

Određivanje kemijskih karakteristika različitih vrsta tla

Crnogorac, Josipa

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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:167:158554>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-29**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

KEMIJSKA KARAKTERIZACIJA RAZLIČITIH VRSTA TLA
DIPLOMSKI RAD

JOSIPA CRNOGORAC

Matični broj: 183

Split, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGJE
Smjer: ZAŠTITA OKOLIŠA

KEMIJSKA KARAKTERIZACIJA RAZLIČITIH VRSTA TLA
DIPLOMSKI RAD

JOSIPA CRNOGORAC

Matični broj: 183

Split, rujan 2019.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
ENVIRONMENTAL PROTECTION

CHEMICAL CHARACTERIZATION OF DIFFERENT TYPES OF SOILS
DIPLOMA THESIS

JOSIPA CRNOGORAC

Parent number: 183

Split, September 2019.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski studij kemijske tehnologije, smjer: Zaštita okoliša

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

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

Mentor: doc. dr. sc. Maša Buljac

Pomoć pri izradi:

ODREĐIVANJE KEMIJSKIH KARAKTERISTIKA RAZLIČITIH VRSTA TLA

Josipa Crnogorac, 183

Sažetak: U ovom radu ispitivane su kemijske karakteristike triju različitih uzoraka tla. Dva uzorka su uzorkovana u Botaničkom vrtu na Marjanu, dok je treći uzorak komercijalno nabavljen organsko mineralni supstrat (HUMOKOMPOVIT H-3). Kemijske karakteristike koje su ispitivane su kiselost uzoraka tla, udio ukupnih karbonata u tlu ($\% \text{CaCO}_3$), udio fiziološki aktivnog vapna ($\% \text{CaO}$), puferska sposobnost tla, zamjenjivi aluminij u tlu, količina humusa, sadržaj amonijskog dušika te organska tvar.

Prema dobivenim rezultatima uzorci tla (Uzorak 1 i Uzorak 2) spadaju u umjereno alkalična te slabo kisela do neutralna tla, dok (Uzorak 3) spada u grupu slabo kisela do neutralna tla. Prema udjelima karbonata u ispitivanim uzorcima, tla pripadaju grupi slabo do srednje karbonatnim tlima, a razine opskrbljenosti tla fiziološki aktivnim vapnom su niske za sve uzorke. Svi ispitivani uzorci tla imaju bolju pufersku sposobnost u kiselim medijima nego u lužnatima. Ni u jednom od tri uzorka tla nije utvrđena prisutnost aluminija, a svi uzorci tla spadaju u grupu jako humoznih i vrlo jako humoznih tala. Amonijskog dušika u tlu ima u dovoljnim količinama, što ukazuje na to da tla nije potrebno gnojiti mineralnim gnojivima. Udio organske tvari u uzorcima iz Botaničkog vrta je 6 - 6,5 %, a u organsko mineralnom supstratu 91 %.

Rad je financiran od HRZZ projekta BioSMe (IP-2016-06-1316).

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

Rad sadrži: 45 stranice, 14 slika, 14 tablica, 12 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. izv. prof. Ivica Blažević - predsjednik
2. doc dr.sc. Marijo Buzuk - član
3. doc. dr. sc. Maša Buljac - mentor

Datum obrane: xx.rujan 2019.

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 Split
Graduate study of Chemical Technology, Environmental Protection

Scientific area: Natural sciences

Scientific field: Chemistry

Thesis subject was approved by Faculty Council of faculty of Chemistry and technology, session no.III.

Mentor: Maša Buljac, PhD, assistant prof.

Technical assistance:

CHEMICAL CHARACTERIZATION OF DIFFERENT TYPES OF STONES

Josipa Crnogorac, 183

Abstract: In this paper the chemical characteristics of different soil samples were examined. Two samples were sampled in the Marjan Botanical Garden, while the third sample was commercially obtained organic mineral substrate (HUMOKOMPOVIT H-3). Chemical characteristics that were tested were acidity of soil samples, total carbonate content in soil (% CaCO_3), proportion of physiologically active lime (% CaO), soil buffer capacity, soil replaceable alumina, humus content, ammonia nitrogen content and organic matter.

According to the results obtained, soil samples (sample 1 and sample 2) fall into moderately alkaline and slightly acidic to neutral soil, while (sample 3) falls into the group of weak acid to neutral soil. According to the carbonate particles in the examined samples, the soil belongs to the group of low to medium carbonate soils, and the level of soil supply with physiologically active lime is low for all samples. All tested soil samples have better buffering capacity in acid media than in sesame seeds. In none of the three soil samples the presence of aluminum has been established, and all soil samples belong to a group of humorous and very humorous soils. The ammonia nitrogen in the soil is in sufficient quantities, indicating that it is not necessary to fertilize the soil with mineral fertilizers. The proportion of organic matter in the samples from the Botanical Garden is 6 - 6.5% and in the organic mineral substrate 91%.

The research was funded by CSF project BioSMe (IP-2016-06-1316)

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

Thesis contains: 45 pages, 14 figures, 14 tables, 12 literary references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ivica Blažević, associate professor., Chair person
2. Marijo Buzuk, PhD assistant professor., Member
3. Maša Buljac, PhD assistant professor., Supervisor

Defence date:

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited 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 u razdoblju 01.03. - 01.06.2019. godine.

Rad je financiran od HRZZ projekta BioSMe (IP-2016-06-1316).

ZAHVALA

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

Mojim prijateljima, te posebnu zahvalnost dajem mojoj obitelji koja je bila moja najveća podrška tijekom studija.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

Zadatak diplomskog rada bio je određivanje kemijskih karakteristika različitih vrsta tla.

Određivano je:

- ✓ Kiselost uzoraka tla
- ✓ Udio ukupnih karbonata u tlu (% CaCO_3)
- ✓ Udio fiziološki aktivnog vapna (% CaO)
- ✓ Puferska sposobnost tla
- ✓ Zamjenjivi aluminij u tlu
- ✓ Količina humusa
- ✓ Sadržaj amonijačnog dušika u tlu
- ✓ Organska tvar

SAŽETAK

U ovom radu ispitivane su kemijske karakteristike triju različitih uzoraka tla. Dva uzorka su uzorkovana u Botaničkom vrtu na Marjanu, dok je treći uzorak komercijalno nabavljen organsko mineralni supstrat (HUMOKOMPOVIT H-3). Kemijske karakteristike koje su ispitivane su kiselost uzoraka tla, udio ukupnih karbonata u tlu ($\% \text{CaCO}_3$), udio fiziološki aktivnog vapna ($\% \text{CaO}$), puferska sposobnost tla, zamjenjivi aluminij u tlu, količina humusa, sadržaj amonijakalnog dušika te organska tvar.

Prema dobivenim rezultatima uzorci tla (Uzorak 1 i Uzorak 2) spadaju u umjereno alkalična te slabo kisela do neutralna tla, dok (Uzorak 3) spada u grupu slabo kisela do neutralna tla. Prema udjelima karbonata u ispitivanim uzorcima, tla pripadaju grupi slabo do srednje karbonatnim tlima, a razine opskrbljenosti tla fiziološki aktivnim vapnom su niske za sve uzorke. Svi ispitivani uzorci tla imaju bolju pufersku sposobnost u kiselim medijima nego u lužnatima. Ni u jednom od tri uzorka tla nije utvrđena prisutnost aluminija, a svi uzorci tla spadaju u grupu jako humoznih i vrlo jako humoznih tala. Amonijačnog dušika u tlu ima u dovoljnim količinama, što ukazuje na to da tla nije potrebno gnojiti mineralnim gnojivima. Udio organske tvari u uzorcima iz Botaničkog vrta je 6 - 6,5 %, a u organsko mineralnom supstratu 91 %.

Rad je financiran od HRZZ projekta BioSMe (IP-2016-06-1316).

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

ABSTRACT

In this paper the chemical characteristics of different soil samples were examined. Two samples were sampled in the Marjan Botanical Garden, while the third sample was commercially obtained with the organic mineral substrate (HUMOKOMPOVIT H-3). Chemical characteristics that were tested were acidity of soil samples, total carbonate content in soil (% CaCO_3), proportion of physiologically active lime (% CaO), soil buffer capacity, soil replaceable alumina, humus content, ammonia nitrogen content and organic matter.

According to the results obtained, soil samples (sample 1 and sample 2) fall into moderately alkaline and slightly acidic to neutral soil, while (sample 3) falls into the group of weak acid to neutral soil. According to the carbonate particles in the examined samples, the soil belongs to the group of low to medium carbonate soils, and the level of soil supply with physiologically active lime is low for all samples. All tested soil samples have better buffering capacity in acid media than in sesame seeds. In none of the three soil samples the presence of aluminum has been established, and all soil samples belong to a group of very humorous and very humorous soils. The ammonia nitrogen in the soil is in sufficient quantities, indicating that it is not necessary to fertilize the soil with mineral fertilizers. The proportion of organic matter in the samples from the Botanical Garden is 6 - 6.5% and in the organic mineral substrate 91%.

The research was funded by CSF project BioSMe (IP-2016-06-1316)

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

SADRŽAJ

UVOD.....	0
1. OPĆI DIO.....	2
1.1. Nastanak tla	3
1.2. Analiza tla	5
1.3 Plodnost tla	5
1.4. Struktura i tekstura tla	6
1.5. pH-vrijednost tla (kiselost i lužnatost)	7
1.6. Organska tvar tla.....	8
1.7. Humus.....	9
1.8. Karbonati.....	10
1.9. Hranjivi elementi	10
1.10. Uzorkovanje tla	11
2. EKSPERIMENTALNI DIO	12
2.1. Lokacija tla	13
2.2. Kemijske analize	16
2.2.1. Kemikalije.....	16
2.2.2. Određivanje kiselosti tla	17
2.2.3. Određivanje ukupnih karbonata u tlu (% CaCO_3).....	19
2.2.4. Određivanje fiziološki aktivnog vapna (% CaO) metodom po Gallet-u	19
2.2.5. Određivanje puferske sposobnosti tla	20
2.2.6. Određivanje zamjenivog aluminija u tlu metodom po Sokolov-u	21
2.2.7. Određivanje količine humusa po Kotzman-u	22
2.2.8. Određivanje sadržaja amonijačnog dušika u tlu	23
2.2.9. Određivanje organske tvari	23
3. REZULTATI	25
3.1. Kiselost tla.....	26
3.2. Karbonati.....	27
3.3. Fiziološki aktivno vapno CaO (%).....	28
3.4. Određivanje puferske sposobnosti tla	30
3.5. Aluminij u tlu.....	32
3.6. Humus.....	33
3.7. Amonijačni dušik u tlu.....	35
3.8. Određivanje organske tvari	36
4. RASPRAVA	38
5. ZAKLJUČAK.....	41
6. LITERATURA	43

Površinski dio Zemljine kore nazivamo tlo. Ono se sastoji od mineralnih čestica, organskih tvari, vode, zraka i živih organizama. Njegov nastanak vežemo uz mehanička i kemijska trošenja matičnih stijena pod utjecajem tektonskih poremećaja i atmosferilija. Kao granica između geosfere, atmosfere i hidrosfere, tlo je u biokemijskom kruženju tvari njihovo izvorište i primatelj, pa se i samo mijenjalo tijekom tih procesa.¹

Tlo se sastoji od tri faze i to su čvrsta, tekuća i plinovita faza. Pojedine njegove faze nalaze se u međusobnoj vezi tijekom procesa koji se odvijaju u tlu. Za krutu fazu veže se mineralni i organski dio, koji je podjednako važan za biljke. Mineralnu frakciju tla čine primarni minerali (oko 80 % krute faze tla), slabo podložni raspadanju i zanemarive sposobnosti zadržavanja hranjiva i vode oko korijena, te sekundarni ili glineni minerali (20%) koji zajedno s humusom (2 %) čine organomineralni kompleks, aktivni i najvažniji dio tla. Kisik, silicij, aluminij i željezo su najzastupljeniji elementi u tlu, potom su to kalcij, natrij, kalij i magnezij. Svi ostali elementi se nalaze u litosferi u količini manjoj 1%.¹

Kiselost je važan pokazatelj sposobnosti tla, da se pri reagiranju s otopinom ponaša kao kiselina. Ako je pH vrijednost manja od 7, tlo je kiselo, a ako je pH vrijednost veća od 7, tlo je alkalno.²

Mogućnost rasta biljaka određena je količinom organske tvari u tlu i njenom kakvoćom.³

Uloga humusa je važna u djelotvornosti 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

Karbonatni minerali su oni koji sadrže karbonatni anion (CO_3^{2-}). Najznačajniji su kalcit, aragonit i dolomit. Najznačajnije stijene su vapnenac i dolomit.⁴

Pravilno uzimanje uzoraka tla omogućava dobivanje rezultata koji doista karakteriziraju istraživano tlo i dobivanje kvalitetnih zaključaka, posebice kada se ispituju njegova svojstva u odnosu na mogućnost njegova iskorištavanja.¹

1. OPĆI DIO

1.1. Nastanak tla

Prvu podjelu tala razradio je Vasilij Vasiljevič Dokučajev, dokazujući da ono nastaje međudjelovanjem izvornoga materijala, podneblja, organizama, topografije i vremenskoga razdoblja.¹

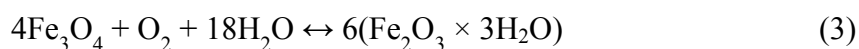
Izvorni materijal su matične stijene koje trošenjem prelaze u minerale poznatog kemijskog sastava. Prema Dokučajevu primarni minerali, poput glinenca i kvarca, su nastali uglavnom fizikalnim trošenjem eruptivnih stijena. Iz njih su kemijskim i biološkim putem nastali sekundarni minerali, uključujući gline, većina oksida i hidroksida, sulfata i karbonata. Obzirom na kemijski sastav i strukturu, razlikujemo silikatne minerale, vrlo složene strukture i nesilikatne minerale koje čine metalni oksidi, sulfati, kloridi, karbonati, fosfati i druge soli jednostavne strukture.¹

Kemijska razgradnja minerala je rezultat njihova otapanja u vodi. Ona postupno otapa topljivije soli, a obogaćujući se pri tome vodikovim ionom i ugljičnim dioksidom, postaje bolje otapalo i za one teže topljive. Najčešće reakcije kemijskog trošenja su otapanje, hidroliza, hidratacija i oksidoredukcijski procesi.¹

Hidrolizom minerala dolazi do njihove kemijske promjene, jer vodikovi ili hidroksidni ioni vode mogu izmjenom iona istisnuti iz minerala druge katione ili anione. Primjer je hidroliza kalijeva glinenca koji u prvom stupnju prelazi u alumosilicijevu kiselinu, a u drugome u kaolinit:



U vodi se zbivaju i oksidacijsko-redukcijski procesi trošenja minerala koji ovise o količini otopljenoga kisika. Primjer je oksidacija dvovalentnog iona željeza u trovalentno, što može dovesti do raspadanja minerala, prema reakciji (3):



Usporedno s kemijskom, događa se i biološka razgradnja potpomognuta staničnim disanjem biljaka. Mikroorganizmi tla pomažu nastajanje tzv. biogenih kiselina (maleinske, octene,

vinske) u tlu, dok oksalna i neke druge organske kiseline u tlo dospijevaju oborinama i povećavaju topljivost aluminijevih i željezovih minerala. Topljivost glina i oksida tla povećava se i kompleksiranjem s organskim ligandima.³

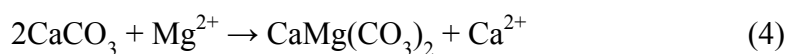
Tlo je također i prirodni filter za mnoge štetne tvari koje bi bez njegove funkcije pročištača dospjele u sustav pitkih podzemnih voda.^{2,4}

Podneblje u kojem se nalazi tlo utječe na brzinu njegova nastajanja i na njegove promjene. Veći broj sunčanih sati i tamnija boja tla, rezultira većim upijanjem energije. Dio apsorbirane topline troši se na isparavanje vlage iz tla, a dio se vraća u atmosferu. Udio vlage ovisi o količini oborina, te mineraloškom sastavu i mehaničkim svojstvima tla. Voda koja oborinama prodire u tlo prikupi znatnu količinu CO₂ iz atmosfere, pa svojom kiselosti utječe na kemijske procese u tlu. Voda je važna sastavnica tla koju treba nadzirati jer se u njoj događaju sve kemijske reakcije.¹

Topografija tla utječe na odnos vode i zraka u tlu, te na proces tvorbe tla. O njoj ovisi izloženost tla Suncu, a posredno i njegova temperatura i količina zadržane vode. U početku su na topografski oblik utjecali tektonski poremećaji, a u kasnijim razdobljima zbog trošenja stijena kemijskim procesima, djelovanjem vode, ledenjaka, vjetrova i gravitacije nastajale su nove naslage tla.¹

Najvažniji procesi koji su utjecali na fizikalne i kemijske promjene u naslagama tla, su:

- otapanje uzorkovano promjenom pH-vrijednosti ili povišenim tlakom
- nastajanje novih ili rast postojećih minerala (najčešći autogeni minerali su kvarc, kalcit, opal, kalcedon, dolomit, anhidrit, gips i muskovit, a najrašireniji sekundarni minerali su minerali glina koji su nastali iz silicijevih i aluminijevih oksida)
- kristalizacija novih minerala u porama sedimenata
- ponovna kristalizacija, promjena veličine i oblika kristala nekoga minerala
- zamjena jedne mineralne vrste drugom, primjer je pretvorba kalcita u dolomit:



- proces istovremenog otapanja nekoga minerala i stvaranje novoga stabilnijeg

minerala.¹

1.2. Analiza tla

Za postizanje visokih prinosa ratarskih usjeva potrebna je kontinuirana opskrba hranjivim elementima. Tlo je nezamjenjiv resurs koji biljci osigurava većinu hranjivih tvari. Odnos dijela prinosa ratarskog bilja za ljudsku ishranu pomiče ravnotežu u tlu, što dovodi do snižavanja sadržaja esencijalnih hranjiva i pada prinosa. Također može doći do fizikalnih, kemijskih i bioloških promjena koje značajno utječu na rast i razvoj biljaka. Iz tog razloga se naglasak stavlja na gnojidbu usjeva. Neophodno je i kontinuirano preračunavanje iznošenja i unošenja hranjiva u tlo, kao i praćenje utjecaja gnojidbe na visinu prinosa. Unesena organska gnojiva prethodno se mikrobiološkim putem mineraliziraju. Neki su bioelementi potrebni u malim količinama i u tlu ih ima dovoljno, dok je druge potrebno unositi gnojidbom. Dakle, bez adekvatne gnojidbe usjeva utemeljene na analizi tla nema visokih i stabilnih prinosa potrebne kvalitete proizvoda ni profitabilnosti.⁵

1.3 Plodnost tla

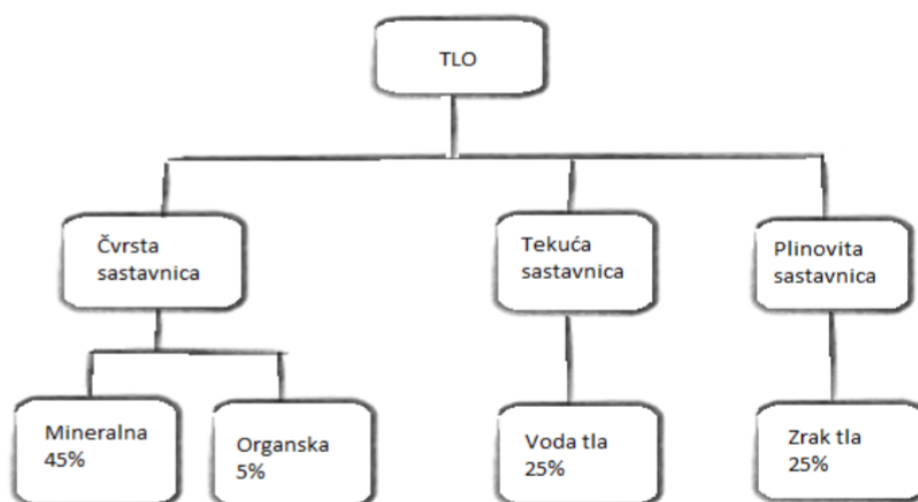
Plodnost tla je stanje tla koja označava njegovu sposobnost da biljkama osigura smještaj uz odgovarajuće toplinske uvjete, povoljne vodozračne odnose i dovoljnu opskrbu biljkama biogenim (neophodnim) elementima ishrane. Najlakše se može definirati kao količina organske tvari koju biljke mogu sintetizirati na nekom prirodnom ili djelomično uređenom staništu tijekom vegetacijskog razdoblja. Biosustav osim što podržava biljnu i animalnu produkciju, mora održati ili povećati kakvoću vode i zraka. Količina organske tvari koja nastaje neophodno ovisi o biološkim, klimatskim i zemljišnim činiteljima pa se plodnost tla ne može apsolutno utvrditi. Na osnovu toga, sustav klasifikacije pogodnosti tla uspijeva samo generalno odrediti plodnost tla, a točnija kvantifikacija pogodnosti podrazumijeva puno širi pristup od samo agronomskog te uporabu ključnih indikatora pogodnosti biološko-ekološkog, socijalno-ekološkog i tehničko-tehnološkog karaktera. Temeljni problem dobre procjene produktivnosti je na koji način iskazati kakvoću tla uvažavajući i njegove nedostatke. Simptomi nedostatka biogenih elemenata su kloroze (svijetložuto, reverzibilno obojenje lišća) i nekroze kada dolazi do izumiranja dijelova ili cijelog lišća. Pored primarnih

simptoma nedostataka naknadno se mogu pojaviti sekundarni simptomi koji vizualnu dijagnostiku čine nepouzdanim, te je potrebno provesti kemijsku analizu za utvrđivanje pravog uzorka.⁶

1.4. Struktura i tekstura 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 sastavnica sastoji se od mineralnog i organskog dijela. Mineralni dio potječe od matične stijene, a organski dio je humificirana organska tvar. Tekuću sastavnicu tla čini voda. Sastavnice tla utječu na njegov mehanički sastav (granulometriju), strukturu, relativnu gustoću i poroznost.⁶



Slika 1. Optimalan volumni sastav tla²

Struktura tla je međusobni prostorni raspored čestica, i također je važan indikator plodnosti tla zbog lakše obrade i kultivacije, bolje infiltracije i zadržavanja oborinske vode. Osim toga, i održava povoljan vodno-zračni režim, te teksturu tla koja određuje mehanička svojstva tla. Ta dva svojstva tla su međusobno čvrsto povezana i predstavljaju vrlo značajan indikator za

plodnost tla.⁶

Veličina čestica tla određuje se teksturom ili mehaničkom analizom na temelju koje se sve čestice tla svrstavaju u tri klase: pijesak, prah, glina. Uz pomoć organske tvari čestice se povezuju u tzv. strukturne mikroagregate koji se zatim udružuju u makroagregate. Tla kod kojih je agregacija mehaničkih elemenata slabo izražena su nestrukturna i u tu grupu ulazi većina pjeskovitih tala, ali i neka teška glinovita tla. Strukturna tla imaju zrnaste, mrvičaste ili sitnogradaste strukturne agregate. Stabilnost agregata važno je svojstvo tla.⁶

Tablica 1. Međunarodna klasifikacija granulometrijskog sastava⁵

Skelet, promjera većeg od 2mm		Sitno tlo – sitnica, promjera manjeg od 2mm	
Kamen	Više od 20	Krupni pijesak	2,0 – 0,2
		Sitni pijesak	0,2 – 0,02
Šljunak	20 – 2,0	Prah	0,02 – 0,002
		Glina	< 0,002

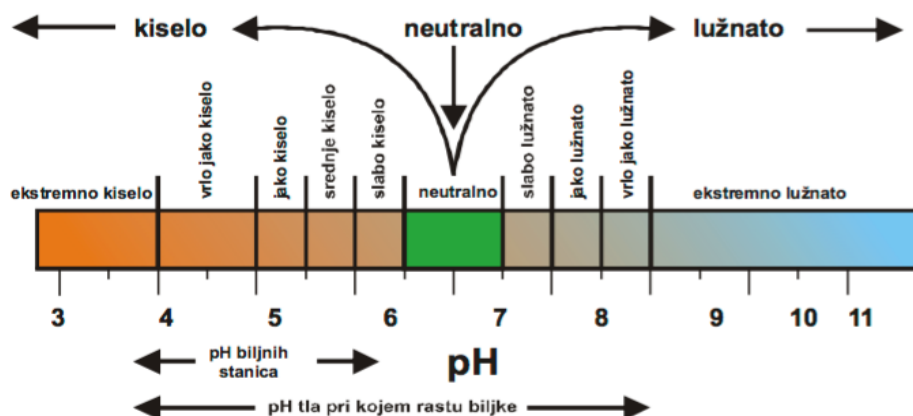
1.5. pH-vrijednost tla (kiselost i lužnatost)

pH je mjerilo vrlo važnog svojstva kojim se izražava stupanj kiselosti ili lužnatosti tla i ima značajan utjecaj na fizikalne, kemijske i biološke procese u tlu, ishranu biljaka i djelovanje gnojiva. Neke biljne vrste mogu rasti i razvijati se u tlima različite reakcije, a za većinu je optimalna vrlo slabo lužnata ili vrlo slabo kisela reakcija tla. Mjerilo stanja kiselosti u tlu je aktivitet H^+ iona, izražen preko negativnog logaritma njegove koncentracije.

$$pH = -\log (H^+)$$

Neutralna tla imaju pH-vrijednost 6-8. Sve vrijednosti iznad i ispod navedenog pH negativno utječu ne samo na urod, već i na plodnost tla i slabije djelovanje primljenih gnojiva. 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. 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.).^{5,9}



Slika 2. Raspon pH vrijednosti svih tala⁶

1.6. 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. Mogućnost rasta biljaka i nastanak tla procesi su koji ovise o količini organske tvari u tlu i njejoj kakvoći. Prisutnost organske tvari je karakteristično svojstvo tla, zbog čega se ono razlikuje od matičnog supstrata. Supstrat postaje tlo, tek onda kada se u njemu pojavi organska tvar.

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

Intenzitet nastanka i razgradnje organske tvari je uravnotežen u tlima pod prirodnim biocenozama; zbog toga su takva tla sa stabilnim sadržajem humusa.⁶

1.7. Humus

Humus je kompleks organskih tvari tla nastao procesom nepotpunog razlaganja izumrlih biljnih i životinjskih ostataka. Kakvoća humusa snažno utječe na mogućnost rasta biljaka kao i na procese tvorbe tla. Sadržaj humusa u tlu ukazuje na način gospodarenja zemljištem te se mijenja ovisno o intenzitetu njegovog korištenja i gospodarenju organskom tvari: izoravanje ili spaljivanje žetvenih ostataka. Humus se odlikuje smeđom do tamnom bojom, većim postotkom ugljika (55–58 %) nego u neotopljenim biljnim i životinjskim ostacima, a znatno je bogatiji i dušikom (3–6 %). Predstavlja dinamičku komponentu tla koja se neprekidno stvara i u obliku visokomolekularnih spojeva ulazi u različite reakcije s mineralnim dijelom. Netopljiv je u vodi, ali se dijelom može koloidno dispergirati.

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

Humini su najinertniji dio humusa koji se ne može ni koloidno dispergirati. Smatra se da su to reducirani anhidridi huminskih kiselina, a mogu se otopiti u toploj lužini.

Huminske kiseline mogu se iz tla ekstrahirati lužinama kao tamno obojene otopine, talože se s kiselinama u obliku gela, a s baznim kationima (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}) tvore teško topljive spojeve, tzv. humate.

Fulvinske kiseline su žućkaste ili crvenkaste boje, relativno niske molekularne mase, a zaostaju u otopini nakon taloženja huminskih kiselina. Pripadaju fenolnim i kinoidnim spojevima koji su, kao i njihove soli, topljivi u vodi. Puno su kiselije i topljivije u vodi od huminskih kiselina, a ujedno su i kemijski najaktivniji sastojak huminskih tvari.

Velik broj važnih kemijskih svojstava tla vezan je uz prisutnost humusa. Humus znatno povećava kapacitet tla za sorpciju iona i tako poboljšava njegova puferska svojstva regulirajući ravnotežu između iona u vodenoj fazi tla i onih koji su izmjenjivo vezani na koloidnim česticama tla.⁸

1.8. Karbonati

Karbonati su soli karbonatne kiseline. To su spojevi sastavljeni od kationa metala i karbonatnog aniona (CO_3^{2-}). Teško su topljivi u vodi (osim alkalijskih). U tlu ima slobodnih karbonata, i to naročito u sušnim i/ili polusušnim područjima zemlje, tj. u tlima čija je pH-vrijednost iznad 7. To su soli kalcija ili drugih elemenata koji se akumuliraju u tlu kao posljedica male količine oborina. Isto tako, uglavnom su ostatak trošenja vapnenaca. U vrlo suhim klimatskim zonama mogu formirati vrlo tvrdi i gusti profili tla, slični cementnoj masi, koji sprječavaju prolazak korijenja.

Brzom metodom uz pomoć klorovodične kiseline može se utvrditi sadržaj karbonata u tlu, ali ne i objasniti njihovo porijeklo. Karbonati se uz pomoć klorovodične kiseline razvijaju uz istovremeno otpuštanje ugljikovog dioksida. Kemijski proces se može prikazati na sljedeći način.⁸



1.9. Hranjivi elementi

Hranjive tvari čini tek 17 kemijskih elemenata bez kojih biljke ne mogu opstati. Budući da biljke ne zahtijevaju jednake količine hranjivih elemenata, uobičajeno ih dijelimo na:

- makrolemente (C, O, H, N, P, K, S, Ca, Mg i Fe),
- mikrolemente (B, Mn, Zn, Cu, Mo, Cl i Ni),
- korisne elemente (Co, Na, Si, Al, Se, V, Ti, La, Ce) i
- toksične elemente (Cr, Cd, U, Hg, Pb, As i dr.)

Unutar *makroelementa* često se izdvaja grupa *organogenih elementa* (C, O i H) koji čine > 90% žive tvari u koje se ne ubrajaju N, P i S, premda sudjeluju u građi organske tvari, ali u znatno manjim količinama prema ugljiku, kisiku i vodiku, a i biljke ih pretežito usvajaju u mineralnom obliku.

Korisni (beneficijarni) elementi pod optimalnim uvjetima rasta biljaka nemaju fiziološku ulogu, ali utjecaj im je to povoljniji što su uvjeti rasta lošiji. Korisni elementi mogu u nekim

slučajevima zamijeniti djelomično neke od neophodnih elemenata (npr. Na i K). Preostali elementi, a biljke ih mogu sadržavati > 60, svrstavaju se u *nekorisne* ili pak *toksične*, ovisno od utjecaja na rast i razvitak biljaka.⁶

1.10. Uzorkovanje tla

Rezultati kemijske analize ovise o uzorku tla koji bi trebao predstavljati područje s kojeg je uzet. Cilj uzorkovanja tla je pravilno uzeti reprezentativni uzorak te na temelju provedenih analiza procijeniti proizvodni potencijal određenog zemljišta. Za provedbu analize potrebna je količina od 0,5 do 1,0 kg tla, koja predstavlja parcelu na kojoj će se odvijati proizvodnja. Stoga je neophodno pravovremeno uzeti uzorke tla primjenom odgovarajuće metodologije jer minimalno 75 % grešaka analize nastaje uslijed nepravilnog uzorkovanja.

Uzorci tla uzimaju se uvijek nakon žetve ili berbi nikada poslije provedene gnojidbe. Potrebno je izbjegavati vlažne i sušne periode jer tada uzet uzorak neće biti reprezentativan. Nemogućnost prodiranja sonde na zadanu dubinu uzorkovanja u sušnom periodu može imati za posljedicu grešku u rezultatima analize jer je koncentracija hraniva često viša bliže površini tla.

Prije uzorkovanja tla za analizu treba procijeniti homogenost, odnosno heterogenost proizvodne površine. Heterogenost proizvodne površine vrlo se lako može utvrditi vizualnim pregledom terena.⁵

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Lokacija tla

Uzorci različitih vrsta tla, koji su ispitivani u ovom diplomskom radu uzeti su s tri različite lokacije.

Prva lokacija je Botanički vrt gdje je uzorak uzet s gornje parcele na dubini od 30-50 cm (sadnica smokve). Druga lokacija je također Botanički vrt, uzorak je uzet s donje parcele na dubini 30-50 cm, dok je treći uzorak organsko mineralni supstrat.

Botanički vrt se nalazi na južnim padinama Marjana, u Splitu, na nadmorskoj visini 85-150 m. Vrt mogu posjetiti svi zainteresirani građani i turisti, osim toga vrt se koristi za nastavne potrebe studenata biologije, ekologije, farmacije, mediteranske poljoprivrede, za održavanje terenske nastave te za organiziranje različitih skupova i simpozija o mediteranskoj flori.⁹

Marjanski poluotok oblikovan je s dvije izrazite ekspozicije, sjevernu i južnu, koje utječu na razvitak tipova vegetacije i na raspored određenih biljnih vrsta. Geografski prostor (dužine 3,5 km i širine od 1 do 1,5 km), značajan je kako po različitostima biljnih vrsta tako i po njihovu broju i rasporedu.⁹

Južnu stranu Marjana čine lapor i fliš koji se lako razgrađuju. Ova tla su, u našim primorskim krajevima, pretežno eocenske starosti, te je konstantnim djelovanjem vode došlo do njihova rastvaranja i formiranja plodnog tla. Iz ovog razloga, na južnim padinama uspijeva autohtona i kultivirana flora (vinova loza, masline).⁹

Sjeverne padine su od vapnenca. Tla su ondje plitka, siromašna humusom, vrlo suha i jače se odupiru rastvaranju supstrata, izloženi su eroziji te nisu povoljna za obradu. Na ovoj strani nalazimo tipičan krš, karakteriziran velikom pokrivenošću kamenom.⁹

Humokompovit H-3 je poseban supstrat za sjetvu cvijeća i povrća, za pakiranje sadnice u velikim posudama i za zakorjenjivanje reznica.

Fine je strukture, pH vrijednost iznosi 5-6,5, te u sebi ima navedeni sadržaj dušika, fosfora, kalija i metala.¹⁰

Kod odabira alata za uzorkovanje, potrebno je obratiti pažnju na dvije stvari: alat mora imati mogućnost jednostavnog prodiranja na željenu dubinu uzorkovanja tla i obavezno, mogućnost uzimanja uvijek jednakog volumena tla. Uzorci za ispitivanje se uzimaju uglavnom sondom ili lopaticom. Iskopa se rupa veličine 30×40 cm. Tlo se vertikalno odsijeca 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, te se uzorci čiste od ostataka lišća, grančica, korijena, trave i većeg kamenja, zatim se uzorci spremaju u plastične vrećice. Svaka vrećica je označena markerom i odnesena na analizu u laboratorij. Prije izvršavanja analize u laboratoriju uzorke je potrebno prosijati kroz sita različitih promjera očica i sušiti na zraku pri sobnoj temperaturi. Nakon prosijavanja uzorci su podvrgnuti kemijskoj analizi. Svi uzorci su bili vagani i pojedinačno označeni.



Slika 3. Humokompovit H-3¹⁰



Slika 4. Prikaz poluotoka Marjana s Park-šumom Marjan i Botaničkim vrtom (oznaka 2)⁹

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 ((NH₄)₂C₂O₄ x H₂O), Kemika, p.a., CAS:6009-70-7
- Sumporna kiselina 96 vol. % (H₂SO₄), Kemika, CAS:7664-93-9
- Kalijev permanganat (KMnO₄), Kemika p.a., CAS:7722-64-7
- Natrijev hidroksid (NaOH), Kemika p.a., CAS:1310-73-2
- Amonijev tiocijanat (NH₄SCN), Kemika p.a., CAS:176295-4
- Oksalna kiselina (H₂C₂O₄), Kemika p.a., CAS:6153-56-6
- Kalijev natrij tartarat tetrahidrat 25 % (C₄H₄KNaO₆ × 4H₂O), Kemika p.a. CAS:6381-59-5
- Nesslerov reagens, Kemika, CAS:7783-33-7
- Vodikov peroksid 30 %, (H₂O₂), Suprapur, Merck KGaA, Batch: K46424798
- Dušična kiselina 65 %, (HNO₃), Suprapur, Merck KGaA, Batch: Z0362141
- Klorovodična kiselina 30 % (HCl), Suprapur, Merck KGaA, Batch: Z280218
- Zlatotopka 3:1 (6 mL HCl i 2 mL HNO₃)

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 niža agrokemijskih svojstava bitnih za prehranu bilja. pH-reakciju tla određujemo pH-metrom pomoću kombinirane elektrode, a određuju se aktualni i supstitucijski aciditet (slika 5). 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:

U šest čašica od 50 mL izvagano je po 10 g na zraku osušenog tla, od svakog uzorka po dvije odvage. U prve čašice svakog uzorka je dodano 25 mL prokuhane destilirane vode, a u druge 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.

Suspenzije u svim čašicama bi trebale odstajati najmanje 30 min, uz povremeno miješanje, a čašice bi trebale biti pokrivene satnim staklom. Reakcija tla je mjerena pH-metrom pomoću kombinirane elektrode. Prije mjerenja potrebno je baždariti pH-metar pomoću pufera poznatog pH i profiltrirati. Prema izmjerenoj pH-reakciji tlo se svrstava u jednu od grupa.

Tablica 2. Podjela uzoraka tla prema pH-vrijednosti tla otopljenog u destiliranoj vodi (prema Gračaninu)¹¹

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 kisela	7-8
Umjereno alkalična	8-9
Jako alkalična	9-10
Vrlo jako alkalična	>10

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

Napomena: Zbog neotapanja tla, u Uzorak 3 dodano je još 0,25 mL destilirane vode i KCl-a, kako bi se mogla odrediti kiselost.



Slika 5. pH - metar

2.2.3. Određivanje ukupnih karbonata u tlu (% CaCO₃)

Udio karbonata u sedimentu određivan je gravimetrijski. U prethodno izvagane Erlenmayerove tikvice (4 komada) od 250 mL se doda oko 1 g svakog od uzoraka i CaCO₃ za slijepu probu. U tikvice se odlože epruvete s 5 mL 4M HCl-a. Tikvice su zatvore gumenim čepom, kroz koji prolazi staklena cjevčica. Staklena cjevčica je s obje strane zatvorena vatom, a u njoj se nalazi CaCl₂. Tikvice se izvažu. Na staklenu cjevčicu se postavlja plastična cjevčica i još jedna staklena cjevčica, koja je također napunjena s CaCl₂. Tikvice se nagnu, tako da se HCl prelio preko tla. U iduća dva sata, tikvice se pomješaju da uzorak bude u dodiru s kiselinom. Nakon dva sata skine se gornja staklena cjevčica i plastična cjevčica, te se tikvice ponovno izvažu. Izračuna se razlika u masi u gramima i označi s P. Cijeli postupak se ponovi s 0,1 g CaCO₃, a razlika u masi u gramima se označi s Q. Postotak karbonata se izračuna prema jednadžbi:

$$\%CaCO_3 = \frac{P/Q}{m} \cdot 100$$

2.2.4. Određivanje fiziološki aktivnog vapna (% CaO) metodom po Gallet-u

Postupak:

U tri čaše od 400 mL se izvaže 2,5 g od svakog uzorka koji je osušen na zraku i doda 250 mL 0,2 M amonijevog oksalata. Uzorci se mućkaju na rotacijskoj mućkalici 2 sata, nakon čega su kvantitativno preko filter papira preneseni u Erlenmayerove tikvice volumena 250 mL. Prvih nekoliko mL uzorka se odbaci. Od bistrog filtrata uzeto je 20 mL i preneseno u Erlenmayerovu tikvicu volumena 250 mL. Zatim je dodano 5 mL koncentrirane H₂SO₄ i 100 mL destilirane vode. Proba se zagrijava do pojave mjehurića, nakon čega se vruće titrira s 0,2 M otopinom KMnO₄ (kalijevog permanganata) do pojave konstantne ružičaste boje. Utrošak kalijevog permanganata u ml označavamo s "n".

Paralelno s pripremom uzorka pripremljena je i slijepa proba. U Erlenmayerovu tikvicu volumena 250 mL otpipetirano je 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".

$$\text{CaO (\%)} = (N-n) \times 5$$

N- utrošak KMnO_4 za titraciju 20 mL amonijevog oksalata

n- utrošak KMnO_4 za titraciju 20 mL filtrate

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 pripremljene su 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 su nadopunjene 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 odvagano je po 10 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) uzeto je po 50 mL odgovarajuće otopine kiseline ili lužine i dodano tlu koje se nalazi u čašicama. Kod trećeg uzorka je dodavano 70 mL da bi se uzorak otopio, jer je jako dobro upijao otopinu. 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) je dodano preostalih 50 mL kiseline i lužine iz odmjernih tikvica.

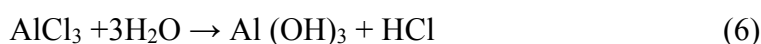
5. Nakon 30 min. pomoću pH-metra se mjeri pH-vrijednost suspenzija u čašicama, te pH-vrijednost kiseline/lužine u čašicama s oznakama. Kod mjerenja se počinje s najnižim koncentracijama kiseline ili lužine.
6. Izmjerena pH-vrijednost upisuje se u tablicu, a zatim se rezultati prikazuju grafički.

2.2.6. Određivanje zamjenivog aluminija u tlu metodom po Sokolov-u

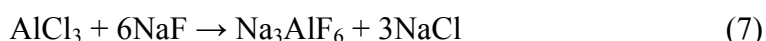
Postupak ekstrakcije tla: ekstrakcija tla se provodi s 1 M KCl-om. U dobivenom ekstraktu tla određuje se ukupna količina H^+ -iona i Al^{3+} -iona (zamjenjiva kiselost).

	H		K	
	H		K	HCl
CaCl ₂	Ca		K	
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:



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



Postupak:

Odvaže se oko 50 g na zraku osušenog tla od svakog uzorka i doda 125 mL 1 M KCl-a.

Uzorci se mućkaju na rotacijskoj mućkalici 1 sat, nakon čega su preko naboranog filter papira (žuta vrpca) preneseni u Erlenmayerovu tikvicu volumena 250 mL. Prije pipetiranja izvrši se test na prisutnost željeza. U tu svrhu uzeto je 2-3 mL filtrata i dodano u epruvetu s nekoliko kapi HCl-a, kapaljkom je dodano 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 20 mL filtrata u Erlenmayerovu tikvicu volumena 250 mL i zagrijava. Poslije 5 minuta kuhanja u vruću probu je dodano 3-5 kapi indikatora fenolftaleina i uzorak je titriran s 0,01 M

NaOH do pojave ružičaste boje. Utrošena količina 0,01 M NaOH odgovara ukupnom sadržaju H-iona i Al-iona.

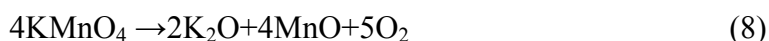
2.2.7. Određivanje količine humusa po Kotzman-u

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 je titriran s oksalnom kiselinom.

Postupak rada:

1. Na analitičkog vagi se izvaže 200 mg na zraku osušenog tla od sva tri uzorka. Ako je tlo jako humozno, izvaže se manja masa, a ako je slabije humozno izvaže se veća masa.
2. Tlo se u potpunosti preneseno u veću Erlenmeyerovu tikvicu (500 mL). U tikvicu je, uz pomoć menzure, dodano 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.

Tijekom kuhanja oslobađa se kisik, prema sljedećoj reakciji:



Budući da je redukcija mangana od stupnja oksidacije od +7 do +2 moguća tek u jako kiselj 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 .

4. Nakon što je sadržaj tikvice vrio 10 min., odmah se titrira višak KMnO_4 korištenjem 0,1 M otopine oksalne kiseline ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), iz birete do obezbojenja. Budući da je reakcija obezbojenja spora, u tikvicu je dodan suvišak $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 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

Krivulja umjeravanja za ovu metodu dobivena je pripravljanjem standardnih otopina amonijaka. 440 μL osnovne standardne otopine NH_4 doda se u odmjernu tikvicu od 100 mL i nadopunjeno destiliranom vodom do oznake. Od toga su uzeti alikvoti od 50, 100, 150 i 200 μL i preneseni u odmjerne tikvice od 100 mL. Dodatkom Nesslerovog reagensa dolazi do narančastog obojenja otopina. Nakon razvijanja boje optička gustoća reagensa je očitavana na spektrofotometru, na valnoj duljini 436 nm.

Postupak:

Izvaže se oko 50 g prirodno-vlažnog tla od svakog uzorka i doda 100 mL ekstraktivne otopine (0,2 M K_2SO_4). Uzorci se mučkaju 1 sat na rotacijskoj mućkalici i profiltriraju. Od dobivenog filtrata otpipetira se alikvot od 10 mL u odmjernu tikvicu volumena 100 mL. U probe se doda 5 mL 25 % kalijev natrijevog tartarata i destilirane vode do približno 40 % volumena tikvice. Nakon toga doda se 5 mL Nesslerovog reagensa i tikvica se nadopuni do volumena 100 mL. Nakon razvijanja boje, optička gustoća pripremljene otopine očitana je na spektrofotometru, na valnoj duljini 436 nm.

2.2.9. Određivanje organske tvari

Udio organske tvari određen je gravimetrijski. Porculanski lončići su žareni 1 sat na temperaturi od 450 °C. Osušeni porculanski lončići za žarenje su izvagani. U njih su stavljeni uzorci minimalne mase od 0,5 g. Lončići s uzorcima su ostavljeni preko noći u sušioniku na temperaturi od 110 °C. Ohlađeni lončići su ponovno izvagani. Uzorci su prelivani 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 uzorak je žaren 6 sati na 450 °C. Ohlađeni uzorci su izvagani, a organska tvar izračunata pomoću formule:

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

gdje je:

a - masa lončića (g)

b - masa osušenog uzorka u lončiću (g)

c - masa žarenog uzorka u lončiću (g).

3. REZULTATI

3.1. Kiselost tla

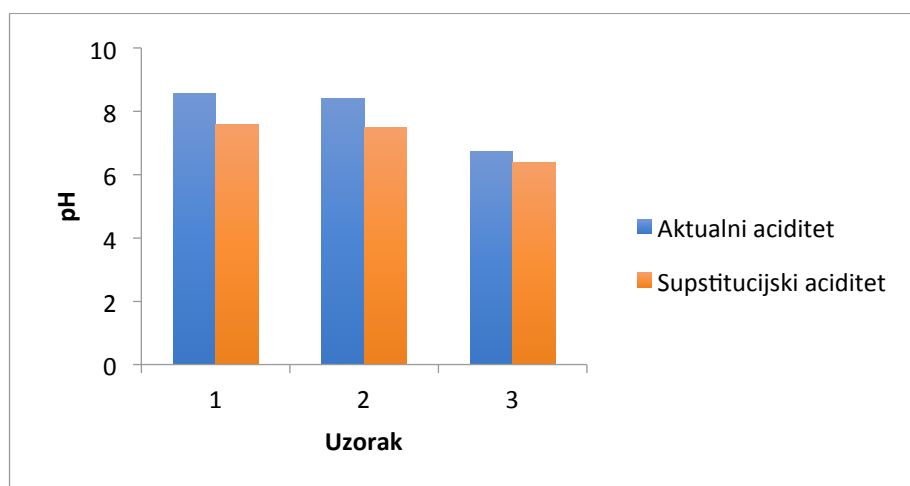
Tablica 3. Aktualni i supstitucijski aciditet ispitivanih uzoraka

Uzorak	Aktualni aciditet	Grupa tla	Supstitucijski aciditet	Grupa tla
1	8,57	Umjereno alkalična	7,59	Slabo kisela do neutralna
2	8,42	Umjereno alkalična	7,50	Slabo kisela do neutralna
3	6,74	Slabo kisela do neutralna	6,37	Slabo kisela do neutralna

Uzorak 1 - Botanički vrt (gornja parcela)

Uzorak 2 - Botanički vrt (donja parcela)

Uzorak 3 - Organsko mineralni supstrat (Humokompovit H-3)



Slika 6. Aktualni i supstitucijski aciditet za ispitivane uzorke

3.2. Karbonati

Tablica 4. Prikaz udjela karbonata u uzorcima

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

Tablica 5. Udio karbonata u određivanim uzorcima

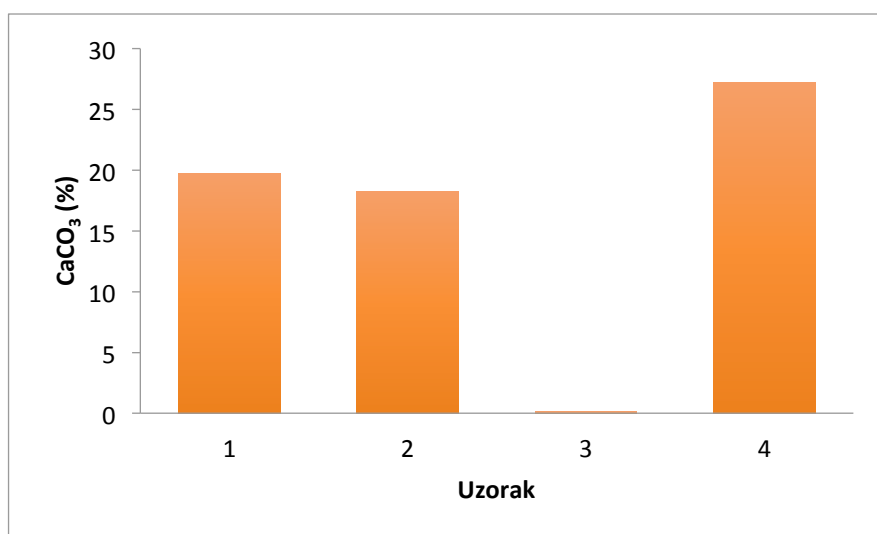
Uzorak	m(g)	m2(g)	m3(g)	CaCO ₃ (%)
1	1,2308	124,8498	124,6063	19,73
2	1,611	133,1688	132,9571	18,23
3	1,0195	161,4838	161,4850	0,11
s.p.	0,9948	122,8037	122,5328	27,23

Uzorak 1 - Botanički vrt (gornja parcela)

Uzorak 2 - Botanički vrt (donja parcela)

Uzorak 3 - Organsko mineralni supstrat (Humokompovit H-3)

S.P. - CaCO₃



Slika 7. Udio karbonata (% CaCO₃) u ispitivanim uzorcima

Primjer izračuna udjela karbonata u Uzorku 1:

$m(\text{uzorka}) = 1,2308 \text{ g}$

$m_1 = 124,8498 \text{ g}$

$m_2 = 124,6063 \text{ g}$

$\text{CaCO}_3(\%) = (m_1 - m_2) / m \times 100$

$\text{CaCO}_3 = (124,8498 - 124,6063) / 1,2308 \times 100$

$\text{CaCO}_3 = 19,73\%$

3.3. Fiziološki aktivno vapno CaO (%)

Tablica 6. Razine opskrbljenosti tla fiziološki aktivnim vapnom (%)

A	< 10	Niska razina
B	10-15	Srednje umjerena razina
C	15,1-20	Umjerena razina
D	20,1-25	Površinska razina
E	>25	Visoka razina

Tablica 7. Prikaz udjela fiziološki aktivnog vapna u određivanim uzorcima

Uzorak	N	n	CaO(%)
1	6,40	6,10	1,5
2	6,9	6,7	1
3	7,1	6,8	1,5
s.p.	7,1	7	0,5

N- utrošak KMnO_4 za titraciju 20 mL amonijevog oksalata

n- utrošak KMnO_4 za titraciju 20 mL filtrata

Uzorak 1 - Botanički vrt (gornja parcela)

Uzorak 2 - Botanički vrt (donja parcela)

Uzorak 3 - Organsko mineralni supstrat (Humokompovit H-3)

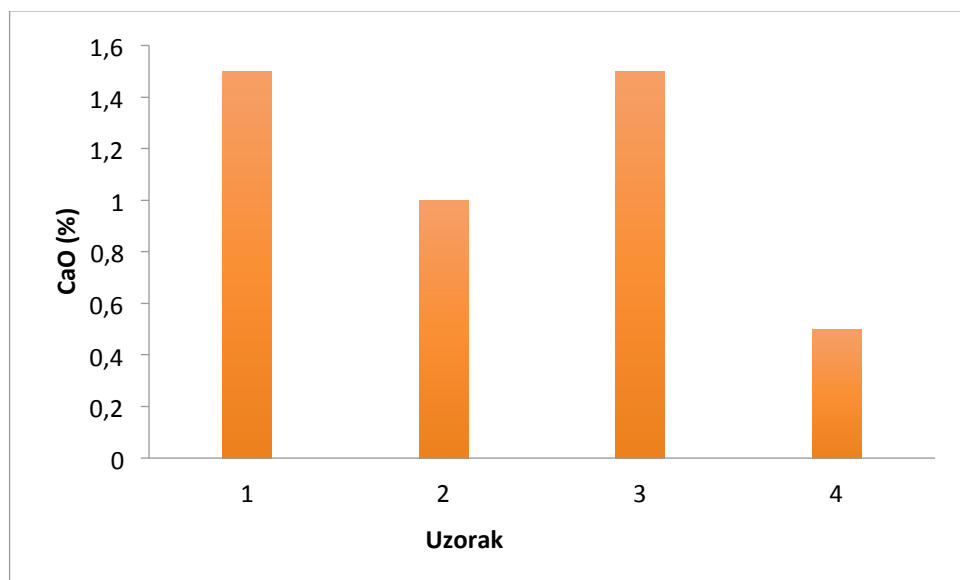
S.P. - Bez uzorka

Primjer izračuna za Uzorak 1.

$$\text{CaO (\%)} = (N - n) \times 5$$

$$\text{CaO (\%)} = (6,40 - 6,10) \times 5$$

$$\text{CaO (\%)} = 1,5$$



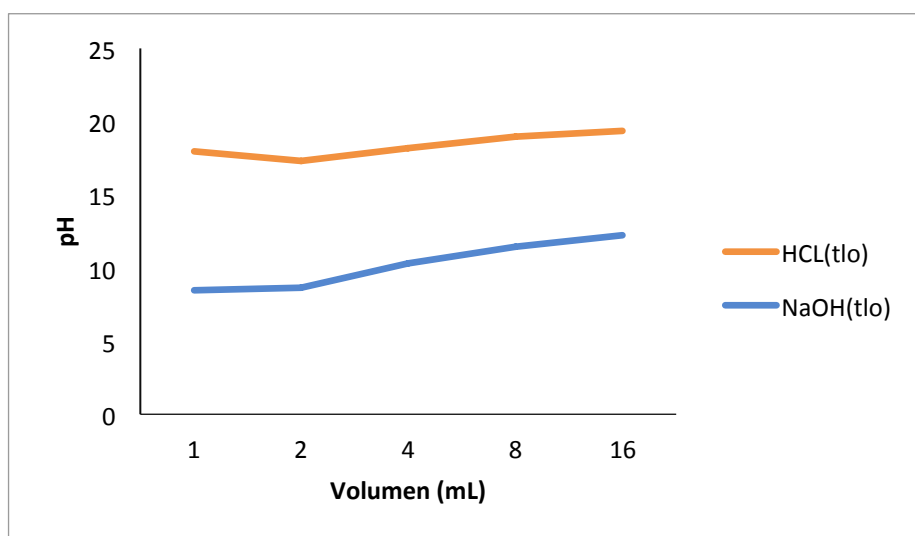
Slika 8. Udio CaO (%) u ispitivanim uzorcima

3.4. Određivanje puferske sposobnosti tla

Mase uzoraka koje su korištene pri ispitivanju su iznosile oko 10 g.

Tablica 8. pH-vrijednost kiseline/lužine u Uzorku 1.

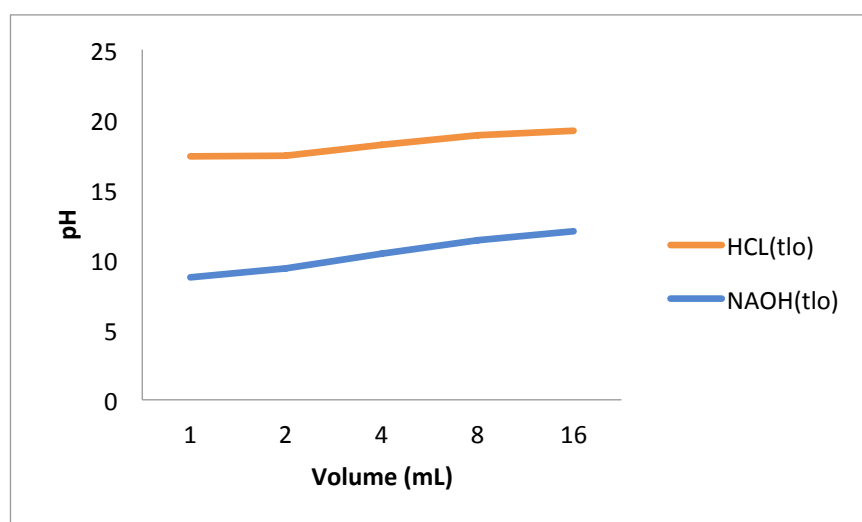
Volumen (mL)	pH-NaOH	pH-NaOH(tlo)	pH-HCl	pH-HCl(tlo)
1	1,44	8,45	3,60	9,50
2	11,78	8,65	3,27	8,66
4	12,07	10,33	2,98	7,86
8	12,35	11,45	2,70	7,50
16	12,58	12,23	2,36	7,13



Slika 9. Puferska sposobnost Uzorka 1

Tablica 9. pH-vrijednost kiseline/lužine u Uzorku 2.

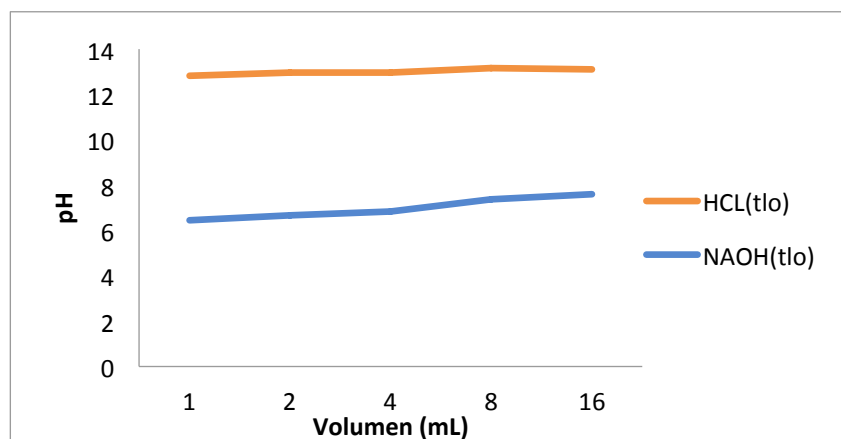
Volumen (mL)	pH-NaOH	pH-NaOH(tlo)	pH-HCl	pH-HCl(tlo)
1	11,48	8,73	3,50	8,63
2	11,78	9,38	3,30	8,06
4	12,07	10,42	2,98	7,77
8	12,32	11,40	2,66	7,50
16	12,58	12,04	2,35	7,16



Slika 10. Puferska sposobnost Uzorka 2

Tablica 10. pH-vrijednost kiseline/lužine u Uzorku 3.

Volumen (mL)	pH-NaOH	pH-NaOH(tlo)	pH-HCl	pH-HCl(tlo)
1	11,27	6,45	3,60	6,36
2	11,65	6,67	3,23	6,29
4	11,99	6,85	3,00	6,11
8	12,24	7,37	2,64	5,78
16	12,55	7,61	2,35	5,49



Slika 11. Puferska sposobnost Uzorka 3

3.5. Aluminij u tlu

Test prisutnosti željeza:

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

Prikaz izračuna sadržaja Al-iona u Uzorku 3.

m.e. Al/100 g tla = utrošak 0,01 M NaOH x f NaOH x 0,05

$$= 9,23 \times 0,9828 \times 0,05 = 0,4535$$

mg Al/100 g tla = m.e. Al/100 g tla x 9 = 0,4535 x 9 = 4,10

Napomena: Kod Uzoraka 1. i 2. nemamo utroška 0,01 M NaOH ($V=0$), što znači da u navedenim uzorcima nema sadržaja Al-iona.

3.6. Humus

Tablica 11. Klasifikacija tala prema udjelu humusa (prema Gračaninu) ¹¹

Tlo	Humus
Vrlo slabo humuzno	<1
Slabo humuzno	1-3
Dosta humuzno	3-5
Jako humuzno	5-10
Vrlo jako humuzno	>10

Tablica 12. Udjeli humusa u ispitivanim uzorcima

Uzorak	V1(mL)	V2(mL)	V3(mL)	W/(%)
1	50	0,8	31,30	5,30
2	50	1,05	31,15	6,71
3	50	6,7	4,30	22,60

Uzorak 1 - Botanički vrt (gornja parcela)

Uzorak 2 - Botanički vrt (donja parcela)

Uzorak 3 - Organsko mineralni supstrat (Humokompovit H-3)

Primjer izračuna količine humusa za Uzorak 1:

$$V_1 (0,1 \text{ M KMnO}_4) = 50 \text{ mL}$$

$$V_2 (0,1 \text{ M KMnO}_4) = 0,8 \text{ mL}$$

$$V_3 (0,1 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 31,30 \text{ mL}$$

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

$$V_3 = 31,30 \text{ mL}$$

$$V_{1+2} - V_3 = 50,8 \text{ mL} - 31,30 \text{ mL} = 19,5 \text{ mL}$$

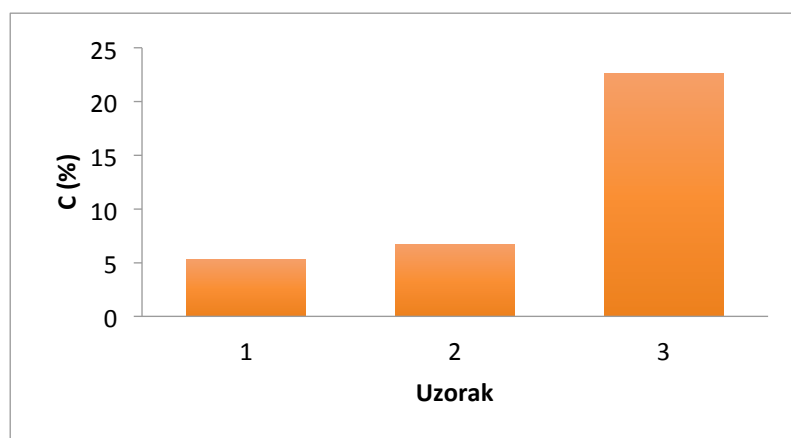
$$\omega(C) = \frac{V \cdot 0,000514}{m(\text{uzorka})} \cdot 100$$

$$\omega(C) = \frac{19,5 \cdot 0,000514}{0,2170} \cdot 100$$

$$\omega(C) = 3,08 \%$$

Iz teorije je poznato 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 uzetom uzorku.

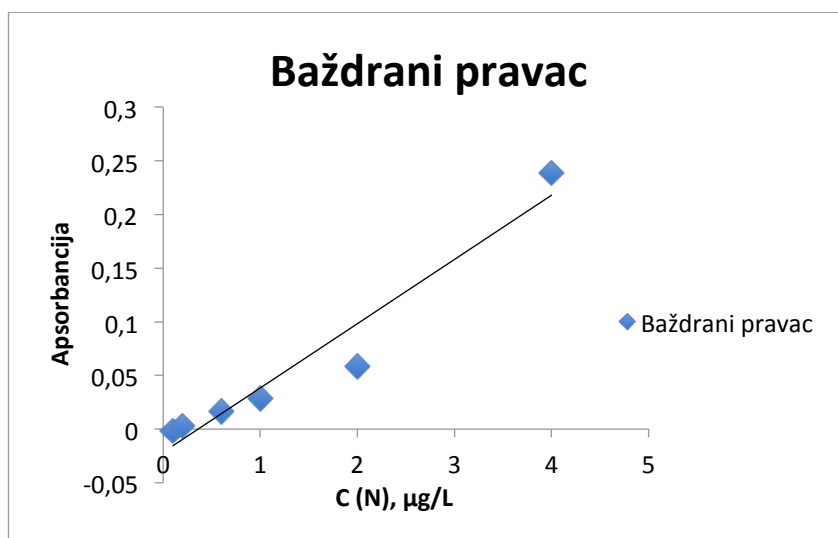
$$3,08\% \times 1,72 = 5,3 \%$$



Slika 12. Udio humusa (%) u ispitivanim uzorcima

3.7. Amonijačni dušik u tlu

Dodatkom Nesslerovog reagensa došlo je do razvijanja boje, što je ukazivalo na prisustvo amonijačnog dušika. Da bi dobili krivulju umjeravanja pripremljeni su različiti standardi (0,1 mg/L, 0,2 mg/L, 0,6 mg/L, 1 mg/L, 2 mg/L, 4 mg/L) te je pri valnoj duljini od 436 nm izmjerena apsorbancija.



Slika 13. Sadržaj amonijačnog dušika u tlu (krivulja umjeravanja)

Tablica 13. Sadržaj amonijačnog dušika u tlu

Uzorak	Apsorbancija	Koncentracija (µg/L)
1	0,0522	1,23
2	0,1481	2,83
3	3,2570	3,61

Uzorak 1 - Botanički vrt (gornja parcela)

Uzorak 2 - Botanički vrt (donja parcela)

Uzorak 3 - Organsko mineralni supstrat (Humokompovit H-3)

3.8. Određivanje organske tvari

Tablica 14. Udio organske tvari u ispitivanim uzorcima

Uzorak	a (g)	b(g)	c(g)	Organska tvar %
1	29,9586	30,5194	30,4831	6,47
1	26,7256	27,2206	27,1888	6,42
2	28,6451	29,1533	29,1212	6,32
2	27,7761	28,2761	28,2450	6,22
3	26,9757	27,2360	26,9991	91,01
3	29,5650	29,8319	29,5887	91,12

Uzorak 1 - Botanički vrt (gornja parcela)

Uzorak 2 - Botanički vrt (donja parcela)

Uzorak 3 - Organsko mineralni supstrat (Humokompovit H-3)

a-masa lončića (g)

b-masa osušenog lončića u uzorku (g)

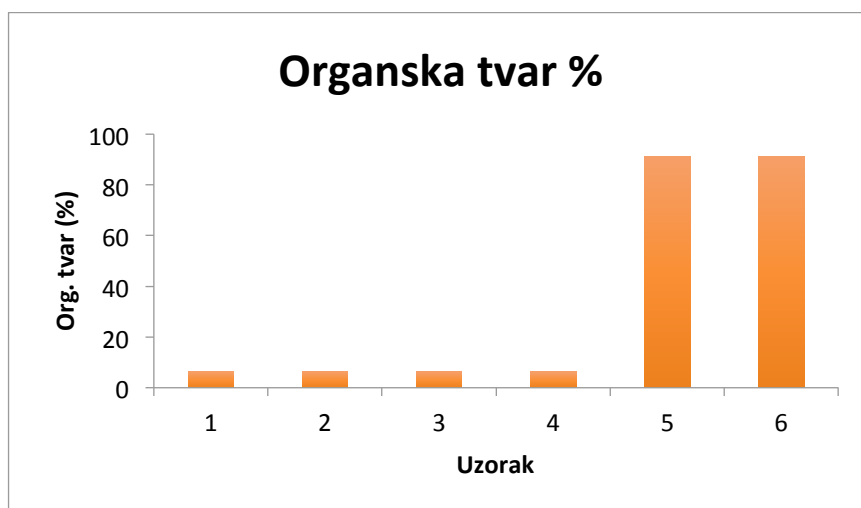
c-masa žarenog uzorka u lončiću (g)

Primjer izračuna organske tvari u Uzorku 1.

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

$$\text{organska tvar (\%)} = \frac{(30,5194 - 30,4831)}{(30,5194 - 29,9586)} \cdot 100$$

$$\text{organska tvar (\%)} = 6,47$$



Slika 14. Udio organske tvari u tri različita uzorka

4. RASPRAVA

Kod ispitivanih uzoraka tretiranih s destiliranom vodom (aktualni aciditet), izmjereni pH je 6,74 - 8,57. Uzorci sa takvim pH (Uzorak 1 i Uzorak 2) se svrstavaju u grupu umjereno alkaličnih tla dok se Uzorak 3 svrstava u grupu slabo kisela do neutralna tla (pH=6,74). Kod uzoraka tretiranih s 0,1 mol dm⁻³. KCl (supstitucijski aciditet), izmjereni pH je 6,37 - 7,59. Sva tri uzorka su svrstani u grupu slabo kisela do neutralna tla, a najmanju izmjerenu vrijednost za obje otopine imao je Uzorak 3 (pH=6,37). Iz rezultata je vidljivo da je vrijednost supstitucijskoj aciditeta manja od vrijednosti aktualnog aciditeta, što je i očekivano. To nam ukazuje na činjenicu da sva tri uzorka imaju najbolje uvjete za rast i razvoj biljka, jer se pH vrijednost kod većine poljoprivrednih tala kreće između 6 - 7,5.

Na pogodnost tla za podizanje trajnih nasada znatno utječe karbonatnost tla ili postotak kalcijevog karbonat¹³. Uglavnom su ostatak trošenja vapnenca ili posljedica malih količina oborina. Kod tla koja imaju pH vrijednost iznad 7 (u ovom diplomskom radu to su Uzorak 1 i Uzorak 2), očekuje se prisutnost karbonata u većim količinama nego kod Uzorka 3 jer je njegova pH vrijednost manja od 7. Dobiveni rezultati iz Tablice 5. ukazuju na točnost navedenog očekivanja jer Uzorak 1 i Uzorak 2 spadaju u grupu srednje karbonatnih tla, dok Uzorak 3 ima postotak karbonata nešto manji od 10 %, pa se karakterizira kao slabo karbonatno tlo. Visoki sadržaj kalcija u tlima, naročito u obliku karbonata, povoljno utječe na mnoge procese i osobine tla, a osim toga kalcij je i biogeni element.

Iz dobivenih rezultata, za razine opskrbljenosti tla fiziološki aktivnim vapnom, vidi se da gotovo svi uzorci imaju nisku razinu opskrbljenosti tla fiziološki aktivnim vapnom. To je bilo i za očekivati, jer pripadaju grupi slabo do srednje karbonatnih tala tj. ta tla je potrebno opskrbiti dodatnim izvorom kalcija, jer je on biljno hranjivo i kompleksan regulator plodnosti tla. Unošenje se provodi dodatkom kalcijevih gnojiva.

Puferska 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.). S obzirom na dobivene vrijednosti za kiselost (slabo kisela do neutralna tla, umjereno alkalična te neutralna do slabo alkalična tla) i karbonate (slabo do srednje karbonatno), vidljivo je da u uzorcima postoje tvari sa svojstvima pufera. Iz grafova je uočljivo da tlo na svim mjestima uzorkovanja ima bolju pufersku sposobnost u kiselom mediju.

Metodom po Sokolov-u proveden je test na pristunost željeza i aluminija u ispitivanim uzorcima, ni u jednom uzorku tla nakon provedene analize nije utvrđena prisutnost željeza. Test na sadržaj aluminija proveden je na osnovu utroška 0,01 M NaOH, kod Uzorka 1 i Uzorka 2 nije određen sadržaj aluminija jer je utrošak 0,01 M NaOH bio 0 mL, dok Uzorak 3 sadrži 4,10 mg Al/100 g tla. S obzirom na dobivene vrijednosti udjela humusa u uzorcima (5,30% - 22,60%) ova tla pripadaju grupi jako humoznih i vrlo 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.

Na osnovu krivulje umjeravanja određivana je količina dušika u sva tri uzorka. Najveća koncentracija je bila u Uzorku 3 što bi ukazivalo da to tlo nije potrebno gnojiti mineralnim gnojivima koja sadrže dušik, već je dušik prethodno dodan. U tlima pod prirodnim biljnim zajednicama intenzitet nastanka i razgradnje organske tvari je uravnotežen uz stabilan sadržaj humusa. Obradom tla se ubrzavaju procesi razgradnje humusa, te otuda sklonost svih poljoprivrednih tala ka smanjivanju sadržaja organske tvari. Glavni cilj trebao bi biti održavanje organske tvari u tlu kao osnove za nesmetan rast usjeva. Količina organske tvari ovisit će o tlu i načinu obrade. U obrađivanim tlima količina organske tvari niža je nego na trajno zasijanim površinama, osobito ako je niska količina biljnih ostataka koji se unose u tlo. Dobiveni rezultati ukazuju da je udio organske tvari u uzorcima 1 i 2 (prirodno tlo) u rasponu 6,22 – 6,47%. Najveći udio organske tvari je određen u Uzorku 3, što je bilo i za očekivati jer on sam po sebi u svom sastavu sadrži velike količine organske tvari kojima obogaćuje zemlju.

5. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih eksperimenata i dobivenih rezultata mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. Izmjerene vrijednosti pH pokazuju da su tla uzeta iz botaničkog vrta, Uzorak 1 (pH=8,57) i Uzorak 2 (pH=8,42), umjereno alkalična tla, dok je kupljeno organsko mineralno gnojivo Uzorak 3 (pH=6,74) slabo kiselo do neutralno. Obzirom da je povoljna pH reakcija tla neutralna, slabo kisela i slabo alkalna, ova tla se ubrajaju u plodna tla, jer pri ovim vrijednostima pH većina poljoprivrednih kultura (ratarske, povrtlarske, trajni nasadi) najbolje uspijeva.
2. Opskrbljenost karbonatima se kretala uglavnom oko srednje vrijednosti (19,79% i 18,23 %) na svim ispitivanim uzorcima, osim kod Uzorka 3 (0,11%), gdje tlo spada u slabo karbonatno tlo. Što se može povezati s pH vrijednost, jer kod uzoraka koji imaju pH iznad 7, očekuje se prisutnost karbonata u većim količinama. Kod ovakvih uzoraka potrebno je provesti proces kalcizacije.
3. S obzirom da uzorci spadaju u grupu slabo do srednje karbonatnih tala za očekivati je da gotovo svi uzorci imaju nisku razinu opskrbljenosti tla fiziološki aktivnim vapnom, što je određeno u sva tri uzorka (1 - 1,5 CaO %)
4. Iz rezultata je uočljivo da tlo na svim mjestima uzorkovanja ima bolju pufersku sposobnost u kiselom mediju.
5. Udio organske tvari je sličan u svim ispitivanim uzorcima osim u Uzorku 3 gdje imamo visok sadržaj organske tvari (91 %).
6. Obzirom na količinu humusa, tla su jako humozna na svim ispitivanim područjima, pa nije potreban unos organske tvari kako bi se ta tla obogatila humusom.
7. Ispitivani uzorci ne sadrže aluminij.

6. LITERATURA

1. 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, str. 40-48.
2. C. I. Adamu, T. N. Nganje, Heavy Metal Contamination of Surface Soil in Relationship to Land Use Patterns: A Case Study of Benue State, Nigeria, *Mater. Sci. Appl.*, **1** 2010, str. 127-134.
3. A. Glavač, *The influence of pH value on sorption of albendazole*. Diss., Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2016, str. 10.
4. M. Buljac, Prostorna i vremenska raspodjela antropogenih elemenata u sedimentu Kaštelanskog zaljeva, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, FKIT, Zagreb, 2012, str. 7.
5. B. Đurđević, Praktikum iz ishrane bilja, *Sveučilište JJ Strossmayera, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek*, 2014, str. 1-15.
6. V. Vukadinović, Z. Lončarić, Ishrana bilja, *Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek*, 2011, str. 1-5.
7. URL: <https://www.pmfst.unist.hr/botanicki-vrt/> 05.01.2019.
8. D. Mutavdžić Pavlović, Fizikalna i kemijska svojstva tla i njihovo određivanje, *Interna skripta Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, FKIT, Zagreb*, 2010, str. 1-25.
9. URL: <http://www.marjan-parksuma.hr/kulturna-bastina/botanicki-vrt/> 15.12.2018.
10. URL: <http://agrohoblaj.hr/floreo-zemlja-za-cvijece/> 15.04.2019.
11. M. Buljac, Interni materijali za vježbe iz kolegija Kemija tla, Sveučilište u Splitu, Kemijsko- tehnološki fakultet, Split, 2013, str. 13-15.

12. *Dr. M. Jakovljević, Dr. M. Pantović*, Hemija zemljišta i voda, Beograd, 1991, str. 2-190.