

Vertikalna varijabilnost arsena, kadmija i olova u pseudogleju nakon višegodišnje mineralne dušične gnojidbe

Kolar, Valentina

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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:204:254854>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-14**



Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

**VERTIKALNA VARIJABILNOST ARSENA,
KADMIJA I OLOVA U PSEUDOGLEJU NAKON
VIŠEGODIŠNJE MINERALNE DUŠIČNE
GNOJIDBE**

DIPLOMSKI RAD

Valentina Kolar

Zagreb, srpanj, 2022.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

Diplomski studij:

Agroekologija

**VERTIKALNA VARIJABILNOST ARSENA,
KADMIJA I OLOVA U PSEUDOGLEJU NAKON
VIŠEGODIŠNJE MINERALNE DUŠIČNE
GNOJIDBE**

DIPLOMSKI RAD

Valentina Kolar

Mentor:
izv.prof.dr.sc. Aleksandra Perčin

Zagreb, srpanj, 2022.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

**IZJAVA STUDENTA
O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI**

Ja, **Valentina Kolar**, JMBAG 0229054930, rođen/a 10.04.1997. u Zagrebu mjesta,
izjavljujem da sam samostalno izradila/izradio diplomski rad pod naslovom:

**VERTIKALNA VARIJABILNOST ARSENA, KADMIJA I OLOVA U
PSEUDOGLEJU NAKON VIŠEGODIŠNJE MINERALNE DUŠIČNE GNOJIDBE**

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 **Valentina Kolar**, JMBAG 0229054930, naslova

**VERTIKALNA VARIJABILNOST ARSENA, KADMIJA I OLOVA U
PSEUDOGLEJU NAKON VIŠEGODIŠNJE MINERALNE DUŠIČNE GNOJIDBE**

obranjen je i ocijenjen ocjenom _____, dana _____.

Povjerenstvo:

potpisi:

- | | | | |
|----|-----------------------------------|--------|-------|
| 1. | izv.prof.dr.sc. Aleksandra Perčin | mentor | _____ |
| 2. | izv.prof.dr.sc. Aleksandra Bensa | član | _____ |
| 3. | doc.dr.sc. Tomislav Karažija | član | _____ |

Sadržaj

1. Uvod	1
1.1. Cilj istraživanja	1
2. Pregled literature	3
2.1. Proizvodnja i korištenje mineralnih dušičnih gnojiva	3
2.1.1. Haber - Boschov postupak	3
2.1.2. Podjela mineralnih gnojiva i dušičnih gnojiva	3
2.1.2.1. Urea	4
2.1.2.2. Kalcijev amonijev nitrat KAN	4
2.1.2.3. NPK	5
2.1.3. Korištenje dušičnih gnojiva	5
2.2. Dušična gnojiva i okoliš	7
2.2.1. Onečišćenje tla	7
2.2.2. Zakiseljavanje	8
2.2.3. Ispiranje i eutrofikacija	9
2.2.4. Denitrifikacija	9
2.2.5. Volatizacija	10
2.2.6. Emisija dušikovih oksida (NO _x), ugljikovog dioksida (CO ₂) i metana (CH ₄)	11
2.3. Pseudoglej	11
2.4. Svojstva metala u tlu	12
2.4.1. Metali i reakcija tla	12
2.4.2. Metali i organska tvar tla	13
3. Materijali i metode	15
3.1. Lokacija i metodologija istraživanja	15
3.2. Tip tla i uzorkovanje tla	16
3.3. Laboratorijske analize	17
3.4. Statistička analiza	18
4. Rezultati i rasprava	19
4.1. Površinska varijabilnost metala u pseudogleju nakon višegodišnje mineralne dušične gnojidbe	19
4.2. Vertikalna varijabilnost metala u pseudogleju nakon višegodišnje mineralne dušične gnojidbe	23
4.3. Ovisnost metala o reakciji tla i sadržaju humusa	27
5. Zaključak	30
6. Popis literature	31
Životopis	37

Sažetak

Diplomskog rada studenta/ice **Valentina Kolar**, naslova

VERTIKALNA VARIJABILNOST ARSENA, KADMIJA I OLOVA U PSEUDOGLEJU NAKON VIŠEGODIŠNJE MINERALNE DUŠIČNE GNOJIDBE

Današnja poljoprivredna proizvodnja iziskuje primjenu velikih količina mineralnih gnojiva, naročito dušičnih. Gnojiva mogu sadržavati značajne količine potencijalno opasnih elemenata u tragovima geološkog ili umjetnog podrijetla. Cilj ovog diplomskog rada bio je utvrditi vertikalnu varijabilnost arsena, kadmija i olova u pseudogleju do 80 cm dubine tla nakon višegodišnje primjene mineralnih dušičnih gnojiva. Istraživanje je uključivalo analizu 12 arhiviranih uzoraka tla koji su 2018. godine prikupljeni sa stacionarnog poljskog pokusa smještenog u središnjem dijelu Hrvatske (lokalitet Potok) nakon 22 godine primijene rastućih doza dušičnih gnojiva (0, 100, 200, 300 kg N/ha) sa tri dubine: 0-30, 30-50 i 50-80 cm. Metodom prijenosne rendgenske florescencije u tri ponavljanja određen je sadržaj As, Cd i Pb, a statistička obrada podataka provedena je analizom varijance. Rezultati ukazuju da su rastuće doze dušične gnojidbe nakon 22 godine uzastopne primjene mineralnih gnojiva značajno utjecale na raspodjelu arsena ($Pr > F = 0,0228$) i olova ($Pr > F = 0,0356$) u površinskom sloju tla. Prosječan sadržaj arsena varirao je od 11,7 mg/kg na N300 tretmanu do 15,0 mg/kg na N100 tretmanu, dok je sadržaj olova bio u rasponu od 17,3 mg/kg na N100 tretmanu do 22,0 mg/kg na N200 tretmanu. Utvrđeni sadržaj kadmija varirao je u vrlo uskom rasponu od svega 1 mg/kg (8 mg/kg - 9 mg/kg) s prosječnim koeficijentom varijance na sva četiri tretmana od 1,73 %. Sadržaj arsena značajno je rastao s porastom dubine na N0, N200 i N300 tretmanima, dok se sadržaj olova značajno smanjivao s porastom dubine na N0 i N200 tretmanu, te relativno povećavao na N100 i N300 tretmanu. Rezultati ukazuju na značajno ispiranje arsena u dublje slojeve tla i činjenicu da je u dubljim slojevima tla u odnosu na površinski sloj tla pseudoglej onečišćen ovim elementom na kontrolnom tretmanu (50-80 cm - 18,7 mg/kg), N100 tretmanu (50-80 cm - 16,7 mg/kg), N200 tretmanu (30-50 cm - 19,0 mg/kg; 50-80 cm - 22,3 mg/kg) i N300 tretmanu (50-80 cm - 21,3 mg/kg). Utvrđena je i značajna negativna i vrlo jaka ovisnost arsena i sadržaja humusa ($r = -0,7076$) i značajna slaba pozitivna ovisnost između olova i sadržaja humusa ($r = 0,3945$).

Ključne riječi: teški metali, dušična gnojiva, tlo, okoliš

Summary

Of the master's thesis - student **Valentina Kolar**, entitled

VERTICAL VARIABILITY OF ARSENIC, CADMIUM AND LEAD IN STAGNOSOL AFTER LONG-TERM MINERAL NITROGEN FERTILIZATION

Today's agricultural production requires the use of large amounts of mineral fertilizers, especially nitrogen fertilizers. Fertilizers can contain significant amounts of potentially dangerous trace elements of geological or artificial origin. The aim of this thesis was to determine the vertical variability of arsenic, cadmium and lead in stagnosol up to 80 cm soil deep after long-term application of mineral nitrogen fertilizers. The research included the analysis of 12 archived soil samples that were collected in 2018 from a stationary field experiment located in the central part of Croatia (locality Potok) after 22 years of applied increasing doses of nitrogen fertilizers (0, 100, 200, 300 kg N/ha) from three depths: 0-30, 30-50 and 50-80 cm. The content of As, Cd and Pb was determined by portable X-ray fluorescence in three repetitions and the statistical data analyses was carried out by the analysis of variance. The results indicate that increasing doses of nitrogen fertilization after 22 years of consecutive application of mineral fertilizers significantly influenced the distribution of arsenic ($P < 0.0228$) and lead ($P < 0.0356$) in the surface soil layer. The average content of arsenic varied from 11.7 mg/kg in the N300 treatment to 15.0 mg/kg in the N100 treatment, while the lead content ranged from 17.3 mg/kg in the N100 treatment to 22.0 mg/kg on N200 treatment. The determined cadmium content varied in a very narrow range of only 1 mg/kg (8 mg/kg - 9 mg/kg) with an average coefficient of variation for all four treatments of 1.73%. Arsenic content increased significantly with increase of the depth at N0, N200 and N300 treatments, while lead content significantly decreased along with soil depth at N0 and N200 treatments, and relatively increased in N100 and N300 treatments. The results indicate a significant leaching of arsenic into the deeper soil layers and the fact that in the deeper soil layers compared to the surface soil layer, pseudogley was contaminated with this element at the control treatment (50-80 cm - 18.7 mg/kg), at N100 treatment (50-80 cm - 16.7 mg/kg), at N200 treatment (30-50 cm - 19.0 mg/kg; 50-80 cm - 22.3 mg/kg) and at N300 treatment (50-80 cm - 21.3 mg/kg). A significant negative and very strong dependence of arsenic and organic matter content ($r = -0.7076$) and a significant positive weak dependence between lead and organic matter content ($r = 0.3945$) were found.

Keywords: heavy metals, nitrogen fertilizers, soil, environment

1. Uvod

Primjena mineralnih gnojiva postupak je obogaćivanja tla s glavnim nutrijentima koji se intenzivirao nakon Drugog svjetskog rata porastom svjetske populacije. Među osnovnim hranjivima koja su potrebna za pravilan rast i razvoj poljoprivrednih usjeva jesu dušik (N), fosfor (P) i kalij (K). Procjenjuje se da među ova tri hranjiva, dušik čini više od 60 % ukupne hranjive tvari koju koriste usjevi, a zatim slijede fosfor i kalij. Upravo ova tri hranjiva čine glavninu industrijske proizvodnje gnojiva (Rashmi i sur., 2020.). Dušik je nositelj usjeva kada je riječ o ishrani biljaka i sinonim je za plodnost tla. Gnojidba tla dušičnim gnojivima se ubraja među najvažnije i najteže agrotehničke mjere kojima se održava i/ili poboljšava plodnost tla te povećava produktivnost poljoprivredne proizvodnje (Stevanovic i sur., 2015.).

Današnja poljoprivredna proizvodnja iziskuje velike količine biljnih hranjiva, koji u većini svjetskih tala nisu prisutni u adekvatnim koncentracijama, što je jedan od osnovnih razloga primjene mineralnih gnojiva u sve većim količinama. Prema podacima Organizacije za prehranu i poljoprivredu (FAO) (2022.) iz godine u godinu se svjetska opskrba i potražnja za mineralnim gnojivima povećava. Gledajući od 2016. s vrijednošću opskrbe dušičnim gnojivima 153 646 Tt i 2021. s vrijednošću 163 219 Tt zamjećuje se porast u opskrbi. Također je zamijećen i porast u potražnji za dušičnim gnojivima s vrijednostima 105 148 Tt u 2016. i 111 591 Tt u 2021.

Kako se navodi u brojnim literaturnim izvorima, gnojiva su, s jedne strane, bila ključni elementi za zelenu revoluciju, što je rezultiralo značajnim povećanjem proizvodnje i potrošnje gnojiva. Nema sumnje da je primjena gnojiva uvelike pridonijela podizanju poljoprivredne produktivnosti i smanjenju gladi diljem svijeta (Rashmi i sur., 2020.). Međutim, upravo zbog intenzivne primjene mineralnih gnojiva, naročito dušičnih, postavlja se pitanje kako gnojiva utječu na okoliš i kakvoću hrane (Gugić i sur., 2014.). Odgovor na ovo pitanje iznijeli su brojni znanstvenici u svojim radovima gdje ističu zabrinjavajuće činjenice da mineralna gnojiva mogu uzrokovati onečišćenje zraka, tla i vode te da mogu biti izvor potencijalno onečišćujućih i toksičnih komponenti koje se mogu biokaumulirati i ekoakumulirati te kružiti u prehrambenoj mreži.

Gnojiva mogu sadržavati značajne količine potencijalno opasnih elemenata u tragovima geološkog ili umjetnog podrijetla. Zbog toga je rizik od onečišćenja tla i okoliša primjenom gnojiva na poljoprivrednom zemljištu izazvao određenu zabrinutost (Raven i sur., 1997.). Analizom brojnih anorganskih gnojiva utvrđene su povećane količine metala poput kadmija (Cd), olova (Pb), arsena (As) i drugih elemenata u tragovima (Ajayi i sur., 2012.; Nicholson i sur., 2003.). Prisutnost ovih teških metala, Cd, As i Pb, potvrđena je istraživanjima u tlima koja su višegodišnje gnojena s mineralnim dušičnim gnojivima, štoviše, na nekim lokacijama i u značajno visokim koncentracijama. Dušična gnojiva, kao potencijalni izvor teških metala, mogu imati i značajni utjecaj na onečišćenje vode (ispiranje i eutrofikacija), tla (zakiseljavanje) i zraka (denitrifikacija i volatilizacija).

1.1. Cilj istraživanja

Cilj ovog diplomskog rada je utvrditi vertikalnu varijabilnost arsena, kadmija i olova u pseudogleju do 80 cm dubine tla nakon višegodišnje primjene mineralnih dušičnih gnojiva.

Također je cilj utvrditi postoji li korelacijski odnos između utvrđenih metala (arsena, kadmija i olova) s reakcijom tla i sadržajem humusa (organske tvari).

2. Pregled literature

2.1. Proizvodnja i korištenje mineralnih dušičnih gnojiva

2.1.1. Haber - Boschov postupak

Početkom 20. stoljeća njemački kemičar Fritz Haber i kemijski inženjer Carl Bosch, uz brojne suradnike, otkrili su postupak sinteze amonijaka izravno iz dušika i vodika. Tako proizveden amonijak uskoro se počeo koristiti kao glavni oblik vezanog dušika u brojnim proizvodima u poljoprivrednoj, kemijskoj, farmaceutskoj i brojnim drugim industrijama (Janović i Jukić, 2018.). Prva Haber-Bosch tvornica otvorena je 1913. godine i od tada proizvodnja dušika uvelike ovisi o sintezi amonijaka (Basosi i sur., 2014.).

Haber-Boschov postupak predstavlja praktički osnovni industrijski put za proizvodnju amonijaka. Plinoviti dušik i vodik reagiraju pri povišenim tlakovima (>100 bara) i temperaturama (~500 °C) uz prisutnost katalizatora na bazi Fe (Kyriakou i sur., 2019.). Proizvodnja amonijaka može se podijeliti u tri koraka: proizvodnja sintetičkog plina (vodika), pročišćavanje i sinteza amonijaka (Boswell i sur., 1985.).

Bez obzira što je reakcija sinteze amonijaka egzotermna, proces zahtjeva značajan unos energije. Danas se na sintezu amonijaka troši 1 - 2 % ukupne svjetske energije. Energija se prvenstveno troši za proizvodnju vodika, kao i za pročišćavanje i kompresiju reaktanata (Kyriakou i sur., 2019.). Potreba za energijom po kg dušika s vremenom se značajno smanjila, s oko 55 GJ/tona amonijaka proizvedenog 1950-ih na 35 GJ/tona 1970-ih, dok je danas najboljim tvornicama potrebno samo 27 GJ/tona. Međutim, budući da je nekoliko starih postrojenja još uvijek u pogonu, globalna prosječna potreba za energijom trenutno je negdje između 40 i 45 GJ/tona amonijaka (Ahlgren i sur., 2008.).

Oko 77 % svjetske proizvodnje amonijaka temelji se na parnom reformiranju prirodnog plina, 14 % na rasplinjavanju ugljena, uglavnom u Kini, a 9 % na djelomičnoj oksidaciji naftnih proizvoda i frakcija teških ugljikovodika, uglavnom u Indiji i u manjoj mjeri u Kini (Basosi i sur., 2014.).

2.1.2. Podjela mineralnih dušičnih gnojiva

Mineralna gnojiva su tvari prirodnog ili umjetnog (sintetičkog porijekla) koja su sastavljena od primarnih hranjiva: dušik (N), fosfor (P) i kalij (K) ili sekundarnih hranjiva: kalcij (Ca), magnezij (Mg) i sumpor (S) ili mikrohranjiva: bor (B), bakar (Cu), željezo (Fe), mangan (Mn), cink (Zn), molibden (Mo) i kobalt (Co). Prema namjeni mineralna gnojiva se dijele na prava gnojiva i posredna gnojiva koja mogu biti u krutom, tekućem ili plinovitom agregatnom stanju (Lončarić i Karalić, 2015).

Mineralna gnojiva se osnovno dijele prema sadržaju primarnih hranjiva na pojedinačna gnojiva i složena gnojiva. Pojedinačna gnojiva sadrže samo jedno od primarnih hranjiva, dok se složena gnojiva dijele na dvojna gnojiva, koja sadrže dva od tri primarna hranjiva i trojna gnojiva, koja sadrže sva tri hranjiva u različitim omjerima (Lončarić i Karalić, 2015).

Pojedinačna dušična gnojiva sastoje se od dušika koji se u gnojivama javlja u obliku nitrata, amonijaka, amonij - nitrata ili amida. Dušična gnojiva u čijem se sastavu dušik nalazi u obliku

- amonijaka su: amonijev sulfat $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$, amonijev klorid (NH_4Cl) , amonijev hidrogenkarbonat (NH_4CO_3) .
- nitrata su: natrijev nitrat (čilska salitra) (NaNO_3) , kalcijev nitrat (norveška salitra) $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)$ i dr.
- amonij - nitrata su: amonijev nitrat (NH_4NO_3) , kalcijev amonijev nitrat $(\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CaCO}_3)$, amonijev sulfonitrat $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \times \text{NH}_4\text{NO}_3)$
- amida su: urea $(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$, kalcijev cijanamid (CaCN_2) (Lončarić i Karalić, 2015).

Među najčešće korištena dušična mineralna gnojiva u Svijetu, pa tako i u Hrvatskoj ubrajaju se urea, KAN i NPK gnojiva.

2.1.2.1. Urea

Urea, još zvano karbamid, pripada u skupinu amidnih dušičnih gnojiva. Bijelo je kristalizirano gnojivo topivo u vodi sa sporim djelovanjem. Urea se, bez obzira što je organska molekula, ubraja u mineralna (anorganska) gnojiva s visokim udjelom dušika, 46 % (Lončarić i Karalić, 2015). Urea je postala najčešće korišteno gnojivo na svijetu, prvenstveno zbog svoje stabilnosti, dobrih skladišnih svojstava i produljenog djelovanja u tlu. Azija je danas najveći potrošač uglavnom zbog svoje uporabe u poplavljenim rižinim poljima (Basosi i sur., 2014.).

Primjena uree je svestrana, može se koristiti kao osnovno gnojivo, predstjetveno i startno gnojivo, za folijarnu ishranu, fertigaciju ili kemigaciju. Urea u tlu u reakciji s vodom stvara blago alkalnu reakciju formiranjem amonij - karbamata. Za nekoliko dana, u odgovarajućim uvjetima, se transformira u nitrat što dovodi do blagog zakiseljavanja. Urea se ubraja u blago kiselotvorna dušična gnojiva (Lončarić i Karalić, 2015).

Urea se proizvodi reakcijom tekućeg amonijaka s ugljičnim dioksidom pod visokim tlakom. Koraci u proizvodnji uree su: 1) sinteza otopine u kojoj amonijak i ugljični dioksid reagiraju u amonijev karbamat koji se dehidrira u ureu s prinosom od 50-80 %, 2) koncentriranje otopine vakuumom, kristalizacijom ili isparavanjem kako bi se dobila talina, stvaranje krutih tvari priliranjem ili granuliranjem, 3) hlađenje i prosijavanje krutih tvari i 4) premazivanje krutih tvari, te pakiranje i/ili utovar u rasutom stanju (Basosi i sur., 2014.).

Urea se na tržište stavlja kao prili ili granule. Danas je granulacija primarni proces dorade uree, uglavnom zato što su granule uree daleko superiornije u kvaliteti od prila. Priliranje je bio prvi razvijen proces završne obrade uree (Winslow, 2014.).

2.1.2.2. Kalcijev amonijev nitrat KAN

Kalcijev amonijev nitrat je pojedinačno dušično gnojivo koje pripada u skupinu amonij - nitratnih dušičnih gnojiva. KAN je jedno od najčešće korištenih dušičnih gnojiva u Europi. Kalcijev amonijev nitrat se dobiva iz otopine amonijevog nitrata miješanjem s dolomitom, vapnencem ili kalcij-karbonatom. Proizvodnja KAN - a zahtijeva veću potrošnju

energije zbog procesa mljevenja dolomita ili drugih sirovina (Europska komisija, 2006.). Za proizvodnju KAN-a koriste se tehnologije priliranja i granuliranja (Gowariker i sur., 2009.).

KAN je bijelo - sivkasti prah, čija boja ovisi o vapnencu koji se koristi u procesu proizvodnje. Izrađeno od dolomitnog vapnenca, gnojivo sadrži 20% dušika, 6% kalcija i 4% magnezija. Ako je količina vapnenca manja od količine korištenog amonijevog nitrata, sadržaj dušika može ići i do 28 %. KAN je poželjniji od amonijevog nitrata u kiselim tlima, ali zbog higroskopnosti teško je rukovati ovim gnojivom pošto upija vlagu iz zraka i pretvara se u ljepljivu masu (Gowariker i sur., 2009.).

Kalcijev amonijev nitrat se koristi kao gnojivo za prihranu prije okopavanja ili prije navodnjavanja svih usjeva, posebno za žitarice kao što su pšenica i ječam. Ako biljke ne primaju dovoljno dušičnih gnojiva kao što je KAN, biljke pokazuju smanjeni rast, listovi ostaju sitni i njihova boja postaje blijedo ili žućkasto zelena. Prekomjerna primjena, s druge strane, uzrokuje prekomjeren razvoj i odgađa sazrijevanje (Achema, 2015.).

2.1.2.3. NPK

NPK je generički naziv koji se daje gnojivu koje je sastavljeno od sva tri primarna hranjiva dušika (N), fosfora (P) i kalija (K). NPK gnojivo označava se udjelom tih hranjivih tvari. Na primjer, gnojivo označeno kao 12-12-18 sadrži 12 % dušika, 12 % fosfora (kao P_2O_5) i 18 % kalija (kao K_2O). Udio tri primarna hranjiva N, P i K označuje se na deklaraciji i popratnoj dokumentaciji. NPK omjer je omjer sadržaja hranjivih tvari u gnojivu. Na primjer, kaže se da gnojivo s udjelom hranjivih tvari 12-12-18 ima omjer NPK 1:1:1,5 (Gowariker i sur., 2009.).

Svaki od tri hranjiva u NPK gnojivu ima svoj poseban zadatak. Dušik (N) potiče snažan rast lišća i bogatu zelenu boju u biljkama. Bez dovoljno dušika, rast se usporava, a travnjaci i biljke blijede. S previše dušika, cvjetnice i biljke koje donose plodove ulažu napore u rast i slabije cvatu. Fosfor (P) usmjerava energiju na snažan razvoj korijena i cvjetova, plodova i sjemenki, dok također pomaže biljkama da učinkovito koriste druga hranjiva. Nedostatak fosfora ostavlja korijenje slabim i onemogućeno je cvjetanje i stvaranje ploda. Kalij (K) pospješuje ukupni rast. Pomaže u regulaciji rasta korijena i vrhova te održava biljke zdravim i uravnoteženim. To utječe na sve aspekte dobrobiti, od otpornosti na hladnoću i sušu do otpornosti na bolesti i štetočine (Gowariker i sur., 2009.).

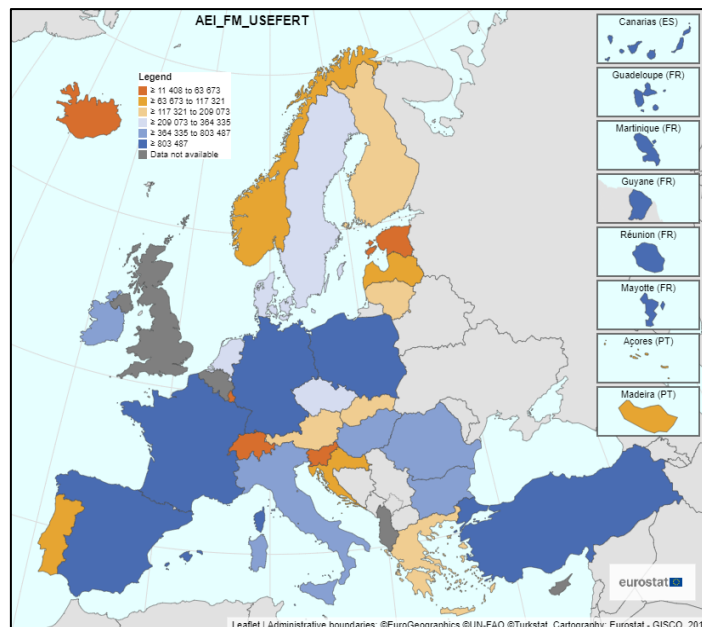
Općenito se smatra da postoje dva osnovna procesa za proizvodnju NPK gnojiva. Prva metoda je granulacija praškastog NPK materijala u granule, dok je druga miješanje različitih gotovih peleta dušičnih, fosfornih i kalijevih gnojiva (Gowariker i sur., 2009.).

2.1.3. Korištenje dušičnih gnojiva

Dušik je ključni element u proizvodnji hrane. Dostupnost relativno jeftinih dušičnih gnojiva od 20. stoljeća nadalje uvelike je pridonijela povećanju proizvodnje hrane, iako ne podjednako na svim kontinentima. Oko 40 % ljudske populacije oslanja se na dušična gnojiva za proizvodnju hrane te oko 56 % N gnojiva koristi se za proizvodnju riže, kukuruza i pšenice (Mosier i sur., 2004.). Ukupna potrošnja gnojiva ($N+P_2O_5+K_2O$) procijenjena je na 170,7 odnosno 175,7 milijuna tona u 2010. odnosno 2011. godini. Razmjer u kojem se svjetska

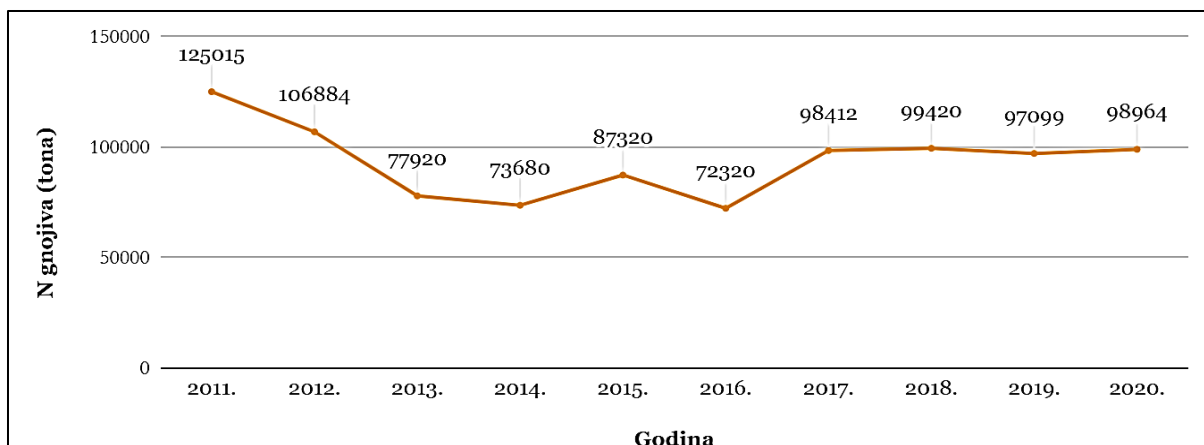
proizvodnja hrane oslanja na primjenu gnojiva može se lako razumjeti jer se očekuje da će se procijenjena potrošnja N gnojiva povećati u odnosu na trenutne razine potrošnje za 172 %, P gnojiva za 175 % i K gnojiva za 150 % do 2050 (Khan i sur., 2018.).

Slika 2.1.3.1. prikazuje primijenjenu količinu dušičnih gnojiva u Europskoj uniji u 2020. godini. Najviše dušičnih gnojiva je iskorišteno u poljoprivredno razvijenim državama, kao što su: Francuska (2077726 t), Turska (2052685 t), Njemačka (1372084 t), Španjolska (10599299 t) i Poljska (1033505 t) (označeno tamno plavom bojom na slici). Najmanje dušičnih gnojiva u 2020. godini je iskorišteno u Islandu što se može pripisati slabijom poljoprivrednom proizvodnjom koja je uvjetovana klimatskim i reljefnim značajkama države (označeno tamno narančastom bojom na slici). U Hrvatskoj je 2020. godine iskorišteno 98964 t dušičnih gnojiva, što Hrvatsku rangira na 22. mjesto od 33 analizirane države (označeno narančastom bojom na slici).



Slika 2.1.3.1. Količina primijenjenih dušičnih gnojiva u EU u 2020. godini (prikazano u tonama) Izvor: Eurostat, 2022.

Gledajući razdoblje od 2011. do 2020., prikazano na slici 2.1.3.2., može se zamijetiti značajan pad korištenja dušičnih gnojiva u Hrvatskoj, naročito ako se usporede 2011. (125015 t) i 2014. (73680 t) godina. Nakon 2017. godine zamjetan je kontinuitet u količini primijenjenih dušičnih gnojiva.



Slika 2.1.3.2. Količina primijenjenih dušičnih gnojiva u Hrvatskoj za razdoblje 2011.-2020.
Izvor: Eurostat, 2022. (prilagođeno)

2.2. Dušična gnojiva i okoliš

Dušik je element koji je široko zastupljen u okolišu. Najveći udio dušika se javlja u plinovitom obliku u atmosferi (čini oko 78 % atmosfere). Također se, u znatno manjoj količini, nalazi u tlu te u površinskim i podzemnim vodama. U tlu je dušik prisutan u sastavu organske tvari - živih organizama i potpuno ili djelomično razgrađene mrtve organske tvari i u sastavu anorganskih spojeva - raspoloživi biljkama za usvajanje. Dušik se u prirodi nalazi u pet različitih oksidacijskih stanja (-3, -2, -1, 0, 2, 3 i 4) što mu omogućuje da formira razne spojeve i prelazi iz jednog u druge čime je i uvjetovana kompleksnost biogeokemijskog ciklusa dušika. Biogeokemijski ciklus dušika je usko povezan s ciklusom ugljika i sastavljen je od brojnih kemijskih pretvorbi dušika, kao što su: nesimbiozna i simbiozna fiksacija dušika, mineralizacija dušika, amonifikacija, biološka imobilizacija, nitrifikacija, denitrifikacija, volatilizacija i ispiranje. Poznavanje međusobne povezanosti i interakcije ovih procesa je ključno za uspješnu poljoprivrednu proizvodnju. U poljoprivrednim tlima udio raspoloživog dušika biljkama za direktnu apsorpciju je izrazito nizak te kako bi se zadovoljile potrebe biljke za dušikom koriste se izrazito velike količine gnojiva, naročito mineralnih, među kojima se prvenstveno ističu dušična gnojiva (Vukadinović i Vukadinović, 2011.).

S ekološkog gledišta korištenje dušičnih gnojiva može imati više mana nego prednosti, što je u posljednjih 50 godina i tema istraživanja brojnih znanstvenika.

2.2.1. Onečišćenje tla

Mineralna gnojiva u svojem sastavu mogu sadržavati povišene koncentracije teških metala. Podrijetlo ovih teških metala može biti prirodno - gledajući fosforna gnojiva koja se dobivaju obradom fosfornih ruda ili umjetno - prilikom proizvodnje mineralnih gnojiva. U nekim gnojivima, metalni zagađivači se nenamjerno dodaju gnojivu zajedno sa željenim "mikrohranjivima" dobivenim iz industrijskog otpada ili nusproizvoda kao što je prašina iz elektrolučnih peći (Gorman i sur., 2011.).

Tla prirodno sadrže teške metale kao što su kadmij (Cd), živa (Hg), arsen (As), krom (Cr), olovo (Pb) itd., ali prekomjerna primjena gnojiva može uzrokovati sniženje pH vrijednosti tla što olakšava dostupnost i pokretljivost teških metala. Prekomjerno nakupljanje

teških metala degradira fizikalne i biološke karakteristike tla i negativno utječe na rast biljaka, te fiziološke i biokemijske procese koji dovode do degeneracije organela i stanica što može rezultirati ugibanjem biljaka. Konzumacija takvih usjeva olakšava ulazak metala u prehrambeni lanac što narušava ekosustav te zdravlje ljudi i životinja (Khan i sur., 2018.)

U pogledu teških metala najviše zabrinjavaju dvojna ili kombinirana dušična gnojiva s fosforom. Istraživanja su pokazala da fosforne rude mogu sadržavati već spomenute teške metale u višim koncentracijama (As, Cd, Pb, Hg i dr.). Fosfatna gnojiva, uz teške metale mogu sadržavati i prirodne radioaktivne materijale, kao što su radionuklidi ^{238}U , ^{232}Th , ^{210}Po , ^{226}Ra i ^{40}K (Khan i sur., 2018.).

Milinović i sur. (2008.) navode da sadržaj teških metala značajno varira u različitim gnojivima ovisno o omjeru N:P:K i podrijetlu gnojiva. Benson i sur. (2014.) izvijestili su o većoj koncentraciji bakra (Cu), vanadija (V) i cinka (Zn) u superfosfatnom gnojivu, a povišene koncentracije Ni, Pb i Cd zabilježene su u urei. Zhang i sur. (2017.) proučavali su akumulaciju teških metala nakon primjene dušičnih gnojiva te su pratili potencijalni rizik za zdravlje ljudi. Ustanovili su povišene koncentracije kroma, kadmija, arsena i bakra. Rizik za razvoj karcinoma uzrokovan akumulacijom ovih teških metala u poljoprivrednim proizvodima je procijenjen kao slab do umjeren te se preporuča izrada smjernica kojima će se taj rizik svesti na minimum.

2.2.2. Zakiseljavanje tla

Većina hranjiva koje se dodaju tlu same po sebi nisu kisele, ali njihove reakcije mogu dovesti do snižavanja pH vrijednosti tla. Dušična gnojiva ubrajaju se među glavne faktore koji doprinose kiselosti tla. Unosi dušičnih gnojiva u obliku amonijaka i njegove naknadne transformacije mogu značajno doprinijeti protonskom opterećenju tla. U tom kontekstu, mikroba oksidacija amonijačnih gnojiva je od velike važnosti jer nitrifikacija amonijaka i hidroliza uree dodaju H^+ ione u tlo (Khan i sur., 2018.).

Kiselost tla može se razviti kao odgovor na primjenu dušičnog gnojiva kada dodani dušik ili premašuje asimilaciju ili skladištenje od strane biotičkih komponenti ili organske tvari tla (Khan i sur., 2018.). U Kini, Guo i sur. (2010.) su primijetili da je primjena velikih količina dušičnih gnojiva značajno smanjila pH tla i rezultirala njegovim značajnim zakiseljavanjem, između 1980. i 2000. godine. Uočili su da se primjenom dušičnih gnojiva oslobađa 20 - 221 $\text{kg H}^+ \text{ha}^{-1}$ godišnje⁻¹.

Brojne studije su istraživale utjecaj različitih izvora dušika na razinu kiselosti tla. Wolcott i sur. (1965) ustanovili su da amonijev sulfat najjače utječe na zakiseljavanje tla, zatim slijede amonijev klorid, amonijev nitrat, anhidrirani amonijak te urea, što su u kasnijim studijama potvrdili Bouman i sur. (1995). i Chien i sur. (2008).

Zakiseljavanje tla dušičnim gnojivima može toksično djelovati na organizme tla. Nekoliko autora (Ladd i sur., 1994; Hopkins i Shiel, 1996; Šimek i sur., 1999; Sarachchandra i sur., 2001; Bittman i sur., 2005) izvijestilo je o smanjenju mikrobne biomase pri primjeni dušičnih gnojiva uzrokovanog zakiseljavanjem tla (Khan i sur., 2018.).

2.2.3. Ispiranje i eutrofikacija

Hranjiva iz primijenjenih gnojiva mogu se prenijeti u površinske vode putem oborina, erozijom, kanalima za navodnjavanje i procjeđivanjem. Ova hranjiva također mogu onečistiti zalihe podzemne vode ispiranjem iz tla, te negativno utječu na fizikalno - kemijska svojstva vode. Obogaćivanje vodenih tijela hranjivim tvarima stvara stanje poznato kao eutrofikacija. Eutroficirana vodena tijela podržavaju rast nepoželjnih vodenih biljaka i površinsko cvjetanje cijanobakterija. Razgradnja organske tvari iz nepoželjnih vodenih biljaka uzrokuje smanjenje razine kisika u vodnom tijelu i ograničava korištenje vode za ribarstvo, rekreaciju, industriju i piće te nepovoljno djeluje na ostale organizme tog vodenog tijela (Khan i sur., 2018.).

Gnojiva su među značajnijim izvorima onečišćenja podzemnih i površinskih voda dušikom. Od dušičnih gnojiva unesenih u tlo, biljke koriste samo 50 %, 2 – 20 % se gubi isparavanjem, 15 – 25 % reagira s organskim spojevima u tlu, a preostalih 2 – 10 % prodire u površinske i podzemne vode. Dušik se u tlu nalazi u obliku nitrata NO_3^- , nitrita NO_2^- , amonijevog iona NH_4^+ , amonijaka NH_3 i kao organski dušik. Nitrati su izrazito mobilni u tlu te se većinom dušik iz tla putem ispiranja gubi u ovom obliku (Khan i sur., 2018.). Oenema i sur. (2005.) zaključili su da na ispiranje dušika iz tla snažno utječu formulacija korištenog gnojiva, topografija, hidrološki uvjeti, korištenje zemljišta i tip tla.

Gubici gnojiva iz obradivog tla pokazuju vremenske i prostorne varijacije (Khan i sur., 2018.). Chen i sur. (2016) primijetili su da površinsko otjecanje ukupnog dušika i nitrata pokazuju značajnu linearnu korelaciju s vremenom primjene. Primijetili su da primjena gnojiva u proljeće i jesen povećava koncentraciju ukupnog dušika i nitrata koji se ispiru s obradivih površina. Shea i sur. (2011.) u svojem istraživanju su zaključili da se najveće količine dušika ispiru nakon primjene na obradivu površinu u proljeće i da su tada najviše koncentracije u plitkim podzemnim vodama.

Već spomenuti teški metali, kao onečišćujuće komponente mineralnih gnojiva, ispiranjem mogu završiti u podzemnim ili površinskim vodama, što čini vodena tijela neprikladnim za potrošnju (Khan i sur., 2018.).

U svrhu zaštite podzemnih i površinskih voda od utjecaja dušika donesena je na teritoriju Europske unije Nitratna direktiva (91/676/EEZ). Glavni ciljevi Nitratne direktive su smanjiti onečišćenje voda, uzrokovano ili izazvano nitratima poljoprivrednog podrijetla te spriječiti daljnje takvo onečišćenje. Sve članice Europske unije dužne su, u skladu s Nitratnom direktivom, identificirati i zaštititi ranjiva područja te izraditi akcijske planove u slučaju kontaminacije takvih područja (Europski parlament, 1991.).

2.2.4. Denitrifikacija

Tla su ključni izvor emisija dušikovog (I) oksida N_2O u atmosferu i doprinose oko 53 % globalne antropogene emisije. Emisija N_2O izravno je povezana s kombiniranim učinkom klime, gospodarenja usjevima i fizikalno - kemijskim karakteristikama tla koje utječu na mikrobne procese u tlu (Denman et al., 2007.).

U tlima se N_2O uglavnom stvara tijekom nitrifikacije i denitrifikacije. Na oba procesa utječe dušična gnojidba. Tijekom nitrifikacije N_2O može nastati putem dva biokemijska puta. Jedan mogući put je spontana reakcija u kojoj se hidroksilamin pretvara u N_2O kao produkt

tijekom oksidacije amonijaka. Drugi mogući put nastanka N_2O je kao međuprodukt redukcije nitrita u N_2 od strane specifičnih nitrifikacijskih bakterija (Lebender i sur., 2014.). Bakterijska denitrifikacija je respiratorna redukcija nitrata i/ili nitrita u plinovite NO , N_2O i N_2 , povezana s fosforilacijskim transportom elektrona. Mnogi aerobni mikroorganizmi koriste NO_3^- kao akceptor elektrona za dobivanje energije iz organskih spojeva kada je koncentracija kisika niska (heterotrofna denitrifikacija), a u tom procesu N_2O je obavezni međuprodukt (Basosi i sur., 2014.).

Tipično upravljanje tlom, kao što je gnojidba dušikom i navodnjavanje, odgovorno je za veliku proizvodnju i emisiju N_2O . Eichner (1990) je naveo sljedeće čimbenike koji utječu na emisiju N_2O proizvedenog dušičnim gnojenjem: (1) čimbenici upravljanja, što se odnosi na vrstu gnojiva, količinu primjene, tehniku primjene, vrijeme primjene, sustav obrade tla, upotrebe drugih kemikalija, vrste usjeva, navodnjavanja i količinu rezidualnog dušika i ugljika i (2) čimbenici okoliša, kao što su temperatura, oborine, sadržaj vlage u tlu, sadržaj organske tvari, status O_2 u tlu, poroznost tla, pH tla, ciklusi smrzavanja i odmrzavanja te brojnost i aktivnost mikroorganizama.

Harty i sur. (2016.) u svojem istraživanju proučavali su utjecaj formulacije dušičnih gnojiva i svojstva tla (tekstura i vlaga tla) na proizvodnju i emisiju N_2O . Zaključci ovog istraživanja su da formulacija izravno utječe na stupanj produkcije N_2O - gnojidba s KAN-om je dovela do znatno veće denitrifikacije u usporedbi s gnojidbom ureom te teksturno teža i vlažnija tla također stimuliraju veću produkciju N_2O . Bouwman i sur. (2002.) analizom 846 uzoraka različitih formulacija dušičnih gnojiva zaključili su da emisiji N_2O najviše pridonosi kalcijev nitrat, zatim kalcijev amonijev nitrat, amonijev sulfat, a najmanje pridonosi urea.

2.2.5. Volatizacija

U cijelom svijetu, poljoprivreda je najveći izvor emisije plinovitog amonijaka (NH_3) koji nastaje iz amonijevog iona (NH_4^+) sadržanog u dušičnim gnojivima. Amonijak ispušten u atmosferu doprinosi zakiseljavanju i eutrofikaciji kopnenih i vodenih ekosustava. Njegov utjecaj djeluje na lokalnoj i regionalnoj razini, ovisno o atmosferskom transportu (Basosi i sur., 2014.).

Gubici amonijaka iz bezvodnog NH_3 rezultat su njegove brze pretvorbe iz tekućine u plin tijekom i nakon ubrizgavanja. Ovi se gubici obično mogu izbjeći primjenom na dovoljnoj dubini tla i pri odgovarajućim uvjetima vlage u tlu. Gubici amonijaka iz uree nastaju lako jer se urea enzimski hidrolizira u amonijev karbonat putem sveprisutnog enzima ureaze. Volatizacija amonijaka je složen proces koji uključuje kemijske reakcije unutar tla, fizički transport iz tla i biološke interakcije unutar tla. Nije iznenađujuće da na gubitke NH_3 utječu brojni čimbenici kao što su pH tla, CEC tla, sadržaj kalcijevog karbonata, temperatura, gubitak vode, te brzina i način primjene dušičnih gnojiva. Gubici NH_3 najveći su kod površinske primjene gnojiva, u uvjetima okoliša koji pogoduju sušenju (visoka temperatura), visokog pH, intenzivnog vjetrova i u tlima sa smanjenim kapacitetom apsorpcije NH_3 ili NH_4^+ (Boswell i sur., 1985.).

Ovisno o okolišnim čimbenicima i vrsti korištene formulacije dušičnog gnojiva, gubitak dušika može doseći i do 50 % (Basosi i sur., 2014.). U poplavljenim rižinim poljima,

volatizacija amonijaka može dovesti do gubitaka ukupnog dušika od 20 % do >80 % (Mosier i sur., 1989.).

2.2.6. Emisija dušikovih oksida (NO_x), ugljikovog dioksida (CO₂) i metana (CH₄)

Dušična gnojiva mogu dovesti do ispuštanja dušikovih oksida (NO_x), ugljikovog dioksida (CO₂) i metana (CH₄) uz već spomenute N₂O i NH₃.

Dušikove okside (NO_x) proizvode poljoprivredna tla, u nešto manjoj količini u usporedbi s N₂O i NH₃. Proizvodnja i emisije obično se povećavaju primjenom dušičnih gnojiva, oborinama i povišenom temperaturom (Basosi i sur., 2014.). Jaeglé i sur. (2005.) procjenjuju da emisije dušikovih oksida iz poljoprivrednih tala čine oko 14 % globalnih površinskih emisija. Emisija NO_x iz poljoprivrede također nastaje kao posljedica spaljivanja žetvenih ostataka i čišćenja zemljišta (Robertson & Vitousek, 2009.). NO_x (NO i NO₂) utječu i na proizvodnju O₃ u troposferi, koji djeluje kao staklenički plin i kao štetna kemikalija za ljudsko zdravlje i produktivnost biljaka (Derwent i sur., 2008.). NO iz poljoprivrednog tla nastaje mikrobnim procesima, nitrifikacije i denitrifikacije pod utjecajem dušične gnojidbe (Basosi i sur., 2014.).

Učinak gnojidbe dušikom na mineralizaciju organske tvari tla i rezultirajuću emisiju CO₂ vrlo je složen budući da mnogi čimbenici utječu na biološke aktivnosti odgovorne za stvaranje CO₂. Eksperimentalni dizajn i tehnike mjerenja predstavljaju određene poteškoće. Teško je razlikovati različite biogene izvore CO₂ (CO₂ dobiven iz organske tvari tla i iz biljaka ključan je za procjenu stvarnog kapaciteta tla kao izvora ili skladištenja atmosferskog CO₂). Khan i sur. (2007.) u dugogodišnjoj studiji izvijestili su o povećanoj razgradnji organske tvari uvjetovanoj dušičnom gnojidbom. Drugi eksperimenti (Paustian i sur., 1992; Liang i sur., 1996; Paustian i sur., 1997; Wilts i sur., 2004; Jagadamma i sur., 2007) pokazali su da gnojidba usjeva s dušikom rezultira većim količinama ugljika u tlu tijekom vremena (Basosi i sur., 2014.).

Učinak dušične gnojidbe na neto emisiju CH₄ iz tla prvenstveno se odvija u anaerobnim uvjetima tla u prisutnosti metanogenih bakterija. Bufogle i sur. (1998.) izvještavaju da su emisije CH₄ bile veće u rižinim poljima gnojenim ureom od onih gnojenih amonijevim sulfatom, budući da se u ekstremnim anaerobnim uvjetima bakterije koje reduciraju sulfat natječu s metanogenim bakterijama. Primjena nitratnih gnojiva može reducirati emisiju CH₄ pošto u procesu denitrifikacije i metanogeneze denitrificirajuće bakterije dominiraju nad metanogenim bakterijama u pogledu vodika.

2.3. Pseudoglej

Pseudoglej je tip tla koji se prema načinu vlaženja svrstava u hidromorfna tla i prema građi s rasporedom horizonata Aoh - Eg - Btg - C u klasu pseudoglejnih tala. Naziv pseudoglej prvi je upotrijebio njemački znanstvenik Kubienski 1953. godine. U literaturi se može naći i naziv mramorizirano tlo, koje je dodijeljeno ovom tlu zbog specifičnog izgleda uvjetovanog izmjenom oksidacijskih i redukcijских procesa (Husnjak, 2014.). Ovaj tip tla je široko zastupljen u svijetu, zauzima 150 - 200 milijuna ha svjetske površine (FAO, 2014.).

Pseudoglej se prvenstveno formira na ravničarskom i blago valovitom reljefu, u uvjetima semihumidne i humidne klime. Površinska voda koja prodire u pseudoglej kreće se do nepropusnog horizonta te su jasno vidljive tri faze: 1) mokra faza, 2) vlažna faza i 3) suha faza. U mokroj fazi tlo je saturirano vodom te su dominantne redukcijske reakcije željeza ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$) i mangana ($\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$), koji lako migriraju u dublje slojeve tla. Vlažna faza je karakterizirana sadržajem vode između poljskog kapaciteta tla za vodu (0,33 bar) i točke venuća (15 bar). U suhoj fazi sadržaj vode je vezan pod tlakom iznad 15 bara te dominiraju oksidacijski procesi željeza ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$) i mangana ($\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$) (Vukadinović i Vukadinović, 2011.).

Teksturno gledajući površinski horizonti pseudogleja A i Eg su praškaste ilovače, a pseudoglejni Btg glinaste ilovače. Pseudoglejna tla imaju slabo izraženu strukturu, s dosta praha te su podložna procesima zbijanja i stvaranja pokorice. Zbog zbijenosti pseudogleja kapacitet za zrak se kreće između 3 i 6 %. Kiselo je tlo s reakcijom tla 5 - 5,5, a stupanj zasićenost bazama je od 20 do 50 %. Humusno su siromašna tla s udjelom od 1 - 3 % koji naglo opada s dubinom tla. Pseudoglejna tla su siromašna fosforom, zbog reakcije tla i dušikom, zbog brze denitrifikacije i slabe fiksacije dušika, amonifikacije i nitrifikacije (Vukadinović i Vukadinović, 2011.; Vlaović, 2018.).

Prirodna pseudoglejna tla nemaju veliku proizvodnu sposobnost. Zbog toga su potrebne intenzivne hidromelioracijske i agrotehnoške mjere kojima bi se podigla produktivnost i plodnost pseudogleja. Među te metode spada i gnojenje, prvenstveno s fosfatnim i dušičnim gnojivima te dodavanje tvari za podizanje pH metodom kalcizacije.

2.4. Svojstva metala u tlu

Onečišćenje poljoprivrednih tala teškim metalima rezultat je različitih antropogenih aktivnosti uključujući spaljivanje fosilnih goriva, rudarenje i topljenje metala, prekomjernu upotrebu kemijskih gnojiva i pesticida, navodnjavanje otpadnim vodama i ispuštanje otpadnog mulja bogatog teškim metalima (Hou i sur., 2019.).

Bioraspoloživost i adsorpcija teških metala povezana je s nekoliko čimbenika, među kojima se posebno ističu pH tla i sadržaj organske tvari (Hou i sur., 2019.).

2.4.1. Metali i reakcija tla

pH tla jedan je od najčešće mjerenih parametara jer se smatra dobrim pokazateljem niza kemijskih svojstava. pH utječe, izravno i neizravno, na ponašanje kemijskih elemenata u tlu, na bioraspoloživost kemijskih elemenata u tlu i igra važnu ulogu u njihovoj dostupnosti i toksičnosti za biljke (Bravo i sur., 2015.).

Među obilježjima tla koja utječu na adsorpciju Cd u biljkama, pH tla se smatra ključnim čimbenikom, budući da pH može značajno utjecati na topljivost i distribuciju Cd u otopini tla (Li i sur., 2017.). Studije su pokazale da je pH tla u negativnoj korelaciji s bioraspoloživošću kadmija (Kirkham, 2006.; Zeng i sur., 2011.; Hou i sur., 2010.; Han, 2007.). Pri niskom pH tla, topljivost Cd u obliku karbonata, hidroksida i fosfata, bit će povećana (Reddy i Patrick, 1977.). Pri višoj pH vrijednosti tla, Cd će vjerojatno tvoriti $\text{Cd}(\text{OH})^+$ hidrolizom, što je rezultiralo povećanjem afiniteta adsorpcije Cd adsorpcijskim kompleksom

tla te se mobilnost Cd smanjuje, što će dovesti do niže akumulacije Cd u biljkama (Sun i sur., 2007.).

Dobro je dokumentirano da se aktivnost slobodnog Pb^{2+} povećava kako se pH smanjuje, pri čemu je većina minerala Pb manje topiva pri višim pH vrijednostima (Sauvé i sur., 1998.). Blake i Goulding (2002.) u svojem istraživanju zaključili su da se pokretljivost olova povećava snižavanjem pH, odnosno da olovo postaje mobilno kada pH dosegne vrijednosti ispod 4,5. U alkalnim tlima je bioraspoloživost olova snižena, nalazi se u kompleksnim spojevima čime je smanjena koncentracija slobodnog olova u otopini tla (Sauvé i sur., 1998.; Sukreeyapongse i sur., 2002.).

Za razliku od drugih elemenata u tragovima, porast pH često rezultira mobilizacijom arsena u tlu. Općenito, porast pH tla uzrokuje oslobađanje aniona s adsorpcijskog kompleksa tla, to pogoduje oslobađanju arsenata i arsenita. Ovu specifičnost su potvrdili brojni znanstvenici (Smith i sur. 1999; Fitz i Wenzel 2002; Beesley i sur. 2010b; Moreno-Jiménez i sur. 2010a) (Moreno-Jiménez i sur., 2012.). Kada pH padne ispod 2,5 arsenat postaje potpuno protoniran (Zhang i Selim 2008.), zbog čega je manja vjerojatnost da će ga čestice tla moći zadržati. Arsenat je prevladavajući oblik koji postoji u tlima u kojima je $pH > 10$, a arsenit je dominantni oblik koji se nalazi u tlima kada je $pH < 6$ (Sadiq, 1997).

2.4.2. Metali i organska tvar tla

Organska tvar tla smatra se glavnim čimbenikom, uz pH, koji kontrolira bioraspoloživost i ponašanje teških metala izloženih okolišu. Organska tvar se sastoji od različitih funkcionalnih skupina kao što su karboksilne, hidroksilne, fenolne, sulfhidrilne i amino skupine, koje bi mogle inhibirati ili potaknuti transport teških metala u tlu kroz niz interakcija kao što su adsorpcija, kompleksiranje i kelacija (Chen i sur., 2020.).

Sadržaj organske tvari ima važnu ulogu u mobilnosti i dostupnosti Cd u tlu. S jedne strane, smanjuje bioraspoloživi Cd u tlu adsorpcijom ili stvaranjem stabilnih kompleksa s humusnim tvarima (Halim i sur., 2014.). Ovaj utjecaj organske tvari ide u prilog smanjenju akumulacije Cd u riži, a potvrdili su ga Xu i sur. (2010.). Organska tvar je pretežito negativno nabijena i stoga snažno reagira s ionima Cd i imobilizira Cd u tlu. S druge strane, organska tvar također opskrbljuje organske kemikalije u otopini tla koje mogu djelovati kao kelati i povećati bioraspoloživost Cd (Zeng i sur., 2011.; Halim i sur., 2014.). Studijom o prostornoj varijaciji teških metala u tlu i riži u Kini koju su proveli Zhao i sur. (2015) otkrili su da bi visoka količina organske tvari u tlu povećala nakupljanje i dostupnost Cd u riži. Ovi suprotni rezultati mogu biti posljedica različitih eksperimentalnih uvjeta, na primjer, varijacije u uvjetima okoliša i odabranim sortama riže. Stoga je teško doći do dosljednih zaključaka.

Kao i kod kadmija organska tvar ima snažni utjecaj na mobilnost i dostupnost olova u tlu. Xu i sur. (2015.) zaključili su da povećanjem sadržaja organske tvari u tlu se smanjuje koncentracija olova u otopini tla, odnosno da se povećava adsorpcija na adsorpcijski kompleks tla. Chen i sur. (2020.) su proučavali interakciju olova s komponentama organske tvari te su ustanovili da se olovo najbolje kovalentno veže s karboksilnim i fenolnim funkcijskim skupinama.

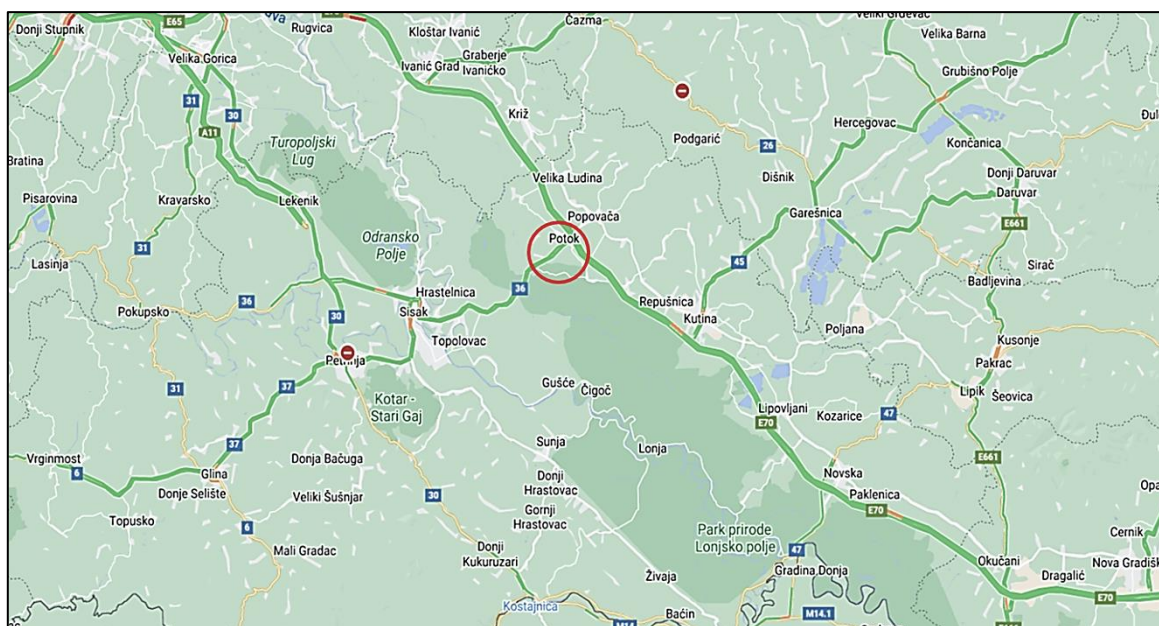
U literarnim izvorima podvojeni su rezultati odnosa organske tvari i arsena. U nekim studijama primjena organske tvari smanjila je mobilnost arsena (Gadepalle i sur., 2007.), dok

se u drugim As oslobađa nakon primjene komposta (Mench i sur. 2003.; Clemente i sur. 2008.). Stoga je odnos između arsena i organske tvari u tlu složen i ovisi o više čimbenika koji uključuju: omjer prisutnog topljivog organskog ugljika i frakcije netopivog i stabilnog humusa, te koncentracije Fe, Al i Mn prisutnih u organskoj tvari (Gräfe i Sparks 2006.).

3. Materijali i metode

3.1. Lokacija i metodologija istraživanja

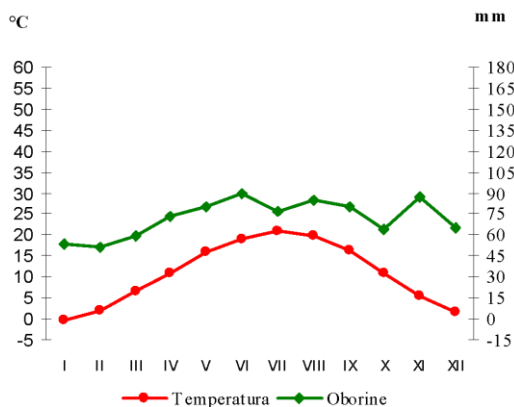
Istraživanje u sklopu ovog diplomskog rada temeljeno je arhiviranim uzorcima tla koji su prikupljeni sa stacionarnog poljskog pokusu na dreniranom tlu, lokalitetu Potok u blizini Popovače, odnosno, u blizini Parka prirode Lonjsko polje (slika 3.1.1.). Uzorci tla prikupljeni su za potrebe istraživanja u sklopu znanstvenog projekta “Gnojidba dušikom prihvatljiva za okoliš” koji se provodio od 1996.-2018. godine. Rezultati se odnose na posljednje uzorkovanje u istraživanju koje je provedeno u svibnju 2018. godine. Rezultati klimatskih podataka interpretirani su za najbližu meteorološku postaju Sisak.



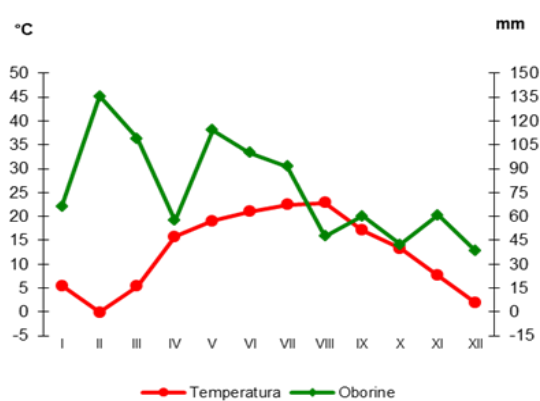
Slika 3.1.1. Lokacija pokusne površine (45°33' N, 16°31' E)

Izvor: prilagođeno sa GoogleMaps, 2022.

Lokacija istraživanja odnosno centralni dio Hrvatske je u području umjerene kontinentalne klime sa prosječnom godišnjom temperaturom zraka od 10,7 °C i sumom oborine od 865 mm (referentno razdoblje 1965.-1990.). U godišnjem hodu oborina javljaju se dva maksimuma. Primarni maksimum oborina za višegodišnji prosjek (1965-1990) je u lipnju (89,5 mm), a sekundarni od 87,3 mm javlja se u studenom (grafikon 3.1.1.). U 2018. godini utvrđena su određena odstupanja u distribuciji oborina tokom pojedinih mjeseci (grafikon 3.1.2.). Primarni minimum oborina u 2018. godini javlja se u listopadu (42,4 mm) a sekundarni u prosincu (38,6 mm). Primarni maksimum oborina javlja se u veljači (135,6 mm), a sekundarni u svibnju (114,2 mm). U 2018. godini prosječna temperatura zraka iznosila je 12,7 °C dok je suma oborina iznosila 924,1 mm.



Grafikon 3.1.1. Klima dijagram po Walteru, Sisak 1965.-1990.



Grafikon 3.1.2. Klima dijagram po Walteru, Sisak 2018.

Poljsko istraživanje u razdoblju od 22 godine sastojalo se od 10 tretmana sa šest rastućih doza primijenjene mineralne dušične gnojidbe u rasponu od 0 do 300 kg N ha⁻¹ te konstantnim količinama fosfora (120 kg P ha⁻¹) i kalija (180 kg K ha⁻¹) koje su primijenjene na svim tretmanima osim kontrolnog. Za utvrđivanje ciljeva ovog diplomskog rada izdvojena su sljedeća četiri tretmana: 0 kg N/ha (N0); 100 kg N/ha (N100); 200 kg N/ha (N200) i 300 kg N/ha (N300). Prema plodoredu i metodologiji gore navedenog znanstvenog projekta u zadnjoj godini istraživanja u 2018. godini test kultura bila je soja (*Glycine L. max.*), sorta Tena (slika 3.1.2.). Tijekom cjelokupnog istraživanja ovisno o test kulturama provodila se i jesenska i predstjetvena gnojidba kao i proljetna prihrana različitim formulacijama dušičnih gnojiva: NPK (6-18-36, 7-20-30, 10-20-30), urea i KAN.

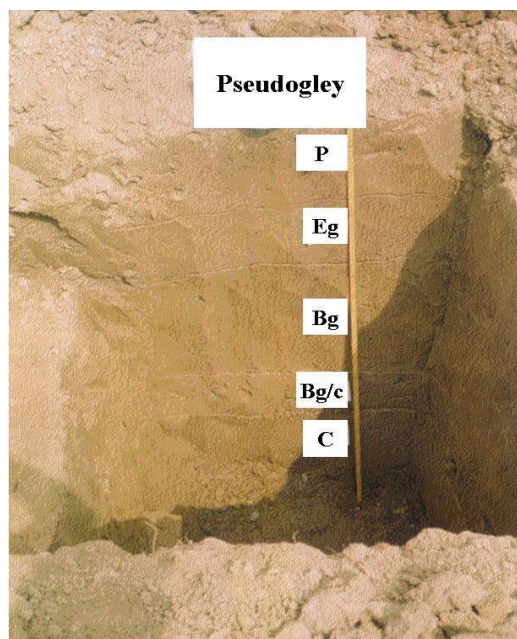


Slika 3.1.2. Soja na pokusnom polju, 29.06.2018.
Foto: M. Čaćić, 2018.

3.2. Tip tla i uzorkovanje tla

Istraživani tip tla na pokusnom polju je drenirani pseudoglej ravničarskog podtipa i distrične forme, kojeg karakterizira sljedeća građa profila: P–Eg–Btg–Btg/C–C (slika 3.2.1.).

S obzirom na cilj diplomskog rada i promatranu dubinu profila tla do 80 cm dubine potrebno je nadodati da su početne fizikalne i kemijske karakteristike tla od P do Btg sloja redom iznosile: specifična gustoća tla u prosjeku bila je $2,75 \text{ g/cm}^3$, a volumna $1,59 \text{ g/cm}^3$. Reakcija tla (1 M KCl) bila je kisela u površinskom (pH = 4,84) i podpovršinskom horizontu (pH=5,12). Tlo je u prosjeku do Btg sloja (52-92 cm) slabo opskrbljeno fosforom ($10,6 \text{ mg P}_2\text{O}_5/100 \text{ g tla}$) i vrlo slabo opskrbljeno kalijem ($8,1 \text{ mg K}_2\text{O}/1000 \text{ g tla}$). Uz navedeno treba napomenuti da u je površinskom sloju tla prevladavala ilovača, a u podpovršinskom pjeskovito glinasta ilovača (Mesić i sur. 2008).

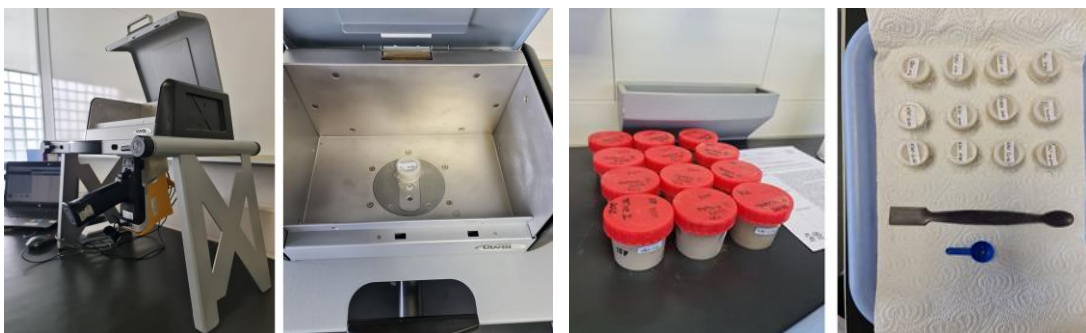


Slika 3.2.1. Pseudoglej, ravničarski, distrični
(Foto: M. Mesić. 1996.)

Uzorkovanje tla provedeno je u svibnju 2018. (15.05.) za vrijeme vegetacije soje. Prosječni uzorci tla uzorkovani su na tri dubine profila tla: 0-30 cm, 30-50, 50-80 cm u četiri ponavljanja na četiri tretmana (N0, N100, N200 i N300). Ukupno je prikupljeno 48 uzorka tla.

3.3. Laboratorijske analize

U zrakosuhim, samljevenim i homogeniziranim uzorcima tla reakcija tla određena je u suspenziji tla s 1 M otopini KCl u omjeru 1:2,5 (w/v) primjenom Beckman pH metra (HRN ISO 10390:2005), dok je sadržaj humusa utvrđen volumetrijskom metodom po Tjurinu (Škorić, 1982.). Pomoću prijenosne rendgenske fluorescencije X zrakama (pXRF) na Olympus-Vanta C analizatoru (slika 3.3.1) u tlu je određen ukupni sadržaj arsena, kadmija i olova. Priprema uzoraka za analizu uključivala je pohranu uzorka u plastične mjerne cilindre (slika 3.3.2). Točnost i preciznost mjerenja provjerena je referentnim uzorkom tla (ISE 989/2015.) i bila je u zadovoljavajućem propisanom intervalu.



Slika 3.3.1. Olympus-Vanta C analizator

Slika 3.3.2. Priprema uzoraka tla

Foto: V. Kolar(2022.)

3.4. Statistička analiza

Statistička obrada podataka provedena je u statističkom programu SAS 9.1.3. analizom varijance (ANOVA). Razlike srednjih vrijednosti sadržaja arsena, kadmija i olova u ovisnosti o rastućim dozama mineralne dušične gnojidbe testirane su Fisher LSD testom uz vjerojatnost pogreške od 5 % ($p=0,05$). Također istim Fisher LSD testom uz istu vjerojatnost pogreške od 5 % ($p=0,05$) testiran je i utjecaj dubine profila tla na varijabilnost sadržaja arsena, kadmija i olova.

U istom statističkom programu određeni su Pearsonovi korelacijski koeficijenti (r) kako bi se utvrdilo u kojem smjeru i do kojeg stupnja je varirao sadržaj arsena, kadmija i olova u ovisnosti o reakciji tla i količini humusa, kao i međusobna ovisnost utvrđenih metala.

4. Rezultati i rasprava

4.1. Površinska varijabilnost metala u pseudogleju nakon višegodišnje mineralne dušične gnojidbe

U tablici 4.1.1. je predočena osnovna statistika za varijabilnost sadržaja arsena, kadmija i olova prema rastućim dozama dušične gnojidbe u površinskom sloju tla od 0-30 cm. Prikazane su minimalne i maksimalne utvrđene vrijednosti količine navedenih metala uz standardnu devijaciju (Std. dev.) i koeficijente varijacije (CV). Pojedinačne vrijednosti arsena ovisno o dušičnim tretmanima varirale su od 11 mg/kg na N300 tretmanu do 16,0 mg/kg na N100 tretmanu. Izmjerene vrijednosti arsena u prosjeku su varirale s 7,85 %, a varijabilnost je dijelom rasla s porastom primijenjene količine dušika. Utvrđeni sadržaj kadmija varirao je u vrlo uskom rasponu od svega 1 mg/kg (8 mg/kg - 9 mg/kg) s prosječnim koeficijentom varijance na sva četiri tretmana od 1,73 %. Pojedinačna količina olova u površinskom sloju tla kao i arsena varirala je za 5 mg/kg s vrijednostima od 15,0 mg/kg na N100 tretmanu do 23,0 mg/kg na N200 tretmanu s prosječnom vrijednošću koeficijenta korelacije od 8,21 %.

Tablica 4.1.1. Osnovna statistika za varijabilnost metala prema pokusnim tretmanima u površinskom sloju tla

Metal	Tretman	Minimum,	Maksimum,	Std. dev., mg/kg	CV,
		mg/kg	mg/kg		%
0-30 cm					
As	N0	13,0	15,0	1,00	7,14
	N100	14,0	16,0	1,00	6,67
	N200	12,0	14,0	1,00	7,69
	N300	11,0	13,0	1,15	9,90
Cd	N0	8,00	8,00	0,00	0,00
	N100	8,00	9,00	0,58	6,93
	N200	8,00	8,00	0,00	0,00
	N300	8,00	8,00	0,00	0,00
Pb	N0	17,0	19,0	1,15	6,30
	N100	15,0	19,0	2,08	12,0
	N200	21,0	23,0	1,00	4,55
	N300	18,0	22,0	2,00	10,0

Rezultati u tablici 4.1.2. otkrivaju da su uz vjerojatnost pogreške od 5 % rastuće doze dušične gnojidbe nakon 22 godine uzastopne primjene mineralnih gnojiva značajno utjecale na raspodjelu arsena ($Pr > F = 0,0228$) i olova ($Pr > F = 0,0356$) u površinskom sloju tla. Uz vrijednosti F testa u tablici 4.1.2. prikazane su i najmanje značajne razlike (LSD) utvrđene prema Fisherovom LSD testu. S obzirom na vrlo usku prosječnu varijabilnost kadmija u ovom sloju tla, rezultati ukazuju da bi se srednje vrijednosti kadmija po gnojidbenim tretmanima

trebale razlikovati barem za 0,543 mg/kg da bi njihova varijabilnost bila značajna. Navedeno nije zabilježeno i biti će predočeno na grafikonu 4.1.2.

Tablica 4.1.2. Rezultati analize varijance srednjih vrijednosti sadržaja metala u posvršinskom sloju tla s obzirom na gnojidbene tretmane i najmanje značajne razlike prema Fisherovom testu

Metal	Pr > F	LSD (mg/kg)
As	0,0228	1,96
Cd	0,4411	0,543
Pb	0,0356	3,07

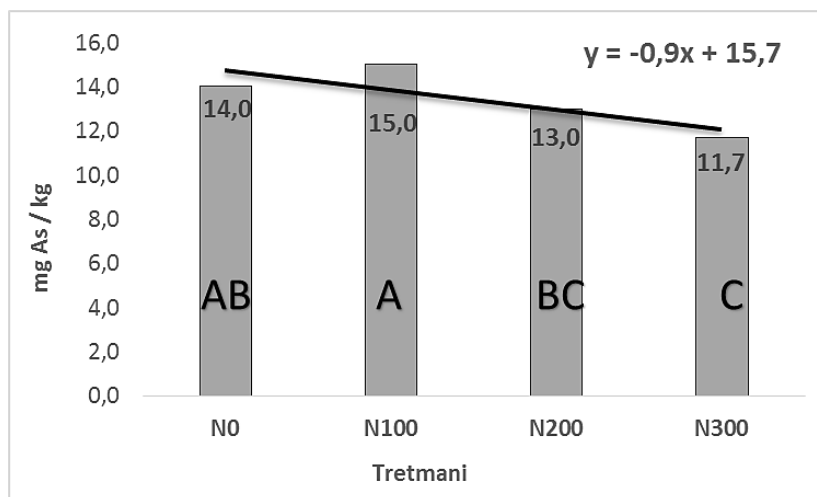
S ciljem što jednostavnijeg daljnjeg praćenja rezultata u tablici 4.1.3. predočene su maksimalno dopuštene količine (MDK) promatranih metala propisane pojedinim aktima europskih zemalja. Odnose se na obradivo tlo (Hrvatska i Ujedinjeno kraljevstvo), kao i tla bez specificiranog načina njihova korištenja (Nizozemska i Finska). MDK vrijednosti predočene prema RH legislativi odnose se na tla s reakcijom tla <5, jer je tlo na pokusnoj površini u prosjeku imalo reakciju tla od 4,84.

Tablica 4.1.3. Maksimalno dopuštene količine metala u tlu propisane europskom legislativom

Zakonska legislativa	Cd	As	Pb
MDK vrijednosti	mg/kg		
RH, poljoprivredno tlo (NN 71/19)	1	15	50
Nizozemska, tlo/sediment (RIVM 601501 001)	1,6	34	140
Finska, tlo (GD 214/2007)	1	5	60
UK - tlo, naselje s biljnom proizvodnjom, (ALS, 2017)	22	37	200
UK - obradivo tlo, biljna proizvodnja, ALS (2017)	3,9	49	80

Grafikon 4.1.1. prikazuje varijabilnost sadržaja arsena prema gnojidbenim tretmanima u površinskom sloju tla. Prosječni sadržaj arsena varirao je od 11,7 mg/kg na tretmanu N300 do 15,0 mg/kg na N100 tretmanu. U odnosu na kontrolu uočava se značajno sniženje sadržaja ovog metala na tretmanu s primijenjenih 300 kg N/ha. Također je vidljiv linearni trend sniženja sadržaja arsena od 15,0 mg/kg na N100 tretmanu do 11,7 mg/kg na N300. U odnosu na tretman s primijenjenih 100 kg N/ha na N300 tretmanu također je zabilježeno značajno smanjenje. Navedeno ukazuje da su rastuće doze primijenjenog dušika dijelom utjecale na značajno sniženje ovog elementa u tlu. Promatrano s aspekta onečišćenja tla, uočava se da vrijednost arsena u površinskom sloju tla ne prelazi propisanu MDK vrijednost od 15 mg As/kg (NN 71/19). Isto vrijedi i za vrijednosti propisane u Nizozemskoj (RVM 601501001) gdje je ograničenje arsena u tlu i sedimentu propisano do 34 mg/kg. Na tretmanu N100 (15 mg/kg) zabilježene vrijednosti arsena su tri puta veće od onih propisanih u Finskoj legislativi (5 mg/kg), na ostalim tretmanima sadržaj arsena također je znatno iznad navedene dozvoljene vrijednosti. Prema vrijednostima arsena propisanih u Ujedinjenom kraljevstvu uočava se da je utvrđeni sadržaj znatno ispod propisanih vrijednosti. Chen i sur. (2008.) proučavali su utjecaj različitih formulacija dušičnih gnojiva na pokretljivost i usvajanje arsena korijenjem riže. Rezultati istraživanja upućuju na to da nitrati smanjuju pokretljivost arsena na način da potiču

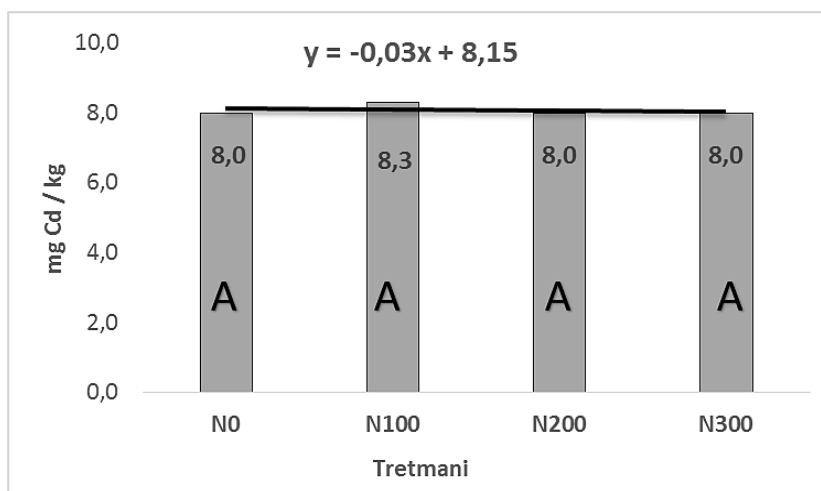
formiranje kompleksa sa trovalentnim željezom u otopini tla. Nitrati na željezo u otopini tla djeluju na način da preveniraju redukciju $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ili da potiču oksidaciju $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Takvi kompleksi su slabije pokretni u tlu i biljke ih u manjoj mjeri usvajaju putem korijena. Thouin i sur. (2022.) u svojem istraživanju su uočili da primjena većih doza amonijevog sulfata značajno smanjuje pokretljivost arsena u tlu.



Grafikon 4.1.1. Varijabilnost sadržaja arsena prema gnojidbenim tretmanima u površinskom sloju tla

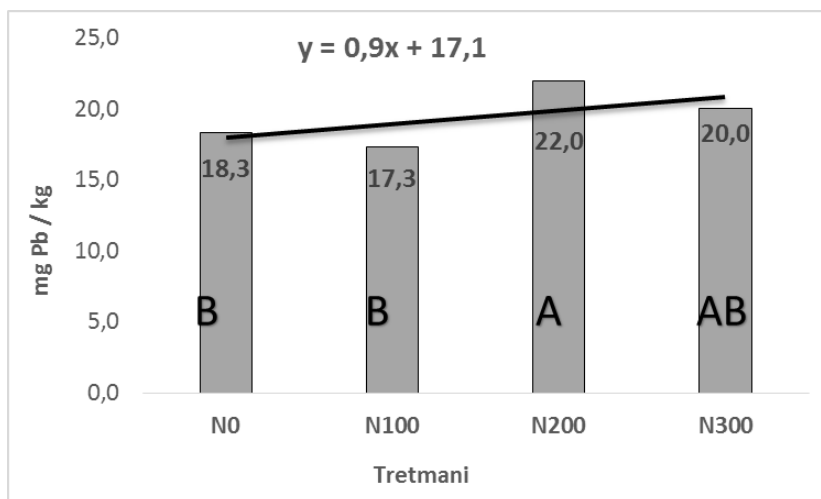
Grafikon 4.1.2. prikazuje varijabilnost prosječnog sadržaja kadmija prema gnojidbenim tretmanima u površinskom sloju tla. Uočava se da vrijednosti kadmija nisu statistički značajno varirale prema gnojidbenim tretmanima u površinskom sloju tla i kretale su se u rasponu od 8,0 mg/kg do 8,3 mg/kg. Promatrano s aspekta onečišćenja tla, uočava se da vrijednosti kadmija u površinskom sloju tla neovisno o gnojidbenim tretmanima značajno prelaze MDK vrijednosti propisane prema svim navedenim propisima u tablici 4.1.3. (RH < 1 mg/kg; Nizozemska <1,6 mg/kg; Finska <1 mg/kg; UK (obrađivo tlo) <3,9 mg/kg). Uvažavajući činjenicu da je i kontrolno tlo onečišćeno ovim elementom nameće se zaključak da je kadmij u promatranom tlu dijelom geogenog podrijetla. Prije potvrde ove tvrdnje, bilo bi poželjno ovaj utvrđeni sadržaj provjeriti i odrediti nekom osjetljivijom analitičkom metodom (AAS - atomska apsorpcijska spektrometrija ili ICP-MS - induktivno spregnuta masena spektrometrija) i tek onda donijeti zaključke o količini utvrđenog elementa u tlu, a zatim i njegovog podrijetla. Primjena gnojiva može utjecati na fitoraspoloživost kadmija izravno dodavanjem kadmija kao kontaminanta u P gnojivima ili neizravno promjenom uvjeta tla. Nadalje, gnojiva mogu utjecati na specijaciju i kompleksiranje kadmija, što utječe na kretanje kadmija do korijena biljke i možda također na njegovu apsorpciju u korijenu. Dušična gnojiva mogu povećati koncentracije kadmija u biljkama, čak i ako gnojiva ne sadrže značajne razine kadmija. Pokazalo se da amonijeva gnojiva uzrokuju veće koncentracije Cd u usjevima od nitratnih gnojiva kao rezultat smanjenja pH uzrokovanog nitrifikacijom ili unosom NH_4^+ u biljke (Grant i sur., 1999.). Wangstrand i sur. (2007.) proučavali su utjecaj dušične gnojidbe na pokretljivost i apsorpciju kadmija korjenjem pšenice. U poljskim pokusima koncentracija Cd u zrnu se povećavala s povećanjem količine N gnojiva (100, 145, 190 and 235 kg N ha⁻¹).

Svakih 10 kg povećanja primjene dušičnog gnojiva dovelo je do povećanja koncentracije kadmija u zrnju od približno 0,001–0,003 mg/kg.



Grafikon 4.1.2. Varijabilnost sadržaj kadmija prema gnojidbenim tretmanima u površinskom sloju tla

Grafikon 4.1.3. prikazuje varijabilnost prosječnog sadržaja olova prema gnojidbenim tretmanima u površinskom sloju tla. Uočava se značajno povećanje sadržaja ovog elementa u tlu s porastom dušične gnojidbe. Navedeno se posebno ističe na tretmanu s primijenjenih 200 kg N/ha (22,0 mg Pb/kg) u odnosu na kontrolu (18,3 mg Pb/kg) i N100 tretman (17,3 mg/kg). Također na tretmanu s 300 kg N/ha zabilježeno je relativno povećanje olova u odnosu na kontrolu. U prosjeku promatrano na gnojidbenim tretmanima zabilježeno je 19,7 mg/kg olova što je u odnosu na sadržaj zabilježen na kontroli razmjerno povećanju za 7,6 %. Navedene vrijednosti (prosjek 19,4 mg/kg) ne ukazuju na onečišćenje tla ovim elementom (RH < 50 mg/kg; Nizozemska <140 mg/kg; Finska <60 mg/kg; UK (obrađivo tlo) <80 mg/kg) unatoč utvrđenom značajnom utjecaju gnojidbe na sadržaj ovog metala u tlu. Jalali i Moharami (2010.) u svojem istraživanju proučavali su utjecaj različitih dušičnih gnojiva (kalijev nitrat, natrijev nitrat, amonijev nitrat i kalcijev nitrat) na promjenu pokretljivosti teških metala Cd, Cu, Pb, Ni i Zn. Rezultati ukazuju da se primjenom svih ispitanih dušičnih gnojiva indeks mobilnosti olova smanjio. Utjecaj primjene dušičnih gnojiva, naročito onih koji u svojem sastavu imaju amonijev ion, na povećanje apsorpcije olova u tlu u svojim istraživanjima dokazali su i znanstvenici Tu i sur., (2000.), Schmidt (2003.) i Lin i sur., (2010.).



Grafikon 4.1.3. Varijabilnost sadržaj olova prema gnojidbenim tretmanima u površinskom sloju tla

4.2. Vertikalna varijabilnost metala u pseudogleju nakon višegodišnje mineralne dušične gnojidbe

U tablica 4.2.1. je predočena osnovna statistika za varijabilnost sadržaja arsena, kadmija i olova prema rastućim dozama dušične gnojidbe na dubini tla od 30-50 cm i 50-80 cm. Moglo bi se reći da je nastavak tablice 4.1.1. Prikazane su minimalne i maksimalne utvrđene vrijednosti količine navedenih metala uz standardnu devijaciju (Std. dev.) i koeficijente varijacije (CV). Pojedinačne vrijednosti arsena ovisno o dušičnim tretmanima varirale su od 12mg/kg na N300 tretmanu do 21,0 mg/kg na N200 tretmanu na dubini od 30-50 cm i od 14 mg/kg na N100 tretmanu do 23 mg/kg na tretmanu N200 na dubini od 50-80 cm. Utvrđene vrijednosti arsena u prosjeku su varirale s 5,19 % na dubini 30-50 cm i 6,24 % na dubini 50-80 cm. Utvrđeni sadržaj kadmija ponovno je varirao u vrlo uskom rasponu od svega 1 mg/kg (8 mg/kg - 9 mg/kg) s prosječnim koeficijentom varijance na sva četiri tretmana od 1,73 % na dubini 30-50 cm, dok je koeficijent varijabilnosti na dubini 50-80 cm iznosi 0,0 % s obzirom na identično utvrđeni sadržaj kadmija na ovoj dubini. Pojedinačni sadržaj olova varirao je od 16,0 mg/kg do 24,0 mg/kg na dubini od 30-50 cm i od 16,0 mg/kg do 22,0 mg/kg na dubini od 50-80 cm. Utvrđene vrijednosti olova na dubini 30-50 cm u prosjeku su varirale za 7,62 %, a na dubini 50-80 cm za 6,04 %.

Tablica 4.2.1. Osnovna statistika za varijabilnost metala prema pokusnim tretmanima na dubini 30-50 cm i 50-80 cm

Metal	Tretman	Minimum,	Maksimum,	Std. dev., mg/kg	CV,
		mg/kg	mg/kg		%
30-50 cm					
As	N0	14,0	15,0	0,58	3,94
	N100	15,0	15,0	0,00	0,00
	N200	18,0	21,0	1,73	9,12
	N300	12,0	14,0	1,00	7,69
Cd	N0	8,00	8,00	0,00	0,00
	N100	8,00	9,00	0,58	6,93
	N200	8,00	8,00	0,00	0,00
	N300	8,00	8,00	0,00	0,00
Pb	N0	16,0	17,0	0,58	3,46
	N100	16,0	19,0	1,53	8,81
	N200	17,0	20,0	0,73	9,12
	N300	20,0	24,0	2,00	9,09
50-80 cm					
As	N0	18,0	19,0	0,58	3,09
	N100	14,0	18,0	2,31	13,9
	N200	22,0	23,0	0,58	2,59
	N300	20,0	22,0	1,15	5,41
Cd	N0	8,00	8,00	0,00	0,00
	N100	8,00	8,00	0,00	0,00
	N200	8,00	8,00	0,00	0,00
	N300	8,00	8,00	0,00	0,00
Pb	N0	18,0	19,0	0,58	3,09
	N100	19,0	22,0	1,73	8,66
	N200	16,0	19,0	1,73	9,62
	N300	20,0	21,0	0,58	2,79

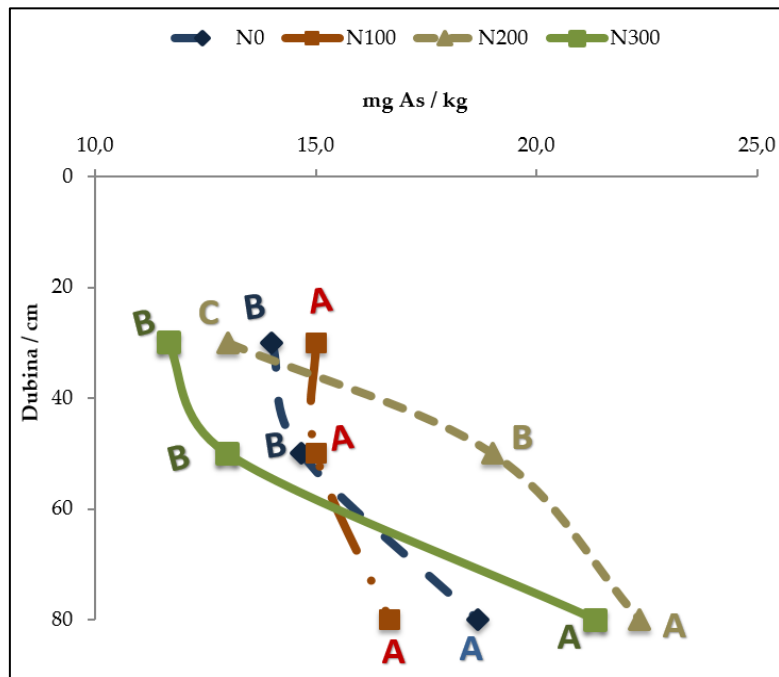
U tablici 4.2.2. predloženi su rezultati analize varijance srednjih vrijednosti sadržaja metala u tlu s obzirom na dubinu profila na pojedinim gnojidbenim tretmanima i izračunate vrijednosti najmanjih značajnih razlika (LSD) prema Fisherovom testu. Ako se uzme u obzir odabrana razina vjerojatnosti pogreške od 5 % ($p=0,05$) uočava se da je ustanovljena statistički značajna varijabilnost arsena po dubini profila tla na tretmanu N0 ($Pr>F = 0,005$), N200 ($Pr>F = 0,0002$) i N300 ($Pr>F = <0,0001$). S obzirom na nepostojeću varijabilnost kadmija po dubini tla (cijelom dubinom profila iznosila je 8 mg/kg), analizu varijance nije bilo moguće provesti prema pokusnim tretmanima, zato i rezultati ove statističke analize nisu prikazani u tablici 4.2.2. Iz navedenog razloga nije predloženo niti grafikon vertikalne varijabilnosti ovog elementa u tlu. Sadržaj olova po dubini profila značajno je varirao na kontrolnom tretmanu (N0, $Pr>F = 0,0496$) i N200 tretmanu ($Pr>F = 0,0429$).

Tablica 4.2.2. Rezultati analize varijance srednjih vrijednosti sadržaja metala u tlu s obzirom na dubinu profila na pojedinim gnojidbenim tretmanima i najmanje značajne razlike prema Fisherovom testu

Tretman	Pr > F	LSD (mg/kg)
As		
N0	0,005	1,49
N100	0,3359	2,90
N200	0,0002	2,40
N300	<0,0001	2,21
Cd		
N0	-	-
N100	-	-
N200	-	-
N300	-	-
Pb		
N0	0,0496	1,63
N100	0,1913	3,59
N200	0,0429	3,05
N300	0,3861	3,33

Na grafikonu 4.2.1. prikazana je vertikalna varijabilnost sadržaja arsena prema pojedinim gnojidbenim tretmanima. Na grafikonu su plavom bojom prikazane vrijednosti sadržaja arsena na kontroli (N0), smeđom bojom na N100 tretmanu, tamno žutom na N200 tretmani i zelenom bojom na N300 tretmanu. Vrijednosti sadržaja arsena po dužini (0-30, 30-50, 50-80 cm) pojedine krivulje (N0, N100, N200 i N300) označene različitim slovom ukazuju na značajnu varijabilnosti ovog elementa po profilu tla. Prema navedenom uočava se da je sadržaj arsena značajno porastao s porastom dubine tla na N0, N200 i N300 tretmanu, te se relativno povećao s 15,0 mg/kg na 16,7 mg/kg na N100 tretmanu (100 kg N/ha). Tako je na kontrolnom tretmanu sadržaja arsena u odnosu na površinski sloj (14,0 mg/kg) relativno porastao na 14,7 mg/kg na dubini od 30-50 cm i značajno porastao na 18,7 mg/kg na posljednjoj dubini profila (50-80 cm). Duž cijele dubine profila sadržaj arsena značajno je rastao s porastom dubine na N200 tretmanu (0-30 cm - 13,0 mg/kg; 30-50 cm -19,0 mg/kg; 50-80 cm – 22,3 mg/kg). Vrijednost od 22,3 mg As /kg zabilježena na N200 tretmanu na dubini od 50-80 cm ujedno je i najviša prosječna vrijednost arsena zabilježena u ovom istraživanju. Na N300 tretmanu sadržaj arsena se značajno povećao s 11,7 mg/kg u površinskom sloju tla do 21,3 mg/kg na dubini od 50-80 cm. Rezultati ukazuju na značajno ispiranje ovog elementa u dublje slojeve tla i činjenicu da je u dubljim slojevima tla u odnosu na površinski sloj tla pseudoglej onečišćen ovim elementom na kontrolnom tretmanu, dubini 50-80 cm (18,7 mg/kg), N100 tretmanu, dubini 50-80 cm (16,7 mg/kg), N200 tretmanu dubini 30-50 cm (19,0 mg/kg) i dubini 50-80 cm (22,3 mg/kg) i N300 tretmanu dubini 50-80 cm (21,3 mg/kg) u odnosu na MDK vrijednost propisanu Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19; MDK 15 mg As/kg). Svakako treba nadodati da u odnosu na površinski sloj tla povećanje sadržaja arsena na N200 tretmanu u najdubljem sloju profila razmjerno je iznosu od 71,5 % (13,0 mg/kg → 22,3 mg/kg), te da je na N300 tretmanu

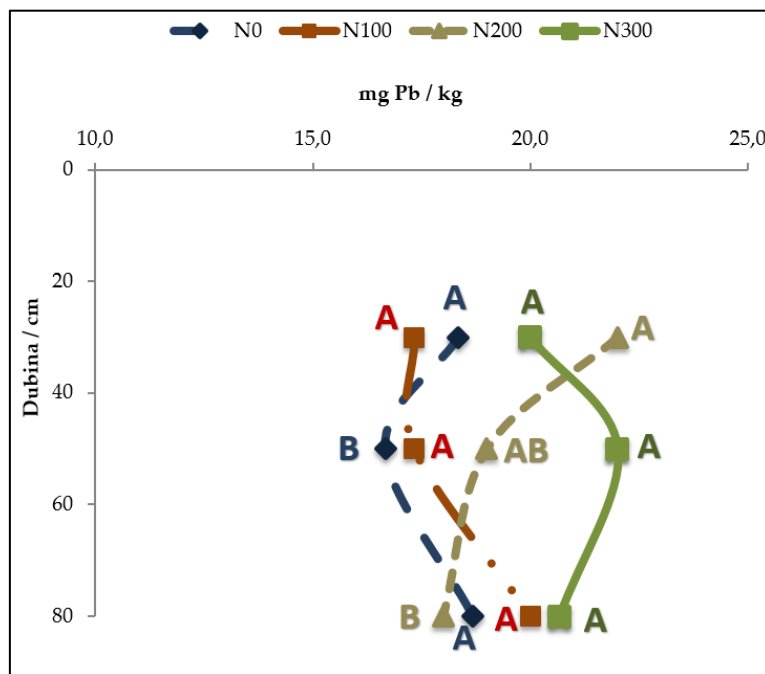
postotak razmjernog povećanja još i veći i iznosi 93,6 % (11,7 mg/kg → 21,3 mg/kg). Kretanje arsena kroz profil tla u tlima Australije u blizini stočnih farmi proučavali su McLaren i sur. (1998.). Utvrdili su da otpadne vode s farmi utječu na onečišćenje tla ovim elementom. Zabilježili su da je sadržaj arsena varirao od 37 mg/kg do 3542 mg/kg na dubini od 0-10 cm, od 57 do 2282 mg/kg na dubini 20-40 cm, te su na jednoj lokaciji u neposrednoj blizini farme zabilježili sadržaj arsena od čak 14000 mg/kg na dubini 40-45 cm.



Grafikon 4.2.1. Vertikalna varijabilnost sadržaja arsena na pojedinim gnojidbenim tretmanima

Grafikon 4.2.2. prikazuje vertikalnu varijabilnost sadržaja olova prema pojedinim gnojidbenim tretmanima. Na grafikonu su plavom bojom prikazane vrijednosti sadržaja olova na kontroli (N0), smeđom bojom na N100 tretmanu, tamno žutom na N200 tretmanu i zelenom bojom na N300 tretmanu. Vrijednosti sadržaja olova po dužini (0-30, 30-50, 50-80 cm) pojedine krivulje (N0, N100, N200 i N300) označene različitim slovom ukazuju na značajnu varijabilnosti ovog elementa po profilu tla. Prema navedenom uočava se da se sadržaj olova značajno smanjuje s porastom dubine na kontrolnom tretmanu (N0), relativno povećava na N100 tretmanu, te značajno smanjuje na N200 tretmanu i relativno povećava na N300 tretmanu. Za razliku od vertikalne varijabilnosti arsena gdje je uočen jednoznačni trend povećanja tog elementa s porastom dubine iz grafikona 4.2.2. uočava se da je na N0 i N200 tretmanima dubina kao faktor bila značajan izvor varijabilnosti u smislu njegovog sniženja, dok je na N100 i N300 tretmanima dubina relativno utjecala na varijabilnost olova u smislu povećanju sadržaja ovog elementa u tlu. Tako se na kontrolnom tretmanu sadržaj olova u odnosu na površinski sloj (18,3 mg/kg) značajno snizio na 16,7 mg/kg na dubini od 30-50 cm, a zatim relativno smanjio na 18,7 mg/kg na dubini 50-80 cm. Relativno povećanje olova na N100 tretmanu u najdubljem sloju profila tla u odnosu na površinski sloj tla razmjerno je iznosu od 15,6 % (17,3 mg Pb /kg → 20,0 mg Pb/kg), dok je na tretmanu N300 povećanje sadržaja olova u površinskom sloju tla od 20,0 mg/kg na 22,0 mg/kg na 30-50 cm dubine

razmjerno povećanju od 10 %. Dodatno, značajno sniženje olova na N200 tretmanu iz površinskog sloja tla (22,0 mg/kg) u najdublji sloj tla (18,0 mg/kg) razmjerno je sniženju od 18,2 %. Baš kao i površinskom sloju tla utvrđeni rezultati i u dubljim slojevima tla ne otkrivaju onečišćene psudogleja ovim elementom (NN 71/19; MDK 50 mg/kg).



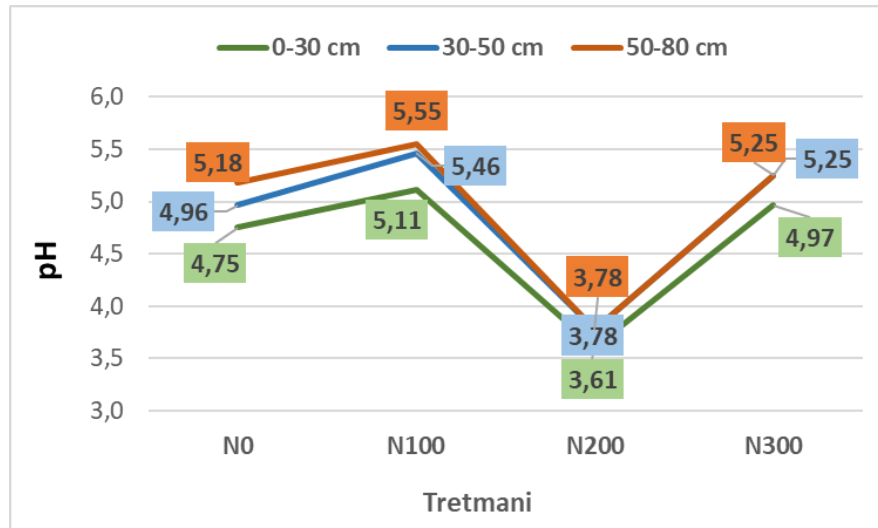
Grafikon 4.2.2. Vertikalna varijabilnost sadržaj olova na pojedinim gnojidbenim tretmanima

Peryea i Creger (1994.) proučavali su kretanje olova i arsena u voćnjaku kontaminiranom dugogodišnjom primjenom insekticida olovnog arsenata. U površinskom tlu (0-40 cm) su zabilježene najniže koncentracije olova i arsena, u rasponu od 2,15 do 10,69 mmol Pb/kg i od 0,77 do 4,85 mmol As/kg. Najveća akumulacija olova utvrđena je na dubini 15-50 cm, dok je najveći sadržaj arsena utvrđen na dubini od 45-120 cm. Na 120 cm koncentracije Pb bile su < 0,05 mmol/kg, a koncentracije As u rasponu od 0,07 do 0,63 mmol/kg. Dublje prodiranje Pb i As u tlu autori pripisuju visokim koncentracijama olovnog arsenata, teksturi tla, niskom sadržaju organske tvari i primijenjenom navodnjavanju.

Važnost praćenja ponašanja teških metala nakon dugogodišnje primjene mineralnih dušičnih gnojiva ističu u svojem radu Zhang i sur. (2018.). Zhang i sur. (2018.) u svojem istraživanju su zaključili da se višegodišnjom primjenom dušičnih gnojiva povećava količina kroma (56,21-113,66 mg/kg), bakra (13,97-58,72 mg/kg), arsena (5,79-22,62 mg/kg) i kadmija (0,04-0,23 mg/kg) u tlu, te da se posljedično također povećava i količina tih metala u pšenici uzgojenoj na takvom tlu. Kao zaključak ove studije ističe se da bi se radi zaštite ljudskog zdravlja primjena dušikovih gnojiva trebala kontrolirati i svesti na odgovarajuću razinu.

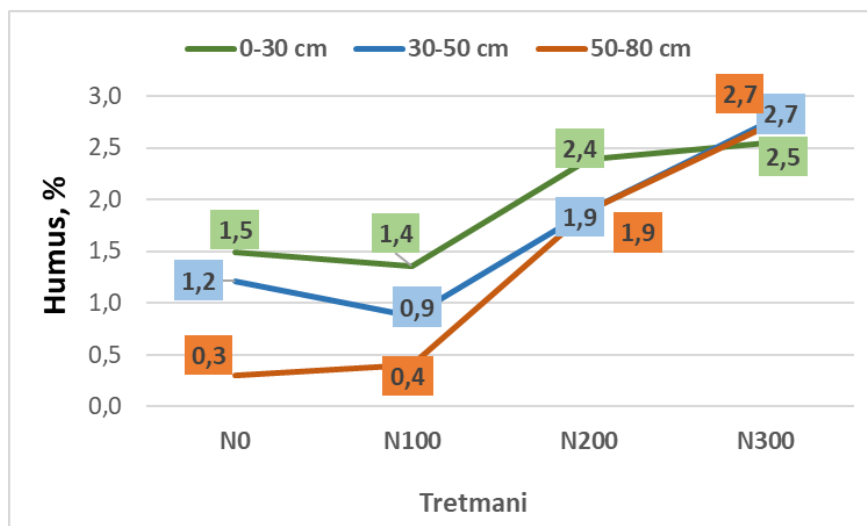
4.3. Ovisnost metala o reakciji tla i sadržaju humusa

Grafikon 4.3.1. prikazuje varijabilnost reakcije tla prema gnojidbenim tretmanima i dubini profila tla. Rezultati ukazuju na kiselu reakciju tla, što je i karakteristično za pseudoglejno tlo. pH vrijednost tla varirala je od 3,61 u površinskom sloju tla na N200 tretmanu do 5,55 na dubini od 50-80 cm na N100 tretmanu. Također uočava se utjecaj rastućih doza dušične gnojidbe na sniženje pH vrijednosti tla, primjerice s 4,75 u površinskom sloju tla na tretmanu N0 na 3,61 u površinskom sloju tla na N200 tretmanu.



Grafikon 4.3.1. Varijabilnost reakcije tla prema gnojidbenim tretmanima i dubini profila tla

Grafikon 4.3.2. prikazuje varijabilnost sadržaja humusa prema gnojidbenim tretmanima i dubini profila tla. Za očekivati je bilo da će najviše vrijednosti humusa biti zabilježene u površinskom tlu, što je i zabilježeno na tretmanima N0, N100 i N200. Prema klasifikaciji poljoprivrednih tala s obzirom na humoznost (Mückenhausen, 1975) tlo je: na dubini od 50-80 cm na tretmanima N0 i N100 i na dubini 30-50 cm na tretmanu N100 vrlo slabo humozno. Na dubini od 30-50 cm na tretmanima N0 i N200, kao i na dubini 0-30 cm na tretmanima N0 i N100 te na dubini 50-80 cm na tretmanu N200 tlo je slabo humozna, dok je srednje humozna na dubini 0-30 cm na tretmanima N200 i N300. Vidljivo je da se povećavanjem količine primijenjenih dušičnih gnojiva povećava i količina humusa u tlu i doseže relativno najviše vrijednosti na tretmanu s 300 kg/ha primijenjenog dušika.



Grafikon 4.3.1. Varijabilnost sadržaja humusa prema gnojidbenim tretmanima i dubini profila tla

Radi utvrđivanja ovisnosti sadržaja metala o reakciji tla i količini humusa te međusobne ovisnosti metala u tablici 4.3.1. su prikazani Pearsonovi faktori korelacije. Vidljivo je da su između promatranih metala zabilježene vrlo slabe i nesigifikantne korelacije. Utvrđena je jaka, negativna i značajna korelacija između arsena i sadržaja humusa ($r = -0,7076$), kao i značajan, pozitivna slaba ovisnost između olova i humusa ($r = 0,3945$).

Korelacijska značajnost arsena i humusa utvrđena u ovom istraživanju u suglasju je s prethodno objavljenim istraživanjima (Mench i sur. 2003.; Clemente i sur. 2008.). Za razliku od arsena, olovo i humus su u pozitivnom korelacijskom odnosu. Značajnost povezanosti olova i humusa potvrdili su autori u prethodno objavljenim istraživanjima (Xu i sur., 2015.; Chen i sur., 2020.).

Sadržaj humusa i reakcija tla su ključni kemijski čimbenici koji utječu na brojne procese u tlu, pa tako i na adsorpciju, mobilnost i bioraspoloživost metala u tlu. Potrebno je naznačiti da je u ovom radu određena negativna korelacija između sadržaja humusa i reakcije tla ($r = -0,3692$), što su također potvrdila prethodno objavljena znanstvena istraživanja (Zeng i sur., 2011.; Curtin i sur., 1998.).

Tablica 4.3.1. Vrijednosti korelacijskih koeficijenata između istraživanih svojstava tla

	As, mg/kg	Cd, mg/kg	Pb, mg/kg	pH	Humus, %
As, mg/kg	1				
Cd, mg/kg	-0,0493 ns	1			
Pb, mg/kg	-0,2552 ns	-0,2503 ns	1		
pH	-0,1005 ns	0,1791 ns	-0,1851 ns	1	
Humus, %	-0,7076 **	-0,0622 ns	0,3945 **	-0,3692 *	1

5. Zaključak

Na temelju rezultata ovog istraživanja mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Rastuće doze dušične gnojidbe nakon 22 godine uzastopne primjene mineralnih gnojiva značajno su utjecale na raspodjelu arsena ($Pr > F = 0,0228$) i olova ($Pr > F = 0,0356$) u površinskom sloju tla. Prosječan sadržaj arsena varirao je od 11,7 mg/kg na N300 tretmanu do 15,0 mg/kg na N100 tretmanu, dok je sadržaj olova bio u rasponu od 17,3 mg/kg na N100 tretmanu do 22,0 mg/kg na N200 tretmanu. Utvrđeni sadržaj kadmija varirao je u vrlo uskom rasponu od svega 1 mg/kg (8 mg/kg - 9 mg/kg) s prosječnim koeficijentom varijance na sva četiri tretmana od 1,73 %. Prema propisanim MDK vrijednostima (NN 71/19) istraživana lokacija u površinskom sloju tla nije onečišćena arsenom i olovom, ali je kadmijem.
- Sadržaj arsena značajno je porastao s površinskog sloja tla do najdublje točke promatranog profila (50-80 cm) na N0 tretmanu za 33,6 % (14,0 mg/kg → 18,7 mg/kg), N200 tretmanu za 71,5 % (13,0 mg/kg → 16,7 mg/kg) i N300 tretmanu za 93,6 % (11,7 mg/kg → 21,3 mg/kg) tretmanu, te se relativno povećao s 15,0 mg/kg na 16,7 mg/kg na tretmanu s 100 kg N/ha.
- Sadržaj olova značajno se smanjuje s porastom dubine na N0 i N200 tretmanu, te relativno povećava na N100 i N300 tretmanu. Relativno povećanje olova na N100 tretmanu u najdubljem sloju profila tla u odnosu na površinski sloj tla razmjerno je iznosu od 15,6 % (17,3 mg/kg → 20,0 mg/kg). Značajno sniženje olova na N200 tretmanu s površinskog sloja tla (22,0 mg/kg) u najdublji sloj tla (18,0 mg/kg) razmjerno je sniženju od 18,2 %.
- Sadržaj kadmija nije se mijenjao po dubini profila tla i gnojidbenim tretmanima i iznosio je 8 mg/kg.
- Sadržaj arsena i olova bio je u značajnoj ovisnosti o sadržaju humusa. Utvrđena je negativna i vrlo jaka ovisnost arsena i sadržaja humusa ($r = -0,7076$) i pozitivna slaba ovisnost između olova i sadržaja humusa ($r = 0,3945$).

6. Popis literature

1. Achema, (2015.). Calcium Ammonium Nitrate, Safety data sheet, verzija 1, revizija 6, 1 - 10
2. Ahlgren S., Baky A., Bernesson S., Nordberg Å., Norén O., Hansson P.A., (2008). Ammonium nitrate fertilizer production based on biomass – Environmental effects from a life cycle perspective, *Bioresource Technology*, 99(17): 8034–8041
3. Ajayi S. O., Odesanya B. O., Avwioroko A. O., Adebambo G. S., Okafor B., (2012.). Effects of long term fertilizer use on trace metal levels of soils in a farm settlement, *Journal of Agricultural Research and Development*, 2: 044–051
4. Basosi R., Spinelli D., Fierro A. Jez S., (2014). Mineral Nitrogen Fertilizers: Environmental Impact of Production and Use, u knjizi *Fertilizers: Components, Uses in Agriculture and Environmental Impacts*, izdanje: 1., poglavlje: 1, izdavač: NOVA Science Publishers, urednici: Lòpez-Valdez F., Fernàndez Luqueño F., 3-43
5. Blake L., Goulding K.W.T., (2002.). Effects of atmospheric deposition, soil pH and acidification on heavy metal contents in soils and vegetation of semi-natural ecosystems at Rothamsted Experimental Station, UK, *Plant and Soil*, 240: 235–251
6. Boswell F.C., Meisinger J.J., Case N.L., (1985.). Production, Marketing, and Use of Nitrogen Fertilizers, *Soil Science Society of America*, 677: 229-292
7. Bouwman A.F., Boumans L.J.M., Batjes N.H., (2002.). Emissions of N₂O and NO from fertilized fields: summary of available measurement data. *Glob. Biogeochem. Cyc.* 16: 1–13.
8. Bravo S., Amorós J.A., Pérez-de-los-Reyes C., García F.J., Moreno M.M., Sánchez-Ormeño M., Higuera P., (2017.). Influence of the soil pH in the uptake and bioaccumulation of heavy metals (Fe, Zn, Cu, Pb and Mn) and other elements (Ca, K, Al, Sr and Ba) in vine leaves, Castilla-La Mancha (Spain), *Journal of Geochemical Exploration*, 174: 79–83
9. Bufogle Jr.A., Bollich P.K., Kovar J.L., Lindau C.W., Macchiavellid, R.E., (1998.). Comparison of ammonium sulfate and urea as nitrogen sources in rice production. *Journal of Plant Nutrition*, 21: 1601–1614.
10. Clemente R., Dickinson N.M., Lepp N.W., (2008.). Mobility of metals and metalloids in a multi-element contaminated soil 20 years after cessation of the pollution source activity, *Environ Pollut*, 155: 254–261
11. Chen C., Gao M., Xie D., Ni J., (2016.). Spatial and temporal variations in non-point source losses of nitrogen and phosphorus in a small agricultural catchment in the Three Gorges Region. *Environmental Monitoring and Assessment* 188: 257
12. Chen W., Peng L., Hu K., Zhang Z., Peng C., Teng C., Zhou K. (2020.). Spectroscopic response of soil organic matter in mining area to Pb/Cd heavy metal interaction: A mirror of coherent structural variation, *Journal of Hazardous Materials*, 393: 122425
13. Chen X.-P., Zhu Y.-G., Hong M.-N., Kappler A., Xu, Y.-X., (2008.). Effects of different forms of nitrogen fertilizers on arsenic uptake by rice plants. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(4): 881

14. Curtin D., Campbell C.A., Jalil A., (1998.). Effects of acidity on mineralization: pH-dependence of organic matter mineralization in weakly acidic soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 30(1): 57–64
15. Denman K.L., Brasseur G., Chidthaisong A., Ciais P., Cox P.M., Dickinson R.E., Hauglustaine D., Heinze C., Holland E., Jacob D., Lohmann U., Ramachandran S., da Silva Dias P.L., Wofsy S.C., Zhang X., (2007.). Couplings Between Changes in the Climate System and Biogeochemistry, in Solomon, S., Qin D., Manning M., Chen Z., Marquis M., Averyt K.B., Tignor M., Miller H.L. (Eds.), *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
16. Derwent R., Stevenson D., Doherty R., Collins W., Sanderson M., Johnson C., (2008.). Radiative forcing from surface NO_x emissions: spatial and seasonal variations. *Climatic Change*, 88: 385–401.
17. Eichner M.J., (1990). Nitrous oxide emissions from fertilized soils: summary of available data, *J. Environ. Qual.* 19: 272–280.
18. Europska komisija, (2006.). Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals – Ammonia, Acids and Fertilizers. Directorate-General JRC Joint Research Center, Institute for Prospective Technological Studies
19. Europski parlament, (1991.). Direktiva vijeća od 123. prosinca 1991. O zaštiti voda od onečišćenja koje uzrokuju nitrati poljoprivrednog porijekla 91/676/EEZ
20. Eurostat, (2022.). Consumption of inorganic fertilizers, dostupno na: https://ec.europa.eu/eurostat/web/products-datasets/-/aei_fm_usefert, pristupljeno; 18.6.2022.
21. Gadepalle V.P., Ouki S.K., Van Herwijnen R., Hutchings T., (2007.). Immobilization of heavy metals in soil using natural and waste materials for vegetation establishment on contaminated sites, *Soil Sedim Contam*, 16: 233–251
22. Gorman M.N.G., Stjernberg E., Koehoorn M., Demers P.A., Davies H.W., (2011.). Exposure to Pesticides and Metal Contaminants of Fertilizers among Tree Planters, *Ann. Occup. Hyg.*, 55(7): 752–763
23. Gowariker V., Krishnamurthy V.N., Gowariker S., Dhanorkar M., Paranjape K., (2009.), *The Fertilizer Encyclopedia*, John Wiley and Sons Inc., New Jersey
24. Grant C.A., Bailey L.D., McLaughlin M.J., Singh B.R., (1999.). Management factors which influence cadmium concentrations in crops. In: McLaughlin, M.J., Singh, B.R. (Eds.), *Cadmium in Soils and Plants*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
25. Gräfe M., Sparks D.L., (2006.). Solid phase speciation of arsenic. In: Naidu R et al (eds) *Managing arsenic in the environment, From soils to human health*. CSIRO Pub, Collingwood, Australia, 75–92
26. Gugić J., Duvančić M., Šuste M., Grgić I., Didak S., (2014.). Proizvodnja i potrošnja gnojiva u Republici Hrvatskoj, *Agroeconomia Croatica*, 4 (1): 32-39
27. Guo J.H., Liu X.J., Zhang Y., Shen J.L., Han W.X., Zhang W.F., Christie P., Goulding K.W., Vitousek P.M., Zhang F.S., (2010.). Significant acidification in major Chinese croplands. *Science*, 327: 1008–1010.

28. Halim M.A., Majumder R.K., Zaman M.N., (2014.). Paddy soil heavy metal contamination and uptake in rice plants from the adjacent area of Barapukuria coal mine, northwest Bangladesh, *Arab. J. Geosci*, 8: 3391-3401.
29. Han F.X., (2007). Biogeochemistry of trace elements in arid environments. *Environmental Pollution*, 13, Springer
30. Harty M.A., Forrester P.J., Watson C.J., McGeough K.L., Carolan R., Elliot C., Krol D., Laughlin R.J., Richards K.G., Lanigan G.J., (2016). Reducing nitrous oxide emissions by changing N fertilizer use from calcium ammonium nitrate (CAN) to urea based formulations. *Science of The Total Environment*, 563-564, 576–586
31. Hou S., Zheng N., Tang L., Ji X., Li Y., (2019.). Effect of soil pH and organic matter content on heavy metals availability in maize (*Zea mays L.*) rhizospheric soil of non-ferrous metals smelting area, *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(10): 634
32. HRN ISO 10390 (2005). Kakvoća tla – Određivanje pH vrijednosti
33. Husnjak S., (2014.). Sistematika tala Hrvatske. Hrvatska sveučilišna naklada, Zagreb
34. IUSS Working Group WRB (2014.). World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015 - International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. *World Soil Resources Reports No. 106*. FAO, Rome.
35. Jaeglé L., Steinberger L., Martin R.V., Chance K., (2005.). Global partitioning of NO_x sources using satellite observations: relative roles of fossil fuel combustion, biomass burning and soil emissions. *Faraday Discussions*, 130: 407–423.
36. Jalali M., Moharami S., (2010.). Redistribution of cadmium, copper, lead, nickel, and zinc among soil fractions in a contaminated calcareous soil after application of nitrogen fertilizers. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 173(2): 237–244
37. Janović Z., Jukić A. (2018.). Sto godina Haber-Boschova postupka dobivanja amonijaka izravnom sintezom od sastavnih elemenata, *Kemija u Industriji*, 67(11-12): 479–493
38. Khan M.N., Mobin M., Abbas Z.K. and Alamri S.A., (2018.). Fertilizers and Their Contaminants in Soils, Surface and Groundwater. In: Dominick A. DellaSala, and Michael I. Goldstein (eds.) *The Encyclopedia of the Anthropocene*, 5: 225-240
39. Khan S.A., Mulvaney R.L., Ellsworth T.R., Boast C.W., (2007.). The myth of nitrogen fertilization for soil carbon sequestration. *Journal of Environmental Quality* 36: 1821–1832.
40. Kirkham M.B., (2006.). Cadmium in plants on polluted soils: effects of soil factors, hyperaccumulation, and amendments. *Geoderma* 137: 19-32.
41. Kyriakou V., Garagounis I., Vourros A., Vasileiou E., Stoukides M., (2019.). An Electrochemical Haber-Bosch Proces, *Joule*, 4: 142-158
42. Lestari M.N., Rosyidah A., Purkait B., (2020.). The Effectiveness of Nitrogen Fertilization in *Codiaeum variegatum L.* and *Sansevieria trifasciata L.* and the Effects on Pb Accumulation, *Environment and Natural Resources Journal*, 18(3): 314-321
43. Li H., Luo N., Li Y.W., Cai Q.Y., Li H.Y., Mo C.H., Wong M. H., (2017.). Cadmium in rice: Transport mechanisms, influencing factors, and minimizing measures. *Environmental Pollution*, 224: 622–630

44. Lin C., Zhu T., Liu L., Wang D., (2010.). Influences of major nutrient elements on Pb accumulation of two crops from a Pb- contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3):202-8
45. Lončarić Z., Karalić K., (2015.). Mineralna gnojiva i gnojidba ratarskih usjeva, Poljoprivredni fakultet, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
46. McLaren R.G., Naidu R., Smith J., Tiller K.G., (1998.). Fractionation and Distribution of Arsenic in Soils Contaminated by Cattle Dip. *Journal of Environment Quality*, 27(2): 348
47. Mench M., Bussiere S., Vangronsveld J., Manceau A., (2003.). Progress in remediation and revegetation of the barren Jales gold mine spoil after in-situ treatments, *Plant Soil*, 249: 187–202
48. Milinovic J., Lukic V., Nikolic-Mandic S., and Stojanovic D., (2008.). Concentrations of heavy metals in NPK fertilizers imported in Serbia. *Pesticides and Phytomedicine (Belgrade)*, 23: 195–200.
49. Moreno-Jiménez E., Esteban E., Peñalosa J. M., (2011.). The Fate of Arsenic in Soil-Plant Systems, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 1–37
50. Mosier A.R., Chapman S.L., Freney J.R., (1989.). Determination of dinitrogen emission and retention in floodwater and porewater of a lowland rice field fertilized with 15N-urea. *Fertilizer Research*, 19: 127-136.
51. Mosier A.R., Syers J.K., Freney J.R., (2004.). *Agricultural and the Nitrogen Cycle, Assessing the Impact of Fertilizer Use on Food Production and the Environment*, Scientific Committee on Problems of the Environment, Island Press
52. Nicholson F. A., Smith S. R., Alloway B. J., Carlton-Smith C., Chambers B. J., (2003.). An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales, *Sci. Total Environ.*, 311: 205–219
53. Organizacija za prehranu i poljoprivredu (Food and Agriculture Organisation of the United Nations), (2019.). *World fertilizer trends and outlook to 2022*, Italija
54. Peryea F.J., Creger T.L., (1994.). Vertical distribution of lead and arsenic in soils contaminated with lead arsenate pesticide residues. *Water Air Soil Pollut* 78: 297–306
55. Rashmi I., Roy T., Kartika K. S., Pal R., Coumar V., Kala,S., Shinoji K. C., (2020.). Organic and Inorganic Fertilizer Contaminants in Agriculture: Impact on Soil and Water Resources. *Contaminants in Agriculture*, 3–41
56. Raven K. P., Reynolds J. W., Loeppert R. H., (1997.). Trace Element Analyses of Fertilizers and Soil Amendments by Axial-View Inductively-Coupled Plasma Atomic Emission Spectrophotometry, *Commun. Soil Sci. Plan.*, 28: 237–257
57. Reddy C.N., Patrick W.H., (1977.). Effect of redox potential and pH on the uptake of cadmium and lead by rice plants, *J. Environ. Qual*, 6: 259-262.
58. Robertson G.P., Vitousek P.M., (2009.). Nitrogen in agriculture: balancing the cost of an essential resource. *Annual. Review of Environment and Resources*, 34, 97–125.
59. Sadiq M., (1997.). Arsenic chemistry in soils: an overview of thermodynamic prediction and field observations, *Water Air Soil Pollut*, 93: 117–136
60. Sauv e S., McBride M., Hendershot W., (1998.). Soil Solution Speciation of Lead (II): Effects of Organic Matter and pH, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 62: 618-621

61. Schmidt U., (2003.). Enhancing phytoextraction. *Journal of Environmental Quality*, 32(6): 1939-54
62. Shen Y., Lei H., Yang D., Kanae S., (2011.). Effects of agricultural activities on nitrate contamination of groundwater in a Yellow River irrigated region. *Water Quality: Current Trends and Expected Climate Change Impacts*, 348: 73–80.
63. Stevanovic P., Vuckovic S., Popovic V., Ikanovic J., Zivanovic Lj., Tabakovic M., Vujic R., Lakic Z., (2015.). Influence of the mineral fertilization at morphological and productive characteristics of the *Lotus corniculatus* on pseudogley, *Wulfenia Journal*, 22(10): 190-204
64. Sukreeyapongse O., Holme P.E., Strobel B.W., Panichsakpatana S., Magid J., Hansen, H.C.B., (2002.). pH-dependent release of cadmium, copper, and lead from natural sludge-amended soils. *Journal of Environmental Quality* 31: 1901-1909
65. Sun L., Chen S., Chao L., Sun T.H., (2007.). Effects of flooding on changes in Eh, pH and speciation of cadmium and lead in contaminated soil, *Bull. Environ. Contam. Toxicol*, 79; 514-518
66. Škorić (1982). Priručnik za pedološka istraživanja, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet poljoprivrednih znanosti, Zagreb, Birotehnika, Zagreb
67. Thouin H., Le Guédard M., Hellal J., Joulain C., Charron M., Devau N., Battaglia-Brunet F., (2022.). Effects of ammonium sulphate fertilization on arsenic mobility, speciation, and toxicity in soils planted with barley. *J Soils Sediments*, <https://doi.org/10.1007/s11368-022-03238-4>
68. Tu C., Zheng C.R., Chen H.M., (2000.). Effect of applying chemical fertilizers on forms of lead and cadmium in red soil. *Chemosphere*, 41(1-2):133-8
69. Vlaović S., (2018.). Pseudoglejna tla Slavonije i Baranje, Diplomski rad, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera
70. Vukadinović V., Vukadinović V., (2011.), Ishrana bilja, Poljoprivredni fakultet, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
71. Wångstrand H., Eriksson J., Öborn I., (2007.). Cadmium concentration in winter wheat as affected by nitrogen fertilization. *European Journal of Agronomy*, 26(3): 209–214
72. Winslow K., (2014.). Nitrogen Fertilizer Agricultural Uses, Management Practices and Environmental Effects, *Agricultural Issues and Policies*, Nova publishers New York
73. Wolcott A.R., Foth H.D., Davis J.F., Shickluna J.C., (1965.). Nitrogen carriers: I. Soil effects. *Soil Science Society of America Proceedings*, 29: 405–410.
74. Xu W.H., Li Y.R., He J.P., Ma Q.F., Zhang X.J., Chen G.Q., Wang H.X., Zhang H.B., (2010.). Cd uptake in rice cultivars treated with organic acids and EDTA, *J. Environ. Sci.* 22: 441-447.
75. Zeng F., Ali S., Zhang H., Ouyang Y., Qiu B., Wu F., Zhang G., (2011.). The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants. *Environmental Pollution*, 159(1): 84–91
76. Zhang H., Selim H.M., (2008.). Reaction and transport of arsenic in soils: equilibrium and kinetic modeling, *Adv Agron*, 98: 45–115

77. Zhang Y., Yin C., Cao S., Cheng L., Wu G., Guo J., (2018.). Heavy metal accumulation and health risk assessment in soil-wheat system under different nitrogen levels. *Science of The Total Environment*, 622-623 1499–1508
78. Zhao K.L., Fu W.J., Ye Z.Q., Zhang C.S., (2015.). Contamination and spatial variation of heavy metals in the soil-rice system in Nanxun County, Southeastern China, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 12: 1577-1594.

Životopis

Valentina Kolar rođena je 10.04.1997. u Zagrebu gdje završava osnovnu i srednju školu. Nakon osnovne škole obrazovanje nastavlja na Zdravstvenom učilištu, usmjerenje sanitarni tehničar. Po završetku srednje škole upisuje Zdravstveno veleučilište u Zagrebu, preddiplomski stručni studij sanitarno inženjerstvo. Nakon završenog preddiplomskog studija upisuje diplomski studij Agroekologija usmjerenje Agroekologija na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Posjeduje komunikacijske vještine koje je stekla obavljanjem studentskih poslova i stručne prakse. Poznaje osnovne rada na računalu (Microsoft Office), koristi se engleskim i slovenskim jezikom te posjeduje vozačku dozvolu B kategorije te dozvolu za voditelja čamca B kategorije.