

Utjecaj primjene sredstava za vapnjenje na onečišćenje tla teškim metalima

Devčić, Ana

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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:204:077089>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-01**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

**UTJECAJ PRIMJENE SREDSTAVA ZA
VAPNENJE NA ONEČIŠĆENJE TLA
TEŠKIM METALIMA**

DIPLOMSKI RAD

Ana Devčić

Zagreb, rujan, 2024.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

Diplomski studij:

Ekološka poljoprivreda i agroturizam

**UTJECAJ PRIMJENE SREDSTAVA ZA
VAPNENJE NA ONEČIŠĆENJE TLA
TEŠKIM METALIMA**

DIPLOMSKI RAD

Ana Devčić

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Aleksandra Perčin

Zagreb, rujan, 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU AGRONOMSKI FAKULTET

IZJAVA STUDENTA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Ja, **Ana Devčić**, JMBAG 0178115202, rođen/a 19.08.1998. u Zagrebu, izjavljujem da sam samostalno izradila/izradio diplomski rad pod naslovom:

Utjecaj primjene sredstava za vapnjenje na onečišćenje tla teškim metalima

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 studenta/ice **Ana Devčić**, JMBAG 0178115202, naslova

Utjecaj primjene sredstava za vapnjenje na onečišćenje tla teškim metalima

obranjen je i ocijenjen ocjenom _____, dana _____

Povjerenstvo:

potpisi:

1. Izv.prof.dr.sc. Aleksandra Perčin mentor

2. Prof.dr.sc. Aleksandra Bensa član

3. Izv.prof.dr.sc. Tomislav Karažija član

Zahvala

Ovime se zahvaljujem mentorici izv. prof. dr. sc. Aleksandri Perčin na ukazanom povjerenju, vodstvu i prenesenom znanju vezanom za ovaj rad i proteklo studiranje.

Ovime se zahvaljujem profesorima koji su se trudili prenijeti znanje iz predmeta kojima su me podučavali.

Ovime se zahvaljujem mojoj majci koja je uvijek bila uz mene kada je bilo potrebno, te mi pojednostavila školovanje savjetima i financijski.

Ovime se zahvaljujem i tati koji je bio uz mene, kao i bratu Ivanu i dečku Dominiku.

Sadržaj

Sažetak.....	7
Summary.....	8
1. Uvod.....	1
1.1. Cilj rada.....	1
2. Pregled literature.....	2
2.1. Kiselost tla – uzroci, posljedice i stanje u RH.....	2
2.2. Vapnjenje i materijali za vapnjenje.....	5
2.3. Vapnjenje i teški metali u tlu.....	8
3. Materijali i metode.....	10
3.1. Lokacija, pokusni tretmani i uvjeti istraživanja.....	10
3.2. Tip tla i uzorkovanje.....	13
3.3. Laboratorijska analiza.....	15
3.4. Statistička analiza.....	15
4. Rezultati.....	16
4.1. Akumulirani sadržaj teških metala u tlu nakon šestogodišnje primjene materijala za vapnjenje.....	16
4.2. Ovisnost akumuliranih metala u tlu o reakciji tla i sadržaju mobilnog aluminija.....	24
5. Zaključci.....	26
6. Literatura.....	27
Životopis.....	31

Sažetak

Diplomskog rada studenta/ice Ana Devčić, naslova

Utjecaj primjene sredstava za vapnjenje na onečišćenje tla teškim metalima

Prekomjerna kiselost tla je faktor ograničenja koji određuje učinkovitost biljno-uzgojnih zahvata na mnogim poljoprivrednim gospodarstvima u Hrvatskoj. Kao rješenje provodi se vapnjenje koje uz pozitivne strane (ovisno o podrijetlu vapnenih materijala) može imati i negativne implikacije na okoliš, osobito s aspekta akumulacije teških metala u tlu. Cilj diplomskog rada bio je utvrditi utjecaj šestogodišnje primjene rastućih doza različitih materijala za vapnjenje na akumulirani sadržaj kroma, bakra, nikla, olova, cinka i kobalta u tlu. Istraživanje je uključivalo analizu 20 arhiviranih uzoraka tla (5 tretmana i 4 ponavljanja) prikupljenih 2020. godine sa stacionarnog poljskog pokusa smještenog u središnjem dijelu Hrvatske (lokalitet Popovača) nakon šestogodišnje primjene rastućih doza (0, 2 i 4 t/ha) različitih vapnenih materijala (agrovapno i hidratizirano vapno). Sadržaj Cr, Cu, Ni, Pb, Zn i Co utvrđen je pXRF metodom, reakcija tla se utvrdila potencijometrijom, a metodom po Sokolovu sadržaj mobilnog aluminija. Nakon šestogodišnje primjene materijala za vapnjenje, reakcija tla (pH vrijednost) značajno se povisila s 4,53 na 5,85, dok se istovremeno sadržaj mobilnog aluminija smanjio s 2,28 mg/100 g tla na 0,23 mg/100 g tla. Sadržaj promatranih metala u tlu dodatkom primijenjenih materijala za vapnjenje nije značajno varirao u odnosu na kontrolu i kretao se u rasponu od: 99,3 mg Cr/kg do 115,5 mg Cr/kg; 18,8 mg Cu/kg do 23,3 mg Cu/kg; 31,8 mg Ni/kg do 40,8 mg Ni/kg; 18,8 mg Pb/kg do 20,8 mg Pb/kg; 81,5 mg Zn/kg do 87,0 mg Zn/kg; 28,4 mg Co/kg do 23,1 mg Co/kg. Ukupna šestogodišnja primjena agrovapna i hidratiziranog vapna u rasponu od 10-30 t/ha mogla je doprinijeti neznatnim količinama akumuliranih metala u tlu (0,027-0,082 mg Cr/kg; 0,006-0,018 mg Ni/kg; 0,008 – 0,024 mg Cu/kg; 0,014 – 0,041 mg Pb/kg; 0,024-0,071 mg Zn/kg) i rezultati ukazuju da je primjena materijala za vapnjenje doprinijela relativnom smanjenju sadržaja olova, cinka i kobalta tlu. Istraživano tlo u cijelosti je onečišćeno kromom, a dijelovi pokusne površine pod kontrolnim tretmanom i tretmanom s ukupno primijenjenih 10 t/ha agrovapna onečišćeni su niklom i cinkom.

Ključne riječi: vapnjenje, krom, bakar, nikal, olovo, cink, kobalt

Summary

Of the master's thesis - student **Ana Devčić**, entitled

Impact of use of liming materials on the soil pollution by heavy metals

Excessive soil acidity is a limiting factor that affects the effectiveness of agricultural practices on many farms in Croatia. As a solution, liming is implemented, which can have both positive (depending on the origin of the liming materials) and negative implications for the environment, especially regarding the accumulation of heavy metals in the soil. The aim of the research was to determine the six years impact of application of increasing doses of different liming materials on the accumulated content of chromium, copper, nickel, lead, zinc, and cobalt in the soil. The study included 20 archived soil samples (from 5 treatments and 4 replication) collected in 2020 from a stationary field experiment located in central Croatia (Popovača site) after six years of applying increasing doses (0, 2, and 4 t/ha) of various liming materials (agricultural lime and hydrated lime). The content of Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, and Co was determined using pXRF (portable X-ray fluorescence) method, soil reaction (pH value) was assessed by potentiometric method, and the mobile aluminium content was determined by the Sokolov method. After six years of liming materials application, the soil pH significantly increased from 4.53 to 5.85, while the mobile aluminium content simultaneously decreased from 2.28 mg/100 g soil to 0.23 mg/100 g soil. The content of observed metals in the soil did not significantly vary compared to the control and ranged as follows: 99.3 mg Cr/kg to 115.5 mg Cr/kg; 18.8 mg Cu/kg to 23.3 mg Cu/kg; 31.8 mg Ni/kg to 40.8 mg Ni/kg; 18.8 mg Pb/kg to 20.8 mg Pb/kg; 81.5 mg Zn/kg to 87.0 mg Zn/kg; 28.4 mg Co/kg to 23.1 mg Co/kg. The total six-year application of agricultural lime and hydrated lime in the range of 10-30 t/ha could contribute to minimal amounts of accumulated metals in the soil (0.027-0.082 mg Cr/kg; 0.006-0.018 mg Ni/kg; 0.008 – 0.024 mg Cu/kg; 0.014 – 0.041 mg Pb/kg; 0.024-0.071 mg Zn/kg), and the results indicate that liming materials application led to a relative reduction in lead, zinc, and cobalt content in the soil. The soil in investigation location is contaminated with chromium, while parts of the experimental area under control treatment and treatment with a total application of 10 t/ha of agricultural lime are contaminated with nickel and zinc.

Keywords: liming, chromium, copper, nickel, lead, zinc, cobalt

1. Uvod

Najveći i najznačajniji prirodni resurs čovječanstva je tlo, no pretjerano i neodgovorno korištenje tla uzrokuje degradaciju i smanjenje njegove produktivnosti. Degradacija tla je vrlo spor proces pa se na njega nije obraćala prevelika pozornost kako bi se pravovremenom reakcijom ublažile nadolazeće posljedice, stoga je danas tlo briga svih nas i odgovornost je cjelokupne društvene zajednice (Vukadinović i Vukadinović, 2011.). Prema sastavu, tlo kao heterogeni materijal sastoji se od čvrste, tekuće i plinovite faze, koje utječu na opskrbu korijena hranivima i međusobno su usko povezane. Glavni rezervoar hraniva je čvrsta faza koja sadrži anorganski i organski dio, a kako bi korijen primio hraniva potrebna je tekuća faza odnosno otopina tla koja je sposobna za transport hraniva u tlu. Za izmjenu plinova između različitih živućih organizama i atmosfere odgovorna je plinovita faza (Ćustić, 2000.).

Reakcija tla (pH) ponekad se smatra glavnim kemijskim svojstvom tla jer višestruko utječe na dinamiku hraniva u tlu i druga kemijska svojstva tla kao i na rast biljaka (Hartemink i Barrow, 2023.). O pH vrijednosti ovisi hoće li biljka primati više kationa ili aniona, a najpovoljnija pH vrijednost je između pet i sedam. pH vrijednosti manje od pet ukazuju na kiselost tla, a uzroci mogu biti različiti (kisele kiše, lučenje vodikovog iona iz korijena, nitrifikacija, te klima koja utječe na ispiranje kalcija) (Ćustić, 2000.). Zbog toga se poseže za vapnjenjem, agrotehničkom mjerom kojom se u kiselo tlo primjenjuju materijalakoja sadrže kalcij i/ili magnezij kako bi neutralizirali prekomjernu kiselost tla (Lončarić, 2015.). Vapnjenje je danas uz gnojidbu i obradu tla jedan od najvažnijih agrotehničkih zahvata koji se posljednjih godina provodi sve većim intenzitetom. Uz pozitivne strane, vapnjenje može djelomično i negativno utjecati na okoliš što ovisi o podrijetlu vapnenih materijala, osobito s aspekta akumulacije teških metala u tlu. Primjerice, vapnjenje može povećati adsorpciju kobalta, cinka i bakra u tlu, ali i utjecati na povećano ispiranje metala iz tla, kao i povećani unos mangana, nikla, olova i kadmija u biljke (Holland i sur., 2018.). Durn i sur. (1993.) su izvijestili da primjena materijala za vapnjenje s područja sjeverozapadne Hrvatske može godišnje doprinijeti akumulaciji cinka u rasponu od 0,150 kg/ha do 0,330 kg/ha, bakra od 0,051 kg/ha do 0,216 kg/ha, a kadmija od 0,007 kg/ha do 0,165 kg/ha. Sve navedeno nameće potrebu za kontinuiranim monitoringom poljoprivrednih tala kako bi se očuvala proizvodna uloga tla.

1.1. Cilj rada

Cilj diplomskog rada bio je utvrditi utjecaj šestogodišnje primjene rastućih doza različitih materijala za vapnjenje na akumulirani sadržaj kroma, bakra, nikla, olova, cinka i kobalta u tlu.

2. Pregled literature

2.1. Kiselost tla – uzroci, posljedice i stanje u RH

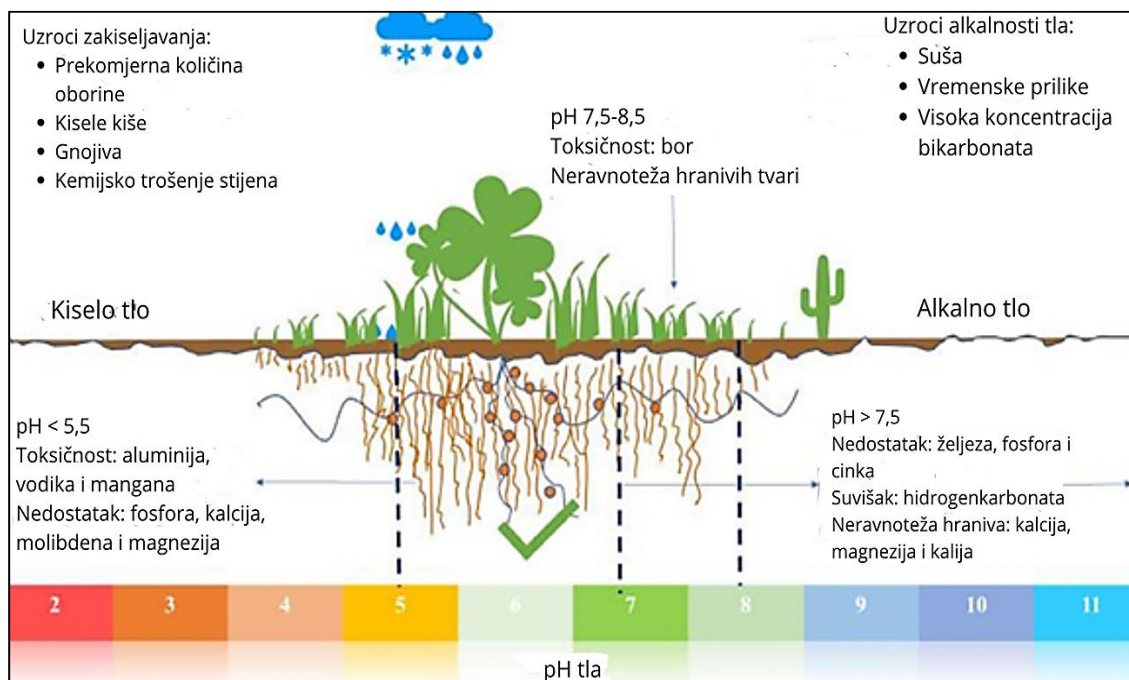
Prije trideset godina Gračanin (1994.) je istaknuo i opisao važnost tla, a time i definirao njegove uloge. Navodi da je tlo osnova života čovjeka jer je tlo nositelj cjelokupne poljoprivredne i šumske proizvodnje pri čemu provodi cijeli niz važnih funkcija (zadržava, veže i razgrađuje štetne tvari koje s oborinama ili prašinom odnosno aerosolom dospijevaju na ili u tlo). Smatra da je tlo siguran filter za gnojiva, herbicide, insekticide i fungicide jer će spriječiti da navedene tvari dospiju u podzemne vode. Također je pretpostavio da će tlo omogućiti ekološko kruženje biogenih elemenata i nesmetani razvitak i trajni opstanak biljnih vrsta i biljnih zajednica. Obzirom na sve želje i zahtjeve koje je čovjek imao i ima prema tlu, očekivalo bi se da će se na isti način i brinuti o njemu, ali kako to nije slučaj sve više se zamjećuje da tlo ne uspijeva u potpunosti obavljati svoje uloge i da zbog njegovog pretjeranog iskorištavanja sve su više i druge sastavnice okoliša pod negativnim utjecajem antropogenog djelovanja. Reakcija tla (pH vrijednost) jedna je od mnogih značajki tla koja je itekako važna u mnogim ulogama tla i može biti značajno izmijenjena zbog antropogenog i prirodnog utjecaja. Zakiseljavanje tla je važan edafski stres, koji dovodi do ispiranja kationa, nestabilnosti u strukturi agregata tla, povećava toksičnost metala, smanjuje dostupnost hranjivih tvari u tlu i posljedično utječe na biološka svojstva tla i rast biljaka (Yadav i sur., 2021.).

pH vrijednost tla je koristan pokazatelj stanja tla i utječe na brojne kemijske reakcije i procese u tlu (Sparks, 2003.). U kiselim tlima (pH < 5) prevladava vodikov ion, stoga vlada antagonizam s kationima, te im je otežan ulazak u biljku. Također se javlja nedostatak kalcija, magnezija, molibdena, kalija i dušika zbog slabe mikrobiološke aktivnosti i mineralizacije. U alkalnim tlima (pH > 7) prevladava hidroksidni ion i bikarbonatni ion, što promiče usvajanje kationa, a otežava ulazak aniona. U alkalnim tlima zabilježene su povoljne količine kalcija i magnezija, ali i nedostatak željeza, mangana, cinka i bakra (Ćustić, 2000.). Pored kalcija u kiselim tlima javlja se i nedostatak magnezija zbog ispiranja baza, a u alkalnim tlima nedostatak magnezija rezultat je njegovog antagonizma s ostalim kationima kao posljedica intenzivne gnojidbe tla kalijevim ili dušičnim gnojivima u amonijskom obliku (Čoga i Slunjski, 2018.).

Prema Mesiću (2001.) brojni istraživači navode i sadržaj aluminija u tlu kao temeljni problem većine jako kiselih tala. S jedne strane zato što visoka koncentracija mobilnog aluminija djeluje toksično, a s druge strane zbog slabije pristupačnosti fosfora u jako kiselim tlima što pogoduje stvaranju netopivih aluminijevih fosfata. Najreaktivnije komponente kiselih tala su oksidi aluminija, željeza i mangana, osobito njihovi slabo kristalizirani oblici. Ivezić i Karalić (2015.) objašnjavaju da pri pH vrijednostima tla nižim od 5 prevladava toksični utjecaj aluminijevih i manganovih iona. Pri još nižim vrijednostima izražen je i toksični utjecaj vodikovih iona, kao i aktivacija toksičnih metala poput kadmija, žive, kroma i olova, te poremećaj u mikrobiološkoj aktivnosti,

zmanjenoj pristupačnosti fosfora i mikroelemenata u anionskom obliku kao i ispiranje kalcija i magnezija. Osim toga, snižen sadržaj osnovnih kationa (Na, Ca, Mg i K) u tlu kao rezultat ispiranja i povećane topljivosti toksičnih metala (Al i Mn) u tlu ograničavaju biljci pristup vodi i hranjivim tvarima, uzrokujući tako ozbiljno oštećenje korijena, smanjenje u prinosu usjeva i povećanju osjetljivosti biljaka na patogene (Yadav i sur., 2021.). Zbog navedenih negativnih posljedica izražene kiselosti tla ($\text{pH} < 5$ i $\text{pH} < 4$) i problema koji se javljaju potrebno je pravovremeno provesti mjere popravka suviše kiselosti tla.

Kiselost tla koja uzrokuje sve navedene posljedice može biti uvjetovana antropogenim, ali i prirodnim procesima. Tla određenih regija prirodno su kisela zbog sastava matičnog supstrata, ali povećanje zakiseljavanja tla kao rezultat ubrzanih antropogenih aktivnosti postaje globalni problem. Visoke emisije kiselih prekursora (dušika, sumpora i ugljičnog dioksida) u atmosferi uglavnom su odgovorne za kisele oborine, koje su posljedično glavni čimbenik zakiseljavanja tla. Dugotrajna primjena dušičnih gnojiva uvelike pridonosi zakiseljavanju poljoprivrednog tla (Yadav i sur., 2021.). Također, ispiranje baza iz tla uslijed velike količine oborina također doprinosi zakiseljavanju tla (slika 2.1.1.) (Msimbira i Smith, 2020.).



Slika 2.1.1. Uzroci i posljedice kiselosti tla
Izvor: Prilagođeno od Msimbira i Smith (2020.)

Kisela tla su široko rasprostranjena i pokrivaju gotovo 40 % ukupnih svjetskih obradivih površina (Yadav i sur., 2021.). Većina kiselih tala smještena je u vlažnim i subhumidnim regijama u kojima dominira hladna i umjerena klima (Hartemink i Barrow, 2023.). Nažalost u Republici Hrvatskoj također ima puno kiselih tala osobito u najrazvijenijem poljoprivrednom dijelu, točnije u Panonskoj regiji gdje se uzgaja i

proizvodi oko 80 % poljoprivrednih sirovina i prerađevina. Smatra se da je prisutno preko 70 % tala na kojima je potrebno provesti vapnjenje neovisno o kojem obliku poljoprivredne proizvodnje bila riječ, konvencionalnoj ili ekološkoj poljoprivredi (Bašić, 2004.). U Republici Hrvatskoj (RH) ukupna površina kiselih tala iznosi 831704 ha (tablica 2.1.1.), što predstavlja oko 32 % u odnosu na ukupnu površinu poljoprivrednog zemljišta (Mesić i sur., 2018.).

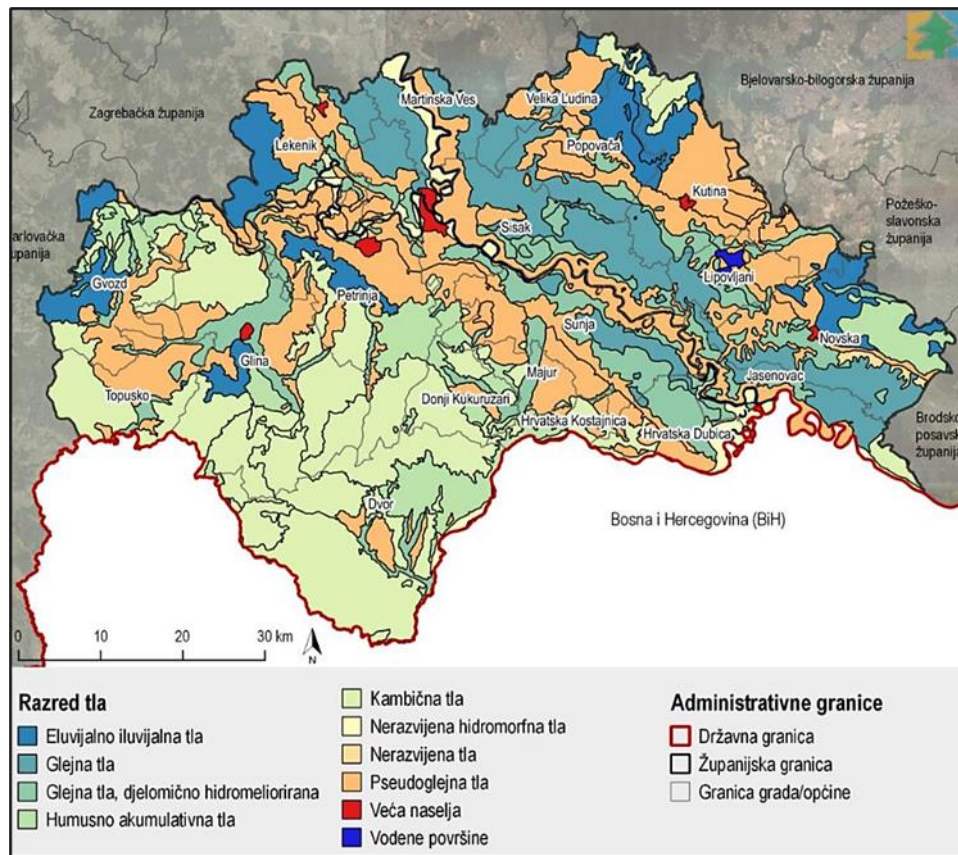
Tablica 2.1.1. Popis važnijih tipova tala s kiselom reakcijom na poljoprivrednom zemljištu RH

Odjel	Klasa	Tip tla	Stupanj kiselosti tla (pH)		Površina / ha
			Variranje	Dominantni	
Automorfna tla	Humusno akumulativna tla	Ranker	Kisela do jako kisela	Kisela	16866
	Kambična tla	Distrično smeđe tlo	Kisela do jako kisela	Kisela	73950
	Eluvijalno iluvijalna tla	Lesivirano tlo	Slabo do jako kisela tla	Kisela	343830
Hidromorfna tla	Pseudoglejna tla	Pseudoglej	Slabo do jako kisela tla	Kisela	307453
	Glejna tla	Pseudoglej-glej	Kisela do jako kisela tla	Kisela	71569
	Antropogena hidromorfna tla	Hidromeliorirani drenažom pseudoglej	Slabo do jako kisela tla	Kisela	16232
		Hidromeliorirani drenažom pseudoglej-glej	Kisela do jako kisela tla	Kisela	1804
Ukupna površina					831704

Izvor: Mesić i sur. (2018.).

Obzirom da se istraživanje u sklopu ovog diplomskog rada baziralo na uzorcima tla s poljoprivredne površine iz Sisačko-moslavačke županije, kratko će se opisati tla iz tog područja RH. Sisačko-moslavačka županija geografski pripada središnjem dijelu Hrvatske i zauzima 4468 km², odnosno prekriva 7,89 % teritorija RH. Prostor županije se može podijeliti u tri geografske cjeline: gorska područja, brdsko-brežuljkasta područja i područja riječnih dolina (Program zaštite okoliša Sisačko-moslavačke županije 2018.-2021.). Prema Vukadinović i Vukadinović (2011.) najzastupljeniji tipovi tla Sisačko-moslavačke županije pripadaju odjelu automorfnih i hidromorfnih tala. Prema Namjenskoj pedološkoj karti RH (Bogunović i sur., 1996.) najzastupljeniji razredi tala u ovoj županiji pripadaju pseudoglejnim i kambičnim tlima (Slika 2.1.2.). Od ukupne površine ove županije 17,4 % površine prekriveno je poljoprivrednim zemljištem, od čega je 9,0 % obradivih površina. Od kiselih tala na poljoprivrednim površinama prevladavaju kiselo smeđe tlo na reliktnoj crvenici, pseudoglej obrončani i močvarno glejno tlo (Mesić i sur. 2006.). U Sisačko-moslavačkoj županiji su poljoprivreda, otpad, promet i industrija glavni sektorski pritisci na tlo koji mogu

doprinijeti i dodatnom zakiseljavanju tla (Program zaštite okoliša Sisačko-moslavačke županije 2018.-2021.).



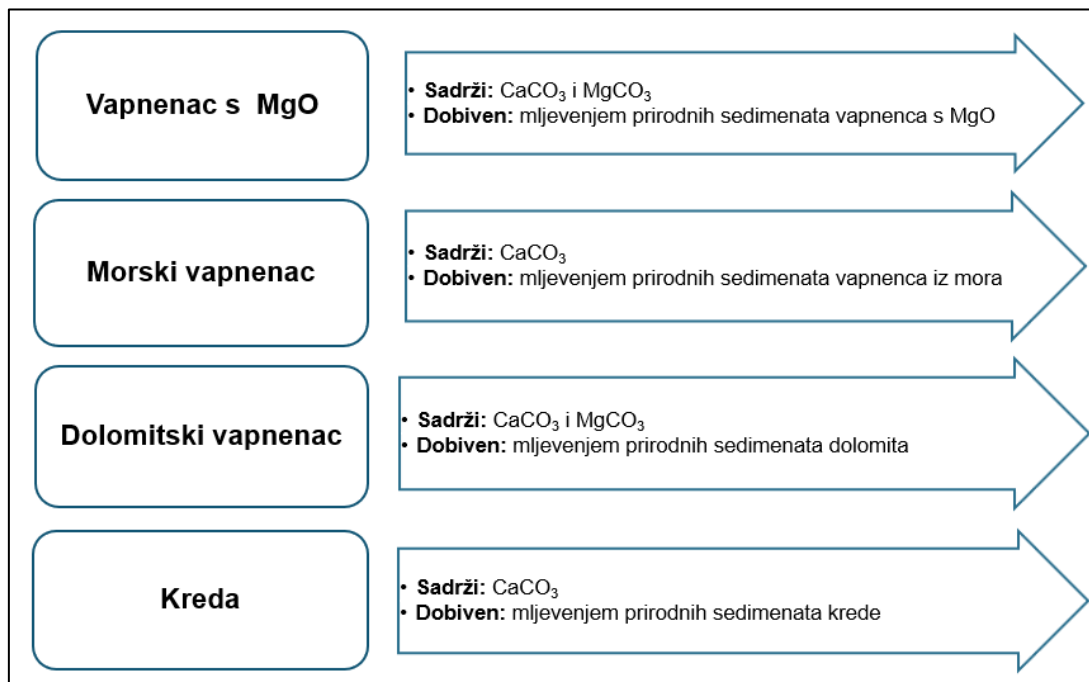
Slika 2.1.2. Prostorni raspored klasa tala na Području Sisačko-moslavačke županije
Izvor: Program zaštite okoliša Sisačko-moslavačke županije 2018.-2021. godine (2018.)

2.2. Vapnjenje i materijali za vapnjenje

Vapnjenje, kalcifikacija ili kalcizacija je proces obogaćivanja tla kalcijem radi povećanja njegove plodnosti. To uključuje smanjenje ili uklanjanje kiselosti tla, poboljšanje njegove strukture i poticanje korisnih bakterijskih procesa. Tek nakon toga dolazi opskrba tla kalcijem kao biljnim hranivom, biogenim elementom (Agroklub 2013.) Cilj vapnjenja je neutralizacija prekomjerne kiselosti tla i postizanja ciljane pH vrijednosti (Lončarić, 2015.). Prema Mesiću i sur. (2008.) vapnjenje u Hrvatskoj nije zastupljeno u mjeri koja bi osiguravala „održivost“ u gospodarenju tlom, što znači kako se u tlo dodaje manje kalcija i magnezija u odnosu na njihovo iznošenje prinosom različitih usjeva.

Od materijala za vapnjenje koristi se svaki materijal koji sadrži kalcij i/ili magnezij u oblicima koji imaju mogućnost podignuti pH vrijednosti tla do željene razine. Materijali za vapnjenje su kalcijevi i/ili magnezijevi oksidi, karbonati, hidroksidi i silikati, a ako ispunjavanju zakonom propisane kriterije mogu se koristiti industrijski nusproizvodi i

otpadne tvari. Od prirodnih materijala primjenjuju se: vapnenac, vapnenac s magnezijevim oksidom, morski vapnenac, dolomitski vapnenac i kreda (slika 2.2.1.). (Lončarić, 2015.).



Slika 2.2.1. Materijali za vapnjenje
Prilagođeno od Lončarić (2015.)

Od prirodnih sedimenata vapnenca, dolomita ili krede mljevenjem i suspendiranjem u vodi, vapnenca s magnezijevim oksidom dobiva se suspenzija karbonata, proizvod koji kao osnovni sastojak sadrži kalcijev karbonat i/ili magnezijev karbonat. U oksidna i hidroksidna vapna prirodnog podrijetla spadaju paljeno (živo) vapno, dolomitsko paljeno vapno, paljeno vapno s magnezijevim oksidom, gašeno paljeno vapno, gašeno paljeno vapno s magnezijevim oksidom, gašeno dolomitsko paljeno vapno i gašena vapnena suspenzija. Osnovni sastojci vapna su kalcijev oksid i magnezijev oksid. Paljeno vapno se dobiva spaljivanjem vapnenca ili dolomita, a gašeno paljeno vapno nastaje dodavanjem vode. Gašeno vapno sadrži kalcijev hidroksid, a ako je izvorište dolomit, sadrži i magnezijev hidroksid. Gašena vapnena suspenzija se dobiva suspendiranjem gašenog vapna u vodi (Lončarić, 2015.).

Prema vrsti i kvaliteti materijala za vapnjenje najčešće korišteni materijal za ratarske usjeve i travnjake je mljeveni vapnenac. Slijedeće najčešće korišteni materijal je dolomitni vapnenac, te gašeno vapno, peletizirani materijali, prirodni školjkasti pijesak i paljeno vapno. Od alternativnih materijala koriste se industrijski nusprodukti slični gipsu. Kod materijala za vapnjenje važna je vrijednost neutralizacije i veličina čestica. Istraživanja ukazuju kako je najfiniji materijal najbolji za podizanje pH vrijednosti tla i smanjivanje koncentracije mobilnog aluminija u tlu (Holland i sur., 2018.).

Prema Iveziću i Karaliću (2015.) vapnjenje se može provoditi u svako doba godine kada je moguća obrada tla, no ne smije se provoditi zajedno s gnojivima koja

sadrže amonijev ion i preporuka je da se provede u više navrata jer to rezultira boljom raspodjelom na površini. Zbog toga se preporuča zaoravanje jednog dijela tijekom osnovne obrade, a unošenje drugog dijela pliće u tlo prije pripreme tla za sjetvu. Za granulirane materijale poželjno je koristiti centrifugalni raspršivač za mineralna gnojiva, a za praškaste materijale raspodjeljivač pužnog tipa. Nakon vapnjenja potrebno je provesti humizaciju s preparatima na bazi huminskih kiselina koji između ostalog i neutraliziraju nagle promjene pH vrijednosti tla zbog sposobnosti puferiranja viška/manjka slobodnih vodikovih iona, ali i zbog sposobnosti da vežu toksične elemente u tlu (Gluhić, 2017.). Učinak vapnjenja ovisi o početnoj kiselosti tla, neutralizacijskoj vrijednosti materijala za vapnjenje, dozi vapnenog materijala i količini vode u tlu. Na kiselijim tlama djelovanje materijala za vapnjenje je brže u odnosu na manje kisela tla, te se ciljana pH vrijednost može postići u prvoj vegetacijskoj sezoni. Presudan utjecaj na brzinu neutralizacije kiselosti tla ima vrsta materijala za vapnjenje (Karalić i sur., 2015.).

U RH materijale za vapnjenje proizvode Holcim Agrocal iz Pazina i Intercal iz Sirača. Prema istraživanjima iz Holcima materijale za vapnjenje najbolje je primijeniti u vrijeme kada je tlo potpuno suho, što je obično nakon žetve, ali na osnovu analize tla kako ne bi došlo do negativnog učinka zbog prekomjernog zasićenja tla. Holcim Agrocal materijali za vapnjenje su prirodni izvor kalcija i magnezija i mogu se upotrebljavati i u ekološkoj proizvodnji (Holcim Hrvatska, 2024.), a iz tablice 2.2.1. uočava se koje se količine tih materijala mogu primijeniti ovisno o teksturi tla, ali i pH vrijednosti tla.

Tablica 2.2.1. Preporučane količine materijala za vapnjenje ovisno o kiselosti i teksturi tla

Tekstura tla	Jako kiselo tlo	pH < 4,5	Kiselo tlo	pH 4,5 – 5,5
	t/ha	kg/m ³	t/ha	kg/m ³
Pjeskovito tlo	3-6	0,3-0,6	2-4	0,2-0,4
Ilovasto tlo	6-12	0,6-1,2	4-8	0,4-0,8
Glinovito tlo	12-18	1,2-1,8	6-12	0,6-1,2

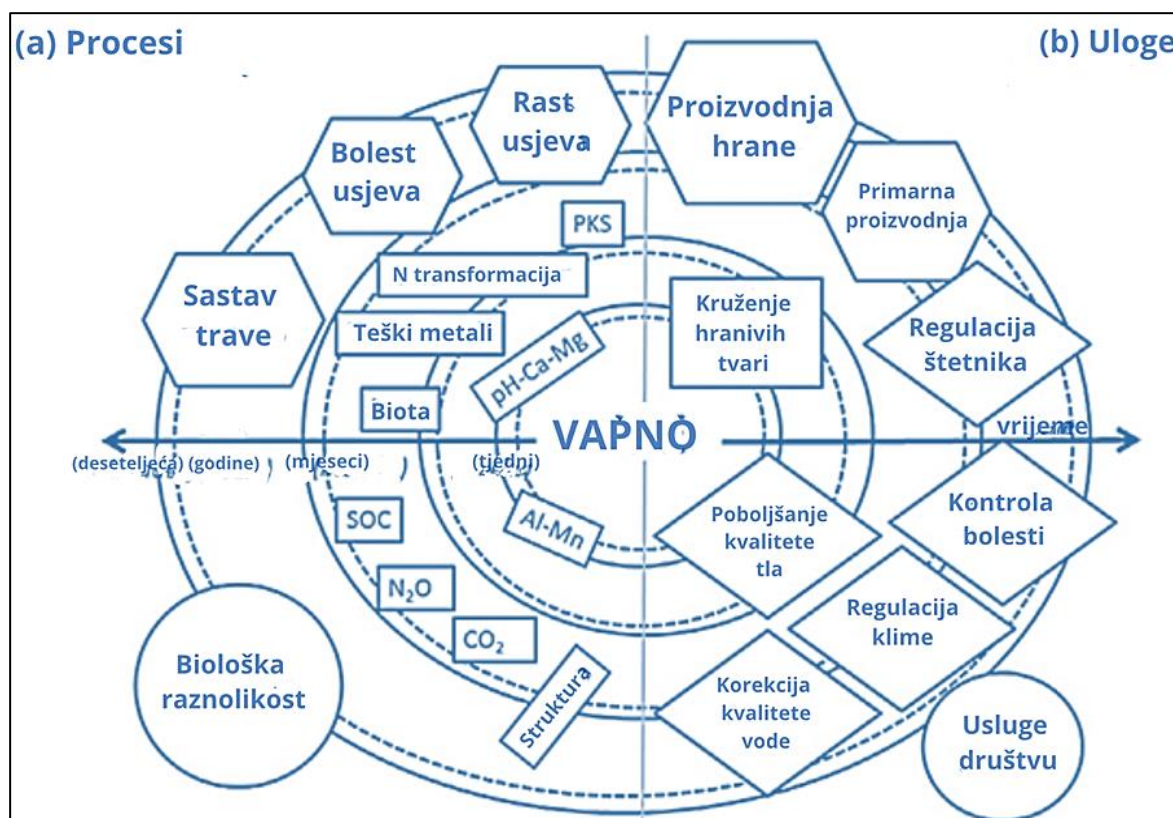
Izvor: Holcim Hrvatska, 2024.

S druge strane diljem svijeta svake godine se proizvede milijun tona poljoprivrednog i industrijskog otpada bogatog kalcijem, primjerice školjke, tvrdi oklop morskih životinja i ljuske jajeta koji su biološki izvori i sadrže različite organske spojeve. Mulj i dolomit su anorganski otpad bogat kalcijem koji se globalno proizvode u višku. Otpad ljuski jajeta svrstava se u industrijski i poljoprivredni otpad, a može se koristiti za proizvodnju gnojiva i dodataka stočnoj hrani. Na ovaj način smanjilo bi se onečišćenje okoliša i zbrinule bi se ljuske jajeta u kojima je prisutno 95 % kalcijeva karbonata u obliku kalcita i 5 % organskog materijala. Nažalost većina tih organskih i anorganskih nusproizvoda se odlaže na deponije. Kako bi se smanjilo onečišćenje prisutno u obliku krutog otpada, ovi poljoprivredni i industrijski nusproizvodi bi se trebali

preraditi i koristiti kao alternativa materijalima za vapnjenje pri čemu bi itekako bili ekonomični i ekološki prihvatljiviji (Yadav i sur., 2021.)

2.3. Vapnjenje i teški metali u tlu

Vapnjenje kao agrotehnička mjera kako je već gore navedeno rezultira s nekolicinom pozitivnih učinaka na tlo. Neovisno o kojem vremenskom razdoblju nakon primjene materijala za vapnjenje je riječ (tjedni, mjeseci, godine, dekade) vapnjenje osim na pH vrijednost tla utječe i na ugljik i dušik u tlu, mikrobiologiju tla, strukturu tla, ali i na sadržaj teških metala u tlu (slika 2.3.1.) (Holland i sur., 2018.).



Slika 2.3.1. Utjecaj vapnjenja na procese u tlu
Izvor: Prilagođeno od Holland i sur. (2018.)

Teški metali (kobalt, bakar, krom, nikal, cink, olovo, kadmij, živa) se uglavnom nakupljaju u površinskom sloju tla i za razliku od organskih tvari nisu biorazgradivi već samo mijenjaju svoje oksidacijsko stanje i vrlo su postojani u prirodi i okolišu. U tlu su prisutni zbog geogenog podrijetla, ali prekomjerne količine u tlu većinom su rezultat ljudske aktivnosti (industrija, transport, otpad, primjena pesticida i gnojiva) (Xu i sur., 2021.). Akumulacija teških metala u tlu također može biti posljedica prometa, industrije, izgaranja fosilnih goriva, odlaganja otpada, proizvodnje energije, ispuštanja otpadnih voda, kao i primjene gnojiva i pesticida (Stančić i sur., 2015.).

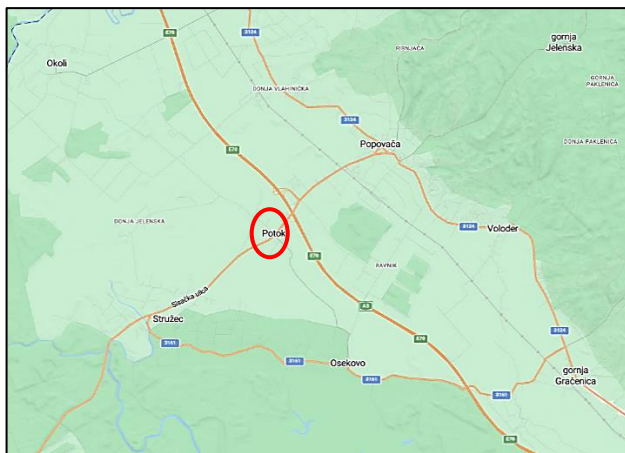
Vapnjenjem se može dvojako utjecati na sadržaj teških metala u tlu, bilo da se materijalima za vapnjenje doda određena količina teških metala, pa utječe na njihovu akumulaciju u tlu, bilo da se kao posljedica povećanja pH vrijednosti smanji

bioraspoloživost metala u tlu. Primjerice, vapneni materijali iz dva kamenoloma sa sjeverozapada Hrvatske (blizina Varaždina) u rasponu su sadržavali 0,003 do 0,105 mg Hg/kg; 0,07 do 1,5 mg Cd/kg; 0,9 do 3,4 mg Cu/kg; 0,8 do 2,8 mg Co/kg; 4 do 11 mg Zn/kg; 5 do 60 mg Mn/kg i 64 do 310 mg Fe/kg (Durn i sur., 1993.). Prema He i sur. (2021.) primjena vapnenih materijala ublažava zakiseljavanje tla, ali ima negativan učinak na akumulaciju kadmija u usjevima. Nažalost još uvijek nije poznato koji čimbenici ograničavaju povećanje pH vrijednosti tla i smanjenje nakupljanja kadmija u usjevima pri primjeni materijala za vapnjenje kao mjere sanacije tla onečišćenog kadmijem. Prema Nkongolo i sur. (2013.) dugoročni učinak vapnjenja je značajan za bioraspoloživost metala i pH tla. Navode da površine na kojima je provedeno vapnjenje imaju manje količine bioraspoloživih metala u odnosu na nevapnene površine. Zabilježili su značajno smanjenje bioraspoloživih količina aluminija, željeza, mangana, kalija i stroncija, te mjerljivo smanjenje nikla, cinka, bakra i kobalta. Također, njihovo istraživanje ukazuje na porast sadržaja bioraspoloživih količina kalcija i magnezija na površinama na kojima je provedeno vapnjenje. Prema Xu i sur. (2021.) toksičnost i bioraspoloživost teških metala u tlu uglavnom ovisi o aktivnosti slobodnih iona, stoga je pH vrijednost tla najvažniji čimbenik koji utječe na dostupnost bakra i kadmija. Što je ona niža, pokretljivost i aktivnost bakra i kadmija je veća, stoga je učinkovita mjera za smanjenje njihove aktivnosti i pokretljivosti dodavanje vapna. Prema Lončariću i sur. (2012.) vapnjenje značajno smanjuje (za 50 %) raspoloživost teških metala. Istraživanje iz Kine ukazuje da vapnjenje može smanjiti usvajanje kadmija iz tla u usjeve i time smanjiti rizik negativnih posljedica po ljudsko zdravlje koje ovaj metal može prouzročiti ako dospije u hranidbeni lanac (He i sur., 2021.).

3. Materijali i metode

3.1. Lokacija, pokusni tretmani i uvjeti istraživanja

Istraživanje u sklopu ovog diplomskog rada temeljilo se na analizi uzoraka tla prikupljenih sa stacionarnog pokusa smještenog na lokaciji Potok u blizini Siska (slika 3.1.1.). Pokusna površina dio je šestogodišnjeg istraživanja učinkovitosti vapnenih materijala poduzeća Intercal d.o.o. u korekciji suviše kiseline tla. Pokus je postavljen 2014. godine na površini od 6000 m², sastojao se od 10 tretmana u slučajnom bloknom rasporedu u 4 ponavljanja (slika 3.1.2.). Veličina svake parcele iznosila je 15 x 10 m, a ukupno je pokusom obuhvaćeno 40 parcela (slika 3.1.3.).



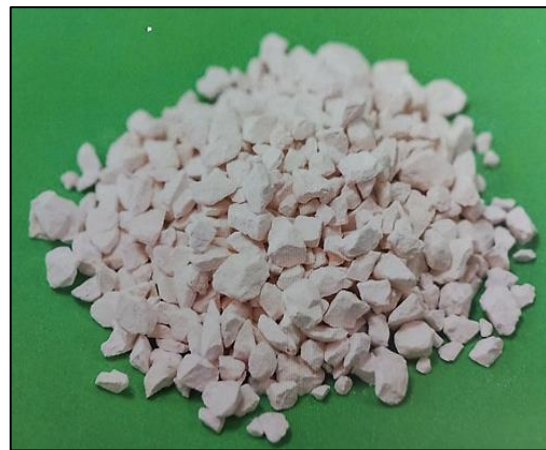
Slika 3.1.1. Zemljopisni položaj lokacije istraživanja
Izvor: Google Maps, 2024.



Slika 3.1.2. Postavljanje pokusa: 11.11. 2014.
Izvor: Andrijević, M., 2014.



Slika 3.1.3. Pokusna površina u srpnju 2020.
Izvor: Franić, M., 2020.



Slika 3.1.4. Agrovapno: 3-10 mm
Izvor: Mesić i sur., 2018.

Tretmane su činili različiti materijali za kalcifikaciju (slika 3.1.4.) i njihove primijenjene varirajuće količine. Od 2014. do 2018. godine na pokusnoj površini primijenjeno je agrovapno (AV) dimenzija 0-5 mm, 5-8 mm i 5-20 mm, te hidratizirano vapno (HV) kao prah u količinama od 2 t/ha do 4 t/ha (tablica 3.1.1.). Od 2018. do 2020. primijenjeno je agrovapno (AV) dimenzija 0-5 mm i 3-10 mm, te hidratizirano

vapno (HV) kao prah u količinama od 1 t/ha do 3 t/ha (tablica 3.1.1.) kako je bilo dogovoreno ugovorom o provedbi istraživanja.

Tablica 3.1.1. Pokusni tretmani i količine primijenjenih vapnenih materijala

Tretman	Varijante pokusa	Količina materijala na pokusnom tretmanu
Pokusni tretmani do studenog 2018.		
1	NPK	0
2	NPK + AV 0-5 mm - 2 t/ha	4 x 240 m ² x 0,2 kg = 192 kg AV 0-5 mm
3	NPK + AV 5-8 mm - 2 t/ha	4 x 240 m ² x 0,2 kg = 192 kg AV 5-8 mm
4	NPK + AV 5-20 mm - 2 t/ha	4 x 240 m ² x 0,2 kg = 192 kg AV 5-20 mm
5	NPK + AV 0-5 mm - 4 t/ha	4 x 240 m ² x 0,4 kg = 384 kg AV 0-5 mm
6	NPK + AV 5-8 mm - 4 t/ha	4 x 240 m ² x 0,4 kg = 384 kg AV 5-8 mm
7	NPK + AV 5-20 mm - 4 t/ha	4 x 240 m ² x 0,4 kg = 384 kg AV 5-20 mm
8	NPK + HV - 2 t/ha	4 x 240 m ² x 0,2 kg = 192 kg HV
9	NPK + HV - 4 t/ha	4 x 240 m ² x 0,4 kg = 384 kg HV
10	NPK + HV – 6 t/ha	4 x 240 m ² x 0,6 kg = 576 kg HV
Pokusni tretmani od studenog 2018.		
1	NPK	0
2	NPK + AV 0-5 mm - 1 t/ha	4 x 240 m ² x 0,1 kg = 96 kg AV 0-5 mm
3	NPK + AV 3-10 mm - 1 t/ha	4 x 240 m ² x 0,1 kg = 96 kg AV 3-10 mm
4	NPK + AV 3-10 mm - 1 t/ha	4 x 240 m ² x 0,1 kg = 96 kg AV 3-10 mm
5	NPK + AV 0-5 mm - 2 t/ha	4 x 240 m ² x 0,2 kg = 192 kg AV 0-5 mm
6	NPK + AV 3-10 mm - 2 t/ha	4 x 240 m ² x 0,2 kg = 192 kg AV 3-10 mm
7	NPK + AV 3-10 mm - 2 t/ha	4 x 240 m ² x 0,2 kg = 192 kg AV 3-10 mm
8	NPK + HV - 1 t/ha	4 x 240 m ² x 0,1 kg = 96 kg HV
9	NPK + HV - 2 t/ha	4 x 240 m ² x 0,2 kg = 192 kg HV
10	NPK + HV – 3 t/ha	4 x 240 m ² x 0,3 kg = 288 kg HV

Prema plodoredu i metodologiji spomenutog istraživanja test kulture u razdoblju od 2014. do 2020. godine bile su: kukuruz 2014./2015. (hibrid PR37N01), 2016./2017. (hibrid PO725), 2017./2018. (hibrid P9911), 2018./2019. (hibrid P9911) i soja 2015./2016 (sorta Lucija), 2019./2020. (sorta Tena) (slike 3.1.5. i 3.1.6.). Agrotehnika

test kultura također je bila propisana ugovorenom metodologijom i u cijelosti je bila standardna za pojedinu kulturu.



Slika 3.1.5. Vegetacija kukuruza – srpanj 2015.
Izvor: Bogunović, I., 2015.



Slika 3.1.6. Vegetacija soje – srpanj 2016.
Izvor: Bogunović, I., 2016.

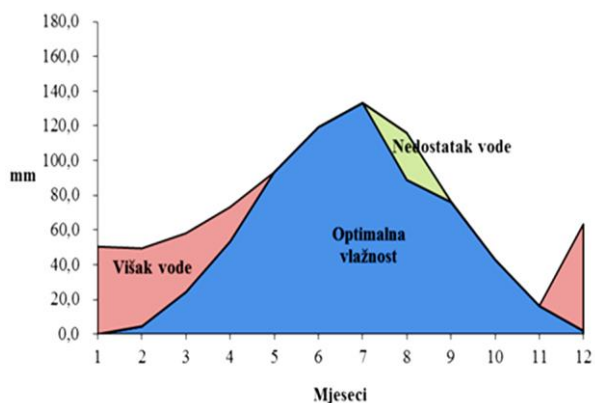
Za potrebe utvrđivanja cilja ovog diplomskog rada odobreno je pet tretmana, prema tablici 3.1.1. tretmani 1, 4, 7, 8 i 10:

- 1) kontrola – samo NPK gnojidba bez vapnenih materijala
- 2) AV 1 – NPK + agrovapno najveće dimenzije (5-20 mm i 3-10 mm) u količini 2 t/ha i 1 t/ha
- 3) AV 2 – NPK + agrovapno najveće dimenzije (5-20 mm i 3-10 mm) u količini 4 t/ha i 2 t/ha
- 4) HV 1 – NPK + hidratizirano vapno u količini 2 t/ha i 1 t/ha
- 5) HV 2 – NPK + hidratizirano vapno u količini 6 t/ha i 3 t/ha

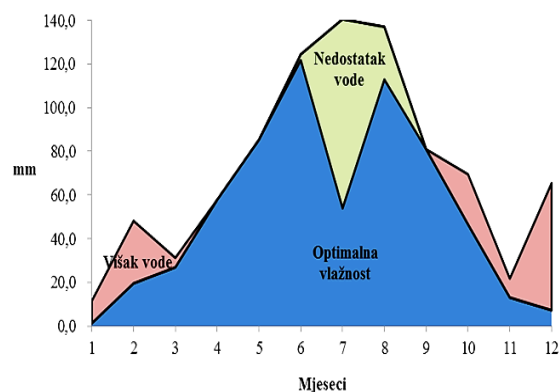
Prema navedenim primijenjenim količinama razmjerno je da na odabranim tretmanima u šestogodišnjem razdoblju dodano: 10 t/ha (AV 1) i 20 t/ha (AV 2) agrovapna, te 10 t/ha (HV 1) i 30 t/ha (HV 2) hidratiziranog vapna. Kako navode Mesić i sur. (2018.) primijenjeno agrovapno je dolomitno živo vapno koje se može aplicirati u različitim dimenzijama čestica kako je i navedeno u tablici 3.1.1, a primijenjeno hidratizirano vapno je poluhidratizirani dolomit nastao "gašenjem" dolomitnog živog vapna. AV i HV po kemijskom sastavu razlikuju se samo po količini vodika i kisika, ali ne i prisutnosti teških metala. Tako su vapneni materijali aplicirani na sva četiri promatrana pokusna tretmana sadržavali: 3,39 mg Cu/kg; 9,87 mg Zn/kg; 5,75 mg Pb/kg; 2,56 mg Ni/kg; 11,48 mg Cr/kg (Mesić i sur., 2018.).

Vezano za uvijete istraživanja i klimatske prilike, potrebno je nadodati da na istraživanoj lokaciji (meteorološka postaja Sisak) za referentno razdoblje od 1961.-1990. srednja godišnja količina oborina iznosila je 864,5 mm, a srednje godišnja temperatura zraka 10,6 °C. Obzirom da se uzorci tla odnose na 2020. godinu, može se zaključiti da je u navedenoj godini u odnosu na referentno razdoblje srednje godišnja temperatura zraka bila viša za 1,9 °C i iznosila je 12,5 °C, dok je srednja

godišnja količina oborina iznosila je 760,7 mm i bila niža za 103,8 mm u odnosu na oborine zabilježene u referentnom razdoblju od 1961.-1990. (Mesić i sur., 2021). Obzirom da vlažnost tla i sadržaj vode u tlu predstavljaju važan čimbenik za topivost vapnenih materijala u nastavku je prikazana bilanca vode u tlu (grafikoni 3.1.1. i 3.1.2.).



Grafikon 3.1.1. Bilanca vode u tlu prema metodi Thornthwaitea, Sisak, 1961.-1990.

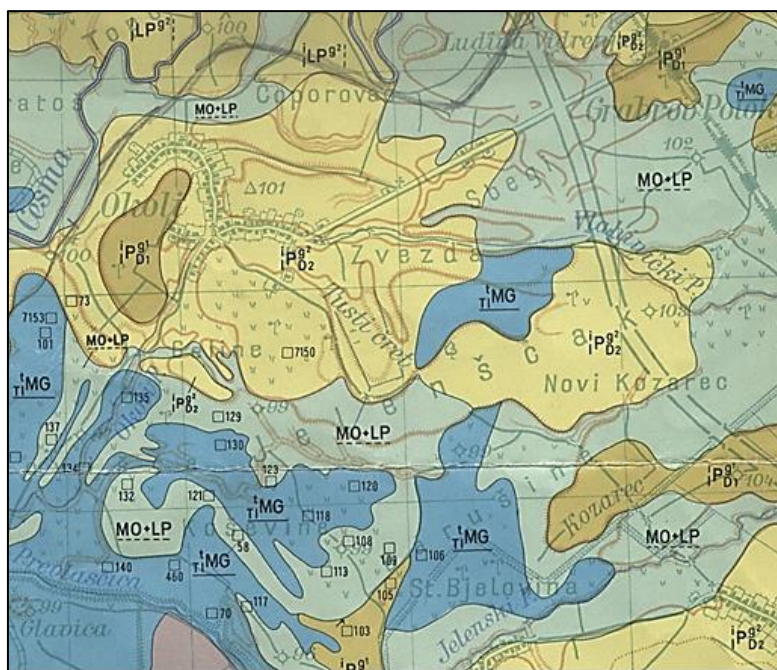


Grafikon 3.1.2. Bilanca vode u tlu prema metodi Thornthwaitea, Sisak, 2020.

Bilanciranje vode u tlu provedeno je prema metodi Thornthwaitea. Za razdoblje od 1961.-1990. godine manjak vode javljao se u kolovozu i rujnu, u ukupnom iznosu od 27,5 mm. Višak vode zabilježen je najvećim dijelom tijekom zimskih mjeseci te početkom proljeća zaključno s travnjem i iznosio je ukupno 210,8 mm (grafikon 3.1.1.). U 2020. godini nedostatak vode u tlu zabilježen je u lipnju, srpnju i kolovozu i iznosio je 113,4 mm. Ukupni višak vode od 132,9 mm zabilježen u siječnju, veljači, ožujku, listopadu, studenom i prosincu (grafikon 3.1.2.).

3.2. Tip tla i uzorkovanje

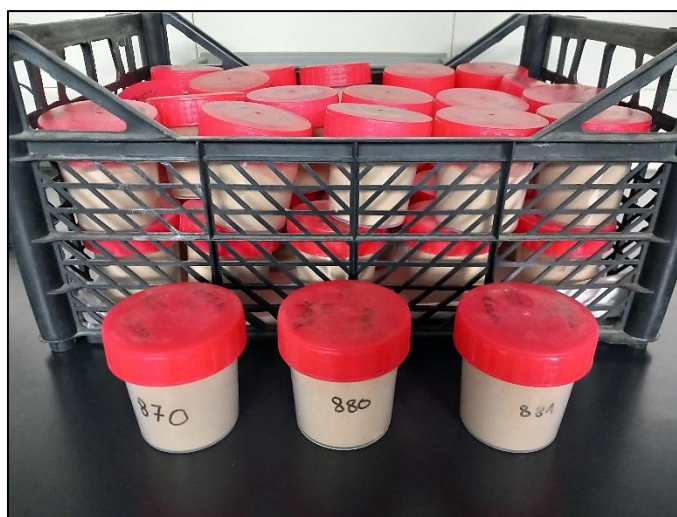
Prema podacima iz Opće pedološke karte (OPK), list Čazma 3 (slika 3.2.1) na istraživanom području zastupljene su kao dominantne sljedeće pedosistematske jedinice: livadska sivo – smeđa podzolasto-pseudoglejna tla, mineralno - močvarna umjereno oglejena i livadska semiglejna tla, podzolasta - pseudoglejna slabo izražena dolinska tla, mineralno – močvarna jako oglejena tla, podzolasto – pseudoglejna i pseudoglej-glejna dolinska tla, mineralno – močvarno glejna tla, jako izražena.



Slika 3.2.1. Pedosistematske jedinice prema podacima iz OPK Hrvatske
(list Čazma 3, mjerilo 1 : 50000)

Izvor: Institut za pedologiju i tehnologiju tla Poljoprivrednog fakulteta, Sveučilišta Zagreb, 1971.

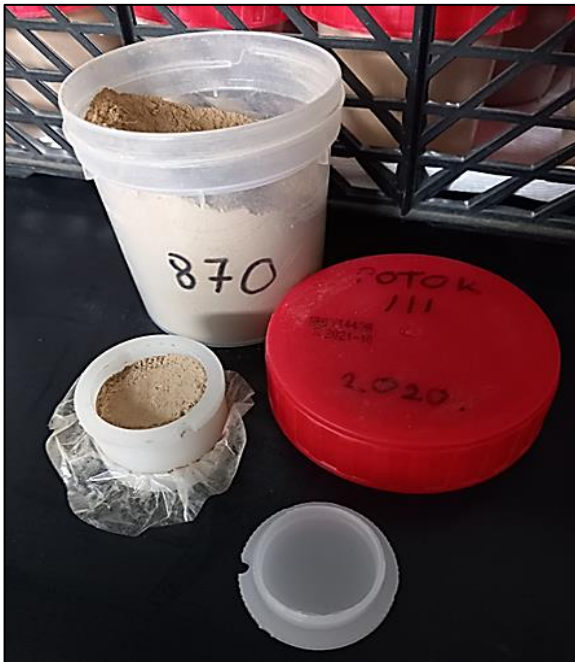
Tip tla na pokusnoj površini je drenirani pseudoglej, ravničarski, duboki, distrični (Husnjak, 2014). Uzorkovanje tla provedeno je nakon žetve soje 26.10.2020.. Uzeti su prosječni uzorci tla sa svakog tretmana i svakog ponavljanja iz površinskog sloja tla (0-30 cm). Iz arhive ukupno je izdvojeno 20 pripremljenih uzoraka tla (slika 3.2.2.).



Slika 3.2.2. Arhivirani uzorci tla s pokusnog polja
Foto: Perčin, A. (2024).

3.3. Laboratorijska analiza

U zrakosuhim, samljevenim, prosijanim i homogeniziranim uzorcima tla pH vrijednost je utvrđena elektrometrijski u 1 mol/L otopini kalij klorida u omjeru 1:2,5 (w/v). Za mjerenje je korišten Bechamov Φ 72 pH-metar i kombinirana staklena elektroda. Metodom po Sokolovu, volumetrijskom metodom, uz prethodnu ekstrakciju tla, također s 1 mol/L otopini kalij klorida u omjeru 1:2,5 (w/v), i titracijom s 0,01 mol/L otopinom NaOH utvrđen je sadržaj mobilnog aluminija u tlu (Al^{3+}). Sadržaj metala (Cr, Cu, Ni, Pb, Zn i Co) u tlu detektiran je i kvantificiran metodom prijenosne rendgenske fluorescencije (pXRF metoda) primjenom pXRF analizatora (Vanta C, Olympus).



Slika 3.3.1. Priprema uzorka za pXRF analizu



Slika 3.3.2. pXRF analizator

Foto: Perčin, A. (2024)

3.4. Statistička analiza

Statistička obrada podataka provedena je u statističkom programu SAS 9.1.3. Uz utvrđivanje parametara opisne statistike (minimum, maksimum, standardna devijacija, i koeficijent varijacije) provedena je i analiza varijance (ANOVA) utvrđenih kemijskih svojstva tla. Razlike između srednjih vrijednosti reakcije tla (pH), sadržaja mobilnog aluminija i prisutnih metala u ovisnosti o primijenjenim količinama vapnenih materijala (AV i HV) testirane su Fisher LSD testom uz vjerojatnost pogreške od 5 % ($p=0,05$). Također, izračunom Pearson-ovih koeficijenta utvrđen je korelacijski odnos između svih navedenih svojstva tla.

4. Rezultati

4.1. Akumulirani sadržaj teških metala u tlu nakon šestogodišnje primjene materijala za vapnjenje

Rezultati opisne statistike u svih dvadeset analiziranih uzoraka tla neovisno o izabranim pokusnim tretmanima prikazani su u tablici 4.1.1. pH vrijednost varirala je od 4,20 do 7,23, sadržaj mobilnog aluminija od 0,1 mg/100 g tla do 4,5 mg/100 g tla što je ujedno i najviše zabilježeno variranje u istraživanju (CV = 130,6 %). Sadržaj promatranih metala varirao je od 7,10 % za utvrđene koncentracije olova u tlu do 18,8 % za kvantificirani sadržaj bakra.

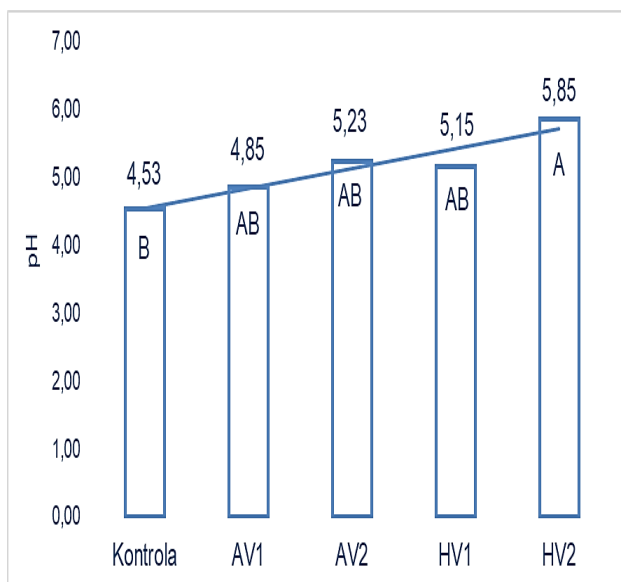
Tablica 4.1.1. Opisna statistika za utvrđena kemijska svojstva tla na svim tretmanima

Element	Minimum, mg/kg	Maksimum, mg/kg	Std. dev., mg/kg	CV, %
pH	4,20	7,23	0,75	14,7
Al ³⁺	0,1	4,5	1,08	130,6
Cr	86,0	133	12,20	11,1
Cu	13,0	27,0	3,91	18,8
Ni	28,0	45,0	4,64	12,9
Pb	17,0	22,0	1,39	7,10
Zn	73,0	97,0	6,88	8,27
Co	18,0	35,0	4,4	17,5

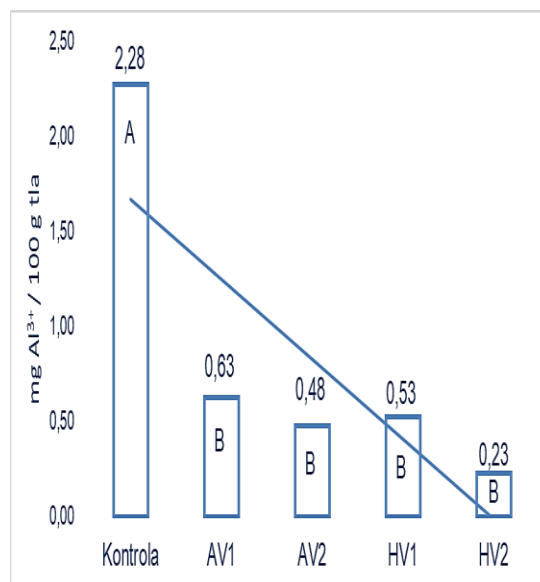
N = 20

Prije nego se prikažu i objasne rezultati akumuliranog sadržaja kroma, bakra, nikla, olova, cinka i kobalta u tlu nakon šestogodišnje primjene vapnenih materijala potrebo je prikazati učinak vapnenih materijala na reakciju tla (pH vrijednost tla) i sadržaj mobilnog aluminija, osobito jer se onečišćenost tla teškim metalima ocjenjuje obzirom na pH vrijednost tla kako je navedeno u Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19). Na grafikonima 4.1.1. i 4.1.2. stupići s vrijednostima označeni različitim slovom ukazuju na utvrđene statistički značajne razlike u srednjim vrijednostima ova dva parametra obzirom na pokusne tretmane. Tako je utvrđen pozitivan značajan trend (Pr>F 0,0312, LSD 1,02) porasta pH vrijednosti tla s porastom aplicirane količine vapnenih materijala (grafikon 4.1.1.), kao i negativan značajan trend (Pr>F 0,0336, LSD 1,32) smanjenja sadržaja mobilnog aluminija u tlu s porastom primijenjenih količina vapnenih materijala (grafikon 4.1.2.). Iz grafikona 4.1.1. i 4.1.2. uočava se da je najveći pozitivni efekt, i na povećanje pH

vrijednosti, ali i smanjenje sadržaja mobilnog aluminija u tlu, imala šestogodišnja primjena hidratiziranog vapna u ukopnoj šestogodišnjoj količini od 30 t/ha na HV2 tretmanu. Navedeni trend zabilježili su i drugi znanstvenici (Alleoni i sur., 2010., Kryževičius i sur. 2019., Alvarez i sur., 2009.).



Grafikon 4.1.1. Varijabilnost reakcije tla u ovisnosti o pokusnim tretmanima



Grafikon 4.1.2. Varijabilnost sadržaja aluminija u ovisnosti o pokusnim tretmanima

Prema Olego i sur. (2021.) vapnjenje se uglavnom provodi za podizanje pH vrijednosti, no kako je na tlima s reakcijom tla manjom od 5,5 aluminij dominantan kation koji se smatra glavnim ograničavajućim čimbenikom za rast biljaka na kiselim tlima, vapnjenje se provodi i za smanjenje toksičnosti aluminija u tlu. Koji će se materijali koristiti za vapnjenje ovisi o njihovoj neutralizirajućoj vrijednosti obzirom da tretiranje tla s vapnenim materijalima na bazi kalcija ne pridonosi najboljem omjeru aluminija u kompleksu izmjene tla. Prema Špoljar i Husnjaku (2023.) u kiselim tlima ispiru se bazni kationi (kalcij, magnezij i natrij) iz adsorpcijskog kompleksa, ali se i smanjuje sadržaj organskog ugljika i dušika čime se povećava sadržaj mobilnog aluminija. Navedeno u konačnici dovodi do smanjenog prinosa uzgajanih kultura, dakle nepovoljno se utječe na disanje tla kao i slabiji razvitak korijenovog sustava. Za korekciju nepovoljne kiselosti tla se predlaže provođenje vapnjenja u kombinaciji s organskom gnojibom. Tomić i Husnjak (2022.) navode kako kalcij u tlu ima važnu i višestruku ulogu kao što je povećanje pH vrijednosti, stabilizacija strukture tla, hranjivo za biljku, doprinosi uvjetima za bolju pristupačnost ostalih hraniva biljci, značajno popravlja vodozračne odnose u tlu i smanje sadržaj aluminija, željeza i mangana u tlu. Strugar (2023.) pak nadodaje da poljoprivredne površine s reakcijom tla manjom od 5 bez prethodno provedenog vapnjenja, humizacije i sličnih agrotehničkih postupaka se smatraju nepovoljnim za uzgoj kukuruza. Bez obzira što kukuruz ima visok stupanj tolerancije prema toksičnom djelovanju aluminija koji je mogući uzročnik smanjenja prinosa i za preko 50 %. Obzirom da aluminij uzrokuje inhibiciju rasta korijenovog

sustava, u nadzemnim dijelovima biljke vidljiva je pojava ljubičaste boje stabljike, kao i zakržljalost lista koji je manji i kasnije sazrijeva, dolazi do žućenja, te odumiranja vrhova lišća.

Obzirom da Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19) maksimalno dopuštene količine (MDK) metala u tlu propisuje ovisno o pH vrijednosti tla u tri razine (<5, 5-6, >6) u tablici 4.1.2. u nastavku će biti izdvojene MDK vrijednosti za pH ispod 5 i pH između 5-6 jer je u tom rasponu i utvrđena varijabilnost reakcije tla istraživanih uzoraka (4,53 – 5,85). Tako će se utvrđeni akumulirani sadržaj metala na kontrolnom tretmanu i AV1 tretmanu komentirati obzirom na MDK i pH <5, a metali kvantificirani na tretmanima AV2, HV1 i HV2 obzirom na MDK i pH 5-6.

Tablica 4.1.2. Maksimalno dopuštene količine metala u tlu

Element	MDK (mg/kg)	
	pH <5	pH 5-6
Cr	40	80
Cu	60	90
Ni	30	50
Pb	50	100
Zn	60	150
Co	30	50

Izvor: NN 71/19

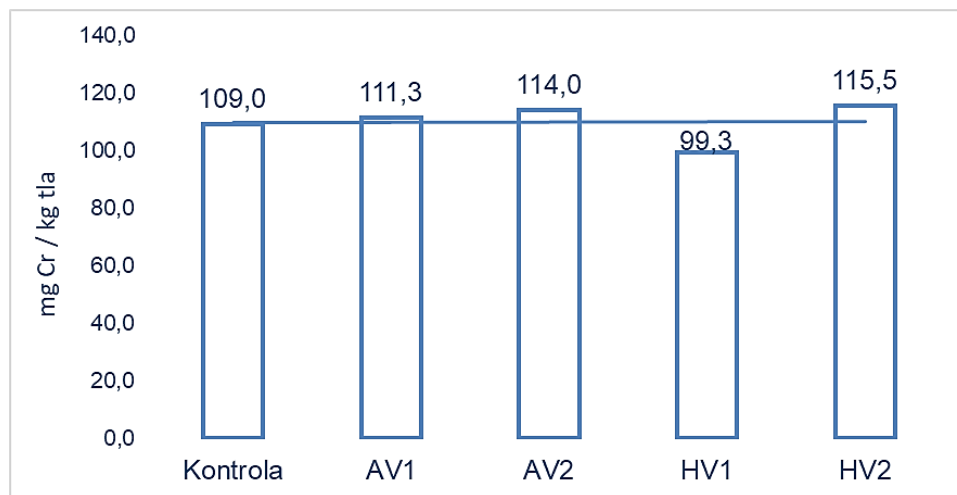
U tablici 4.1.3. prikazani su rezultati analize varijance varijabilnosti za svaki pojedini detektirani metal u tlu i najmanje značajne razlike (LSD) prema Fisherovom testu. Rezultati ukazuju da pokusni tretmani odnosno varijabilna primijenjena količina vapnenih materijala tijekom šest godina nije značajno utjecala na akumulaciju kroma, bakra, nikla, olova, cinka i kobalta u tlu. Stoga ni stupići koji prikazuju sadržaj pojedinih metala u tlu ovisno o pokusnim tretmanima na grafikonima u nastavku neće biti označeni slovima jer se podrazumijeva da nije utvrđena statistički značajna razlika između navedenih vrijednosti.

Tablica 4.1.3. Rezultati analize varijance varijabilnosti metala u tlu i najmanje značajne razlike (LSD) prema Fisherovom testu

	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Co
Pr > F	0,3781	0,4736	0,0548	0,3597	0,8225	0,4668
LSD	18,1	5,93	5,89	2,06	11,1	6,72

Akumulirani sadržaj kroma u tlu varirao je od 99,3 mg/kg na HV1 tretmanu do 115,5 mg/kg na HV2 tretmanu (grafikon 4.1.3.). Ako bi se promatrao kontrolni tretman u odnosu na tretmane s primijenjenim vapnenim materijalima, uočava se da je sadržaj kroma na HV2 tretmanu za 5,96 % veći u odnosu na sadržaj ovog elementa na kontroli.

Svakako treba napomenuti da se pokusna površina dugi niz godina koristi u ratarskoj proizvodnji pri čemu se primjenjuju i mineralna dušična i fosforna gnojiva koja su također izvor kroma (Perčin i sur., 2023., Chibueze i sur., 2016.; Modaihsh i sur., 2004.) pa akumulirani sadržaj od 109,0 mg/kg može biti uvjetovan i tom praksom, jednako kao i što ostali istraživani metali na kontrolnom tretmanu dijelom mogu biti i tog antropogenog podrijetla.

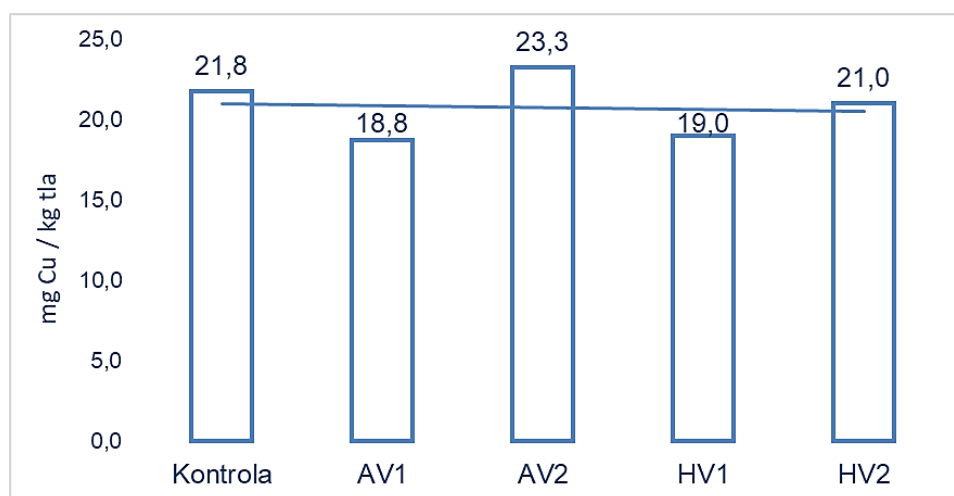


Grafikon 4.1.3. Varijabilnost sadržaja kroma u ovisnosti o pokusnim tretmanima

Kako je već prethodno navedeno u poglavlju Materijali i metode, primijenjeni vapneni materijali sadržavali su određene količine metala, a kroma u iznosu od 11,48 mg/kg (Mesić i sur., 2018.). Za interpretaciju ovih rezultata (grafikon 4.1.3., ali i svih ostalih grafikona u nastavku) poželjno bi bilo primijenjenu ukupnu šestogodišnju količinu vapnenih materijala s pojedinih pokusnih tretmana staviti u kontekst doprinosa svakog elementa obzirom na njegov sadržaj u vapnenim materijalima. Za taj izračun promatrat će se dubina oraničnog sloja tla do 30 cm s prosječnom gustoćom od $1,4 \text{ g/cm}^3$ ($1,4 \text{ t/m}^3$). Navedeno ukazuje da će se sadržaj pojedinog metala u 10 t/ha (AV1 i HV1), 20 t/ha (AV2) i 30 t/ha (HV2) apliciranih vapnenih materijala staviti u odnos na jedan hektar tla koji ima prosječnu masu od 4200 tona (4200000 kg). Izračun ukazuje da bi šestogodišnja ukupna primjena od 10 t/ha agrovapna i hidratiziranog vapna na tretmanima AV1 i HV1 mogla doprinijeti akumulaciji kroma u iznosu od 0,027 mg/kg. Dok je 20 t/ha agrovapna na AV2 tretmanu moglo rezultirati dodatnom akumulacijom kroma od 0,055 mg/kg, a tretman sa šestogodišnjom primjenom 30 t/ha hidratiziranog vapna (HV2) mogao je pripomoći nakupljanju kroma u iznosu od 0,082 mg/kg. Navedeno donekle prati relativno povećanje ovog elementa u tlu obzirom na pokusne tretmane. Promatrano prema MDK vrijednostima iz tablice 4.1.2. i grafikona 4.1.3. uočava se da na svim pokusnim tretmanima sadržaj kroma prelazi MDK vrijednosti što ukazuje da je pokusna površina onečišćena ovim elementom. Sadržaj kroma u tlima središnje Hrvatske, u koju se ubraja i ova lokacija istraživanja, kreće se u rasponu od 28 do 524 mg/kg s vrijednošću medijana od 74 mg/kg (Halamić i Miko, 2009). Moglo

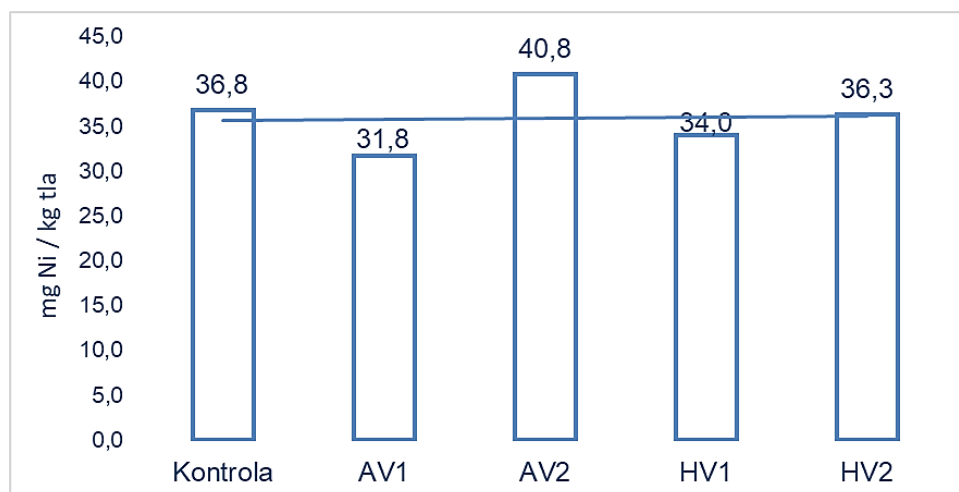
bi se zaključiti da su utvrđene vrijednosti kroma na pokusnoj površini u skladu s utvrđenim rasponom u tlima središnje Hrvatske, te da prosječni sadržaj kroma na pokusnoj površini od 110 mg/kg je za 48,6 % veći od prosjeka kroma u tlima u ovom dijelu Hrvatske.

Akumulirani sadržaj bakra u tlu varirao je od 18,8 mg/kg na AV1 tretmanu do 23,3 mg/kg na AV2 tretmanu (grafikon 4.1.4.). Ako bi se promatrao kontrolni tretman u odnosu na tretmane s primijenjenim vapnenim materijalima, uočava se da je prosječan sadržaj bakra od 20,5 mg/kg na vapnenim tretmanima bio za 5,9 % manji u odnosu na sadržaj bakra na nevapnenom tretmanu. Obzirom da su primijenjeni vapneni materijali sadržavali 3,39 mg Cu/kg (Mesić i sur., 2018.), prema prethodno pojašnjenom izračunu, razmjerno je da bi šestogodišnja ukupna primjena od 10 t/ha agrovapna i hidratiziranog vapna na tretmanima AV1 i HV1 mogla doprinijeti akumulaciji bakra u iznosu od 0,008 mg/kg. Dok bi 20 t/ha agrovapna na AV2 tretmanu moglo rezultirati dodatnom akumulacijom bakra od 0,016 mg/kg, a tretman sa šestogodišnjom primjenom ukupne količine od 30 t/ha hidratiziranog vapna (HV2) mogao je pripomoći nakupljanju bakra u iznosu od 0,024 mg/kg. Promatrano prema MDK vrijednostima iz tablice 4.1.2. i grafikona 4.1.4. uočava se da na svim pokusnim tretmanima sadržaj bakra ne prelazi MDK vrijednosti što ukazuje da pokusna površina nije onečišćena ovim elementom. Usporedbe radi, koncentracija bakra u tlima središnje Hrvatske iznosi od 3 do 248 mg/kg s vrijednošću medijana od 19 mg/kg (Halamić i Miko, 2009.). Analizom koncentracije teških metala na području Drežničkog polja u površinskom sloju smeđeg tla na ilovači i pseudogleja na zaravni, utvrđeno je ekološki zadovoljavajuće stanje obzirom da su analizirani teški metali također bili ispod granice maksimalno dozvoljenih koncentracija u tlu. Tako je na dubini od 25 cm u smeđem tlu na ilovači utvrđeno 18,3 mg/kg bakra, u pseudogleju na zarvani 25,7 mg/kg, a u močvarno glejnom tlu 17,1 mg/kg (Vidaček, 2020.).



Grafikon 4.1.4. Varijabilnost sadržaja bakra u ovisnosti o pokusnim tretmanima

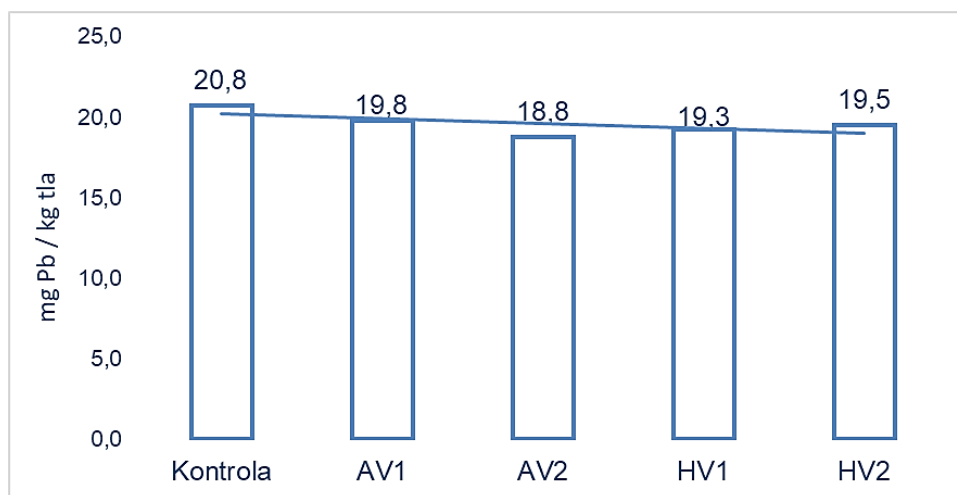
Akumulirani sadržaj nikla u tlu varirao je od 31,8 mg/kg na AV1 tretmanu do 40,8 mg/kg na AV2 tretmanu (grafikon 4.1.5.). U prosjeku vapneno tlo sadržavalo je 35,7 mg/kg nikla, što je razmjerno smanjenju za 2,99 % u odnosu na sadržaj nikla u tlu na kontrolnom tretmanu. Uvažavajući činjenicu da su vapneni materijali sadržavali 2,56 mg Ni/kg, prema prethodno pojašnjenom izračunu, 10 t/ha agrovapna i hidratiziranog vapna na tretmanima AV1 i HV1 moglo je utjecati na akumulaciju nikla u iznosu od 0,006 mg/kg. Dok je 20 t/ha agrovapna na AV2 tretmanu moglo rezultirati dodatnom akumulacijom nikla od 0,012 mg/kg, a tretman s primijenjenih 30 t/ha hidratiziranog vapna (HV2) mogao je pripomoći nakupljanju nikla u iznosu od 0,018 mg/kg. Promatrano prema MDK vrijednostima iz tablice 4.1.2. i grafikona 4.1.5. uočava se da na svim pokusnim tretmanima sadržaj nikla prelazi MDK vrijednosti što ukazuje da je pokusna površina onečišćena ovim elementom. Koncentracija nikla u tlima središnje Hrvatske iznosi od 12 do 427 mg/kg s vrijednošću medijana od 33 mg/kg. Povišene koncentracije nikla zabilježene u uskom pojasu južnog dijela središnje Hrvatske uvjetovane su geološkom podlogom (Halamić i Miko, 2009.).



Grafikon 4.1.5. Varijabilnost sadržaja nikla u ovisnosti o pokusnim tretmanima

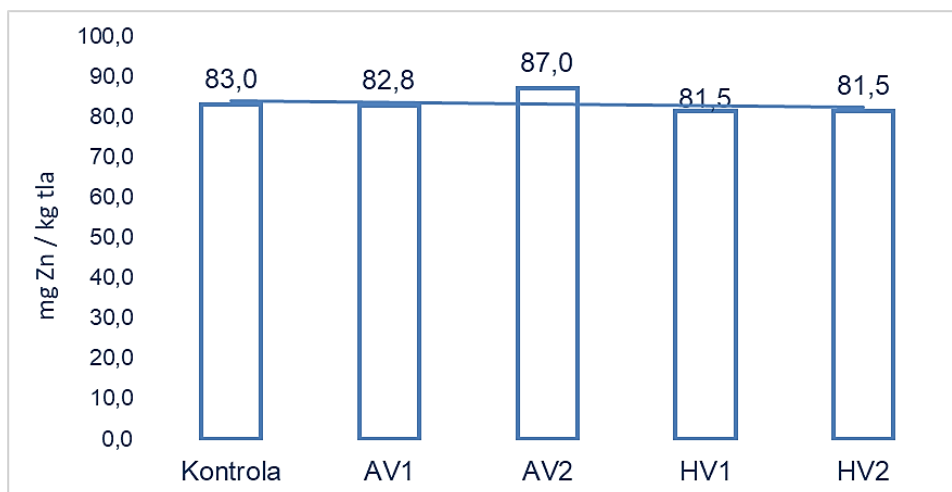
Akumulirani sadržaj olova u tlu varirao je u vrlo uskom rasponu od 18,8 mg/kg na AV2 tretmanu do 20,8 mg/kg na kontrolnom tretmanu (grafikon 4.1.6.) i vidljiv je relativni trend smanjenja ovog element s porastom količine apliciranih vapnenih materijala. Obzirom da su vapneni materijali sadržavali 5,75 mg Pb/kg (Mesić i sur., 2018.), može se zaključiti da je primjena od 10 t/ha agrovapna i hidratiziranog vapna na tretmanima AV1 i HV1 doprinijela akumulaciji olova u iznosu od 0,014 mg/kg, 20 t/ha agrovapna na AV2 tretmanu moglo je rezultirati dodatnom akumulacijom olova od 0,027 mg/kg, a tretman s primijenjenih 30 t/ha hidratiziranog vapna (HV2) mogao je pripomoći nakupljanju olova u iznosu od 0,041 mg/kg. Promatrano prema MDK vrijednostima iz tablice 4.1.2. i grafikona 4.1.6. uočava se da na svim pokusnim tretmanima sadržaj olova ne prelazi MDK vrijednosti što ukazuje da pokusna površina nije onečišćena ovim elementom. Koncentracija olova u tlima središnje Hrvatske varira u rasponu od 14 do 217 mg/kg s vrijednošću medijana od 27 mg/kg. U središnjem

dijelu Hrvatske u kojemu je smještena i ova lokacija istraživanja, tla na aluvijalnim sedimentima Save bilježe povišene koncentracije olova što je ponajviše uvjetovano donošenjem olova s područja Litije u Sloveniji, gdje je bila razvijena rudarska aktivnost i talionica olovne rude (Halamić i Miko, 2009.). Prema Vidačeku (2020.) u površinskom sloju smeđeg tla na ilovači i pseudogleja na zaravni sadržaj olova kretao su rasponu od 28,1 mg/kg do 35,1 mg/kg, dok je tlo istih karakteristika kao i promatrano u ovom istraživanju, u neposrednoj blizini ove lokacije, do 80 cm dubine sadržavalo olova u rasponu od 16,3 mg/kg do 24,0 mg/kg (Kolar, 2022).



Grafikon 4.1.6. Varijabilnost sadržaja olova u ovisnosti o pokusnim tretmanima

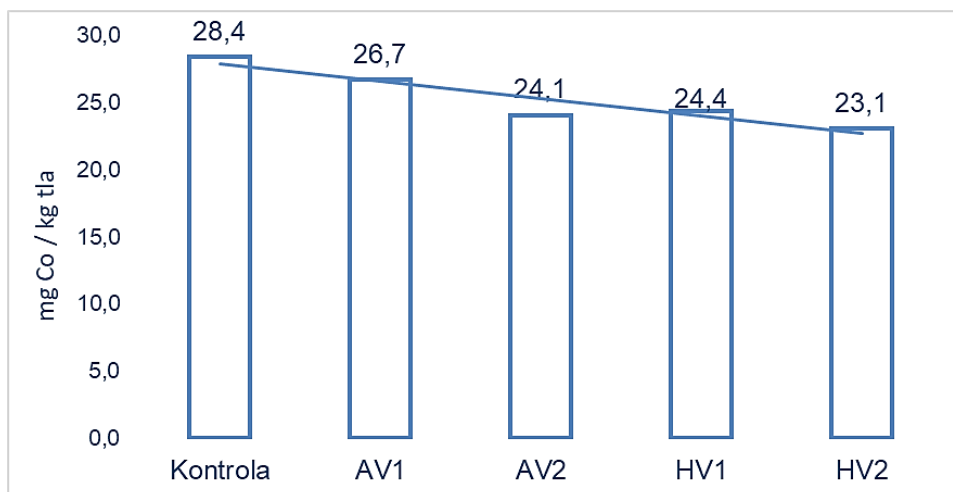
Akumulirani sadržaj cinka u tlu varirao je od 81,5 mg/kg na HV1 i HV2 tretmanu do 87,0 mg/kg na AV2 tretmanu (grafikon 4.1.7.). I kao za prethodne elemente uočljiv je relativni trend smanjena sadržaja cinka na pokusnoj površini koja je tretirana vapnenim materijalima u odnosu na kontrolni tretman na kojemu nije primijenjena mjera vapnjenja. Ipak, u odnosu na kontrolu, sadržaj cinka povećan je za 4,8 % na AV2 tretmanu što je dijelom i očekivano ako se uzme u obzir relativni mogući doprinos cinka prisutnog u primijenjenim vapnenim materijalima. Obzirom da su aplicirani materijali sadržavali 9,87 mg Zn/kg (Mesić i sur., 2018) tretmani AV1 i HV1 mogli su doprinijeti akumulaciji cinka u iznosu od 0,024 mg/kg, AV2 tretman s 0,047 mg/kg, HV2 tretman s 0,071 mg/kg. Promatrano prema MDK vrijednostima iz tablice 4.1.2. i grafikona 4.1.7. uočava se da na kontrolnom i AV1 pokusnom tretmanu sadržaj cinka prelazi MDK vrijednost (>60 mg/kg), dok na AV2, HV1 i HV2 pokusnim tretmanima sadržaj cinka ne prelazi MDK vrijednosti (<150 mg/kg), što ukazuje da je pokusna površina djelomično onečišćena ovim elementom.



Grafikon 4.1.7. Varijabilnost sadržaja cinka u ovisnosti o pokusnim tretmanima

Koncentracije cinka u tlima središnje Hrvatske kreću se u rasponu od 28 do 477 mg/kg s vrijednošću medijana od 73 mg/kg, što je najniža koncentracija u odnosu na ostale dijelove Hrvatske, ali i znatno viša nego za cijelu Europu. Povišene koncentracije u tlu su zabilježene u dolinama rijeke Save i u donjem toku rijeke Lonje, što je posljedica antropogenog unosa u tlo (Halamić i Miko, 2009.). Kao i za prethodne elemente uočava se da su vrijednosti utvrđene na lokaciji istraživanja u skladu s prosječnim vrijednostima promatranih elemenata u središnjem dijelu Hrvatske. Ponovno usporedbe radi, pseudoglejna tla u Drežničkom polju, blizina masiva Velika Kapela, značajno manje su sadržavala cink, u rasponu od 37,1 mg/kg do 50,4 mg/kg (Vidaček, 2020).

Akumulirani sadržaj kobalta u tlu varirao je od 23,1 mg/kg na HV2 tretmanu do 28,4 mg/kg na kontrolnom tretmanu (grafikon 4.1.8.). Promatrano prema MDK vrijednostima iz tablice 4.1.2. i grafikona 4.1.8. uočava se da na svim pokusnim tretmanima sadržaj kobalta ne prelazi MDK vrijednosti što ukazuje da pokusna površina nije onečišćena ovim elementom. Također, iz grafikona 4.1.8. uočava se relativan trend smanjenja ovog elementa s porastom količine apliciranih vapnenih materijala. U odnosu na kontrolu, 30 t/ha hidratiziranog vapna (HV2 tretman) djelomično je doprinijelo smanjenju kobalta za 18,7 %. Koncentracija kobalta u tlima središnje Hrvatske je od 3 do 36 mg/kg s vrijednošću medijana od 11 mg/kg, što je niže od medijana u ostalim dijelovima Hrvatske, ali je u odnosu na srednju vrijednost Europe znatno više (Halamić i Miko, 2009.).



Grafikon 4.1.8. Varijabilnost sadržaja kobalta u ovisnosti o pokusnim tretmanima

4.2. Ovisnost akumuliranih metala u tlu o reakciji tla i sadržaju mobilnog aluminija

U tablici 4.2.1. prikazani su Pearsonovi koeficijenti korelacije utvrđeni između kvantificiranog sadržaja metala u tlu, pH vrijednosti tla i sadržaja mobilnog aluminija. Iz izračunatih vrijednosti koeficijenata korelacije uočava se kako je aluminij u srednjoj negativnoj ovisnosti s pH vrijednosti tla ($r = -0,4484$), dok kvantificirani sadržaj metala nije ovisio o reakciji tla (koeficijenti korelacije $< 0,1290$). Jaka pozitivna korelacija zabilježena je između akumuliranog sadržaja nikla i bakra ($r = 0,6283$), kao i između cinka i bakra ($r = 0,5208$). Srednja jačina ovisnosti zabilježena je između cinka i kroma ($r = 0,4789$), aluminija i olova ($r = 0,4445$) te cinka i kobalta ($r = 0,4230$). I premda je primjena vapnenih materijala doprinijela povećanju pH vrijednosti tla, a time i smanjila bio dostupnost metala u tlu, kao i sadržaj toksičnog aluminija u tlu, uočava se da je smanjenje sadržaja olova i aluminija rezultiralo pozitivnom srednjom jačinom veze između ova dva parametra tla, što je djelomično uvjetovano i činjenicom da su oba metala sastavni dio minerala gline (Xu i sur., 2022.) pa u prirodnim uvjetima pozitivno koreliraju.

Tablica 4.2.1. Pearsonovi koeficijenti korelacije između istraživanih svojstva tla

	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Co	pH	Al³⁺
Cr	1							
Cu	0,0342	1						
Ni	0,0888	0,6283	1					
Pb	0,1686	-0,1937	-0,1042	1				
Zn	0,4789	0,5208	0,3960	0,2265	1			
Co	-0,2675	0,4002	0,2014	0,3192	0,4230	1		
pH	-0,1147	0,0538	-0,0215	-0,0571	-0,1290	-0,0349	1	
Al³⁺	-0,1332	-0,1597	-0,1321	0,4445	-0,2294	0,15535	-0,4484	1

5. Zaključci

Prema rezultatima ovog istraživanja mogu se donijeti slijedeći zaključci:

- Nakon šestogodišnje primjene materijala za vapnjenje, reakcija tla značajno se povisila s 4,53 na 5,85, dok se istovremeno sadržaj mobilnog aluminija smanjio s 2,28 mg/100 g tla na 0,23 mg/100 g tla.
- Sadržaj promatranih metala u tlu dodatkom primijenjenih materijalaza vapnjenje nije značajno varirao u odnosu na kontrolu i kretao se u rasponu od: 99,3 mg Cr/kg do 115,5 mg Cr/kg; 18,8 mg Cu/kg do 23,3 mg Cu/kg; 31,8 mg Ni/kg do 40,8 mg Ni/kg; 18,8 mg Pb/kg do 20,8 mg Pb/kg; 81,5 mg Zn/kg do 87,0 mg Zn/kg; 28,4 mg Co/kg do 23,1 mg Co/kg.
- Šestogodišnja primjena agrovapna i hidratiziranog vapna u rasponu od 10-30 t/ha mogla je doprinijeti neznatnim količinama akumuliranih metala u tlu (0,027-0,082 mg Cr/kg; 0,006-0,018 mg Ni/kg; 0,008 – 0,024 mg Cu/kg; 0,014 – 0,041 mg Pb/kg; 0,024-0,071 mg Zn/kg) i rezultati ukazuju da je primjena materijala za vapnjenje doprinijela relativnom smanjenju sadržaja olova, cinka i kobalta tlu.
- Istraživano tlo u cijelosti je onečišćeno kromom, a dijelovi pokusne površine pod kontrolnim tretmanom i tretmanom s primijenjenih 10 t/ha agrovapna onečišćeni su niklom i cinkom.
- Od utvrđenih vrijednosti koeficijenata korelacije ističe se jaka i pozitivna povezanost između akumuliranog sadržaja nikla i bakra ($r = 0,6283$) te cinka i bakra ($r = 0,5208$).

6. Literatura

1. Agroklub (2013). Meliorativna gnojidba za bolju plodnost tla. <https://www.agroklub.com/ratarstvo/meliorativna-gnojidba-za-bolju-plodnost-tla/11566/> pristup 02.05.2024.
2. Alleoni, L.R.F., Cambri, M.A., Caires, E.F., Garbuió, F.J. (2010). Acidity and Aluminum Speciation as Affected by Surface Liming in Tropical No-Till Soils. *Nutrient Management & Soil & Plant Analysis*. 74(3): 1010-1017. doi.org/10.2136/sssaj2009.0254
3. Álvarez, E., Viadé, A., Fernández-Marcos, M.L. (2009). Effect of liming with different sized limestone on the forms of aluminium in a Galician soil (NW Spain). *Geoderma*, 152 (1–2): 1-8
4. Bašić, F. (2004). Kalcifikacija: prijevika potreba naših tala. Agronomski fakultet, Zavod za opću proizvodnju bilja. pristup 26.01.2024.
5. Bogunović, M., Vidačel, Ž., Racz, Z., Hunjak, S., Sraka, M. (1996). Namjenska pedološka karta Republike Hrvatske. Zavod za pedologiju Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
6. Chibueze, U., Chinwendu, S., Oriaku, O., Ifeanyi, N., Emenike E. (2016). Short-term appraisal of heavy metal contents in commercial inorganic fertilizers blended and marketed in Nigeria. *European Journal of Physical and Agricultural Science*. 4(1):1-19
7. Ćustić, M. (2000). Ishrana bilja. Interna skripta, Sveučilište u Zagreb Agronomski fakultet, Zavod za ishranu bilja
8. Čoga, L. i Slunjski, S. (2018). Dijagnostika tla u ishrani bilja: priručnik za uzorkovanje i analitiku tla. [online]. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet. Preuzeto s: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:204:925835> pristup 23.01.2024.
9. Durn, G., Palinkaš, L.A., Miko, S., Bašić, F., Grgić Kapelj, S. (1993). Heavy Metals in Liming Materials from NW Croatia: Possible Effect of Liming on Permissible Contents of Heavy Metals in Arable Soil. *Geologia Croatica*. 46(1): 145:155 pristup 23.02.2024.
10. Gluhčić, D. (2017). 'Humusne tvari i primjena huminske kiseline u poljoprivredi', *Glasnik Zaštite bilja*, 40(3), str. 64-72. <https://doi.org/10.31727/gzb.40.3.7> pristup 31.01.2024.
11. Gračanin, Z. (1994). Tla-ugroženi dio čovjekova okoliša. *Agronomski glasnik: Glasilo Hrvatskog agronomskog društva* 56 (1-2): 67-87.
12. Halamić, J. i Miko, S. (2009). Geokemijski atlas Republike Hrvatske. Hrvatski geološki institut. Zagreb
13. Hartemink, A.E., Barrow, N.J.. (2023.). Soil pH - nutrient relationships: the diagram. *Plant Soil* 486, 209–215. <https://doi.org/10.1007/s11104-022-05861-z>
14. He, I.L., Huang D.Y., Zhang, Q., Zaht, H.H., Xu, C., Li, B., Zhu, Q.H. (2021). Meta-analysis of the effects of liming on soil pH and cadmium accumulation in

- crops. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 223, doi: 10.1016/j.ecoenv.2021.
15. Herak Ćustić, M., Ćosić, T., Ćoga, L.. Ishrana bilja, Interna skripta pristup 22.01.2024.
 16. Holcim Hrvatska (2024). Savjeti za primjenu. <https://www.holcim.hr/poljoprivreda/holcim-agrocalr/savjeti-za-primjenu> pristup 29.1.2024.
 17. Holland, J.E., Bennett, A.E., Newton, A.C., White, P.J., McKenzie, B.M., George, T.S., Pakeman, R.J., Bailey, J.S., Fornara, D.A., Hayes, R.C. (2018). Liming impacts on soils, crops and biodiversity in the UK: A review. *Science of The Total Environment*, 610 (611): 316-332, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.08.020
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2021.115640>
<https://doi.org/10.3389/fenvs.2021.638324>
<https://doi.org/10.3390/app11094212>
 18. Husnjak, S. (2014). *Sistematika tala Hrvatske*, Zavod za pedologiju, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet Zagreb, Hrvatska sveučilišna naklada, Zagreb
 19. Ivezić, V. i Karalić, K., (2015.). *Vrijeme i način provedbe kalcizacije U: Kalcizacija tala u pograničnome području*. Poljoprivredni fakultet u Osijeku. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku. Kralja Petra Svačića 1d, HR – 31000 Osijek, Hrvatska. Osijek 48-50 pristup 23.01.2024.
 20. Karalić, K., Popović, B., Ivezić, V., (2015.). *Učinci kalcizacije U: Kalcizacija tala u pograničnome području*. Poljoprivredni fakultet u Osijeku. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku. Kralja Petra Svačića 1d, HR – 31000 Osijek, Hrvatska. Osijek 51-56 pristup 23.01.2024.
 21. Kolar, V. (2022). *Vertikalna varijabilnost arsena, kadmija i olova u pseudogleju nakon višegodišnje mineralne dušične gnojidbe*. Diplomski rad, Sveučilište u zagrebu Agronomski fakultet.
 22. Kryzevicius, Z., Karcauskiene, D., Álvarez-Rodríguez. E., Zukauskaitė, A., Slepėtienė, A., Volungevicius, J. (2019). The effect of over 50 years of liming on soil aluminium forms in a Retisol. *The Journal of Agricultural Science* 1–8. DOI: 10.1017/S0021859619000194.
 23. Lončarić, Z., (2015). *Kiselost tla i potreba kalcizacije U: Kalcizacija tala u pograničnome području*. Poljoprivredni fakultet u Osijeku. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku. Kralja Petra Svačića 1d, HR – 31000 Osijek, Hrvatska. Osijek. 18-27, 28-39 pristup 23.01.2024.
 24. Lončarić, Z., Kádár, I., Jurković, Z., Kovačević, V., Popović, B., Karalić, K. (2012). *Teški metali od polja do stola // Proceedings of 47th Croatian and 7th International Symposium on Agriculture / Pospisil, Milan (ur.)*. Zagreb: Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, str. 14-23 pristup 25.01.2024.
 25. Mesić, H., Čidić, A., Kisić, I., Kisić, I., Husnjak, S., Mesić, M., Husnjak, S., Bašić, F., Romić, D., Zgorelec, Ž. (2006.). *Priručnik za trajno motrenje tala Hrvatske, prvo izdanje/radna verzija*. Zagreb. AZO – Agencija za zaštitu okoliša. Preuzeto s: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:442998> 22.02.2024.

26. Mesić, M. (2001). 'Korekcija suvišne kiselosti tla različitim vapnenim materijalima', *Agriculturae Conspectus Scientificus*, 66(2), str. 75-93. Preuzeto s: <https://hrcak.srce.hr/12440> pristup 27.01.2024.
27. Mesić, M., Andrijević, D., Stranjik, I. (2018). Primjena proizvoda Intercal d.o.o. u korekciji suvišne kiselosti tla: Naš doprinos u obilježavanju desetljeća tla. 2015.-2024. Intercal vapno, Sirač, Hrvatska.
28. Mesić, M., Bašić, F., Kisić, I., Zgorelec, Ž., Vuković, I., Sajko, K., Jurišić, A. (2008). Kalcifikacija s dolomitom. Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet.
29. Modaihsh, A.S., Al-Swailem, M.S., Mahjoub, M.O. (2004). Heavy Metals contents of commercial inorganic fertilizers used in the kingdom of Saudi Arabia. *Agricultural and Marine Sciences*. 9 (1): 21 – 25.
30. Msimbira, L.A. and Smith D.L. (2020). The Roles of Plant Growth Promoting Microbes in Enhancing Plant Tolerance to Acidity and Alkalinity Stresses. *Front. Sustain. Food Syst.* 4:106. doi: 10.3389/fsufs.2020.00106 pristup 02.05.2024.
31. Nkongolo, K. K., Spiers, G., Beckett, P., Narendrula, R., Theriault, G., Tran, A., Kalubi, K. N. (2013). Long-Term Effects of Liming on Soil Chemistry in Stable and Eroded Upland Areas in a Mining Region. *Water, Air, & Soil Pollution*, 224(7). doi:10.1007/s11270-013-1618-x pristup 07.05.2024.
32. Olego, M.Á., Quiroga, M.J., López, R., Garzón-Jimeno, E. (2021.) The Importance of Liming with an Appropriate Liming Material: Long-Term Experience with a Typic Palexerult. *Plants*. 10(12):2605. <https://doi.org/10.3390/plants10122605> pristup 16.5.2024.
33. Perčin, A., Zgorelec, Ž., Karažija, T., Kisić, I., Župan, N., Šestak, I. (2023) Metals Contained in Various Formulations of Mineral Nitrogen Fertilizers Determined Using Portable X-ray Fluorescence. *Agronomy* 13,9: 2282. <https://doi.org/10.3390/agronomy13092282>
34. Program zaštite okoliša Sisačko-moslavačke županije 2018.-2021. godine (2018.). Ires ekologija pristup, 31.01.2024.
35. Sparks, D.L. (2003). *Environmental soil chemistry*. 2. izdanje, Academic, Amsterdam, Nizozemska pristup 27.01.2024.
36. Stančić, Z., Vujević, D., Dogančić, D., Zavrtnik, S., Dobrotić, I., Bajsić, Z., Dukši, I., Vincek, D. (2015). Sposobnost akumulacije teških metala kod različitih samoniklih biljnih vrsta. *Environmental Engineering - Inženjerstvo okoliša*, 2(1): 7-18.
37. Strugar, M. (2023). Kvantifikacija toksičnog učinka aluminija kod kukuruza primjenom multispektralnih analiza. Diplomski rad. Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet. Zagreb.
38. Špoljar, A., i Husnjak, S. (2023). Degradacija tla u svijetu i Hrvatskoj. *Agronomski glasnik : Glasilo Hrvatskog agronomskog društva*. 85(1-2): 31-48. <https://doi.org/10.33128/ag.85.1-2.3>
39. Tomić, F. i Husnjak, S. (2022). Tla grada Požege i njihovo uređenje za uzgoj bilja u suvremenoj poljoprivredi. *Radovi Zavoda za znanstveni i umjetnički rad u Požegi*. 11: 35-69. <https://doi.org/10.21857/9e31lh63vm>

40. Vidaček, Ž. (2020). Agropedološke značajke drežničkog polja i pogodnost tla za travnjake. *Agronomski glasnik: Glasilo Hrvatskog agronomskog društva*, 82(4), 185-204.
41. Vukadinović V., Vukadinović V. (2011.). *Ishrana bilja*. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku. Osijek
42. Xu, H., Croot, P., Zhang, C. (2022). Exploration of the spatially varying relationships between lead and aluminium concentrations in the topsoil of northern half of Ireland using Geographically Weighted Pearson Correlation Coefficient. *Geoderma*, 409, 115640.
43. Xu, L., Xing, X., Cui, H., Zhou, J., Peng, J., Bai, J., Zheng, X., Ji, M. (2021). The Combination of Lime and Plant Species Effects on Trace Metals (Copper and Cadmium) in Soil Exchangeable Fractions and Runoff in the Red Soil Region of China. *Frontiers in Environmental Science*, 9.
44. Yadav, V.K., Yadav, K.K., Cabral-Pinto, M.M.S., Choudhary, N., Gnanamoorthy, G., Tirth, V., Prasad, S., Khan, .AH., Islam, S., Khan, N.A. (2021). The Processing of Calcium Rich Agricultural and Industrial Waste for Recovery of Calcium Carbonate and Calcium Oxide and Their Application for Environmental Cleanup: A Review. *Applied Science*, 11, 4212.

Životopis

Ana Devčić, rođena je u gradu Zagrebu 19.8.1998. godine. Svoje obrazovanje započinje u osnovnoj školi Gustav Krklec, u razdoblju od 2005. do 2013. godine. Uz osnovnu školu bavila se plesom, latinoameričkim i standardnim plesovima, no isto tako je u tom razdoblju i odustala od plesa. Daljnje obrazovanje odlučuje nastaviti u Prirodoslovnoj školi Vladimira Preloga, smjer kemijski tehničar u trajanju od četiri godine. Sa šesnaest godina, za vrijeme proljetnih praznika odlazi u Englesku, u grad London kako bi poboljšala znanje engleskog jezika. Pohađala je Radley College, te je njime stečen certifikat o položenoj B razini znanja engleskog jezika. Položenim završnim radom 2017. godine, odlučuje upisati Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet, smjer Biljne znanosti. Na prvoj godini fakulteta polaže vozački ispit i time stječe vozačku dozvolu B kategorije. Stečeno znanje na fakultetu imala je prilike usavršiti odrađivanjem prakse na BC institutu, radeći na križanju kukuruza. Za obranu preddiplomskog studija odabire rad na temu „Poljoprivreda i turizam na hrvatskim otocima: sinergijski učinak“ čime uspješno završava preddiplomski studij. Svoje obrazovanje nastavlja upisivanjem diplomskog studija 2021. godine, smjer Ekološka poljoprivreda i agroturizam. Uz diplomski studij, priključuje se botaničkoj grupi, a u apsolventskoj godini upisuje na Sveučilište u Zagrebu Učiteljski fakultet pedagoško psihološko obrazovanje. Tijekom studiranja radila je brojne studentske poslove kao što je informator i blagajnik na Zagrebačkom Velesajmu, animatorica u dječjoj igraonici Habyland, anketiranje za tvrtku Promocija plus, statiranje za Hrvatsku radioteleviziju, promotorica za Nespresso, te edukatorica u parku Maksimiru. Uz studentske poslove i fakultet, protekle dvije godine u slobodno vrijeme radi trajni lak i gel.