan. Mobilnost Cu uvjetovana je prisutnošću humidne kiseline, organskih liganada, minerala glina i topivih karbonata. U tlima njegova mobilnost u značajnoj mjeri ovisi o koncentraciji organskog ugljika i pH. Nedostatak bakra je česta pojava na organskim tlima, ali i na pjeskovitim tlima koji nemaju dovoljnu količinu organske tvari. Bakar se u okoliš unosi procesima taljenja, industrijskom prašinom, otpadom i uporabom kemikalija (Halamić i Miko, 2009., Kisić, 2012.).

Kao esencijalni mikroelement bakar je potreban biljkama u niskim koncentracijama jer je sastavni dio proteina i enzima koju su uključeni u proces fotosinteze i respiracije (Ait Ali i sur., 2002.). Bakar je također važan u sintezi lignina koji je neophodan za čvrstoću stanične stijenke. Biljke usvajaju bakar kao  $\text{Cu}^{2+}$  ili u vidu kelata. Proces usvajanja bakra je aktivan, a primanje iz otopine tla u biljku regulirano je specifičnim proteinskim transporterima koji se nalaze na plazmatskoj membrani korijena. Biljke Cu primaju iz otopine tla najčešće kao  $\text{Cu}^{2+}$ , te je primanje Cu u biljku, i njegova fitotoksičnost, usko povezana s koncentracijom  $\text{Cu}^{2+}$  u otopini tla, duljinom izloženosti biljke povišenim koncentracijama bakra te s genotipom biljke (Nicholls i Mal, 2003., Emamverdian i sur., 2015.).

Usvajanje bakra iz tla raste usporedno sa smanjenjem pH vrijednosti. Kod usvajanja kompetitori bakru su željezo, mangan i cink, a zapaženo je da dobra opskrbljenost biljaka dušikom i fosforom često izaziva nedostatak bakra. Korijen ga sadrži u znatnim količinama zato što je translokacija bakra osrednja u oba pravca. Biljke sadrže 2-20 mg/kg bakra u suhoj tvari, a slabo su opskrbljene bakrom ako je koncentracija ispod 4 mg/kg (Vukadinović i Lončarić, 1998., Gluhić, 2013.).

Usljed nedostatka bakra biljke razvijaju specifične simptome, većinom na mladim listovima i reproduktivnim organima, dok kod većih koncentracija dolazi do pojave toksičnosti, koja se očituje u obliku kloroze i sporijeg rasta korijena i izdanaka (Vukadinović i Lončarić, 1998., Yruela, 2005., Kabata-Pendias, 2011.).

Bakar se može akumulirati u tlima zbog različitih ljudskih aktivnosti, a onečišćenje bakrom može nastati uslijed eksploatacije i taljenja bakra, proizvodnje mjedi, kontinuiranog atmosferskog taloženja, prekomjerne upotrebe poljoprivrednih kemikalija na bazi Cu i primjene kanalizacijskog mulja. Upravo su bakrena zaštitna sredstva najvažniji potencijalni izvor bakra jer se tradicionalno primjenjuju za suzbijanje različitih biljnih bolesti (nametnika) u vinogradarstvu i voćarstvu, gdje



se nakupljaju u tlu, a erozijom translociraju i izvan mjesta korištenja (Doula i sur., 2000., Pierzynski i sur., 2005., Kisić, 2012.).

Povećane koncentracije bakra nisu neuobičajena pojava u tlima na kojima se uzgaja vinova loza zbog česte primljene poljoprivrednih kemikalija. Akumulacija bakra u poljoprivrednom tlu posljedica je stoljetne prakse korištenja bakrenog sulfata (Bordeaux mješavina) i drugih fungicida koji sadrže bakar za suzbijanje plijesni. Mješavina Bordeaux (Bordo) je učinkovito sredstvo za prevenciju peronospore vinove loze koja se u Hrvatskoj upotrebljava od 19. stoljeća. U Francuskoj se Bordeaux mješavina koristi od 1855. godine, a utvrđeno je da je nakon više desetljeća kontinuirane primjene ukupni bakar u tlu dosegnuo koncentraciju od čak 1,0 g/kg. Njena koncentracija i broj tretmana ovisi o vremenskim uvjetima, intenzitetu infekcije i lokaciji vinograda. Procjenjuje se da svaki put prilikom tretiranja vinove loze otopinama koje sadrže bakar u tlo ulazi oko 2-5 kg/ha bakra. Također, koncentracija bakra se može povećati u tlu kao rezultat ispiranja sa listova vinove loze (Romić i Romić, 2003., Paradelo i sur., 2008., Romić M. i sur., 2014.).

### **3.2.2. Cink**

Cink (Zn) je teški metal koji u tlu potječe iz primarnih i sekundarnih minerala. Alkalne stijene poput bazalta sadrže znatno više cinka oko 130 ppm, dok se manji sadržaj nalazi u kiselim stijenama, granit i gnajs, oko 60 ppm. Nalazi se na 24. mjestu po učestalosti u Zemljinjnoj kori. Poznato je više od 80 minerala cinka, a sfalerit (ZnS) i smithsonit (ZnCO<sub>3</sub>) su glavne cinkove rude. Prosječan sadržaj cinka u tlu iznosi 5-20 mg/kg. Koncentracije Zn u tlu najviše ovise o kemizmu matičnih stijena, pH vrijednosti i količini organske tvari (Vukadinović i Lončarić, 1998., Halamić i Miko, 2009., Gluhić i Deklić, 2018.).

U Republici Hrvatskoj maksimalno dopuštena količina (MDK) cinka u poljoprivrednom tlu propisana je Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/2014) te ovisi o tipu tla (Tablica 2.).

Halamić i Miko (2009.) navode da se koncentracija cinka u tlu Hrvatske kreće od 1 do 900 mg/kg, najčešće od 1 do 300 mg/kg, sa srednjom vrijednošću od 90 mg/kg. Raspon koncentracija Zn u tlima Središnje Hrvatske je od 28 do 477 mg/kg, a vrijednost medijana iznosi 73 mg/kg. Povećane do visoke koncentracije cinka u tlu zabilježene su u dolini rijeke Save što je posljedica njegova antropogenog unosa u tlo (rudnici olovno cinčane rude s područja Litija u Sloveniji i industrijska aktivnost na području zagrebačke industrijske regije). Također na području Primorske Hrvatske zamijećene su visoke koncentracije cinka (Svilaja 341 mg/kg) koje su posljedica antropogenog onečišćenja iz industrije prisutne uz obalu i atmosferske depozicije (Halamić i Miko, 2009.).

Cink se u tlu pojavljuje u obliku sulfida, oksida i silikatnih minerala. Sulfidne rude trošenjem tvore lako topive sulfate, teško topive karbonate i fosfate, te hidratizirane silikate. Adsorbira se na čestice minerala gline, organsku tvar, Fe-Mn oksi-hidrokside, karbonate kalcija i magnezija, ali i na koloide u otopinama u tlu. Koncentracija cinka u otopini tla je niska, što naročito vrijedi za tla visoke pH vrijednosti i uz prisustvo kalcijeva karbonata, jer se čvrsto sorbira na adsorpcijski kompleks tla (Vukadinović i Lončarić, 1998., Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007., Halamić i Miko, 2009., Kisić, 2012.).

pH tla ima značajan utjecaj na reaktivnost cinka u tlu i pridonosi oko 75% varijabilnosti u raspodjeli cinka u tlu (He i sur., 2006., Voegelin i sur., 2008.). Cink je relativno mobilan pri manjim vrijednostima pH ( $\text{pH} < 4.5$ ). Topljivost cinka značajno se smanjuje pri višem pH zbog sorpcije na okside i alumosilikate, te kompleksacije s humusom. Mobilnost cinka u neutralnim tlima vrlo je niska, no ukoliko su tla blago alkalna Zn organski kompleksi mogu postati topljivi i povećati mobilnost. U jako alkalnim tlima, zbog amfoternosti cinka, mogu se formirati Zn-hidroksilni anioni koji povećavaju njegovu mobilnost (McBride, 1994., Romić, 2002.). Višak cinka rijedak je u prirodi, dok je pristupačnost cinka veća u kiselim tlima i tada se javlja opasnost od njegovog ispiranja i zagađenja okoliša. Na teškim glinastim tlima najčešće se javlja nedostatak Zn, zbog velike moći sorpcije na minerale gline, kao i na karbonatnim tlima (Kisić, 2012., Gluhić i Deklić, 2018.).

Biljka cink iz tla usvaja u različitim kationskim oblicima ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{ZnCl}^+$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})^+$ ) ili kao Zn-helate, a u biljnoj tvari uvijek je prisutan kao divalentni kation. Usvajanje cinka je aktivan proces u tlu, pri čemu je izražen antagonizam prema većim količinama kalcija i magnezija ( $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Ca}^{2+}$ ). Visoke količine fosfora u tlu i niska temperatura tla značajno otežavaju usvajanje cinka iz tla (Gluhić i Deklić, 2018.).

Cink je esencijalan element za biljke i njegova fiziološka uloga je vrlo značajna. Sastavni je dio mnogih enzima, utječe na metabolizam mnogih tvari (ugljikohidrata i proteina), sudjeluje u biosintezi DNA i RNA te sintezi proteina i hormona auksina. Povećava otpornost prema bolestima, suši i niskim temperaturama. Cink se prilikom obilne gnojidbe u velikim količinama taloži u korijenu te se sporo translocira prema ostalim dijelovima biljke. Slaba pokretljivost u biljci zahtjeva konstantnu opskrbu cinkom za normalan rast biljke jer mobilnost cinka u biljci nije visoka, već ga biljke primaju proporcionalno pristupačnim količinama i ovisno o biljnoj vrsti. Nedostatak Zn znatno smanjuje sintezu proteina u biljci što se očituje međuzilnom klorozom lišća, razvojem sitnog lišća, smanjenjem rasta zbog skraćivanja internodija, te dolazi do kasnijeg dozrijevanja. Iako esencijalan element, Zn u velikim količinama može biti toksičan. Kao toksična vrijednost uzima se 150-200  $\mu\text{g/g}$  suhe tvari biljnog tkiva. Simptomi toksičnosti cinka u biljkama očituju se u smanjenom rastu, sitnim listovima s crvenkastomrkim pjegama, te smanjenim korijenom (Vukadinović i Lončarić, 1998., Alloway, 2008., Kisić, 2012., Gluhić, 2013.).

Cink pripada skupini metala u tragovima koju su potencijalno najopasniji za biosferu. Glavni izvori onečišćenja su iz industrija, tehnoloških procesa pri vrlo visokim temperaturama što dovodi do zagađenja atmosfere, a također Zn se raspršuje u okoliš kroz pigmente boja, pocinčano željezo, baterije, topionice, otpadne vode i stara skladišta na obalama rijeka. Izvore onečišćenja nalazimo i u poljoprivredi korištenjem komercijalnih gnojiva, materijala za kalcifikaciju, stajskog gnoja i kompostnih materijala, te primjenom pesticida i fungicida koji također pridonose nakupljanju cinka u tlu. Povećane koncentracije ovog elementa mogu se naći u fosfatnim gnojivima (Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007., Romić i sur., 2007., Halamić i Miko, 2009.).

Upravo je fosfor element koji ima posebnu ulogu u usvajanju cinka jer pojačana gnojidba fosforom, na tlima koja prirodno sadrže niske količine Zn, dovodi do smanjenja količine cinka u biljci. Tim se smanjuje mobilnost cinka i reducira rast korijena, ali se zbog nedostatka cinka u korijenu omogućava usvajanje većih količina fosfora, klora i bora, koji mogu dosegnuti i toksični nivo u biljci. Stoga je i gnojidba biljaka cinkom, na zaslanjenim tlima od posebne važnosti, kako bi se reguliralo usvajanje klora (Gluhčić, 2004.).

### **3.3. Pristupačnost metala u tlu**

U poljoprivrednim znanostima pojam pristupačnosti se najčešće koristi kod procjene rizika od onečišćenja tla što je osnovni element održivog gospodarenja poljoprivrednim okolišem. Metali imaju vrlo složeno kemijsko ponašanje u okolišu, za razliku od organskih spojeva, te nisu podložni procesima razgradnje. Problem metala u poljoprivrednim tlima pojačan je njihovom mogućnošću mobilizacije pod određenim fizikalnim i kemijskim uvjetima tla. Izravna posljedica mobilizacije je brže premještanje metala u dublje slojeve tla, a time i mogućnost kontaminacije podzemnih voda. Problem mobilnosti metala javlja se u uvjetima nagnutih terena gdje je potenciran erozijskim procesima, najčešće vodom, i upravo je na takvim područjima procjena rizika mobilnosti metala izuzetno kompleksna i zahtjevna (Zovko i Romić, 2011.).

U tlu metali mogu biti vezani na čvrstu tvar, precipitirati u obliku soli ili se mogu nalaziti u otopini tla. U kojem će se obliku metali nalaziti u tlu ovisi o ukupnoj koncentraciji metala, o značajkama tla kao što su pH reakcija tla, udio organske tvari i minerala gline, prisutnosti drugih iona anorganskih liganada, te o uvjetima okoliša (temperatura, vlaga u tlu). Identifikacijom svih oblika u kojima se neki element može naći u različitim uvjetima okoliša dovodi do potpunog razumijevanja i predviđanja kemijskog ponašanja elementa u okolišu. Kemijska specijacija metala odnosi se na njegov specifičan oblik koji se odlikuje različitim izotopskim sastavom, molekularnom strukturom i oksidacijskim stanjem (Manouchehri i sur., 2006.). Poznato je da određeni kemijski oblici metala u otopini tla mogu biti značajno mobilniji od drugih kemijskih oblika, a time i pristupačniji organizmima za primanje. Određivanje kemijskih oblika teških metala u tlu i otopini tla, kao i njihove koncentracije, vrlo je značajno za utvrđivanje biopristupačnosti,

distribucije, mobilnosti, reaktivnosti i toksičnosti metala u tlu (Stumm i Morgan, 1981., Adriano i sur., 2004., Zovko i Romić, 2011., Ondrašek, 2015.).

Metali u kationskim oblicima imaju veću sposobnost vezanja na negativno nabijene koloide u tlu, te su stoga manje biopristupačni, ali se lakše akumuliraju u tlu, za razliku od anionskih oblika koji su uglavnom prisutni u otopini tla i više su biopristupačni, ali se lakše ispiru iz tla (Zovko i Romić, 2011.).

Biopristupačnost se definira kao dinamičan proces koji obuhvaća fizikalno-kemijske procese desorpcije i fiziološke procese primanja. Procjena biopristupačnosti uključuje pristupačnost elemenata biljci, primanje i translokaciju elementa kroz biljku, te procjenu rizika za ljudsko zdravlje. Pristupačnost metala biljkama u tlu se u najvećoj mjeri odvija kroz otopinu tla (Zovko i Romić, 2011.).

Sve frakcije metala, u otopini tla, precipitirani, vezani na minerale gline, okside i hidrokside, organsku tvar, nalaze se u dinamičkoj ravnoteži, ali samo su metali u vodenoj otopini tla izravno pristupačni biljkama. Upravo je otopina tla u neposrednom kontaktu s čvrstom fazom tla te su transformacije koje se u njoj odvijaju posljedica mineralne ravnoteže, procesa zamjene, sorpcijskih i kompleksacijskih procesa (Zovko i Romić, 2011.).

Zahvaljujući svojoj izuzetnoj mogućnosti da zadrži metalne ione kroz razne mehanizme sorpcije, tlo djeluje kao filter između izvora onečišćenja i vode te između onečišćenja i biljaka i drugih organizama (Bakić, 2014.). Stoga izmjena uvjeta u tlu rezultira otpuštanjem sorbiranih metala u otopinu tla uzrokujući tako onečišćenje podzemnih voda i/ili kontaminaciju biljaka. Potencijalni rizik od toksičnosti i sudbina teških metala prvenstveno ovise o sorpcijsko-desorpcijskoj ravnoteži u tlima, ali i kako se ta ravnoteža mijenja s obzirom na promjene uvjeta u okolišu (Klamberg i sur., 1989., Evans, 1989., Karathanasis, 1999.).

Sorpcija prema Sposito (2008.) predstavlja pomicanje tvari iz otopine prema čvrstoj fazi tla, dok je desorpcija suprotan proces, odnosno otpuštanje iona ili molekula iz čvrste faze tla u otopinu tla. Prema podacima o sorpcijskim mehanizmima možemo razlikovati procese: adsorpcija koja predstavlja nakupljanje iona ili molekula na granici između tekuće i čvrste faze; absorpcija kao nakupljanje iona ili molekula unutar čvrste faze i ugradnju tvari unutar čvrste faze kao precipitacija (Bakić, 2014.).

Sorpcija i desorpcija teških metala, posebno onih u direktno biopristupačnoj formi, pod utjecajem je kapaciteta kationske zamjene (CEC), pH tla, redoks potencijala, sadržaja glinovite komponente, tipa minerala glina, sadržaja organske tvari, Fe, Mn ili Al oksida, hidroksida i karbonata. Ovisno o svemu navedenom tlo će imati manji ili veći kapacitet vezanja određenog teškog metala, a također će raspodjela kationa metala u tlu ovisit o svojstvima svih navedenih

frakcija, kao i o količini unesenih metala (McLean i Bledsoe, 1992., Han i Banin, 1999., Han i sur., 2001., Bradl, 2004.).

Sorpcija kationa ili adsorpcija, najvažniji način sorpcije u tlu, predstavlja sposobnost neke čvrste tvari da na svoju površinu veže katione iz otopine tla. Svi organski i mineralni koloidi (minerali gline) koji imaju sposobnost na svoju površinu sorbirati katione i zamjenjivati ih iz svog difuznog sloja nazivaju se adsorpcijski kompleks tla (Kisić, 2012.). Adsorpcijski kompleks se još naziva kationski izmjenjivački kapacitet (KIK, eng. *Cation Exchange Capacity* - CEC) koji podrazumijeva da ioni negativnog naboja privlače suprotne ione, odnosno ione pozitivnog naboja (Cresser i sur., 1993.). U jednostavnim kemijskim reakcijama se vezani kationi mogu zamjenjivati sa drugim kationima iz otopine tla ili sa kationima vezanim na korijen biljke, te na taj način adsorpcijski kompleks tla može spriječiti ispiranje tih kationa i tako utječe na plodnost tla. Osim o vrsti kationa koji prevladavaju na adsorpcijskom kompleksu tla ovisi i čitav niz fizikalno-kemijskih značajki tla. Kationi koji se nalaze bliže koloidnoj čestici jače su vezani u KIK-u, dok su slabije vezani i pokretljiviji oni udaljeniji od nje. Tako tla koja imaju visoki stupanj zasićenosti adsorpcijskog kompleksa bazama, imaju veću koncentraciju vodenih otopina u odnosu na tla s niskim stupnjem zasićenosti adsorpcijskog kompleksa bazama. Humus, uz čiju je prisutnost vezan veliki broj važnih kemijskih svojstva tla, znatno povećava kapacitet tla za sorpciju iona i tako poboljšava njegova puferska svojstva regulirajući tako ravnotežu između iona u vodenoj fazi tla i onih iona koju su izmjenjivo vezani na koloidnim česticama tla (Šimunić i sur., 2007., Kisić, 2012.).

Organska tvar u tlu ima značajne uloge u pristupačnosti metala, kao čvrsta organska tvar u tlu veže metale tvoreći metal-organska tvar komplekse i na taj način potencijalno smanjuje njihovu pristupačnost, a kao otopljena stvara komplekse s metalima i povećava njihovu mobilnost jer su u takvom obliku metali slabije vezani na čestice tla i lakše se otpuštaju u otopinu tla (Kirchmann i Eriksson, 2011). Veliki kapacitet sorpcije za metalne ione ima organska tvar u tlu, što često uzrokuje nakupljanje metala u površinskim slojevima tla. Čvrsta faza organske tvari u tlu se stoga povezuje s retencijom, smanjenom mobilnošću i reduciranom biopristupačnošću teških metala. Organska tvar ima neizravan utjecaj na mobilnost metala u tlu koji se događa preko njenog utjecaja na pH tla. Smatra se da povećanje udjela organske tvari snižava pH tla uslijed njene razgradnje i oslobađanja vodikovih iona, što ovisi o početnom pH tla, kao i o svojstvima organske tvari (ukupni aciditet) (Alloway, 1990., Sauvé i sur., 2000., Yin i sur., 2002.).

Jedan od najvažnijih faktora koji kontrolira kemijsko ponašanje metala, kao i mnoge druge važne procese u tlu je pH tla. pH tla odnosi se na koncentraciju  $H^+$  u otopini tla koja se nalazi u porama tla, a koja je u dinamičkoj ravnoteži s pretežno negativno nabijenim površinama čestica tla. Jaki afinitet za površinske negativne naboje imaju vodikovi ioni te mogu zamijeniti većinu drugih kationa na adsorpcijskom kompleksu tla (Alloway, 1990.). Stalne promjene pH vrijednosti u tlu posljedica su ravnoteže aniona/kationa, izlučivanja organskih kiselina, respiracije korijena i

oksidoredukcijskih reakcija. Svaka promjena pH mijenja adsorpcijski kapacitet minerala i organskih koloida. Pozitivan naboj prevladava u uvjetima niskog pH i tada govorimo o kapacitetu zamjene aniona, dok kod visokog pH prevladava negativan naboj te je dominantan kapacitet zamjene kationa (Zovko i Romić, 2011.). Organske tvari i oksihidroksidi imaju najveću površinsku gustoću naboja i stoga su to najvažniji i najjači sorbenti metala u tragovima. Površinski naboj organske tvari i oksihidroksida je izrazito ovisan o pH tla, za razliku od površinskog naboja gline (osim kaolinita) koji ne ovisi o pH (Reichman, 2002.).

Frakcija gline, koja uključuje minerale glina kao svoje najznačajnije, najaktivnije sastavnice i okside, zbog velikih površina s relativno velikim kapacitetom zamjene kationa i mjestima za specifičnu adsorpciju, značajno doprinosi povećanom kapacitetu sorpcije tla (Alloway, 1995.). Minerali gline građeni su od listića silikatnih struktura koji obično nastaju kombinacijom Al-OH oktaedra i Si-O tetraedra. U svim mineralima, osim kaolinita, izomorfna zamjena unutar kristalne rešetke dovodi do povećanja ukupnog negativnog naboja na površini minerala, jer trovalentni Al zamjenjuje četverovalentni Si, i dvovalentni Mg zamjenjuje Al (Alloway, 1990.). Prema Bradlu (2004.) kapacitet zamjene kationa najčešćih minerala glina raste sljedećim redom: kaolinit < tinjac < smektit < vermikulit. Fe i Mn oksidi posebno su bitni za imobilizaciju Pb i Cu, iako vežu i Zn, Co i Cr (Kabata-Pendias, 2001.).

Koncentracijom cinka u tlu upravlja sorpcija koja je pod utjecajem pH, udjela minerala glina, organske tvari, kapaciteta zamjene kationa i tipa tla, a do odstupanja u kapacitetu adsorpcije dolazi zbog drugačijih kapaciteta zamjene kationa, specifičnih površina i strukturnih građa minerala glina. 2:1 tip gline (troslojni), kao što su ilit i montmorilonit imaju veći kapacitet zadržavanja  $Zn^{2+}$  unutar rešetke gline pri širenju i skupljanju minerala, nego dvoslojni 1:1 tip gline kao što je kaolinit (Reddy i Perkins, 1974., Bradl, 2004.). Dvořák i sur. (2003.) utvrdili su da se najveća količina Zn u tlu nalazi u rezidualnom obliku (80-86 %), a najmanja u izmjenjivom (0,4-4,9 %). Ostatak Zn vezan je za Fe-Mn okside (1,4-10,9 %) ili tvori komplekse s organskom tvari (3,9-16,25 %).

U istraživanju koje je proveo Stevenson (1994.) dokazano je da se  $Cu^{2+}$  prvenstveno veže s organskom frakcijom tla, ali također ovaj ion ima i snažnu tendenciju fiksiranja u umjereno kiselim do umjereno alkalnim tlima, te vezanja na druge sastavne dijelove tla, kao što su minerali gline i Mn-oksidi (Vega i sur., 2008., 2009., Cerquiera i sur., 2011.). Sorpcija i desorpcija  $Cu^{2+}$  reflektira snažnu povezanost s mineralima tla, posebice s udjelom vermikulita i klorita u frakciji gline (Covelo i sur., 2007a., 2007b., Lair i sur., 2007., Cerqueira i sur., 2011.).

Lotfi et al. (2009.) napravili su sorpcijski eksperiment olova i cinka na uzorku tla uzetih u blizini grada Amizoura (Alžir) kao funkciju vremena reakcije, pH, ionske jakosti i koncentracije metala u otopini. Rezultati su pokazali da se sorpcija povećava s povećanjem pH i početne koncentracije, a povećanjem ionske jakosti otopine smanjuje se sorpcija metala na tlo. Izradom i

proučavanjem izoterme determiniran je afinitet vezivanja metala za površine čestice tla, gdje prednost pri vezivanju na čestice tla ima olovo u odnosu na cink. Dobiveni rezultati modificirali su se pomoću Langmuir-ove i Freundlich-ove izoterme.

Predviđanje potencijalne mobilnosti i raspodjele metala, s obzirom na heterogenost tla, vrlo je teško pa su potrebni eksperimenti određivanja sorpcijskih karakteristika koji bi uvijek trebali biti praćeni određivanjem desorpcije (Bakić, 2014.). Naglasak treba staviti na to kako još uvijek ne postoje usklađene metode za laboratorijske eksperimente koji se lako provode, a većina eksperimenta obrađuje raspodjelu između tla i otopine iona metala u ravnoteži pri konstantnoj temperaturi (Bradl, 2004.). Obično se eksperimenti provode primjenom promjenjive početne koncentracije metala, što dovodi do konstrukcije sorpcijskih i desorpcijskih izoterme koje pokazuju reverzibilnosti, ili potpunu ili djelomičnu ireverzibilnost sorpcije. Upravo nam sam oblik izoterme daje informaciju o snazi kojom se sorbat drži za tlo, omogućava usporedbu relativne količine sorbata koju tlo može zadržati u određenim uvjetima, te utvrđivanje maksimalnog kapaciteta sorpcije sorbenta (Harter, 1991., Bakić, 2014.).

Kapacitet tla za sorpciju i retenciju metala može biti karakteriziran koeficijentom distribucije ( $K_d$ ) kojeg definiramo kao omjer između količine sorbiranog metala po jedinici mase tla i koncentracije metala u otopini. Zbog same kompleksnosti tla i njegovog kemijskog sastava te zbog kompeticije različitih metala, koeficijent distribucije ne može biti procijenjen kao nagib linearne izoterme jer su jedino pri niskim koncentracijama sorpcijske izoterme linearne. Zbog navedenog koeficijent distribucije ( $K_d$ ) možemo razmatrati kao funkciju koncentracije u otopini (Gomes i sur., 2001., Covelo i sur., 2004a., 2004b., Vega i sur., 2006., 2007., Covelo i sur., 2007c.).

### **3.3.1. Procjena rizika mobilnosti metala**

Procjena rizika ima svoje znanstvene i društvene aspekte, te agencije imaju cilj napraviti vodiče za reguliranje metala u okolišu. To je proces koji koristimo za utvrđivanje utjecaja nekih štetnih uvjeta za zdravlje ljudi i na kvalitetu okoliša općenito, te je upravo to fundamentalna polazna činjenica za sve takve programe (Ružić, 1998., Zovko, 2015.).

Procjena rizika ljudskog zdravlja (eng. *The Human Health Risk Assessment* - HHRA), prema Agenciji za zaštitu okoliša (eng. *Environmental Protection Agency* - EPA), usmjerena je na unapređenje razumijevanja učinaka koje izloženost onečišćujućih tvari ima na ključne biološke, kemijske i fizičke procese koji utječu na zdravlje ljudi. Ono što EPA znanstvenici i njihovi partneri zastupaju, pruža temelje za djelovanje Agencije za zaštitu javnog zdravlja i okoliša. EPA generira procjene zdravlja koje se koriste za određivanje potencijalnog rizika za javno zdravlje iz izloženosti onečišćivačima okoliša (EPA, 2019.).

Procjena rizika znanstveno je utemeljeni proces procjene mogućega štetnog utjecaja koji se sastoji od: planiranja, identifikacije i karakterizacije opasnosti, procjene izloženosti i karakterizacije rizika (EPA, 2019.). Stoga je važno poznavati znanstvene činjenice koje mogu poboljšati procjenu rizika, jer svi teški metali su toksični i uzrokuju različite štetne učinke, uzimajući u obzir svojstva metala (oblik, intenzitet, koncentraciju), kemiju okoliša, biopristupačnost, bioakumulaciju i toksičnost (Knežević i Serdar, 2011., Sofilić, 2015., Zovko, 2015.).

Jedan od načina procjene rizika mobilnosti teških metala upravo je izrada sorpcijskih izoterma. Sorpcijske izoterme su matematički modeli koji su važni pri opisivanju fenomena koji upravlja retencijom, otpuštanjem ili prijelazom tvari iz vodenih medija na čvrstu fazu pri konstantnoj temperaturi i pH te ravnoteži koja se postiže kada je otopina dovoljno dugo u kontaktu s čvrstom fazom. Također sam oblik izoterma pruža korisne informacije o kapacitetu zadržavanja tla i snazi kojom se sorbat može držati za tlo. Sorpcijska svojstva metala i tla mogu se uspoređivati iz parametara jednadžbi sorpcijskih izoterma iz kojih je moguće otkriti veza između parametara i fizičkih i kemijskih svojstava tla ili otopine tla. Analiza podataka izoterma ugradnjom u različite izotermne modele važan je korak u pronalaženju odgovarajućeg modela koji se može koristiti u svrhu projektiranja (Wang i Nan, 2009., Shahmohammadi-Kalalagh i sur., 2011., Bakić, 2014.).

Postoje razni izotermni modeli čije su izoterme dobile nazvane prema imenima autora, a to su: Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich (DR) i Redlich-Peterson (RP) čije su jednadžbe i linearni oblici prikazani u tablici 3.

Tablica 3. Prikaz jednadžbi i linearnog oblika sorpcijskih izoterma

<b>IZOTERME</b>	<b>JEDNADŽBA</b>	<b>LINEARNI OBLIK</b>
<i>Freundlich</i>	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$
<i>Langmuir</i>	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$
<i>Temkin</i>	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e)$	$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e$
<i>Dubinin-Radushkevich</i>	$q_e = (q_m) \exp(-\beta \varepsilon^2)$	$\ln q_e = \ln(q_m) - \beta \varepsilon^2$
<i>Redlich-Peterson</i>	$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^\beta}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_{RP}} + \frac{\alpha_{RP}}{K_{RP}} C_e^\beta$



**Langmuirova izoterma** (Langmuir, 1918.) izvedena je uz pretpostavku da adsorpcija prestaje zasićenjem površine monomolekulnim slojem adsorbirane tvari i da između adsorbiranih molekula ne postoje nikakve interakcije. Osim toga, površina adsorbenta je homogena stoga je energija konstantna na svim mjestima (Maheshwari i sur., 2013.). Langmuirov izotermni model analitička je jednadžba koja je u osnovi razvijena za adsorpciju plinovitih faza na homogenim površinama stakla i metala i predviđa jedan maksimalni kapacitet vezanja. Istraživači su ga široko koristili za adsorpciju iz tekućina (Oubagaranadin i Murthy, 2010.).

Langmuirov model može se prikazati jednadžbom:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Linearni oblik Langmuirove jednadžbe glasi:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$$

gdje je  $q_e$  adsorbirana količina (mg/g),  $C_e$  je ravnotežna koncentracija metalnog iona (mg/L),  $q_m$  (mg/g) je maksimalna količina adsorbiranog metalnog iona po jedinici mase sorbenta koja odgovara potpunoj pokrivenosti od adsorpcijskih mjesta,  $K_L$  (L/mg) je Langmuirova konstanta, konstanta sorpcijske ravnoteže koja se odnosi na energiju adsorpcije (Shahmohammadi-Kalalagh i sur., 2011.).

**Freundlichova izoterma** (Freundlich, 1906.) se temelji na pretpostavki da je površina adsorbenta heterogena i da se adsorpcija pojavljuje na mjestima gdje postoji razlika u adsorpcijskoj energiji (Maheshwari i sur., 2013.). Freundlichova izoterma, koja je po svojoj prirodi empirijska, može se interpretirati kao adsorpcija na površinama koje podržavaju mjesta različitog afiniteta, te se naširoko koristi za uklapanje eksperimentalnih podataka adsorpcije u tekućoj fazi (Oubagaranadin i Murthy, 2010.).

Freundlichov model može se prikazati jednadžbom:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

gdje je  $q_e$  količina adsorbiranog metala na jedinicu mase adsorbenta u ravnoteži (mg/g),  $C_e$  je ravnotežna koncentracija (mg/L),  $K_F$  je Freundlichova konstanta koja pokazuje sorpcijski kapacitet adsorbenta (mg/g) i  $1/n$  intenzitet adsorpcije, a  $n$  je faktor površinske heterogenosti (Veli i Alyuz, 2007., Wang i Nan, 2009.).

Linearni oblik Freundlichove izoterme glasi:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

pri čemu vrijednost Freundlichova eksponenta,  $1/n$ , predstavlja nagib ove linearne forme. Nagib  $1/n$  u rasponu između 0 i 1 je mjera intenziteta sorpcije ili površinske heterogenosti. Površina postaje sve heterogenija jer se njezina vrijednost približava 0.

Freundlichov eksponent,  $n$ , pokazuje na povoljnost adsorpcije čije vrijednosti u rasponu od 1 do 10 mogu ukazivati na povoljnu adsorpciju (Oubagaranadin i Murthy, 2010., Shahmohammadi-Kalalagh i sur., 2011.).  $1/n$  vrijednosti mogu ukazivati na to da je izoterma povoljna ( $0 < 1/n < 1$ ), nepovratna ( $1/n = 0$ ) ili nepovoljna ( $1/n > 1$ ) (Ng i sur., 2002.). Što je veća frakcijska vrijednost, to je veća heterogenost adsorbensa na površini (Djeribi i Hamdaoui, 2008.).

Tablica 4. Literaturni pregled različitih metodoloških pristupa pri određivanju sorpcijskih karakteristika odabranih metala

<b>Metal</b>	<b>Tip tla/frakcija</b>	<b>Korištene otopine u sorpcijskim/desorpcijskim pokusima</b>	<b>Referenca</b>
<b>Zn</b>	Karbonatno vertično tlo	DTPA ekstrakcija 0,1 M otopina CaCl <sub>2</sub> + Zn	Hararah i sur. (2012.)
<b>Cu (II)</b>	Glina u kojoj prevladava montmorilonit; frakcije 212-102 μm	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> x 5H <sub>2</sub> O otopljen u destiliranoj vodi	Oubagaranadin i Murthy (2010.)
<b>Cu (II)</b>	Praškasta glina; frakcije < 60 mm	Sorpcija: Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> otopljen u deioniziranoj vodi Desorpcija: otopina NaNO <sub>3</sub> (0,01 mol/l)	Xie i sur. (2018.)
<b>Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup></b>	Prirodna glina	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> x 3H <sub>2</sub> O i ZnSO <sub>4</sub> x 7H <sub>2</sub> O u destiliranoj vodi	Veli i Alyuz (2007.)
<b>Cu</b>	Karbonatna tla, regolitično kiselo tlo, degradirana kisela tla; frakcija < 2 mm	EDTA ekstrakcije, DTPA ekstrakcija, ekstrakcija amonijevim acetatom (CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> ), ekstrakcija kalcijevim kloridom (CaCl <sub>2</sub> )	Brun i sur. (1998.)
<b>Cu (II)</b>	Prirodna glina (natural clay); frakcija 63 μm	Temeljna otopina CuSO <sub>4</sub>	Mohamed i sur. (2016.)
<b>Pb, Zn i Cu</b>	Kaolinit	Otopina Pb(II), Zn(II) i Cu(II)	Shahmohammadi-Kalalagh i sur. (2011.)
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	Dijatomejska zemlja; frakcija 14 μm	CuSO <sub>4</sub> x 5H <sub>2</sub> O u deioniziranoj vodi	Marinić Pajc i sur. (2012.)
<b>Cu (II)</b>	Modificirane bentonitne gline	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> x 3H <sub>2</sub> O u deioniziranoj vodi	Almeida Neto i sur. (2012.)
<b>Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup></b>	Aluvijalno (livadsko) tlo; praškasto ilovaste teksture	Cu, Zn, Pb i Cd + 1%-tna otopina HNO <sub>3</sub>	Jašaragić-Rako (2015.)
<b>Cu, Zn, Cd</b>	Kisela tla teksture i) pjeskovite ilovače i ii) praha; frakcija < 2 mm	Zn, Cu i Cd + HCl, NaOH i Ca(OH) <sub>2</sub>	Kuo i Baker (1980.)
<b>Cu, Cd, Pb</b>	Dominantna poljoprivredna i šumska tla Španjolske; frakcija tla korištena u pokusnom istraživanju < 2 mm	Cu, Cd i Pb nitrati + 0,01 M NaNO <sub>3</sub> ; Cu, Cd i Pb + 0,01 M NaNO <sub>3</sub>	Vega i sur. (2008.)

## **4. MATERIJALI I METODE**

### **4.1. Područje istraživanja**

Istraživanja u ovom diplomskom radu dio su projekta „Prostorna i vremenska distribucija pronosa onečišćivača (nitrati, fosfati, pesticidi, teški metali) iz poljoprivrede u različitim agroekološkim uvjetima“. Istraživanja su provedena na uzorcima tla s dvije lokacije koje se razlikuju prema klimatskim uvjetima, te specifičnim uvjetima postanka i evolucije tala, a samim time i različitim uvjetima za uzgoj bilja te primjenu agrotehničkih mjera:

1) Pokušalište Sveučilišta u Zagrebu Agronomskog fakulteta- Jazbina (Panonska agroekološka prostorna regija, Zapadna podregija, prema Priručniku za trajno motrenje tala HR, Mesić i sur., 2006., str. 16)

2) Pokusni nasad Baštica (Jadranska regija, Središnja podregija, prema Priručniku za trajno motrenje tala HR, Mesić i sur., 2006., str. 16)

#### **4.1.1. Pokušalište Jazbina**

Pokušalište Jazbina, prostorno pripada području kontinentalne Hrvatske, nalazi se na južnim padinama Medvednice, točnije na brijegu Bišкупov čret, u neposrednoj blizini Sveučilišta u Zagrebu Agronomskog fakulteta, pod upravljanjem Zavoda za vinarstvo i vinogradarstvo (slika 3.). Geografski položaj eksperimentalnog područja pokušališta Jazbina je N 45° 51' 21.1" i E 16° 00' 10.0". Prostire se na površini od cca 25 ha, od kojih vinogradi pokrivaju 10 ha.

Uređenje površina pokušališta Jazbina, koje se danas koristi kao znanstveno nastavni poligon, sa osnovnom zadaćom edukacije studenata, budućih stručnjaka i istraživanja iz područja vinogradarstva i vinarstva, provedeno je u razdoblju od 1994. do 1996. godine. Na proizvodnim površinama su i ranije bili nasadi vinove loze i voćaka, a za potrebe podizanja novih nasada provedene su mjere ravnjanja terasa i hidro- i agromelioracije. Na dijelu površina tlo je bilo periodički vlaženo suvišnim vodama (oborinskom i slivnom površinskom i međuslojnom vodom). Izražena erozija tla vodom bila je na terenima nagiba većeg od 20%. Na mjestima pojave isklinjavanja gline na površinu stvarali su se pištavci. Pištavci, aktivni većim dijelom godine, dodatno navlažuju tlo, te se ispod njih stvaraju površinski vodeni tokovi koji odnose hranjiva, raspršuju strukturne agregate, odnose dispergirane čestice tla kroz brazde nastale površinskom erozijom. Mjere uređenja zemljišta sastojale su se od sistematizacije terena, izvedbe detaljne odvodnje cijevnom drenažom te agromelioracija: rigolanja, kalcifikacije, meliorativne gnojidbe i humizacije, a provedena su prema projektima koji su izrađeni na Zavodu za melioracije Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu (Bažon i sur., 2013.).



Slika 3. Eksperimentalno područje pokušališta Jazbina s oznakom lokacije istraživanja

### Pseudoglej obronačni

Tip tla na istraživanom području je rigolano tlo iz pseudogleja obronačnog koji pripada redu semiterestičkih tala (Husnjak, 2014.). Ukupna površina pseudogleja u Hrvatskoj iznosi 9,87%, a dominira u brežuljkastim područjima zapadne Slavonije i centralne Hrvatske. Pseudoglejna obronačna tla pretežno se koriste za voćarstvo, ratarstvo i vinogradarstvo (Husnjak, 2014.).

Karakteristika pseudogleja je prekomjerno vlaženje površinskih dijelova soluma stagnirajućom oborinskom vodom. Zadržavanje vode u dijelu soluma uzrokovano je, prema Škoriću (1986.), pojavom teksturno težeg i slabije propusnog sloja koji zaustavlja normalnu infiltraciju vode. On se može javljati na dubini od 25 do 50 cm. Stagniranje vode ovisi o reljefu i stupnju humidnosti klime područja. Iz tih razloga voda se može zadržavati kratko, srednje ili dugo (Husnjak, 2014.).

Područje na kojem pseudoglej nastaje uglavnom ima humidnu klimu u kojoj se javlja višak oborina, a ponekad klimatski uvjeti u semihumidnoj klimi mogu pogodovati nastanku i razvoju pseudogleja. U oba slučaja višak oborinske vode javlja se u izrazito vlažnom jesenskom te zimsko-proljetnom razdoblju nakon čega slijedi sušno ljetno razdoblje. Zbog izmjene mokre i suhe faze dolazi do učestale izmjene redukcijsko-oksidacijskih procesa što je upravo glavno evolucijsko obilježje pseudoglejnih tala (Škorić, 1986.). U vlažnoj fazi zadržava se oborinska voda u površinskom dijelu soluma te dolazi do redukcije Fe i Mn spojeva na divalentne spojeve koji su topivi u vodi i difuzno se kreću te izbljeđuju površine agregata i stijenke pora. U suhoj fazi dolazi do oksidacijskih procesa te se željezni i manganovi spojevi izlučuju u vidu rđastih mrlja i mazotina

te tamno sivih i crnih konkreција. Zbog toga tlo ima karakterističan mramorirani izgled (Husnjak, 2014.)

Građa pseudoglejnih tala je A – Eg – Bg – C, a prema Husnjaku (2014.) možemo izdvojiti građu profila primarnoga pseudogleja Aoh/um–E/S–IIB/S–C i građu profila sekundarnog pseudogleja Aoh/um–E/S–B/S–C. Primarni pseudoglej nastaje nanošenjem alohtonog materijala na reliktno tlo koje ima funkciju nepropusnog horizonta, a sekundarni pseudoglej razvojem iz luvisola.

To su tla pretežito praškasto ilovaste teksture u površinskom horizontu i praškasto glinasto ilovaste teksture u pseudoglejnom horizontu. Struktura im je praškasta i uglavnom malo stabilna do potpuno nestabilna. Slabih su vodno-zračnih odnosa, prvenstveno zbog zbijenosti i niskog kapaciteta tla za zrak. Zbog velike zbijenosti i male propusnosti suvišna oborinska voda duže ostaje na površini. Reakcija tla je kisela do jako kisela, sadržaj humusa pod prirodnom vegetacijom unutar je raspona dobro humoznih tala, opskrbljenost fosforom iznimno je niska, a opskrbljenost kalijem je slaba do umjerena. U uvjetima nepovoljnih vodozračnih odnosa i kemijskih svojstva, biološka svojstva obilježava vrlo niska aktivnost. O načinu korištenja i gospodarenja tim tлом ovisi biljno-hranidbeni potencijal (Husnjak, 2014.).

#### 4.1.2. Pokusni nasad Baštica

Pokusni nasad Baštica, prostorno pripada području mediteranske Hrvatske, smješten je u zadarskom zaleđu, točnije u Ravnim kotarima gdje je podignut 2007. godine (slika 4.). Pokusni nasad obuhvaća površini od 0,7 ha na ravnom položaju južne ekspozicije, na 120 m nadmorske visine. Geografski položaj eksperimentalnog pokusnog nasada Agronomskog fakulteta Baštica je N 44° 09' 25.6" i E 15° 26' 12.6". navedeno područje je poznato po plodnom tlu i dugogodišnjoj tradiciji uzgoja mnogih poljoprivrednih kultura pa tako i vinove loze (Mucalo, 2017.).



Slika 4. Eksperimentalno područje pokusnog nasada Baštica s oznakom lokacije istraživanja

## Rigolano tlo (Rigosol)

Tip tla na istraživanom području je rigosol koji spada u klasu antropogenih tala, nastalih vrlo jakim utjecajem čovjeka. Ona su do te mjere izmijenjena djelovanjem čovjeka da se više ne može ustanoviti kojem tipu automorfnih tala su pripadala. Zauzimaju, kako to navodi Husnjak (2014.), 3,9 % površine Hrvatske.

Proces geneze koji obilježava ovaj tip tla je nastanak P horizonta dubokom obradom kojom se miješaju barem dva horizonta (Bašić, 2013.). Obično je riječ o agrotehničkom zahvatu rigolanja, koji se izvodi s plugovima rigolerima na dubini od 50 do 100 cm.

Građa profila ovog tla je P - C što znači da antropogenizirani, P, horizont leži na rastresitom matičnom supstratu. Svojstva rigosola ovise o tipu tla od kojeg je nastao kako i svojstvima horizonata koji su obradom pretvoreni u P horizont. Zajedničko svojstvo im je, prema Bašiću (2013.), povišena koncentracija hraniva potrebnih biljkama i viši pH u odnosu na prirodna tla. Obično se može naći u vinogorjima, jer se prije sadnje drvenastih kultura (voćnjaci, vinogradi) treba obaviti i rigolanje ako postoji nepropustan sloj.

Prema Husnjaku (2014.) rigolana tla su ona koja imaju duboku do vrlo duboku ekološku dubinu, povoljnih fizikalno-kemijskih svojstava u antropogenom horizontu. Najčešće su ilovaste do praškasto glinasto ilovaste teksture. Karakterizira ih isključivo automorfni režim vlaženja. Oborinska voda se dakle slobodno procjeđuje kroz profil tla te nema prekomjernog vlaženja kao ni dužeg zadržavanja oborinske vode u tlu, a dreniranost tla je dobra. Struktura im je mrvičasta do graškasta, a pošto su vodno zračni odnosi povoljni i kapacitet tla za vodu i zrak je dobar. Reakcija tla je najčešće slabo kisela do kisela. Zbog svega navedenog može se zaključiti da su to tla vrlo visokog proizvodnog potencijala što omogućava intenzivnu proizvodnju.

### **4.1.3. Temeljna fizikalna i kemijska karakterizacija tala korištenih u ravnotežnim sorpcijsko-desorpcijskim pokusima**

Na obje lokacije (slika 3. i 4.) opisane u poglavljima 4.1.1. i 4.1.2. tlo je uzorkovano na različitim dubinama pomoću pedološke sonde (Eijkelkamp, Nizozemska), iz 2 dubina: 0-15 cm i 75 -100 cm na lokaciji pokušališta Jazbina gdje je uzorkovanje provedeno 18. travnja 2018. godine, te iz 2 dubine: 0-25 cm i 75 -100 cm na lokaciji pokusnog nasada Baštica gdje su uzorkovanja provedena 19. ožujka 2018. godine.

Dubine pojedinačnih uzorkovanja približno odgovaraju horizontima tla, ali i potrebi određivanja pedoloških parametara za daljnja istraživanja u kontroliranim uvjetima, te je na takav način prikupljeno je deset reprezentativnih kompozitnih uzoraka tla (približno 2 kg tla) sastavljenih od četiri poduzoraka tla. Uzorci tla su pospremljeni u plastične vrećice i označeni oznakom koja predstavlja jednoznačnu identifikacijsku oznaku mjesta uzorkovanja, dubinu uzorkovanja i datum uzorkovanja. Transport prikupljenih uzoraka do laboratorija obavljao se u

rashladnim spremnicima zadovoljavajući uvjete o temperaturi, mehaničkoj zaštiti i zaštita od kontaminacije, a sukladno s zahtjevima metoda ispitivanja. Po dolasku u laboratorij svakom uzorku dodijeljena je jedinstvena analitička oznaka uzorka. Priprema uzoraka za analizu napravljena je prema standardiziranom postupku pripreme tla za fizikalne i kemijske analize (HRN ISO 11464:2004). U laboratoriju su uzorci homogenizirani i osušeni na zraku i nakon usitnjavanja krupnijih agregata prosijani su kroz sito sa žičanom mrežicom gustoće pletiva 2000 µm. Dio uzorka potreban za pokus sorpcije i desorpcije prosijan je kroz sito sa žičanom mrežicom gustoće pletiva 500 µm.

Sva ispitivanja fizikalnih i kemijskih pokazatelja provedena su u Analitičkom laboratoriju Zavoda za melioracije (MELILAB) akreditiranom prema zahtjevima norme HRN EN ISO/IEC 17025:2007 u području uzorkovanja i ispitivanja voda.

U prikupljenim uzorcima određeni su brojni fizikalno-kemijski pokazatelji, a za potrebe diplomskog rada i tumačenje rezultata provedenih sorpcijsko-desorpcijskih pokusa izdvajam slijedeće:

- reakcija tla (pH), određena potenciometrijski u 1:5 suspenziji tla i vode pomoću pH-metra Lab 870, Schott Instruments (HRN ISO 10390:2005);
- specifična električna vodljivost (EC), određena iz suspenzija tla i vode u omjeru 1:5 (HRN ISO 11265:2004) pomoću konduktometra Lab 970 (Schott Instruments, Njemačka) s člankom (LF413T-ID, Schott Instruments, Njemačka);
- sadržaj organske tvari (humusa), određen modificiranim Walkly-Black postupkom (HRN ISO 14235:2004);
- fiziološki aktivna hraniva, pristupačni fosfor (P) i kalij (K), određeni amonij laktatnom metodom (AL metoda) (Egner i sur., 1960.);
- koncentracije Cu i Zn određene optičkom emisijskom spektrometrijom induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES) (ISO/DIS 22036:2008) na uređaju Vista MPX AX (Varian) nakon ekstrakcije zlatotopkom mikrovalnom digestijom na instrumentu MARS Xpress (CEM, Matthews, N.C.) u zatvorenim teflonskim posudama s automatskom regulacijom tlaka i temperature (HRN ISO 11466:2004);
- koncentracija kalija, određena plamenom emisijskom spektroskopijom u smjesi acetilena i zraka na instrumentu AAS Perkin Elmer 3110 m, direktno iz pripremljenog ekstrakta tla bez dodatne obrade ekstrakta;
- sadržaj rezidualne vlage, određen je gravimetrijski sušenjem uzoraka na 105 °C do stalne mase, a podatak je korišten za izračun analitičkih rezultata na bazi potpuno suhog tla.



## 1) Pokušalište Jazbina

Prema teksturnom trokutu prilagođenom prema FAO 2006. (Pernar i sur., 2013.) mehanički sastav istraživanog tla na području pokušališta Jazbina prema udjelu mehaničkih čestica je praškasta ilovača.

Tablica 5. Fizikalno-kemijska svojstva utvrđena po dubinama u profilu tla u podnožju obronka na lokaciji Jazbina

Dubina	pH (H <sub>2</sub> O)	EC (25 °C)	Humus	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Cu
cm	25°C	dS/m	%	mg/100 g		mg/kg
0 – 15	6,94	0,049	2,10	2,20	9,69	77,1
75 – 100	5,09	0,058	0,85	0,46	5,63	44,0

Reakcija tla se po dubinama kreće od 6,94 u površinskom sloju tla do 5,09 u podpovršinskom sloju tla što se može okarakterizirati kao neutralna do kisela reakcija tla (Škorić, 1992.) ili neutralna do granice između vrlo jako i jako kisele reakcija tla (Soil Survey Division Staff, 1993.). Premda relativno visoki pH kao što je utvrđen u istraživanom profilu nije uobičajen za tipični pseudoglej, kao glavni uzrok ovakve pojave možemo navesti kalcifikaciju koja je kao agromelioracijska mjera provedena prilikom uređenja površina radi smanjivanja kiselosti tla (Bažon i sur., 2013.).

Prema specifičnoj električnoj vodljivosti tla (EC) koja se kretala od 0,049 do 0,058 dS/m tla na lokaciji pokušališta Jazbina mogu se okarakterizirati kao nezaslanjena tla.

Prema Gračaninu (1947.) i Škoriću (1991.) tlo je prema sadržaju humusa (2,10 %) u površinskom sloju karakterizirano kao slabo humozno, dok je na dubini od 75-100 cm prema sadržaju (0,85 %) vrlo slabo humozno.

Prema utvrđenim količinama fosfora od 2,20 do 0,46 mg/100 g na obje dubine tlo možemo svrstati u klasu vrlo niske opskrbljenosti fosforom (Lončarić, 2005.). Opskrbljenost tla lako pristupačnim kalijem je niska (9,69 mg/100 g) na dubini od 0-15 cm, dok je na dubini 75-100 cm vrlo niska (5,63 mg/100 g) (Lončarić, 2005.).

Početne koncentracije bakra u uzorcima utvrđenim po dubinama iznosile su 77,1 mg/kg u površinskom sloju, dok je na dubini 75-100 cm koncentracija cinka iznosila 44,00 mg/kg.

Količina bakra u tlu na lokaciji Jazbina kreće se proporcionalno s obzirom na postotak humusa u istom, pa tako na dubini 0-15 cm gdje je postotak humusa 2,10 očituje se 77,1 mg/kg bakra, a na dubini 75-100 cm uz 0,85% humusa nalazi se 44,0 mg/kg bakra. Cink je s druge strane obrnuto proporcionalan s vrijednostima humusa. Na dubini 0-15 cm i 2,10% humusa ima 60,1 mg/kg cinka te na dubini 75-100 cm uz 0,85% humusa nalazi se 68,6 mg/kg.

## 2) Pokusni nasad Baštica

Prema teksturnom trokutu prilagođenom prema FAO 2006. (Pernar i sur., 2013.) mehanički sastav pokusnog nasada Baštica utvrđen na dubini 0-25 cm prema udjelu mehaničkih čestica je ilovasta pjeskulja, dok je na dubini 75-100 cm pjeskovita ilovača.

Tablica 6. Fizikalno-kemijska svojstva utvrđena po dubinama u profilu tla na lokaciji Baštica

Dubina	pH (H <sub>2</sub> O)	EC (25 °C)	Humus	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Cu
cm	25°C	dS / m	%	mg/100 g		mg/kg
0 – 25	6,82	0,023	1,14	1,73	7,16	26,3
75 – 100	7,22	0,027	0,69	0,19	6,37	13,5

Reakcija tla se prema dubinama kreće od neutralne do granice između neutralne i alkalne (Škorić, 1992.) ili na obje dubine neutralna (Soil Survey Division Staff, 1993.).

Prema specifičnoj električnoj vodljivosti tla (EC) koja se kretala od 0,023 do 0,027 dS/m tla na lokaciji pokusnog nasada Baštica mogu se okarakterizirati kao nezaslanjena tla.

Prema Gračaninu (1947.) i Škoriću (1991.) tlo je prema sadržaju humusa (1,14 %) u površinskom sloju karakterizirano kao slabo humozno, dok je na dubini od 75-100 cm (0,69 %) vrlo slabo humozno.

Prema utvrđenim količinama fosfora od 1,73 do 0,19 mg/100 g na obje dubine tlo možemo svrstati u klasu vrlo niske opskrbljenosti fosforom (Lončarić, 2005.). Opskrbljenost tla lako pristupačnim kalijem je niska (7,16 mg/100 g) na dubini od 0-25 cm, dok je na dubini 75-100 cm vrlo niska (6,37 mg/100 g) (Lončarić, 2005.).

Početne koncentracije bakra u uzorcima utvrđenim po dubinama iznosile su 26,3 mg/kg na dubini 0-25 cm, dok je na dubini 75-100 cm koncentracija bila 13,5 mg/kg.

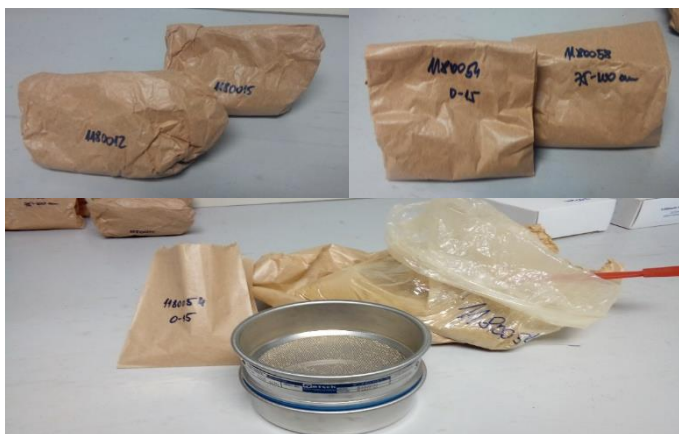
Količina bakra u tlu na lokaciji Baštica kreće se proporcionalno s obzirom na postotak humusa u istom, pa tako na dubini 0-25 cm gdje je postotak humusa 1,14 očituje se 26,3 mg/kg bakra, a na dubini 75-100 cm uz 0,69 % humusa nalazi se 13,5 mg/kg. Cink je s druge strane obrnuto proporcionalan s vrijednostima humusa. Na dubini 0-25 cm i 1,14 % humusa ima 20,6 mg/kg cinka te na dubini 75-100 cm uz 0,69 % humusa nalazi se 28,1 mg/kg.

Prema dobivenim vrijednostima bakra na obje istraživane lokacije, pokušališta Jazbina i pokusnog nasada Baštica, opisane u ovom diplomskom radu možemo uočiti kako se veće koncentracije bakra nalaze u površinskom horizontu, te da se iste sa dubinom smanjuju. Tako visoke koncentracije bakra u površinskim slojevima tla rezultat su višegodišnje zaštite vinove loze preparatima na bazi bakra, te njegove velike reaktivnosti i otežanog ispiranja u dublje slojeve tla (Romić i sur., 2004.). Također valja naglasiti kako dobivene koncentracije bakra na istraživanom području ne premašuje gornju granicu od 120 mg kg<sup>-1</sup> prema pravilniku NN 9/2014 iz tablice 2. o maksimalnoj dopuštenoj količini bakra u poljoprivrednom tlu.

## 4.2. Provedba pokusa sorpcije i desorpcije bakra na odabranim tlima

### 4.2.1. Priprema uzorka

Na svakoj lokaciji prikupljeni su uzorci od približno 2 kg tla u porušenom stanju pomoću ispolirane sonde izrađene od Inox čelika (Eijkelkamp, Nizozemska). Za lokaciju pokušališta Jazbina pokusi sorpcije i desorpcije provedeni su na pseudogleju obronačnom u horizontima s dubine od 0-15 cm te od 75-100 cm. Za lokaciju pokusnog nasada Baštica pokusi sorpcije i desorpcije provedeni su na rigosolu u horizontima s dubine od 0-25 cm te od 75-100 cm. U laboratoriju su uzorci (slika 5.) homogenizirani i osušeni na zraku i nakon usitnjavanja krupnijih agregata prosijani su kroz sito sa žičanom mrežicom gustoće pletiva 500 µm.



Slika 5. Pripremljeni uzorci za provođenje sorpcijskih pokusa

U uzorcima su prethodno određeni svi fizikalni i kemijski pokazatelji navedeni u poglavlju 4.1.3.

### 4.2.2. Eksperiment sorpcije

Za pokus ravnotežne sorpcije bakra uzeti su uzorci tla iz dva reprezentativna (pH tla, sadržaj organske tvari, mehanički sastav) horizonta na oba lokaliteta istraživanja.

Za pokuse su korištene sljedeće kemikalije: Octena kiselina,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (Alkaloid, Skopje), Natrijev acetat,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (Kemika, Zagreb), Bakrov (II) nitrat trihidrat,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ , p.a. (Kemika, Zagreb) i Cinkov nitrat trihidrat,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ , p.a. (Merck, Njemačka).

U pokusu su rabljene sljedeće otopine: Acetatni pufer (pH 4,5) (slika 6. b), zasićena otopina bakrovog (II) nitrata i zasićena otopina cinkovog nitrata (slika 6. a).

## Priprema otopina

1. Za pripremu acetatnog pufera korištene su 0,02 M octena kiselina i 0,02 M natrijev acetat otapanjem 2,28 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$  i 3,28 g  $\text{CH}_3\text{COONa}$  u 2 L deionizirane vode. Pripremljena puferna otopina imala je pH 4,5.

2. Pripremljene su otopine  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  i  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  u koncentracijama: 25  $\text{mg L}^{-1}$ , 50  $\text{mg L}^{-1}$ , 100  $\text{mg L}^{-1}$  i 200  $\text{mg L}^{-1}$

2.1. za koncentraciju 25  $\text{mg/l Zn/Cu}$ : u 2 l acetatnog pufera treba otopiti: 190 mg  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$  i 200 mg  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$

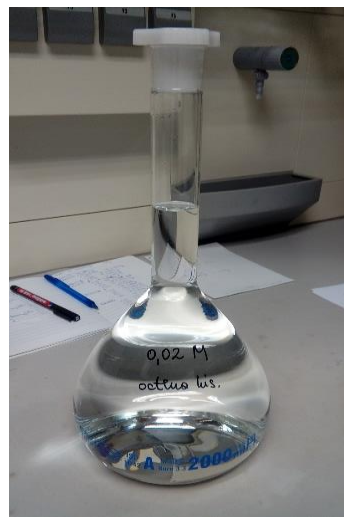
2.2. za koncentraciju 50  $\text{mg/l Zn/Cu}$ : u 2 l acetatnog pufera treba otopiti: 380 mg  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$  i 400 mg  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$

2.3. za koncentraciju 100  $\text{mg/l Zn/Cu}$ : u 2 l acetatnog pufera treba otopiti: 760 mg  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$  i 800 mg  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$

2.4. za koncentraciju 200  $\text{mg/l Zn/Cu}$ : u 2 l acetatnog pufera treba otopiti: 1520 mg  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$  i 1600 mg  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$



a) Pripremljene otopine soli metala Cu i Zn u koncentracijama 25, 50, 100 i 200  $\text{mg L}^{-1}$



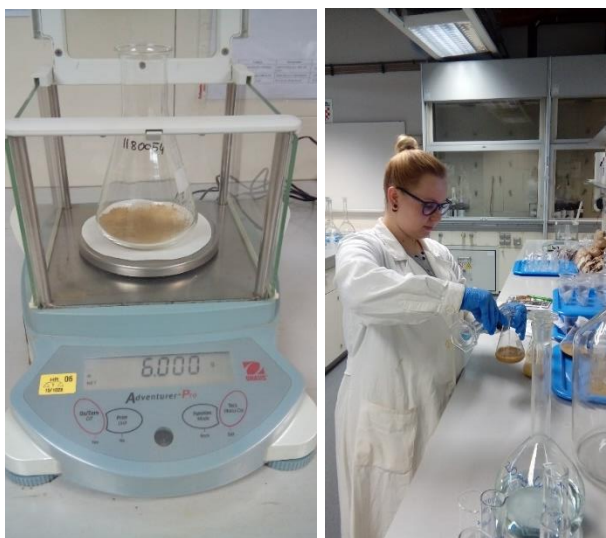
b) Pripremljen acetatni pufer za sorpcijski i desorpcijski

Slika 6. Korištene otopine a) zasićene otopine bakrovog (II) nitrata i zasićene otopine cinkovog nitrata i b) acetatni pufer

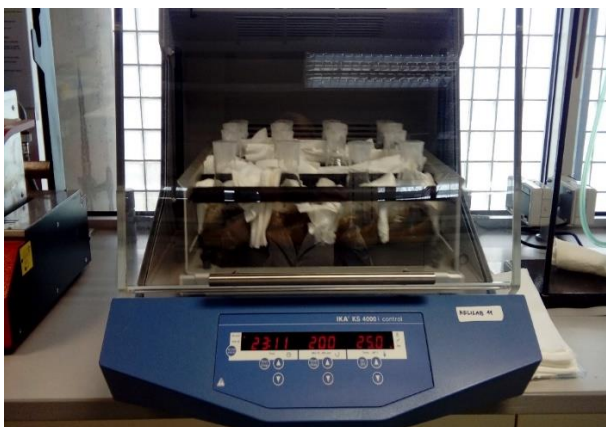
Slijepe probe priređene su u sorpcijskoj otopini s dodatkom iste koncentracije metala, ali bez dodatka tla da bi se utvrdila adsorpcija metala na stijenke kiveta u kojima je proveden eksperiment. Korekcije za adsorpciju metala na stijenke kiveta bile su  $< 1\%$ .

## Opis postupka

Eksperiment ravnotežnog sorpcijskog vezanja Cu proveden je u tri ponavljanja u staklenim Erlenmeyerovim tikvicama ( $V=300$  ml) na temperaturi od  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) u termostatirajućoj horizontalnoj tresilici (KS 400i control, IKA). U 100 ml sorpcijske otopine suspendirano je 6 g originalnog uzorka tla (slika 7.). Suspenzija tla i sorpcijske otopine uravnotežena je trešnjom u termostatirajućoj tresilici (slika 8.) (24 h na  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) brzinom 200 rpm. Otopina tla je potom profiltrirana kroz sporofiltrirajući papir (plava vrpca) (slika 9.), a tlo zaostalo na filter papiru sačuvano je za eksperiment desorpcije.



Slika 7. Vaganje i prelijevanje originalnog uzorka sorpcijskim otopinama u Erlenmeyerovim tikvicama



Slika 8. Uravnoteženje otopine tla u termostatirajućoj horizontalnoj tresilici



Slika 9. Filtriranje uravnoteženih otopina

Koncentracije metala preostalih u otopini određene su optičkom emisijskom spektroskopijom induktivno spregnutom plazmom. Sva mjerenja izvršena su u triplikatu. Koncentracija metala koji je adsorbiran na svaki od uzoraka izračunata je iz razlike:

$$\text{Cu adsorbiran na uzorak (mg kg}^{-1}\text{)} = \text{Cu ukupno (mg kg}^{-1}\text{)} - \text{Cu u otopini (mg kg}^{-1}\text{)}$$

### 4.2.3. Eksperiment desorpcije

#### Priprema otopine

Za pripremu acetatnog pufera (slika 6. b) korištene su 0,02 M octena kiselina i 0,02 M natrijev acetat otapanjem 2,28 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$  i 3,28 g  $\text{CH}_3\text{COONa}$  u 2 L deionizirane vode. Pripremljena puferna otopina imala je pH 4,5.

#### Opis postupka

Eksperiment desorpcije metala proveden je kako bi se utvrdila retencija metala, odnosno koliko je metala zadržano u uzorku.

Tlo zaostalo na filter papiru (talog) nakon završenog eksperimenta sorpcije osušeno je na sobnoj temperaturi, usitnjeno i prosijano kroz sito sa žičanom mrežicom gustoće pletiva  $500 \mu\text{m}$  (slika 10.). U 75 ml puferne otopine suspendirano je 4,5 g tla, te je suspenzija uravnotežena trešnjom u termostatirajućoj horizontalnoj tresilici (slika 8.) (24 h na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) brzinom 200 rpm. Otopina tla je potom profiltrirana (slika 11.) kroz sporofiltrirajući papir (plava vrpca). Koncentracije metala preostalih u otopini određene su optičkom emisijskom spektroskopijom induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES).





Slika 10. Pripremljeni uzorci za provođenje desorpcijskih pokusa



Slika 11. Filtriranje uravnoteženih otopina

Koncentracije metala oslobođenih u otopinu korištene su za izračun koncentracije metala zadržanih u tlu (retencija metala):

Cu zadržan u uzorku (retencija Cu) = Cu adsorbiran na uzorak (pokus sorpcije,  $q_e$ ) ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) – Cu desorbiran s uzorkom ( $\text{mg kg}^{-1}$ )

#### 4.2.4. Određivanje metala u supernatantu

Koncentracije metala preostalih u otopini određene su optičkom emisijskom spektroskopijom induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES, Vista MPX, Varian). Tehnika koju ICP koristi za mjerenje uzoraka je optička emisijska spektrofotometrija (OES) tj. aparat radi na principu emisije. Kada uzorak uvodimo u plazmu koja razvija visoku temperaturu dolazi do pobuđivanja elektrona koji onda prelaze u pobuđeno stanje. Prilikom vraćanja u osnovno stanje dolazi do emitiranja svjetlosti određene valne duljine koja se mjeri na detektoru. Da bi uzorak transportirali u plasma prvo ga moramo raspršiti tj. nebulazirati, a to postizemo nebulajzerima.

#### 4.2.5. Određivanje učinkovitosti vezanja bakra

Učinkovitost sorpcije metala bakra izračunata je iz razlike između početne i ravnotežne koncentracije metala u otopini (Hararah i sur., 2012.).

$$\% = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100$$

gdje su:  $C_o$  – početna koncentracija Cu u otopini

$C_e$  – ravnotežna koncentracija Cu u otopini

#### Koeficijent distribucije

Koeficijent distribucije (particijski koeficijent)  $K_d$  je najčešća korištena metoda za procjenu zadržavanja kontaminanta u tlu. Odnosi se na raspodjelu kontaminanta između čvrste faze i otopine.  $K_d$  je empirijska mjera koja uzima u obzir različite kemijske i fizikalne retardacijske mehanizme, a koju su pak pod utjecajem brojnih varijabli. Koeficijent distribucije iskazuje se kao omjer ravnotežne koncentracije metala sorbiranog na površini tla i ravnotežne koncentracije metala u otopini (Roth i sur., 2012., Gomes i sur., 2001., Covelo i sur., 2004.a, 2004b, Vega i sur., 2006., 2007.). U tablici 9. prema Fetter (1993.) prikazane su vrijednosti koeficijenta distribucije prema kojima se može okarakterizirati mobilnost teškog metala.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e}$$

Gdje je:  $K_d$  - koeficijent distribucije metala

$q_e$  - ravnotežna koncentracija Cu u tlu ( $\text{mg kg}^{-1}$ )

$C_e$  - ravnotežna koncentracija Cu u otopini ( $\text{mg L}^{-1}$ )



Tablica 7. Vrijednosti koeficijenta distribucije za opis mobilnosti teških metala

<i>K<sub>d</sub> vrijednosti</i>	<i>Mobilnost</i>
>20	Relativno imobilan
10 - 20	Slabo mobilan
1 - 10	Umjereno mobilan
0 - 1	Jako mobilan

Izvor: Fetter (1993.)

#### 4.2.6. Izrada izoterma

Količina sorbiranih metala bakra na tlo izračunava se kao razlika početne koncentracije metala i koncentracije metala nakon uspostave ravnoteže, a izračunata je iz sljedeće jednadžbe (Muhanned i sur., 2012.):

$$q_e = \frac{V \times (C_o - C_e)}{m}$$

gdje su:  $q_e$  – ravnotežna koncentracija metala u tlu (mg /g) ,

$C_o$  – početna koncentracija metala u otopini, mg/L

$C_e$  – ravnotežna koncentracija metala u otopini, mg /L

V - volumen otopine, L

m - masa tla, g

Sorpcijske izoterme su konstruirane za metal bakra iscrtavanjem koncentracije sorbiranog metala (u mg kg<sup>-1</sup>) u horizontu tla u odnosu na koncentraciju metala u ravnotežnoj otopini (mg l<sup>-1</sup>). Oblik izoterma daje informaciju o snazi kojom se sorbat drži za tlo, a također omogućavaju usporedbu relativne količine sorbata koju tlo može zadržati pod datim uvjetima, kao i utvrđivanje maksimalnog kapaciteta sorpcije sorbenta (Harter, 1991., Veli i Alyuz, 2007.).

Sorpcijske izoterme su rađene prema Freundlichovom modelu koji se može prikazati jednadžbom:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Freundlichova izoterma ima linearni oblik:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

prema kojem nagib pravca (Y=ax+b) daje 1/n (a), a odsječak na ordinati vrijednost log K<sub>F</sub> (b), logC<sub>e</sub> (x).

Primijenjeni Freundlichovi modeli za svaku pojedinu izotermu ocijenjeni su prema vrijednostima korelacijskog koeficijenta ( $R^2$ ), dobivenog primijenjenom nelinearne regresijske analize, a prema sljedećim kriterijima:

- $0,95 < R^2 < 1,00$  model je jako dobar za opis eksperimentalnih podataka
- $0,75 < R^2 < 0,95$  model je dobar za opis eksperimentalnih podataka
- $R^2 < 0,75$  model nije dobar za opis eksperimentalnih podataka

### **4.3. Statistička obrada podataka**

U ovom diplomskom radu za određene varijable, koncentracija metala bakra u otopinama tla nakon sorpcijskog uravnoteženja učinjena je osnovna statistička obrada koja se sastojala od: srednje vrijednosti-aritmetičke sredine (Sred), minimum vrijednosti (Min), maksimum vrijednosti (Max), koeficijent varijabilnosti (Var), standardna devijacija (StD).

## 5. REZULTATI I RASPRAVA

### 5.1. Rezultati istraživanja sorpcije

U ovom poglavlju će biti prikazani rezultati istraživanja sorpcije na porušenim uzorcima po pojedinim horizontima tla za istraživani element, bakra, na dvije istraživane lokacije pokušalište Jazbina i pokusni nasad Baštica (tablice 8.-11.).

#### 5.1.1. Sorpcija bakra na lokaciji pokušalište Jazbina

Udio sorbiranog bakra na lokaciji pokušalište Jazbina u površinskom sloju (tablica 8.), dubine 0-15 cm, kretao se od 86 do 45 %. U usporedbi s površinskim slojem tla, u podpovršinskom sloju (tablica 9.), dubine 75-100 cm, udio sorbiranog bakra je niži i kretao se u rasponu od 62 do 31%. Vidljivo je prema dobivenim rezultatima kako se udio sorbiranog bakra u površinskom i podpovršinskom sloju istraživanog tla smanjuje s povećanjem početnih koncentracija.

Vega i sur. (2008.) u svome radu navode da horizonti tla koji imaju visoku vrijednost sorpcije bakra dobro koreliraju s prisutnošću organske tvari, vrijednostima CEC-a, Mn i Fe oksida, zamjenjivih kationa te udjelom minerala gline. Koncentracije sorbiranog Cu rastu linearno s povećanjem početne koncentracije bakra u sorpcijskoj otopini na oba istraživana sloja tla. Važno je napomenuti kako je maksimalna koncentracija bakra koju je tlo sorbiral prema provedenim pokusima iznosila 1,657 mg/g sa početnom koncentracijom 200 mg/l, dok je minimalna koncentracija zabilježena pri početnoj koncentraciji od 25 mg/l iznosila 0,371 mg/g u površinskom sloju tla (tablica 8.). U usporedbi s površinskim slojem u podpovršinskom sloju (75-100 cm) zabilježena je niža maksimalna koncentracija od 1,076 mg/g također pri najvišoj početnoj koncentraciji od 200 mg/l, a minimalna koncentracija od 0,271 mg/g pri najnižoj početnoj koncentraciji od 25 mg/l (tablica 9.).

Općenito možemo utvrditi smanjenje sorpcije s dubinom profila. U provedenom istraživanju Silveira i Alleoni (2003.) isto su uočili da površinski horizont adsorbira veće količine Cu od podpovršinskog horizonta, dokazujući tako utjecaj organske tvari tla na adsorpciju metala. Marić (2014.) u svom diplomskom radu izrađuje sorpcijski eksperiment koristeći otopinu bakrovog (II) sulfata čiji rezultati eksperimenta također pokazuju da površinski horizonti imaju najbolja svojstva sorpcije dok se povećanjem dubine vrijednosti sorpcije smanjuju.

Koeficijent distribucije ( $K_d$ ) je koristan pokazatelj za usporedbu sorpcijskog kapaciteta za određene ione metala u različitim tlima. Stoga su daljnje analize dobivenih podataka temeljene na koeficijentu distribucije, čije visoke vrijednosti ukazuju na zadržavanje metala u čvrstoj fazi tla kroz sorpcijske reakcije, a niske na zaostajanje velike količine metala u sorpcijskoj otopini.

Razmatrajući niz početnih koncentracija u sorpcijskoj otopini od 25 do 200 mg/l, najviši koeficijent distribucije za sorpciju na istraživano tlo, pokušališta Jazbina, utvrđeni su upravo za bakar, 99,003 ml/g, pri najnižoj početnoj koncentraciji od 25 mg/l u površinskom sloju tla (tablica 8.). Ujedno je to i najveća vrijednost koeficijenta distribucije za bakar dobivena provedbom pokusa na obje istraživane lokacije. U podpovršinskom sloju  $K_d$  je iznosio tek 27,662 ml/g također pri početnoj koncentraciji od 25 mg/l (tablica 9.). Najniže vrijednosti koeficijenta distribucije zabilježeni su pri najvišoj početnoj koncentraciji od 200 mg/l. Za površinski sloj iznosio je 13,714 ml/g, a podpovršinski 7,358 ml/g.

Općenito možemo utvrditi kako se vrijednost  $K_d$  smanjuje s povećanjem početnih koncentracija u sorpcijskoj otopini u oba istraživana sloja tla, a do istih zapažanja u svojim istraživanjima došli su Sastre i sur. (2006.) i Usman (2008.) što može ukazivati na promjenu prirode sorpcijskih mjesta, odnosno postojanje sorpcijskih mjesta velike selektivnosti, koja imaju relativno snažnu energiju vezanja. Bakić (2014.) u svojem radu ukazuje na bakrovo snažno sorbiranje i najviši koeficijent distribucije, što ga čini slabo biopristupačnim.

Vrijednosti koeficijenta distribucije ( $K_d$ ) veće od 20 ml/g prema Fetteru (1993.) (tablica 7.) ukazuju na to da je bakar relativno imobilan metal koji se snažnije sorbira i zadržava u tlu, posebno u površinskom sloju tla, dubine 0-15 cm, gdje je koeficijent distribucije iznosio 99,003 ml/g. Prema navedenim visokim vrijednostima možemo zaključiti da se radi o jakoj sorpciji između analita i čvrste faze (Mohr, 2010.). Vrijednosti  $K_d$  (Fetter, 1993.) između 10-20 ml/g ukazuju na slabu mobilnost, a vrijednosti između 1-10 ml/g na umjerenu mobilnost bakra koje su zabilježene pri najvećoj početnoj koncentraciji od 200 mg/l.

Tablica 8. Sorpcija Cu na uzorku tla iz površinskog horizonta (0-15 cm) lokaliteta Jazbina

<i>Početna koncentracija</i>	<b>Koncentracija Cu u otopini</b>		<b>Koncentracija Cu u supernatantu</b>		<b>Tlo sorbiralno</b>	<b>Koeficijent distribucije</b>		<b>Udjel sorbiranog Cu</b>	<b>Prosjeak sorbirani Cu</b>
	C <sub>0</sub> (mg/l)	C <sub>0</sub> (mg/g)	C <sub>e</sub> (mg/l)	C <sub>e</sub> (mg/g)	q <sub>e</sub> (mg/g)	K <sub>d</sub> (l/g)	K <sub>d</sub> (ml/g)	%	%
<i>tlo</i>	*0.01	0.00	0.018	0.000	0.000				
	0.01	0.00	0.017	0.000	0.000				
	0.01	0.00	0.018	0.000	0.000				
<i>25 mg/l</i>	26	0.44	3.92	0.065	0.371	0.095	94.752	85.04	
	26	0.44	3.78	0.063	0.374	0.099	99.003	85.59	85.4
	26	0.44	3.79	0.063	0.374	0.099	98.659	85.55	
<i>50 mg/l</i>	52	0.87	12.69	0.212	0.658	0.052	51.879	75.69	
	52	0.87	14.49	0.241	0.629	0.043	43.391	72.25	74.4
	52	0.87	12.84	0.214	0.656	0.051	51.096	75.40	
<i>100 mg/l</i>	105	1.76	40.19	0.670	1.085	0.027	27.000	61.83	
	105	1.76	40.55	0.676	1.079	0.027	26.611	61.49	61.7
	105	1.76	40.33	0.672	1.083	0.027	26.849	61.70	
<i>200 mg/l</i>	209	3.48	109.5	1.825	1.657	0.015	15.129	47.58	
	209	3.48	114.6	1.910	1.572	0.014	13.714	45.14	46.3
	209	3.48	112.5	1.876	1.606	0.014	14.271	46.13	
<i>arit.sred.</i>	98	1.64	42.4	0.707	0.929	0.047	46.863	66.95	
<i>min</i>	26	0.44	3.8	0.063	0.371	0.014	13.714	45.14	
<i>max</i>	209	3.48	114.6	1.910	1.657	0.099	99.003	85.59	
<i>st.dev.</i>	73	1.22	44.4	0.739	0.490	0.033	33.198	15.27	
<i>var (%)</i>	74	75	105	105	53	71	71	23	

\* sva pokusna mjerenja su rađena u triplikatu

Tablica 9. Sorpcija Cu na uzorku tla iz pod površinskog horizonta (75-100 cm) lokaliteta Jazbina

<i>Početna koncentracija</i>	<b>Koncentracija Cu u otopini</b>		<b>Koncentracija Cu u supernatantu</b>		<b>Tlo sorbiralno</b>	<b>Koeficijent distribucije</b>		<b>Udjel sorbiranog Cu</b>	<b>Prosjeak sorbirani Cu</b>
	C <sub>0</sub> (mg/l)	C <sub>0</sub> (mg/g)	C <sub>e</sub> (mg/l)	C <sub>e</sub> (mg/g)	q <sub>e</sub> (mg/g)	K <sub>d</sub> (l/g)	K <sub>d</sub> (ml/g)	%	%
<i>tlo</i>	*0.01	0.00	0.019	0.000	0.000				
	0.01	0.00	0.031	0.001	0.000				
	0.01	0.00	0.025	0.000	0.000				
<i>25 mg/l</i>	26	0.44	9.95	0.166	0.271	0.027	27.216	62.02	
	26	0.44	9.91	0.165	0.271	0.027	27.389	62.17	62.2
	26	0.44	9.85	0.164	0.272	0.028	27.662	62.40	
<i>50 mg/l</i>	52	0.87	25	0.419	0.451	0.018	17.911	51.80	
	52	0.87	25	0.420	0.450	0.018	17.889	51.77	51.6
	52	0.87	25	0.425	0.445	0.017	17.478	51.19	
<i>100 mg/l</i>	105	1.76	63	1.048	0.707	0.011	11.238	40.27	
	105	1.76	62	1.040	0.715	0.011	11.451	40.73	40.4
	105	1.76	63	1.050	0.705	0.011	11.201	40.19	
<i>200 mg/l</i>	209	3.48	144	2.406	1.076	0.007	7.450	30.89	
	209	3.48	145	2.411	1.071	0.007	7.405	30.76	30.8
	209	3.48	145	2.415	1.066	0.007	7.358	30.63	
<i>arit.sred.</i>	98	1.64	61	1.011	0.625	0.016	15.971	46.23	
<i>min</i>	26	0.44	10	0.164	0.271	0.007	7.358	30.63	
<i>max</i>	209	3.48	145	2.415	1.076	0.028	27.662	62.40	
<i>st.dev.</i>	73	1.22	54	0.908	0.314	0.008	7.914	12.33	
<i>var (%)</i>	74	75	90	90	50	50	50	27	

\* sva pokusna mjerenja su rađena u triplikatu

### 5.1.2. Sorpcija bakra na lokaciji pokusnog nasada Baštica

Udio sorbiranog bakra na lokaciji pokusnog nasada Baštica u površinskom sloju (tablica 10.), dubine 0-25 cm, kretao se od 76 do 26 %. U usporedbi s površinskim slojem tla, u podpovršinskom sloju (tablica 11.), dubine 75-100 cm, udio sorbiranog bakra je nešto niži i kretao se u rasponu od 70 do 28 %. Vidljivo je prema dobivenim rezultatima kako se udio sorbiranog bakra u površinskom i podpovršinskom sloju istraživanog tla smanjuje s povećanjem početnih koncentracija.

Silveira i Alleoni (2003.) u svojem istraživanju uočili da površinski horizont adsorbira veće količine Cu od dubljeg horizonta, dokazujući tako utjecaj organske tvari tla na adsorpciju metala. Važno je napomenuti kako je maksimalna koncentracija bakra koju je tlo sorbiralno prema provedenim pokusima u površinskom sloju iznosila 1,015 mg/g sa početnom koncentracijom od 200 mg/l, a minimalna koncentracija pri najnižoj početnoj koncentraciji od 25 mg/l iznosila je 0,326 mg/g (tablica 10.). U usporedbi s površinskim slojem u podpovršinskom sloju nisu zabilježene značajne razlike u dobivenim koncentracijama. Maksimalna koncentracija pri početnoj koncentraciji od 200 mg/l iznosila je 1,018 mg/g, dok je minimalna koncentracija kod najniže početne koncentracije iznosila 0,297 mg/g (tablica 11.). Prema dobivenim vrijednostima vidimo kako koncentracije sorbiranog Cu rastu linearno s povećanjem početne koncentracije bakra u sorpcijskoj otopini u oba istraživana sloja tla.

Općenito možemo utvrditi smanjenje sorpcije s dubinom profila. Marić (2014.) u svom diplomskom radu izrađuje sorpcijski eksperiment koristeći otopinu bakrovog (II) sulfata čiji rezultati eksperimenta također pokazuju da površinski horizonti imaju najbolja svojstva sorpcije dok se povećanjem dubine vrijednosti sorpcije smanjuju. Do istih zapažanja došao je u svom diplomskom radu Jašaragić-Rako (2015.) koji navodi kako vrijednosti sorpcije opadaju s dubinom, te da se sorpcija smanjuje s povećanjem udjela frakcije pijeska i smanjenjem vrijednosti CEC-a.

Za usporedbu sorpcijskog kapaciteta za ione metala u različitim tlima korišten je koeficijent distribucije. Razmatrajući niz početnih koncentracija u sorpcijskoj otopini (25-200 mg/l), najviši koeficijenti distribucije za sorpciju na istraživano tlo, pokusnog nasada Baštica, utvrđeni su upravo za bakar 52,735 ml/g pri najnižoj početnoj koncentraciji od 25 mg/l u površinskom sloju tla. Dok je u podpovršinskom sloju iznosio 38,958 ml/g također pri početnoj koncentraciji od 25 mg/l. Najniže vrijednosti koeficijenta distribucije zabilježene su pri najvišoj početnoj koncentraciji od 200 mg/l. Za površinski sloj koeficijent distribucije iznosio je 5,956 ml/g, a podpovršinski sloj tla 6,465 ml/g.

Analizirajući niz početnih koncentracija u sorpcijskoj otopini, uočeno je smanjenje  $K_d$  s povećanjem početnih koncentracija, a do istih zapažanja u svojim istraživanjima došli su Bakić (2014.), Sastre i sur. (2006.) i Usman (2008.) što može ukazivati na bakrovo snažno sorbiranje i najviši koeficijent distribucije, što ga čini slabo biopristupačnim, no i na promjenu prirode sorpcijskih mjesta, odnosno postojanje sorpcijskih mjesta velike selektivnosti, koja imaju relativno snažnu energiju vezanja.

S obzirom na dobivene vrijednosti  $K_d$  veće od 20 ml/g, prema Fetteru (1993.) (tablica 7.), bakar je relativno imobilan metal koji se snažnije sorbira i zadržava u tlu, posebno u površinskom sloju tla, dubine 0-15 cm, gdje je koeficijent distribucije iznosio 52,735 ml/g. Prema navedenim visokim vrijednostima možemo zaključiti da se radi o jakoj sorpciji između analita i čvrste faze (Mohr, 2010.). Vrijednosti  $K_d$  između 1-10 ml/g upućuju na umjerenu mobilnost Cu, a zabilježene su pri najvećoj početnoj koncentraciji od 200 mg/l.



Tablica 10. Sorpcija Cu na uzorku tla iz površinskog horizonta (0-25 cm) lokaliteta Baštica

<i>Početna koncentracija</i>	<b>Koncentracija Cu u otopini</b>		<b>Koncentracija Cu u supernatantu</b>		<b>Tlo sorbiralno</b>	<b>Koeficijent distribucije</b>		<b>Udjel sorbiranog Cu</b>	<b>Prosjeak sorbirani Cu</b>
	C <sub>0</sub> (mg/l)	C <sub>0</sub> (mg/g)	C <sub>e</sub> (mg/l)	C <sub>e</sub> (mg/g)	q <sub>e</sub> (mg/g)	K <sub>d</sub> (l/g)	K <sub>d</sub> (ml/g)	%	%
<i>tlo</i>	*0.01	0.00	0.0187	0.000	0.000				
	0.01	0.00	0.0183	0.000	0.000				
	0.01	0.00	0.0194	0.000	0.000				
<i>25 mg/l</i>	26	0.44	6.29	0.105	0.332	0.053	52.735	76.0	
	26	0.44	6.57	0.110	0.327	0.050	49.755	74.9	75.2
	26	0.44	6.66	0.111	0.326	0.049	48.902	74.6	
<i>50 mg/l</i>	52	0.87	21.3	0.354	0.516	0.024	24.237	59.3	
	52	0.87	21.3	0.355	0.515	0.024	24.130	59.1	59.8
	52	0.87	20.3	0.338	0.532	0.026	26.223	61.1	
<i>100 mg/l</i>	105	1.76	59.2	0.987	0.768	0.013	12.957	43.7	
	105	1.76	60.1	1.002	0.753	0.013	12.532	42.9	43.4
	105	1.76	59.6	0.993	0.762	0.013	12.788	43.4	
<i>200 mg/l</i>	209	3.48	148.0	2.467	1.015	0.007	6.859	29.2	
	209	3.48	148.6	2.476	1.006	0.007	6.770	28.9	28.1
	209	3.48	153.9	2.565	0.917	0.006	5.956	26.3	
<i>arit.sred.</i>	98	1.64	59.3	0.989	0.647	0.024	23.654	51.6	
<i>min</i>	26	0.44	6.3	0.105	0.326	0.006	5.956	26.3	
<i>max</i>	209	3.48	153.9	2.565	1.015	0.053	52.735	76.0	
<i>st.dev.</i>	73	1.22	58.4	0.974	0.257	0.018	17.602	18.43	
<i>var (%)</i>	74	75	99	99	40	74	74	36	

\* sva pokusna mjerenja su rađena u triplikatu

Tablica 11. Sorpcija Cu na uzorku tla iz podpodvršinskog horizonta (75-100 cm) lokaliteta Baštica

<i>Početna koncentracija</i>	<b>Koncentracija Cu u otopini</b>		<b>Koncentracija Cu u supernatantu</b>		<b>Tlo sorbiralno</b>	<b>Koeficijent distribucije</b>		<b>Udjel sorbiranog Cu</b>	<b>Prosjeck Sorbirani Cu</b>
	C <sub>0</sub> (mg/l)	C <sub>0</sub> (mg/g)	C <sub>e</sub> (mg/l)	C <sub>e</sub> (mg/g)	q <sub>e</sub> (mg/g)	K <sub>d</sub> (l/g)	K <sub>d</sub> (ml/g)	%	%
<i>tlo</i>	*0.01	0.00	0.007	0.000	0.000				
	0.01	0.00	0.005	0.000	0.000				
	0.01	0.00	0.005	0.000	0.000				
<i>25 mg/l</i>	26	0.44	7.85	0.131	0.306	0.039	38.958	70.0	
	26	0.44	8.33	0.139	0.298	0.036	35.786	68.2	68.7
	26	0.44	8.40	0.140	0.297	0.035	35.323	67.9	
<i>50 mg/l</i>	52	0.87	23.6	0.393	0.477	0.020	20.186	54.8	
	52	0.87	23.3	0.388	0.482	0.021	20.703	55.4	54.5
	52	0.87	24.3	0.405	0.465	0.019	19.099	53.4	
<i>100 mg/l</i>	105	1.76	62.5	1.042	0.713	0.011	11.391	40.6	
	105	1.76	62.7	1.045	0.710	0.011	11.323	40.5	40.6
	105	1.76	62.4	1.040	0.715	0.011	11.463	40.8	
<i>200 mg/l</i>	209	3.48	148.7	2.478	1.004	0.007	6.751	28.8	
	209	3.48	150.5	2.509	0.973	0.006	6.465	27.9	28.7
	209	3.48	147.8	2.464	1.018	0.007	6.884	29.2	
<i>arit.sred.</i>	98	1.64	60.9	1.015	0.621	0.019	18.694	48.1	
<i>min</i>	26	0.44	7.9	0.131	0.297	0.006	6.465	27.9	
<i>max</i>	209	3.48	150.5	2.509	1.018	0.039	38.958	70.0	
<i>st.dev.</i>	73	1.22	57.0	0.951	0.274	0.012	11.975	15.69	
<i>var (%)</i>	74	75	94	94	44	64	64	33	

\* sva pokusna mjerenja su rađena u triplikatu

## **5.2. Rezultati istraživanja desorpcije**

U ovom poglavlju će biti prikazani rezultati istraživanja desorpcije, nakon provedenog pokusa sorpcije, na porušenim uzorcima po pojedinim horizontima tla za istraživani element, bakra, na dvije istraživane lokacije pokušalište Jazbina i pokusni nasad Baštica (tablice 12.-15.).

### **5.2.1. Desorpcija bakra na lokaciji pokušalište Jazbina**

Količina desorbiranog bakra u ravnoteži povećavala se s povećanjem početne koncentracije. U površinskom sloju količina zadržanog metala kretala se od maksimalnih 1,306 pri početnoj najvišoj koncentraciji od 200 mg/l što je ujedno i najveća retencija bakra na istraživanom tlu. Minimalne vrijednosti pri početnoj koncentraciji od 25 mg/l iznosile su 0,346, tablica 12. U usporedbi s površinskim slojem u podpovršinskom sloju maksimalna vrijednost je iznosila 0,779 pri početnoj koncentraciji od 200 mg/l, a minimalna 0,220 pri najnižoj početnoj koncentraciji od 25 mg/l, tablica 13. Općenito utvrđeno je smanjenje retencije s dubinom profila.

Bakić (2014.) u svom radu navodi kako je upravo bakar najsnažnije zadržani metal što ga čini slabo biopristupačnim. Xie i sur. (2018.) u svojem istraživanju provode eksperiment desorpcije bakra čiji rezultati pokazuju da se količina desorbiranog bakra smanjuje kada se pH poveća što objašnjavaju razmatranjem površinskog naboja koji se smanjuje s povećanjem pH ukoliko je pozitivan, te kombinacija bakra s tlom postaje stabilnija. Također navode kako se količina desorpcije značajno povećava kod smanjene količine organske tvari.

Tablica 12. Desorpcija Cu na uzorku tla iz površinskog horizonta (0-15 cm) lokaliteta Jazbina

<i>Lokacija (dubina (cm)/ poč.konc. (mg/l Cu/Zn))</i>	<b>Koncentracija Cu u supernatantu</b>		<b>Tlo sorbiraloprosjek</b>	<b>Retencija metala</b>
	C <sub>e</sub> (mg/l)	C <sub>e</sub> (mg/g)	q <sub>e</sub> (mg/g)	
<i>Jazbina (0-15/ acet.pufer)</i>	0.022	0.000	0.000	0.000
<i>Jazbina (0-15/25 mg/l)</i>	1.604	0.027	0.373	0.346
<i>Jazbina (0-15/50 mg/l)</i>	4.369	0.073	0.648	0.575
<i>Jazbina (0-15/100 mg/l)</i>	10.457	0.174	1.082	0.908
<i>Jazbina (0-15/200 mg/l)</i>	18.321	0.305	1.611	1.306
<b>arit.sred.</b>	8.688	0.145	0.929	0.784
<b>min</b>	1.604	0.027	0.373	0.346
<b>max</b>	18.321	0.305	1.611	1.306
<b>st.dev.</b>	7.411	0.124	0.541	0.417
<b>var (%)</b>	85.30	85.30	58.22	53.26

Tablica 13. Desorpcija Cu na uzorku tla iz podpovršinskog horizonta (75-100 cm) lokaliteta Jazbina

<i>Lokacija (dubina (cm)/ poč.konc. (mg/l Cu/Zn))</i>	<b>Koncentracija Cu u supernatantu</b>		<b>Tlo sorbiraloprosjek</b>	<b>Retencija metala</b>
	C <sub>e</sub> (mg/l)	C <sub>e</sub> (mg/g)	q <sub>e</sub> (mg/g)	
<i>Jazbina (75-100/ acet.pufer)</i>	0.017	0.000	0.000	0.000
<i>Jazbina (75-100/25 mg/l)</i>	3.108	0.052	0.272	0.220
<i>Jazbina (75-100/50 mg/l)</i>	6.192	0.103	0.449	0.346
<i>Jazbina (75-100/100 mg/l)</i>	10.848	0.181	0.709	0.528
<i>Jazbina (75-100/200 mg/l)</i>	17.496	0.292	1.071	0.779
<b>arit.sred.</b>	9.411	0.157	0.625	0.468
<b>min</b>	3.108	0.052	0.272	0.220
<b>max</b>	17.496	0.292	1.071	0.779
<b>st.dev.</b>	6.259	0.104	0.347	0.243
<b>var (%)</b>	66.51	66.51	55.52	51.85

### **5.2.2. Desorpcija bakra na lokaciji pokusnog nasada Baštica**

Količina desorbiranog bakra u ravnoteži povećavala se s povećanjem početne koncentracije. U površinskom sloju količina zadržanog metala kretala se od maksimalnih 0,658 pri početnoj najvišoj koncentraciji od 200 mg/l, dok su minimalne vrijednosti pri početnoj koncentraciji od 25 mg/l iznosile su 0,268, tablica 14. U usporedbi s površinskim slojem, u podpovršinskom sloju nisu zapažene značajne razlike u dobivenim vrijednostima zadržanog bakra. Maksimalna vrijednost je iznosila 0,625 pri početnoj koncentraciji od 200 mg/l, a minimalna 0,241 pri najnižoj početnoj koncentraciji od 25 mg/l, tablica 15. Općenito utvrđeno je smanjenje retencije s dubinom profila.

Wang i sur. (2003.) i Casagrande i sur. (2004.) u svojim istraživanjima su uočili da se količina desorbiranog bakra povećala kako se vrijednost pH smanjivala, jer se povećavao broj pozitivnih naboja. Bakić (2014.) u svom radu navodi kako je upravo bakar najsnažnije zadržani metal što ga čini slabo biopristupačnim.

Tablica 14. Desorpcija Cu na uzorku tla iz površinskog horizonta (0-25 cm) lokaliteta Baštica

<i>Lokacija (dubina (cm)/ poč.konc. (mg/l Cu/Zn))</i>	<b>Koncentracija Cu u supernatantu</b>		<b>Tlo sorbiraloprosjek</b>	<b>Retencija metala</b>
	<i>C<sub>e</sub> (mg/l)</i>	<i>C<sub>e</sub> (mg/g)</i>	<i>q<sub>e</sub> (mg/g)</i>	
<i>Baštica (0-25/ acet.pufer)</i>	0.012	0.000	0.000	0.000
<i>Baštica (0-25/25 mg/l)</i>	3.611	0.060	0.328	0.268
<i>Baštica (0-25/50 mg/l)</i>	5.900	0.098	0.521	0.423
<i>Baštica (0-25/100 mg/l)</i>	9.782	0.163	0.761	0.598
<i>Baštica (0-25/200 mg/l)</i>	19.270	0.321	0.979	0.658
<b><i>arit.sred.</i></b>	9.641	0.161	0.647	0.487
<b><i>min</i></b>	3.611	0.060	0.328	0.268
<b><i>max</i></b>	19.270	0.321	0.979	0.658
<b><i>st.dev.</i></b>	6.906	0.115	0.283	0.177
<b><i>var (%)</i></b>	71.64	71.64	43.78	36.32

Tablica 15. Desorpcija Cu na uzorku tla iz podpovršinskog horizonta (75-100 cm) lokaliteta Baštica

<i>Lokacija (dubina (cm)/ poč.konc. (mg/l Cu/Zn))</i>	<b>Koncentracija Cu u supernatantu</b>		<b>Tlo sorbiraloprosjek</b>	<b>Retencija metala</b>
	<i>C<sub>e</sub> (mg/l)</i>	<i>C<sub>e</sub> (mg/g)</i>	<i>q<sub>e</sub> (mg/g)</i>	
<i>Baštica (75-100/ acet.pufer)</i>	0.010	0.000	0.000	0.000
<i>Baštica (75-100/25 mg/l)</i>	3.051	0.059	0.300	0.241
<i>Baštica (75-100/50 mg/l)</i>	5.442	0.091	0.474	0.383
<i>Baštica (75-100/100 mg/l)</i>	16.814	0.280	0.713	0.433
<i>Baštica (75-100/200 mg/l)</i>	22.392	0.373	0.998	0.625
<b><i>arit.sred.</i></b>	11.925	0.201	0.621	0.420
<b><i>min</i></b>	3.051	0.059	0.300	0.241
<b><i>max</i></b>	22.392	0.373	0.998	0.625
<b><i>st.dev.</i></b>	9.206	0.151	0.303	0.159
<b><i>var (%)</i></b>	77.20	75.14	48.76	37.72

### 5.3. Sorpcijske izoterme bakra

Sorpcijske izoterme izvedene su za podatke dobivene u fazi sorpcije za istraživani metal bakar (slike 12. i 13.). Izoterme sorpcije proučavanog metala bakra pripadaju L - tipu, kod kojeg se omjer između koncentracije metala preostalih u otopini i koncentracije sorbirane na tlo smanjuje s povećanjem početne koncentracije u sorpcijskoj otopini, stvarajući tako konkavni oblik krivulje (Limousin i sur., 2007.). Pokazatelji izoterme određeni su za metal bakra (tablica 26. i 27.) uključen u eksperiment koristeći Freundlichovu jednadžbu. Također određen je i korelacijski koeficijent koji ukazuje na kvalitetu preklapanja izoterme s teorijskim modelom.

Wu i sur. (1999.) u provedenom istraživanju sorpcije bakra dobili su izoterme koje je također karakterizirao opadajući nagib kako se povećavala ravnotežna koncentracija. Takvo sorpcijsko ponašanje je u skladu s izotermom L - tipa i objašnjava se visokim afinitetom adsorbenta za adsorbat pri niskim koncentracijama, koji se zatim smanjuje kako se koncentracija povećava. Izoterme su konzistentne s heterogenom površinom koja ima raspon mjesta adsorpcije od visoke do niske energije (Wu i sur., 1999.).

### 5.3.1. Lokacija pokušalište Jazbina

Dobiveni eksperimentalni podaci sorpcije bakra u ovome diplomskom radu na istraživanoj lokaciji pokušališta Jazbina (tablica 16.) mogu se dobro opisati pomoću Freundlichovog modela izoterme (slika 12.). Freundlichovi modeli za svaku pojedinu izotermu baka ocijenjeni su prema vrijednostima korelacijskog koeficijenta ( $R^2$ ), dobivenog primjenom nelinearne regresijske analize.

Tablica 16. Pokazatelji sorpcijskih izoterme za istraživani metal bakra iz površinskog (0-15 cm) i podpovršinskog (75-100 cm) horizonta lokaliteta Jazbina po Freundlichovom modelu

<i>Dubina</i>	<i>Ponavljjanje</i>	$K_f$	$1/n$	$n$	$R^2$
0-15 cm	<b>p</b>	1.2859	0.4479	2.2326	0.9988
	<b>pp</b>	1.212	0.4297	2.3272	0.9955
	<b>ppp</b>	1.2537	0.4314	2.3180	0.9985
	<i>arit.sred.</i>	1.2505	0.4363	2.2926	0.9976
	<i>min</i>	1.212	0.4297	2.2326	0.9955
	<i>max</i>	1.2859	0.4479	2.3272	0.9988
75-100 cm	<b>p</b>	0.69	0.5133	1.9482	0.9994
	<b>pp</b>	0.692	0.512	1.9531	0.9993
	<b>ppp</b>	0.6849	0.5077	1.9697	0.9999
	<i>arit.sred.</i>	0.6890	0.5110	1.9570	0.9995
	<i>min</i>	0.6849	0.5077	1.9482	0.9993
	<i>max</i>	0.692	0.5133	1.9697	0.9999

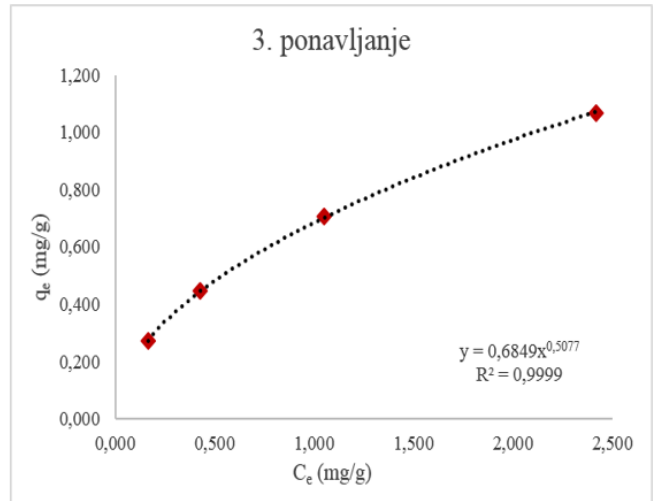
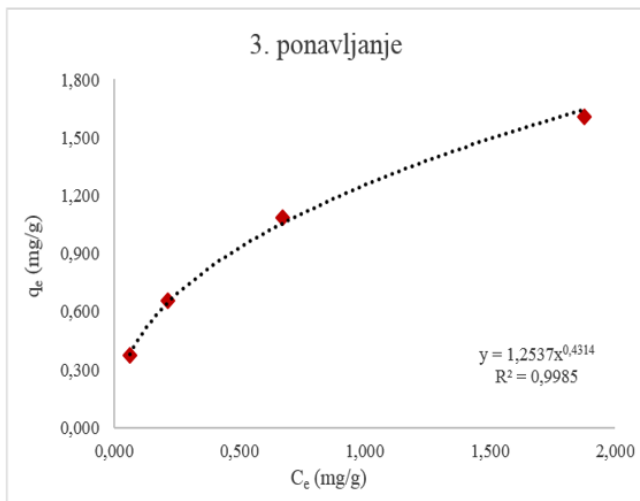
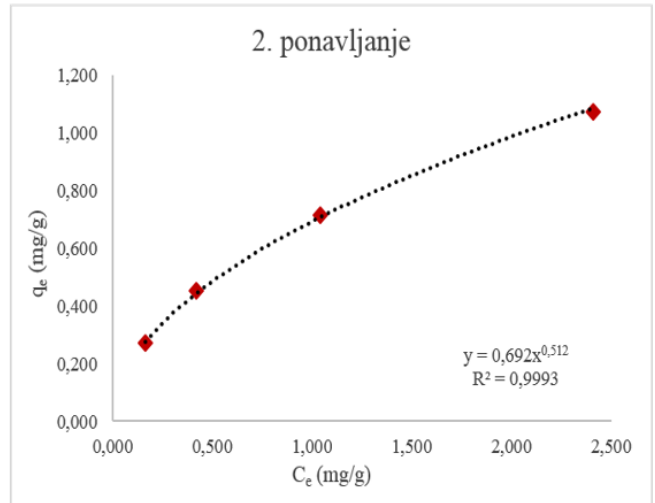
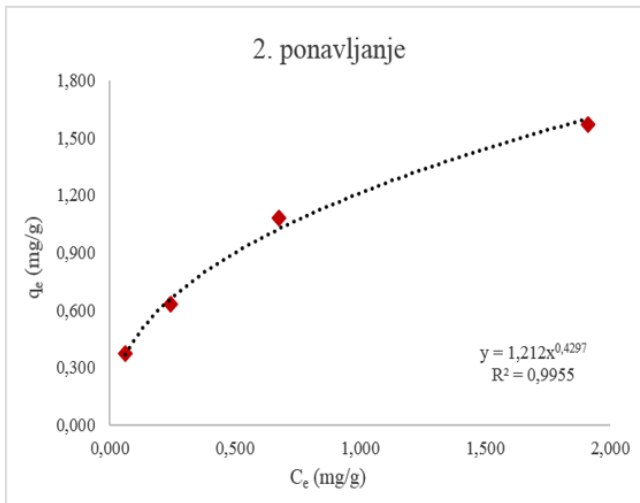
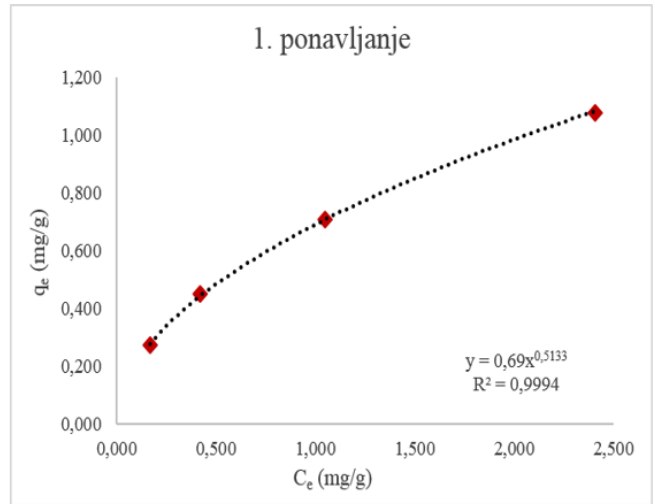
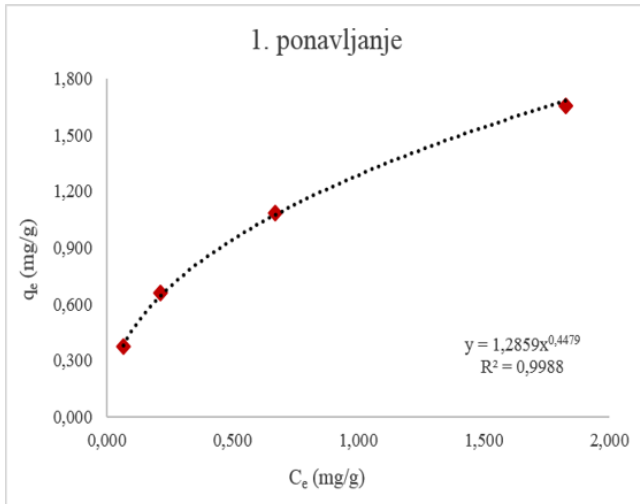
Korelacijski koeficijent u površinskom sloju, dubine 0-15 cm, kretao se od 0,9988 do 0,9955, srednje vrijednosti 0,9976. U usporedbi s površinskim slojem u podpovršinskom sloju, dubine 75-100 cm,  $R^2$  kretao se od 0,9999 do 0,9993, srednje vrijednosti 0,9995. Shodno dobivenim rezultatima možemo zaključiti da je model jako dobar za opis eksperimentalnih podataka posebno u podpovršinskom sloju ( $R^2 = 0,9999$ ).

Freundlichova konstanta ( $K_f$ ), koja pokazuje relativni sorpcijski kapacitet adsorbenta, u površinskom sloju kretala se od 1,2859 do 1,212, dok se u podpovršinskom sloju kretala od 0,692 do 0,6849. Navedeni rezultati upućuju i potvrđuju da bakar ima veću tendenciju sorpcije u površinskom sloju istraživanog tla, pseudogleja obronačnog, pokušališta Jazbina.

Freundlichov parametar  $1/n$ , predstavlja intenzitet adsorpcije, koji se u površinskom sloju kretao od 0,4479 do 0,4297. U usporedbi s površinskim slojem u podpovršinskom sloju kretao se od 0,5133 do 0,5077. Prema dobivenim rezultatima  $1/n$  ( $0 < 1/n < 1$ ) nam ukazuje da su izoterme bakra u oba horizonta tla povoljne, nešto malo više u podpovršinskom sloju.

Freundlichov eksponent ( $n$ ) u površinskom sloju se kretao od 2,3272 do 2,2326, dok se u usporedbi s površinskim slojem u podpovršinskom sloju kretao od 1,9697 do 1,9482, što odgovara njegovoj vrijednosti u rasponu od 1 do 10 kako bi se sorpcija klasificirala kao povoljna.





a) površinski horizont (0-15 cm)

b) podpovršinski horizont (75-100 cm)

Slika 12. Sorpcijske izoterme bakra prema Freundlichovom modelu u uzorcima tla iz horizonata lokaliteta Jazbina

### 5.3.2. Lokacija pokusnog nasada Baštica

Dobiveni eksperimentalni podaci sorpcije bakra u ovome diplomskom radu na istraživanoj lokaciji pokusnog nasada Baštica (tablica 17.) mogu se dobro opisati pomoću Freundlichovog modela izoterme (slika 13.). Freundlichovi modeli za svaku pojedinu izotermu baka ocijenjeni su prema vrijednostima korelacijskog koeficijenta ( $R^2$ ), dobivenog primjenom nelinearne regresijske analize.

Tablica 17. Pokazatelji sorpcijskih izoterme za istraživani metal bakra iz površinskog (0-25 cm) i podpovršinskog (75-100 cm) horizonta lokaliteta Baštica po Freundlichovom modelu

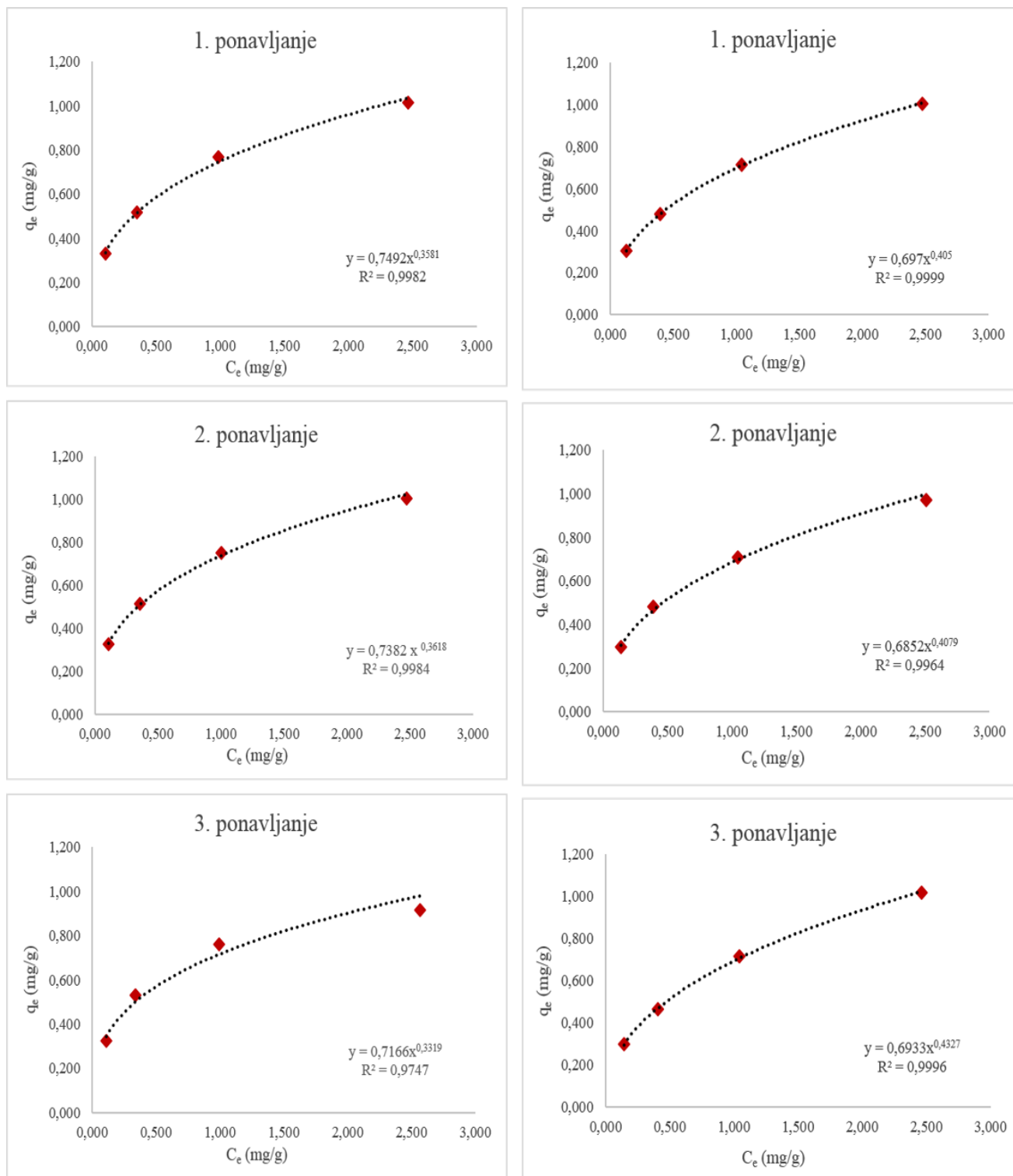
<i>Dubina</i>	<i>Ponavljjanje</i>	$K_f$	$1/n$	$n$	$R^2$
0-25 cm	<b>p</b>	0.7492	0.3581	2.7925	0.9982
	<b>pp</b>	0.7382	0.3618	2.7640	0.9984
	<b>ppp</b>	0.7166	0.3319	3.0130	0.9747
	<i>arit.sred.</i>	0.7347	0.3506	2.8565	0.9904
	<i>min</i>	0.7166	0.3319	2.7640	0.9747
	<i>max</i>	0.7492	0.3618	3.0130	0.9984
75-100 cm	<b>p</b>	0.697	0.405	2.4691	0.9999
	<b>pp</b>	0.6852	0.4079	2.4516	0.9964
	<b>ppp</b>	0.6933	0.4327	2.3111	0.9996
	<i>arit.sred.</i>	0.6918	0.4152	2.4106	0.9986
	<i>min</i>	0.6852	0.405	2.3111	0.9964
	<i>max</i>	0.697	0.4327	2.4691	0.9999

Korelacijski koeficijent u površinskom sloju, dubine 0-25 cm, kretao se od 0,9984 do 0,9747, srednje vrijednosti 0,9904 što je malo lošije preklapanje s obzirom na druge istraživane slojeve tla. U usporedbi s površinskim slojem u podpovršinskom sloju, dubine 75-100 cm,  $R^2$  kretao se od 0,9999 do 0,9964, srednje vrijednosti 0,9986. Shodno dobivenim rezultatima možemo zaključiti da je model jako dobar za opis eksperimentalnih podataka posebno u podpovršinskom sloju ( $R^2 = 0,9999$ ).

Freundlichova konstanta ( $K_f$ ), koja pokazuje relativni sorpcijski kapacitet adsorbenta, u površinskom sloju kretala se od 0,7492 do 0,7166, dok se u podpovršinskom sloju kretala od 0,697 do 0,6852. Navedeni rezultati upućuju i potvrđuju da bakar ima veću tendenciju sorpcije u površinskom sloju istraživanog tla, rigolanog, pokusnog nasada Baštica.

Freundlichov parametar  $1/n$ , predstavlja intenzitet adsorpcije, koji se u površinskom sloju kretao od 0,3618 do 0,3319. U usporedbi s površinskim slojem u podpovršinskom sloju kretao se od 0,4327 do 0,405. Prema dobivenim rezultatima  $1/n$  ( $0 < 1/n < 1$ ) nam ukazuje da su izoterme bakra u oba horizonta tla povoljne, nešto malo više u podpovršinskom sloju.

Freundlichov eksponent ( $n$ ) u površinskom sloju se kretao od 3,0130 do 2,7640, dok se u usporedbi s površinskim slojem u podpovršinskom sloju kretao od 2,4691 do 2,3111, što odgovara njegovoj vrijednosti u rasponu od 1 do 10 kako bi se sorpcija klasificirala kao povoljna.



a) površinski horizont (0-25 cm)

b) podpovršinski horizont (75-100 cm)

Slika 13. Sorpcijske izoterme bakra prema Freundlichovom modelu u uzorcima tla iz horizonata lokaliteta Baštica

Rezultati dobiveni u ovome diplomskom radu u usporedbi i niže navedenim istraživanjima mogu biti slični ili se razlikovati s obzirom na vrstu tla na kojem se provodilo istraživanje, kemijska i fizikalna svojstva samog tla, te o primjeni različitih raspona početnih koncentracija u sorpcijskoj otopini te samoj provedbi pokusa sorpcije.

Prema Wu i sur. (1999.) koeficijenti korelacije za izoterme bakra u provedenom istraživanju bili su između 0,991 do 0,998, te navode kako dobiveni rezultati sugeriraju da su mjesta visokog afiniteta odgovorna za izoterme L - tipa na uzorcima povezanim s organskom tvari u tlu.

Dobro uklapanje sa Freundlichovim modelom izotermi u svojem istraživanju su dobili Veli i Alyuz (2007.) gdje je dobiven korelacijski koeficijent za bakar iznosio 0,95, a Freundlichov eksponent (n) iznosio je 2,46.

Podaci o adsorpciji bakra u istraživanju Arias i sur. (2006.) bolje se uklapaju u empirijsku Freundlichovu jednadžbu gdje se  $R^2$  kretao između 0,960-0,994. Također prema ispitivanju parametara jednadžbe najbolje uklapanje pokazuje bakar gdje se  $K_f$  kreće u rasponu od 1,3 do 8,7.

Shahmohammadi-Kalalagh i sur. (2011.) u svojem istraživanju pomoću četiri modela ravnotežnih izotermi analiziraju adsorpcije nekih teških metala između kojih je bio i bakar. Rezultate koje su dobili za Freundlichov model izotermi se odnose na vrijednost intenziteta adsorpcije od 0,730,  $K_f$  kao pokazatelj sorpcijskog kapaciteta adsorbenta je iznosio 0,016, a korelacijski koeficijent je bio 0,979.

## 6. ZAKLJUČAK

Provođenjem laboratorijskih eksperimenata na porušenim uzorcima (eng. *batch experiment*) za određivanje (ne)linearne ravnoteže sorpcije i desorpcije dobivaju se korisne informacije o mobilnosti potencijalno toksičnih metala u tlu. Kompleksan proces raspodjele teških metala između krute i tekuće faze u prirodi ovisi o brojnim faktorima kao što su fizikalne i kemijske karakteristike tla, kemijsko svojstvo pojedinog teškog metala, klimatski faktori i dr. Ovi kompleksni faktori koji su prisutni u procesima sorpcije ne mogu se svi uključiti u relativno jednostavan laboratorijski eksperiment. Valja naglasiti kako laboratorijski pokusi sorpcije, premda vrlo operativni, nisu još uvijek metodološki uniformirani.

Na temelju rezultata dobivenih u ovome diplomskom radu nakon provedbe pokusa sorpcije i desorpcije na istraživana tla možemo zaključiti kako bakar ima veliki kapacitet sorpcije i retencije, što je potvrđeno najvišim koeficijentima distribucije 99,003 ml/g u površinskom sloju tla pseudogleja obronačnog (pokušalište Jazbina) i 52,735 ml/g u površinskom sloju rigosola (pokusni nasad Baštica), te dobrim preklapanjem s Freundlichovim modelom izoterme ( $R^2 = 0,9999$ ) na obje istraživane lokacije. Možemo zaključiti kako je bakar snažno sorbirani i zadržani metal što ga čini slabo biopristupačnim.

Temeljem rezultata sorpcijskog eksperimenta u laboratoriju konstruirane su sorpcijske izoterme bakra za oba istraživana vinogradarska tla, pseudoglej obronačni (pokušalište Jazbina) i rigosol (pokusni nasad Baštica), koje se jako dobro poklapaju sa Freundlichovim modelom izoterme.

Bakar se prema provedenom istraživanju može okarakterizirati kao relativno imobilan metal koji se najviše nakuplja u površinskim horizontima na oba istraživana tla. Kontinuirana primjena sredstava za zaštitu od štetočinja na vinogradarskim tlima rezultira nakupljanjem bakra u površini tla, odnosno bakar ostaje u gornjim slojevima tla uglavnom vezan za organsku tvar.

## 7. LITERATURA

1. Adriano D.C. (2001). Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals. 2nd Edition. Springer-Verlag, New York.
2. Adriano D. C., Wenzel W., Vangronsveld J., Bolan N. S. (2004). Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma* 122(2-4): 121-142.
3. Ait Ali N., Pilar Bernal M., Ater M. (2002). Tolerance and bioaccumulation of copper in *Phragmites australis* and *Zea mays*. *Plant Soil* 239: 103-111.
4. Alloway B. J. (1990). Heavy metals in soils. John Wiley and Sons, Inc. New York, NY. 339 pp.
5. Alloway B. J. (1995). Heavy Metals in Soils. Blackie Academic and Professional, Glasgow, Scotland. 368 pp.
6. Alloway B. J. (2008). Zinc in Soils and Crop Nutrition. 2nd Edition, IZA and IFA, Brussels, Belgium and Paris, France.
7. Almeida Neto, Ambrósio Florêncio de, Vieira, Melissa Gurgel Adeodato, Silva, Meuris Gurgel Carlos da. (2012). Cu(II) Adsorption on Modified Bentonitic Clays: Different Isotherm Behaviors in Static and Dynamic Systems. *Materials Research*, 15(1): 114-124.
8. Arias M., Pérez-Novo C., López-Periago J., Soto, B. (2006). Competitive adsorption and desorption of copper and zinc in acid soils. *Geoderma*. 133. 151-159.
9. Bakić H. (2014). Stabiliziranje organskog ugljika i retencija metala organo-mineralnim kompleksiranjem u tlima krških polja. Doktorska disertacija, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
10. Bašić F. (2000). Višeznačna uloga tla kao temelj održivog gospodarenja tlom na pragu novog milenija. Zbornik radova - Održivi razvoj izazov za poljoprivredu i šumarstvo, str. 71-86, Križevci.
11. Bašić F. (2009). Oštećenja i tehnologije zaštite tala Hrvatske - otvorena pitanja. In: Zbornik radova znanstveno stručnog skupa „Tehnologije zbrinjavanja otpada i zaštite tla“, Zadar, Croatia, pp 179-201.
12. Bašić F. (2013). The Soils of Croatia. World Soils Book Series. Springer.
13. Bažon I., Bakić H., Romić M. (2013). Soil geochemistry as a component of terroir of the winegrowing station Jazbina, Zagreb. *Agriculturae Conspectus Scientificus*. 78(2): 95-106.
14. Bogunović I., Bilandžija D., Andabaka Z., Stupić D., Comino J. R., Čaćić M., Pereira P. (2017). Soil compaction under different management practices in a Croatian vineyard. *Arabian Journal of Geosciences*, 10(15), 340.
15. Bradl H. B. (2004). Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277, 1-18 str.
16. Briški F. (2016). Zaštita okoliša. Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.
17. Brun L. A., Maillet J., Richarte J., Herrmann P., Remy J.C. (1998). Relationships between extractable copper, soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils. *Environmental Pollution*. 102 (2-3): 151-161.

18. Casagrande J. C., Jordão C. B., Alleoni, L., De Camargo A. (2004). Copper desorption in a soil with variable charge. *Scientia Agricola*. 61(2): 196-202.
19. Celik I. (2005). Land-use effects on organic matter and physical properties of soil in a southern Mediterranean highland of Turkey. *Soil and Tillage Research*. 83(2), 270-277.
20. Cerqueira B., Covelo E. F., Andrade M. L., Vega F. A. (2011). Retention and Mobility of Copper and Lead in Soils as Influenced by Soil Horizon Properties. *Pedosphere* 21:5 (603–614).
21. Covelo E. F., Andrade M. L., Vega F. A. (2004a). Simultaneous adsorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn by different soils. *J. Food Agric. Environ.* 2 (244-250).
22. Covelo E. F., Andrade M. L., Vega F. A. (2004b). Heavy metal adsorption by humic umbrisols: selectivity sequences and competitive sorption kinetics. *J. Colloid Interface Sci.* 280 (1–8).
23. Covelo E. F., Vega F. A., Andrade M. L. (2007a). Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. *J. Hazard. Mater.* 140: 308–315.
24. Covelo E. F., Vega F. A., Andrade M. L. (2007b). Heavy metal sorption and desorption capacity of soils containing endogenous contaminants. *J. Hazard. Mater.* 143: 419–430.
25. Covelo E. F., Vega F. A., Andrade M. L. (2007c). Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Ni, Cu, Pb and Zn in acid soils. I. Selectivity sequences. *J. Hazard. Mater.* 147: 852–861.
26. Cresser M., Killham K., Edwards T. (1993). *Soil Chemistry and its Applications*. Cambridge University Press.
27. Čoga L. (2000.). *Raspodjela kadmija i cinka u sustavu tlo-voda-biljka nakon hidromelioracija*. Doktorski rad. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu. Zagreb.
28. Djeribi R., Hamdaoui O. (2008). Sorption of copper(II) from aqueous solutions by cedar sawdust and crushed brick, *Desalination*. 225 (1-3): 95–112.
29. Dolšak G. (2012). *Utjecaj nagiba terena na varijabilnost pH u vinogradarskim tlima*. Diplomski rad, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
30. Doula M., Ioannou A., Dimirkou A. (2000). Thermodynamics of Copper Adsorption-Desorption by Ca-Kaolinite. *Adsorption*. 6(4):325-335.
31. Duffus J. H. (2003). “Heavy metals” a meaningless term?. *Pure and Applied Chemistry* 74 (5): 793-807.
32. Dvořák P., Tlustoš P., Szàková J., Černý Balík J. (2003). Distribution of soil fractions of zinc and its uptake by potatoes, maize, wheat and barley after soil amendment by sludge and inorganic Zn salt. *Plant Soil Environ.*, 49, 2003 (5): 203-212.
33. Emamverdian A., Ding Y., Mokhberdorran F., Xie Y. (2015). Heavy metal stress and some mechanisms of plant defense response. *Sci World J*, <http://dx.doi.org/10.1155/2015/756120> .
34. EPA, <https://www.epa.gov> , Pristupljeno: 02.06.2019.
35. Evans L. J. (1989). Chemistry of metal retention by soils. Several processes are explained. *Environ. Sci. Technol.* 23 (1046–1056).
36. Fetter, C.W. (1993.). *Contaminant Hydrogeology*. Englewood Cliffs, NJ:Prentice-Hall
37. Folnović, T. (2015.). *Erozija tla*, Agrivi blog, <http://blog.agrivi.com/hr/post/erozija-tla>. Pristupljeno 20.05.2019.
38. Gluhić D. (2004). Važnost cinka u gnojidbi kukuruza. *Glasnik Zaštite Bilja*, 27 (3), 45-55.
39. Gluhić D. (2013). Mikroelementi u funkciji gnojidbe bilja. *Glasnik Zaštite Bilja*, 36 (5), 26-34.

40. Gluhić D., Deklić D. (2018). Važnost cinka u gnojidbi vinove loze. *Glasnik Zaštite Bilja*, 41 (3), 63-68.
41. Gomes P. C., Fontes M. P. F., da Silva D. G., Mendonça E.de.S., Netto A. R. (2001). Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65 (1115–1121).
42. Gračanin M. (1947). *Pedologija, II dio – Fiziologija tla*. Poljoprivredni nakladni zavod u Zagrebu. Zagreb. 1-230.
43. Halamić J., Miko S. (ur.) (2009). *Geokemijski atlas Republike Hrvatske*. Hrvatski geološki institut, Zagreb. 87 pp.
44. Han F. X., Banin A. (1999). Long-term transformations and redistribution of potentially toxic heavy metals in arid-zone soils. II: Under the field capacity regime. *Water, Air and Soil Pollution*. 114 (221-250).
45. Han F. X., Banin A., Triplett G. B. (2001). Redistribution of heavy metals in arid-zone soils under a wetting-drying cycle soil moisture regime. *Soil Science*. 166 (18-28).
46. Hararah M.A., Al-Nasir F., El-Hasan T., Al-Muhtaseb A. (2012). Zinc adsorption-desorption isotherms: Possible effects on the calcareous vertisol soils from Jordan. *Environmental Earth Sciences*. 65(7): 2079-2085.
47. Harter R. D. (1991). Micronutrient sorption–desorption reactions in soils. U: Mortvedt J.J., Cox, F.R., Shuman L.M., Welch R.M. (ur.) *Micronutrients in Agriculture*. Soil Science Society of America, Madisons, Wisconsin. (59–87).
48. He Z.L., Yang X.E., Stoffella P.J. (2005). Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. 19 (2-3): 125-140.
49. Hodko M. (2011). *Ukupni karbonati i fiziološki aktivno vapno u tlima Plešivičkog vinogorja u ovisnosti o nagibu terena*. Diplomski rad, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
50. Husnjak S. (2000). *Procjena rizika erozije tla vodom metodom kartiranja u Hrvatskoj*. Disertacija. Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet.
51. Husnjak S., Bogunović M. (2002). Opasnost od erozije tla vodom na poljoprivrednom zemljištu u agoregijama hrvatske. *Agronomski glasnik*, 64 (5-6), 267-280.
52. Husnjak S., Romić M., Poljak M., Pernar N. (2011). Recommendations for Soil Management in Croatia. *Agriculturae Conspectus Scientificus*, 76 (1), 1-8.
53. Husnjak S. (2014). *Sistematika tala Hrvatske*. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu. Hrvatska sveučilišna naklada. Zagreb.
54. Husnjak S., Romić D., Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet, Državni hidrometeorološki zavod, Oikon d.o.o. (2015). *Studija određivanja područja pod utjecajem prirodnih ili specifičnih ograničenja u poljoprivredi s kalkulacijama*. Ministarstvo poljoprivrede; Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet, Zagreb.
55. Jašaragić-Rako T. (2015). *Sorpcija potencijalno toksičnih elemenata u tlu*. Diplomski rad. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
56. Jurišić A., Kisić I., Zgorelec Ž., Kvaternjak I. (2012). Influence of water erosion on copper and sulphur distribution on vineyard soils. *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 13 (2A), 880 – 889.



57. Kabata-Pendias A. (2001). Trace Elements in Soils and Plants, CRC Press, Boca Raton, Florida. 315 pp.
58. Kabata-Pendias A., Pendias H. (2001). Trace elements in soils and plants, 3rd ed., CRC Press, Boca Ration, FL
59. Kabata-Pendias A., Mukherjee A.B. (2007). Trace Elements from Soil to Human. Springer Verlag, Berlin. 550 pp.
60. Kabata-Pendias A. (2011). Trace Elements in Soils and Plants. 4th ed. CRC Press, Boca Raton, Florida. 505 pp.
61. Karathanasis A. D. (1999). Subsurface migration of copper and zinc mediated by soil colloids. Soil Sci. Soc. Am. J. 63 (830-838).
62. Kirchmann H., Eriksson J. (2011). Trace elements in crops: Effects of soil physical and chemical properties. In: Encyclopedia of Agrophysics (J Gliński, J Horabik, J Lipiec, eds), Springer Science Business Media, 910-912.
63. Kisić I., Bašić F., Nestroy O., Mesić M., Butorac A. (2002). Chemical properties of eroded soil material. Journal of Agronomy and Crop Science. 188/5, 323-334.
64. Kisić I., Husnjak S. (2008). Erozija tla vodom. Poglavlje u Nacionalnom izvješću: Nacionalni program ublažavanja posljedica suše i suzbijanja degradacije zemljišta, MZOPUG RH.
65. Kisić I. (2012). Sanacija onečišćenog tla. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
66. Kisić I., Husnjak S., Gajić-Čapka M., Cindrić K., Bilandžija D., Prekalj B. (2013). Erozija tla vjetrom u Čepić polju – uzroci, posljedice i mjere ublažavanja. Hrvatske vode, 21(83), 25-38.
67. Kisić I. (2016). Antropogena erozija tla vodom. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, str. 275.
68. Klamberg H., Matthes G., Pekdeger A. (1989). Organo-Metal Complexes as Mobility-Determining Factors of Inorganic Toxic Element sin Porous Media. U: Bar-Yosef B., Barrow N.J., Goldshmid J. (ur.) Inorganic Contaminants in the Vadoze Zone. Ecological Studies Series 74, Sringer-Verlag, Berlin. (3-17).
69. Knežević Z., Serdar M. (2011). Procjena rizika od izloženosti ljudi pesticidima unesenim hranom. Arh Hig Rada Toksikol. 62: 269-278.
70. Kuo S., Baker A. S. (1980). Sorption of copper, zinc, and cadmium by some acid soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 44:969-974.
71. Lair G. J., Gerzabek M. H., Haberhauer G. (2007). Sorption of heavy metals on organic and inorganic soil constituents. Environ. Chem. Lett. 5 (23–27).
72. Lasat M. M. (2002). Phytoextraction of toxic metals: A review of biological mechanisms. Journal of Enviromental Quality. 31: 109-120.
73. Limousin G., Gaudet J. P., Charlet L., Szenknect S., Barthès V., Krimissa M. (2007). Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. Applied Geochemistry 22: 249-275.
74. Lofti M., Djoudi M, Dider R., Abdelkrim B. (2009). Batch studies for the investigation of the sorption of the heavy metals Pb<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> onto Amizour soil (Algeria). Geoderma. 154(1): 30-35.
75. Lončarić Z. (2005). 'Agrokemija', Praktikum za studente, Poljoprivredni fakultet , Osijek.

76. Lončarić Z., Kadar I., Jurković Z., Kovačević V., Popović B, Karalić K. (2012). Teški metali od polja do stola. Zbornik radova. 47th Croatian and 7th International Symposium on Agriculture, Opatija. str. 14-23.
77. Lončarić Z., Kadar I. (2013). Elementi u tragovima i teški metali u antroposferi. Interna skripta. Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek.
78. Lotfi M., Djoudi M., Didier R., Abdelkrim B. (2009). Batch studies for the investigation of the sorption of the heavy metals Pb<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> onto Amizour soil (Algeria). *Geoderma*. 154. 30-35.
79. Maheshwari M., Vyas R. K., Sharma M. (2013). Kinetics, equilibrium and thermodynamics of ciprofloxacin hydrochloride removal by adsorption on coal fly ash and activated alumina, *Desalination and Water Treatment*, 51:37-39, 7241-7254.
80. Manouchehri N., Besancon S., Bermond A. (2006). Major and trace metal extraction from soil by EDTA: Equilibrium and kinetic studies. *Analytica Chimica Acta* 559: 105-112.
81. Marić T. (2014). Laboratorijsko određivanje sorpcije i simulacija transporta bakra u programu Hydrus 1D, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko geološko naftni fakultet. Zagreb.
82. Marinić Pajc Lj., Rogošić M., Horvat A., Štrkalj A. (2012). Ravnotežna i kinetička analiza sorpcijskog vezanja bakra na dijatomejsku zemlju. *GOMABN* 51, 2, 97-122.
83. McBride M. B. (1994). *Environmental chemistry of soils*. Oxford University Press, New York. 406 pp.
84. McBride M., Sauve S., Hendershot W. (1997). Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *European Journal of Soil Science* 48, 337-346.
85. McLean J. E., Bledsoe B. E. (1992). Behavior of metals in soils. EPA Groundwater Issue, EPA/540/S-92/018. US EPA, Washington.
86. Mesić H., Bakšić D., Čidić A., Durn G., Husnjak S., Kisić I., Klaić D., Komesarović B., Mesić M., Milko S., Mileusnić M., Nakić Z., Novak T., Pernar N., Pilaš I., Romić D., Vrbek B., Zgorelec Ž. (2006). Priručnik za trajno motrenje tala Hrvatske. Prvo izdanje – radna verzija, Life Th ird Countries, LIFE05 TCY/CRO/000105. Agencija za zaštitu okoliša, Zagreb.
87. Mirošević N., Karoglan Kontić J. (2008). *Vinogradarstvo*. Nakladni zavod Globus, Zagreb.
88. Mohamed Z., Abdelkarim A., Ziat K., Mohamed S. (2016). Adsorption of Cu(II) onto natural clay: Equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Materials and Environmental Science*. 7(2): 566-570.
89. Mohr K. G. T. (2016). *Environmental Investigation and Remediation: 1,4-Dioxane and other Solvent Stabilizers*. CRC Press: Boca Roca, FL ---- Mohr, T. K. G. (2010.): *Environmental Investigation and Remediation: 1,4-Dioxane and Other Solvent Stabilizers*; CRC Press: Boca Roca, FL
90. Narodne Novine (2014). Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja. 9/2014. Zagreb. [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2014\\_01\\_9\\_167.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2014_01_9_167.html) Pristupljeno: 26.04.2019.
91. Ng C., Losso J. N., Marshall W. E., Rao R. .M. (2002). Freundlich adsorption isotherms of agricultural by product-based powdered activated carbons in a geosmin-water system, *Bioresour. Technol.* 85(2): 131–135.

92. Nicholls A. M., Mal T. K. (2003). Effects of lead and copper exposure on growth of an invasive weed *Lythrum salicaria* L. (Purple Loosestrife), *Ohio J Sci* 103(5): 129-133.
93. Nordberg G., F., Fowler B., A. (2007). *Handbook on the Toxicology of metals*, Third Edition. Burlington, Elsevier, 1-59.
94. Ondrašek G. (2015). Modeliranje biogeokemijskih procesa: primjer specijacije kadmija u saliniziranim vodnim resursima. U: *Voda u agroekosustavima* (G Ondrašek, ed), Sveučilišni udžbenik, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 320-329.
95. Oubagaranadin J. U. K., Murthy Z.V.P. (2010). Isotherm modeling and batch adsorber design for the adsorption of Cu(II) on a clay containing montmorillonite. *Applied Clay Science*. 50(3): 409-413.
96. Paradelo R., Moldes A.B., Rodríguez M., Barral M. T. (2008). Relationship between heavy metals and phytotoxicity in composts. *Ciencia y Tecnologia Alimentaria*, 6:2, 143-151.
97. Pavlović R., Dobrinić D. (1977). *Poljoprivredno zemljište u društveno ekonomskom sistemu. Savjetovanje u Zagrebu*.
98. Pernar N., Baksic D., Perković I. (2013). *Terenska i laboratorijska istraživanja tla, priručnik za uzorkovanje i analizu*. Šumarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu; Hrvatske šume d.o.o., Zagreb.
99. Phipps D.A. (1981). Chemistry and biochemistry of trace metals in biological systems. In: Lepp NW, editor. *Effect of heavy metal pollution on plants: effects of trace metals on plant function*, vol. I. London and New Jersey: Applied Sci Publ; p. 1–54.
100. Pierzynski G. M., Vance G. F., Sims J.T. (2005). *Soils and Environmental Quality*, 3rd Edition. CRC Press, Boca Raton.
101. Raos N. (2008). *Metali života - Metali smrti*. Školska knjiga, str.147
102. Reddy M. R., Perkins H. F. (1974). Fixation of Zn by clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 38 (229–231).
103. Reichman S. M. (2002). *The responses of plants to metal toxicity: A review focusing on copper, manganese and zinc*. Melbourne: The Australian Minerals & Energy Environment Foundation.
104. Reimann C., Siewers U., Tarvainen T., Bityukova L., Eriksson J., Gilucis A. Gregorauskiene V., Luksahev V. K., Matinian N. N., Pasiieczna A. (2003). *Agricultural Soils in Northern Europe: A geochemical Atlas*. *Geologisches Jahrbuch Sonderhefte*, Hannover. 279 pp.
105. Ritter J. (2012). *Soil erosion - Causes and effects*. Factsheet. Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs, Ontario.
106. Romić M. (2002). *Heavy metal contents, forms and redistribution in agricultural soils of the Zagreb region*. PhD Thesis. University of Zagreb Faculty of Agriculture.
107. Romić M., Romić D. (2003). Heavy metals distribution in agricultural topsoils in urban area. *Environmental Geology*. 43(7): 795-805.
108. Romić M., Romić D., Dolanjski D., Stričević I. (2004). Heavy Metals Accumulation in Topsoil from the Winegrowing Regions. Part 1. Factors which Control retention. *Agric Conspec Sci* 69(1): 1–10.
109. Romić D., Romić M., Ondrašek G., Dolanjski D., Stričević I., Salopek Z., Zovko M., Bakić H., Husnjak S., Igrc Barčić B., Barić B. (2007). *Pogodnost agro-ekosustava donje Neretve za*

integriranu hortikulturnu proizvodnju. Izvješće, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.

110. Romić M., Filipović L., Bakić H., Romić D. (2014). Copper Accumulation in Vineyard Soils: Distribution, Fractionation and Bioavailability Assessment. Environmental risk assessment of soil contamination. U: Hernandez Soriano M.C. (ur.), Environmental Risk Assessment of Soil Contamination. InTech. DOI: 10.5772/57266.
111. Roth E., Mancier V., Fabre B. (2012). Adsorption of cadmium on different granulometric soil fractions: Influence of organic matter and temperature. *Geoderma*. 189-190: 133-143.
112. Ružić I. (1998). Procjena rizika po zdravlje čovjeka i kvalitetu okoliša. *Hrvatske vode: časopis za vodno gospodarstvo (1330-1144)* 6 (22), 43-57.
113. Sanità di Toppi L., Gabbrielli R. (1999). Response to Cadmium in Higher Plants. *Environmental and Experimental Botany*, 41, 105-130.
114. Sastre J., Rauret G., Vedal M. (2006). Effect of the cationic composition of sorption solution on the quantification of sorption-desorption parameters of heavy metals in soils. *Environ. Pollut.* 140 (322-339).
115. Sauvé S., Martinez C. E., McBride M., Hendershot W. (2000). Adsorption of free lead by pedogenic oxides, ferrihydrite and leaf compost. *Soil Science Society of America Journal*. 64 (595-599).
116. Shahmohammadi-Kalalagh S., Babazadeh H., Nazemi A.H., Manshoury M. (2011). Isotherm and Kinetic Studies on Adsorption of Pb, Zn and Cu by Kaolinite. *Caspian Journal of Environmental Sciences*. Vol. 9, No.2 pp. 243-255.
117. Siegel F. R. (2002). *Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals*. Springer- Verlag Berlin Heidelberg New York, str. 218.
118. Silveira M.L.A., Alleoni L.R.F. (2003). Copper adsorption in tropical Oxisols. *Brazilian Archives of Biology and Technology*. V. 46, p. 529-36.
119. Sofilić T. (2014). Interna skripta iz Onečišćenje i zaštita tla, Metalurški fakultet, Sisak.
120. Soil Survey Division Staff (1993). *Soil Survey Manual – Agricultural Handbook No. 18*. Soil Conservation Service. U.S. Department of Agriculture.
121. Sposito G. (2008). *The Chemistry of Soils*. 2nd ed. Oxford University Press, New York. 330 pp.
122. Stevenson F.J. (1994). *Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions*. John Wiley and Sons, New York. 496 pp.
123. Stocking M., Murnaghan N. (2000). *Land Degradation-Guideline for Field Assessment*. Overseas Development Group, University of East Anglia, Norwich.
124. Stumm W., Morgan J. J. (1981). *Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. 2nd Edition, John Wiley & Sons Ltd., New York.
125. Šarić T., Sijahović E. (2017). Principi održivog korištenja zemljišta u poljoprivredi na nagibima. Zbornik radova/Simpozij: Unapređenje poljoprivrede, šumarstva i vodoprivrede u krškim, brdskim i planinskim područjima - racionalno korištenje i zaštita, 11 - 22.
126. Šimunić I., Špoljar A., Peremin Volf T. (2007). *Vježbe iz tloznanstva i popravka tla*, Visoko gospodarsko učilište u Križevcima.

127. Škorić A. (1986). Postanak, razvoj i sistematika tla. Fakultet poljoprivrednih znanosti, Zagreb.
128. Škorić A. (1991). Sastav i svojstva tla, pedološko i biljno ekološko značenje. Fakultet poljoprivrednih znanosti, Sveučilište u Zagrebu, Zavod za Pedologiju.
129. Škorić A. (1992). Priručnik za pedološka istraživanja. Sveučilište u Zagrebu, Fakultet poljoprivrednih znanosti – Zagreb, Zagreb.
130. Urushadze T. (2002). Soils in space and time: realities and challenge for the 21st century. In: Keynote lectures of 17th World Congress of Soil Science, Bangkok, Thailand, pp 3-23.
131. Usman A.R.A. (2008). The relative adsorption selectivities of Pb, Cu, Zn, Cd and Ni by soils developed on shale in New Valley, Egypt. *Geoderma*. 144 (334-343).
132. Vega F. A., Covelo E. F., Andrade M. L. (2006). Competitive sorption and desorption of heavy metals in mine soils: influence of mine soil characteristics. *J. Colloid Interf. Sci.* 298:2 (582–592).
133. Vega F. A., Covelo E. F., Vázquez J., Andrade M. L. (2007). Influence of mineral and organic components on copper, lead, and zinc sorption by acid soils. *Environ. Sci. Health. Part A*. 42 (2167-2173).
134. Vega F. A., Covelo E. F., Andrade M. L. (2008). A versatile parameter for comparing the capacities of soil for sorption and retention of heavy metals dumped individually or together: Results for cadmium, copper and lead in twenty soil horizons. *Journal of Colloid and Interface Science*, 327, 275-286 str.
135. Vega F. A., Covelo E. F., Andrade M. L. (2009). Hysteresis in the individual and competitive sorption of cadmium, copper and lead by various soil horizons. *J. Colloid Interf. Sci.* 331 (312–317).
136. Veli S., Alyüz B. (2007). Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. *Journal of Hazardous Materials*. 149(1): 226-233.
137. Vidaček Ž. (2001). Gospodarenje i zaštita tla u Hrvatskoj – Globalno stanje i preporuke. In: Zbornik radova i sažetaka IX kongres Hrvatskog tloznanstvenog društva, Brijuni, Croatia, pp 5-17.
138. Voegelin A., Tokpa G., Jacquat O., Barmettler K., Kretzschmar R. (2008). Zinc fractionation in contaminated soils by sequential and single extractions: influence of soil properties and zinc content. *J. Environ. Qual.* 37 (1190–1200).
139. Vukadinović V., Lončarić Z. (1998). Ishrana bilja. Poljoprivredni fakultet Sveučilišta u Osijeku. Osijek.
140. Wang S.Q., Zhou D.M., Wang Y.J., Chen, H.M. (2003). Effect of ophenylenediamine on Cu adsorption and desorption in red soil and its uptake by paddy rice (*Oryza sativa*). *Chemosphere*, v.51, p.77-83.
141. Wang S., Nan Z. (2009). Copper Sorption Behavior of Selected Soils of the Oasis in the Middle Reaches of Heihe River Basin, China. *Soil & Sediment Contamination*. 18: 74-86.
142. Wu J., Thompson M., Laird, D. (2009). Sorption and Desorption of Copper on Soil Clay Components. *Journal of Environmental Quality*. 28(1): 334-338.
143. Xie S., Wen Z., Zhan H., Jin M. (2018). An Experimental Study on the Adsorption and Desorption of Cu(II) in Silty Clay. *Geofluids*. <https://doi.org/10.1155/2018/3610921>.

144. Yin Y., Impellitteri C. A., You S. J., Allen H. E. (2002). The importance of organic matter distribution and exact soil: solution ratio on the desorption of heavy metals from soils. *The Science of the Total Environment*. 287 (107-119).
145. Yruela I. (2009). Copper in plants: acquisition, transport and interactions. *Funct Plant Biol* 36(5): 409-430.
146. Zovko M., Romić M. (2011). Soil contamination by trace metals: Geochemical behaviour as an element of risk assessment. U: Ahmad Dar, I. (ur.) *Earth and Environmental Sciences*. Rijeka, InTech, str. 437-456.
147. Zovko M. (2015). Procjena rizika zasljanjivanja i mobilnosti metala u poljoprivrednim tlima priobalnih riječnih dolina, doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet.

## **ŽIVOTOPIS**

Dorotea Petljak rođena je 09.06.1994. u Zagrebu. U razodblju 2001. do 2009. godine pohađa osnovnu školu Vugrovec – Kašina u Vugrovcu, Zagreb, nakon koje upisuje gimnaziju. Godine 2013. završava X. gimnaziju „Ivan Supek“ u Zagrebu. Iste godine upisuje preddiplomski studij Hortikulture na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Godine 2016. stječe akademski naziv sveučilišne prvostupnice inženjera hortikulture te nakon završenog preddiplomskog studija, u rujnu iste godine upisuje diplomski studij Agroekologije usmjerenja Agroekologija na Agronomskom fakultetu u Zagrebu. Tijekom akademskog obrazovanja je uspješno stjecala radno iskustvo kroz studentke poslove u tvrtkama raznih djelatnosti, te sudjelovala na tečajevima i radionicama za razvoj osobnih i profesionalnih vještina.