Određivanje kemijskih karakteristika tla u svrhu podizanja trajnih nasada smilja

Landeka, Marija

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:749985

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ODREĐIVANJE KEMIJSKIH KARAKTERISTIKA TLA U SVRHU PODIZANJA TRAJNIH NASADA SMILJA

DIPLOMSKI RAD

MARIJA LANDEKA

Matični broj: 151

Split, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

Smjer: ZAŠTITA OKOLIŠA

ODREĐIVANJE KEMIJSKIH KARAKTERISTIKA TLA U SVRHU PODIZANJA TRAJNIH NASADA SMILJA

DIPLOMSKI RAD

MARIJA LANDEKA

Matični broj: 151

Split, rujan 2016.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

ENVIRONMENTAL PROTECTION

CHEMICAL CHARACTERISTICS DETERMINATION OF SOIL INTENDED FOR LAYING OUT NEW PLANTANTIONS OF IMMORTELLE

DIPLOMA THESIS

MARIJA LANDEKA

Parent number: 151

Split, September 2016.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet

Diplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

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

Mentor: doc. dr. sc. Maša Buljac

Pomoć pri izradi: mr.sc. Nenad Periš, dipl. ing. Žana Škaričić Gudelj, dr.sc. Angela Stipišić

ODREĐIVANJE KEMIJSKIH KARAKTERISTIKA TLA U SVRHU PODIZANJA TRAJNIH NASADA SMILJA

Marija Landeka, broj indeksa: 151

Sažetak: Svjetsko tržište ima sve veći interes za smiljem s ovih područja pogotovo za vrstom *Helichrysum italicum* (Roth) G.Don, posebice zbog eteričnog ulja dobivenog iz ove biljke, poznatog po svojim ljekovitim svojstvima**.** U ovom radu ispitane su kemijske karakteristike različitih uzoraka tla u svrhu određivanja njihove pogodnosti za podizanje trajnih nasada smilja. Tako je određivana kiselost i puferska sposobnost tla, sadržaj ukupnih karbonata, količina fiziološki aktivnog vapna, količina humusa, sadržaj amonijačnog dušika i zamjenjivog aluminija, sadržaj organske tvari te teških metala (Cd, Cr, Cu, Zn, Pb) u uzorcima tla. Korištene metode su objašnjene u eksperimentalnom dijelu rada.

Prema dobivenim rezultatima svi uzorci tla spadaju u neutralna do slabo alkalična tla, pripadaju grupi slabo do srednje karbonatnim tlima, a razine opskrbljenosti tla fiziološki aktivnim vapnom su niske za sve uzorke. Iz slika je uočljivo da tlo na svim mjestima uzorkovanja ima bolju pufersku sposobnost u kiselim medijima. Ni u jednom uzorku nije utvrđeno prisutnost aluminija, a svi uzorci tla spadaju u grupu visoko humoznih tala. Amonijačnog dušika u tlu ima u dovoljnim količinama što je vidljivo iz slika. Udio organske tvari u uzorcima je od 3,1% do 7,5%. ICP-OES i ICP-MS tehnikom određivan je udio teških metala koji se u uzorcima tla nalazi u obliku različitih spojeva ili kompleksa, a uzorci su pripremljeni razaranjem u mikrovalnoj peći i metodom sa zlatotopkom. U vodenom eluatu uzoraka tla određivan je udio teških metala ICP-OES i ICP-MS tehnikom.

Ključne riječi: kiselost, puferska sposobnost, organska tvar, humus, teški metali

Rad sadrži: 70 stranica, 41 slika, 21 tablica, 0 priloga, 17 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. izv.prof.dr.sc. Marija Bralić-predsjednik komisije

2. doc.dr.sc. Marijo Buzuk

3. doc. dr. sc. Maša Buljac- mentor

Datum obrane:

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology

Graduate study of chemical technology

Scientific area: Natural sciences

Scinetific field: Chemistry

Thesis subject was approved by Faculty Council of faculty of Cemistry and technology, session no.IV.

Mentor: Maša Buljac,PhD,assistant prof.

Technical assistance: M.sc. Nenad Periš, Sc. ing. Žana Škaričić Gudelj, Angela Stipišić,PhD.

CHEMICAL CHARACTERISTICS DETERMINATION OF SOIL INTENDED FOR LAYING OUT NEW PLANTANTIONS OF IMMORTELLE

Marija Landeka, index number: 151

Abstract: World market has a big Immortelle interest, especially for sort *Helichrysum italicum*, very well known for its healing properties volatile oil. In this graduate thesis were investigated chemical characteristics different samples of soil intended for laying out new plantations of Immortelle. It is determinates acidity and buffering capacity of the soil, content of all carbonates, content of physiological active calx, content of ammonia nitrogen and interchangeably aluminium, content of humus, content of organic matter and content of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Zn, Pb) in all soil samples. Used methods are explained in experimental part.

According to obtained results, all samples of soil belong to the group of neutral to weakly alkaline soils, to the group weakly to middle carbonated soils and physiological active calx is weakly contained in all soil samples. The figures show that all soil samples have a better buffer capacity in acid media than in alkaline. No one sample showed presence of aluminium, all samples belong to the group of very humus soils. Ammonia nitrogen is well existing in all samples which is seen from the figures. ICP-OES and ICP-MS technics were used to determinate contribution of heavy metals in soil samples present in form of different compounds or complexes and samples are prepared by process of destruction using microwave oven and aqua regia. In water eluent of soil samples contribution of heavy metals is determinate using ICP-OES and ICP-MS technic.

Key words: acidity, buffering capacity, organic matter, humus, heavy metals

Thesis contains: 70 pages, 41 figures, 21 tables, 0 insets, 17 literature references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Marija Bralić, PhD associate prof. , Chair person
2. Marijo Buzuk, PhD associate prof., Member
3. Maša Buljac, PhD associate prof., Supervisor

Defence date:

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split**,** Ruđera Boškovića 35.

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za Kemiju okoliša Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Maše Buljac i Laboratoriju za ispitivanje zraka, tla i buke Nastavnog zavoda za javno zdravstvo Splitsko-dalmatinske županije pod stručnim vodstvom mr. sc. Nenada Periša, u razdoblju od ožujka do srpnja 2016. godine.

ZAHVALA

Zahvaljujem se svojoj mentorici doc.dr.sc. Maši Buljac na strpljenju, prenesenom znanju i savjetima prilikom izrade ovog rada.

Zahvaljujem se i mr.sc. Nenadu Perišu, dr.sc. Angeli Stipišić te Žani Škaričić Gudelj, dipl.ing. s Nastavnog zavoda za javno zdravstvo Splitsko-dalmatinske županije na pomoći prilikom provedbe eksperimentalnog dijela diplomskog rada.

Mojim prijateljima, starim i novim, domaćim i internacionalnim…

Od srca se zahvaljujem mojoj obitelji na podršci tijekom studija.

Marija

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

Zadatak diplomskog rada je određivanje kemijskih karakteristika tla u svrhu podizanja trajnih nasada smilja. Potrebno je odrediti:

- Kiselost uzoraka tla
- Ukupne karbonate u uzorcima tla
- Fiziološki aktivno vapno
- Pufersku sposobnost
- Sadržaj amonijačnog dušika i zamjenjivog aluminija u tlu
- Količinu humusa i organske tvari u tlu
- Sadržaj teških metala u uzorcima tla tehnikom ICP-OES i ICP-MS
- Sadržaj teških metala u vodenim eluatima uzoraka tla ICP-OES i ICP- MS tehnikom

SAŽETAK

ODREĐIVANJE KEMIJSKIH KARAKTERISTIKA TLA U SVRHU PODIZANJA TRAJNIH NASADA SMILJA

Svjetsko tržište ima sve veći interes za smiljem s ovih područja pogotovo za vrstom *Helichrysum italicum* (Roth) G.Don, posebice zbog eteričnog ulja dobivenog iz ove biljke, poznatog po svojim ljekovitim svojstvima.

U ovom radu ispitane su kemijske karakteristike različitih uzoraka tla u svrhu određivanja njihove pogodnosti za podizanje trajnih nasada smilja. Tako je određivana kiselost i puferska sposobnost tla, sadržaj ukupnih karbonata, količina fiziološki aktivnog vapna, količina humusa, sadržaj amonijačnog dušika i zamjenjivog aluminija, sadržaj organske tvari te sadržaj teških metala (Cd, Cr, Cu, Zn, Pb) u uzorcima tala. Korištene metode su objašnjene u eksperimentalnom dijelu rada.

Prema dobivenim rezultatima svi uzorci tla spadaju u neutralna do slabo alkalična tla, pripadaju grupi slabo do srednje karbonatnim tlima, a razine opskrbljenosti tla fiziološki aktivnim vapnom su niske za sve uzorke. Iz slika je uočljivo da tlo na svim mjestima uzorkovanja ima bolju pufersku sposobnost u kiselim medijima. Ni u jednom uzorku nije utvrđeno prisutnost aluminija, a svi uzorci tla spadaju u grupu visoko humoznih tala. Amonijačnog dušika u tlu ima u dovoljnim količinama što je vidljivo iz slika. Udio organske tvari u uzorcima je od 3,1% do 7,5%. ICP-OES i ICP-MS tehnikom određivan je udio teških metala koji se u uzorcima tla nalazi u obliku različitih spojeva ili kompleksa, a uzorci su pripremljeni razaranjem u mikrovalnoj peći i zlatotopkom. U vodenom eluatu uzoraka tla određivan je udio Cu, Zn i Cr ICP-OES tehnikom te udio Pb i Cd tehnikom ICP-MS.

Ključne riječi: kiselost, puferska sposobnost, organska tvar, humus, teški metali

ABSTRACT

CHEMICAL CHARACTERISTICS DETERMINATION OF SOIL INTENDED FOR LAYING OUT NEW PLANTANTIONS OF IMMORTELLE

World market has a big Immortelle interest, especially for sort *Helichrysum italicum,* very well known for its healing properties volatile oil.

In this graduate thesis were investigated chemical characteristics different samples of soil intended for laying out new plantations of Immortelle. It is determinates acidity and buffering capacity of the soil, content of all carbonates, content of physiological active calx, content of humus, content of ammonia nitrogen and interchangeably aluminium, content of organic matter and content of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Zn, Pb) in all soil samples. Used methods are explained in experimental part.

According to obtained results, all samples of soil belong to the group of neutral to weakly alkaline soils, to the group of weakly to middle carbonated soils and physiological active calx is weakly contained in all soil samples. The figure shows that all soil samples have a better buffer capacity in acid media than in alkaline. No one sample showed presence of aluminium, all samples belong to the group of very humus soils. Ammonia nitrogen is well existing in all samples which is seen from the figure. Organic matter content in the samples was from 3.1% to 7.5%. ICP-OES and ICP-MS technics were used to determinate contribution of heavy metals in soil samples present in form of different compounds or complexes and samples are prepared by process destruction using microwave oven and aqua regia. In water eluent of soil samples contribution of Cu, Zn and Cr is determinate using ICP-OES technic and contribution of Pb and Cd id determinate using ICP-MS technic.

Keywords: acidity, buffer capacity, organic matter, humus, heavy metals

SADRŽAJ

UVOD 1
1.OPĆI DIO 3
1.1.SIMBOLIKA IMENA I SISTEMATSKA PRIPADNOST SMILJA 4
1.3. PLODNOST TLA 6
1.4. MINERALNI DIO TLA I NJEGOV SASTAV 7
1.4.1. MIKROELEMENTI I MAKROELEMENTI TLA 9
1.5. NAJVAŽNIJI SPOJEVI U TLU 9
1.6. TEŠKI METALI U TLU 11
1.7. ORGANSKA TVAR TLA 13
1.7.1. PODJELA HUMUSNE TVARI 14
1.8. KISELOST I LUŽNATOST TLA 15
1.9. PROBLEMATIKA UZORKOVANJA I PRIPREME PROSJEČNOG UZORKA TLA 16
1.9.1. PROSJEČNI UZORAK TLA 16
2. EKSPERIMENTALNI DIO 18
2.2. KEMIJSKE ANALIZE 21
2.2.1. KEMIKALIJE 21
2.2.2. ODREĐIVANJE KISELOSTI TLA 22
2.2.3. ODREĐIVANJE UKUPNIH KARBONATA U TLU (% $CaCO_3$) 23
2.2.4. ODREĐIVANJE FIZIOLOŠKI AKTIVNOG VAPNA (% CAO) METODOM PO GALLET-U 24
2.2.5. ODREĐIVANJE PUFERSKE SPOSOBNOSTI TLA 25
2.2.6. ODREĐIVANJE ZAMJENJIVOG ALUMINIJA U TLU METODOM PO SOKOLOV-U 26
2.2.7. ODREĐIVANJE KOLIČINE HUMUSA PO KOTZMAN-U 26
2.2.8. ODREĐIVANJE SADRŽAJA AMONIJAČNOG DUŠIKA U TLU 28
2.2.9. ODREĐIVANJE ORGANSKE TVARI 28
2.2.10. ODREĐIVANJE SADRŽAJA METALA U TLU: 29
2.2.10.1. TEHNIKA INDUKTIVNO SPREGNUTE PLAZME-OPTIČKO EMISIJSKE SPEKRTOMETRIJE (ICP-OES) I TEHNIKA INDUKTIVNO SPREGNUTE PLAZME-MASENE SPEKRTOMETRIJE (ICP-MS) 29
3. REZULTATI 35

3.2. KARBONATI 37
3.3. FIZIOLOŠKI AKTIVNO VAPNO CAO (%) 38
3.5. ALUMINIJ U TLU 44
3.6. HUMUS 44
3.8. ORGANSKA TVAR 46
3.9. METALI U TLU 47
4. RASPRAVA 53
5. ZAKLJUČCI 57
6. LITERATURA 59

UVOD

Područje Dalmacije i submediteranske Hercegovine raspolaže raznovrsnošću ljekovitih biljnih vrsta, od kojih je samo manji dio bio predmet znanstvenog istraživanja. Takvu sudbinu je doživjela i ljekovita vrsta smilje. Svjetsko tržište ima sve veći interes za smiljem s ovih područja pogotovo za vrstom *Helichrysum italicum* (Roth) G.Don, posebice zbog eteričnog ulja dobivenog iz ove biljke, poznatog po svojim ljekovitim svojstvima. To je biljka suhog i toplog podneblja pa ne začuđuje da je rasprostranjena isključivo u mediteranskom pojasu sa odgovarajućim klimatskim uvjetima.

Smilje *(Helichrysum italicum*, Roth G. Don) je višegodišnja, zeljasta biljka, sivkaste boje. Stabljika je visoka 10-50 cm, uspravna, u gornjem dijelu razgranata, obrasla duguljastim listovima.[1] Na vrhu stabljike se nalazi nekoliko zbijenih, grozdastih glavica sa cvjetovima izrazito zlatno-žute boje. Cvjeta od lipnja do rujna. Sjeme je veoma sitno, izduženog oblika tamno-smeđe do crne boje i raznosi se vjetrom.

Smilju najviše odgovaraju topla i lako propusna zemljišta. Uspijeva na plodnim, dubokim zemljištima sa dovoljnim količinama kalcija. Teška, vlažna, hladna i kisela zemljišta ne pogoduju uzgoju smilja.[1]

Tlo je površinski dio Zemljine kore, sastavljen od mineralnih čestica, organskih tvari, vode, zraka i živih organizama. Nastaje procesima mehaničkog i kemijskog trošenja matičnih stijena tijekom dugog geološkog razdoblja pod utjecajem tektonskih poremećaja te djelovanjem atmosferilija.[2]

Tlo je višefazni sustav, sastavljen od čvrste, tekuće i plinovite faze. S obzirom na procese koji se odvijaju u tlu sve faze tla se nalaze u tijesnoj međusobnoj vezi. Prema prostoru koji pojedine faze zauzimaju najviše je zastupljena čvrsta faza (mineralne tvari 45%, organske tvari 5%). Tekuća i plinovita faza zajedno čine preostalih 50% zapremnine tla u različitim odnosima s obzirom na vlažnost zemljišta.[2] Sve faze tla su od podjednake važnosti za biljke. Mineralna frakcija tla se odnosi na primarne minerale (oko 80% krute faze tla), slabo podložne raspadanju i zanemarivo male sposobnosti zadržavanja hranjiva i vode oko korijena, te sekundarne minerale (20%) koji s humusom čine organomineralni aktivni kompleks, ujedno i najvažniji dio tla. Poznato je

da su najzastupljeniji elementi u tlu kisik, željezo, silicij i aluminij. Slijede ih kalcij, natrij, kalij i magnezij, a svi ostali elementi u litosferi se nalaze u količini manjoj od 1%.

Kiselost tla je važno svojstvo tla. Pojedine biljne vrste za normalan razvoj zahtijevaju određeno područje pH. Tla čija je pH vrijednost 7 su neutralna tla. Tla sa pH vrijednosti manjom od 7 su kisela, dok pH vrijednost veća od 7 upućuje na lužnata tla. Količina organske tvari i količina humusa prisutnih u tlu su od velikog značaja za rast i razvoj biljaka. Karbonatni minerali su skupina minerala koji sadrže karbonatni anion (CO_3^{2-}), među kojima su najznačajniji kalcit, dolomit i aragonit. U tlu se također nalaze i različiti metali, neki od njih su teški metali koje biljka može apsorbirati iz tla i koji su neželjeni u njezinoj strukturi.

Pravilno uzimanje uzoraka tla od velike je važnosti za dobivanje rezultata koji karakteriziraju ispitivano tlo, posebice kada se ispituju njegova svojstva u odnosu na mogućnost njegova iskorištavanja.

U okviru ovog diplomskog rada obrađeni su dobiveni podaci analiziranih uzoraka tla predviđenih za podizanje trajnih nasada smilja, te su ispitane prema važnim svojstvima koja se koriste za određivanje pogodnosti tla.

1.OPĆI DIO

1.1.SIMBOLIKA IMENA I SISTEMATSKA PRIPADNOST SMILJA

Smilje je trajnica koja pripada rodu *Helichrysum* iz porodice *Asterceae*, a obuhvaća preko 600 (šest stotina) različitih vrsta rasprostranjenih diljem svijeta.[3] Biljke iz roda Helichrysum Mill. su višegodišnje, zeljaste biljke. Karakterističan predstavnik ove porodice je smilje *Helichrysum italicum (Roth) G. Don*. Smilje- *Helichrysum italicum* je podijeljen u tri podvrste:

· *Helichrysum italicum subsp. italicum* (gospodarski najvažnija podvrsta raspostranjena u mediteranskoj i submediteranskoj Dalmaciji i Hercegovini)

·*Helichrysum italicum subsp. microphyllum*

·*Helichrysum italicum subsp. serotinum*[4]

Latinski naziv za smilje „Helichrysum“ što u prijevodu znači zlatno sunce, upućuje na njegove neprolazne zlatnožute cvjetove. Naziv roda Helichrysum dolazi od dvije grčke riječi Helios –sunce i chrysos- zlato.[4] Naziv vrste Italicum potječe od mjesta –Italija u kojoj je biljka po prvi put znanstveno opisana (1830 g.). Narodni nazivi za biljku *Helichrysum italicum* su: smilje, cmilje, marjetica, magriž, itd. Budući da je biljka smilje sinonim za ljepotu i mirisnost često se djeci daju imena Smiljana, Smiljka, Smiljan…

U svijetu je smilje poznato pod nazivom „Immortelle“ kojim upućuje na njegovu vječnost, besmrtnost i neprolaznost („everlasting flower“) njegovog trajno žutog cvijeta.



Slika 1. Izgled biljke smilje

1.2. BOTANIČKE ODLIKE I UZGOJ SMILJA

Primorsko smilje *(Helichrysum italicum*) je višegodišnja zeljasta biljka. Ima oblik nižeg grma, visine oko 40-60 cm, koji svojim sitnim cvjetićima žute boje te specifičnim ugodnim, blago opornim mirisom daje obilježja submediteranskih i mediteranskih područja.

Vrlo je ljekovita biljka koja se koristi u medicinske, farmaceutske i kozmetičke svrhe. Poznato je da ublažava tragove starenja umnožavajući prirodni kolagen u stanicama kože. Zbog svoga regenerativnog i protuupalnog djelovanja koristi se za njegu umorne i dehidrirane kože, za uklanjane ožiljaka i modrica, za ublažavanje crvenila i opeklina kože oštećene sunčevim zrakama, odličan je lijek za ublažavanje bronhitisa i kašlja, djeluje kao sedativ, snižava krvni tlak, razinu kolesterola u krvi, sprječava nastanak ugrušaka, ublažava bolove i jača čitav organizam.

Smilje je biljka koja je u ekonomskom smislu izvozno orijentirana, profitabilna i radno intenzivna. Sa stanovišta agroekoloških uvjeta, velike proizvodne površine submediteranske i mediteranske klime su povoljne za uzgoj smilja *(Helichrysum italicum*). Kako smilje nije zahtjevno u pogledu hranjiva, navodnjavanja i zaštite, nema posebnih ograničenja za plantažni uzgoj ove biljke, pa se može uzgajati na manje vrijednim tlima, pa čak i na kamenjaru. Dobro podnosi sušu, minimalnu količinu hranjiva i plitka tla, visoke ljetne temperature krša i kamenitih terena, traži jače sunčevo zračenje, a može podnijeti i oštrije zime, zbog čega se prirodno nalazi na višim nadmorskim visinama. Može rasti i na plodnijim dubljim tlima, kod kojih je osigurana dovoljna količina kalcija. Teška, vlažna, hladna i kisela tla ne odgovaraju uzgoju smilja. Osim toga smilje dobro podnosi nedostatak vode, veliku izolaciju i idealno je za ekološku (organsku) proizvodnju. Izbor položaja, nagib terena, mogućnost pojave erozije tla na kršu o kojem ovisi količina i kvaliteta smilja, bitni su čimbenici koje treba uzeti u obzir kod njegovog uzgoja. Najvažniju ulogu za uzgoj smilja ima kemijski i fizikalni sastav tla. Odnos mineralnih frakcija i frakcija organske tvari najpovoljniji je ako je odnos frakcija pola-pola. Za kvalitetu i postotak aktivne tvari, neril-acetata i β-diketona, kao dvije najbitnije komponente u smilju, neophodno je da je tlo dobro opskrbljeno magnezijem (Mg), dušikom (N) i kalijem (K), te umjerenim sadržajem bakra (Cu).

Smilje podnosi širok raspon reakcije tla (pH vrijednost) koji može varirati od pH 5 do pH 8. Ujedno ima i najveći utjecaj na kvalitetu ulja smilja. pH vrijednost izravno utječe na asimilaciju aktivne tvari i kemijski sadržaj. Najpovoljnija pH vrijednost tla za uzgoj smilja je pH =7-8. Priprema plitkih stjenovitih tala uključuje mehanizirano usitnjavanje uz pomoć drobilica koje stijene pretvaraju u šljunak koji ima krupnoću agregata od 2 mm do 75 mm.[5]

Na terenima krša obično uz makiju rastu i travne zajednice koje podižu organsku tvar u tlu. Uređena, kamenita tla povoljna su za uzgoj smilja jer nema određene mogućnosti razvoja korovskog sjemena i podzemnih vegetativnih organa u tlu. Na istoj parceli ostaje šest do osam godina. Za ekološku proizvodnju smilja mogu se koristiti adekvatna organska gnojiva. Bilo kakva primjena mineralnih gnojiva i pesticida je zabranjena. Kvaliteta eteričnog ulja smilja prema mnogim znanstvenim istraživanjima bolja je na usjevima s organskim gnojivom i nasadima koji nisu uopće tretirani gnojivima.

1.3. PLODNOST TLA

Tlo je vrlo složen sustav, sastavljen od krute, tekuće i plinovite faze koje se neprestano mijenjaju u prirodnim ciklusima s ciljem održavanja povoljne strukture i oslobađanja hranjivih elementa neophodnih za život biljaka i mikroorganizama u tlu. Kruta faza je sastavljena od mineralnog i organskog dijela koje imaju jednaku važnost za biljke. Mineralnu frakciju tla čine primarni minerali, slabo podložni raspadanju, zanemarive sposobnosti zadržavanja vode i hranjivih tvari oko korijena bilja, te sekundarni minerali koji zajedno s humusom čine organomineralni kompleks, aktivni i najvažniji dio tla.[6] Električni naboj česticama gline omogućava zadržavanje hranjiva i vode. Omogućuje im i međusobno povezivanje u tvorbu prostornih agregata izuzetno velike adsorpcijske površine i značaja za plodnost tla. Nastanak gline je izrazito spor proces (10 kg/ha/god) pa njezini prividno mali gubici mogu biti znatno viši.



Slika 2. Faze tla

Sam izraz plodnost tla označava njegovu sposobnost osiguranja potrebne hrane i vode biljkama u dovoljnoj količini i u odgovarajućim omjerima, te je efektivna plodnost biljnog staništa vrlo složeno svojstvo tla. Najlakše se definira preko količine organske tvari koje biljke mogu sintetizirati na nekom prirodnom ili djelomično uređenom zemljištu tijekom vegetacijskog razdoblja. Plodna tla su neutralne ili blizu neutralne pH reakcije, bogata hranjivima koje biljke mogu usvojiti, povoljnih fizikalno-kemijskih svojstava i ne sadrže štetne tvari. Plodnost tla, iako je to njegovo najvažnije svojstvo, ne može se apsolutno utvrditi jer plodnost tla ovisi o tipu tla, teksturi, vodnom i toplinskom režimu, raspoloživosti hranjiva, sadržaju humusa, mikrobiološkom djelovanju i primjeni.[6]

1.4. MINERALNI DIO TLA I NJEGOV SASTAV

Anorgansku komponentu čvrste faze tla čine mineralne tvari porijeklom iz Zemljine kore (litosfere): eruptivne, sedimentne i magmatske stijene. Tu spadaju:

1) fragmenti čvrstih stijena (šljunak i kamen)

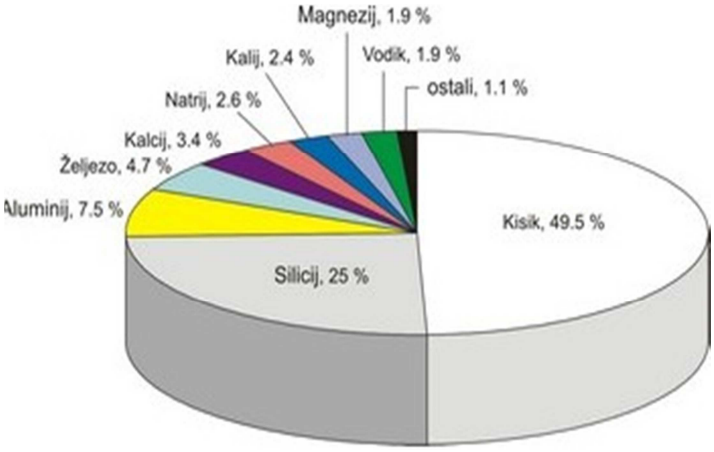
2) međuproizvodi trošenja i neogeneze

3) oksidi silicija, mangana, željeza i aluminija

4) nesilikatni materijali

5) sekundarni alumosilikati (minerali gline)

Konačni produkti trošenja su ioni koji ulaze u sastav otopine tla ili adsorpcijskog kompleksa. U građi litosfere sudjeluju 92 različita elementa od kojih 8 čini 98% njezine mase:



Slika 3. Elementrani sastav litosfere

Skoro polovicu udjela litosfere zauzima kisik (47,2%), slijedi ga silicij (27,6%), zatim aluminij i željezo koji zajedno sudjeluju u udjelu sa oko 14%. Grupa elemenata: Ca, Na, K i Mg od kojih svaki pojedinačno u litosferi sudjeluje sa 2-3%. Preostalih elemenata zajedno ima u količini manjoj od 1%. U tu grupu ulaze i elementi neophodni za prehranu biljaka: C, H, N, S, P, Mn. Mikroelementi u sastavu litosfere su: Cu, Zn,Co, B, Mo i dr.

Tlo se znatno razlikuje po svom prosječnom sastavu od prosječnog sastava litosfere. Minerali koji ulaze u sastav tla se dijele u dvije skupine:

- primarni minerali
- sekundarni minerali.

Primarni minerali svoje porijeklo imaju u magmatskim i metamorfnim stijenama. U granulometrijskoj analizi tla primarni se minerali definiraju kao pijesak i prah čija je površina relativno mala. Najrasprostranjeniji primarni minerali su minerali silikata i alumosilikati (kvarc, liskuni…). Sekundarni minerali zajedno s organskom tvari predstavljaju aktivnu frakciju tla. Na taj način čine manji dio krute faze u odnosu na količinu primarnih minerala. Imaju svojstva koloida, negativno su nabijeni i mogu sorbirati katione. Mogu se svrstati u tri skupine: kaoliniti, smektiti (montmorinoliti) i iliti (hidratizirani liskuni).

Najvažniji čimbenik kemijskog razlaganja u tlu je voda. Važan značaj ima i prisutnost kisika u tlu, kao i ugljična kiselina koja daje vodi kiselu reakciju i pojačava njeno djelovanje na minerale. Osnovne reakcije pri kemijskom razlaganju minerala su: hidratacija, hidroliza, otapanje i redoks-reakcije.[7]

1.4.1. MIKROELEMENTI I MAKROELEMENTI TLA

Mikro i makroelementi tla su neophodni za normalan rast i razvoj biljaka i svojstvena im je njihova nezamjenjiva funkcija.[8] Nazivaju se i biogeni elementi, a njihovo djelovanje može biti izravno i neizravno. Makroelementi tla su: H, O, N, C, P, S, Ca, K, Mg, a mikroelementi su : Fe, B, Zn, Cu, Mn, Mo. Makro i mikro elemente biljka uzima iz otopine tla kao :

-Katione (K^+, NH_4^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+},Zn^{2+}…)

-Anione (NO_2^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}…)

1.5. NAJVAŽNIJI SPOJEVI U TLU

Karbonati su najrasprostranjeniji i najvažniji spojevi kalcija ($CaCO_3$, $MgCO_3$ + $CaCO_3$). Nastaju taloženjem iz koncentriranih otopina ili taloženjem u vodenim bazenima sa skeletima izumrlih organizama. $CaCO_3$ je veoma rasprostranjen na Zemljinoj površini, razlikuje se po čvrstoći i stupnju iskristaliziranosti, a pri standardnim uvjetima dolazi u obliku bijele krutine. Osim karbonata, nalazimo i sedimente kalcija u obliku gipsa – $CaSO_4 \times 2H_2O$.[7] Natrijeve soli na zemlji obično su u obliku klorida ili sulfata (na dnu slanih jezera ili morskih zaljeva). Kalij, magnezij i kalcij su kationi koji igraju važnu fiziološku ulogu i koje biljke koriste u većim količinama.

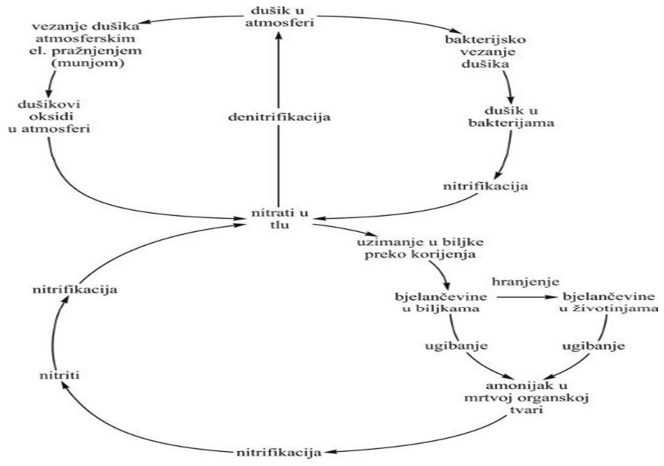
U litosferi i tlu ima oko 0,08 % *fosfora*. Fosfati su soli i esteri fosforne kiseline. Osnovni izvor fosfata je mineral apatit ($Ca_5(PO_4)_3 \times F$). Zemljišni fosfati slabo su topljivi pa je koncentracija fosfora u zemljišnim otopinama vrlo niska. Biljke uzimaju fosfor iz otopina i ugrađuju ga u svoja tkiva; nastaju organski spojevi fosfora. Organski fosfor u zemlji je zastupljen s 20-80% u odnosu na ukupni fosfor tla.

Sumpor je rasprostranjen element u prirodi **(**litosfera sadrži 0,09 % sumpora, a u tlu ga ima 0,085 %). Nalazi se u slijedećim spojevima: H_2S, SO_2, FeS, FeS_2, ZnS, PbS. U tlu se najviše nalazi u obliku sulfida. Njihovim raspadanjem pomoću bakterija se oslobađa i brzo oksidira, a sumporna kiselina reagira s mineralima i nastaju sulfati, najrasprostranjeniji spojevi sumpora na Zemlji. Biljke apsorbiraju ion SO_4^{2-} i reduciraju ga u svom organizmu. Sumpor je sastavni dio bjelančevina i eteričnih ulja. Nakon

ugibanja biljaka i životinja sumpor se ponovo vraća u zemlju. Organski sumporni spojevi čine od 70 do 90 % organske tvari tla. S dubinom tla količina sumpora opada. Smatra se da sumpor ima ulogu u otpornosti biljke prema niskim temperaturama i suši. Nedostatka sumpora se najviše očituje na karbonatnim tlima.

Dušik je najčešći ograničavajući faktor za rast i proizvodnju biomase u svakoj okolini koja klimatski omogućava izvor života na Zemlji. Zemljina atmosfera je bogat izvor dušika u formi plina N_2. U tom molekularnom, plinovitom obliku dušik je neiskoristiv za mnoge organizme jer ga trostruka veza među atomima čini inertnim. Neki mikroorganizmi vežu molekularni dušik u procesu vezanja dušika i pretvaraju ga u amonijak iz kojeg zatim nastaju organske tvari kao što su: aminokiseline, proteini, nukleinske kiseline i slično.

Dušik se u tlu nalazi u obliku organskih i anorganskih spojeva. Organski dio je sadržan u humusu i nepotpuno razloženim biljnim, životinjskim i mikrobiološkim ostatcima. Mineralni dio koji je potpuno raspoloživ za apsorpciju, samo je mali dio ukupnog dušika tla uglavnom u količini koja je nedovoljna za dobru prehranu bilja. Mineralni oblici dušika u zemlji su: NH_3, NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , NH_2OH, NO, N_2O i NO_2. Biljke u prehrani koriste isključivo anorganski dušik u obliku amonijevog iona NH_4^+ ili nitratnog iona NO_3^-. Amonijev ion je pogodniji zbog mogućnosti neposrednog ugrađivanja u organske tvari, dok se nitratni ion prvo mora reducirati do amonijaka. Kapacitet nekog tla za vezanje amonijaka određen je, prije svega, prisutnosti glinenih minerala. Vezivanje povećavaju Mg^{2+}, Ca^{2+} i Na^+.



Slika 4. Kružni ciklus dušika u prirodi

1.6. TEŠKI METALI U TLU

Izraz „teški metali” tijekom proteklih nekoliko desetljeća često se koristi za grupu metala i polumetala koji se dovode u vezu s onečišćenjem i potencijalnim toksičnim učinkom. Elemente koji pripadaju grupi „teških metala” različiti su autori definirali različitim vrijednostima relativne gustoće, a najčešće se kao granica navodi 5 g cm^{-3}. Prisutnost teških metala u tlu posljedica je prirodnih i antropogenih procesa. Prirodni su pedogenetski procesi kojima tlo nasljeđuje teške metale iz matičnog supstrata, a antropogeni procesi uključuju urbanizaciju, industrijalizaciju, promet i poljoprivrednu proizvodnju.

Vrlo često se zajedno s „teškim metalima” proučava grupa kemijskih elemenata, koja se najčešće u svijetu naziva „elementi u tragovima”, a definirana je kao grupa elemenata koji su u vrlo niskim koncentracijama (mg kg^{-1} ili manje) prisutni u većini tala, biljaka i živih organizama. Elementi u tragovima koji su intenzivno proučavani u posljednjim desetljećima uključuju Cu, Zn, Fe, Mn, Mo, B, Co, Ni, Pb, Cd, Cr, As, Hg, Se.

Kemija *arsena* u tlu je vrlo slična kemiji fosfora. Zbog sličnosti fosfornih i arsenovih spojeva Fe, Al i Ca imaju veliku ulogu u fiksaciji arsena u tlu. Toksičnost ovog elementa veća je na kiselim tlima, posebno ako je pH vrijednost tla manja od 5.[7]

Kadmij je mekan, srebrnast metal, sličan i srodan cinku koji ga redovito prati u mineralima. Saznanja o opasnosti kadmija za zdravlje ljudi došla su preko prehrane povrćem i ratarskim kulturama sa povećanim sadržajem tog elementa. Kadmij se pretežno nalazi kao dvovalentni kation pa je osnovni mehanizam vezanja u biljkama izmjenjiva adsorpcija kationa. Može graditi komplekse sa OH^- i Cl^- ionima. Takvo kompleksiranje Cd utječe na njegovu veću pokretljivost u životnoj sredini.[7]

Kobalt je jedan od teških metala za koje je poznato da podliježu kelatiranju u tlu. Postoji također i jaka veza između kobalta i mangana u tlu, vjerojatno zbog mogućnosti zamjene Mn^{2+} s Co^{2+}. U visokim koncentracijama kobalt može biti toksičan za biljke, a u umjereno visokim može izazvati deficit Fe. Sadržaj kobalta u tlu ne prelazi oko 10 ppm.[7]

Krom se najviše koristi za usporavanje korozije. Značaj kroma za razvoj biljaka nije dokazan, iako je njegova toksičnost dokazana pri visokim koncentracijama. Pokretljivost kroma u biljci je niska, a biljke ga apsorbiraju u obliku Cr^{6+}. Pri pH vrijednostima koje imamo u većini tala Cr^{6+} se brzo reducira do Cr^{3+} za kojeg je dokazano da ga također biljke apsorbiraju. Pri snižavanju redoks potencijala u tlu smanjuje se i apsorpcija oba oblika kroma u biljkama.

Efekti visokog sadržaja *bakra* u tlu na usvajanje nekih mikrohranjiva u biljkama su dobro poznati. Visoki sadržaji bakra mogu prouzročiti deficit željeza, a interakcija između bakra i molibdena je dokazana u prehrani živih bića. Kod promatranja problema odlaganja različitih materijala na tlo, za uspoređivanje toksičnosti raznih metala uvedeno je da je toksičnost cinka za biljke jednaka jedan. Tako je utvrđeno da je bakar dva puta toksičniji od cinka. Očekivani sadržaj bakra u tlu je oko 20 ppm. Pri pH vrijednostima i sadržaju molekularnog kisika koji prevladavaju u većini tala, dominantna ionska forma bakra je dvovalentni kation Cu^{2+}. Pokretljivost bakra u tlima je niska. Veže se s organskim materijalima, mineralima gline, a opisana je adsorpcija i za čisti kvarc. Sve reakcije bakra u tlu se mogu predstaviti preko reakcije:

$$Cu^{2+} + H_2\text{- tlo} \leftrightarrow \text{Cu-tlo} + 2H^{+} \qquad (1)$$

Svi spojevi *žive* su izuzetno toksični za biljke i životinje. Koncentracija pri kojoj se uočavaju simptomi viška žive na biljkama znatno je iznad onih koji se u normalnim uvjetima nalaze u tlu. Osima toga, pristupačnost žive u tlu za biljke je obično niska. Smatra se da korijen predstavlja prepreku većem nakupljanju žive u izdanku. Pokretljivost žive u tlu je mala, a povećava se kad gradi komplekse s nekim organskim spojevima. Osim toga, gradi i komplekse s OH^- i Cl^- ionima u ovisnosti o pH i koncentraciji klorida.

Molibden se zbog njegove neophodnosti za biljke koristi kao mikrognojivo u poljoprivredi. Kemija molibdena u tlu je složena. Kationski oblici su nađeni samo pri pH vrijednostima nižim od 1 što znači da u tlu postoje samo anionski oblici molibdena.

Uloga *nikla* u biljkama nije dobro proučena, iako se on nalazi u njihovom sastavu. Ukupan sadržaj nikla u tlu može varirati 5-550 ppm, a prosječna vrijednost iznosi 100 ppm. Toksičnost nikla u tlima se može smanjiti dodavanjem fosfata.

Kemija *olova* u tlu nije mnogo poznata. Glavni izvor zagađivanja tla olovom je sagorijevanje benzina. Olovo se adsorbira na zemljišne koloide 2-3 puta jače od Ca^{2+} iona.[7]

Selen se u tlu nalazi u različitim oksidacijskim stanjima (6, 4, 2, 0) pa tako vjerojatnost nalaženja svih oblika selena prvenstveno ovisi o redoks potencijalu tla. Selena obično nema u otpadnim materijalima pa je mala vjerojatnost za zagađivanje tla.

Cink je važan element za biljke. Njegova važnost se ogleda u radu enzima dehidrogenaze i peptidaze. Toksičnost cinka je zabilježena pri visokim koncentracijama, a do zagađenja tla cinkom može doći odlaganjem otpadnih materijala i izlijevanjem otpadnih muljeva. U tlima se javlja kao dvovalentni kation pa se apsorbira na mineralima gline i organskoj tvari. U tlima sa pH ispod 7,7 prevladava Zn^{2+}, a pri višim pH vrijednostima se nalazi u obliku neutralnog cink-hidroksida $Zn(OH)_2$.

Na temelju članka 5. stavka 4. Zakona o poljoprivrednom zemljištu (»Narodne novine«), broj 39/2013): poljoprivredno zemljište smatra se onečišćenim kada je koncentracija teških metala i potencijalno onečišćujućih elemenata viša od maksimalno dopuštenih količina (MDK) izraženo u mg/kg:[9]

Tablica 1. Maksimalno dopuštene koncentracije teških elemenata u određenim vrstama tla

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

1.7. ORGANSKA TVAR TLA

Organska tvar u tlu podrijetlom je od ostataka živih organizama koji su više ili manje razloženi i zatim najvećim dijelom iznova grade organske spojeve tla, ali bitno različite u odnosu na živu tvar. Količina organske tvari u tlu i njena kakvoća utječe na mogućnost rasta biljaka i na čitav proces nastanka tla koji je usko povezan uz njenu prisutnost**.** Prisutnost organske tvari je karakteristično svojstvo tla, po kome se ono

razlikuje od matičnog supstrata. Supstrat postaje tlo, tek onda kada se u njemu pojavi organska tvar. [6,7]

Sastav organske tvari čine različiti organski spojevi u čijem sastavu su pored ugljika i vodika uglavnom kisik, dušik, fosfor i sumpor.

Organski dio tla se uglavnom dijeli na:[6]

1. nepotpuno razgrađeni biljni i životinjski ostaci
2. humus:

- specifične humusne tvari,
- produkti intenzivnog razlaganja organskih ostataka i proizvoda resinteze, koji uglavnom nastaju aktivnošću mikroorganizama.

U tlima pod prirodnim biocenozama intenzitet nastanka i razgradnje organske tvari je uravnotežen, što rezultira stabilnim sadržajem humusa. Uključivanjem tla u poljoprivrednu proizvodnju neizbježno se intenziviraju procesi razgradnje te otuda sklonost svih poljoprivrednih tala smanjivanju sadržaja organske tvari u antropogenim tlima.

1.7.1. PODJELA HUMUSNE TVARI

Humusna tvar se dijeli na:

- specifične humusne tvari
- nespecifične humusne tvari

Specifične humusne tvari se sastoje od visokomolekularnih produkata humifikacije koji čine 85-90% organske tvari. Nastaju kondenzacijom i polimerizacijom, tamno smeđe su boje i imaju svojstva kiselina. Dijele se na: huminske kiseline, fulvokiseline i humine koje predstavljaju nakupine molekula.[7]

Nespecifične humusne tvari zauzimaju 10-15 % ukupne količine organske tvari. Čine ih: bjelančevine, aminokiseline, ugljikohidrati i njihovi derivati, enzimi, vitamini, antibiotici, polifenoli, smole. Određuju se uglavnom kromatografskim metodama.[10]

Uloga humusa je važna u efikasnosti fosforne gnojidbe i raspoloživosti mikroelementima na kiselim tlima pa je humus osobito važan u opskrbi biljaka

fosforom, kalcijem i željezom, te kao izvor dijela P, S, K i Fe i drugih biogenih elemenata.

1.8. KISELOST I LUŽNATOST TLA

Potencijalnom kiselošću tla nazivamo sposobnost tla da se pri reagiranju s otopinama ponaša kao kiselina. Ako je pH vrijednost manja od 6, tlo je kiselo, a ako je pH vrijednost veća od 8, tlo je alkalno. Neutralna tla imaju pH vrijednost od 6 do 8. Značajnu ulogu u nastajanju kiselih tala imaju klimatski uvjeti, vegetacija, te čovjekova proizvodno- poljoprivredna djelatnost. Većina biljaka za svoj dobar rast i razvoj traži plodna tla, njihove povoljne strukture i teksture te odgovarajuće reakcije (pH tla; neutralne do slabo kisele pH = 5,5 - 7,5). Sve negativne vrijednosti iznad i ispod navedenog pH negativno utječu ne samo na urod, već i na plodnost tla i slabije djelovanje primljenih gnojiva. Ispiranjem lužina (uglavnom kalcijevih) iz tla dolazi do promjene njegovih kemijskih i fizikalnih svojstava tako što se na adsorpcijskom kompleksu tla povećavaju vodikovi ioni te se na taj način povećava i kiselost. Kisela tla karakterizira nakupljanje gline na određenoj dubini gdje se stvara nepropusni sloj. Tada se uslijed viška vodikovih iona aktiviraju ioni aluminija i željeza koji u većim količinama djeluju negativno na biljke, najčešće blokadom fosfora i kalija koji su biljkama neophodni. Jedna od mjera smanjenja kiselosti jest kalcizacija. Njome se u tlo unose vapnenaste tvari (vapno). Uloga kalcija je velika za održavanje reakcije tla i utječe indirektno na druge elemente i povećanje sorpcijske sposobnosti tla. Najčešći materijali koji sadrže kalcij i koriste se u kalcizaciji jesu mljeveni kalcijev karbonat, lapor, dolomit, saturacijski mulj itd. Iako je kalcizacija pozitivna mjera, prilikom primjene treba biti oprezan jer može uzrokovati velike promjene u stanju hranjiva (fosfora, teških metala itd.).

Puferska sposobnost tla podrazumijeva njegovu sposobnost da se opire promjeni pH-vrijednosti dodatkom kiseline ili lužine. Ova sposobnost ovisi o tome da li u tlu postoje tvari sa svojstvima pufera (karbonati, bikarbonati, ugljična kiselina, primarni, sekundarni, tercijarni fosfati, huminske kiseline, humati i dr.).

1.9. PROBLEMATIKA UZORKOVANJA I PRIPREME PROSJEČNOG UZORKA TLA

Da bi se dobili rezultati koji doista karakteriziraju istraživano tlo i omogućili kvalitetni zaključci, od velike je važnosti pravilno uzimanje uzoraka tla. Pri uzimanju uzoraka za kemijsku analizu nailazimo najčešće na dva slučaja. Prvi, što je rjeđe, treba odrediti kemijski sastav baš nekog manjeg izabranog uzorka.

Češće se radi o većoj količini neke sirovine ili produkta čiju upotrebljivost ili trgovačku vrijednost želimo ustanoviti. Od te veće količine treba onda uzeti jedan manji uzorak koji ćemo analizirati i na temelju rezultata analize procijeniti vrijednost čitave količine. Naravno, u tom slučaju, uzeti uzorak, obzirom na kemijski sastav, mora biti reprezentatibilan.[11]

Na osnovu velikog broja provedenih ispitivanja u svijetu i kod nas, dokazano je da se prilikom uzimanja uzoraka tla napravi preko 80% od ukupno napravljenih grešaka u analitičkom radu. Ako se pravilno ne uzme prosječan uzorak tla za analize, unatoč kvalitetnom izvođenju analiza, dobivene analitičke vrijednosti najčešće imaju ograničenu upotrebljivost, pogotovo ako se radi o heterogenom stanju tla.[12]

Kod pripreme uzorka koristi se metoda četvrtanja korištenjem posude za homogenizaciju uzoraka. Homogenizacija se provodi najviše dva puta i to na način da obavi prvo četvrtanje, odvoje se dvije nasuprotne četvrtine i izbace vani. Zatim se ostatak izmiješa, rasporedi po kalupu i ponovno četvrta. Ponovno se odbace dvije nasuprotne četvrtine, uzorak se izmiješa, rasporedi po kalupu i iz njega se odvaja dio koji se važe.

1.9.1. PROSJEČNI UZORAK TLA

Prosječni uzorak tla predstavlja pripremljenu smjesu od 15-50 pojedinačnih uzoraka tla. Na taj način uzeta smjesa mase tla predstavlja pravo stanje hranjiva istraživane površine.

Uzimanje prosječnog uzorka tla treba biti posebno razrađeno obzirom na cilj i vrstu analitičkih istraživanja koja će se provesti u istim uzorcima. Obzirom na to treba definirati:

- način uzorkovanja - ovisno o tome u koju se svrhu uzimaju uzorci tla
- veličinu prosječnog uzorka (masu pojedinačnog uzorka) - potrebna masa prosječnog uzorka tla za analizu u vezi je sa obujmom istraživanja. Ako se tlo analizira samo na sadržaj makroelemenata (ukupni dušik, fiziološki aktivni fosfor, kalij i magnezij, ukupno i fiziološki aktivno vapno, te % humusa i pH), dostatna masa prosječnog uzorka tla kreće se od 1,0 - 1,5 kg. Ako se osim makroelemenata u tlu mora odrediti i sadržaj mikroelemenata, mehanički sastav tla, te mikrobiološke analize, tada masa prosječnog uzorka tla iznosi 1,5 - 5,0 kg tla.
- vrijeme uzorkovanja - ovisno o zadatku istraživanja (npr. za određivanje reakcije tla najbolje je uzeti uzorke tla u jesen). Uzorci tla za analizu, osim u iznimnim slučajevima, ne bi se smjeli uzimati u "nenormalnim ekološkim uvjetima tla". To je najčešće u vrijeme prevelike vlažnosti tla, jakih sušnih razdoblja, za vrijeme padanja oborina i u smrznutom stanju tla.
- označavanje uzoraka - svaka oznaka treba sadržavati slijedeće elemente: naziv mjesta uzorkovanja, specijalnu oznaku, broj uzorka, dubinu u cm, datum uzorkovanja, te po potrebi i neke druge oznake koje ističu specifičnosti.
- konzerviranje uzoraka - nakon što su uzorci tla pravilno uzorkovani, označeni i zapakirani u PVC vrećice, potrebno ih je čim prije dostaviti u laboratorij. Naročito se to odnosi na sadržaj nitratnog, amonijačnog i amidnog oblika dušika u tlu, kao i nekih formi sumpora i aminokiselina u tlu, za čije je određivanje uzorke tla nužno odmah na terenu pohraniti u poljske hladnjake. Pored niskih temperatura konzerviranje tla provodi se i različitim metodama sušenja od momentalne vlage do zrakosuhog tla ili do apsolutno suhog tla kod 105 °C.
- daljnji postupak s uzorcima do završetka analiza i njihovog spremanja.[12]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. UZORKOVANJE

Uzorci različitih vrsta tla, ispitivanih u ovom radu uzimani su s tri lokacije: poljoprivredno imanje „Lisava“ (Rastovača pokraj Posušja), poljoprivredno imanje „Brig“ (Rastovača pokraj Posušja) i poljoprivredno imanje „Trnčić“ (Rastovača pokraj Posušja).

Mjesto uzorkovanja s poljoprivrednog imanja „Brig“ je tlo koje je predviđeno za sadnju smilja s tim da su uzorci uzimani sa tla na kojima nema nikakvih dodataka pesticida niti gnojiva. Uzorci su uzimani 300 metara od glavne ceste i 50 metara od makadamskog puta. Nadmorska visina lokaliteta je 620 metara. Nagib je izražen i za očekivati je eventualnu pojavu erozije nakon uređenja parcele. Izražena je skeletnost tla pa je stoga nužno koristiti teške strojeve u procesu uređenja zemljišta. Uzorci su uzimani na dubinama od 5, 10 i 15 cm po oblačnom vremenu, u mjesecu travnju. Uzorci su dalje označavani kao uzorci 1, 2, 3. Uzorak 1 je uzorak „Brig“ na dubini od 15 cm, uzorak 2 je uzorak „Brig“ na dubini od 10 cm i uzorak 3 je „Brig“ na dubini od 5 cm.

Uzorci s poljoprivrednog imanja „Lisava“ su uzorci tla na kojima se uzgaja povrće (mrkva, paprike, rajčice, cikla, blitva i krumpir). Tlo je tretirano stajskim gnojivom i predviđeno je za sadnju smilja. Uzorci su uzimani 5 metara od makadamskog puta, oko 25 metara od glavne ceste i 7 metara od sporedne ceste. Nadmorska visina lokaliteta je 600 m. Uzorak je nadalje označen kao uzorak 4.

Uzorci s poljoprivrednog imanja „Trnčić“ su uzorci tla na kojima se uzgajaju kukuruz i krumpir. Ovo tlo je tretirano stajskim gnojivom, a nije tretirano pesticidima i predviđeno je za sadnju smilja. Uzorci su uzimani 30 metara od makadamskog puta i 200 metara od glavnog puta. Nadmorska visina lokaliteta je 600 metara. Uzorak označen brojem 5 je uzorak tla „Trnčić“ s dubine od 10 cm, a 6 s dubine od 15 cm.

Poduzorci ili pojedinačni uzorci se uzimaju sondom, svrdlom ili lopaticom.[13] Lopaticom se pojedinačni uzorci uzimaju na način da se iskopa rupa veličine 30×40 cm. Vertikalno se odsijeca tlo debljine 3-5 cm ravnomjerno po čitavoj dubini uzorkovanja, a zatim se od ovog sloja tla isijeca kvadar 3-5 cm po čitavoj dubini uzorka pri čemu se odsječeni dijelovi odbacuju. Uzorci su stavljani u plastične vrećice. Prije stavljanja u vrećice uzorci su očišćeni od ostataka lišća, grančica, korijenja, trave i većeg kamenja. Svaka vrećica je označena markerom i odnesena na analizu u laboratorij. Prije ispitivanja uzorci su sušeni na zraku u laboratoriju, na sobnoj temperaturi. Nakon toga

se usitnjavanju u tarioniku i prosijavaju kroz različita sita. Posljednje korišteno sito kroz koje su prosijavani svi uzorci tala imalo je veličinu očica 50 µm. Nakon prosijavanja uzorci su podvrgnuti kemijskoj analizi. Svi uzorci su bili vagani i pojedinačno označeni.





Slika 5 i 6. Mjesta uzimanja uzoraka tla

(Zemljopisne koordinate mjesta „Rastovača“: 43° 28′ N 17° 21 ′E)



Slika 7. Uzorkovanje tla lopaticom

2.2. KEMIJSKE ANALIZE

2.2.1. KEMIKALIJE

Pri izradi ovog rada korištene su sljedeće kemikalije:

- klorovodična kiselina (HCl), (w=36,5 %), Kemika, p.a., CAS: 7647-01-02
- kalijev klorid (KCl), Kemika, p.a., CAS:7447-40-7
- amonijev oksalat monohidrat ($(NH_4)_2C_2O_4$ x H_2O), Kemika, p.a., CAS:6009-70-7
- sumporna kiselina 96 vol. % (H_2SO_4), Kemika, CAS:7664-93-9
- kalijev permanganat ($KMnO_4$), Kemika p.a., CAS:7722-64-7
- natrijev hidroksid (NaOH), Kemika p.a., CAS:1310-73-2
- amonijev tiocijanat (NH_4SCN), Kemika p.a., CAS:176295-4
- oksalna kiselina ($H_2C_2O_4$), Kemika p.a., CAS:6153-56-6
- kalijev natrij tartarat tetrahidrat 25 % ($C_4H_4KNaO_6$× $4H_2O$), Kemika p.a. CAS:6381-59-5
- Nesslerov reagens, Kemika, CAS:7783-33-7
- Vodikov peroksid 30 %, (H_2O_2), Suprapur, Merck KGaA, Batch:K46424798
- Dušična kiselina 65%, (HNO_3), Suprapur, Merck KGaA, Batch: Z0362141
- Klorovodična kiselina 30% (HCl), Suprapur, Merck KGaA, Batch:Z280218
- Multi- Element Calibration Standard 3, PerkinElemer, Lot number: CL12-81YPY1

Pripreme određenih otopina navedenih kemikalija opisane su postupcima rada.

2.2.2. ODREĐIVANJE KISELOSTI TLA

Metoda se provodi radi utvrđivanja pH- reakcije tla koja je pokazatelj niza agrokemijskih svojstava bitnih za prehranu bilja. pH-reakciju tla određujemo pH-metrom pomoću kombinirane elektrode, a određuju se aktualni i supstitucijski aciditet (slika 9). Aktualni aciditet je aciditet tla suspendiranog u destiliranoj vodi. Supstitucijski aciditet je aciditet tla suspendiranog u otopini KCl-a. Uvjetovan je sposobnošću tla da vodikove ione iz slabe baze svoga adsorpcijskog kompleksa zamjenjuje kationima neutralnih soli. Vrijednost supstitucijskog aciditeta trebala bi biti niža od vrijednosti aktualnog aciditeta.

Postupak:

1. U dvije čašice od 50 mL i izvaže se po 10 g na zraku osušenog tla.
2. U jednu čašicu se nadolije 25 mL prokuhane destilirane vode, a u drugu 25 mL 0,1 M otopine KCl-a. Destilirana voda koja se koristi u eksperimentu treba biti zagrijana do vrenja, a zatim ohlađena do sobne temperature, radi odstranjivanja otopljenog CO_2 koji snižava pH-reakcije.
3. Suspenzije u obje čašice trebaju odstajati najmanje 30 min, uz povremeno miješanje, a čašice trebaju biti pokrivene satnim staklom.
4. Reakcija tla se mjeri pH-metrom pomoću kombinirane elektrode. Prije mjerenja potrebno je baždariti pH-metar pomoću pufera poznatog pH i profiltrirati.
5. Prema izmjerenoj pH-reakciji tlo se svrstava u jednu od grupa.

Potrebni materijal:

· Tehnička vaga

· pH-metar i kombinirana elektroda

· Dvije čašice od 50 ml

· Puferi za baždarenje (pH=4 i pH=9)

· 0,1 M otopina KCl (74,56 g KCl otopljenog u 1 L prokuhane destilirane vode)

· Prokuhana destilirana voda

· Tlo osušeno na zraku

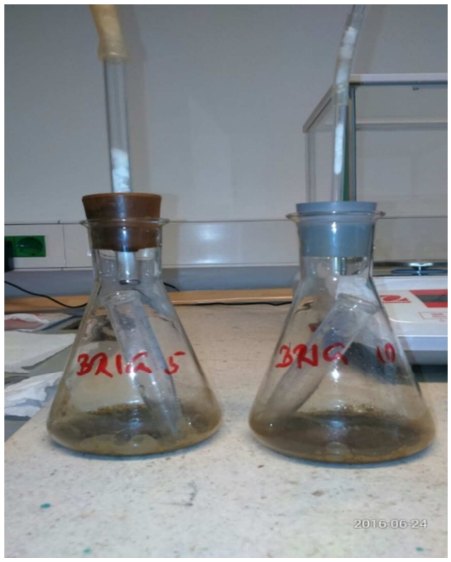


Slika 9. pH- metar

2.2.3. ODREĐIVANJE UKUPNIH KARBONATA U TLU (% $CaCO_3$)

Udio karbonata u sedimentu određen je gravimetrijski[14] (slika 10). U prethodno izvaganu Erlenmayerovu tikvicu od 250 mL stavi se oko 1 g suhog uzorka. U tikvicu se stavi posudica s 5 mL 4M HCl-a. Tikvica se zatvori gumenim čepom, kroz koji prolazi staklena cjevčica. Staklena cjevčica je s obje strane zatvorena vatom, a u njoj se nalazi $CaCl_2$. Tikvica se izvaže. Na staklenu cjevčicu se stavi plastična cjevčica i još jedna staklena cjevčica, koja je također napunjena s $CaCl_2$. Tikvica se nagne, tako da se HCl prelije preko tla. U iduća dva sata, tikvica se češće promiješa da uzorak bude u dodiru s kiselinom. Nakon dva sata skine se gornja staklena cjevčica i plastična cjevčica, te se tikvica ponovno izvaže. Izračuna se razlika u masi u gramima i označi s P. Cijeli postupak se ponovi s 0,1 g $CaCO_3$, a razlika u masi u gramima se označi s Q. Postotak karbonata se izračuna prema jednadžbi:

$$(\%)\ \mathrm{CaCO_3} = \frac{P/Q}{m} \cdot 100 \qquad (2)$$



Slika 10. Određivanje karbonata u sedimentu gravimetrijskom metodom

2.2.4. ODREĐIVANJE FIZIOLOŠKI AKTIVNOG VAPNA (% CaO) METODOM PO GALLET-U

Postupak:

U čaši od 400 mL izvaže se 2,5 g na zraku osušenog tla i prelije s 250 mL 0,2 M amonijevog oksalata. Uzorak se mućka na rotacijskoj mućkalici 2 sata, nakon čega se kvantitativno preko filter papira prenosi u Erlenmayerove tikvice volumena 250 mL. Prvih nekoliko mL uzorka se baci. Od bistrog filtrata uzima se u postupak 20 mL i prenosi u Erlenmayerovu tikvicu volumena 250 mL. Zatim se dodaje 5 mL koncentrirane H_2SO_4 i 100 mL destilirane vode. Proba se zagrijava do pojave mjehurića, nakon čega se vruće titrira s 0,2 M otopinom $KMnO_4$ (kalijevog permanganata) do pojave konstantne ružičaste boje. Utrošak kalijevog permanganata u ml označavamo s "n".

Paralelno s pripremom uzorka priprema se i slijepa proba (nula, 0). U Erlenmayerovu tikvicu volumena 250 mL otpipetira se 20 mL amonijevog oksalata, 5 mL koncentrirane sumporne kiseline i 100 mL destilirane vode. Zagrijava se do pojave mjehurića, nakon čega se vruće titrira s 0,2 M otopinom $KMnO_4$ (kalijevog permanganata) do pojave konstantne ružičaste boje. Utrošak kalijevog permanganata u mL označavamo s "N".

$$CaO\ (\%) = (N - n) \times 5 \qquad (3)$$

N- utrošak $KMnO_4$ za titraciju 20 ml amonijevog oksalata

n- utrošak $KMnO_4$ za titraciju 20 ml filtrata

Potrebni materijal:

1. 0,2 M amonijev oksalat
2. 0,2 M kalijev permanganat

2.2.5. ODREĐIVANJE PUFERSKE SPOSOBNOSTI TLA

Puferska sposobnost tla podrazumijeva njegovu sposobnost da se opire promjeni pH-vrijednosti dodatkom kiseline ili lužine. Ova sposobnost ovisi o tome da li u tlu postoje tvari sa svojstvima pufera (karbonati, bikarbonati, ugljična kiselina, primarni, sekundarni, tercijarni fosfati, huminske kiseline, humati i dr.).

Postupak:

1. U deset odmjernih tikvica volumena 100 mL pripreme se otopine kiseline i lužine različitih koncentracija, tako da se u pet odmjernih tikvica pipetira 1, 2, 4, 8 i 16 mL 0,1 M otopine HCl-a, a u drugih pet odmjernih tikvica iste količine 0,1 M otopine NaOH (tikvice se nadopune destiliranom vodom do 100 mL). Odmjerne tikvice s odgovarajućim koncentracijama kiseline i lužine potrebno je označiti flomasterom.
2. U deset čašica od 100 mL na tehničkoj vagi odvaže se po 5 g na zraku osušenog tla. Čašice je također potrebno označiti flomasterom, istim oznakama kao i odmjerne tikvice.
3. Iz odmjernih tikvica (može i uz pomoć čašice) mjeri se po 25 mL odgovarajuće otopine kiseline ili lužine i prelije po tlu u čašicama. Suspenzije trebaju odstajati najmanje 30 minuta uz povremeno miješanje.
4. U deset praznih čašica (potrebno ih je označiti flomasterom istim oznakama kao i odmjerne tikvice) ulije se preostalih 50 mL kiseline i lužine iz odmjernih tikvica.
5. Nakon 30 min. pomoću pH-metra se mjeri pH-vrijednost suspenzija u čašicama, te pH-vrijednost kiseline/lužine u čašicama s oznakama. Kod mjerenja se počinje s najnižim koncentracijama kiseline ili lužine.
6. Izmjerena pH-vrijednost upisuje se u tablicu, a zatim se rezultati prikazuju grafički.

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

Postupak ekstrakcije tla: ekstrakcija tla se provodi s 1 M KCl-om. U dobivenom ekstraktu tla određuje se ukupna količina H^+-iona i Al^{3+}-iona (zamjenjiva kiselost).

	H			K		
	H			K		HCI
	Ca			K		$CaCl_2$
adsorpcijski	Mg	+ 1 M KCl →	adsorpcijski	K	+	$MgCl_2$
kompleks	Na		kompleks	K		NaCl
tla	Al		tla	K		$AlCl_3$

Nastali aluminijev klorid dalje se hidrolizira i nastaje aluminijev hidroksid:

$$AlCl_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H^+ + 3Cl^- \quad (4)$$

U dobivenom ekstraktu tla aluminij se taloži s NaF pri čemu nastaje kriolit Na_3AlF_6 :

$$AlCl_3 + 6NaF \rightarrow Na_3AlF_6 + 3Na^+ + 3Cl^- \quad (5)$$

Postupak:

Odvaže se 20 g na zraku osušenog tla i prelije s 50 mL 1 M KCI-om. Uzorak se mućka na rotacijskoj mućkalici 1 sat, nakon čega se preko naboranog filter papira (žuta vrpca) prenosi u Erlenmayerovu tikvicu volumena 250 mL. Prije pipetiranja izvrši se test na prisutnost željeza. U tu svrhu uzme se 2-3 mL filtrata u epruvetu, zakiseli s nekoliko kapi HCl-a, kapaljkom se doda 2-3 kapi amonijevog rodanida i ukoliko se ne pojavi ružičasta boja znak je da nema željeza, te se može pristupiti određivanju aluminija. Otpipetira se 25 mL filtrata u Erlenmayerovu tikvicu volumena 250 mL i zagrijava. Poslije 5 minuta kuhanja u vruću probu se doda 3-5 kapi indikatora fenolftaleina i uzorak se titrira s 0,01 M NaOH do pojave ružičaste boje. Utrošena količina 0,01 M NaOH odgovara ukupnom sadržaju H-iona i Al-iona.

2.2.7. ODREĐIVANJE KOLIČINE HUMUSA PO KOTZMAN-U

Humus je mrtva organska tvar koju biljke mogu iskoristiti samo ako se mineralizira, a mineralizaciju obavljaju mikroorganizmi iz tla.

U ovom eksperimentu količina humusa se određuje tako da se humusna tvar iz tla oksidira s jakim oksidansom- $KMnO_4$ (kalijevim permanganatom). Iz utroška $KMnO_4$ može se odrediti prisutna količina humusa. Obzirom da $KMnO_4$ dodajemo u suvišku, višak ćemo titrirati s oksalnom kiselinom.

Postupak rada:

1. Na analitičkog vagi se izvaže 200 mg na zraku osušenog tla. Ako je tlo jako humozno, izvaže se manja masa, a ako je slabije humozno izvaže se veća masa.
2. Tlo se u potpunosti prenese u veću Erlenmeyerovu tikvicu (500 mL). U tikvicu se, uz pomoć menzure, doda 130 mL destilirane vode i 20 mL H_2SO_4 (koja je prethodno razrijeđena u volumnom udjelu 1 : 3 – 1 volumni udio kiseline i 3 volumna udjela destilirane vode). Zatim se biretom doda 50 mL 0,1 M otopine $KMnO_4$.
3. Sadržaj tikvice se kuha tako da lagano vrije 10 minuta. Na otvor tikvice potrebno je staviti lijevak koji sprječava prskanje kapljica otopine za vrijeme kuhanja.
4. Tijekom kuhanja oslobađa se kisik, prema sljedećoj reakciji:

   $$4\ KMnO_4 \rightarrow 2\ K_2O + 4\ MnO + 5\ O_2 \qquad (6)$$

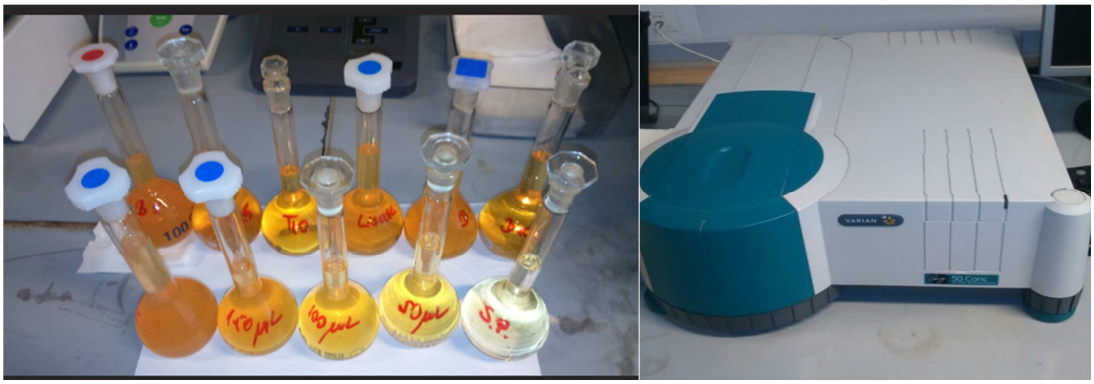
   Budući da je redukcija mangana od stupnja oksidacije od +7 do +2 moguća tek u jako kiseloj otopini, u tikvicu se dodaje H_2SO_4. Ukoliko bi se oksidacija odvijala bez H_2SO_4, mangan bi se reducirao samo do stupnja oksidacije +4.

   Kisik oslobođen u ovoj reakciji oksidira organske tvari u humusu do CO_2, koji se oslobađa iz tikvice. Što je više humusa u tlu, to je veća potrošnja $KMnO_4$.
5. Nakon što je sadržaj tikvice vrio 10 min., odmah se titrira višak $KMnO_4$ korištenjem 0,1 M otopine oksalne kiseline ($H_2C_2O_4$), iz birete do obezbojenja. Budući da je reakcija obezbojenja spora, u tikvicu će se dodati suvišak $H_2C_2O_4$, koji se zatim retitrira s 0,1 M otopinom $KMnO_4$ iz birete, do pojave ružičastog obojenja. Ova je reakcija prilično brza, stoga je potrebno pripaziti kod dodavanja $KMnO_4$, budući da će se sadržaj tikvice obojiti ružičasto dodatkom samo jedne suvišne kapi $KMnO_4$.

2.2.8. ODREĐIVANJE SADRŽAJA AMONIJAČNOG DUŠIKA U TLU

Postupak:

Izvagati 50 g prirodno-vlažnog tla i preliti sa 100 mL ekstraktivne otopine (0,2 M K_2SO_4). Uzorak mućkati 1 sat na rotacijskoj mućkalici i profiltrirati. Od dobivenog filtrata otpipetirati određeni alikvot (10 mL) u odmjernu tikvicu volumena 100 mL. U probe dodati 5 mL 25 % kalijev natrijevog tartarata i destiliranu vodu do približno 40 % volumena tikvice. Nakon toga doda se 5 mL Nesslerovog reagensa i tikvicu nadopuni do volumena 100 mL. Nakon razvijanja boje, optičku gustoću pripremljene otopine očitati na spektrofotometru, na valnoj duljini 436 nm (slika 11).



Slika 11. Određivanje sadržaja amonijačnog dušika u tlu

2.2.9. ODREĐIVANJE ORGANSKE TVARI

Udio organske tvari određen je gravimetrijski.[15] (slika 12).

Porculanski lončići se ižare 1 sat na temperaturi od 450 ºC. Osušeni porculanski lončići za žarenje se izvažu. U njih se stave uzorci minimalne mase od 0,5 g . Lončići s uzorcima se ostave preko noći u sušioniku na temperaturi od 110 °C. Ohlađeni lončići se ponovno izvažu. Uzorci se preliju s 30%-tnom otopinom vodikovog peroksida, u količini dovoljnoj da se prekrije sav uzorak. H_2O_2 razgrađuje organsku tvar, često uz burnu reakciju ˝vrenja˝. Osušeni se uzorak žari 6 sati na 450 °C. Ohlađeni uzorci se važu, a organska tvar se izračuna pomoću formule:

$$\text{organska tvar (\%)} = \frac{(b-c)}{(b-a)} \cdot 100 \qquad (7)$$

gdje je:

a - masa lončića (g)

b - masa osušenog uzorka u lončiću (g)

c - masa žarenog uzorka u lončiću (g).



Slika 12. Određivanje organske tvari u sedimentu gravimetrijskom metodom

2.2.10. ODREĐIVANJE SADRŽAJA METALA U TLU:

2.2.10.1. TEHNIKA INDUKTIVNO SPREGNUTE PLAZME-OPTIČKO EMISIJSKE SPEKTROMETRIJE (ICP-OES) I TEHNIKA INDUKTIVNO SPREGNUTE PLAZME-MASENE SPEKTROMETRIJE (ICP-MS)

Razaranje tla u mikrovalnoj peći:

Uzorci tala su razoreni prema sljedećem postupku: u 12 teflonskih posuda za mikrovalnu digestiju pod tlakom odvagno je 0,2 g na zraku osušenog uzorka tla. Svaki uzorak je vagan u paraleli. U uzorke je dodano 8 mL 65% HNO_3 i 2 mL 30% H_2O_2. U odvagane uzorke u drugu posudu se dodaje 200 µg/L standarda (Multi-Element Calibration Standard 3). Posude se hermetički zatvore posebnim ključem i stave u za

njih predviđeno postolje koje se postavi u mikrovalnu peć (Start D Operator Manual MA 079, 3/2009). Uzorci se razlažu u trajanju od oko 60 minuta. Mikrovalna peć snage 1200 W radi pri temperaturi 220 ºC i tlaku 55 bar. Ohlađeni uzorci se prebace u odmjernu tikvicu od 50 mL te se ostatak ispire deioniziranom vodom. Odmjerna tikvica se nadopuni do oznake. Sadržaj svake tikvice se filtrira i prenosi u označene plastične posudice. Koncentracije teških metala dobivaju se mjerenjem na ICP-OES-u i ICP-MS-u i predstavljaju njihov ukupan sadržaj u uzorcima tala.



Slika 13. Razaranje uzoraka tla u mikrovalnoj peći

Razaranje uzoraka tla zlatotopkom:

Razaranje tla zlatotopkom daje analitičke rezultate s točnošću većom od 5% za određivanje teških metala u tlu. Koncentracije teških metala dobivene mjerenjem na ICP-OES-u predstavljaju njihov ukupan sadržaj u tlu[13]. Uzorci tla razoreni su prema slijedećem postupku: 0.2 g zrakosuhog tla u teflonskim posudama dodaje se 10 mL svježe pripremljene zlatotopke (2,5 mL HNO_3 +7,5mL HCl). Svaki uzorak je vagan u paraleli. U drugu paralelu dodano je 200µg STD3/L. Nakon razaranja (razaranje u istoj mikrovalnoj peći kao u prethodno opisanom slučaju) ekstrakti razorenih uzoraka tla (ohlađeni u digestoru) se ispiru deioniziranom vodom. Filtriraju se u tikvice volumena 50 mL koje su potom do mjerne oznake dopunjene deioniziranom vodom. Koncentracije teških metala mjerene su iz ekstrakata tla na ICP-OES-u (Optima 7000 DV, PerkinElmer) i ICP-MS-u (PerkinElmer, Nexion 350i).

Metoda pripreme eluata uzoraka tla izluživanjem:

Odvaže se 5-6 g uzorka tla. Masa suhog ostatka odredi se sušenjem na temperaturi od 105± 5 ºC u sušioniku. Sušenje se izvodi do konstantne mase. Udio suhe tvari $W_{S.T.}$(%) se računa prema izrazu:

$$W_{S.T.}(\%) = (M_D/M_V) \times 10 \qquad (8)$$

$W_{S.T}$ – udio suhe tvari uzorka (%)

M_D –masa suhog uzorka (kg)

M_V –masa mokrog uzorka (kg)

Udio vlage se računa prema izrazu:

$$W_v= ((M_v-M_D) /M_V)x\ 100 \qquad (9)$$

W_V- udio vlage u uzorku(%)

Priprema dijela uzorka za analizu se vrši iz nesušenog uzorka nakon provedbe postupka četvrtanja. Računski se odredi koliko se uzima uzorka za izluživanje uzimajući u obzir prethodno određeni sadržaj vlage. Iz uzorka se uzima dio s ukupnom masom M_V koja sadrži 0,090±0,0050 kg suhe tvari:

$$M_V= (M_S/W_{S.T.}) x100 \qquad (10)$$

$W_{S.T.}$ –udio suhe tvari

M_S –masa suhe tvari ispitivanog uzorka

M_V – masa nesušenog uzorka (kg)

Taj se dio uzorka zatim prebaci u staklenu bocu od 2L. Dodaje se određeni volumen izluživača L (deionizirana voda) tako da se uspostavi omjer tekuće-kruto (L/S)= 10 L/kg ± 2% tijekom ekstrakcije.

$$L=(10- W_V/100) \times M_S \qquad (11)$$

gdje je L= volumen izluživača, W_V= udio vlage u uzorku i M_S = masa suhe tvari ispitivanog uzorka.

Staklena boca se prebaci na uređaj za miješanje – „treskalicu“. Miješanje se provodi 24 sata. Nakon toga se dopušta suspendiranim česticama da se talože 15- 20 minuta. Eluat se zatim filtrira preko 0,45 µm membranskog filtera koristeći vakuum filtraciju nakon čega se odmah mjeri volumen filtriranog eluata i sprema se za daljnje analize.

Analiza elauta dobivenog izluživanjem daje koncentraciju analita od interesa iz eluata izraženog u mg/L. Konačni rezultat se izražava kao količina ispranih sastavnica u odnosu na ukupnu masu uzorka u mg/kg suhe tvari.

$$A = Cx ((L/M_S) + (W_V/100)) \quad (12)$$

A- analit u omjeru L/S =10 (mg/kg suhe tvari)

C – koncentracija ispitanog analita

L- volumen korištenog izluživača(L)

W_V- udio vlage u uzorku(%)

M_S-masa suhe tvari ispitanog dijela uzorka

Kako je :

$$A = f \times C \quad (13)$$

a f- faktor korekcije koji se računa prema izrazu:

$$f=((L/Ms) +(Wv/100)) \quad (14)$$

Koncentracije teških metala iz eluata uzoraka tla određene su pomoću tehnika ICP-OES i ICP-MS.

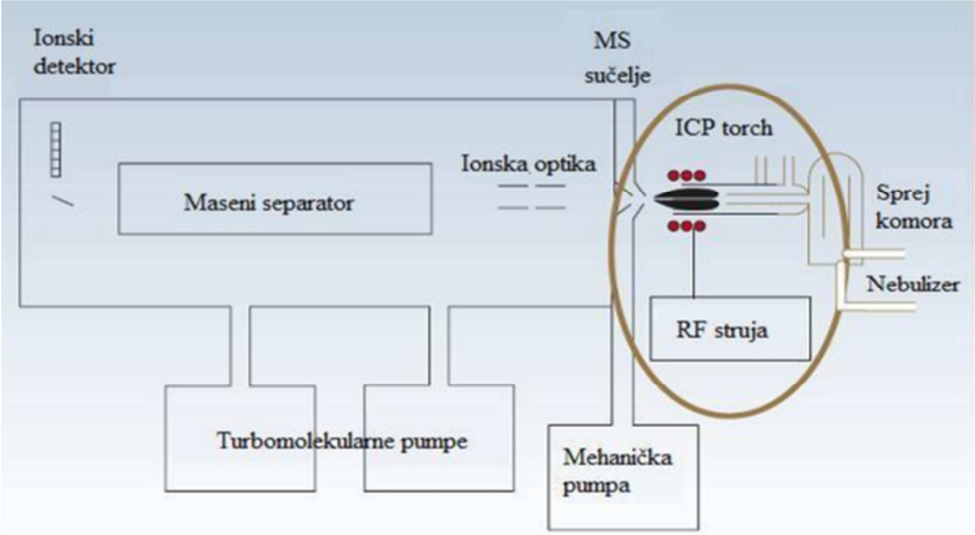
ICP-OES tehnika se koristi za određivanje sadržaja metala u uzorcima. Karakteristike tehnike su veliko linearno područje analize, niske granice detekcije, multielemenatrnost analize, te vrlo velika preciznost mjerenja u vrlo kratkom vremenu. Induktivno spregnuta plazma (eng. ICP-Inductively Coupled Plasma) predstavlja struju visoko ioniziranog argona koji prolazi kroz magnetno polje zavojnice. Visoko frekventno magnetno polje ionizira inertni plin argon formirajući plazmu. Plazma razvija temperature od 6000 –10000 K što joj omogućuje određivanje oko 75 elemenata iz periodnog sustava.

Tehnika za određivanje uzoraka je optička emisijska spektrofotometrija (OES). Uzorak se u instrument uvodi pomoću autosamplera te prevodi u fini aerosol pomoću raspršivača (nebulizera). Kada se uzorak uvede u plazmu koja razvija visoku temperaturu, dolazi do pobuđivanja elektrona koji onda prelaze u pobuđeno stanje. Prilikom vraćanja u osnovno stanje emitira se svjetlost određene valne duljine koja se mjeri na detektoru. Intenzitet energije emitirane na odabranoj valnoj duljini proporcionalan je koncentraciji elemenata u analiziranom uzorku. Analiza je izvršena uređajem proizvođača PerkinElmer, model Optima 7000 DV (slika 13). Rezultati analiza su su preračunati na koncentracije metala izražene u mg/kg uzorka.



Slika 14. Određivanje sadržaja metala ICP-OES metodom

ICP-MS tehnika je analitička tehnika koja se temelji na induktivno spregnutoj plazmi (eng. ICP-Inductively Coupled Plasma) te spektrometriji masa (eng. MS-Mass Spectrometry). Uzorak se uvodi u instrument, prevodi se zatim u aerosol, te zagrijava na 8000 ˚C u plazmi argona. Slijedi uparavanje i proces kidanja molekulskih veza, pri čemu nastaju ioni koji prolaze iz plazme u spektrometar masa i razdvajaju se temeljem odnosa masa/naboj, što je osnova njihove identifikacije. Uzorak se u instrument uvodi pomoću automatskog uzorkivača, pomoću raspršivača se prevodi u fini aerosol, a pomoću argona usmjerava prema plazmi. Plazma se pomoću visokofrekventne struje zagrijava na 6 000 - 10 000 K, čime se podržava ionizacija u njoj, te usmjerava kroz tzv. torch koji se sastoji od tri koncentrično postavljena cilindra (kolone). U središnjoj (unutarnjoj koloni) s najmanjim promjerom, aerosol uzorka se prenosi putem magličastog protoka i djelovanjem visoke temperature raspršuje, isparava, razdvaja na atome i ione. ICP radi na atmosferski tlak, a MS zahtijeva vakuum. To se prevladava sučeljem tj. prijelazno-spojnim dijelom (eng. interface) koji se sastoji od dva cilindra; prvog koji skuplja (eng. sampler) i drugog koji obire (eng. skimmer), pomoću kojega se uzorak s plinovima pod atmosferskim tlakom prevode u vakuum, uz minimalni utjecaj na sam uzorak. Nakon prolaska kroz interfazni dio, pomoću elektrostatskih leća i ionske optike, ioni se razdvajaju na temelju njihovih masa/naboj omjera.[17] U svim ICP-MS instrumentima nakon prolaska kroz maseni separator (spektrometar), ioni udaraju u aktivnu površinu detektora koji elektronskom multiplikacijom proizvodi od kaskade elektrona specifičan puls. Analiza je izvršena uređajem proizvođača PerkinElmer, model Nexion 350i. Rezultati analiza su su preračunati na koncentracije metala izražene u mg/kg uzorka.



Slika 15. Shematski prikaz ICP-MS-a.

3. REZULTATI

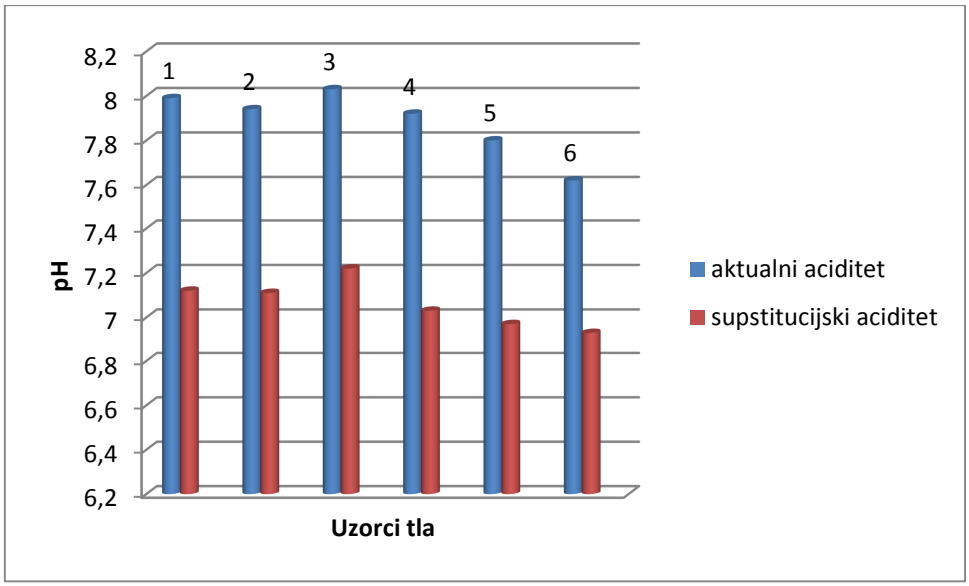
3.1. KISELOST TLA

Tablica 7. Podjela uzoraka tla prema pH- vrijednosti tla otopljenog u destiliranoj vodi

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

Tablica 8. Aktualni i supstitucijski aciditet različitih uzoraka

Uzorak	Aktualni aciditet	Grupa tla	Supstitucijski aciditet	Grupa tla
1	7,99	neutralna do slabo alkalična	7,12	neutralna do slabo alkalična
2	7,94	neutralna do slabo alkalična	7,11	neutralna do slabo alkalična
3	8,03	neutralna do slabo alkalična	7,22	neutralna do slabo alkalična
4	7,92	neutralna do slabo alkalična	7,03	neutralna do slabo alkalična
5	7,80	neutralna do slabo alkalična	6,97	slabo kisela do neutralna
6	7,62	neutralna do slabo alkalična	6,93	slabo kisela do neutralna



Slika 15. Aktualni i supstitucijski aciditet

3.2. KARBONATI

Tablica 9. Prikaz udjela karbonata u uzorcima

Karbonati	Interpretacijske vrijednosti
< 10%	slabo karbonatno
10- 30%	srednje karbonatno
> 30 %	jako karbonatno.

Tablica 10. Udio karbonata u različitim uzorcima

Uzorak	m_{uzorka} (g)	m_1 (g)	m_2 (g)	$CaCO_3$ (%)
1	1,0012	129,0157	128,9470	6,81
2	1,0035	116,9278	116,7938	14,35
3	1,0016	140,3187	140,1414	17,70
4	1,0006	150,6533	150,5132	14,0
5	1,0085	131,1553	131,1352	1,99
6	1,0090	117,5722	117,5650	0,72

Primjer izračuna udjela karbonata u Uzorku 1:

Uzorak 1:

m(uzorka): 1,0012g

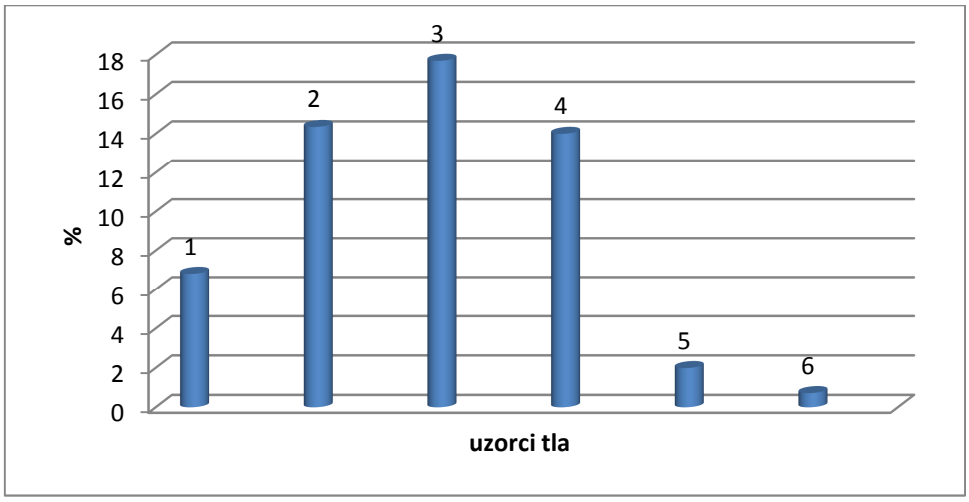
m_1: 129,0157g

m_2: 128,9470g

$CaCO_3$ (%) : (m1-m2)/m ×100

$CaCO_3$:(129,0157-128,9470) / 1,0085 ×100 =6,81%

$CaCO_3$: 6,81%



Slika 16. Udio karbonata (% $CaCO_3$) u ispitivanim uzorcima

3.3. FIZIOLOŠKI AKTIVNO VAPNO CaO (%)

Tablica 11. Razine opskrbljenosti tla fiziološki aktivnim vapnom (%)

A	< 10,0	Niska razina
B	10,0 – 15,0	Srednje umjerena razina
C	15,1 – 20,0	Umjerena razina
D	20,1 – 25,0	Povišena razina
E	> 25,0	Visoka razina

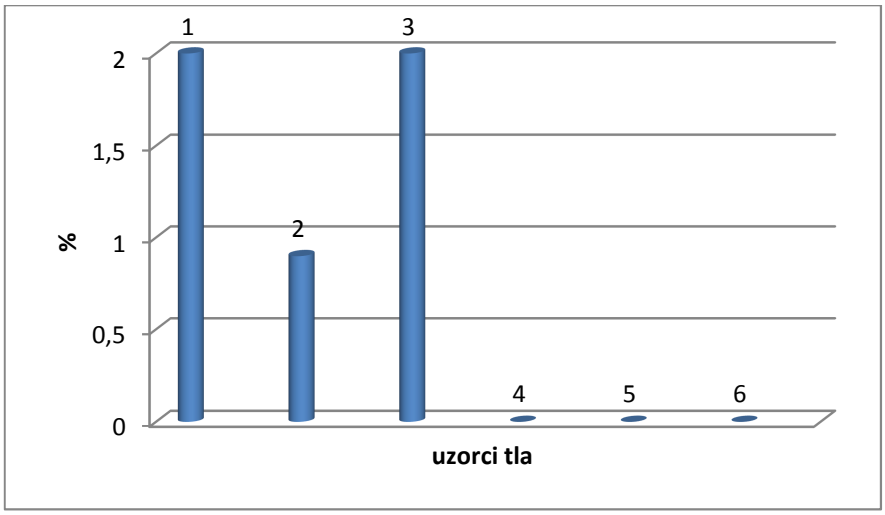
Tablica 12. Prikaz udjela fiziološki aktivnog vapna u ispitivanim uzorcima

Uzorak	N	n	CaO (%)
1	7,9	7,5	2,0
2	7,9	7,7	0,9
3	7,9	7,5	2,0
4	7,9	7,9	0,0
5	7,9	8,0	0,0
6	7,9	8,1	0,0

CaO (%) = (N-n) ×5

CaO (%)= (7,9- 7,5) ×5= 2%

CaO(%)= 2%

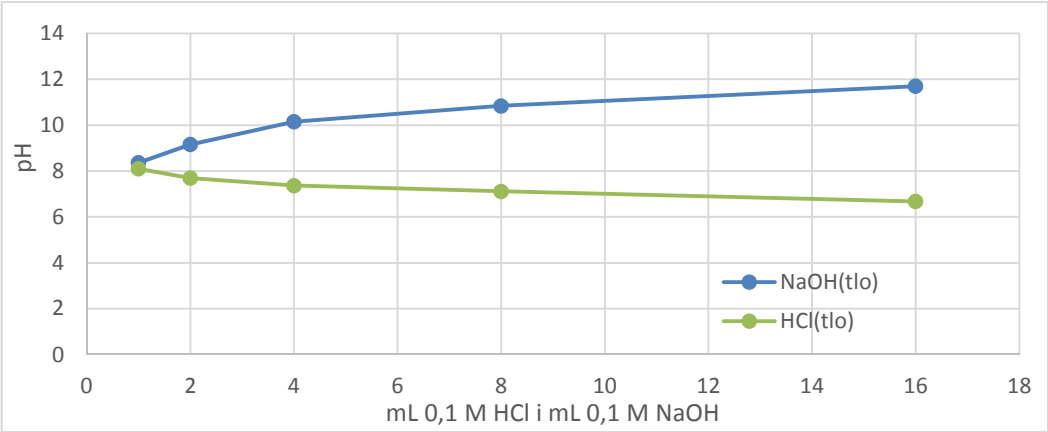


Slika 17. Udio vapna (% CaO) u uzorcima

3.4. PUFERSKA SPOSOBNOST

Tablica 13. pH- vrijednost kiseline/lužine u Uzorku 1

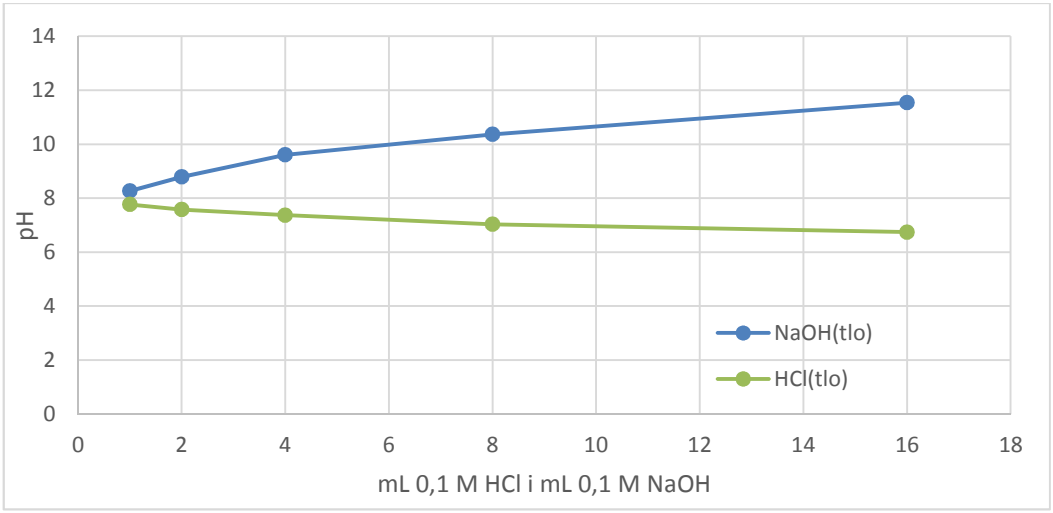
		pH	pH	pH	pH
	V(mL)	NaOH	NaOH(tlo)	HCl	HCl(tlo)
Uzorak 1	1	11,03	8,36	3,20	8,10
	2	11,4	9,16	2,88	7,69
	4	11,72	10,15	2,55	7,37
	8	12,01	10,85	2,25	7,12
	16	12,30	11,71	1,94	6,68



Slika 18. Puferska sposobnost u Uzorku 1 prilikom dodatka 0,1 M NaOH i 0,1 M HCl

Tablica 14. pH- vrijednost kiseline/lužine u Uzorku 2

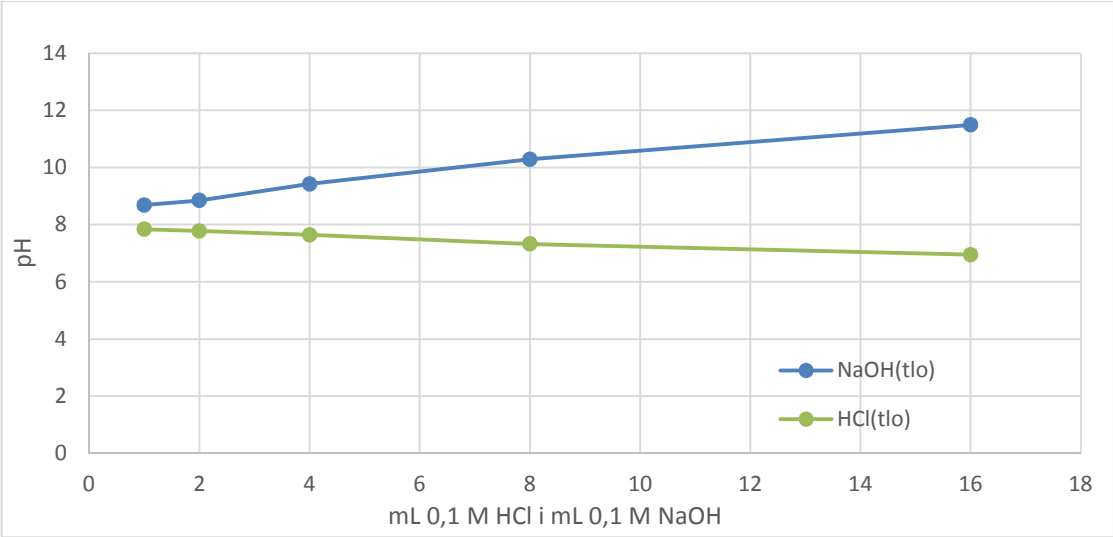
		pH	pH	pH	pH
	V(mL)	NaOH	NaOH(tlo)	HCl	HCl(tlo)
Uzorak 2	1	11,03	8,26	3,20	7,77
	2	11,33	8,79	2,88	7,58
	4	11,72	9,61	2,55	7,38
	8	12,01	10,36	2,25	7,03
	16	12,29	11,54	1,94	6,74



Slika 19. Puferska sposobnost u Uzorku 2 prilikom dodatka 0,1 M NaOH i 0,1 M HCl

Tablica 15. pH- vrijednost kiseline/lužine u Uzorku 3

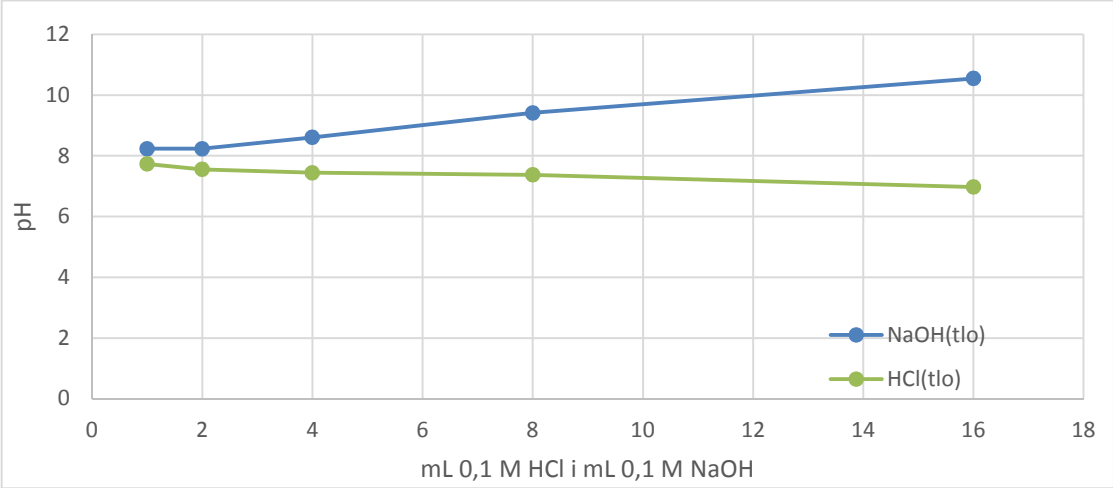
		pH	pH	pH	pH
	V(mL)	**NaOH**	**NaOH(tlo)**	**HCl**	**HCl(tlo)**
Uzorak 3	1	11,03	8,69	3,20	7,84
	2	11,39	8,85	2,88	7,78
	4	11,72	9,42	2,55	7,64
	8	12,01	10,29	2,25	7,32
	16	12,29	11,49	1,94	6,95



Slika 20. Puferska sposobnost tla u Uzorku 3 prilikom dodatka 0,1 M NaOH i 0,1 M HCl

Tablica 16. pH- vrijednost kiseline/lužine u Uzorku 4

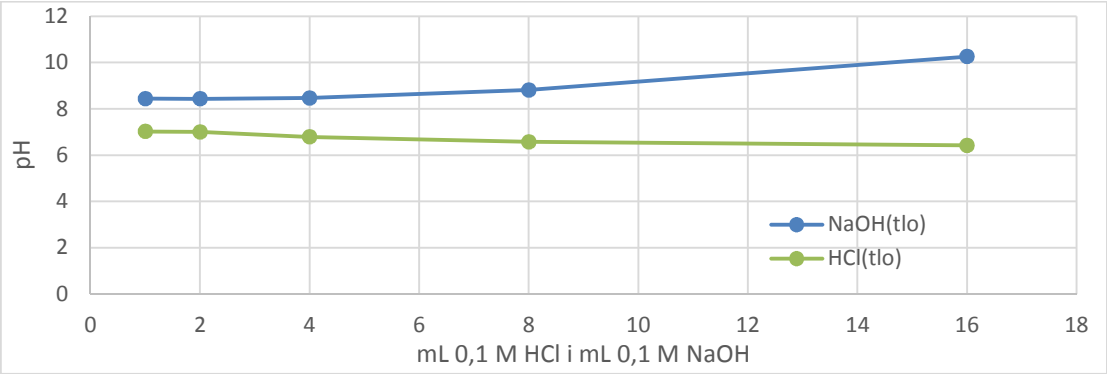
		pH	pH	pH	pH
Uzorak 4	**V(mL)**	**NaOH**	**NaOH(tlo)**	**HCl**	**HCl(tlo)**
	1	11,09	8,23	3,13	7,74
	2	11,34	8,24	2,84	7,56
	4	11,67	8,61	2,50	7,44
	8	12,04	9,42	2,2	7,38
	16	12,26	10,55	1,89	6,97



Slika 21. Puferska sposobnost tla u Uzorku 4 prilikom dodatka 0,1 M NaOH i 0,1 M HCl

Tablica 17. pH- vrijednost kiseline/lužine u Uzorku 5

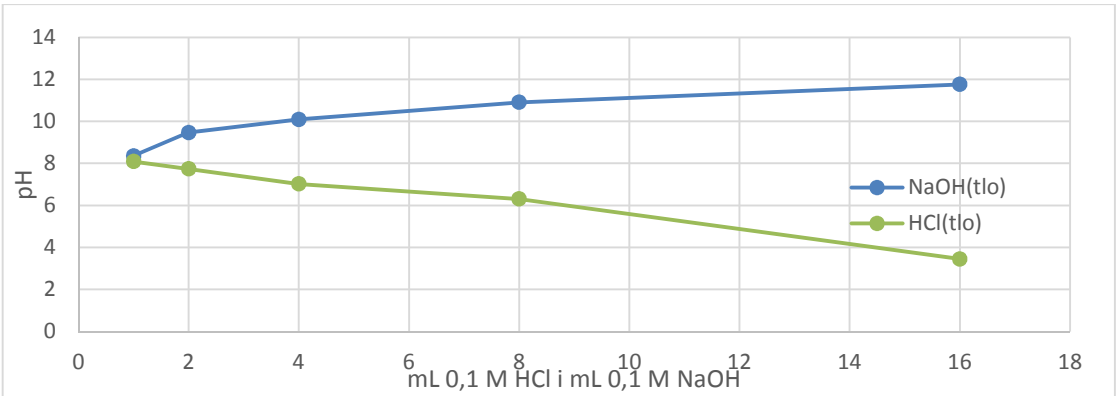
		pH	pH	pH	pH
Uzorak 5	**V(mL)**	**NaOH**	**NaOH(tlo)**	**HCl**	**HCl(tlo)**
	1	11,59	8,44	2,53	7,02
	2	11,61	8,43	2,51	7,00
	4	11,98	8,47	2,30	6,79
	8	12,37	8,81	2,03	6,57
	16	12,78	10,26	1,73	6,42



Slika 22. Puferska sposobnost tla u Uzorku 5 prilikom dodatka 0,1 M NaOH i 0,1 M HCl

Tablica 19: pH- vrijednost kiseline/lužine u Uzorku 6

		pH	pH	pH	pH
	V(mL)	**NaOH**	**NaOH(tlo)**	**HCl**	**HCl(tlo)**
Uzorak 6	1	11,03	8,36	3,20	8,08
	2	11,39	9,47	2,88	7,74
	4	11,72	10,09	2,55	7,02
	8	12,01	10,91	2,25	6,30
	16	12,29	11,76	1,94	3,45



Slika 23. Puferska sposobnost tla u Uzorku 6 prilikom dodatka 0,1 M NaOH i 0,1 M HCl

3.5. ALUMINIJ U TLU

Nakon postupka, koji je opisan u poglavlju 2.2.6., došlo je do pojave ružičastog obojenja, što ukazuje na to da u ovim uzorcima nema aluminija

3.6. HUMUS

Tablica 19. Klasifikacija tala prema udjelu humusa (prema Gračaninu)

Tlo	**humusa (%)**
Vrlo slabo humozno	<1
Slabo humozno	1-3
Dosta humozno	3-5
Jako humozno	5-10
Vrlo jako humozno	> 10

Tablica 20. Udjeli humusa u ispitivanim uzorcima

Uzorak	**V_1 (mL)**	**V_2 (mL)**	**V_3 (mL)**	**w_{humusa} (%)**
1	50,0	0,8	37,8	5,4
2	50,0	0,7	37,5	5,7
3	50,0	3,0	39,5	5,6
4	50,0	3,8	35,7	7,6
5	50,0	1,7	35,2	6,5
6	50,0	1,8	33,7	6,9

Primjer izračuna količine humusa za Uzorak 1:

V_1 (0,1 M $KMnO_4$) = 50 mL

V_2 (0,1 M $KMnO_4$) = 0,8 mL

V_3 (0,1 M $H_2C_2O_4$) = 37,8 mL

V_{1+2} = 50 mL + 0,8 mL = 50,8 mL

V_3 = 37,8 mL

$V_{1+2} - V_3$ = 50,8 mL – 37,8 mL = 13 mL

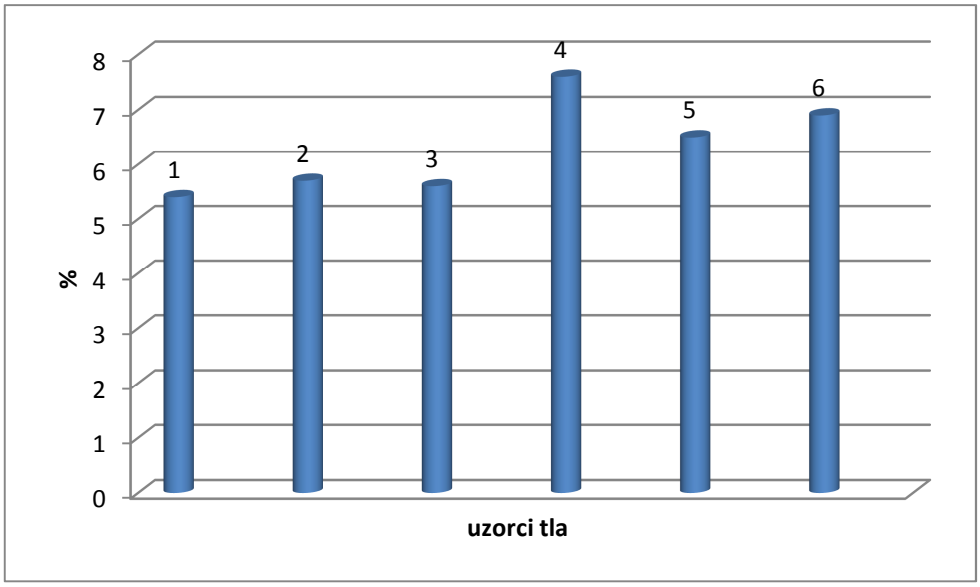
$$\omega\,(C) = \frac{V \times 0{,}000514\,g}{m(tla)} \cdot 100$$

$$\omega\,(C) = \frac{13 \times 0{,}000514\,g}{0{,}2133\,g} \cdot 100$$

ω (C) = 3,132%

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

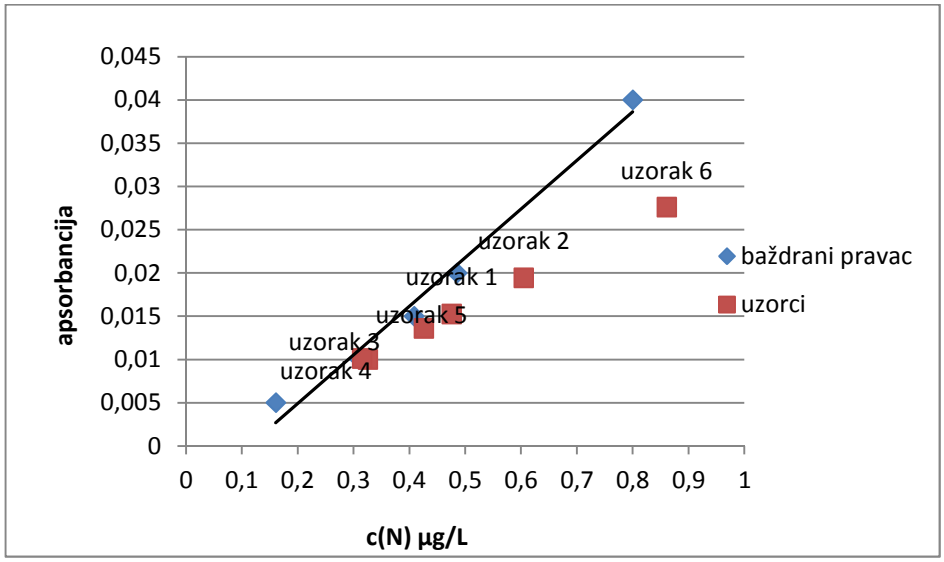
3,132% × 1,72 = 5,389%



Slika 24. Udio humusa (%) u uzorcima

3.7. AMONIJAČNI DUŠIK U TLU

Postupak određivanja opisan je u poglavlju 3.2.6. Baždarni pravac za ovu metodu dobiven je pripravljanjem referentnih otopina amonijaka. 440 µL osnovne standardne otopine NH_4 dodaje se u odmjernu tikvicu od 100 mL i nadopuni destiliranom vodom do oznake. Od toga se uzimaju alikvoti od 50, 100, 150 i 200 µL i prenose u odmjerne tikvice od 100 mL. Dodatkom Nesslerovog reagnesa dolazi do narančastog obojenja otopina. Nakon razvijanja boje optička gustoća reagensa se očitava na spektrofotometru na valnoj duljini 436 nm.



Slika 25. Sadržaj amonijačnog dušika u tlu

3.8. ORGANSKA TVAR

Tablica 21. Udio organske tvari u šest različitih uzoraka

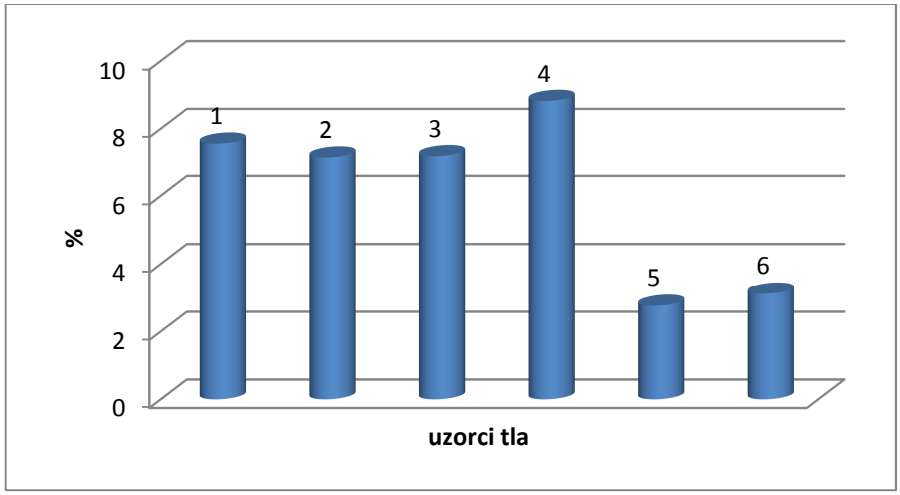
Uzorak	a (g)	b (g)	c (g)	Organska tvar (%)
1	27,358	28,849	28,812	7,559
2	20,979	21,469	21,435	7,150
3	27,959	28,574	28,529	7,192
4	26,725	27,223	27,179	8,815
5	29,564	30,057	30,043	2,758
6	27,716	28,217	28,202	3,128

Primjer izračuna udjela organske tvari za Uzorak 1:

$$\text{organska tvar (\%)} = \frac{(b-c)}{(b-a)} \cdot 100$$

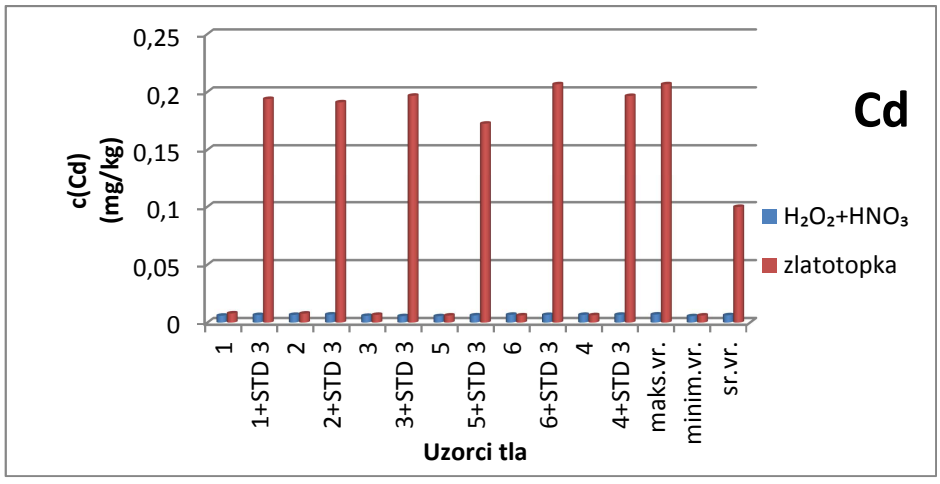
$$\text{organska tvar (\%)} = \frac{28{,}8486 - 28{,}8115}{28{,}8486 - 27{,}3578} \cdot 100$$

organska tvar (%) = 7,559 %

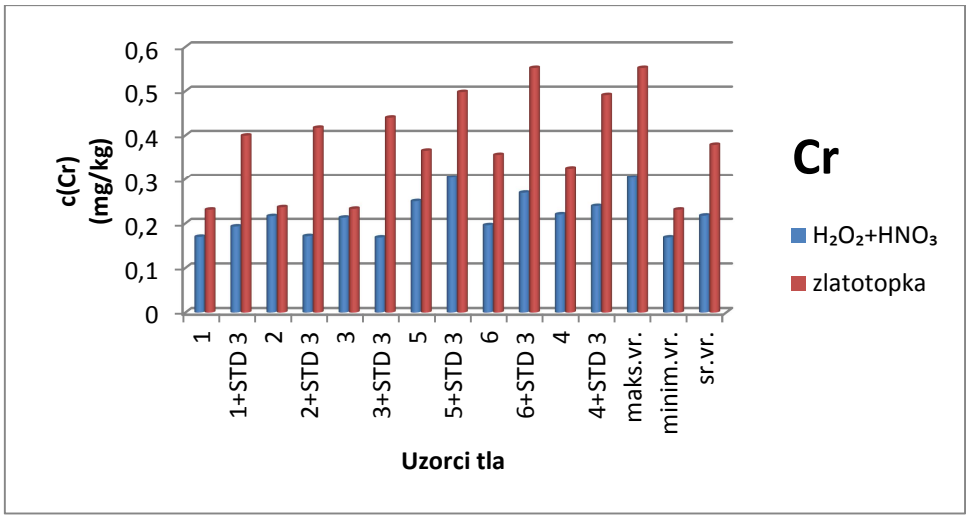


Slika 26. Udio organske tvari (%) u uzorcima

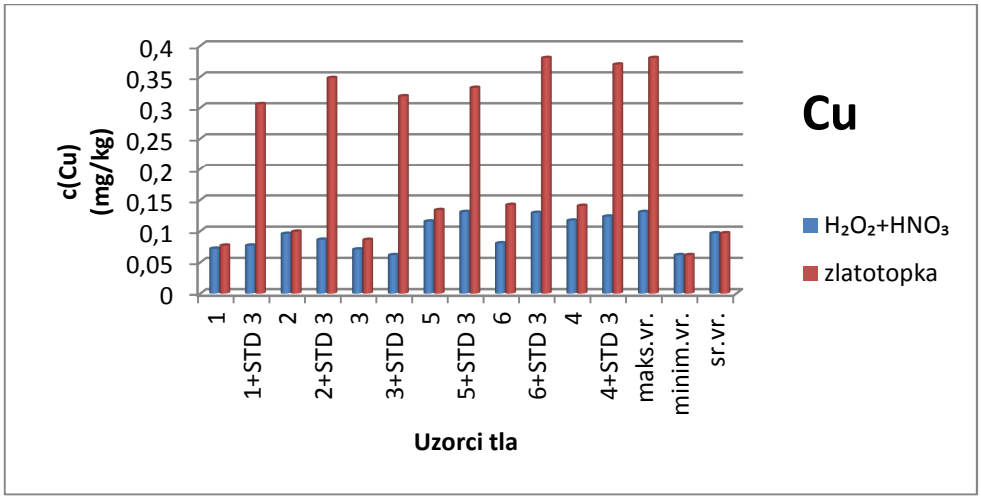
3.9. METALI U TLU



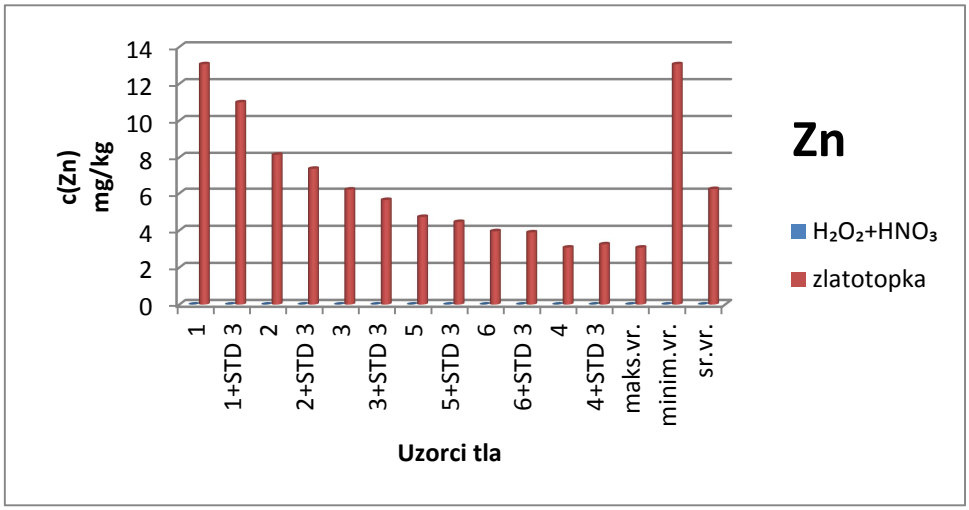
Slika 27. Koncentracija Cd u uzorcima tla određenog tehnikom ICP-OES



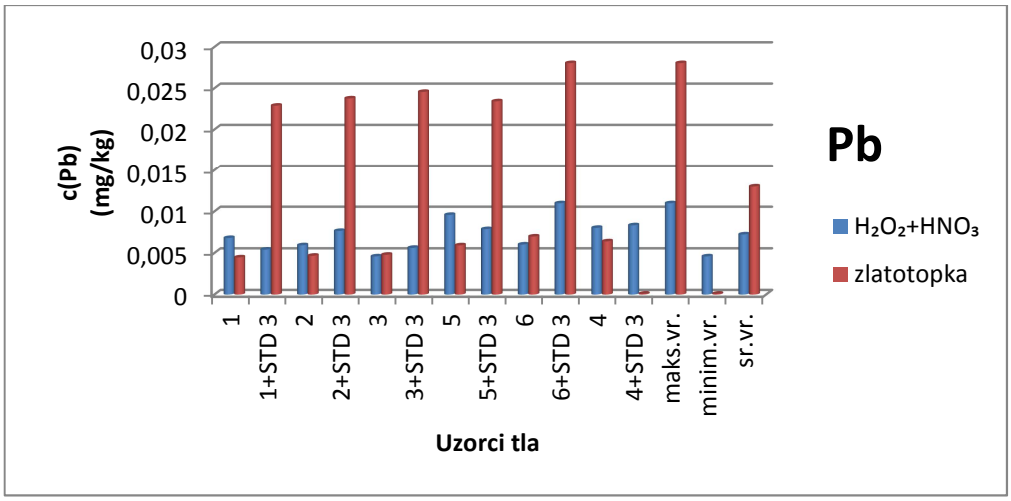
Slika 28. Koncentracija Cr u uzorcima tla određenog tehnikom ICP-OES



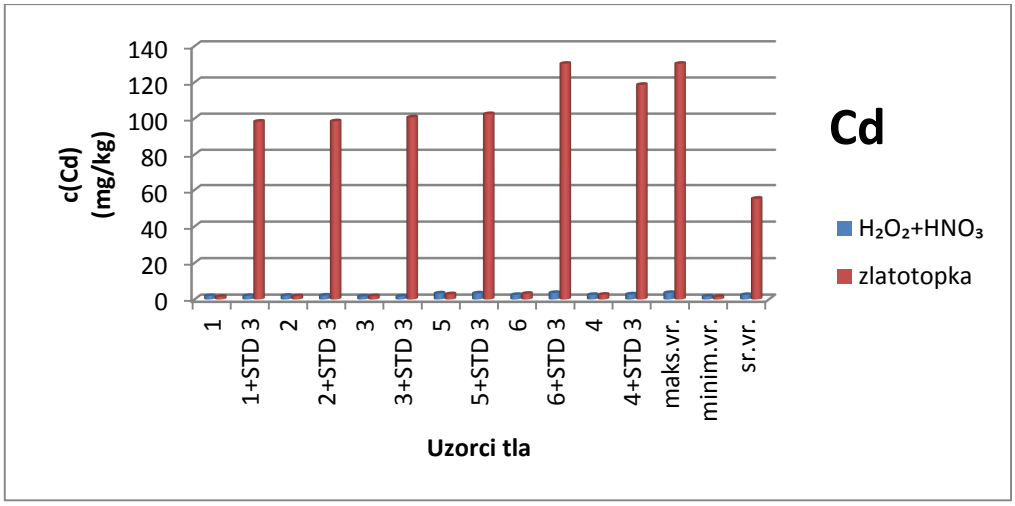
Slika 29. Koncentracija Cu u uzorcima tla određenog tehnikom ICP-OES



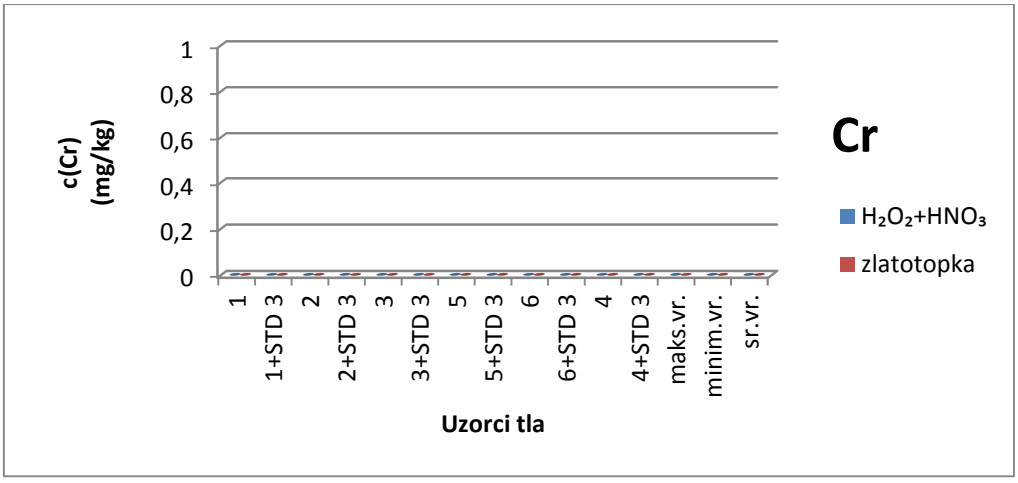
Slika 30. Koncentracija Zn u uzorcima tla određenog tehnikom ICP-OES



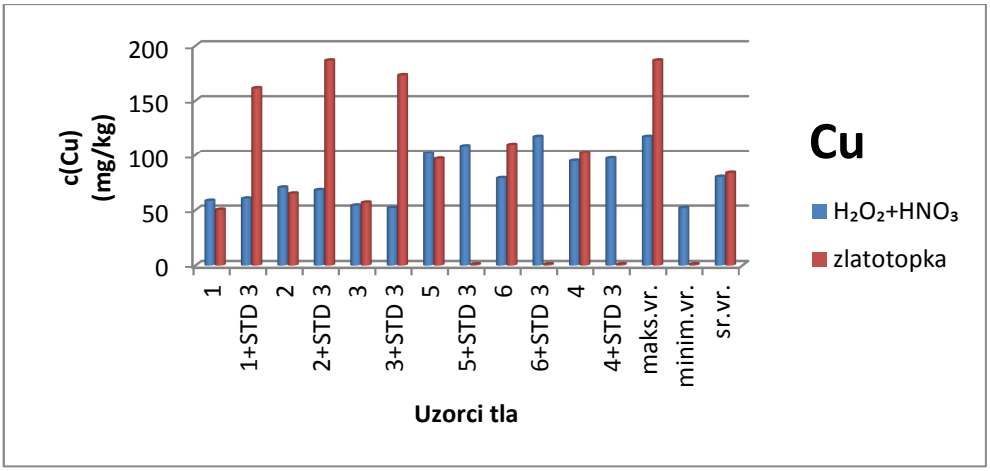
Slika 31. Koncentracija Pb u uzorcima tla određenog tehnikom ICP-OES



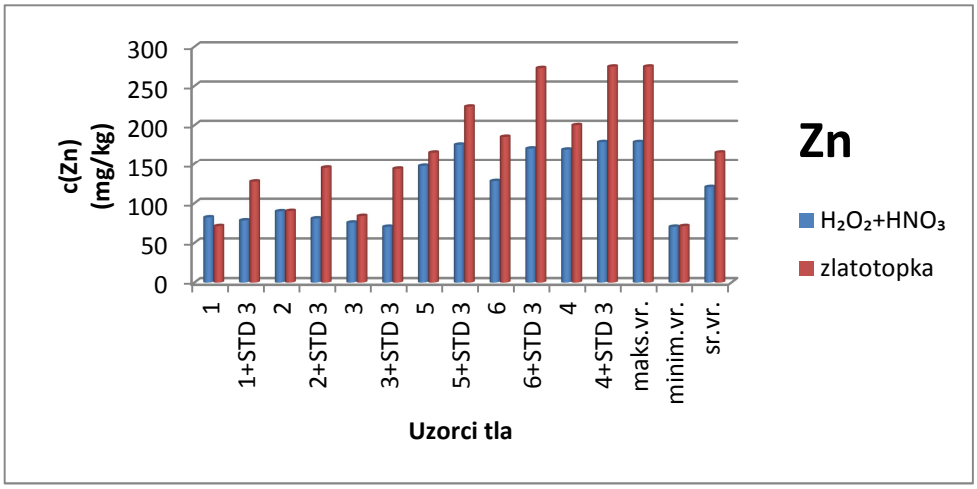
Slika 32. Koncentracija Cd u uzorcima tla određenog tehnikom ICP-MS



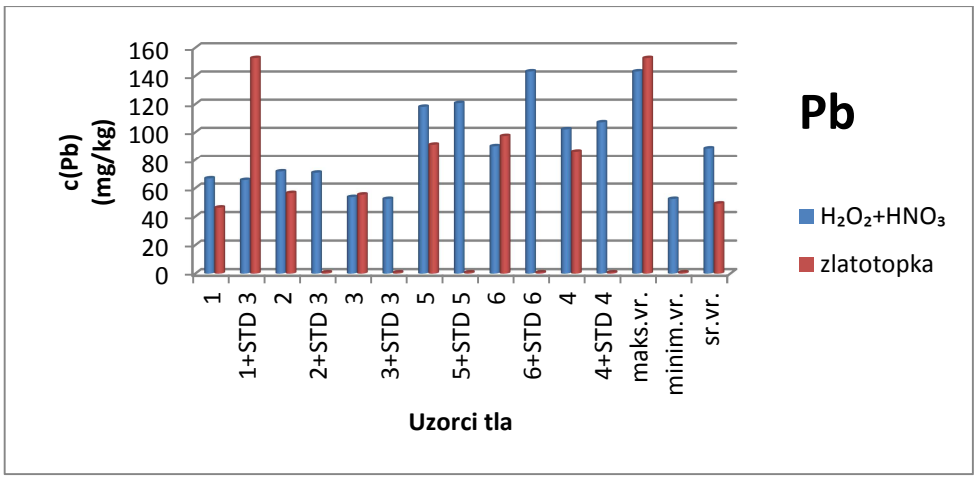
Slika 33. Koncentracija Cr u uzorcima tla određenog tehnikom ICP-MS



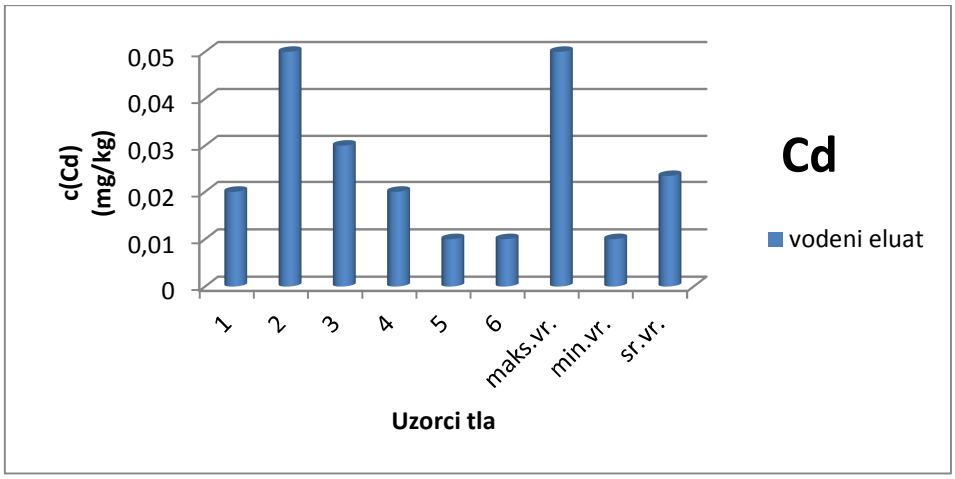
Slika 34. Koncentracija Cu u uzorcima tla određenog tehnikom ICP-MS



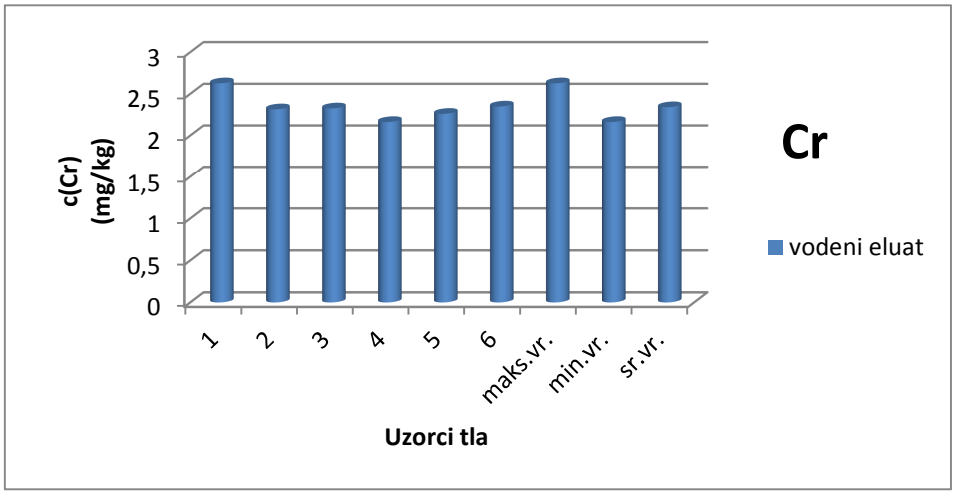
Slika 35. Koncentracija Zn u uzorcima tla određenog tehnikom ICP-MS



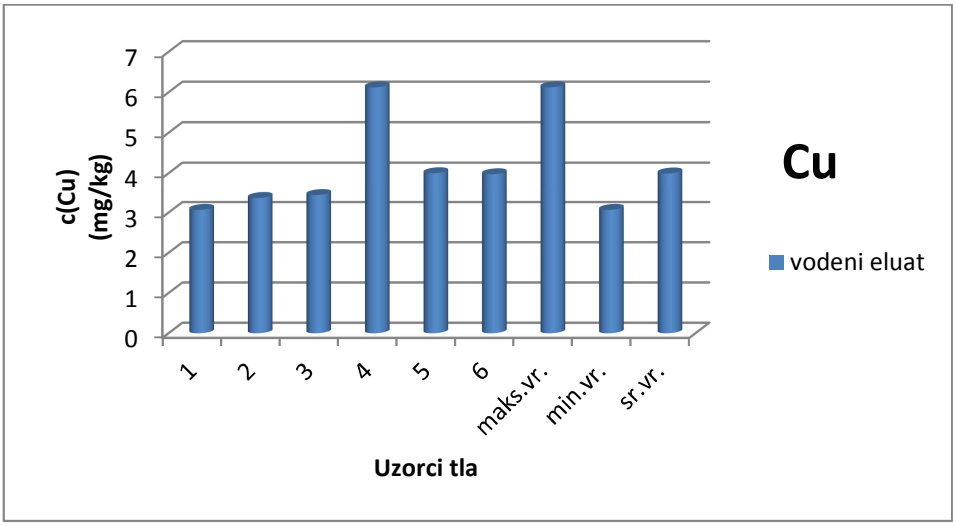
Slika 36. Koncentracija Pb u uzorcima tla određenog tehnikom ICP-MS



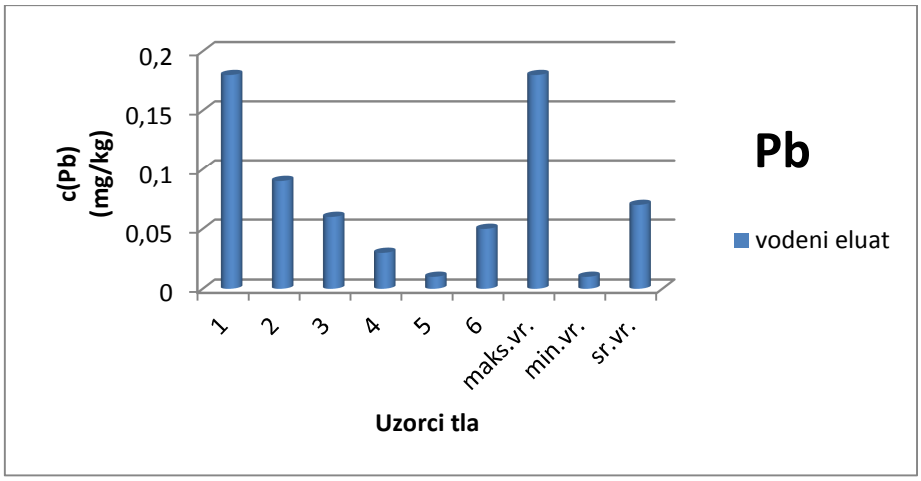
Slika 37. Koncentracija Cd iz vodenog eluata tla određenog tehnikom ICP-MS



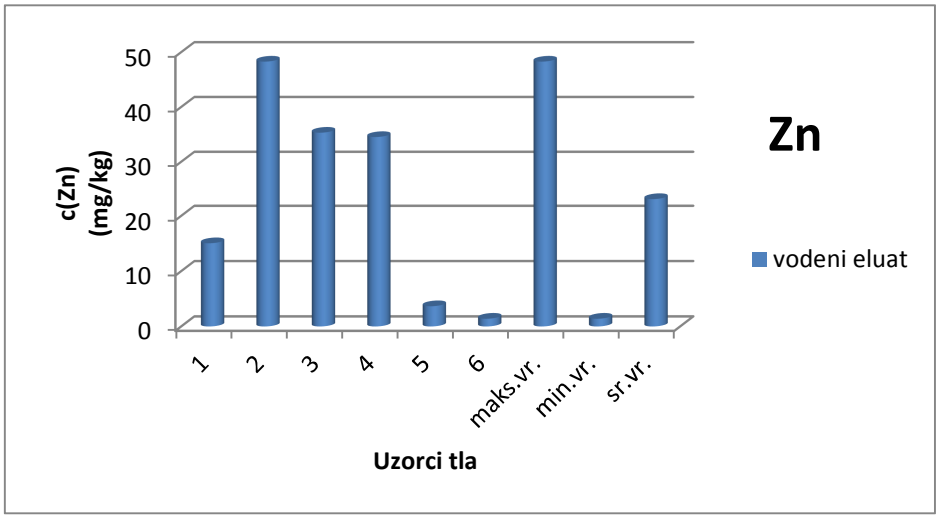
Slika 38. Koncentracija Cr iz vodenog eluata tla određenog tehnikom ICP-OES



Slika 39. Koncentracija Cu iz vodenog eluata tla određenog tehnikom ICP-OES



Slika 40. Koncentracija Pb iz vodenog eluata tla određenog tehnikom ICP-MS



Slika 41. Koncentracija Zn iz vodenog eluata tla određenog tehnikom ICP-OES

4. RASPRAVA

Prema dobivenim rezultatima analize pH-vrijednosti uzorci tla se svrstavaju u odgovarajuću klasu. U tablicama 7. i 8. je vidljivo da su svi uzorci tla promatrani kroz izmjereni aktualni (uzorci su tretirani destiliranom vodom) i supstitucijski aciditet (uzorci su tretirani 0,1 M KCl) koji se češće koristi (stabilniji je, manje podložan sezonskim promjenama). Može se zaključiti da svi uzorci tla kod obje vrste aciditeta pripadaju grupi neutralnih tala. Karbonati kao najrasprostranjeniji i najvažniji spojevi kalcija, imaju važnu ulogu kod podizanja trajnih nasada smilja. Prema dobivenim rezultatima u Tablici 10. tri uzorka se nalaze u grupi slabo karbonatnih tala (uzorci 1, 5, 6), a preostala tri uzorka pripadaju klasi srednje karbonatnih tala (uzorci 2, 3, 4).

Puferska sposobnost tla predstavlja sposobnost tla da se odupre naglim promjenama pH reakcije, što predstavlja vrlo važno svojstvo za biljke koje ne trpe prevelike razlike u pH- vrijednosti.[16] Prema dobivenim vrijednostima za kiselost (slabo kisela do neutralna tla, te neutralna do slabo alkalična tla) i karbonate (slabo do srednje karbonatno), može se zaključiti da u uzorcima postoje tvari sa svojstvima pufera. Iz slika se može uočiti da u svim uzorcima tla postoji bolja puferska sposobnost u kiselim medijima.

Prilikom postupka određivanja količine amonijačnog dušika s Nesslerovim reagensom došlo je do pojave narančastog obojenja što ukazuje na njegovu prisutnost u tlu. Prema Slici 25. može se zaključiti da u tlu postoji određena količina amonijačnog dušika u svim uzorcima tla (najveća koncentracija je zabilježena u uzorku 6). Količina organske tvari u tlu i njena kakvoća utječe na mogućnost rasta biljaka i na čitav proces nastanka tla koji je usko povezan uz njenu prisutnost**.** Udio organske tvari u uzorcima varira od 2,758 % do 8,815 %. Najveći udio organske tvari bio je u uzorku 4, a najmanji u uzorcima 5 i 6.

Prema podacima iz Tablica 11. i 12. vidi se da su sva tla slabo „opskrbljena“ fiziološki aktivnim vapnom. To je bilo i za očekivati s obzirom da su uzorci smješteni u grupu slabo do srednje karbonatnih tala. Na temelju ovih podataka može se zaključiti da se sva ova tla trebaju opskrbiti dodatnim izvorom kalcija.

Ni u jednom uzorku tla nakon provedene analize nije utvrđena prisutnost aluminija. S obzirom na dobivene vrijednosti udjela humusa u uzorcima (5,39% -7,6%) ova tla pripadaju grupi jako humoznih tala. To se može objasniti činjenicom da su određena poljoprivredna tla prije bila obrađivana i da poljoprivredni ostaci s tih zemljišta nisu bili uklonjeni.

ICP-OES i ICP-MS tehnikom određivan je udio teških metala (Cd, Cr, Cu, Pb, Zn) koji se u uzorcima tla nalaze u obliku različitih spojeva ili kompleksa, a uzorci su pripremljeni razaranjem u mikrovalnoj peći (H_2O_2+ HNO_3) i metodom primjene zlatotopke. U vodenom eluatu uzoraka tla određivan je udio Cu, Zn i Cr ICP-OES tehnikom, te koncentracije Pb i Cd tehnikom ICP-MS. Na ovaj se način određivao udio teških metala u vodenim otopinama uzoraka tla, budući da biljka hranjive tvari, vodu, a time i teške metale prisutne u vodenim otopinama tla može upiti putem korijenastog sustava.

Najveću koncentraciju *kadmija* određenu primjenom tehnika ICP-OES I ICP-MS, kod kojih se za razaranje uzoraka koristila zlatotopka i mikrovalna peć (H_2O_2+ HNO_3), je sadržavao uzorak 6. Najveći udio Cd određen u vodenom eluatu je sadržavao uzorak 3.

Najveća koncentracija *kroma* određena je u uzorku 6 (s i bez dodatka Standarda 3) primjenom tehnike ICP-OES, te u uzorku 1 analizom vodenog eluata. Primjena tehnike ICP-MS se ni u jednom uzorku nije pokazala uspješnom kod detekcije udjela kroma bez obzira jesu li uzorci bili pripremljeni razaranjem metodom sa zlatotopkom ili metodom primjene mikrovalne peći. Pretpostavlja se da su rezultati izostali zbog svojstva kroma prema kojima je on u određenim uvjetima sposoban stvarati kelate.

U vodenim eluatima uzoraka 5 i 6 detektiran je najveći udio *bakra* (ICP-OES tehnika). U istim uzorcima je detektiran najveći udio Cu (s i bez dodatka Standarda 3) primjenom tehnike ICP-OES razaranih zlatotopkom i u mikrovalnoj peći. Primjena tehnike ICP-MS dala je rezultate koji pokazuju da je najveća koncentracija Cu bila određena u uzorku 6 razaranog korištenjem mikrovalne peći te u uzorku 2 korištenjem postupka razaranja sa zlatotopkom.

Primjena tehnike ICP-OES nije se pokazala uspješnom za detekciju koncentracije *cinka* u uzorcima pripremljenim razaranjem u mikrovalnoj peći. Kod detekcije koncentracije cinka u uzorcima pripremljenim razaranjem sa zlatotopkom korištenjem tehnike ICP-MS i ICP-OES iz slika 30. i 35. se može vidjeti da uzorci 6, 4 i 1, sa i bez dodatka standarda imaju veći udio cinka od ostalih uzoraka.

Koncentracija *olova* određena primjenom navedenih tehnika i korištenjem navedenih metoda razaranja pokazala se najveća u uzorcima 6 i 1. Tako je i vodenom eluatu uzorka 1 određena najveća koncentracija olova. Zanimljivo je da su u uzorcima 2, 3 i 4 dobiveni podaci koji ukazuju da je koncentracija olova bila veća primjenom

metode razaranja s mikrovalnom peći nego sa zlatotopkom. Za analizirani vodeni eluat uzoraka 1, 2 i 3 može se iz slike 40. uočiti smanjenje koncentracije olova, što ujedno predstavlja smanjenje koncentracije olova po dubini tla.

5. ZAKLJUČCI

- Sva su tla uvjetno pogodna za podizanje trajnih nasada smilja.
- Uzorci su pokazali slabo do srednju razinu opskrbljenosti karbonatima pa je sva poljoprivredna zemljišta potrebno tretirati mineralnim gnojivima prema preporuci struke u svrhu dodavanja kalcija.
- Najpovoljnija pH-vrijednost tla za uzgoj smilja je 7-8, a smilje podnosi pH vrijednosti 5-8. Dobivena pH reakcija uzoraka tla je neutralna, slabo bazična, odnosno slabo kisela.
- U svim uzorcima tla postoji bolja puferska sposobnost u kiselim medijima.
- Sva tla su opskrbljena amonijačnim dušikom.
- Udio organske tvari se razlikuje u svim uzorcima tla. Najveći udio organske tvari je dokazan u uzorku br. 4.
- Količina organske tvari ovisi o svojstvima tla, načinu obrade i dodatku mineralnih i organskih gnojiva.
- Sva tla pripadaju grupi jako humoznih tala, pa nije potreban unos organske tvari za obogaćivanje zemljišta humusom.
- Svi uzorci tla pokazuju nisku vrijednost opskrbljenosti fiziološki aktivnim vapnom.
- Akumulacija teških metala u tlu s vremenom dovodi do povećanja mogućnosti njihova kretanja u dublje slojeve zemljišta.
- Uzorak 6. u gotovo svim slučajevima je pokazao veću koncentraciju svih određivanih teških metala primjenom obje tehnike (ICP-OES i ICP-MS) pripremljenih razaranjem u mikrovalnoj peći, odnosno analizom samog eluata uzoraka.
- Primjena razgradnje zlatotopkom dala je bolje usporedive rezultate s obzirom na razgradnju u mikrovalnoj peći (HNO_3+ H_2O_2) kod svih metala osim olova.
- Korištenjem tehnike ICP-MS nisu dobiveni podaci prilikom određivanja koncentracije kroma ni u jednom uzorku tla. Korištenjem tehnike ICP-OES kod koje su uzorci bili razarani u mikrovalnoj peći nisu dobiveni podaci prilikom određivanja koncentracije cinka. Pretpostavlja se da su rezultati izostali zbog svojstava navedenih elemenata prema kojima su oni u određenim uvjetima sposobni stvarati kelate. Kod uzoraka 1, 2 i 3 moglo se uočiti povećanje (krom) odnosno smanjenje (olovo) koncentracije teških metala primjenom tehnika ICP-OES i OCP-MS.

6. LITERATURA

1. https://www.scribd.com/doc/118396322/Uzgoj-smilja/14.4.2016
2. D. Ašperger, S. Babić, T. Bolanča, R.M. Dabra, S. Ferina, A. Ginebreda, A.J.M. Horvat, M. Kaštelan-Macan, G. Klobučar, J. Macan, D.M. Pavlović, M. Petrović, R.S. Klobučar, A. Štambuk, V. Tomašić, Š. Ukić, *Analitika okoliša*, Sveučilište u Zagrebu, FKIT Zagreb (2013) 40-48.
3. https://bib.irb.hr/datoteka/757110.Smilje.pdf/12.6.2016
4. N.Tanović, A.Džubur, S. Rozić, M.Jukić, *Priručnik- Sakupljanje,uzgoj i prerada smilja*, Pentagram d.o.o. Sarajevo (2014) 15-26.
5. http://www.agroklub.com/sortna-lista/ljekovito-bilje/smilje-370/24.4.2016.
6. http://ishranabilja.com.hr/literatura/ishrana_bilja/Plodnost_tla.pdf/31.3.2016.
7. Dr. M. Jakovljević, Dr. M. Pantović, *Hemija zemljišta i voda*, Beograd, (1991),
8.http://www.pfos.hr/upload/documents/OBsK-07%20Osnovne%20znacajke%20tla.pdf12.4.2016.
9. http://www.propisi.hr/print.php?id=4223/18.3.2016.
10. I. Ujević, *Interni materijali iz Kemije tla*, Diplomski studij Kemijske tehnologije-Zaštita okoliša, Sveučilište u Splitu, Split, (2013).
11. I. Kolobarić, Diplomski rad, *Određivanje kemijskih karakteristika tla*, (2014). 48 str.
12. M. Buljac, *Interni materijali za vježbe iz kolegija Kemija tla*, Sveučilište u Splitu, Kemijsko- tehnološki fakultet, Split, (2015).
13. Z. Lončarić, *Program vježbi iz kolegija Agrokemija, Praktikum za studente općeg smjera*, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek (2006)
14. E. Smith, J. Weber, R. Naidu, R. G. McLaren, A. L. Juhasz, *J Hazard Mater* **186** (2011.) 300-305.
15. M. Buljac, *Prostorna i vremenska raspodjela antropogenih elemenata u sedimentu Kaštelanskog zaljeva*, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, FKIT, Zagreb, (2012), str. 169.
16. D. Jug, *Osnovne značajke tla*, Poljoprivredni fakultet u Osijeku
17. https://bib.irb.hr/datoteka/510691.DISERTACIJA.MATIJANA.pdf 9.9.2016.