

# Sastav humusa u crvenicama pod maslinicama u ovisnosti o načinu gospodarenja tlom

---

Huljev, Fran

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:204:488140>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-27**



Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
AGRONOMSKI FAKULTET**

**SASTAV HUMUSA U CRVENICAMA POD  
MASLINICIMA U OVISNOSTI O NAČINU  
GOSPODARENJA TLOM**

**DIPLOMSKI RAD**

Fran Huljev

Zagreb, rujan, 2022.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
AGRONOMSKI FAKULTET**

Diplomski studij:

Agroekologija - usmjerenje: Mikrobna biotehnologija u poljoprivredi

**SASTAV HUMUSA U CRVENICAMA POD  
MASLINICIMA U OVISNOSTI O NAČINU  
GOSPODARENJA TLOM**

DIPLOMSKI RAD

Fran Huljev

Mentor:

prof.dr.sc. Aleksandra Bensa

Zagreb, rujan 2022.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
AGRONOMSKI FAKULTET**

**IZJAVA STUDENTA  
O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI**

Ja, **Fran Huljev**, JMBAG 0178113596, rođen/a 31.07.1998 u Zagrebu, izjavljujem da sam samostalno izradila/izradio diplomski rad pod naslovom:

**SASTAV HUMUSA U CRVENICAMA POD MASLINICIMA U OVISNOSTI O  
NAČINU GOSPODARENJA TLOM**

Svojim potpisom jamčim:

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

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

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

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
AGRONOMSKI FAKULTET**

**IZVJEŠĆE  
O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA**

Diplomski rad studenta/ice **Fran Huljev**, JMBAG 0178113596, naslova

**SASTAV HUMUSA U CRVENICAMA POD MASLINICIMA U OVISNOSTI O  
NAČINU GOSPODARENJA TLOM**

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

Povjerenstvo:

potpisi:

- |    |                                      |        |       |
|----|--------------------------------------|--------|-------|
| 1. | Prof. dr. sc. Aleksandra Bensa       | mentor | _____ |
| 2. | Doc. dr. sc. Danijela Jungić         | član   | _____ |
| 3. | Izv. prof. dr. sc. Aleksandra Perčin | član   | _____ |



# Sadržaj

<b>1. Uvod .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Pregled literature .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Organska tvar u tlu.....</b>	<b>3</b>
<b>2.2. Humus kao glavna komponenta organske tvari tla .....</b>	<b>3</b>
2.2.1. Karakterizacija i sastav humusa .....	4
<b>2.3. Organska tvar i humus u tlima mediteranskog područja .....</b>	<b>6</b>
2.3.1. Humus u crvenicama .....	6
<b>2.4. Utjecaj načina gospodarenja na količinu i sastav humusa u tlu.....</b>	<b>7</b>
<b>3. Materijali i metode .....</b>	<b>15</b>
<b>3.1. Područje istraživanja i uzorkovanja tla.....</b>	<b>15</b>
<b>3.2. Laboratorijske analize tla .....</b>	<b>16</b>
<b>4. Rezultati i rasprava .....</b>	<b>17</b>
<b>4.1 Osnovne značajke tla .....</b>	<b>17</b>
<b>4.2 Frakcijski sastav humusnih tvari .....</b>	<b>19</b>
<b>4.3. Spektroskopska karakterizacija humusnih tvari.....</b>	<b>21</b>
<b>LITERATURA .....</b>	<b>25</b>
<b>ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>30</b>

## Sažetak

Diplomskog rada studenta/ice **Fran Huljev**, naslova

### **SASTAV HUMUSA U CRVENICAMA POD MASLINICIMA U OVISNOSTI O NAČINU GOSPODARENJA TLOM**

Cilj rada bio je utvrditi utjecaj sustava uzgoja u maslinarstvu (ekstenzivni i intenzivni uzgoj) na sastav humusa crvenica. Istraživanje je provedeno na 10 prosječnih uzoraka tla (0-20 cm) od čega 5 u maslinicima s ekstenzivnim, a 5 s intenzivnim uzgojem maslina, na području srednje Dalmacije. U uzorcima je određen frakcijski sastav humusnih tvari, spektroskopski su karakterizirani, te je izračunat optički indeks E4/6. Srednja vrijednost sadržaja humusa bila je viša u intenzivnim maslinicima (6,7 %) nego u ekstenzivnim (5,3 %). Prosječan omjer huminskih i fulvo kiselina (Ch/Cf) u tlima ekstenzivnih maslinika (1,78) bio je viši nego kod intenzivnih (1,26), što upućuje na prosječno bolju kvalitetu humusa. Međutim, u dva uzorka intenzivnih maslinika također je utvrđen najkvalitetniji tip humusa (Ch/Cf > 1,5). Niži prosječan E4/E6 indeks u tlima ekstenzivnih maslinika (3,86) u odnosu na intenzivne (4,63) potvrdio je rezultate klasične analitičke metode. Pri intenzivnom uzgoju maslina kvaliteta humusa je više varirala i bila prosječno niža.

**Ključne riječi:** Ch/Cf odnos, E4/E6 indeks, ekstenzivni uzgoj, intenzivni uzgoj



## Summary

Of the master's thesis – student **Fran Huljev**, entitled

### **HUMUS COMPOSITION OF TERRA ROSSA UNDER OLIVE GROVES IN DEPENDENCE OF SOIL MANAGEMENT**

The aim of this study was to determine the influence of the cultivation system in olive growing (extensive and intensive) on the humus composition of Terra rossa. The study was conducted on 10 average soil samples (0-20 cm) out of which 5 in olive groves with extensive and 5 with intensive olive cultivation, in middle Dalmatia. Soil samples were analysed for fractional humus composition, spectroscopically characterized and optical index E4/E6 was determined. The mean value of humus content was higher in intensive olive groves (6.7 %) in comparison to extensive (5.3 %). The mean value of humic to fulvic acid ratio (Ch/Cf) in the soils of extensive olive groves (1.78) was higher than in intensive olive groves (1.26), which indicates an averagely higher humus quality. However, in two samples of intensive olive groves the highest humus quality was also determined (Ch/Cf > 1.5). Lower mean E4/E6 indeks in soils of extensive olive groves (3.86) in relation to intensive (4.63) confirmed results of classical analytical method. The humus quality in soils under intensive olive growing varied more and in average was lower.

**Keywords:** Ch/Cf ratio, E4/E6 index, traditional cultivation, intensive cultivation

# 1. Uvod

Organska tvar tla se prema Schnitzeru (2000), definira kao suma svih tvari koje sadrže ugljik u tlu. To je smjesa životinjskih i biljnih rezidua u različitim stadijima razgradnje, mikrobiološki i/ili kemijski sintetiziranih supstanci iz produkata razgradnje, te tjelešca živih i mrtvih mikroorganizama i njihovih razgrađenih ostataka. Humus ili humificirana organska tvar je dio organske tvari koji je prethodno bio korišten i transformiran od strane mnogih organizama tla. Humus je relativno stabilna komponenta sastavljena od humusnih tvari: huminske kiseline, fulvo kiseline, himatomelanske kiseline i humina (Tan, 1994). Glavna je komponenta organske tvari tla, koja čini 65 do 75 % ukupne vrijednosti iste. Humusne tvari su ključna frakcija organske tvari tla, igraju vitalnu ulogu u plodnosti tla i ishrani bilja, kontroliraju fleksibilnost ishrane, smanjuju stres biljci, održavaju zdravlje i veće prinose kultura; a nutritivna kvaliteta hrane i krmiva je veća (Reddy i sur., 2012; Pettit, 2004). Skjemstad i sur. (1998) su saželi benefite humusa na: izvor hraniva, visoka sposobnost sorbiranja i izmjene iona, poboljšanje fizikalnih svojstava tla (posebice strukture tla), zaštita tla od brzih promjena u pH reakciji (puferna sposobnost) i smanjenje toksičnosti prirodnih i sintetskih spojeva.

Iako su danas dostupne brojne tehnike koje omogućuju proučavanje organske tvari tla *in situ*, u svom nepromijenjenom prirodnom stanju, većina tehnika još uvijek zahtijeva uklanjanje ili ekstrahiranje organske tvari iz tla. Među ostalim, ekstrakcija rezultira odvajanjem organske od mineralne komponente tla, te uklanja druge anorganske smetnje, povećava koncentraciju organske tvari i čini je topivom. Za primjenu većine analitičkih postupaka potrebno je materijal koji se proučava suspendirati u tekućini. Postoje brojne metode i postupci ekstrakcije, pročišćavanja i frakcioniranja humusnih tvari temeljene na iskorištavanju njihovih osnovnih kemijskih i fizikalnih karakteristika. Najčešće korištene su ekstrakcija vodenim otopinama, metoda Međunarodnog društva za humusne tvari (IHSS-metoda), metoda Schnitzera (1982), sekvencijalna ekstrakcija i ekstrakcija nevodnim otapalima (Sparks, 1996). Metoda Schnitzera (1982) koristi ekstraktnu smjesu koju čine 0,1 M NaOH i 0,1 M Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> i uspješna je u maksimiziranju ekstrakcije humusnih spojeva te minimiziranju njihove razgradnje. Prednost ove metode je ta što je pogodna za primjenu na svim tipovima tala, neovisno o sadržaju karbonata.

Kako bi se pojednostavilo proučavanje humusnih tvari, razvijene su različite tehnike za frakcioniranje uzoraka u svojstvene i kemijski jednostavnije dijelove, temeljene na kemijskom (kiseline, permanganat i vruća voda), fizikalnom (na temelju gustoće i veličine flotacijom) i biološkom (mineralizacija mikroorganizmima) frakcioniranju (McLauchlan i Hobbie 2004). Karakterizaciju humusnih tvari moguće je provesti pomoću kemijskih i spektroskopskih metoda. Obično je puno lakše utvrditi prisutnost raznih funkcionalnih skupina u velikim organskim spojevima (zbog njihove relativno velike aktivnosti), nego odrediti raspored elemenata unutar struktura.

Općim metodama organske analize utvrđeno je da su glavne funkcionalne skupine u humusnim tvarima slijedeće: karboksilne kiseline (i druge skupine koje sadrže C=O funkcionalnu skupinu), fenoli i alkoholi, s N i S smještenim u manjim funkcionalnim skupinama. UV-VIS spektroskopija, odnosno E4/E6 odnos (omjer apsorpcije na 465 i 665

nm) se najčešće koristi za karakterizaciju humusnih tvari (Chen i sur., 1977.; Stevenson, 1982, 1994). Osim navedene metode, koriste se još infracrvena spektroskopija (Higashi i Wada 1977), nuklearna magnetska rezonancija (Lorenz i Preston, 2002), elektronska spinska rezonancija (Bayer i sur., 2002), piroliza – masena spektroskopija (Saiz-Jiminez i sur., 1978, 1979) te fluorescentna spektroskopija (Senesi, 1990; Bayer i sur., 2002).

Tla na krškom području često su okarakterizirana kao slabo opskrbljena organskom tvari. Crvenica („*Terra rossa*“) je tlo izrazito crvene boje u kojem prevladava mineral hematit koji zapravo i daje tipičnu crvenu boju tlu. Razvija se na čvrstim i čistim mezozojskim vapnencima i dolomitima. Crvenica spada u mineralni tip tla, tlo je mediteranskog podneblja i javlja se isključivo na području krša, s većom zastupljenošću na području Istre, Primorja, Dalmacije i dalmatinskih otoka (Husnjak, 2014).

Dubina crvenice i njen dostignuti stadij razvoja jako varira na malim područjima, što uvjetuje i variranje njenih bioloških, fizikalnih i kemijskih svojstava. Prema tome, količina organske tvari, te količina i omjeri humusnih tvari također jako variraju na malim područjima, stoga je teško utvrditi generalni humusni sastav crvenice. Takve heterogenosti predstavljaju prepreku strategijama uzorkovanja, a poseban izazov predstavlja procjena promjene količine i kvalitete humusa u promatranom vremenu ili usporedba poljoprivrednih praksi (Balesdent i sur., 2000). Međutim, u prosjeku možemo reći da je sadržaj humusa crvenica osrednji što je u svezi s nešto nepovoljnijim uvjetima za stvaranje biomase, odnosno povoljnijim uvjetima za mineralizaciju. Tako je sadržaj humusa u humusno akumulativnom horizontu crvenica pod prirodnom vegetacijom u rasponu od 3 do 5 %, a na oraničnim površinama iznosi manje od 3 %, češće 1 do 2 % (Jones i sur., 2003; Zdruli i sur., 2004). Pitanje niske razine organske tvari u tlima posebno je zabrinjavajuće u višegodišnjim sustavima kao što su voćnjaci i vinogradi (Meersmans i sur., 2012).

Tla u mediteranskoj regiji su izuzetno ranjiva, osobito ako se na njima neko vrijeme provodila intenzivna kultivacija ili ako su prenamijenjena, odnosno deforestirana. Neophodno je povećati znanje o utjecaju načina gospodarenja tлом na karakteristike humusa s fokusom na informacije o strukturi i kemijskom sastavu. Takva istraživanja su od vitalne važnosti u područjima s visokim rizikom od degradacije i dezertifikacije kao što je područje Mediterana. Do danas se malo zna o učincima gospodarenja tлом na kvalitetu humusa u polusušnim mediteranskim tlima (Eswaran i sur., 1999) ali poznato je da za razliku od intenzivne poljoprivrede, održiva proizvodnja u *no-till* sustavu, uključujući i zadržavanje rezidualnih ostataka biljaka pozitivno utječe na sastav i zadržavanje organske tvari (Bayer i sur., 2002; Khanghahii sur., 2020).

Cilj ovog rada je utvrditi utjecaj sustava uzgoja u maslinarstvu (tradicionalni i intenzivni uzgoj) na sastav humusa crvenica. Usporedbom dobivenih rezultata dobiti će se uvid u promjene sastava humusa uslijed različitih stupnjeva antropogenog utjecaja (gnojidba, obrada, primjena zaštitnih sredstava itd.)

## **2. Pregled literature**

### **2.1. Organska tvar u tlu**

Organska tvar se sastoji od različitih organskih materijala, od tkiva biljaka i životinja pa sve do vrlo razgrađenih mješavina materijala poznatih kao humus. Prema količini organske tvari, tla su okarakterizirana kao mineralna i organska. Mineralna tla sadrže do 30 % organske tvari, dok organska sadrže preko 30 % organske tvari. Većina organske tvari u tlu je biljnog porijekla. Biljni ostaci sastoje se od 60-90 % vlage, a ostatak suhe tvari se sastoji od ugljika (C), kisika (O), vodika (H) i malih količina sumpora (S), dušika (N), fosfora (P), kalija (K), kalcija (Ca) i magnezija (Mg), koji su jako važni za gospodarenje plodnošću tla. Živi mikroorganizmi čine oko 10-40 % organske tvari u tlu, a stabilna organska tvar (humus) 40-60 %. Iz praktičnih razloga, organska tvar tla može se podijeliti na onu iznad površine tla i ispod površine tla. Na površini tla se nalaze biljni i životinjski ostatci, a ispod površine su živa fauna tla, mikroflora, djelomično razgrađeni biljni i životinjski ostatci i humusne tvari. Stopa razgradnje i akumulacije organske tvari određena je karakteristikama tla kao što su: tekstura, pH, temperatura, vlaga, aeracija, sadržaj gline i biološka aktivnost (Bot i Benitez, 2005).

Organska tvar sadrži okvirno 55-60 % ugljika i u većini tala smatra se zalihom organskog ugljika u tlu. Zbog toga je vrlo važno skladište ugljika na Zemlji, u kontekstu smanjenja emisije ugljika u atmosferu i važna je u procesu kreiranja mjera ublažavanja klimatskih promjena prema FAO (2017). Organska tvar na površini tla u obliku „sirovih“ biljnih ostataka štiti tlo od erozije vodom, vjetrom i od sunca. Organska tvar ispod površine tla služi mnogim različitim funkcijama: s praktičnog poljoprivrednog stajališta ima funkciju kružnog fonda hranjiva (u obliku biljnih ostataka i humusa) i funkciju posrednika u poboljšanju strukture tla, održavanju strukture obrađenog tla i minimiziranju erozije. Agregacijom tla organske tvari i mikroorganizmi poboljšavaju strukturu tla smanjujući eroziju i pokoricu (FAO, 2015).

### **2.2. Humus kao glavna komponenta organske tvari tla**

Humus ili humificirana organska tvar je dio organske tvari koji je prethodno bio korišten i transformiran od strane mnogih organizama tla. Zbog brze transformacije od velikog je značaja za cjelokupnu dinamiku tla, fizikalne i kemijske značajke tla i mikrobiološku aktivnost (Škorić, 1991). Humus, sastavljen od huminske kiseline, fulvo kiseline, himatomelanske kiseline i humina, glavna je komponenta organske tvari tla (Tan, 1994). Huminske kiseline predstavljaju aktivan dio humusa i najvažnija su grupa humusnih tvari koje doprinose povećanju plodnosti tla, popravku vodozračnih odnosa u tlu i popravku kemijskih svojstava tla. Također, neposredno mogu utjecati na plodnost biljke, rast korijena i ublažavanje stresnih situacija kod biljaka (Gluhić, 2017).

Važna uloga humusa u pogledu fizikalnih značajki tla uključuje: poboljšanje vodozračnog režima i termičkih svojstava tla, usitnjavanje strukturnih agregata i stvaranje mrvičaste strukture koja poboljšava aeraciju, drenažu tla, smanjenje erozije i poboljšanje uvjeta za obradu tla. Istovremeno, kemijska svojstva tla vezana su uz sadržaj humusa koji ima izrazitu

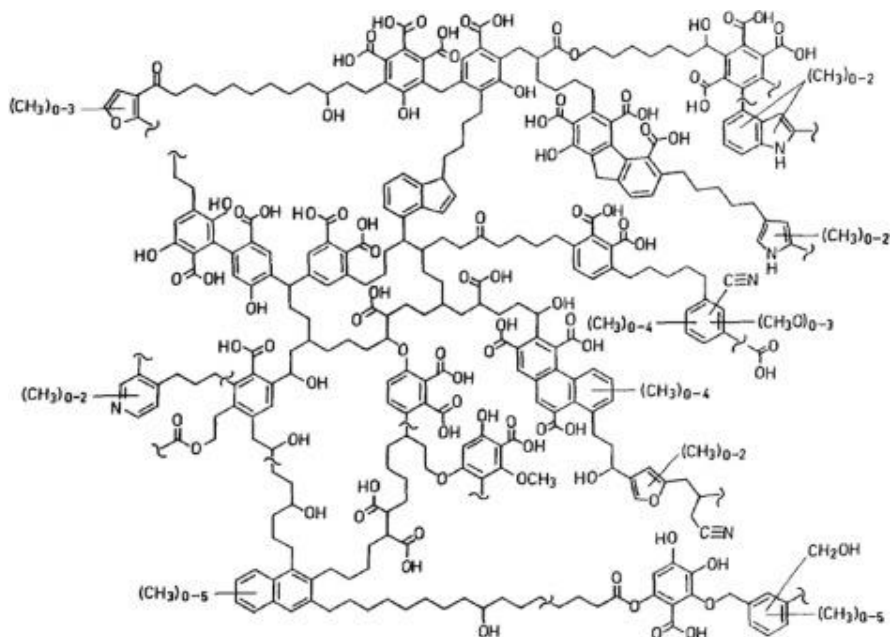
moć sorpcije iona i sposobnost različitih reakcija s mineralnom frakcijom tla, pri čemu povećava kapacitet tla za sorpciju iona, poboljšava puferna svojstva tla i važan je u opskrbi biljke fosforom, kalcijem, željezom i drugim elementima (Vukadinović i Vukadinović, 2011).

Veća količina organske tvari, posebice stabilnog humusa povećava kapacitet tla za vodu i kapacitet za skladištenje C iz atmosfere u obliku organskog ugljika. Humus nastaje u procesu dekompozicije stvaranjem kompleksnih, relativno stabilnih, organskih molekula od organskih ostataka i čini 35-55 % nežive organske tvari u tlu. Sastoji se od humusnih tvari koje se dijele na humusne kiseline (huminske kiseline i fulvo kiseline) i humin. Fulvo kiseline su topive u vodi, karakteristične su žuto-smeđe boje i nalaze se uglavnom u šumskim tlama. Huminske kiseline su tamno smeđe do crne boje, topive u vodi i nalaze se dominantno u poljoprivrednom tlu, dok je humin crne boje i nije topiv u vodi niti se može ekstrahirati jakim lužinom (Tan, 1994). Humus se ponaša kao slaba kiselina, ne može se lako razgraditi zbog kemijske kompleksnosti i bliskih interakcija s mineralnim dijelom tla, preko kojeg dolazi u interakciju s ionima, oksidima, hidroksidima, mineralima i ostalim organskim molekulama, preuzimajući ulogu pufera tla i izvora biljnih hranjiva (Bot i Benitez, 2005).

### 2.2.1. Karakterizacija i sastav humusa

Danas su dostupne brojne tehnike koje omogućuju proučavanje organske tvari tla, uključujući i karakterizaciju i sastav humusa. Većina tehnika zahtijeva uklanjanje ili ekstrahiranje organske tvari iz tla, a ekstrakcija rezultira odvajanjem organske od mineralne komponente tla, te uklanja druge anorganske smetnje, povećava koncentraciju organske tvari i čini ju topljivom (Sparks, 1996).

Prema svom kemijskom sastavu, humusne tvari sastoje se od aromatskih prstenova na koje su vezane karboksilne skupine, karbonilne skupine, hidroksilne skupine i alifatske jedinice uz prisutnu supstituciju ovih skupina. Prisutne su i značajne količine alifatskog ugljika u lancima od 1 do 20 C atoma, kao bočni lanci ili kao jedinice unutar glavnog lanca aromatskih prstenova. Navedene komponente sastavljene su zajedno u nasumičan niz, spojene jakim C-C i eterskim vezama dok su ugljikohidrati i aminokiseline onda vezani na ovu opisanu osnovnu građu (slika 2.2.1.1.). Svaka molekula se sastoji od hidrofobnog i hidrofilnog dijela, ovisno o vezanim skupinama, što je vrlo važno prepoznati prilikom odabira metode ekstrakcije s obzirom na vrlo visoku stabilnost i slabu topivost ovih molekula. Za slabu topivost odgovorno je vezanje za mineralnu površinu tla, odnosno dvovalentni i trovalentni ioni ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  itd.), kao i vodici koji se snažno drže na mjestima organske izmjene (Hayes i sur., 1989). Humusne tvari se na osnovu različite topivosti mogu razdvojiti na huminske kiseline, fulvo kiseline i humin. Huminske kiseline, esencijalne za poljoprivredno tlo, obično se ekstrahiraju u alkalnoj otopini i nisu topive u kiselom mediju (Souza i Braganca, 2018).



Slika 2.2.1.1. Primjer kemijske strukture humusnih kiselina

Izvor: Souza i Braganca 2018

Za primjenu većine analitičkih postupaka karakterizacije humusnih tvari potrebno je materijal koji se proučava suspendirati u otopini. U tlu je moguće identificirati komponente koje pripadaju prirodnim organskim spojevima koji se standardno nalaze u biljkama i životinjama (kao na primjer ugljikohidrati i aminokiseline), ali postoji i dio organske tvari koju nije moguće kemijski okarakterizirati. Postupci za ekstrakciju, pročišćavanje i frakcioniranje humusnih tvari temelje se na iskorištavanju njihovih osnovnih kemijskih i fizikalnih karakteristika. Najčešće su korištene ekstrakcije vodenim otapalima, metoda Međunarodnog društva za humusne tvari (IHSS-metoda) i sekvencijalna ekstrakcija, te ekstrakcije nevodnim otapalima. Najuspješnija otapala koja su dosad isprobana su piridin i jaka polarna aprotična otapala kao što su dimetilsulfoksid (DMSO,  $C_2H_6OS$ ) i dimetilformamid (DMF,  $C_3H_7NO$ ) (Sparks, 1996).

Najčešće korištena metoda ekstrakcije organske tvari je prema Schnitzeru (1982) u kojoj se koristi otopina 0,1 M NaOH i 0,1 M  $Na_4P_2O_7$  kao ekstraktna faza. Za razliku od humina, humusne kiseline topive su u navedenoj otopini i centrifugiranjem se izdvajaju od ostatka tla. Dodavanjem kiseline  $H_2SO_4$  u ovu alkalnu otopinu dolazi do precipitacije (taloženja) huminskih kiselina, koje se centrifugiranjem odvajaju od fulvo kiselina te se mogu ponovno otopiti u alkalnoj otopini za daljnje analize.

U karakterizaciji humusnih tvari vrlo su važne spektroskopske metode analize zbog prisutnosti aromatskih kromofora i/ili drugih organskih skupina u njihovoj strukturi. UV-VIS spektroskopija se već dugo koristi za proučavanje humusnih kiselina zbog opreme koja je široko dostupna i jednostavna za korištenje, dok je istovremeno i nedestruktivna prema humusnim tvarima i vrlo učinkovita u otkrivanju kemijskih i strukturalnih svojstava humusnih kiselina (Mielnik, 2016). Prema Stevensonu (1982), apsorpcija na valnoj duljini od 465 nm odgovara fulvo kiselinama, dok apsorpcija na valnoj duljini 665 nm odgovara huminskim kiselinama. Indeks E4/E6 prema Orlovu (1985) često se koristi kao pokazatelj sadržaja

humusa i samim time i kvalitete humusa. Izračunava se kao omjer apsorbancije na 465 nm i 665 nm. Veće vrijednosti ( $>4$ ) navedenog indeksa upućuju na niži stupanj humifikacije, dok manje vrijednosti ( $<4$ ) upućuju na viši stupanj humifikacije.

### 2.3. Organska tvar i humus u tlima mediteranskog područja

Tla mediteranske regije izuzetno su ranjiva, prvenstveno zbog stjenovitog područja i klimatskih uvjeta. Jedan od glavnih ekoloških i gospodarskih problema je degradacija i progresivna dezertifikacija područja Mediterana (Hill i sur., 2008). Prirodni planinski mediteranski ekosustavi od velike su vrijednosti, oni usporavaju gubitak tla i omogućavaju korištenje tla u poljoprivrednoj proizvodnji. Intenzivna poljoprivredna proizvodnja u ovim područjima već rezultira negativnim posljedicama na kvalitetu i iskoristivost tala. Količina i karakterizacija organske tvari u mediteranskim tlima od velike je važnosti zbog ovog visokog rizika degradacije tih tala u sve ekstremnijim klimatskim uvjetima, kao i zbog utjecaja na smanjenje erozije tla. Tla s višim stupnjem humifikacije otpornija su na degradaciju, te su istraživanja koja povezuju tip tla i okolišne čimbenike s količinom i sastavom organske tvari ključna za budućnost poljoprivrede na Mediteranu (Aranda i Comino, 2014). Sadržaj organske tvari u poljoprivrednim tlima mediteranskog područja je vrlo nizak ( $< 1\%$ ), osobito u aridnim područjima, što je posljedica učinka visokih temperatura, male količine oborina i pojačanih poljoprivrednih aktivnosti (Gargouri i sur., 2013). Prema najnovijim istraživanjima, LUCAS JRC izvještaj rezultata kemijskih i fizikalnih svojstava tla (Jones i sur., 2020) temeljenim na uzorkovanju i analizi tla cijele Europe, pokazuje najniže vrijednosti organske tvari, u površinskom sloju tla, u mediteranskoj regiji s naglaskom na vrlo male količine u površinskom oraničnom sloju obrađenih poljoprivrednih površina. Neovisno o tipu tla i načinu korištenja zemljišta, mediteranska zona Europe sadrži značajno manje količine organske tvari u usporedbi s bilo kojom drugim dijelom kontinenta.

#### 2.3.1. Humus u crvenicama

Crvenica je naziv hrvatskog podrijetla za tla izrazito crvene boje u kojima prevladava mineral hematit koji zapravo i daje tu tipičnu crvenu boju tlu. U međunarodnoj znanstveno-stručnoj praksi za to tlo je uvriježen naziv „*Terra rossa*“. S obzirom da postoje i drugi tipovi tla koji su također crvene boje, ovim nazivima se naziva isključivo tlo nastalo na vapnencima i dolomitima. Crvenica spada u mineralni tip tla, ono je tlo mediteranskog i submediteranskog podneblja, javlja se isključivo na području krša, a kao tip tla s većom zastupljenošću javlja se na području Istre, Primorja, Dalmacije i dalmatinskih otoka (Husnjak, 2014).

S obzirom da crvenica kao tlo značajno varira, prvenstveno u pogledu njene dubine i stadija razvoja, vrlo su raznolika i njena fizikalna, kemijska i biološka svojstva, uključujući i količinu i sastav organske tvari. Ova raznolikost predstavlja izazov prilikom određivanja vremenski uvjetovanih promjena u tlu, posebice pod utjecajem različitih načina gospodarenja tлом (Balesdent i sur., 2000).

Crvenica se rasprostire na 4,24 % ukupne površine RH, od čega su gotovo dvije trećine u agroekosustavima. Proizvodni potencijal joj varira od iznimno niskog do vrlo

visokog, ovisno o dubini, reljefnim oblicima na kojima se nalazi i stjenovitosti. Na crvenicama se najčešće uzgaja povrće, te podižu trajni nasadi vinove loze, voća i maslina (Husnjak, 2014). Sadržaj humusa crvenica osrednji je zbog vrlo povoljnih uvjeta za mineralizaciju organske tvari. U humusno akumulativnom horizontu crvenica pod prirodnom vegetacijom, sadržaj humusa je od 3 do 5 %, a na oraničnim površinama manje od 3 %, češće 1 do 2 % (Jones i sur., 2003; Zdruli i sur., 2004). Prema rezultatima uzorkovanja površinskog horizonta tla u Hrvatskoj, Ministarstvo gospodarstva i održivog razvoja kreiralo je ENVI atlas okoliša (<http://envi.azo.hr/>) u kojem su pohranjeni i rezultati udjela organskog ugljika u tlu u različitim uzorkovanim tipovima tla. Od ukupno 82 uzorka crvenice u Hrvatskoj (0-30 cm), prosječni udio organskog ugljika je 2,89 %, od čega su najveće vrijednosti zabilježene u tlima šuma, a najmanje na poljoprivrednim zemljištima u zarastanju.

## **2.4. Utjecaj načina gospodarenja na količinu i sastav humusa u tlu**

Na količinu organske tvari u tlu poljoprivrednih površina utječu okolišni faktori kao i način gospodarenja zemljištem. Najznačajniji okolišni faktori koji utječu na organsku tvar u tlu su: temperatura, vlaga i saturacija tla, tekstura, topografija, slanost i kiselost tla, vegetacija i biomasa. Istovremeno, poljoprivredne prakse koje značajno utječu na gubitak organske tvari u tlu su: čišćenje i raskrčivanje tla, intenzivna obrada, monokultura, mala zelena masa, paljenje biljnih ostataka, intenzivna ispaša, te korištenje gnojiva i sredstava za zaštitu bilja (Bot i Benitez, 2005).

Promjene ekosustava inducirane od strane čovjeka, s naglaskom na promjene načina korištenja zemljišta, doprinose degradaciji ekosustava na mediteranskom području (Cerda i sur., 2010). Intenzifikacija poljoprivrede i krčenje travnjaka i šuma uvelike utječu na proces mineralizacije organske tvari, dok pošumljavanje poljoprivrednih površina stvara veće količine biomase na površini tla (Jandl i sur., 2007).

Postoji vrlo širok spektar metoda gospodarenja poljoprivrednim zemljištem, koje rezultiraju povećanjem količine i kvalitete organske tvari, preko povećanja unosa ili preko smanjenja gubitka organske tvari. Prema Kane (2015) razlikujemo četiri metode gospodarenja zemljištem u svrhu obnove organske tvari: smanjenje poremećaja tla (obrade), povećanje mase biljne i životinjske organske tvari koja se unosi u tlo, povećanje raznovrsnosti i brojnosti mikroorganizama i održavanje biljnog pokrova na tlu cijele godine. Prema Jandl i sur. (2007) i Smith (2004), u tablici 2.4.1. navedene su najvažnije mjere održive poljoprivredne prakse koje rezultiraju većom akumulacijom humusa u tlu.



Tablica 2.4.1. Najvažnije mjere održive poljoprivredne prakse koje rezultiraju većom akumulacijom humusa u tlu

Izvor: Jandl i sur. (2007) i Smith (2004)

<b>MJERA</b>	<b>REZULTAT</b>
Pošumljavanje	Povećanje količine organske tvari na površini tla.
Zaštita postojećih šuma	Očuvanje postojećih zaliha ugljika.
Reducirana obrada ili No-till	Smanjenje i usporavanje razgradnje organske tvari i održavanje agregata tla koji štite organski ugljik.
Malčiranje/biljni ostatci/kompostiranje	Povećanje vlage tla i količine unesenog ugljika u tlo, smanjenje erozije i gubitka ugljika.
Povećanje populacije organizama tla	Uvođenjem gujavica poboljšava se aeracija tla i razgradnja biljnih ostataka.
Korištenje organskih (stajski gnoj) i anorganskih gnojiva, upravljanje vodom.	Stimuliranje povećanja biomase i produktivnosti kulture.
Poboljšani plodored	Plodoredi s višegodišnjim kulturama i s više različitih usjeva istovremeno.
Upravljanje s obzirom na lokaciju	Smanjenje rizika neuspjeha uzgajane kulture i povećanja produktivnosti.
Korištenje poboljšanih kultivara	Povećanje produktivnosti iznad i ispod površine tla.

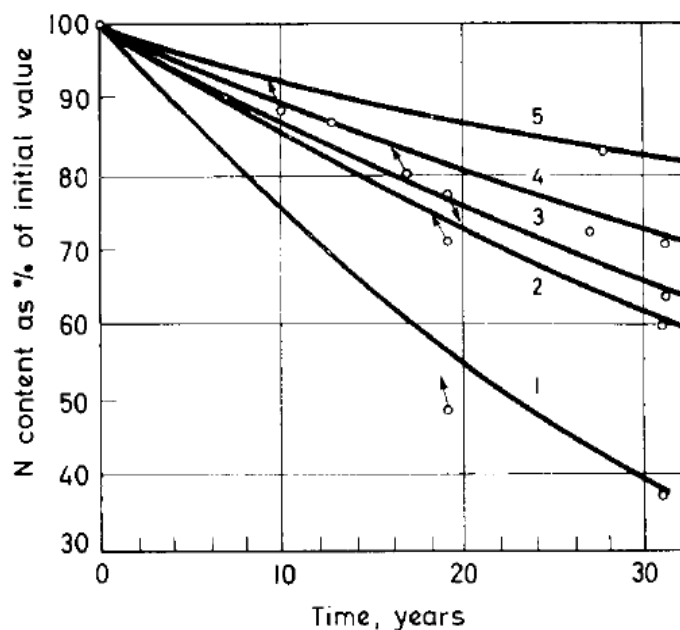
Organska tvar u tlu nakon razgradnje otpušta hranjiva u biljci pristupačnom obliku. U svrhu održavanja kruženja hranjiva u tlu, stopa organske tvari vraćene u tlo preko biljnih ostataka ili organske gnojidbe mora biti jednaka stopi razgradnje, uzimajući u obzir unos od strane biljaka i gubitke ispiranjem te erozijom. Ako je u gospodarenju tлом unos organske tvari u tlo manji od stope razgradnje, dolazi do smanjenja količine organske tvari u tlu. Suprotno tome, ako je unos organske tvari veći od razgradnje i gubitaka, povećava se količina organske tvari u tlu. Izraz ravnotežno stanje opisuje uvjete u kojima je stopa unosa organske tvari jednaka stopi razgradnje (Bot i Benitez, 2005).

Maslinarstvo u sušnim područjima Mediterana jedno je od najvažnijih grana poljoprivrede s gotovo 95 % stabala maslina baš u ovoj regiji. Najčešće se pristupa uzgoju maslina u intenzivnim maslinicima (s intenzivnom dubokom obradom tla) i uzgoju u ekstenzivnim maslinicima (bez duboke obrade tla i uz ostavljanje prirodnog biljnog pokrova). Iako su mnoga istraživanja dokazala da intenzivna obrada tla dovodi do mineralizacije organske tvari i do smanjenja sadržaja humusnih kiselina u tlu, dok minimalna obrada tla povećava sadržaj huminskih kiselina i time biljni pokrov ima svoje prednosti, u područjima aridne klime, gdje je izražen nedostatak vode, obradom se smanjuje kompeticija masline i korova za zalihe vode u tlu (Mbarek i sur., 2020).

Jedan od najvažnijih postupaka u gospodarenju u maslinicima u području Mediterana, a u cilju povećanja sadržaja organske tvari u tlu je uspostavljanje vegetativnog pokrova od korova u međurednom prostoru. Prirodnim biljnim pokrovom mijenja se ne samo sadržaj organske tvari već i kvaliteta humusa. U usporedbi maslinika s intenzivnom obradom i

maslinika s biljnim međurednim pokrovom, maslinici s biljnim međurednim pokrovom sadrže veće količine svježije organske tvari kao i humusa, veći udio alifatskih spojeva u humusnim kiselinama, kao i veći  $E_4/E_6$  (Vicente-Vicente i sur., 2015).

Jenny i sur. (1941) su uspoređivali utjecaj kultivacije različitih vrsta usjeva na karakter transformacije organske tvari. Njihovi rezultati prikazani su na slici 2.4.1. Na grafu y-os predstavlja sadržaj dušika u organskoj tvari tla kao postotak inicijalne vrijednosti na početku istraživanja. Nakon 30 godina istraživanja vidljivo je da je kontinuirani uzgoj kukuruza daleko najviše smanjio postotak dušika do ispod 40 % inicijalne vrijednosti, potom kontinuirani uzgoj pšenice, kontinuirani uzgoj zobi, onda peteroredni plodored kukuruza, zobi, pšenice, djeteline i mačjeg repka, te je plodored u tri reda kukuruza pšenice i djeteline najmanje smanjio postotak dušika do otprilike 82 % inicijalne vrijednosti .



Slika 2.4.1. Utjecaj kultivacije na karakter transformacije organske tvari. 1. kontinuirani kukuruz; 2. kontinuirana pšenica; 3. Kontinuirana zob; 4. Petoredni plodored: kukuruz, zob, pšenica, djetelina i mačji repak; 5. Plodored u tri reda: kukuruz, pšenica i djetelina.

Izvor: Jenny i sur. (1941)

Ding i sur. (2002) su u svojem istraživanju procijenili utjecaje konzervacijskog i konvencionalnog tipa obrade tla na karakteristike strukture i sastava organske tvari tla korištenjem različitih tehnika (CPMAS, TOSS,  $^{13}\text{C}$ NMR i DRIFT spektroskopija). Proveli su fizikalnu i kemijsku karakterizaciju izoliranih frakcija organske tvari uzoraka tla iz Norfolka. Ispitivano tlo je bilo dugoročno orano u razdoblju od 20 godina. Rezultati njihovog istraživanja prikazani su u tablici 2.4.2.. Rezultati  $^{13}\text{C}$  NMR-a pokazali su da su huminske kiseline u površinskom uzorku tla (0-5 cm) pri konvencionalnoj obradi sadržavale manje alifatskih i više aromatičnih funkcionalnih skupina od huminskih kiselina iz uzorka s površine pod konzervacijskom obradom tla. Sadržaj alifatskog ugljika opadao je s povećanjem dubine (0-15 cm) kod oba tipa obrade tla. Obrnut trend vrijedi za sadržaj aromatskog ugljika. Visok sadržaj aromatskog ugljika ukazuje na viši stadij humifikacije organske tvari tla. Da bi dobili jasnu sliku utjecaja obrade tla na sastav huminskih kiselina, ispitali su vršne omjere reaktivnih

funkcionalnih skupina (one koje sadrže kisik) i nereaktivnih funkcionalnih skupina (one koje sadrže ugljik, vodik ili dušik). Na temelju tih omjera su zaključili da su huminske kiseline bile reaktivnije u gornjem sloju tla (0–5 cm) pod konzervacijskim tipom obrade nego pod konvencionalnim. Organski ugljik u tlu i materijal lake frakcije bili su više zastupljeni u tlu od 0 do 5 cm kod konzervacijskog tipa obrade tla nego kod konvencionalnog. Ovi rezultati su u suglasnosti sa onima koje su dobili Novak i sur. (1996), koji navode da dugoročni utjecaj konzervacijske obrade tla rezultira obogaćivanjem površinskog sloja organskim ugljikom. Laka frakcija je bila ispitana zato što se pokazalo da je ona u korelaciji sa nekoliko proceduralno definiranih frakcija tla (npr. Biološki bazeni), a također može služiti kao indikator statusa organske tvari tla. Wander i Traina (1996) zaključili su da obrada tla može bitno promijeniti količinu i kvalitetu organske tvari tla, što se odražava relativno visokim sadržajem materijala lake frakcije i biološki aktivnijom organskom tvari tla pod konzervacijskim tipom obrade tla.

Tablica 2.4.2. Fizikalna i kemijska karakterizacija izoliranih frakcija organske tvari tla. Organski ugljik tla – SOC, ukupni zapaljivi dušik – TCN, laka frakcija – LF, CnT – konzervacijski tip obrade tla, CT – konvencionalni tip obrade tla

Izvor: Ding i sur. (2002)

	Soil depth	CnT	CT
	cm	kg m <sup>-2</sup>	
SOC	0–5	2.30 (0.02)a	1.22 (0.01)a
	5–10	0.89 (0.01)b	1.23 (0.01)a
	10–15	0.61 (0.01)b	0.81 (0.01)b
TCN	0–5	0.22 (0.01)a	0.11 (0.00)a
	5–10	0.08 (0.01)b	0.11 (0.00)a
	10–15	0.05 (0.00)b	0.06 (0.00)b
LF	0–5	1.19 (0.02)a	0.63 (0.01)a
	5–10	0.17 (0.01)b	0.55 (0.01)a
	10–15	0.10 (0.00)b	0.12 (0.00)b
C/N	C/N ratio of Soil		
	0–5	10.4 (0.02)a	11.1 (0.01)a
	5–10	11.1 (0.02)a	11.2 (0.01)a
LF-OC/SOC	g kg <sup>-1</sup>		
	0–5	160 (4.01)a	150 (3.48)a
	5–10	40 (1.55)b	130 (2.78)a
LF-N/TCN	0–5	42 (1.78)b	42 (1.29)b
	0–5	100 (2.45)a	90 (2.07)a
	5–10	30 (1.38)b	80 (2.17)a
	10–15	22 (1.29)b	22 (1.69)b

Çelik (2005) je proučavao utjecaj obrade poljoprivrednog tla na organsku tvar i fizikalna svojstva u tlu na području mediteranske Turske. Uspoređivao je šume, pašnjake i obrađeno zemljište na istom tipu tla, tipičnom *Haploxeroll*-u. Ustanovio je da je obrađeno tlo imalo najveću volumnu gustoću, odnosno bilo je najzbijenije, zbog gubitka organske tvari i smanjenja agregacije u tlu. U odnosu na šume i pašnjake, organska tvar obrađenog tla smanjila se prosječno za 49 %. Obrada je usitnila agregate, pa su mikroorganizmi brzo razgradili i mineralizirali organsku tvar iz unutrašnjosti agregata, a fine čestice su bile odnesene erozijom. Podložnost obrađenog tla eroziji bila je barem dva puta veća u odnosu na

tlo pašnjaka i šuma. Obrada je smanjila ukupnu poroznost tla, a samim time i vodopropusnost tla.

Aranda i Comino (2014) su istraživali utjecaj matičnog supstrata, klimatskih uvjeta i tipa vegetacije na kvalitetu organske tvari tla u različitim mediteranskim sredinama. Trideset šest uzoraka uzeto je iz organsko-mineralnog horizonta nemelioriranih tala s vapnenačkim, kiselim metamorfnim i vapnenačko/vulkanskim supstratima; i ispod tri tipa vegetacije (prirodne šume, pošumljene šume i šikare) u područjima značajne ekološke vrijednosti. Proučavane su frakcije humusa i respiratorna aktivnost tla u porušenim uzorcima tla, a neke strukturne značajke ekstrahiranih huminskih kiselina karakterizirane su elementarnom analizom te vidljivom i infracrvenom spektroskopijom. Rezultati pokazuju da je organska tvar tla u površinskim horizontima tla na vapnencima i vapnenačko/vulkanskim područjima imala veću biogeokemijsku transformaciju, gdje prevladavaju mikrobna sinteza (u formiranju huminskih kiselina) i mehanizmi kondenzacije. Nasuprot tome, kiselo metamorfno područje pokazalo je najveće razlike i može se smatrati osjetljivijim u smislu stabilnosti organske tvari na promjene u biogeokemijskom sustavu. Rezultati također ukazuju na neke razlike u kemijskom sastavu humusa tla zbog različite vrste vegetacije. Pod pošumljenim šumama Pinusa, huminske kiseline pokazale su izražen alifatski karakter, također su sadržavale tipične uzorke lignina i viši omjer E4/E6, tj. nakupljanje naslijeđenih makromolekularnih tvari. Može se reći da je organska tvar tla ispod šikara i prirodnih šuma hrasta razgrađenija (aktivna razgradnja biomakromolekula) od organske tvari ispod borova, huminske kiseline pokazale su veću aromatičnost i bile su povezane s akumulacijom novoformiranih perilenkinonskih kromofora gljivičnog podrijetla, tj. organska tvar tla tog područja se nalazila u naprednijim i kompleksnijim fazama humifikacije.

Aranda i sur. (2010) proveli su istraživanje u svrhu procjene utjecaja različitih tipova gospodarenja i tipova tla na sastav organske tvari tla. Proveli su karakterizaciju organske tvari iz površinskih horizonata tala maslinika pod organskim i konvencionalnim tipom gospodarenja. Za usporedbu su karakterizirali organsku tvar tla na području s prirodnom vegetacijom (netaknuto zemljište). Istraživanje je provedeno na dva kontrastna geološka supstrata (koluvijalni vapnenci i lapori) u polusušnom mediteranskom području. Viši postoci ukupnog ugljika, ukupnog humusnog ekstrakta i huminskih frakcija uočeni su u uzorcima organskog tipa gospodarenja i netaknutog tla. Glavne kvalitativne funkcionalne i sastavne promjene koje je potaknuo način gospodarenja tлом odnosile su se na aromatičnost huminskih kiselina. Aromatičnost huminskih kiselina je bila niža u uzorcima uzorkovanim na području organskog gospodarenja u odnosu na uzorke s područja konvencionalnog gospodarenja. To može biti posljedica kontinuirane učinkovite inkorporacije alkilnih spojeva iz spontane vegetacije, što bi objasnilo tipične uzorke lignina i više E4/E6 omjere. Napominju da su glavne kvalitativne karakteristike organske tvari pod izravnim utjecajem geološkog matičnog supstrata, odnosno tipa tla koje se razvilo. Uzorci tala razvijeni na laporu imali su niži omjer huminske i fulvo kiseline, te su huminske kiseline iz tih uzoraka sadržavale više alifatskih struktura. Ovi su uzorci imali dobro definirane infracrvene trake amida i ugljikohidrata (labilni spojevi) i nižu optičku gustoću E4. Ovi rezultati pokazali su manje učinkovitu biorazgradnju alifatske komponente. Naprotiv, veća razgradnja organske tvari otkrivena je u huminskim kiselinama iz uzoraka tla razvijениh na koluvijalnim vapnencima, koja je pretvorena u stabilnije i razvijene oblike humusa. Pretpostavka je da je to posljedica

preklapanja utjecaja sadašnjeg tipa gospodarenja tlom i njegove biogene pozadine, gdje je pedogeni razvoj intenzivniji. Zaključuju da su u ovom području posebno važni održiviji tipovi gospodarenja tlom.

Dieckow i sur. (2006) su proučavali utjecaj sustava uzgoja bez obrade i gnojidbe dušikom na sastav organske tvari cijelog tla, čestice organske tvari te organske tvari u glinenoj frakciji i frakciji na uzorcima subtropskog Akrisola iz južnog Brazila. Korištena je metoda plinske kromatografije (pirolize) s Curiejevom točkom (Py-GC/MS). Uzorci su uzeti s tla na kojima se primjenjivao sustav uzgoja bez oranja: 1.) golo tlo na ugaru, 2.) sekvencijalan uzgoj zobi (*Avena strigosa Schreb*) i kukuruza 3.) kukuruz i grašak (*Cajanus cajan [L.] millsp.*) kao međuusjev. Tla na kojima su uzgajani zob i kukuruz kao i tla na kojima su uzgajani grašak i kukuruz bila su bez gnojidbe dušikom (0 kg N po hektaru godišnje) i sa 180 kg N dušika po hektaru godišnje. Susjedno golo tlo na ugaru također je uzorkovano kao predstavnik izvornih uvjeta tla. Analize cijelog tla na kojem se uzgajao grašak i kukuruz su pokazale da je taj sustav uzgoja sadržavao veći broj derivata lignina i alifatskih ostataka nego cijelo tlo travnjaka, golog tla i sustav uzgoja zobi/kukuruza. U lakoj piješćanoj subfrakciji (u ovom istraživanju piješćana frakcija tla je dodatno razdvojena na laku i tešku piješćanu subfrakciju) većina različitosti također se odnosila na tlo na kojem se uzgajao grašak i kukuruz koje je sadržavalo više stirena, indola i alifatskih biopolimera u usporedbi s drugim sustavima uzgoja. Svi sustavi uzgoja nisu utjecali na sastav organske tvari u glinenoj frakciji tla. Gnojidba dušikom na tlima gdje se uzgajao grašak i kukuruz te na tlima gdje se uzgajala zob i kukuruz nije promijenila kvalitetu organske tvari niti u cijelom tlu niti u fizikalnim frakcijama tla. Primijećeni su niži intenziteti signala koji odgovaraju derivatima lignina u uzorcima glinene frakcije, u usporedbi sa uzorcima lake piješćane subfrakcije tla. Visok intenzitet signala furana u frakciji gline pokazuje da su polisaharidi važni sastojci organske tvari u ovoj frakciji. Moguće je da su ti labilni spojevi zaštićeni organo-mineralnim interakcijama u glini. Curie-point Py-GC/MS analiza pokazala se korisnim alatom za proučavanje kvalitete organske tvari cijelog tla i fizičkih frakcija uzoraka iz različitih sustava upravljanja tlom.

Mbarek i sur. (2020) su proučavali promjene humifikacije organske tvari u tlu izazvane dugotrajnom kombinacijom obrade tla i primjene otpadne vode mlina za masline uspoređujući prirodno (netaknuto) i kultivirano tlo. Analizirani su uzorci iz netaknutog tla, tla koje je bilo orano 80 godina i tla na kojemu je bila primjenjivana kombinacija oranja i tretiranje otpadnom vodom mlina. Rezultati su pokazali da su sadržaj organske tvari tla, područje emisije fluorescencije, E4/E6 omjeri i omjeri huminske/fulvokiseline bili viši u netaknutom tlu. Obrada tla smanjila je količinu organske tvari tla, veličinu molekula, aromatsku kondenzaciju i stupanj humifikacije što se očituje snažnom korelacijom između površine fluorescencije i omjera huminskih i fulvokiselina u uzorku tla s obradive površine. Količina organske tvari tla, omjer huminskih i fulvo kiselina i područje fluorescencijske emisije porasli su suprotno od omjera E4/E6 u području gdje se primjenjivala kombinacija oranja i otpadne vode mlina za masline. Ti podaci ukazuju na jako humificiranu organsku tvar i kondenzaciju aromatske strukture kao posljedicu obrade tla i primjenu otpadne vode mlina za masline. Tretiranje otpadnim vodama mlina za masline pružilo je povoljno okruženje za razvoj huminskih kiselina što je poboljšalo kvalitetu tla.

Zhang i sur. (2017) su proučavali utjecaj gnojidbe na strukturu i sastav huminskih kiselina crnice u tridesetpetogodišnjem eksperimentu koristeći se, infracrvenom spektroskopijom Fourierove transformacije (FTIR), <sup>13</sup>C spektroskopijom nuklearne magnetske rezonancije (NMR), i fluorescentnom spektroskopijom. Varijacije huminskih kiselina analizirane su u uzorcima gdje se primjenjivala dugotrajna gnojidba, uključujući gnojidbu stajnjakom (M), anorganskim gnojivima (NPK), te stajnjakom u kombinaciji s anorganskim NPK gnojivima (MNPK). Jedan uzorak uzet je s tla gdje se nije primjenjivala gnojidba, koji je poslužio za kontrolu (CK). Aplikacija gnojiva (tretmani MNPK i M) povećali su omjer vodika i ugljika (H/C) u huminskim kiselinama. Tretmani gnojiva povećali su i omjere alifatskog i aromatskog ugljika, alkilnog ugljika i alkoksi ugljika, hidrofobnog i hidrofilnog, te indeksa fluorescencije (f 450/500), ali su smanjili stupanj aromatizacije huminskih kiselina, u usporedbi s kontrolnim uzorkom. Omjer između svake vrste ugljika u huminskim kiselinama bio je sličan u svim tretmanima gnojivima, ali tretman s NPK imao je niži omjer vodika i ugljika i niži sadržaj alifatskog ugljika u usporedbi s kontrolnim uzorkom. Ovi rezultati pokazuju da molekularna struktura huminskih kiselina u istraživanom tlu ima tendenciju poprimati više alifatski, jednostavniji i nezreliji karakter nakon primjene stajnjaka, dok je primjena anorganskih gnojiva povećala stupanj kondenzacije huminskih kiselina i činila strukturu huminskih kiselina složenijom. Primjena stajnjaka sama ili u kombinaciji s anorganskim gnojivima može biti učinkovit način povećanja prinosa usjeva i poboljšanja strukture organske tvari u tlu.

Seddaiu i sur. (2013) su u svom istraživanju procijenili dugoročan utjecaj različitih tipova gospodarenja tлом na količinu i kvalitetu organske tvari u tlu u polusušnom mediteranskom šumolikom agrosustavu (sjeveroistočno od Sardinije, Italija). Uspoređeno je sedam sustava uzgoja: šuma hrasta plutnjaka, pašnjak pod hrastom, otvoreni pašnjak, usjev sijena pod hrastovim stablima, otvoreni usjev sijena, vinograd obrastao travom i orani vinograd. Provedene analize uključuju kemijsku i spektroskopsku (FT-IR) karakterizaciju humusnih tvari (fulvo kiseline, huminske kiseline i humin) A horizonta. Gospodarenje tлом značajno je utjecalo na frakcije organske tvari tla što se vidi iz tablice 2.4.3. Najveći sadržaj huminskih kiselina zabilježen je u A1 horizontu tla, na kojem je rastao hrast (12,2 g po kilogramu humusnog C), nakon čega slijede pašnjaci, usjevi sijena i travom prekriveni vinograd, dok je Ap horizont oranog vinograda (3,9 g po kilogramu humusnog C) i horizont A2 hrasta (3,1 g po kilogramu humusnog C) imao najniži sadržaj huminskih kiselina. Ovi rezultati sugeriraju da su slabije obrađena tla akumulirala stabiliziranu organsku tvar, vjerojatno zahvaljujući odsutnosti ili malom poremećaju agregata izazvanim obradom tla. Količina i spektroskopska svojstva fulvo kiselina bila su vrlo slična pod različitim načinima gospodarenja tлом, uz samo male razlike u pogledu omjera C/N i omjeru H/C. Omjer H/C huminskih kiselina pokazao je stupanj nezasićenosti i uglavnom alifatsku strukturu u pašnjacima, usjevima sijena i vinogradima. Što se tiče fulvo kiselina, veći stupanj alifatskog karaktera pokazali su uzorci tla pod hrastom. Svi ispitivani uzorci pokazali su konstantne C/N vrijednosti između 10 i 15, što je obilježje dobro razvijenih huminskih kiselina, te ukazuje na to da se dosegao ekvilibrij između akumulacije i razgradnje organske tvari tla. Omjer C-huminske kiseline /C-fulvo kiseline bio je relativno stabilan u svim uspoređenim načinima upravljanja tлом, potvrđujući sličnost u pogledu sastava organskog ugljika. Niske vrijednosti huminskog-C uočene su u tlima vinograda. To ukazuje na nisku sposobnost stabilizacije

organske tvari u vinogradarskim tlima, te je uglavnom posljedica drljanja i drugih agrotehničkih mjera kao što je navodnjavanje. Relativno veći sadržaj huminskog-C pronađen je u pašnjacima i usjevu sijena što potvrđuje pozitivan učinak smanjene obrade tla i travnatog pokrivača na stabilizaciju organske tvari tla. FT-IR spektri huminskih kiselina imali su tipične obrasce za ovu vrstu organske tvari i pokazali su male razlike između gospodarenja tлом. FTIR spektri fulvo kiselina i frakcija humina pokazali su isti obrazac kod svih načina gospodarenja tлом. Relativno male razlike između korištenja šumskog i travnjačkog zemljišta upućuju na to da povremena lagana obrada travnjaka ne utječe snažno na akumulaciju organske tvari u površinskom sloju tla, kod ovog načina gospodarenja zemljištem. U tlima hrastove šume primijećen je nagli pad (–77 %) organskog C od tankog A1 do A2 horizonta, što bi moglo ograničiti otpornost ovih tala prema čimbenicima degradacije tla pri korištenju. Tla travnjaka, gdje se sekvestracija organskog ugljika vrši u debelom A horizontu, su vjerojatno otpornija. Autori zaključuju da agro šumski i pašnjački načini korištenja zemljišta rezultiraju tлом bolje kakvoće u odnosu na konzervativni način korištenja, posebice u polusušnim mediteranskim uvjetima.

Tablica 2.4.3. Dugoročan utjecaj različitih tipova gospodarenja tлом na količinu i kvalitetu organske tvari u tlu u polusušnom mediteranskom šumskom agrosustavu.

Izvor: Seddaiu i sur. (2013)

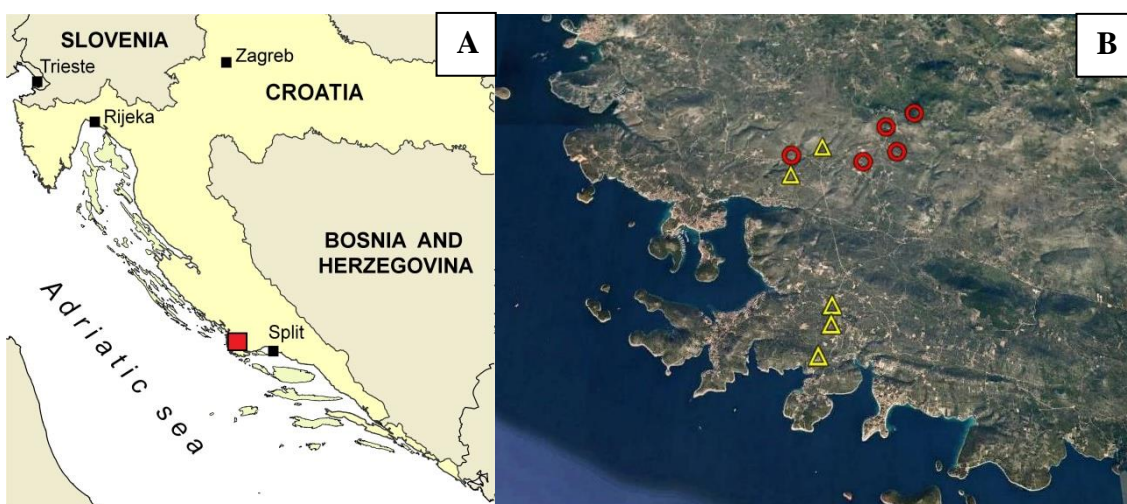
Soil management	Yield (g kg <sup>-1</sup> )	C (%)	N (%)	H (%)	H/C	C/N	HA-C/OC ratio	
OAK-A1	32.7 a	37.3 c	2.7 d	5.7 a	1.8 a	14.0 ab	0.21 b	
OAK-A2	8.1 c	38.7 c	2.5 d	5.4 ab	1.7 a	15.8 a	0.23 b	
UPA-A	17.0 b	41.1 bc	3.1cd	4.4 ab	1.2 b	13.6 b	0.38 a	
OPA-Ap	12.2 bc	41.1 bc	3.4 bc	4.3 b	1.2 b	12.0 bc	0.25 b	
UHA-A	16.1 b	47.0 ab	3.7 b	4.9 ab	1.2 b	12.6 bc	0.29 ab	
OHA-Ap	10.5 bc	51.5 a	4.0 ab	5.2 a	1.2 b	12.7 bc	0.33 ab	
GCV-Ap	10.1 bc	50.4 a	3.9 ab	5.4 a	1.3 b	12.8 bc	0.40 a	
TLV-Ap	7.5 c	51.5 a	4.4 a	5.5 a	1.3 b	11.6 c	0.28 ab	
Source of variation	d.f.	P-value	P-value	P-value	P-value	P-value	P-value	P-value
Soil management	7	0.004	0.008	<0.001	0.020	0.022	0.005	0.113
Error	16							
CV (%)		35	9	9	8	13	6	20

### 3. Materijali i metode

#### 3.1. Područje istraživanja i uzorkovanja tla

Područje istraživanja obuhvaća općine Marina i Primošten u srednjoj Dalmaciji (slika 3.1.1 a). Navedeno područje karakterizira mediteranska klima (Csa) sa suhim i vrućim ljetima i blagim kišnim zimama (Filipčić, 1998). Građeno je od krednih tanko uslojenih vapnenaca i dolomita (Marinčić i sur. 1971) te ga karakterizira tipična krška geomorfologija. Glavna obilježja područja istraživanja su brojne terase i suhozidima omeđene pravokutne površine poznate kao “vlačice”, prilagođene nagibu terena i stjenovitosti (Andlar i sur. 2018). Prema Osnovnoj pedološkoj karti Republike Hrvatske mj. 1:50000 sekcije Šibenik 3 (Čolak i Martinović 1974 a) i Šibenik 4 (Čolak i Martinović 1974 b) dominantan tip tla je crvenica. To je tlo crvene boje, glinaste ili praškasto glinaste teksture, koje se razvija na čvrstim vapnencima i dolomitima u krškoj mediteranskoj regiji kao diskontinuitetni pokrov varijabilne dubine. Maslinarstvo na istraživanom području karakterizira uzgoj bez navodnjavanja („*dry farming*“) s različitim intenzitetom primjene agrotehničkih mjera – ekstenzivan i intenzivan uzgoj. Ekstenzivan uzgoj podrazumijeva rijedak sklop (< 50 stabala/ha), neredovitu obradu tla, sporadičnu gnojidbu i rijetku primjenu zaštitnih sredstava. U intenzivnom uzgoju maslina, tlo se redovito obrađuje, gnoji mineralnim i organskim gnojivima te se češće koriste sredstva za zaštitu od bolesti i štetnika.

Uzorkovanje tla provedeno je tijekom proljeća 2022. godine, te je ukupno uzeto 10 prosječnih uzoraka površinskog horizonta tla (0-20 cm), od čega 5 u maslinicima s ekstenzivnim, a 5 s intenzivnim uzgojem maslina (Slika 3.1.1 b). Na svakoj lokaciji uzorkovanja uzeto je 5 pojedinačnih uzoraka tla u porušenom stanju, te je miješanjem dobiven prosječni uzorak tla za laboratorijske analize.



Slika 3.1.1. Lokacija područja istraživanja (A) i mjesta uzorkovanja tla (B). Crvenim kružicama označene su lokacije uzorkovanja tla u maslinicima s ekstenzivnim, a žutim trokutićima s intenzivnim uzgojem maslina



## 3.2. Laboratorijske analize tla

Uzorci tla su osušeni na zraku, samljeveni i prosijani kroz sito od 2 mm (HRN ISO 11464:2009). Mehanički sastav tla određen je pipet metodom korištenjem Na – pirofosfata (HRN ISO 11277:2009). Reakcija tla je mjerena korištenjem kombinirane staklene elektrode u 1:5 (v/v) suspenziji tla i vode te tla i KCl-a ( $c=1$  M) prema HRN ISO 10390:2005. Sadržaj karbonata određen je modificiranom volumetrijskom metodom (HRN ISO 10693:2004), a fiziološki aktivni fosfor i kalij Al metodom (JDPZ, 1966). Sadržaj humusa određen je metodom po Tjurinu (JDPZ, 1966). Sadržaj organskog ugljika u tlu izračunat je dijeljenjem sadržaja humusa s Van *Bremmelen*-ovim faktorom (1.724)

Izolacija humusnih tvari tla izvršena je metodom po Shnitzeru (1982). Zrakosuha sitnica je prosijana kroz sito od 1 mm i 5 g je ekstrahirano otopinom 0.1 M NaOH + 0.1 M  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Uzorci su mehanički mučkani 24 sata na sobnoj temperaturi, nakon čega je otopina supernatanta odvojena od ostatka centrifugiranjem na 4000 rpm 20 minuta. Alkalni ekstrakt je zakiseljen koncentriranom  $\text{H}_2\text{SO}_4$  do  $\text{pH}\sim 1$  i ostavljen da stoji 24 sata na sobnoj temperaturi da bi se dobila kompletna precipitacija humusnih kiselina. Istaložene huminske kiseline odvojene su od fulvo kiselina sljedećim postupkom: centrifugiranje na 4000 rpm 20 min pet puta, uklanjanje ostataka (fulvo kiseline) i ispiranje taloga huminske kiseline s 0,05 M otopinom  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Na kraju, talog huminske kiseline dobiven centrifugiranjem otopljen je u 0.1 M NaOH i osušen u sušioniku na 60 °C. Suma huminskih i fulvo kiselina određena je titrimetrijski u alikvotnim volumenima.

VIS spektar ekstrakta humusnih kiselina mjereno je pomoću Shimadzu UV 1700 spektrometra u rasponu od 400 do 700 nm. Ekstrakti su pripremljeni kao smjesa 0.1 M NaOH i 0.1 M  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \times 10 \text{H}_2\text{O}$ . Optički indeks E4/E6 je određen kao omjer apsorbancije  $A_{465}/A_{665}$  (Orlov 1985). Stupanj humifikacije izračunat je kao suma humusnih kiselina (huminske + fulvo)/SOC x 100 prema Orlovu (1985).

## 4. Rezultati i rasprava

### 4.1 Osnovne značajke tla

U tlima ekstenzivnih maslinika dominira frakcija sitnog praha (srednja vrijednost 45,1 %), a zatim slijedi frakcija gline s prosječnih 32,0 %, tablica 4.1.1. U tlima intenzivnih maslinika također su najzastupljenije te dvije frakcije, uz ujednačeniji omjer (srednja vrijednost sitnog praha praha 37,4 % i gline 37,9 %). Sva istraživana tla pripadaju teksturnoj kategoriji praškasto glinaste ilovače, osim jednog uzorka (I3) koje pripada kategoriji praškaste gline. S agronomskog aspekta ilovasta tla su najpovoljnija: imaju povoljan vodni, zračni i toplinski režim te intenzivnu mikrobiološku aktivnost što znači da su osigurani povoljni uvjeti rasta i razvoja biljaka. S druge strane osnovna odlika glinastih tala je slaba prirodna dreniranost, što za biljke znači nepovoljan vodnozračni režim i slabu biogenost. Utvrđena tekstura istraživanih tala u skladu je s literaturnim podacima o crvenicama (Bellanca et al., 1996; Vingiani et al., 2018)

Tablica 4.1.1. Mehanički sastav analiziranih uzoraka tla

Oznaka uzorka tla	Mehanički sastav tla u Na-pirofosfatu, %-ni sadržaj čestica, promjera mm					Teksturna oznaka
	Krupni pijesak	Sitni pijesak	Krupni prah	Sitni prah	Glina	
	2,0-0,2	0,2-0,063	0,063-0,02	0,02-0,002	<0,002	
E 1	0,7	1,9	22,3	42,8	32,3	PrGl
E 2	0,5	2,6	19,1	50,2	27,6	PrGl
E 3	0,1	2,3	21,0	44,8	31,8	PrGl
E 4	0,2	3,1	19,7	43,5	33,5	PrGl
E 5	0,2	2,7	17,8	44,3	35,0	PrGl
<b>E SV</b>	<b>0,3</b>	<b>2,5</b>	<b>20,0</b>	<b>45,1</b>	<b>32,0</b>	
I 1	0,7	2,7	18,0	42,3	36,3	PrGl
I 2	0,6	2,1	21,2	36,4	39,7	PrGl
I 3	0,2	1,7	18,4	35,7	44,0	PrG
I 4	10,6	4,0	18,1	35,7	31,6	PrGl
I 5	1,3	3,3	21,0	36,7	37,7	PrGl
<b>I SV</b>	<b>2,7</b>	<b>2,8</b>	<b>19,3</b>	<b>37,4</b>	<b>37,9</b>	

Tumač kratica: PrGI-praškasto glinasta ilovača, PrG-praškasta glina, E-eskstenzivan uzgoj, I-intenzivanuzgoj, SV-srednja vrijedost

Srednja vrijednost pH u KCl-u za tla pod ekstenzivnim tipom uzgoja maslina iznosila je 6,70, a u vodi 7,47, dok je u tlima intenzivnog tipa uzgoja bila 6,65 u KCl-u, te 7,34 u vodi, tablica 4.1.2. Iako su prosječne pH vrijednosti istraživanih grupa tla slične, uočljive su razlike u rasponima pojedinačnih uzoraka. Vrijednosti pH u KCl-u u ekstenzivnih maslinika varirale su u uskom rasponu (6,48 – 6,90) te ih sve možemo svrstati u kategoriju neutralnih do blago kiselih tala. Međutim, raspon pH u KCl-u u uzorcima intenzivnih maslinika je bio veći. Najmanja vrijednost u istima iznosila je 5,62, što reprezentira tlo koje spada u kategoriju kiselih tala, a najveća vrijednost 6,92, što spada u neutralno tlo. Rasponi pH u vodi za uzorke ekstenzivnih i intenzivnih maslinika pratili su vrijednosti u KCl-u, uz očekivano više

vrijednosti. Veće variranje reakcije tla u tlima pod intenzivnim maslinicima može se pripisati intenzivnijoj primjeni različitih vrsta gnojiva.

Srednja vrijednost ukupnog sadržaja  $\text{CaCO}_3$  za ekstenzivni tip maslinarstva iznosila je 2,0 % a za intenzivni 5,7 %. Variranje u sadržaju  $\text{CaCO}_3$  između uzoraka u ekstenzivnom tipu uzgoja nije bilo veliko (1,5 do 3,0 %), dok je u uzorcima intenzivnog tipa ono bilo izraženije (2,2 - 19,3 (%)), tablica 4.1.2. Sadržaj  $\text{CaCO}_3$  na ovom tipu tla često jako varira što je vidljivo iz ranijih istraživanja (Paz i sur., 2007, Borrero i sur., 1998, Miloš i Bensa, 2020). U istraživanju Miloša i Bense (2020) u kojem su ispitivali 60 uzoraka crvenica koje su uzeli iz raznih lokacija područja koje prekriva gotovo čitavu srednju Dalmaciju,  $\text{CaCO}_3$  je varirao između 0 i 18 %, a pH između 5,21 i 7,51.

Tablica 4.1.2. Kemijske značajke analiziranih uzoraka tla

Oznaka uzorka tla	pH		Ukupni $\text{CaCO}_3$ (%)	Fiziološki aktivni		Humus %
	H <sub>2</sub> O	KCl		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	
				mg/100 g tla		
E 1	7,21	6,60	3,0	1,5	49,0	5,95
E 2	7,75	6,90	1,5	1,4	26,0	5,59
E 3	7,28	6,48	1,5	1,2	38,0	4,34
E 4	7,48	6,67	2,3	0,9	26,5	4,42
E 5	7,64	6,84	1,7	1,5	25,5	6,10
<b>E SV</b>	<b>7,47</b>	<b>6,70</b>	<b>2,0</b>	<b>1,3</b>	<b>33,0</b>	<b>5,28</b>
I 1	7,62	6,92	2,3	21,6	57,0	6,75
I 2	7,23	6,61	2,7	49,4	252,0	6,98
I 3	6,51	5,62	2,2	41,5	96,9	6,88
I 4	7,92	7,19	19,3	26,4	82,3	5,84
I 5	7,41	6,91	2,2	25,5	86,9	7,03
<b>ISV</b>	<b>7,34</b>	<b>6,65</b>	<b>5,7</b>	<b>32,9</b>	<b>115,0</b>	<b>6,70</b>

Tumač kratica: E-eskstenzivan uzgoj, I-intenzivan uzgoj, SV-srednja vrijedost

Al metoda služi za procjenu zaliha lako topivih i biljci pristupačnih hranjiva. Srednja vrijednost fiziološki aktivnog fosfora u uzorcima ekstenzivnog uzgoja maslina iznosila je 1,3 mg/100 g tla, a varijabilnost unutar pojedinačnih uzoraka je bila mala (0,9 – 1,5 mg/100 g tla, tablica 4.1.2. Prema klasifikaciji opskrbljenosti tla fosforom prema Vukadinović i Vukadinović (2011) svi uzorci ekstenzivnog tipa uzgoj pripadaju kategoriji tla sa slabom opskrbljenošću fosforom. U uzorcima tla pod intenzivnim uzgojem maslina srednja vrijednost fiziološki aktivnog fosfora iznosila je 32,9 mg/100 g tla. Najmanja vrijednost iznosila je 21,6 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/100 g tla, a najviša 49,4 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/100 g tla te bi prema navedenoj klasifikaciji tlo s najnižom vrijednošću pripadalo dobro opskrbljenim tlima, a tlo s najvišom vrijednošću vrlo visoko opskrbljenim tlima. Međutim, većina uzoraka pripada kategoriji dobro opskrbljenih tala fiziološki aktivnim fosforom.

Srednja vrijednost fiziološki aktivnog kalija u uzorcima ekstenzivnih maslinika iznosila je 33,0 mg/100 g tla, a u uzorcima intenzivnih maslinika 115,0 mg/100 g tla, tablica 4.1.2. Najmanje opskrbljeno tlo kalijem (25,5 mg/100 g tla) u ekstenzivnom uzgoju prema klasifikaciji tala opskrbljenosti kalijem Vukadinović i Vukadinović (2011) pripada tlima s dobrom opskrbljenošću kalija, a tlo najviše opskrbljeno kalijem (49,0 mg/100 g tla) tlima vrlo visoke opskrbljenosti. Velike varijacije opskrbljenosti kalijem primijećene su unutar uzoraka

intenzivnog uzgoja, gdje je najmanja vrijednost iznosila 57,0 mg/100 g tla, a najveća čak 252 mg/100 g tla. Sva tla pod intenzivnim uzgojem maslina prema navedenoj klasifikaciji pripadaju tlima vrlo visoke opskrbljenosti kalijem. Opskrbljenost tala fiziološki aktivnim fosforom i kalijem puno je viša u tlima intenzivnog uzgoja, što se može pripisati intenzivnoj uporabi mineralnih gnojiva na tim tlima. Veliko variranje unutar uzoraka intenzivnih maslinika upućuje na razlike u intenzitetu primjenjenih mineralnih gnojiva.

Srednja vrijednost sadržaja humusa u tlima s ekstenzivnim tipom uzgoja iznosila je 5,28%, tablica 4.1.2. Taj sadržaj humusa prema klasifikaciji tala opskrbljenosti humusom prema Gračaninu (1947) pripada kategoriji jako humoznih tala. Varijacije unutar tih uzoraka nisu velike (4,34 – 6,10 %), te uzorci pripadaju kategoriji jako humoznih ili dosta humoznih tala. U tlima pod intenzivnim uzgojem maslina, srednja vrijednost sadržaja humusa bila je viša i iznosila je 6,7 %. Prema navedenoj klasifikaciji taj sadržaj humusa upućuje na jako humozna tla. Svi uzorci pod intenzivnim uzgojem maslina čiji se sadržaji humusa kreću od 5,84 do 7,03 također pripadaju toj kategoriji. Nešto veći postotak humusa u tlima intenzivnog uzgoja također možemo pripisati utjecaju intenzivnije gnojidbe, ali u ovom slučaju utjecaj imaju samo organska gnojiva.

## 4.2 Frakcijski sastav humusnih tvari

Humusne tvari smatraju se završnom fazom evolucije spojeva C u tlu (Stevenson, 1994) i predstavljaju oko 30 % do 85 % humusa (Kononova, 1982). Omjer huminske i fulvo kiseline (Ch/Cf odnos) nudi alternativan način procjene kvalitete i stabilnosti humusa jer izražava stupanj evolucije procesa humifikacije organske tvari tla, budući da se huminske kiseline uglavnom formiraju iz fulvo kiselina tijekom početne faze i potvrđuju napredak procesa humifikacije. Omjer Ch/Cf također ukazuje na potencijalnu mobilnost ugljika u sustavu tla. Viša vrijednost omjera Ch/Cf (>1) pokazatelj je organskog materijala dobre kvalitete koji bi mogao poboljšati fizička svojstva tla i poboljšati rast biljaka (Tripolskaja i sur., 2022, Benites i sur., 2003, Ukalska-Jaruga i sur., 2021).

Frakcijski sastav humusnih tvari analiziranih uzoraka tla ekstenzivnih i intenzivnih maslinika prikazan je u tablici 4.2.1. U tlima ekstenzivnih maslinika ugljik u huminskim kiselinama (Ch) kretao se od 2,52 % do 3,54 %, dok je ugljik u fulvo kiselinama (Cf) bio u rasponu od 0,62 % do 1,15 %. Ch/Cf odnos u tlu ekstenzivnih maslinika varirao je od 1,25 do 2,74. Analizom Ch/Cf odnosa može se zaključiti da većina uzoraka tla koji su uzeti s ekstenzivnih uzgoja (uzorci E1, E2 i E4) reprezentiraju tlo čiji humus spada u najkvalitetniji huminski tip (Ch/Cf omjer veći od 1,5). Vrijednosti Ch/Cf omjera u preostala dva uzorka (E3 i E5) ukazuju na fulvično-huminski tip humusa (Ch/Cf omjer od 1,0 do 1,5). Stupanj humifikacije u tlima ekstenzivnih maslinika bio je u rasponu od 37,57 do 45,51%.

U tlima intenzivnih maslinika Ch se kretao od 0,58 do 1,30 %, a Cf od 0,61 do 1,04 %. Ch/Cf odnos u uzorcima intenzivnih maslinika varirao je od 0,76 do 2,13. Analizom Ch/Cf omjera zaključujemo da većina uzoraka (I4, I3 i I1) predstavljaju tlo koje sadrži huminsko-fulvični tip humusa (Ch/Cf od 0,5 do 1,0). Preostala dva uzorka (I2 i I5) sadrže humus koji pripada kategoriji najkvalitetnijeg huminskog tipa humusa. Stupanj humifikacije u tlima intenzivnih maslinika kretao se u rasponu od 38,52 do 51,38 %.

Tablica 4.2.1 Organski ugljik, frakcijski sastav humusa i stupanj humifikacije analiziranih uzoraka tla

Oznaka uzorka tla	OC	Ch	Cf	Ch/Cf	SH
	%	%	%		%
E1	3,45	1,15	0,42	2,74	45,51
E2	3,24	0,84	0,50	1,68	41,36
E3	2,52	0,62	0,49	1,27	44,05
E4	2,56	0,72	0,37	1,95	42,58
E5	3,54	0,74	0,59	1,25	37,57
I1	3,92	0,65	0,86	0,76	38,52
I2	4,05	1,30	0,61	2,13	47,16
I3	3,99	1,01	1,04	0,97	51,38
I4	3,39	0,58	0,67	0,87	36,87
I5	4,08	1,06	0,67	1,58	42,40

OC – organski ugljik; Ch- ugljik u huminskim kiselinama na bazi tla; Cf – ugljik u fulvo kiselinama na bazi tla; SH – stupanj humifikacije

U tablici 4.2.2. prikazana je deskriptivna statistika analiziranih svojstava humusnih tvari (Ch, Cf, Ch/Cf odnos i SH). U tlima intenzivnih maslinika utvrđeno je veće variranje sadržaja ugljika u huminskim i fulvo kiselinama (CV Ch 29,2; CV Cf 20,7), u odnosu na tla ekstenzivnih maslinika kod kojih su utvrđeni niži koeficijenti variranja (za Ch 22,4 i Cf 15,8). To upućuje na ujednačeniju kvalitetu humusa u tlima ekstenzivnih maslinika, s minimalnim antropogenim utjecajem. Ch/Cf odnos je također više varirao u tlima intenzivnih maslinika (CV 41,3) nego ekstenzivnih (CV 30,8). Srednja vrijednost Ch/Cf odnosa u tlima ekstenzivnih maslinika (1,78) viša je nego kod intenzivnih (1,26), što ukazuje na prosječno bolju kvalitetu humusa u tlima ekstenzivnih maslinika.

Tablica 4.2.2. Deskriptivna statistika analiziranih svojstava humusnih tvari

Tip gospodarenja	Svojstvo	Min	Max	Mean	Med	SD	CV
Ekstenzivni	Ch(%)	0,62	1,15	0,81	0,74	0,18	22,4
	Cf(%)	0,37	0,59	0,47	0,48	0,07	15,8
	Ch/Cf	1,25	2,74	1,78	1,68	0,55	30,8
	SH	37,57	45,51	42,21	42,58	2,71	6,4
Intenzivni	Ch(%)	0,58	1,30	0,92	1,01	0,27	29,2
	Cf(%)	0,61	1,04	0,77	0,67	0,16	20,7
	Ch/Cf	0,76	2,13	1,26	0,97	0,52	41,3
	SH	36,87	51,38	43,27	42,40	5,39	12,5

Min-minimum; Max-maximum; Mean-srednja vrijednost; Med-medijana; SD-standardna devijacija; CV-koeficijent variranja

Međutim, treba istaknuti da je kod pojedinih uzoraka intenzivnih maslinika (uzorci I2 i I5) utvrđen najkvalitetniji tip humusa ( $Ch/Cf > 1,5$ ), što je vidljivo u tablici 4.2.1. Ti uzorci imaju i najviši sadržaj humusa (I2 6,98 %; I5 7,03 %, Tablica 4.1.2), što indicira primjenu organske gnojidbe. Povećanje količine humusa u organskom gospodarstvu u odnosu na konvencionalno zabilježeno je u više istraživanja mediteranskih tala (Mazzoncini i sur., 2010; Peregrina i sur., 2010).

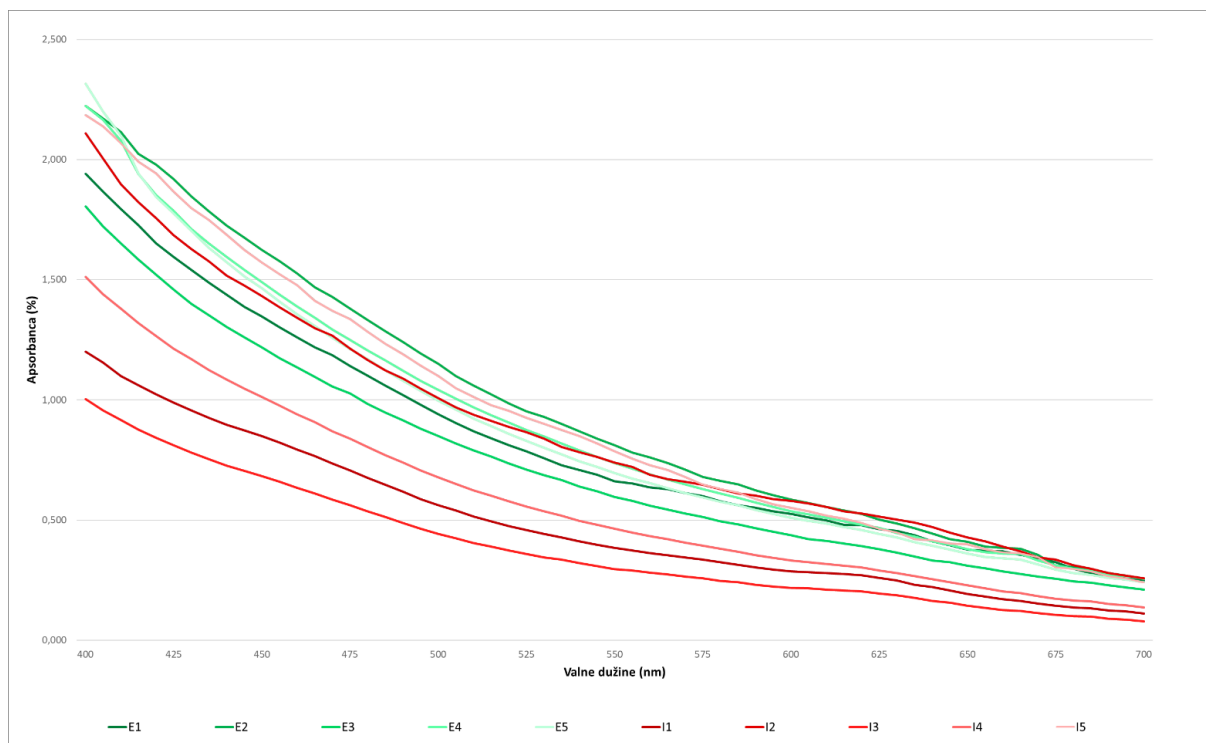
Uzorak I5 s najkvalitetnijim humusom ( $Ch/Cf 2,13$ ; Tablica 4.2.1.) ima ujedno i najviši sadržaj bilju pristupačnih hraniva (49,4 mg  $P_2O_5/100$  g tla i 252, 0 mg  $K_2O/100$  g tla), tablica 4.1.2. Evidentno je da su na toj lokaciji primijenjene visoke doze mineralnih gnojiva, pa se može pretpostaviti da je primijenjena i kvalitetna organska gnojidba koja je rezultirala dobrom kvalitetom humusa. Pojavu da organska gnojidba povećava kvalitetu humusa naspram primjene samo mineralnih gnojiva primijetili su Kawasaki i sur. (2008). Autori zaključuju da je kontinuirana primjena gnojiva iz farme ili komposta od rižine slame općenito rezultirala većim sadržajem huminske kiseline u usporedbi s primjenom isključivo mineralnih gnojiva. Primjećuju i povećanje u količinama fulvo kiselina, međutim to povećanje naspram huminskih kiselina je bilo maleno, što je rezultiralo većim  $Ch/Cf$  omjerom, pa prema tome i većom kvalitetom humusa. Primijetili su da je učinak primjene organskih gnojiva na količinu huminskih kiselina očit kada je prividno povećanje ukupnog C u tlu veliko, dok je zanemariv kada je povećanje ukupnog C u tlu malo. Balík i sur. (2022) su također primijetili povećanje u  $Ch/Cf$  odnosima u tlima koja su bila tretirana kanalizacijskim muljem, te u tlima na kojima se primjenjivala goveđa gnojnica, naspram kontrolnih tala na kojima se nije primjenjivala nikakva gnojidba. Povećanje navedenog odnosa je posebice bilo izraženo na tlima koja su bila tretirana kanalizacijskim muljem. Slično kao u prethodnom istraživanju povećanje količina huminskih kiselina je bila puno izraženije naspram fulvo kiselina. Povećanje organske tvari tla je također bilo evidentno, posebice na tlima koja su bila tretirana kanalizacijskim muljem.

Iako je vidljiva značajna razlika u  $Ch/Cf$  odnosima između uzoraka ekstenzivnih i intenzivnih tipova uzgoja maslina, ta razlika je neznajno utjecala na srednje vrijednosti stupnja humifikacije koji je vrlo visok u oba tipa uzgoja (42,21 % u ekstenzivnom i 43,27 % u intenzivnom tipu uzgoja), tablica 4.2.2 Ipak, kao i kod ostalih analiziranih svojstava izraženije variranje utvrđeno je u tlima intenzivnih maslinika (CV 12,5) u odnosu na ekstenzivne (CV 6,4). Čini se da veza između  $Ch/Cf$  omjera i stupnja humifikacije nije izražena, što je u skladu s podacima koje iznose Mbarek i sur. (2020.) i Funtés i sur. (2006). Svi uzorci pokazali su prilično visok stupanj humifikacije, što upućuje na manju pokretljivost organske tvari i njezinu manju osjetljivost na razgradnju (Ukalska-Jaruga i sur., 2021).

### **4.3. Spektroskopska karakterizacija humusnih tvari**

Humusne tvari pokazuju jaku apsorpciju u UV-VIS rasponu (190 - 700 nm), zbog prisutnosti aromatskih kromofora i drugih organskih spojeva (Schnitzer i Khan, 1972). Apsorpcijski spektar humusnih tvari ekstrahiranih iz analiziranih uzoraka tala pokazuje monotoni pad apsorpcije u rasponu 400-700 nm kod svih uzoraka, grafikon 4.3.1. Strmiji padovi krivulja impliciraju dominaciju aromatskih struktura nad alifatskim u humusnim

tvarima (Pospišilova i Fasurova, 2009; Fasurova i Pospišilova, 2011; Milori i sur., 2002), odnosno bolju kvalitetu humusa.



Grafikon 4.3.1 VIS spektri izoliranih humusnih tvari analiziranih uzoraka tala

Za procjenu kvalitete humusa često se koristi omjer apsorpcije pirofosfatnog ekstrakta tla na 465 nm i 665 nm ( $A_{465}/A_{665}$ ) jer postoji značajna korelacija između omjera apsorbancija i omjera sadržaja huminskih i fulvo kiselina (Sparks, 1996.). Vrijednost E4/E6 omjera ekstrakta tla se smanjuje s povećanjem razine kondenzacije i aromatičnosti humusnih tvari, te sa povećanjem molekularne težine istih. Prema tome niži E4/E6 omjer je svojstven tlima koje sadrže zreliji, kvalitetniji humus s organskim materijalima u višem stupnju evolucije. S napretkom humifikacije također dolazi do eliminacije bočnih lanaca, a makromolekule postaju stabilnije i sve otpornije na biorazgradnju (Stevenson, 1994.). Vrijednosti E4/E6 omjera obrnuto su proporcionalne vrijednostima Ch/Cf omjera.

Vrijednosti apsorbanci pri 465 i 665 nm, te optički indeksi E4/E6 (omjeri apsorbanci pri 465 i 665 nm) za analizirane uzorke prikazani su u tablici 4.3.1, a deskriptivna statistika optičkog indeksa E4/E6 dana je u tablici 4.3.2. Vrijednosti optičkog indeksa E4/E6 u uzorcima ekstenzivnih maslinika bile su u rasponu 3,42 - 3,97, što indicira dobru kvalitetu humusa u svim uzorcima ekstenzivnih maslinika ( $E4/E6 < 4$ ). U uzorcima tala intenzivnih maslinika E4/E6 odnos kretao se od 3,52 do 5,05, tablica 4.3.1. Kod uzoraka I2 i I5 taj je odnos bio ispod 4 što upućuje na dobru kvalitetu humusa, dok je kod preostalih uzoraka (I1, I3 i I4) bio iznad 4 indicirajući slabiju kvalitetu. Navedeno je u skladu s rezultatima analiza Ch/Cf odnosa (tablica 4.2.1). Niži E4/E6 omjeri poklapaju se s višim Ch/Cf odnosima ukazujući na dominaciju aromatskih struktura, te prevladavanje humusnih tvari s većim stupnjem kondenzacije i polimerizacije.

Tablica 4.3.1 Apsorbanca (%) pri valnim duljinama od 465 i 665 nm i E4/E6 odnos

Valna dužina	EKSTENZIVNI					INTENZIVNI				
	E1	E2	E3	E4	E5	I1	I2	I3	I4	I5
465	1,219	1,468	1,095	1,342	1,308	0,766	1,298	0,611	0,907	1,412
665	0,356	0,380	0,276	0,358	0,335	0,163	0,369	0,121	0,196	0,361
<b>E4/6</b>	<b>3,42</b>	<b>3,86</b>	<b>3,97</b>	<b>3,75</b>	<b>3,90</b>	<b>4,70</b>	<b>3,52</b>	<b>5,05</b>	<b>4,63</b>	<b>3,91</b>

Srednja vrijednost E4/E6 odnosa u uzorcima ekstenzivnih maslinika (3,78) niža je od srednje vrijednosti u tlima intenzivnih maslinika (4,36), tablica 4.3.2. To potvrđuje zaključke rezultata određivanja odnosa huminskih i fulvo kiselina o prosječno boljoj kvaliteti humusa u tlima ekstenzivnih maslinika. Također, kao i kod ostalih analiziranih svojstava, E4/E6 odnosi uzoraka intenzivnih maslinika pokazuju veće variranje (CV 12,9) u odnosu na uzorke ekstenzivnih maslinika (CV 5,1), tablica 4.3.2.

Tablica 4.3.2 Deskriptivna statistika za E4/E6 odnos

Tip gospodarjenja	Min	Max	Mean	Med	SD	CV
Ekstenzivni	3,42	3,97	3,78	3,86	0,19	5,1
Intenzivni	3,52	5,05	4,36	4,63	0,56	12,9

Min-minimum; Max-maximum; Mean-srednja vrijednost; Med-medijana; SD-standardna devijacija; CV-koeficijent variranja

Količina humusa je u prosjeku veća u tlima s intenzivnim uzgojem maslina (6,70 %) nego u ekstenzivnim maslinicima (5,28 %), tablica 4.12. Međutim, kvaliteta humusa se pokazala lošijim u većini tala pri intenzivnom uzgoju maslina na što nas upućuju E4/E6 omjeri i Ch/Cf omjeri koji su u suglasnosti. Pojavu da porast količine organske tvari tla uslijed intenzivnijeg gospodarjenja u maslinicima rezultira povećanjem E4/E6 omjera (prema tome i smanjenjem kvalitete humusa) su zabilježili sljedeći autori: Vicente-Vicente i sur. (2015), Bensa i sur. (2016,) i Mbarek i sur. (2020). Rezultati ovog istraživanja su u suglasnosti i s istraživanjem kojeg su proveli Slepitiene i Slepety (2005), koji su primijetili da je sadržaj huminskih kiselina veći pri minimalnoj obradi tla u usporedbi s konvencionalnom obradom tla.

Suprotno rezultatima u ovom istraživanju, Aranda i sur. (2010) zabilježili su veći E4/E6 omjer u organski uzgajanim maslinicima naspram konvencionalno uzgajanih maslinika što ukazuje na lošiju kvalitetu humusa. Infra-crvena spektroskopija je bila u suglasnosti sa E4/E6 istraživanjima, jer je primjećena više aromatska struktura u konvencionalno tretiranim tlima naspram organskim. Organsko gospodarjenje u ovom istraživanju karakterizirala su tla bez obrade, u kojima se vegetativni pokrov držao pod kontrolom kosidbom od ranog do kasnog proljeća, a životinjsko gnojivo se inkorporiralo otprilike svake četiri godine. Razlog za lošiju kvalitetu humusa autori pripisuju inkorporaciji svježih organskih tvari od biljnih ostataka koji su se ostavljali na površini nakon kosidbe. Primijećeno je i povećanje organskog ugljika u tlima pod organskim načinom gospodarjenja.



## 5. Zaključak

Sustav uzgoja utjecao je na količinu i kvalitetu humusa u ispitivanim maslinicima. Količina humusa se u prosjeku pokazala većom u tlima s intenzivnim uzgojem maslina (6,70 %) nego u ekstenzivnim maslinicima (5,28 %), što se može objasniti primjenom organskih gnojiva.

Analizom Ch/Cf odnosa zaključujemo da većina uzoraka tla koji su uzeti s ekstenzivnih maslinika reprezentiraju tlo čiji humus spada u najkvalitetniji huminski tip humusa ( $Ch/Cf > 1,5$ ) dok manji broj karakterizira fulvično-huminski tip humusa ( $Ch/Cf 1,0-1,5$ ). U tlima intenzivnih maslinika većina uzoraka ima huminsko-fulvični tip humusa ( $Ch/Cf 0,5-1,0$ ), a preostala dva uzorka sadrže najkvalitetniji huminski tip humusa. Srednja vrijednost Ch/Cf odnosa u tlima ekstenzivnih maslinika (1,78) viša je nego kod intenzivnih (1,26), što upućuje na prosječno bolju kvalitetu humusa u tlima ekstenzivnih maslinika.

Srednja vrijednost E4/E6 odnosa u uzorcima ekstenzivnih maslinika pokazala se nižom (3,78) od srednje vrijednosti u tlima intenzivnih maslinika (4,36). To potvrđuje zaključke rezultata određivanja odnosa huminskih i fulvo kiselina o prosječno boljoj kvaliteti humusa u tlima ekstenzivnih maslinika. Međutim, treba istaknuti da je kod pojedinih uzoraka intenzivnih maslinika također utvrđen najkvalitetniji tip humusa na što nam ukazuju E4/E6 odnosi i Ch/Cf odnosi, a što se može objasniti primjenom kvalitetne organske gnojidbe.

Podaci u ovom istraživanju nam ukazuju na to da jači antropogeni utjecaj može značiti smanjenu kvalitetu humusa ukoliko se uz obradu i mineralnu gnojidbu ne primjenjuje dostatna količina organskog gnojiva. Ali isto tako, da to ne mora biti slučaj ukoliko se primjenjuje kvalitetna organska gnojidba, što nam potvrđuju podaci I2 i I5 uzoraka.

## LITERATURA

1. Andlar G., Šrajfer F., Trojanović A. (2018). Discovering cultural landscape in Croatia: History and classification of Croatian Adriatic enclosed landscape. *Annales Series historia et sociologia*. 28(4): 759-778.
2. Aranda V., Comino F. (2014). Soil organic matter quality in three Mediterranean environments (a first barrier against desertification in Europe). *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 14 (3), 743-760.
3. Aranda V., Ayora-Cañada M.J., Domínguez-Vidal A., Martín-García J.M., Calero J., Delgado R., Verdejo T., González-Vila F.J. (2010). Effect of soil type and management (organic vs. conventional) on soil organic matter quality in olive groves in a semi-arid environment in Sierra Mágina Natural Park (S Spain).
4. Balesdent J., Chenu C., Balabane M. (2000). Relationship of soil organic matter dynamics to physical protection and tillage. *Soil and Tillage Research* 53, 215-230.
5. Balík, J., Kulháněk, M., Černý, J., Sedlář, O., Suran, P., & Asrade, D. A. (2022). The Influence of Organic and Mineral Fertilizers on the Quality of Soil Organic Matter and Glomalin Content. *Agronomy*, 12(6). <https://doi.org/10.3390/agronomy12061375>
6. Bayer C., Martin-Neto L., Mielniczuk J., Saab S. da C., Milori D. M., Bagnato V. S. (2002). Tillage and cropping system effects on soil humic acid characteristics as determined by electron spin resonance and fluorescence spectroscopies. *Geoderma*, 105(1-2), 81–92.
7. Bear F. E. (1950). Some soil organic matter relationships, *Trans. 4th int. Congr. Soil Sei. Amsterdam*, 1, 114.
8. Bellanca, A., Hauser, S., Neri, R., Palumbo, B. (1996) Mineralogy and geochemistry of Terra Rossa soils, western Sicily: insights into heavy metal fractionation and mobility. *Science of The Total Environment*, 193 (1), 57–67.
9. Bot A., Benites J. (2005). The importance of soil organic matter, Key to drought-resistant soil and sustained food production. *FAO soils bulletin* 80, Rome.
10. C. Borrero; F. Peña; J. Torrent (1988). Phosphate sorption by calcium carbonate in some soils of the Mediterranean part of Spain. , *42(3-4)*, 0–269. doi:10.1016/0016-7061(88)90005-5
11. Canellas L.P., Facanha A.R. (2004). Chemical nature of soil humified fractions and their bioactivity. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, 39 (3), 233-240.
12. Çelik I. (2005). Land use effects on organic matter and physical properties of soil in a southern Mediterranean high land of Turkey. *Soil and tillage research*. 83: 270-277.
13. Cerda A., Havee H., Romero-Diaz A., Hooke J., Montanarella L. (2010). Preface. *Degradation and Development* 21: 71-74.
14. Chen Y., Senesi N., Schnitzer M. (1977). Information provided on humic substances by E4E6 ratios. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41:352-358.
15. Čolak A., Martinović J. (1974b). “Osnovna pedološka karta Hrvatske 1: 50 000 Sekcija Šibenik 4”, Projektni savez za izradu pedološke karte SRH, Split.
16. Dieckow J., Mielniczuk J., González-Vila F. J., Knicker H., Bayer C. (2006). No-till cropping systems and N fertilisation influences on organic matter composition of

- physical fractions of a subtropical Acrisol as assessed by analytical pyrolysis (PyGC/MS). *Geoderma*, 135, 260–268.
17. Eswaran H., Reich P., Kapur S. (1999). Land quality and vulnerability to desertification in the Mediterranean region. In: Bech, J. (Ed.), *Extended abstracts of the sixth international meeting on soils with Mediterranean type of climate*. University of Barcelona Publ, Barcelona, Spain, pp. 1009–1011.
  18. FAO (2015). *Status of the World's Soil resources*, Rome, Italy.: s.n.
  19. FAO (2017). *Soil Organic Carbon. The hidden potential*. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, Italy.
  20. Filipčić A. (1998). Climatic regionalization of Croatia according to W. Köppen for the standard period 1961-1990 in relation to the period 1931-1960. *Acta Geographica Croatica*. 34: 1-15
  21. Fuentes M, Gonzalez-Gaitano G, Garcia-Mina JM (2006) The usefulness of UV-visible and fluorescence spectroscopies to study the chemical nature of humic substances from soils and composts. *Organic Geochemistry* 37, 1949–1959.
  22. G. Ding, Novak J.M., Amarasiriwardena D., Hunt P.G., Xing B. (2002). *Soil Organic Matter Characteristics as Affected by Tillage Management*.
  23. Gargouri K., Rigane H., Arous I., Touil F. (2013). Evolution of soil organic carbon in an olive orchard under arid climate. *Scientia Horticulturae* 152, 102–108.
  24. Gluhic D. (2017). Humusne tvari i primjena huminske kiseline u poljoprivredi. *Glasnik Zaštite Bilja*, 40 (3), 64-72.
  25. Hayes M.H.B., MacCarthy P., Malcolm R., Swift R.S. (1989). *Humic substances II. In search of structure*. Wiley-Intersci., Chichester, England.
  26. Higashi T., Wada K. (1977). Size fractionation, dissolution analysis, and Infra-Red Spectroscopy of humus complexes in Ando Soils. *Journal of Soil Science*, 28(4), 653-663.
  27. Hill J., Stellmes M., Udelhoven T., Röder A., Sommer S. (2008). Mediterranean desertification and land degradation Mapping related land use changes in dromes based on satellite observations. *Glob. Planet. Change*. 64, 146-157.
  28. HRN ISO 10390:2005 (2005). *Kakvoća tla – Određivanje pH vrijednosti*. Hrvatski zavod za norme, Zagreb.
  29. HRN ISO 10693:2004 (2004). *Kakvoća tla – Određivanje sadržaja karbonata – Volumetrijska metoda*. Hrvatski zavod za norme, Zagreb.
  30. HRN ISO 11277:2009 (2009). *Kakvoća tla – Određivanje raspodjele veličine čestica (mehaničkog sastava) u mineralnom dijelu tla – Metoda prosijavanja i sedimentacije*. Hrvatski zavod za norme, Zagreb.
  31. HRN ISO 11464:2009 (2009). *Kakvoća tla- Priprema uzorka za fizikalno-kemijske analize tla*. Hrvatski zavod za norme, Zagreb.
  32. Hunt P.G., Karlen D.L., Matheny T.A., Quisenberry V.L. (1996). Changes in carbon content of a Norfolk loamy sand after 14 years of conservation and conventional tillage. *J. Soil Water Conserv.*
  33. Husnjak S. (2014). *Sistematika tala Hrvatske*. Hrvatska sveučilišna naklada.

34. Jandl R., Lindner M., Vesterdal L., Bauwens B., BaritzHagedorn F., Johnson D.W., Minkkinen K., Byrne K.A. (2007). How strongly can forest management influence soil C sequestration ? *Geoderma* 137: 253-268.
35. JDPZ (1966). *Kemijске metode istraživanja zemljišta*, Beograd
36. Jenny H. (1941). *Factors of Soil Formation*. McGraw-Hill Book Co., New York.
37. Jones A., Fernandez-Ugalde O., Scarpa S. (2020). LUCAS 2015 Topsoil Survey. JRC Technical reports EUR 30332 EN, European Union.
38. Jones R.J.A., Hiederer R., Rusco E., Loveland P.J., Montanarella L. (2004). The map of organic carbon in topsoils in Europe, Version 1.2, September 2003: Explanation of SpecialPublication Ispra 2004No.72 (S.P.I.04.72). European Soil Bureau Research Report No.17, EUR 21209 EN, 26pp. and 1 map in ISO B1 format. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.
39. Kane D. (2015). Carbon sequestration potential on agricultural lands: A review of current science and available practices.
40. Kawasaki, S., Maie, N., Kitamura, S., & Watanabe, A. (2008). Effect of organic amendment on amount and chemical characteristics of humic acids in upland field soils. *European Journal of Soil Science*, 59(6), 1027–1037. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2008.01076.x>
41. Khanghahi Y. M., Cucci G., Lacolla G., Lanzellotti L., Crecchio C. (2020). Soil fertility and bacterial community composition in a semiarid Mediterranean agricultural soil under long-term tillage management. *Soil Use and Management*.
42. Lorenz K., Preston C. M. (2002). Characterization of High-Tannin Fractions from Humus by Carbon-13 Cross-Polarization and Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance. *Journal of Environment Quality*, 31(2), 431.
43. Marcos D., Bongiovanni A., Juan C., Lobartini B., (2006). Particulate organic matter, carbohydrate, humic acid contents in soil macro- and micro aggregates as affected by cultivation.
44. Marinčić S., Magaš N., Borović I. (1971). „Osnovna geološka karta SFRJ 1:100000 List Split K 33-21“, Institut za geološka istraživanja Zagreb, Savezni geološk izavod, Beograd
45. Mazzoncini M., Canali S., Giovannetti M., Castagnoli M., Tittarelli F., Antichi, D., Nannelli R., Cristani C., Barberi P., 2010. Comparison of organic and conventional stockless arable systems: a multi-disciplinary approach to soil quality evaluation. *Appl. Soil Ecol.* 44, 124–132
46. Mbarek H.B., Gargouri K., Mbadra C., Chaker R., Soudi Y., Abbas O., Baeten V., Rigane H. (2020). Change and spatial variability of soil organic matter humification after long-term tillage and olive mill wastewater application in arid regions. *Soil Research*, 58 (4).
47. McLauchlan K. K., Hobbie S. E. (2004). Comparison of Labile Soil Organic Matter Fractionation Techniques. *Soil Science Society of America Journal*, 68(5), 1616.
48. Meersmans J., Martin M.P., Lacarce E., De Baets S., Jolivet C., Boulonne L., Lehmann S., Saby N.P.A., Bispo A., Arrouays D. (2012). A high resolution map of French soil organic carbon. *Agronomy for Sustainable Development* 32, 841-851.

49. Mielnik L. (2016). Characteristics of TheHumic Acids (Ha) From Lake Sediments As Effect Of Uv-Vis Spectral Parameters Application. *Acta Sci. Pol. Technica Agraria*, 15(3-4) 43-51.
50. Mihovil Gračanin (1947). Klasifikacija tala. *Glasnik za šumske pokuse: Annales pro experimentis foresticis*, 1938, 6, 390 - 404
51. Milori D.M.B.P., Martin-Neto L., Bayer C., Mielniczuk J., Bagnato V.S. (2002). Humification degree of soil humic acid determined by fluorescence spectroscopy. *Soil Science*, 167: 739–749.
52. Miloš B. i Bensa A. (2020) Lead and zinc concentration in genetic horizons of Terra rossa soil at a local scale. How these concentrations differ? *Journal of Central European Agriculture*, 21(3), p.633-648
53. Miloš, B., Bensa, A. (2017) Prediction of soil organic carbon using VIS-NIR spectroscopy: application to Red Mediterranean soils from Croatia. *Eurasian Journal of Soil Science*, 6 (4) 365-373.
54. Novak J.M., WattsD.W., Hunt P.G. (1996). Long term tillage effects on atrazine and fluometuronsorption in Coastal Plain soils. *Agric. Ecosyst. Environ.* 60:165–173.
55. Orlov D.S. (1985). *Soils Chemistry*. Moscow State University, Moscow
56. Paz Conde; Juan A. Martín Rubí; Raimundo Jiménez Ballesta (2007). Chemical vulnerability of red soils in La Mancha (Central Spain). , 378(1-2), 228–232.
57. Peregrina, F., Larrieta, C., Ibáñez, S., García-Escudero, E., 2010. Labile organic matter, aggregates, and stratification ratios in a semi-arid vineyard with cover crops. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 74, 2120–2130.
58. Pettit R.E. (2004). *Organic Matter, Humus, Humate, Humic Acid, Fulvic Acid and Humin: The importance in Soil Fertility and Plant Health*. RE Pettit - CTI Research.
59. Pospíšilova L., Fasurova N., Barančíkova G., Liptaj T. (2008). Spectral characteristics of humic acids isolated from south Moravian lignite and soils. *Petroleum & Coal* 50/2: 30-36
60. Pospíšilova L., Fasurova N. (2009). Spectroscopic Characteristics of Humic Acids Originated in Soils and Lignite. *Soil & Water Res.* 4 (4): 168–175.
61. Saiz-limenez C., Martin E., Haider K.,Meuzelaar H.L. (1978). Comparison of humic and fulvic acids from different soils by pyrolysis-mass Spectrometry. *Agrochimica* 22:353-359.
62. Saiz-limenez E., Haider K.,Meuzelaar H.L.(1979). Comparisons of soil organic matter and its fractions by pyrolysis-mass spectrometry. *Geoderma* 22:25-37.
63. Schnitzer M. (1982). Organic matter characterization. In: *MethodsofSoilAnalysisPart 2 - Chemical and Microbiological Properties* (Weaver R.W., Angle J.S., Bottomley P.S.), Madison, USA, No. 9. 2nd Edn
64. Schnitzer M. (2000). Lifetime perspective on the chemistry ofsoil organic matter, *Adv. In Agron.*, 68:1-58.
65. Schnitzer, M. and Khan, S.U. (1972) *Humic Substances in the Environment*. Marcel Dekker, Inc., New York.
66. Seddaiu G., Porcu G., Ledda L., Roggero P. P., Agnelli A.,Corti, G. (2013). Soil organic matter content and composition as influenced bysoil management in a semi-

- arid Mediterranean agro-silvo-pastoral system. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 167, 1–11.
67. Skjemstad J.O., Janik L.J., Taylor J.A. (1998). Non-living soil organic matter: what do we know about it? *Australian Journal of Experimental Agriculture*, 38: 667-680.
  68. Smith P. (2004): Carbon sequestration in croplands: the potential in Europe and the global context, *European Journal of Agronomy* 20: 229-236.
  69. Souza F., Bragança S. R. (2017). Extraction and characterization of humic acid from coal for the application as dispersant of ceramic powders. *Journal of Materials Research and Technology*.
  70. Sparks D.L. (1996). SSSA Book Series. *Methods of Soil Analysis Part 3—Chemical Methods || Organic Matter Characterization*.
  71. Stevenson F.J. (1982). *Humus Chemistry – Genesis, Composition, Reactions*. J. Wiley Interscience Publication, New York
  72. Stevenson F.J. (1994). *Humus chemistry. Genesis, composition, reactions*. 2nd ed. John Wiley & Sons, New York.
  73. Škorić A. (1991.). *Sastav i svojstva tla*. Fakultet poljoprivrednih znanosti, Zagreb.
  74. Tan K.H. (1994). *Environmental soil science*. New York, USA, Marcel Dekker Inc. 304 pp.
  75. Tripolskaja, L., Kazlauskaitė-Jadzevičė, A., Baksienė, E., & Razukas, A. (2022). Changes in Organic Carbon in Mineral Topsoil of a Formerly Cultivated Arenosol under Different Land Uses in Lithuania. *Agriculture (Switzerland)*, 12(4).
  76. Ukalska-Jaruga, A., Bejger, R., Debaene, G., & Smreczak, B. (2021). Characterization of soil organic matter individual fractions (Fulvic acids, humic acids, and humins) by spectroscopic and electrochemical techniques in agricultural soils. *Agronomy*, 11(6). <https://doi.org/10.3390/agronomy11061067>
  77. Vicente-Vicente J.L., Garcia-Ruiz R., Aranda V., Calero J. (2015). E4/E6 ratio measured by UV-VIS spectroscopy as an indicator of soil organic matter quality in Andalusian olive groves. Conference: VII Jornadas Jóvenes Investigadores en Física Atómica y Molecular, Jaén (Spain).
  78. Vingiani, S., Di Iorio, E., Colombo C., Terribile F. (2018) Integrated study of Red Mediterranean soils from Southern Italy. *Catena*, 168, 129-140
  79. Vukadinović V., Vukadinović V. (2011). Ishrana bilja, Poljoprivredni fakultet u Osijeku.
  80. W. Verheye, D. de la Rosa. Mediterranean soils, in *Land Use and Land Cover, from Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)*, Developed under the Auspices of the UNESCO, Eolss Publishers, Oxford ,UK. [<http://www.eolss.net>] [Retrieved December 21, 2005]
  81. Wander M.M., Traina S.J. (1996). Organic fractions from organically and conventionally managed soils: I. Carbon and nitrogen distribution. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60:1081–1087.
  82. Zdruli P., Jones R.J.A., Montanarella L. (2004). *Organic Matter in the Soils of Southern Europe*. European Soil Bureau Technical Report, EUR 21083 EN, 16pp. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.

83. Zhang, Jiuming; Wang, Jingkuan; An, Tingting; Wei, Dan; Chi, Fengqin; Zhou, Baoku; Paz-Ferreiro, Jorge (2017). Effects of long-term fertilization on soil humic acid composition and structure in Black Soil. PLOS ONE, 12(11).

## ŽIVOTOPIS

Fran Huljev rođen je u Zagrebu 31.07.1998. godine. Od 2013. godine pohađao je X. Gimnaziju „Ivan Supek“ u Zagrebu te je istu završio 2017. godine. Agronomski fakultet u Zagrebu upisao je 2017. godine, preddiplomski smjer „Agroekologija“, te je isti završio 2020.godine.Odmah nakon završetka preddiplomskog studija, upisao je diplomski studij „mikrobna biotehnologija u poljoprivredi“.

Iskusni je govornik u razumijevanju, govoru i pisanju engleskog jezika (C2 razina) a česta putovanja u inozemstvo pomogla su u usavršavanju jezika u razgovorima sa izvornim govornicima.

Kompetentan je korisnik mrežnih sistema, vješto barata operativnim sustavima Microsoft Office (Microsoft Word i Microsoft Excel).

Aktivno se bavio veslanjem, te je pohađao školu veslanja pri Veslačkom klubu Jarun.

U slobodno vrijeme bavi se glazbom, svira gitaru i bubnjeve te povremeno nastupa sa amaterskim sastavom na prigodnim događanjima.