Dijagnostika tla u ishrani bilja : priručnik za uzorkovanje i analitiku tla

Čoga, Lepomir; Slunjski, Sanja

Authored book / Autorska knjiga

Publication status / Verzija rada: **Published version / Objavljena verzija rada (izdavačev PDF)**

Publication year / Godina izdavanja: **2018**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:204:925835

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository Faculty of Agriculture University of Zagreb

DIJAGNOSTIKA TLA U ISHRANI BILJA

Priručnik za uzorkovanje i analitiku tla

Lepomir Čoga
Sanja Slunjski





















2018.

Priručnici / nastavni tekst
Sveučilišta u Zagrebu Agronomskog fakulteta

DIJAGNOSTIKA TLA U ISHRANI BILJA

Priručnik za uzorkovanje i analitiku tla

Lepomir Čoga
Sanja Slunjski

Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet
2018.

Priručnici / nastavni tekst

Sveučilišta u Zagrebu Agronomskog fakulteta

Recenzenti:	Prof. dr. sc. Zdenko Lončarić Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku Fakultet agrobiotehničkih znanosti Osijek
	Prof. dr. sc. Marija Bujan Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet
Izdavač:	Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet Svetošimunska cesta 25, 10 000 Zagreb
Odluka:	Klasa: 602-09/18-02/11; Ur. Br.:251-71-29-01/9-18-1
Fakultetsko vijeće:	11. rujna 2018.
Naklada:	Web stranica Sveučilišta u Zagrebu Agronomskog fakulteta
ISBN:	978-953-7878-87-0

PREDGOVOR

Priručnik „Dijagnostika tla u ishrani bilja“ plod je višegodišnjeg rada autora, kako u nastavnom procesu tako i u znanstveno istraživačkom i stručnom radu iz područja ishrane bilja i ekologije s posebnim naglaskom na metode i tehnike koje se primjenjuju u analitici tla. Namijenjen je u prvom redu studentima preddiplomskog i diplomskog studija Sveučilišta u Zagrebu Agronomskog fakulteta te znanstvenim i stručnim djelatnicima koji se bave problematikom poljoprivredne proizvodnje i zaštite okoliša, kao i svim potrošačima hrane i zaljubljenicima u poljoprivredu i očuvanje okoliša. Sadržajno pokriva veći dio modula „Metode i dijagnostika u ishrani bilja“ i modula „Ishrana bilja u fitomedicini“.

U priručniku su na sistematičan način obrađene sve bitne sastavnice analitike tla koje bi trebale doprinijeti osiguranju „harmonične“ ishranjenosti biljaka, profitabilnosti proizvodnje i kakvoći proizvoda, plodnosti tla i zaštiti okoliša od onečišćenja štetnim tvarima. Priručnik nas u prvom dijelu sustavno upoznaje s kemijskim kvalitativnim i kvantitativnim metodama, odnosno s instrumentalnim metodama koje obuhvaćaju veliki broj raznih tehnika i postupaka, koji se koriste u analitičkoj kemiji. U drugom dijelu priručnika detaljno je obrađena problematika uzorkovanja tla za različite biljne vrste, kao jedan od najvažnijih i najodgovornijih poslova u cijelom analitičkom postupku, jer o njemu ovise rezultati analiza, a time i ispravnost zaključaka i mjere koje se predlažu, u pogledu gnojidbe tla. Treći dio bavi se kemijskim značajkama tla i biljno hranidbenim kapacitetom te teškim metalima u tlu. Detaljno su prikazane i opisane najzastupljenije analitičke metode koje se koriste za određivanje pojedinih parametara, uz brojne praktične primjere izračuna i preporuka za gnojidbu i podizanje ukupne plodnosti tla te izbor biljnih vrsta sukladno karakteristikama tla.

U priručniku je naveden velik broj referentnih, kako domaćih tako i stranih, literaturnih izvora što omogućuje širi uvid u problematiku analitike tla, kao i brže i lakše upoznavanje s dosadašnjim rezultatima istraživanja iz ovog područja. Stoga smo uvjereni da će se ovaj priručnik naći u rukama mnogih kolega iz proizvodnje i zaljubljenika u ukoričene stručne uratke.

Na kraju, kao autori ovog priručnika veliku zahvalnost iskazujemo recenzentima prof. dr. sc. Zdenku Lončariću i izv. prof. dr. sc. Mariji Bujan na uloženom trudu, kao i svima onima koji su na bilo koji način pridonijeli poboljšanju kvalitete ovog priručnika.

Zagreb, rujan 2018.

Autori
Lepomir Čoga
Sanja Slunjski

Sadržaj

1. UVOD ... 1
2. KEMIJSKA ANALIZA ... 4
2.1. KVALITATIVNA KEMIJSKA ANALIZA ... 5
2.1.1. Kvalitativno određivanje karbonata ... 6
2.1.2. Kolorimetrijsko određivanje pH vrijednosti ... 8
2.1.3. Utvrđivanje biljci pristupačnog dušika, fosfora i kalija u tlu po Morganu ... 9
2.2. KVANTITATIVNA KEMIJSKA ANALIZA ... 13
2.2.1. Gravimetrija ... 13
2.2.2. Volumetrija (titrimetrija) ... 14
2.2.3. Instrumentalne metode analize ... 17
2.2.3.1. Elektrokemijske (elektroanalitičke) metode ... 18
2.2.3.1.1. Potenciometrija ... 19
2.2.3.1.2. Konduktometrija ... 23
2.2.3.1.3. Voltametrija ... 25
2.2.3.1.4. Polarografija ... 26
2.2.3.1.5. Elektrogravimetrija ... 26
2.2.3.1.6. Kulometrija ... 26
2.2.3.1.7. Amperometrija ... 27
2.2.3.2. Spektrometrija ... 27
2.2.3.2.1. Atomske spektrometrije ... 30
2.2.3.2.1.1. Atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS) ... 31
2.2.3.2.1.2. Atomska emisijska spektrometrija (AES) ... 33
2.2.3.2.1.2.1. Plamena spektrometrija ... 33
2.2.3.2.1.2.2. Atomizacija plazmom ... 35
2.2.3.2.2. Molekulska spektrometrija ... 36
2.2.3.2.2.1. Spektrometrija molekulske apsorpcije (spektrofotometrija) ... 36
2.2.3.2.2.2. Turbidimetrija i nefelometrija (spektrometrija raspršenja EMZ) ... 38
2.2.3.2.2.3. Infracrvena spektrometrija ... 39
2.2.3.2.2.4. Fluorescentna spektrometrija ... 41
2.2.3.2.2.5. Spektrometrija magnetske rezonancije jezgre ... 41
2.2.3.3. Metode razdvajanja (separacije) - kromatografije ... 42
2.2.3.3.1. Tekućinska kromatografija (LC) ... 44
2.2.3.3.2. Plinska kromatografija (GC) ... 45
3. ANALITIKA TLA ... 48
3.1. OSNOVNI PRINCIPI UZORKOVANJA I PRIPREMA TLA ZA KEMIJSKU ANALIZU ... 50
3.1.1. Uzorkovanje tla ... 55
3.1.1.1. Način uzorkovanja ... 55
3.1.1.2. Raspored i veličina analitičkih jedinica ... 59
3.1.1.3. Alati za uzorkovanje tla ... 61
3.1.1.4. Metode uzorkovanja tla ... 65
3.1.1.5. Dubina uzorkovanja ... 68
3.1.1.6. Vrijeme uzorkovanja tla ... 71
3.1.1.7. Masa prosječnog uzorka tla ... 71

3.1.1.8. Pakiranje, označavanje i transport prosječnih uzoraka tla ... 72
3.1.1.9. Priprema uzoraka tla za analizu sukladno normi HRN ISO 11464:2009 ... 73
3.2. KEMIJSKA SVOJSTVA TLA ... 77
3.2.1. Reakcija tla (pH) ... 77
3.2.1.1. Određivanje reakcije (pH) tla ... 83
3.2.1.2. Određivanje hidrolitičke kiselosti tla – modificirana metoda po Kappenu ... 85
3.2.2. Električna vodljivost (E.C.) ... 89
3.2.2.1. Određivanje električne vodljivosti tla sukladno normi ISO 11265:1994+Cor 1:1996 ... 91
3.2.3. Ukupni karbonati ... 93
3.2.3.1. Određivanje ukupnih karbonata sukladno normi HRN ISO 10693:2004 ... 95
3.2.4. Fiziološki aktivno vapno ... 98
3.2.5. Aluminij ... 101
3.2.5.1. Određivanje zamjenjivog aluminija metodom po Sokolovu ... 103
3.2.6. Humus ... 106
3.2.6.1. Određivanje humusa metodom po Tjurinu ... 109
3.3. MAKROELEMENTI U TLU ... 113
3.3.1. Dušik ... 113
3.3.1.1. Određivanje ukupnog dušika metodom po Kjeldahlu ... 118
3.3.1.2. Određivanje mineralnog dušika N_{min} metodom ... 122
3.3.2. Fosfor ... 129
3.3.2.1. Određivanje ukupnog fosfora ... 135
3.3.2.2. Određivanje biljci pristupačnog fosfora AL-metodom ... 137
3.3.3. Kalij ... 143
3.3.3.1. Određivanje ukupnog kalija ... 145
3.3.3.2. Određivanje biljci pristupačnog kalija AL-metodom ... 145
3.3.4. Kalcij ... 146
3.3.4.1. Određivanje ukupnog kalcija ... 148
3.3.4.2. Određivanje vodotopljivog kalcija ... 148
3.3.5. Magnezij ... 149
3.3.5.1. Određivanje ukupnog magnezija ... 150
3.3.5.2. Određivanje fiziološki aktivnog magnezija ... 150
3.3.6. Sumpor ... 152
3.4. MIKROELEMENTI U TLU ... 153
3.4.1. Željezo ... 154
3.4.1.1. Određivanje ukupnog željeza ... 155
3.4.1.2. Određivanje biljci pristupačnog željeza ... 156
3.4.1.2.1. Određivanje željeza nakon ekstrakcije s EDTA ... 156
3.4.1.2.2. Određivanje željeza nakon ekstrakcije s DTPA ... 157
3.4.2. Mangan ... 159
3.4.2.1. Određivanje ukupnog mangana ... 160
3.4.2.2. Određivanje biljci pristupačnog mangana ... 161
3.4.2.2.1. Određivanje mangana nakon ekstrakcije s EDTA ... 161
3.4.2.2.2. Određivanje mangana nakon ekstrakcije s DTPA ... 161
3.4.3. Bakar ... 161
3.4.3.1. Određivanje ukupnog bakra ... 162

3.4.3.2. Određivanje biljci pristupačnog bakra ... 163
3.4.3.2.1. Određivanje bakra nakon ekstrakcije s EDTA ... 163
3.4.3.2.2. Određivanje bakra nakon ekstrakcije s DTPA ... 163
3.4.4. Cink ... 163
3.4.4.1. Određivanje ukupnog cinka ... 164
3.4.4.2. Određivanje biljci pristupačnog cinka ... 164
3.4.4.2.1. Određivanje cinka nakon ekstrakcije s EDTA ... 164
3.4.4.2.2. Određivanje cinka nakon ekstrakcije s DTPA ... 165
3.4.5. Nikal ... 165
3.4.5.1. Određivanje ukupnog nikla ... 167
3.4.6. Molibden ... 167
3.4.6.1. Određivanje ukupnog molibdena ... 168
3.4.7. Bor ... 168
3.4.7.1. Određivanje bora azometin-H metodom ... 169
3.4.8. Klor ... 172
3.4.8.1. Određivanje klora po Mohr-u ... 172
3.5. KORISNI ELEMENTI U TLU ... 174
3.5.1. Natrij ... 174
3.5.2. Selen ... 174
3.5.3. Kobalt ... 175
3.5.4. Vanadij ... 177
3.5.5. Titan ... 178
3.5.6. Lantan ... 178
3.5.7. Jod ... 178
3.6. NEESENCIJALNI TEŠKI METALI U TLU ... 180
3.6.1. Krom ... 183
3.6.2. Kadmij ... 185
3.6.3. Olovo ... 188
3.6.4. Arsen ... 189
3.6.5. Živa ... 190
4. REFERENCE ... 193
5. POPIS SLIKA, TABLICA I GRAFIKONA ... 202
5.1. POPIS SLIKA ... 202
5.2. POPIS TABLICA ... 206
5.3. POPIS GRAFIKONA ... 206

1. UVOD

Proizvodnja dovoljnih količina kvalitetne i zdravstveno ispravne hrane glavni je izazov koji se nameće suvremenoj poljoprivrednoj proizvodnji, suočenoj s demografskom eksplozijom i rastućom potrebom za hranom. O tome najbolje svjedoči podatak da u narednih 50 godina treba proizvesti onoliko hrane koliko je proizvedeno u proteklih 9000 godina te sve jačim pritiskom za smanjenjem primjene agrokemijskih sredstava po jedinici površine. Na putu izmirenja ova dva dijametralno suprotna zahtjeva danas se u okviru ishrane bilja nude različiti sustavi gnojidbe i biljne proizvodnje (konvencionalna, integrirana i ekološka proizvodnja). Da bi biljke mogle ispuniti ovu nadasve kompleksnu zadaću, potrebno je da tijekom cijelog životnog ciklusa imaju na raspolaganju ne samo dovoljnu, nego i optimalnu količinu svih neophodnih makro i mikrohraniva.

Premda je interes za proizvodnju hrane i način ishrane biljaka star koliko i ljudska civilizacija, ishrana bilja kao samostalna znanstvena disciplina pojavljuje se relativno kasno, sredinom 19. stoljeća. Mnogi znanstvenici naglašavaju da sadašnja znanja iz područja ishrane bilja nije moguće razumjeti bez dobrog poznavanja povijesnog razvoja ishrane bilja, koje je obilježilo nekoliko karakterističnih razdoblja i niz pogrešnih predodžbi i teorija o načinu i oblicima u kojima biljke usvajaju hraniva. Stoga današnje spoznaje i postignuća iz područja ishrane bilja koja se čine jednostavnim i očitim, treba promatrati u svjetlu razvoja cjelokupne znanstvene djelatnosti.

Ne ulazeći detaljnije u povijesni razvoj ishrane bilja od antičkog razdoblja do današnjih dana, može se zaključiti da su znanstvena otkrića do kojih se došlo u 20 stoljeću stubokom izmijenila percepciju o ishrani bilja, visini prinosa i zadovoljenju potreba čovječanstva za hranom. Većina modernih tehnologija u proizvodnji mineralnih gnojiva uvedena je u prva tri desetljeća 20. stoljeća (amonijak, dušična kiselina i trostruki superfosfat), za što su dodijeljene i dvije Nobelove nagrade dvojici najzaslužnijih znanstvenika Fritzu Haberu (1918) i Carlu Boshu (1931). Djelotvornost „kemizacije“ u poljoprivredi i korištenje dostignuća iz „Zelene revolucije“, inicijatora Normana Ernesta Borlauga, dobitnika Nobelove nagrade za mir 1970. godine, u 80-tim godinama 20. stoljeća tehnološki je iskorak koji je omogućio prehranu čovječanstvu.

Sredinom 20. stoljeća kada se činilo da su mineralna gnojiva „lijek“ koji će osigurati dostatnu količinu hrane za čovječanstvo, sve više jača svijest i o negativnim učincima kemizacije u poljoprivredi. Došlo se do zaključka da svako daljnje povećanje doza gnojiva iznad gornje granice produktivnosti ne samo da smanjuje povećanje prinosa nego dovodi i do smanjenja visine i kvalitete prinosa. Istraživanja utjecaja gnojidbe na sadržaj mineralnih i organskih komponenti koja je pokrenuo francuski znanstvenik Andre Voisin, 60-tih godina prošlog stoljeća rezultirala su dvama novim zakonima o gnojivima - Zakon o maksimumu i Zakon o primarnoj biološkoj kakvoći. Ovi zakoni, uz Liebigov zakon o minimumu, temelj su današnjih sustava gnojidbene dijagnostike u poljoprivredi. Pored dinamičnog rasta industrije gnojiva, sredinom 20. stoljeća razvijaju se i tehnike primjene izotopa u mineralnoj ishrani biljaka, što je unatoč njihovoj invazivnosti omogućilo kvalitetniji uvid u prirodu usvajanja hraniva i njihovu fiziološku ulogu u biljci.

Veliki napredak ostvaren u razvoju ishrane bilja u zadnjih nekoliko desetljeća rezultat je postignuća ostvarenih u srodnim znanstvenim disciplinama kao što su kemija, kemijska tehnologija, fizika, biologija i fiziologija mineralne ishrane i drugih srodnih znanosti. Primjena modernih analitičkih metoda i tehnika, kao i precizne istraživačke opreme omogućila je revolucionarne promjene u području ishrane bilja, donošenje ispravnih zaključaka i u značajnoj mjeri smanjenje pogrešaka. Dok je pokretačka sila u razvoju poljoprivrede 20. stoljeća bila kemizacija, s posebnim naglaskom na primjenu mineralnih gnojiva, 21. stoljeće je doba biologije, koje podrazumijeva stvaranje novih kultivara koji su prilagođeni zahtjevima potrošača i poljoprivredno-prehrambenoj industriji. Međutim, to ne umanjuje ulogu mineralne gnojidbe, samo je ona usredotočena na nove tehnologije gnojiva koja su prilagođena trendovima korištenja biljaka i njihovim specifičnim zahtjevima. Današnja istraživanja koja se provode u području ishrane bilja imaju za cilj potpunije razumijevanje fizioloških procesa i biokemijskih promjena koje se događaju u biljci te stvaranje metoda za kreiranje novih spojeva u ishrani bilja, te povećanje učinkovitosti unosa hranjivih tvari i primjenu bioloških sredstava za fiksaciju dušika. Dosezanje inovacijskih ciljeva u ishrani bilja zahtjeva sveobuhvatna, interdisciplinarna istraživanja novih kemijskih proizvoda i procesa njihove proizvodnje kao i korisnih svojstava tih proizvoda. Recentnija inovacija u ishrani bilja je „precizna poljoprivreda“, koja predstavlja čitav niz tehnologija koje tvore poljoprivredni sustav. Ona se može definirati kao poljoprivredna proizvodnja uz podršku informacijskih tehnologija u cilju postizanja većih i kvalitetnijih

prinosa uz smanjenje onečišćenja okoliša. Slijedom navedenog razvidno je da je kemijska analiza tla ključni čimbenik pri utvrđivanju kemijskih svojstava i biljno hranidbenog kapaciteta tla. Isto je tako kemijska analiza ključna za određivanje potrebnih količina, vrsta i načina primjene gnojiva sukladno zahtjevima uzgajanih kultura, fizikalno-kemijskim značajkama tla i klimatskim uvjetima područja, što će omogućiti ekološki prihvatljivu i ekonomski isplativu proizvodnju.

2. KEMIJSKA ANALIZA

Tlo je ključni medij - početna i završna točka biološkog kruženja tvari i energije. Praćenjem kemijskih, fizikalnih i bioloških svojstava tla možemo saznati kakvo je ono doista, a sama analiza tla postaje nužna za modernu poljoprivredu. Kakvoća tla i zahtjevi za njegovim korištenjem moraju biti kvantitativno opisani odnosno moraju biti mjerljivi (Bašić i sur., 2007). Ovdje će u kratkim crtama biti dana raspodjela kemijskih metoda, odnosno tehnika, kao i kratak opis svake od njih obzirom da se njihovom primjenom određuju brojni parametri u tlu.

Analitička kemija je grana kemije koja proučava sastav tvari. Naziv potječe od grčke riječi „*analysis*“, što znači rastavljanje cjeline na sastavne dijelove. Multidisciplinarna je znanost za čiji razvoj i primjenu su potrebna znanja iz kemije, fizike, odgovarajućih tehničkih područja, matematike i informatike. Danas je ona nezavisna znanstvena grana s vlastitom teorijskom podlogom koja je razvijena potkraj 19 stoljeća. Posljednjih tridesetak godina analitički proces se tumači sustavnim pristupom i zakonitostima informacijske teorije čime analitička kemija ima velike mogućnosti razvoja i praktične primjene naročito u zaštiti okoliša i u drugim područjima ljudskog djelovanja (Kaštelan-Macan, 2003). Cilj analitičke kemije je dobivanje kvalitativnih i kvantitativnih informacija o kemijskom sastavu i strukturi ispitivanog materijala, a kemijska analiza je proces dobivanja tih informacija.
Kemijska analiza se dijeli na:

- kvalitativnu
- kvantitativnu

Kvalitativnom kemijskom analizom utvrđuje se kemijski sastav tvari u uzorku (dokazivanje), a kvantitativnom analizom utvrđuje se količina pojedine tvari u uzorku (određivanje). U kvalitativnoj analizi dokazujemo iz kojih se sastavnih dijelova (atoma, iona, molekula) sastoji ispitivana tvar, odnosno daje se odgovor na pitanje što je prisutno u uzorku, dok se u kvantitativnoj analizi određuju količine ovih sastavnih dijelova, tj. koliko je čega prisutno u uzorku.

2.1. KVALITATIVNA KEMIJSKA ANALIZA

Kvalitativna analiza može biti potpuna ili djelomična. Zadatak potpune kvalitativne analize je utvrđivanje kemijskog sastava svih komponenti uzorka. U praksi se češće izvode djelomične analize kojima se utvrđuje prisutnost ili odsutnost jedne ili više komponenti uzorka. Kemijske reakcije koje se primjenjuju za dokazivanje ili određivanje tvari nazivaju se analitičkim reakcijama, a tvari poznatog sastava koje dodajemo da bi došlo do reakcije nazivaju se reagensima. Prisutnost neke tvari određuje se prema nekim karakterističnim svojstvima, npr. promjena boje otopine, stvaranje taloga određene boje, izdvajanje plinova određenog mirisa itd. Kvalitativna ispitivanja moguće je izvoditi na čvrstom uzorku (reakcije suhim putem) i u otopini (reakcije mokrim putem). Temeljitija i sigurnija su ispitivanja u otopini pa se u praktičnom radu najčešće i koriste, dok se reakcije na čvrstom uzorku koriste za prethodna ispitivanja ili kao pomoćne dokazne reakcije.

U ovu skupinu spadaju metode kojima nije moguće dobiti točan i pouzdan podatak o analiziranom svojstvu ili koncentraciji pojedinog hraniva u tlu. To su brze test metode koje se koriste na terenu, kao nadopuna vizualnoj dijagnostici, pri iscrtavanju i označavanju pojedinih analitičkih jedinica, čime se povećava preciznost uzorkovanja i reprezentativnost uzetog uzorka. Primjenom ovih metoda može se dobiti opisna ili orijentaciona ocjena za analizirano svojstvo ili stupanj opskrbljenosti tla određenim hranivom, što znači da se ove metode, kao i njima dobiveni rezultati ne mogu koristiti kao podloga za gnojidbu tla u znanstvenim i stručnim istraživanjima.
Određivanje reakcije tla, ukupnih karbonata, biljci pristupačnog dušika, fosfora i kalija u tlu samo su neke od kvalitativnih metoda koje se koriste u terenskim istraživanjima. Dan je kompletan opis navedenih metoda, koji uključuje opremu, , reagense (otopine) i postupak određivanja za svaku od njih.

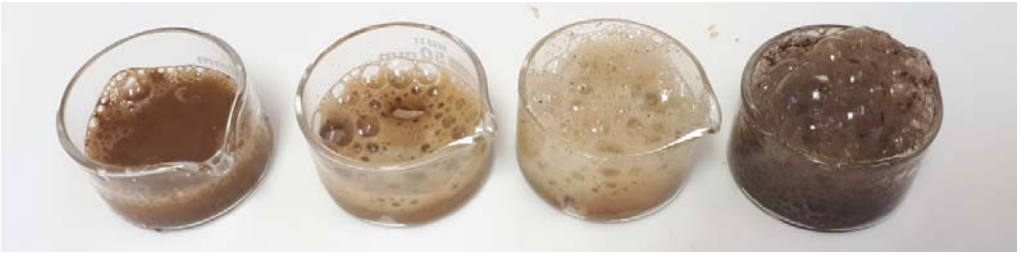
2.1.1. Kvalitativno određivanje karbonata

Ova metoda spada u kemijske kvalitativne metode (slika 1) pomoću koje se utvrđuje prisutnost karbonata i intenzitet karbonatnosti tla, ali se ne dobiva točna vrijednost ukupnih karbonata izražena u % $CaCO_3$.



Slika 1: Pribor za kvalitativno određivanje karbonata u tlu

Tretiranjem tla 10%-tnom klorovodičnom kiselinom (HCl) u prisutnosti karbonata dolazi do pjenjenja i šumljenja tla (slika 2). Izostanak reakcije tla pokazatelj je da se radi o tlu koje nije karbonatno. Slabije pjenjenje i šumljenje pokazatelj je slabe, a burna reakcija jake karbonatnosti tla.


Slika 2: Reakcija tla (pjenjenje i šumljenje) s 10%-tnom HCl

<u>Pribor:</u>

- laboratorijska žličica
- staklena ili porculanska posudica
- kapaljka

Reagensi:

- *10%-tna klorovodična kiselina (HCl)* - razrijediti HCl (37 %) s vodom u omjeru 1:3

Postupak:

- uzorak tla (oko jednu čajnu žličicu) prenijeti u staklenu ili porculansku posudicu
- preliti uzorak tla s 10%-tnom HCl tako da nije potopljen nego samo dobro navlažen
- reakcija HCl i $CaCO_3$ je burna, a intenzitet reakcije ovisi o sadržaju karbonata u tlu. Prema jakosti i trajanju šumljenja i pjenjenja može se približno odrediti udio kalcijeva karbonata u tlu (tablica 1).

Tablica 1: Sadržaj karbonata u tlu na osnovu kvalitativne analize

INTENZITET REAKCIJE	**SADRŽAJ $CaCO_3$ %**
Vrlo slabo	<1
Slabo	1-3
Jako i kratko	3-5
Jako i dugo	>5

Masu uzorka tla za kvantitativno određivanje karbonata trebalo bi odrediti na osnovu provedenih preliminarnih ispitivanja (kvalitativno određivanje). Sadržaj karbonata u tako ispitivanoj maloj količini tla procijeni se na osnovu intenziteta reakcije između uzorka tla i 10%-tne HCl, te se iz tablice 2 očita masa tla potrebna za analizu.

Tablica 2: Određivanje mase uzorka tla za kvantitativno određivanje karbonata na bazi intenziteta reakcije

Intenzitet reakcije	**Sadržaj karbonata g kg^{-1}**	**Masa uzorka za analizu, g**
Nema reakcije ili je reakcija vrlo, vrlo slaba	< 20	10,0
Slaba i kratkotrajna reakcija	20-80	5,0
Jaka i dugotrajna reakcija	80-160	2,5
Vrlo jaka i dugotrajna reakcija	> 160	< 1,0[1]

[1] korišteni uzorak tla mora obavezno imati čestice manje od 0,250 mm

2.1.2. Kolorimetrijsko određivanje pH vrijednosti

Brza test metoda za određivanje pH vrijednosti tla na terenu je metoda pomoću koje se orijentacijski može odrediti pH vrijednost tla.

Pribor:

- laboratorijska žličica
- epruveta
- pipeta

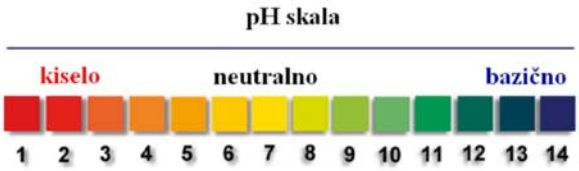
Reagensi:

- *1 M* KCl (pH 7,0)* - otopiti 74,56 g KCl u malo destilirane vode u odmjernoj tikvici od 1000 mL. Volumen do oznake dopuniti destiliranom vodom.
- *univerzalni indikator* - predstavlja mješavinu tri otopine:
    1. otopina indikatora bromtimola - otopiti 1 g bromtimola u 125 mL etanola uz postupno zagrijavanje
    2. otopina indikatora metilcrveno - otopiti 0,1 g metilnog crvenila u 500 mL etanola uz zagrijavanje
    3. otopina indikatora metiloranža - otopiti 0,25 g metiloranža u 2 500 mL prethodno prokuhane destilirane vode
    - otopini broj 3 dodati smjesu otopine 1 i 2, nakon hlađenja biretom dodati 0,05 M NaOH do zelenkastožute boje. Otopinu dobro promiješati i nadopuniti do 3 000 mL.

*M = mol dm^{-3}

Postupak:

- žličicom zahvatiti cca 4,0 g tla i staviti u epruvetu
- pipetom dodati 10 mL 1 M KCl i snažno mućkati jednu minutu
- nakon 10 minuta dodati 0,5 mL univerzalnog indikatora i kružnim pokretima lagano promiješati (dolazi do ujednačavanja boje bez dizanja tla)
- razvijenu boju usporediti s testerom boja i očitati pH vrijednost tla



Za orijentacijsko određivanje reakcije tla uz navedenu metodu postoje i pH test trake (slika 3). Papirne trake su pH osjetljive, indikator su koliki je pH uzorka, a rezultat se određuju na osnovu promjene boje i usporedbe s priloženom skalom, odnosno paletom boja.



Slika 3: Test trake za određivanje pH

Ova metoda je brza, jednostavna i jeftina, ali problem je u subjektivnosti, odnosno, ljudsko oko drugačije detektira boje ovisno o osvjetljenju, a to može dovesti do nekonzistentnosti i nepouzdanosti rezultata mjerenja. Također, test trake ne osiguravaju precizne podatke, njihova rezolucija je oko 0,5 pH mjernih jedinica što znači da je preciznost +/- 0,5 pH, što je velika vrijednost kada je u pitanju reakcija tla.

NAPOMENA: Pored navedenog, koristi se i terenski pH metar kojim se može direktno očitati pH vrijednost tla.

2.1.3. Utvrđivanje biljci pristupačnog dušika, fosfora i kalija u tlu po Morganu

Morganova metoda spada u skupinu kvantitativnih metoda pomoću kojih se može dobiti orijentaciona ili opisna ocjenu stupnja opskrbljenosti tla nitratnim i amonijačnim oblikom dušika, biljci pristupačnim fosforom i kalijem. Metoda je dobila naziv po američkom moreplovcu Morganu, autoru ove metode, a na njoj se danas

temelje sve tzv. „kofer metode“ koje se koriste za terensku analizu tla. To je brza test metoda, vrlo prikladna za rad na terenu jer koristi samo jedno ekstraktivno sredstvo (10 %-tna otopina natrijevog acetata i octene kiseline) za određivanje biljci pristupačnog dušika, fosfora i kalija.

Oprema i pribor:

- analitička vaga
- Erlermayer tikvica od 150 ml ili veća epruveta
- pipeta od 10 mL
- kapaljka
- stakleni ljevčić
- stakleni štapić
- laboratorijska žličica
- porculanska pločica s udubljenjima
- staklena ili PVC čašica od 100 mL

Reagensi:

- *ekstraktivna otopina natrijevog acetata (CH_3COONa) i koncentrirane octene kiseline (CH_3COOH)* - u odmjernoj tikvici volumena 1 000 mL u 500 mL destilirane vode otopiti 100 g natrijevog acetata, dodati 30 mL octene kiseline. Volumen do 1000 mL nadopuniti destiliranom vodom i energično promućkati
- *difenilamin* - 2,0 g $(C_6H_5)_2NH$ otopiti u koncentriranoj sumpornoj kiselini (H_2SO_4 p.a.) u staklenoj čašici i kvantitativno prebaciti u tikvicu volumena 1000 mL. Volumen do oznake na tikvici nadopuniti sumpornom kiselinom. Pripremljena otopina treba biti bezbojna i bez taloga
- *amonijev molibdat* - 12,5 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ x· $4H_2O$ otopiti u staklenoj čaši u 100 mL destilirane vode, uz lagano zagrijavanje. Otopljeni amonijev molibdat uz lagano miješanje prenijeti u odmjernu tikvicu volumena 500 mL u kojoj se nalazi 50 mL octene kiseline razrijeđene s 350 mL destilirane vode
- *kositrov klorid* - otopiti 1 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ u 100 mL 5%-tne HCl. Ova se otopina uvijek priprema svježa
- *natrij kobaltov nitrit* - otopiti 10 g $Na_3Co(NO_2)_6$ p.a. u 100 mL destilirane vode
- *izopropilni alkohol* - u odmjernoj tikvici volumena 100 mL izmiješati 90 mL $(CH_3)_2CHOH$ s 10 mL metanala (formaldehid, HCOH)

Postupak ekstrakcije:

- u staklenu ili PVC čašicu odvagnuti 5 g tla
- tlo preliti s 50 mL ekstraktivne otopine
- uzorak povremeno promiješati staklenim štapićem
- nakon 30 minuta filtrirati kroz naborani filter papir (žuta vrpca) u Erlermayer tikvicu volumena 150 mL

Ovisno o stupnju opskrbljenosti tla biljci pristupačnim dušikom, fosforom i kalijem, u dobivenom filtratu prisutne su manje ili veće koncentracije iona NH_4^+, NO_3^-, $H_2PO_4^-$ i K^+.

Utvrđivanje nitratnog oblika dušika:

- kapaljkom ili pipetom prenijeti 3 kapi filtrata u jedno od udubljenja na porculanskoj pločici
- dodati 4 kapi indikatora difenilamina
- uzorak pustiti da odstoji 2 minute
- promiješati staklenim štapićem
- boju usporediti s testerom boja - ovisno o pojavi i intenzitetu plave boje može se procijeniti opskrbljenost tla nitratnim oblikom dušika

Utvrđivanje biljci pristupačnog fosfora:

- kapaljkom ili pipetom prebaciti 20 kapi filtrata u jedno od slobodnih udubljenja na porculanskoj pločici
- dodati 2 kapi amonijevog molibdata i 1 kap kositrovog klorida
- uzorak promiješati staklenim štapićem i pustiti da odstoji jednu minutu (vrijeme u kojem bi trebalo doći do razvijanja plave boje ukoliko u uzorku ima biljci pristupačnog fosfora) usporediti intenzitet plave boje s testerom boja - ovisno o pojavi i intenzitetu plave boje može se procijeniti je li opskrbljenost tla fosforom slaba, umjerena, bogata ili jako bogata.

Utvrđivanje biljci pristupačnog kalija:

- kapaljkom ili pipetom prenijeti 10 kapi filtrata u jedno od slobodnih udubljenja na porculanskoj pločici
- dodati 1-2 kapi indikatora natrij kobaltovog nitrita i 6 kapi izopropilnog alkohola
- nakon jedne minute staklenim štapićem promiješati uzorak, pustiti da odstoji 2 minute
- procijeniti intenzitet taloženja i/ili zamućenosti uzorka - usporedbom dobivenog zamućenja s testerom zamućenja orijentacijski se procjenjuje opskrbljenost tla kalijem (izostanak zamućenja je pokazatelj vrlo slabe opskrbljenosti kalijem, umjereno zamućenje ukazuje na dobru opskrbljenost, a jako zamućenje i taloženje na bogatu opskrbljenost kalijem)

2.2. KVANTITATIVNA KEMIJSKA ANALIZA

Kvantitativnom kemijskom analizom određuju se količine u kojima su pojedini jednostavniji spojevi ili elementi zastupljeni u nekoj složenijoj tvari, odnosno utvrđuje se količina pojedinih sastojaka prisutnih u uzorku. Kvantitativne kemijske metode su one metode pomoću kojih je moguće utvrditi točnu koncentraciju određenog analita u ispitivanom uzorku i/ili točan podatak za određeno svojstvo tla.
Prema metodama određivanja kvantitativna kemijska analiza dijeli se na:

- → gravimetriju
- → volumetriju (titrimetriju)
- → instrumentalne metode

Osnova kemijskih metode su kemijske reakcije. Kao rezultat tih reakcija mjeri se masa ili volumen, pa se metode mjerenja mase nazivaju gravimetrijske, a metode mjerenja volumena volumetrijske metode. Ove dvije metode često se nazivaju klasičnim metodama analize. Fizikalno-kemijske metode mjere intenzitet kemijske reakcije preko fizikalnih veličina poput apsorpcije svjetlosti, elektroprovodljivosti, toplinskog zračenja, itd (Kellner i sur., 2004). Ako analitički signal kemijskih reakcija nastaje kao rezultat fizikalnih pojava (emisija svjetlosti, luminiscencija, nuklearna i paramagnetična rezonancija, rentgensko i radioaktivno zračenje, itd.) riječ je o fizikalnim analitičkim metodama. Između fizikalnih i fizikalno-kemijskih metoda ne postoje oštre granice pa se često zajednički nazivaju instrumentalne analitičke metode.

2.2.1. GRAVIMETRIJA

Gravimetrijska analiza zasniva se na mjerenju mase tvari koja se tijekom analize izdvaja u obliku teško topljivog taloga poznatog kemijskog sastava, korištenjem taložne metode i/ili metode ishlapljivanja. Iz mase dobivenog taloga i uz poznavanje stehiometrije kemijske reakcije izračunava se količina tražene komponente, odnosno masa analita ili nekog spoja koji je u poznatom kemijskom odnosu s analitom.

Reakcija taloženja i nastali talog moraju zadovoljavati određene uvjete da bi mogli poslužiti za gravimetrijsko određivanje:

→ reakcija taloženja mora biti kvantitativna, odnosno količina određivane komponente zaostala u otopini mora predstavljati zanemariv dio u odnosu na njenu ukupnu količinu

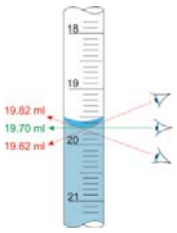
→ nastali talog se mora lako kvantitativno odijeliti od tekućine i lako isprati od ostataka otapala, taložnog reagensa i topljivih primjesa

→ nastali talog mora imati takva svojstva da se može prevesti u čisti spoj određenog kemijskog sastava koji se za vrijeme vaganja ne mijenja (nije higroskopan, ne reagira s atmosferom, ...)

Prednosti gravimetrijske analize su točnost, pouzdanost i ekonomičnost, dok je nedostatak u dugotrajnosti izvođenja.

2.2.2. VOLUMETRIJA (TITRIMETRIJA)

Volumetrijske metode su analitičke metode zasnovane na mjerenju volumena dodanog reagensa poznatom volumenu uzorka (analita). Određivanja se izvode na način da se otopini tvari koja se određuje dodaje otopina reagensa poznate koncentracije sve dok određivana tvar potpuno ne reagira s reagensom. Kod titracije se standardna otopina reagensa poznate koncentracije postupno iz birete dodaje otopini titrirane tvari, sve dok njena količina ne bude stehiometrijski ekvivalentna količini tvari koja se određuje. Opisani postupak naziva se titracijom, dodavani reagens kojim se vrši titracija naziva se titrant, a titrirana tvar analit. Zbog toga se volumetrijske metode analize nazivaju i titrimetrijskim. Da bi se mogla primijeniti za volumetrijsku analizu, kemijska reakcija mora:



- imati točno definiran stehiometrijski odnos,
- biti kvantitativna (ima veliku konstantu ravnoteže, $K_t > 10^4$),
- biti vrlo brza,
- mora postojati mogućnost određivanja završetka reakcije.

Iako je osnova volumetrije tretiranje otopine nepoznate koncentracije otopinom poznate koncentracije uz indikator, tip reakcije koja se odigrava određuje daljnju podjelu ove kvantitativne metode. Ovisno o vrsti kemijske reakcije volumetrijske metode temelje se na:

1. reakcijama neutralizacije (acidimetrija, alkalimetrija)
2. oksidacijsko-redukcijskim (redoks) reakcijama (permanganometrija, jodometrija, ...)
3. reakcijama taloženja (argentometrija)
4. reakcijama stvaranja kompleksa (kompleksometrija)

Standardne otopine u volumetriji

Otopine reagensa poznate koncentracije nazivaju se standardnim otopinama. Točnost volumetrijske metode direktno ovisi o točnosti koncentracije standardne otopine. Točnu koncentraciju standardne otopine možemo dobiti na dva načina:

1. preciznim vaganjem potrebne količine čiste tvari i otapanjem u točno poznatom volumenu. Tvari iz kojih se može vaganjem i otapanjem pripremitii otopina točne koncentracije nazivaju se primarnim standardom. Da bi neka tvar bila primarni standard mora zadovoljavati sljedeće uvjete:
   - mora imati točno određen kemijski sastav i najviši stupanj čistoće
   - mora biti stabilna na zraku (ne smije reagirati s CO_2, vlagom, kisikom, ne smije biti hlapljiva ili higroskopna)
   - mora biti stabilna u otopini
2. vaganjem i otapanjem tvari pripremi se otopina približne koncentracije, a točna koncentracija se odredi odgovarajućim primarnim standardom. Ovaj postupak se naziva standardizacijom, a tvari iz kojih se ne može vaganjem i otapanjem pripraviti otopina točne koncentracije nazivaju se sekundarni standardi.

Točka ekvivalencije

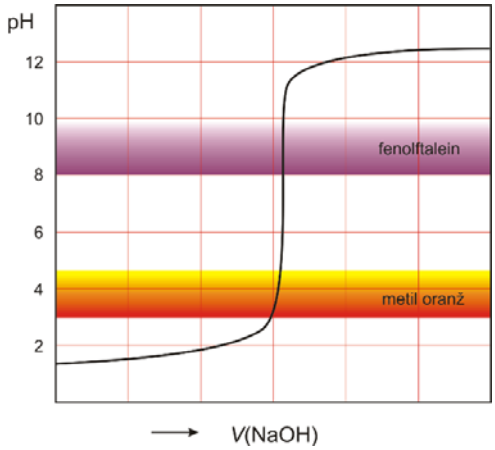
U ekvivalentnoj točki količina standardne otopine (reagensa) jednaka je količini tvari s kojom reagira. Razlika između ekvivalentne točke titracije i završne točke titracije je mala i zove se pogreška titracije.

Ekvivalentnu točku određujemo eksperimentalno, na temelju fizikalnih promjena, kao što su boja, napetost itd., koje se odvijaju u blizini točke ekvivalencije. Za utvrđivanje točke ekvivalencije najčešće upotrebljavamo indikatore.

Indikatori u volumetriji

Za provedbu titracije potrebno je, osim otopine uzorka i standardne otopine, imati i indikator koji će pokazati točku završetka titracije, tj. koji će dati neku vidljivu promjenu u otopini u trenutku kad je reakcija završena. Vizualno određivanje završne točke kod nekih titracija se postiže pomoću samog reakcijskog sustava (tzv. "samoindikacija" završne točke).

Da bi se neka tvar mogla upotrijebiti kao obojeni indikator osjetljivost mora biti visoka, tako da indikator već u vrlo niskim koncentracijama (10^{-4}–10^{-5} mol dm^{-3}) dovoljno jasno oboji titriranu otopinu, a ravnoteža između dva indikatorska oblika mora se uspostavljati brzo. Indikatori se mogu podijeliti prema vrsti kemijskih reakcija u kojima se primjenjuju za određivanje zvršetka kemijske reakcije, pa tako postoje kiselo-bazni, redoks, metalo indikatori (kod reakcija iona metala s EDTA), taložni, kompleksirajući i adsorpcijski indikatori.



Slika 4: Kiselo-bazna titracija

Primjenom kompleksometrijskih titracija određuju se koncentracije kalcija i magnezija, dok se od taložnih reakcija često koristi titracija po Mohru za određivanje koncentracije klorida.

2.2.3. INSTRUMENTALNE METODE ANALIZE

Instrumentalne metode obuhvaćaju veliki broj raznih tehnika i postupaka. Svaka fizikalna osobina nekog elementa ili spoja može se upotrijebiti kao osnova za instrumentalne metode. Bilo da se radi o sposobnosti obojenih otopina da apsorbiraju svjetlost, kapacitetu otopine da provodi struju ili sposobnosti razdvajanja na plinsku, tekuću ili čvrstu fazu, sve navedene fizikalne osobine mogu se koristiti za kvantitativno određivanje određenih elemenata ili spojeva. Spektrometrijske metode baziraju se na interakciji uzorka i energije, a kao posljedicu interakcije mjerimo elektromagnetsko zračenje ili zračenje raznih čestica (elektrona, protona, iona). Kod elektroanalitičkih metoda signal pobude ili signal odziva (ili oba) električna su veličina. Također postoje i radiokemijske metode, termičke (toplinske) metode (termometrijske) te metode separacije koje obuhvaćaju kromatografiju i elektroforezu.

Instrumentalna analiza obuhvaća onaj dio kemijske analize koji uz pomoć više ili manje sofisticiranih instrumenata daje podatke o kemijskom sastavu i strukturi tvari na temelju separacije, detekcije i mjerenja energetskih promjena što se događaju u atomskim jezgrama, atomskom elektronskom omotaču ili u molekulama.

Kao što je već spomenuto, instrumentom se određuje neko fizikalno svojstvo analita u uzorku tvari i to se svojstvo mora na poznat i ponovljiv način mijenjati s koncentracijom analita. Kako bi se mogla izračunati koncentracija tvari, mora postojati matematička ovisnost mjerenog fizikalnog parametra (y) o koncentraciji analita c_A:

$$y = f(c_A)$$

Da bi odredili tu ovisnost potrebno je provesti postupak baždarenja (umjeravanja, kalibracije) instrumenta. Baždarenje je postupak usporedbe mjernog sustava sa standardnim sustavom, odnosno određivanje konstante razmjernosti, a svrha je ukloniti ili minimizirati pogrešku mjernog sustava. Za provedbu baždarenja potrebno je imati standardne referentne tvari. Tvari koje sadrže jedan ili više analita pouzdano poznate koncentracije, čija svojstva su točno definirana nazivaju se referentni materijali (tvari). Kada je vrijednost svojstva potvrđena tehnički važećim postupkom i uzorak materijala popraćen certifikatom ili drugim dokumentom, takav materijal naziva se certificiranim referentnim materijalom.

Baždarenje se provodi prema baždarnoj krivulji (baždarni dijagram). U idealnom primjeru izmjereno fizikalno svojstvo je razmjerno koncentraciji analita:

$$y = m \cdot c_A$$

gdje je:

y – mjereni fizikalni parametar

c_A – koncentracija analita

m – konstanta razmjernosti

Ovisnost može biti i drugačija, npr. logaritamska:

$$y = m \cdot \log c_A$$

Rezultat baždarnog postupka je baždarna krivulja ili pravac za jednokomponentne sustave, odnosno baždarna površina za višekomponentne sustave. Nakon baždarenja slijedi mjerenje koncentracije analita u uzorku.

Ovisno o fizikalnoj osobini koja se koristi pri instrumentalnoj analizi, instrumentalne metode dijele se na:

1. elektrokemijske metode
2. spektrometrijske metode
3. metode razdvajanja (separacije) - kromatografija
4. termičke metode
5. ostale metode

2.2.3.1. Elektrokemijske (elektroanalitičke) metode

Elektrokemijske metode predstavljaju važnu skupinu analitičkih metoda gdje elektroda služi kao element prijenosa signala. Najviše se koriste prilikom određivanja parametara kvalitete tla i voda (pH vrijednost, električna provodljivost, određivanje otopljenog kisika), a mogu naći primjenu i prilikom analize nekih metala u tragovima kao i nekih kancerogenih tvari (N-nitritni spojevi i aromatski amini).

Elektroanalitičke metode funkcioniraju na principu uzajamnog djelovanja električnih i kemijskih promjena. Većina ovih metoda može se svrstati u tri grupe na osnovu osobina analita, prirode uzorka te zahtijevane osjetljivosti i selektivnosti (Brett, 2001).

U elektrokemijske (elektroanalitičke) metode spadaju:

1. potenciometrija
2. konduktometrija
3. voltametrija
4. polarografija
5. elektrogravimetrija
6. kulometrija
7. amperometrija

2.2.3.1.1. Potenciometrija

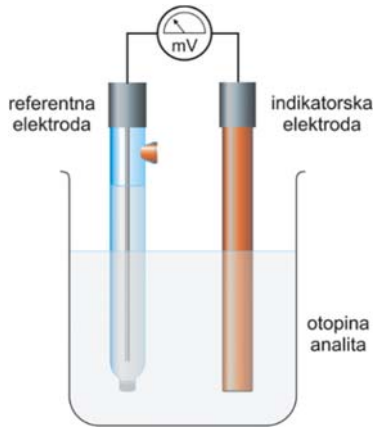
Potenciometrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri elektrodni potencijal elektrode u otopini elektrolita, dolazi do prijenosa elektrona u kojem sudjeluju nabijene čestice - ioni uz ravnotežne uvjete. Mjerenja se provode uz protjecanje tako male struje da ona ne utječe mjerljivo na stanje ravnoteže na elektrodama. Koncentracijsko područje za potenciometrijska mjerenja iznosi od 10^{-5} do 10^{-1} M.

Analitička primjena potenciometrije:

a) izravna potenciometrija
b) potenciometrijska titracija

a) Izravna potenciometrija

Izravna potenciometrija iz podataka o potencijalu indikatorske elektrode određuje koncentraciju iona u ispitivanoj otopini. Mjerni uređaji omogućuju mjerenje razlike potencijala uz minimalni tok struje kroz elektrokemijski članak. Mjerenja se provode u elektrokemijskom članku u koji su uronjene dvije elektrode: referentna elektroda koja ima stalni potencijal neovisan od aktivnosti analita u članku i indikatorska elektroda kojoj se potencijal mijenja ovisno o aktivnosti (koncentraciji) jednog ili više analita u otopini (slika 5). Dakle, potenciometrijsko mjerenje svodi se na mjerenje elektromotorne sile članka, koji se sastoji od dvije elektrode (dva polučlanka) uronjene u otopinu elektrolita.



Slika 5: Potenciometrijsko mjerenje

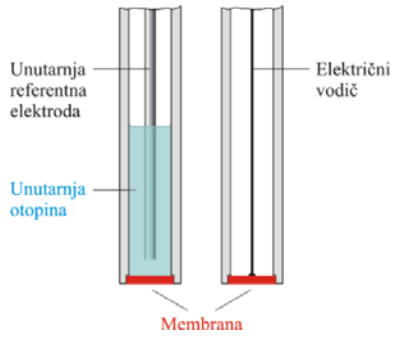
Oprema koja se koristi u potenciometrijskim mjerenjima jednostavna je, jeftina i u praksi mora biti robusna, jednostavna za upotrebu i mora ostvarivati konstantan potencijal, čak i kad u članku nema struje (Skoog i sur., 2007).

Za potenciometrijska mjerenja od velike važnosti su elektrode, a sukladno ulozi u mjernom procesu dijele se na:

1. *referentne (standardne) elektrode* - potencijal im je stalan tijekom elektroanalitičkog postupka, ne ovisi o aktivnostima iona ili molekula u članku, pa služe kao standard prema kojem se mjeri potencijal druge elektrode (radne ili indikatorske)
    - standardna vodikova elektroda (SHE) je najpoznatija referentna elektroda. Međunarodnom konvencijom, dogovorno, uzeta je vrijednost standardnog redukcijskog potencijala E^0=0,00 V. Vodikova elektroda nije dovoljno praktična za svakodnevnu laboratorijsku primjenu te se više koriste kalomelova elektroda ($Hg/Hg_2Cl_2/KCl$) ili elektroda srebro/srebrov klorid (Ag/AgCl/KCl)
2. *Indikatorske (radne, mjerne) elektrode* - elektrode kod kojih postoji logaritamska ovisnost elektrodnog potencijala o koncentraciji vrste koja se određuje. Razvrstavaju se na temelju načina nastajanja razlike potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina, a razlika potencijala je posljedica elektrokemijske reakcije na površini elektrode, nastaje razdvajanje naboja na dodirnoj površini, a time i razlika potencijala između elektrode i otopine s njom u kontaktu.

Indikatorske tj. mjerne elektrode dijele se na:

- elektrode prve vrste - metalne elektrode (metal M uronjen u otopinu koja sadrži ione tog metala)
- elektrode druge vrste – metalna elektroda presvučena slojem soli metala i uronjena u otopinu metalnih iona ($Ag/AgCl/Ag^+$)
- redoks elektrode – potencijal elektrode ovisi o prisutnosti oksidiranog i reduciranog oblika redoks para
- ion-selektivne elektrode (ISE) - elektrode koje pokazuju selektivan odziv na neki od iona prisutnih u otopini i najviše se koriste u potenciometrijskim mjerenjima. Često su to membranske elektrode (slika 6), gdje je membrana glavni dio, odgovorna je za osjetljivo i selektivno prepoznavanje određene ionske vrste. Potencijal elektrode proizlazi iz promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona, ionskom izmjenom, adsorpcijom, ekstrakcijom ili drugim načinom kroz međusloj membrana-ispitivana otopina i logaritamski ovisi o aktivnosti iona na koji je elektroda selektivna. U praksi se koriste membrane od različitih materijala ovisno o analitu (ionu na koji je elektroda selektivna) i ostalim željenim svojstvima.



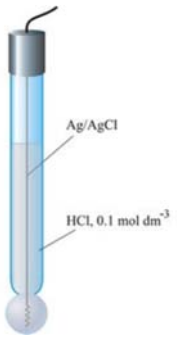
Slika 6: Ion selektivna elektroda

Elektrode - ključne razlike

Referentna (standardna) elektroda	Indikatorska (mjerna) elektroda
Potencijal konstantan	Potencijal ovisan o aktivitetu iona u otopini
Anoda (+)	Katoda (-)
Oksidacija (otpuštanje e^-)	Redukcija (primanje e^-)

Staklena pH elektroda

Staklena elektroda (slika 7), specifični senzor koji se koristi za mjerenje pH, jedna je od prvih i najčešće korištena ISE elektroda. Sastoji se od Ag/AgCl elektrode u otopini kloridne kiseline stalnog pH koja se nalazi unutar posudice tankih staklenih stijenki. Senzor je tanka staklena membrana (72 % SiO_2, 22 % Na_2O, 0,6 % CaO), koja ima otpor između 100 i 1 000 Ω. Zbog izmjene hidronijevih iona s natrijevim ionima u hidratiziranom sloju membrane, stvara se razlika potencijala na membrani.



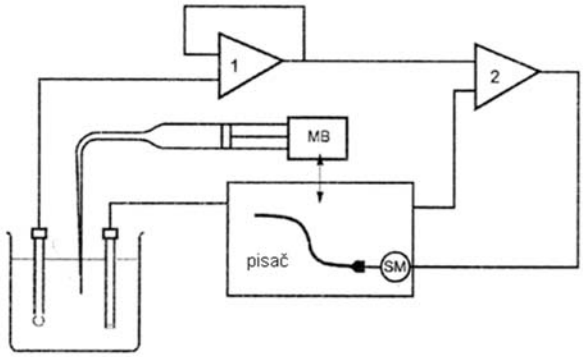
Slika 7: Staklena elektroda

Budući da je aktivnost (koncentracija) hidronijevih iona u unutrašnjosti elektrode konstantna, elektroda odgovora na promjene pH analita. Članak za mjerenje pH sastoji se od staklene elektrode s unutarnjom referentnom elektrodom, analita i vanjske referentne elektrode.

Komercijalne ISE često u svojoj konstrukciji imaju ugrađenu i referentnu elektrodu (najčešće Ag/AgCl) i tada govorimo o kombiniranim ion selektivnim elektrodama.

b) Potenciometrijska titracija

Potenciometrijska titracija je primijenjena instrumentalna tehnika za određivanje završne točke titracije kod volumetrijskih metoda kvantitativne kemijske analize. Temeljni princip potenciometrijske titracije (slika 8) je određivanje nepoznate koncentracije ispitivane otopine titracijom s nekom standardnom otopinom, pri čemu nagla promjena potencijala indikatorske elektrode ukazuje i određuje završnu točku titracije.



Slika 8: Shema automatskog potenciometrijskog titratora

Instrumentalno određivanje završne točke titracije ima niz prednosti u odnosu na korištenje indikatora. Vizualno određivanje završne točke opterećeno je subjektivnim faktorima, a ne može se koristiti u mutnim i obojenim otopinama. Potenciometrijske metode određivanja završne točke mogu se primijeniti ne samo za kiselo-bazne titracije već i kod taložnih, redoks i drugih titracija.

2.2.3.1.2. Konduktometrija

Konduktometrija (engl. *conductometry*, od lat. *conducere*: dovesti + -metrija) je elektroanalitička metoda koja se temelji na električnoj vodljivosti elektrolita u članku. To je konceptualno najjednostavnija elektroanalitička metoda, ali nespecifična (Hanrahan i sur., 2004).

U otopinama elektrolita prisutne su pokretljive nabijene čestice - ioni (anioni i kationi), koji se slobodno gibaju. Pozitivni ioni kreću se prema negativnoj elektrodi, a negativni prema pozitivnoj elektrodi. Pri mjerenju provodljivosti elektrolita koristi se izmjenična struja frekvencije 1000 Hz između elektroda dovoljno velike površine. Istosmjerna struja ne može se koristiti jer bi došlo do elektrolize, a osim toga javila bi se i polarizacija suprotnog smjera upotrijebljenom članku. Budući da električnu struju provode ioni (radi se o vodičima 2. reda), i električna i molekularna vodljivost ovise o temperaturi, prirodi ispitivane tvari i njenoj koncentraciji.

Osnovna veličina koja se koristi za praćenje pokretljivosti iona je električni otpor (R) otopine, koji ovisi o električnim svojstvima i dimenzijama vodiča. Električna vodljivost (G) definira se kao recipročni otpor:

$$G = \frac{1}{R}$$

Mjerna jedinica električne vodljivosti je mS cm^{-1}, odnosno dS m^{-1}.

Konduktometrija nije selektivna metoda (ne omogućuje određivanje samo jedne ionske vrste u smjesi), jer svi prisutni ioni sudjeluju u električnoj vodljivosti. Mjerenje električne vodljivosti otopina elektrolita provodi se u konduktometrijskim člancima koji su obično od stakla, dok su elektrode najčešće platinske pločice.

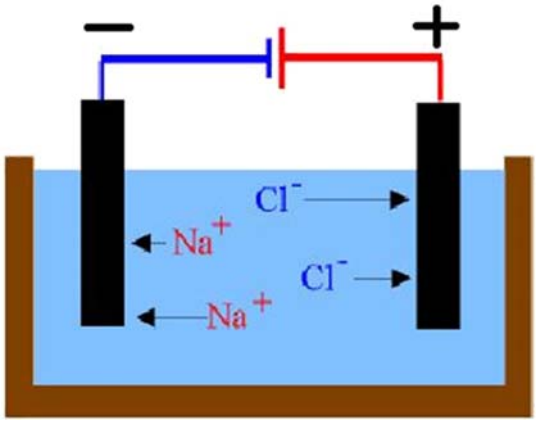
Konduktometrijske metode dijele se na:

a) izravnu konduktometriju

b) konduktometrijsku titraciju

a) Izravna konduktometrija

Konduktometrija kao elektroanalitička metoda našla je široku primjenu u proučavanju otopina soli. Najveća prednost ove metode je što ne zahtjeva kompliciranu i skupu aparaturu, a koja se uz minimalne modifikacije može koristiti i na visokim temperaturama.



Slika 9: Konduktometrijsko mjerenje

U konduktometrijskim mjerenjima treba poznavati vrijednost specifične vodljivosti. Ova vrijednost proporcionalna je vodljivosti otopine, a ovisi o površini elektroda i njihovoj međusobnoj udaljenosti. Odnos elektroda, konstantan za svaki konduktometrijski članak, naziva se konstanta članka. Konstanta članka (CC) određuje se eksperimentalno pomoću otopina poznate koncentracije čija je specifična

provodljivost poznata iz literature, pri određenoj temperaturi. Za tu svrhu najčešće se koristi otopina kalijevog klorida.

Iz rezultata konduktometrijskih mjerenja mogu se odrediti neki važni parametri za otopine soli kao što su specifična vodljivost i energija aktivacije. Mjerenja se provode na uređaju zvanom konduktometar, uranjanjem konduktometrijskog članka u otopinu (treba paziti da članak bude u potpunosti uronjen u otopinu, te da ne dodiruje stijenke kivete). Porastom temperature za 1°C vodljivost poraste za 2%, stoga se vodljivost općenito odnosi na utvrđenu temperaturu.

b) Konduktometrijska titracija

Konduktometrijska titracija ima širu primjenu od izravne konduktometrije. Točka ekvivalencije određuje se mjerenjem električne vodljivosti otopine elektrolita. Tijekom ove vrste titracija mijenja se električna vodljivost otopine koja se titrira u ovisnosti o volumenu dodanog titranta, odnosno otopine kojom se titrira. Prednosti konduktometrijske titracije su moguća upotreba za analizu vrlo razrijeđenih ili obojenih otopina, te za praćenje reakcija gdje nema pogodnog indikatora, a može se upotrijebiti za kiselo-bazne, redoks, taložne ili kompleksometrijske titracije.

2.2.3.1.3. Voltametrija

Voltametrija se koristi za kvantitativnu analizu organskih i anorganskih tvari u vodenim i ne vodenim medijima, za istraživanje kinetike, za određivanje redoks potencijala, itd. Metoda se temelji na određivanju koncentracije iona u razrijeđenim otopinama mjerenjem struje kao funkcije napona kad se polarizacija (smanjenje koncentracije izazvano elektrolizom) iona događa oko elektrode. Kod ove metode koriste se radna i referentna elektroda. Potencijal između njih izaziva oksidaciju ili redukciju elektroaktivnih vrsta. Primijenjeni potencijal ovdje služi kao pokretačka sila za oksido-redukcijsku reakciju dok je količina prenesenih elektrona direktno proporcionalna koncentraciji analita. Voltametrijske metode koje se najčešće primjenjuju su: ciklička, pravokutnovalna, „stripping“ i diferencijalna pulsna voltametrija.

2.2.3.1.4. Polarografija

Polarografija je elektroanalitička tehnika u kojoj se kao radna elektroda upotrebljava kapajuća živina elektroda. Prati se promjena jakosti struje na kapajućoj živinoj elektrodi uronjenoj u otopinu niske koncentracije iona u ovisnosti o potencijalu elektrode. Ovdje je signal pobude električni napon, a signal odaziva električna struja članka. Između kapajuće živine elektrode i referentne elektrode narine se promjenjiv napon, te se mjeri električna struja koja teče kroz elektrolitni članak. U analitičkoj kemiji najviše se koristi za određivanje anorganskih iona (Cu, Bi, Sb, Sn, Pb, U, Cd, Tl, Ni, Co, V, Fe, As, Cl, SO_3^{2-}, CN^-...) i organskih tvari (R-NO_2, R-N=N-R1, R-C=C-H, vitamini, aminokiseline...).

Najčešća je klasična polarografija (dc-polarografija), čija je granica osjetljivosti približno 10^{-5} mol dm^{-3}. Niže koncentracije mogu se odrediti modificiranim polarografskim tehnikama. Tu su uvrštene razne pulsne i inverzne metode kao što su: pulsna polarografija (PP), diferencijalana puls polarografija (DPP) i inverzna voltametrija. Pulsne i inverzne metode koriste se uglavnom u području analitike voda, u ekologiji, petrokemiji, kontroli industrijskih sirovina i proizvoda, itd.

2.2.3.1.5. Elektrogravimetrija

Metoda kvantitativne analize koja se temelji na porastu mase katode redukcijom metalnog iona iz otopine, odnosno na kvantitativnom taloženju produkta elektrodne reakcije na radnoj elektrodi članka. Elektroliza teče do potpune oksidacije ili redukcije analita u produkt poznatog sastava, a količina određivane tvari utvrđuje se mjerenjem mase istaložene tvari (analitički signal). Vaganjem katode prije i poslije elektrolize dobije se cjelokupna količina prisutnog metalnog iona u otopini. Za razliku od potenciometrije, potrebna je znatna količina struje za elektrolizu. Radne elektrode su najčešće od platine i velike su površine.

2.2.3.1.6. Kulometrija

Ovom elektroanalitičkom tehnikom mjeri se količina električnog naboja (elektron-analitički signal) potrebna za potpunu elektrolizu, odnosno za kvantitativno

prevođenje analita u drugo oksidacijsko stanje. Temeljna zakonitost na kojoj se osniva kulometrijska analiza jest Faradayev zakon elektrolize* koji povezuje količinu elektriciteta i iznos kemijske promjene. Elektrodna reakcija na kojoj se temelji kulometrijsko mjerenje mora teći uz 100%-tno iskorištenje struje, a elektroliza teče do potpune oksidacije ili redukcije analita u produkt poznatog sastava.

*Faradayev zakon elektrolize: Količina tvari koja se izluči na elektrodi proporcionalna je količini naboja ($Q = I \cdot t$) koja je protekla tijekom elektrolize.
$9{,}65 \cdot 10^4$ kulona potrebno je za elektrolizu 1 mola jednovalentnog iona

2.2.3.1.7. Amperometrija

Ovo je tehnika pri kojoj se mjeri struja koja prolazi kroz elektrolitski članak pri konstantnom potencijalu. Mjeri se promjena struje kao funkcija koncentracije elektroaktivne vrste, a najčešće se primjenjuje kisikova elektroda. Može se koristiti za određivanje koncentracije redukcijskih tvari u otopini.

2.2.3.2. Spektrometrija

Spektrometrija je dio instrumentalnih metoda i tehnika kojima se mogu dobiti informacije o kemijskom sastavu i strukturi tvari na temelju detekcije i mjerenja energetskih promjena koje se događaju u atomskim jezgrama, atomskom elektronskom omotaču ili u molekulama kao posljedica interakcije s energijom (Skoog i sur., 1999). U pozadini svih spektrometrijskih, kao i svih instrumentalnih tehnika općenito, je interakcija energije i uzorka. Energija koju čestica apsorbira uzrokuje prijelaz čestice iz osnovnog stanja u pobuđeno nestabilno stanje, koje je kratkotrajno (10^{-9} do 10^{-6} sek). Povratak u osnovno stanje naziva se relaksacija, pri čemu čestica otpusti (emitira) energiju. Ovisno o tome da li su čestice atomi ili molekule, spektroskopske tehnike dijele se na molekulske i atomske, a obzirom na interakcije dijele se na apsorpcijske i emisijske. Kod apsorpcijskih mjeri se apsorpciju pobuđene energije, a kod emisijskih intenzitet energije otpuštanja.

Naziv spektrometrija može nositi svaki postupak mjerenja spektra tj. mjerenje intenziteta zračenja ovisno o energiji, valnoj duljini ili frekvenciji zračenja. Granica je indentifikacije pojedinih spektroskopskih tehnika različita i kreće se u vrlo širokom rasponu, od nekoliko pikograma do nekoliko grama (Maljković, 1992).

Spektroskopija doslovno znači "gledanje spektra". Spektralne linije prvi je 1814. godine uočio njemački optičar Joseph von Fraunhofer u spektru Sunca, kao apsorpcijski spektar njegove atmosfere (*Fraunhoferove linije*). Potom su te linije gledali Robert Wilhelm Bunsen i Gustav Robert Kirchhoff u emisijskim spektrima mineralnih uzoraka (Grdenić, 2001). Po položaju linija (ili njihovim bojama) mogli su se identificirati elementi (i otkriti mnogi novi); drugim riječima mogla se napraviti kvalitativna analiza uzorka. Nakon toga počeli su se mjeriti intenziteti linija i iz toga se moglo odrediti koliko čega u uzorku ima, dakle napraviti kvantitativnu analizu. Prvi instrument korišten u tu svrhu bio je spektroskop koji je konstruirao Kirchoff i upotrijebio ga u analizi sunčevog spektra. Od tada se ova grana znanosti jako razvila, pa se danas većina informacija koje se dobivaju proučavanjem spektara ne zasniva na direktnom vizualnom promatranju, već se koriste instrumenti koji se nazivaju spektrometri.

Pojam spektrometrija i spektroskopija često se miješaju, a razlozi su u dobroj mjeri povijesni. Problem je nastao kada se više nije izravno gledao spektar i u njemu uočavale spektralne linije, štoviše, počeli su se snimati i spektri nevidljivog zračenja.

Na kemijskome strukovnom hrvatskom nazivlju sustavno se radi, premda se oko njega ponekad lome koplja. Dok se u klasičnoj kemijskoj analizi (gravimetrija i volumetrija) uglavnom rabi hrvatsko nazivlje, engleski su se nazivi mnogih modernih instrumentalnih tehnika i instrumenata ustalili u svakidašnjoj kemijskoj komunikaciji i stručnoj literaturi (Horvat, 2015). Kad je o instrumentalnim tehnikama - među kojima je velik broj spektrometrijskih i/ili spektroskopskih tehnika i metoda riječ, kemičari nisu jednoglasni. Ta se dva naziva često rabe kao istoznačnice što je posljedica šarolikih definicija u stručnoj literaturi, pa i anglo-američkoj. Enciklopedijski rječnik analitičkoga nazivlja (Kaštelan-Macan, 2014) definira pojam spektrometrija, ali ne i spektroskopija: „Spektrometrija (eng. *spectrometry*), analitička tehnika koja pruža informacije o kemijskome sastavu i strukturi tvari na temelju odjeljivanja, otkrivanja i mjerenja energetskih promjena u atomskim jezgrama, atomskom elektronskom omotaču ili u molekulama nakon njihove interakcije s česticama, toplinskom ili električnom energijom ili elektromagnetskim zračenjem". S druge strane, spektroskopija je grana fizikalne znanosti koja se bavi proučavanjem spektara na temelju promatranja. Dakle,

spektrometrija je širi pojam koji obuhvaća sve tehnike koje se bave proučavanjem i analizom nekakvih spektara. S ovakvim stavom slaže se i Raos (2015), koji navodi kako su i položaj i intenzitet spektralnih linija samo dva izmjerena parametra koji se istodobno određuju, oba parametra su izmjerena, nijedan nije “viđen” i stoga zaključuje kako je zahvaljujući razvoju instrumentacije, spektroskopija prerasla u spektrometriju.

Usprkos ovim činjenicama, spektroskopija se vrlo često koristi na mjestu gdje bi trebalo koristi izraz spektrometrija. Razlog tome je udomaćenost izraza "*spectroscopy*" u engleskoj literaturi.

Podjela spektrometrijskih metoda (tehnika)

Podjelu spektrometrijskih metoda (tehnika) moguće je napraviti na osnovu raznih postavki, npr. ovisno o nivou na kojem se događa interakcija (atomske ili molekulske spektrometrije), ovisno o energiji koja stupa u interakciju s uzorkom (spektrometrije potaknute toplinskom, kemijskom, električnom energijom ili zračenjem čestica), ovisno o posljedicama interakcije (apsorpcijske, emisijske spektrometrije, spektrometrije raspršenja, masena spektrometrija - omjer mase i naboja) i zračenju koje mjerimo nakon interakcije (zračenje čestica, toplinsko zračenje – fotoakustična spektrometrija). Najčešće se spektrometrije grupiraju ovisno o posljedici interakcije energije i zračenja u grupama po vrsti zračenja koje se mjeri nakon interakcije.

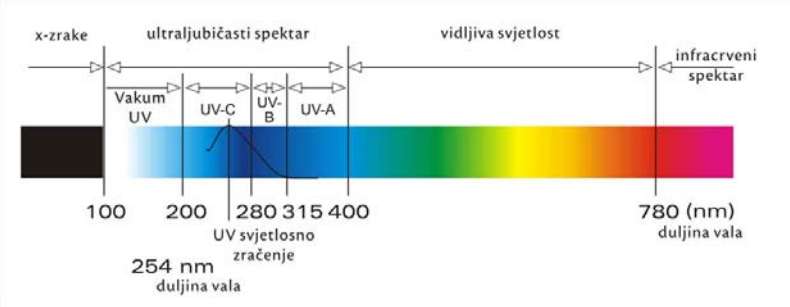
Dio spektrometrijskih metoda (tehnika) pri kojima se mjeri elektromagnetsko zračenja nakon interakcije energije i uzorka a koje obuhvaćaju ultraljubičasti (UV), vidljivi (VIS) i infracrveni (IR) dio spektra u literaturi, pogotovo starijoj, nazivaju se i *optičke spektrometrije.* Vežu ih u tom nazivu klasični optički dijelovi instrumenata (prizme, leće, optičke mrežice).

Svaka instrumentalna metoda, pa tako i spektrometrija, zasniva se na interakciji energije i uzorka. Ta energija može biti toplinska (plamena spektrometrija), električna (emisijska spektrometrija s pobudom u električnom luku), energija elektromagnetskog zračenja (AAS, molekularna apsorpcijska spektrometrija u UV ili VIS području), zračenja protona (PIXE), kemijska itd. Zračenje je energija dobivena iz nekog izvora koja putuje kroz materijal ili prostor. Svjetlost, toplina i zvuk su oblici zračenja, ipak oblik zračenja o kojem je pretežno riječ u okviru spektrometrija je onaj oblik energije koji čestice (elektroni, protoni, ioni) ili elektromagnetski valovi usmjereno nose kroz

prostor. Najveći broj spektrometrijskih tehnika prati elektromagnetsko zračenje nakon interakcije s uzorkom.

Elektromagnetsko zračenje (EMZ) je vrsta energije koja se prenosi kroz prostor najvećom mogućom brzinom, a njegova svojstva okarakterizirana su valnom i čestičnom (korpuskularnom) prirodom. Valni se karakter može opisati valnim parametrima: frekvencijom, brzinom širenja vala, valnom duljinom i valnim brojem. Korpuskularna svojstva opisuju elektromagnetsko zračenje kao česticu-foton.

Spektar elektromagnetskog zračenja dijeli se na više dijelova. Podjela ovisi i o znanosti koja koristi spektar. Općenita podjela je na: gama zračenje, rendgensko zračenje, ultraljubičasto zračenje, vidljivu svjetlost, infracrveno zračenje, mikrovalno zračenje i radiovalove.



Slika 10: Podjela elektromagnetskog zračenja

Intenzitet elektromagnetskog zračenja I_0 smanjuje se prolazom kroz otopinu koja može apsorbirati zračenje. Smanjenje intenziteta ovisi o koncentraciji tvari koja apsorbira zračenje (c), debljini sloja (b), tj. svjetlosnom putu kroz uzorak, molarnom apsorpcijskom koeficijentu (a), specifičnom za svaku tvar, a mijenja se s valnom duljinom. Odnos intenziteta prije i poslije prolaza kroz uzorak definirali su Lambert, Beer i Bourguer zakonom apsorpcije elektromagnetskog zračenja.

2.2.3.2.1. Atomske spektrometrije

Kod atomskih spektrometrijskih metoda mjeri se apsorpcija ili emisija elektromagnetnih valova atoma. Kako bi dobili slobodne atome, uzorak se mora atomizirati. Atomizacija je proces uparavanja i razgradnje uzorka na atome (ione) što se postiže pomoću visoke temperature. Atomi u plinovitom stanju razdvojeni su jedan

od drugog, apsorbiraju ili emitiraju energiju valnih duljina karakterističnih za pojedini element.

Tablica 3: Atomske spektroskopske tehnike (Pihlar B., 1994)

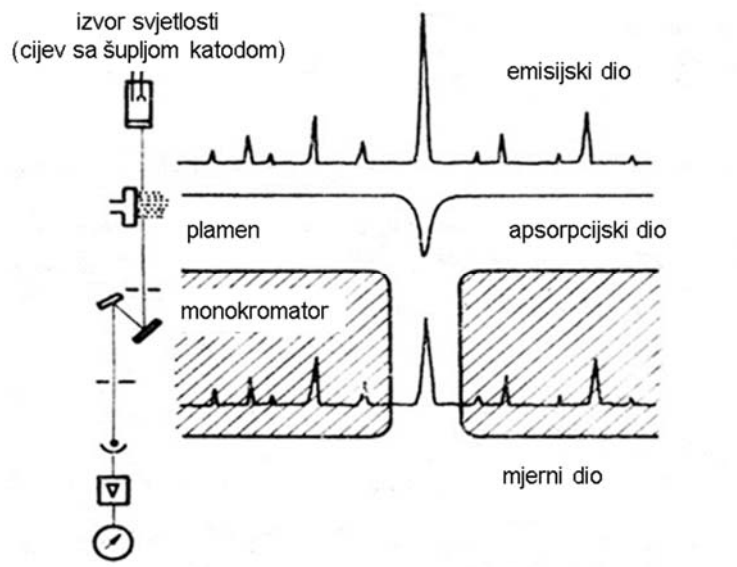
Metoda	Atomizacija	Veza s koncentracijom
Atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS)	plamen, elektrotermičko u grafitnoj kiveti	apsorpcija monokromatske svjetlosti
Emisijska spektrometrija (ES)	električni luk, iskra, plazma	intenzitet spektralne linije
Plamenska fotometrija (PF)	plamen	intenzitet emitirane svjetlosti
Rentgenska fluorescencija (XRF)	nije potrebna	intenzitet fluorescencije

U analitičkoj praksi najčešće se koristi subatomska apsorpcijska spektrometrija-AAS, a sve više koristi se i multi elementarna tehnika ICP - induktivno spregnuta plazma. Ova tehnika se u pravilu veže tandemski uz optičke i masene detektore. ICP-AES (drugi naziv je ICP-OES te ICP-MS kojim se postižu još niži limiti detekcije).

2.2.3.2.1.1. Atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS)

Fenomen atomske apsorpcije poznat je još od početka 19. stoljeća. Prva komercijalna oprema pojavila se u drugoj polovici 20. stoljeća. Atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS) je tehnika koja daje informacije o atomima neovisno o molekulskim oblicima u kojima se oni nalaze u uzorku. AAS mjeri apsorpciju elektromagnetskog zračenja VIS ili UV područja koje apsorbiraju atomi. Mjeri se razlika intenziteta upadne i izlazne zrake (smanjenje intenziteta) prije i poslije prolaza kroz atomizirani uzorak.

Atomski apsorpcijski spektrometar sastoji se od izvora monokromatske svjetlosti, plamenika/kivete monokromatora i detektora (slika 11),. Mjerenje se provodi tako da zraka određene valne duljine prolazi kroz plamen u kojem su atomi koji će apsorbirati jedan dio energije upadne zrake. Apsorbirano zračenje pobuđuje elektrone u vanjskim ljuskama atoma koji prelaze na različite više energetske nivoe.



Slika 11: Shema atomskog apsorpcijskog spektrometra

Dio zračenja koji je apsorbiran u izravnom je odnosu s količinom atoma u oblaku. To znači da se može kvantitativno odrediti sadržaj analita (atoma) u oblaku atoma. Zračenje se dobiva iz izvora zračenja, šuplje katode, napravljene od kemijskog elementa koji se određuje. EMZ određenog intenziteta iz šuplje katode upućuje se u atomizirani oblak analita koji se dobiva uvođenjem otopine uzorka u plamen ili u grafitnu kivetu (pri elektrotermalnoj atomizaciji). U plamenu se uklanja otapalo, razgrađuje molekula i uzorak prevodi u atomizirano stanje. Kako samo nepobuđeni atomi mogu apsorbirati određenu energiju, cilj je dobiti što veću atomizaciju uz što manju ionizaciju. Za pobuđivanje, odnosno atomizaciju služi plamen. Temperatura plamena utječe kako na emisiju tako i na apsorpciju pa se zato kod atomizacije mora održavati konstantan sastav i temperaturu plamena.

temperatura plamena $\rightarrow$ gorivi plin + oksidans

GORIVI PLIN	OKSIDANS	TEMPERATURA (°C)
Acetilen	Zrak	2100 - 2400
Acetilen	Dušikov suboksid	2600 - 3000
Acetilen	Kisik	3050 - 3150
Vodik	Zrak	2000 - 2100
Vodik	Kisik	2550 - 2700

Kod AAS-a se kao gorivi plin najčešće koristi acetilen uz oksidans kisik iz zraka. Temperatura plamena acetilen-zrak je oko 2300 ^{o}C i na ovaj način može se odrediti 32 kemijska elementa. Za neke kemijske elemente potrebna je veća temperatura pobuđivanja, odnosno atomizacije i tada se kao gorivi plin koristi acetilen uz oksidans dušikov suboksid, čija je temperatura plamena oko 2900 ^{o}C. U ovom plamenu može se odrediti još 36 kemijskih elemenata (ukupno 68 kemijskih elemenata). Kao što je već spomenuto, šuplje katode, tj. izvori zračenja proizvode se za svaki kemijski element posebno. Osjetljivost i granica detekcije uglavnom su ovisni o energiji pobuđivanja.

Prednost AAS-a u odnosu na druge spektrometrijske i elektrokemijske metode je u brzom i jednostavnom mjerenju te izvrsnoj selektivnosti. Ona je uvjetovana diskretnom prirodom atomskih spektara koja s modernom instrumentacijom (monokromatori visokog razlučivanja) isključuje spektralne i druge smetnje. Primjenjuje se za određivanje koncentracija metalnih iona u različitim materijalima. Nemetalni analit može se odrediti samo posredno preko reakcije taloženja s otopinama metalnih soli.

2.2.3.2.1.2. Atomska emisijska spektrometrija (AES)

Kod ovih metoda mjeri se intenzitet emitirane svjetlosti koju atomi emitiraju pri prijelazu elektrona iz pobuđenog stanja u niže ili osnovno stanje. Aparatura za emisijsku tehniku je slična onoj za atomsku, s tim da nije potreban poseban izvor svjetlosti jer valove emitira uzorak. Izvor atomizacije može biti plamen (plamena fotometrija), električni luk ili iskra (emisijska spektrografija) te plazma (induktivno spregnuta argonova plazma, ICP).

2.2.3.2.1.2.1. Plamena spektrometrija

Plamena spektrometrija (plamena fotometrija) je atomska emisijska metoda za rutinsko određivanje metalnih soli, uglavnom natrija, kalija, litija, kalcija, stroncija i barija (prva i druga grupa periodnog sustava – alkalijski i zemnoalkalijski elementi). Kvantitativno određivanje tih iona provodi se mjerenjem emisije iz plamena otopina

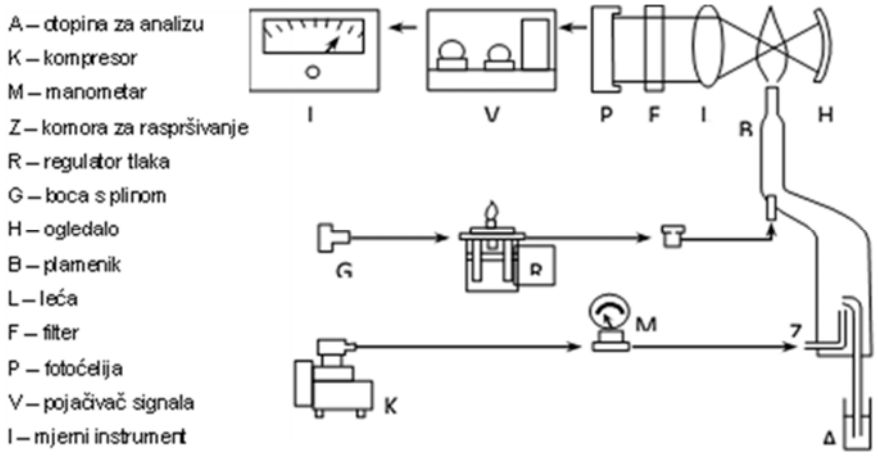
koje sadrže metalne soli. Ne-metalni elementi uglavnom ne daju izolirane neutralne atome u plamenu i ne mogu se odrediti ovim postupkom.

Otopine se usisavaju u plamen koji isparuje otapalo, atomizira metal i pobuđuje valentne elektrone na prelazak na viši energetski nivo (slika 12).



Slika 12: Shema procesa u plamenom fotometru

EMZ karakteristične valne duljine za svaki metal se emitira pri povratku elektrona u osnovno stanje. Interferencijski filtri ili monokromatori s optičkom mrežicom se koriste za odabir emisijskih valnih duljina analita (slika 13).



Slika 13: Shema plamenog fotometra

Iz vrijednosti intenziteta emisije zračenja standardnih otopina ili unutarnjeg standarda i analita kvantitativno se određuje sadržaj metala u otopini uzorka.

Niska temperatura plamena (prirodni plin i zrak, acetilen i zrak) prema drugim postupcima pobude (električni luk, iskra, induktivno spregnuta plazma) ograničava

metodu samo na metale s niskim pragom pobude. Kako temperatura nije dovoljna da pobudi prijelazne metale, metoda je selektivna za određivanje alkalijskih i zemnoalkalijskih elemenata. S druge strane, niska temperatura uzrokuje osjetljivost metode na interferencije i stabilnost plamena te na uvjete aspiracije uzorka. Protok i čistoća goriva i oksidansa, brzina usisavanja uzorka, viskozitet otopina kao i onečišćenje uzorka imaju znatan utjecaj na određivanje. Zbog toga je vrlo važno mjeriti emisiju standarda i otopine nepoznatog uzorka pod istim uvjetima. Moguće je poboljšati mjerenje metodom kalibracije s unutarnjim standardom.

Plamena fotometrija je jednostavna, relativno jeftina i brza metoda, koristi se u analizi okoliša, u kliničkim i biološkim ispitivanjima, te u u analizi ruda i silikatnih materijala.

2.2.3.2.1.2.2. Atomizacija plazmom

Ovim načinom atomiziranja i pobuđivanja postižu se vrlo visoke temperature (od 6 000 do10 000 °C) i stabilnost. Plazma se proizvodi u cilindričnom plameniku s visokofrekventnom ionizacijom argona (27 MHz, 2 kW). Ioni Ar^+ i elektroni reagiraju u plinskoj fazi s visokofrekventnim magnetskim poljem koje proizvodi Teslina zavojnica omotana oko plamenika. Zbog otpora kretanju čestica dolazi do stvaranja visoke temperatura, koja prevodi čestice analita u pobuđene atome. Induktivno spregnuta plazma (ICP) je struja visoko ioniziranog argona koji prolazi kroz magnetno polje zavojnice. Visoko frekventno magnetno polje ionizira argon koji je inertni plin i formira se plazma. Plazma razvija temperature od 8 000-10 000 K što joj omogućuje određivanje oko 75 elemenata iz periodnog sustava.

Tehnika koju ICP koristi za mjerenje uzoraka može biti atomska emisijska spektrofotometrija (AES) ili, kako se još naziva, optička emisijska spektrofotometrija (OES). Dakle, uređaj radi na principu emisije. Kada se uzorak uvodi u plazmu koja razvija visoku temperaturu, dolazi do pobuđivanja elektrona koji prilikom vraćanja u osnovno stanje emitiraju energiju određene valne duljine koja se mjeri na detektoru.

2.2.3.2.2. Molekulska spektrometrija

2.2.3.2.2.1. Spektrometrija molekulske apsorpcije (spektrofotometrija)

Spektrofotometrija je apsorpcijska molekulska metoda kod koje se koncentracija analita u uzorku određuje mjerenjem apsorpcije monokromatske svjetlosti pri prolazu svjetlosti kroz otopinu uzorka. Pri prolazu svjetlosti kroz staklenu kivetu u kojoj je obojana otopina uzorka dio svjetlosti se apsorbira u otopini (apsorpcija), dok dio svjetlosti prolazi kroz otopinu (propusnost).

Molekulska spektrometrija je najčešće korištena tehnika analize u kemijskim laboratorijima. Temelji se na ultraljubičastom i vidljivom zračenju kao izvoru pobude elektrona koji se nalaze u molekulskoj orbitali niske energije u orbitalu više energije. Za apsorpciju ultraljubičastog i vidljivog zračenja u organskim molekulama odgovorne su dvije vrste elektrona: zajednički elektroni koji izravno sudjeluju u stvaranju veze i nepodijeljeni vanjski elektroni koji se uglavnom nalaze oko atoma kao što su kisik, halogeni elementi, sumpor i dušik. Jakost kojom su vezani elektroni utječe na valnu duljinu pri kojoj organska molekula apsorbira EMZ. Organski spojevi s dvostrukim i trostrukim vezama imaju apsorpcijske maksimume u lako dostupnom ultraljubičastom području, jer su elektroni u nezasićenim vezama relativno slabo vezani te se lako pobuđuju (Skoog, 1999).

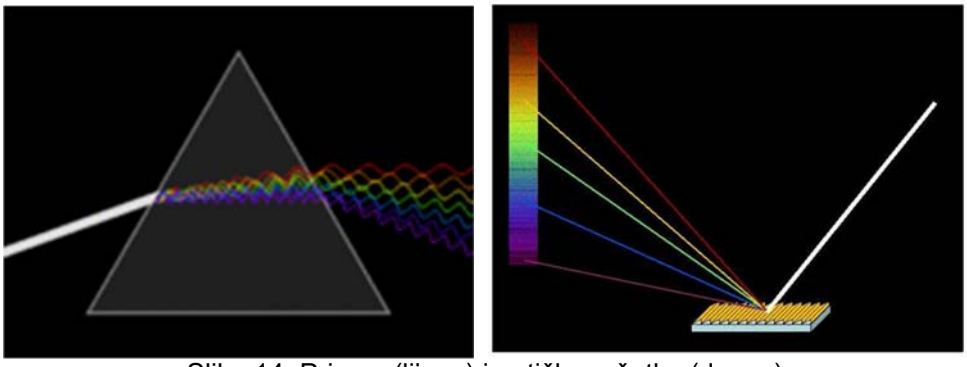
Uzorci za apsorpcijsku analizu u ultraljubičastom i vidljivom području elektromagnetskog zračenja najčešće su razrijeđene otopine pripremljene u propusnom otapalu. Intenzitet elektromagnetskog zračenja I_0 smanjuje se prolazom kroz otopinu koja može apsorbirati zračenje. Smanjenje intenziteta ovisi o koncentraciji tvari (c) koja apsorbira zračenje, debljini sloja - svjetlosnom putu kroz uzorak (b), molarnom apsorpcijskom koeficijentu (a) specifičnom za svaku tvar, a mijenja se s valnom duljinom (λ). Odnos intenziteta prije i poslije prolaza kroz uzorak definirani su Lambert Beerovim zakonom apsorpcije EMZ:

$$\log I_0 / I = A = a \cdot c \cdot b$$

Apsorpcijska spektrometrija zahtjeva vanjski izvor konstantnog i dovoljno snažnog zračenja koje omogućuje jednostavnu detekciju i mjerenje. Za emitiranje ultraljubičastog zračenja (160-380 nm) koristi se deuterijeva lampa koja ima primjenu

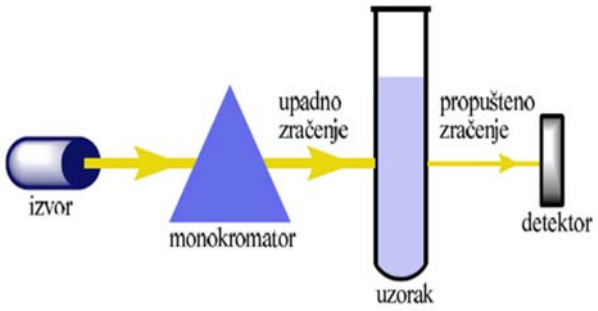
u atomskoj apsorpcijskoj spektrometriji (AAS) za korekciju pozadinskog zračenja. Vidljivi i bliski infracrveni dio spektra (360-950 nm) koristi volframovu žarulju.

Svjetlost iz stabilnog izvora kontinuiranog zračenja prolazi kroz monokromator (selektor valnih duljina), koji omogućuje izdvajanje određenog valnog područja. Disperzni element monokromatora može biti prizma ili optička rešetka.



Slika 14: Prizma (lijevo) i optička rešetka (desno)

Monokromatska svjetlost prolazi kroz apsorpcijski sloj uzorka debljine b, i snaga izlazne svjetlost se na detektoru pretvara u mjerljiv signal (Skoog, 1999).



Slika 15: Shematski prikaz rada spektrofotometra

Jednostavniji instrumenti imaju jednu zraku (jednosnopni uređaji) te nemaju široku primjenu jer je potrebno kivetu s uzorkom i kivetu s referentnom otopinom naizmjence smještati u snop zračenja. Kod instrumenata s dvije zrake istovremeno se mjeri signal uzorka i referentne otopine. Mnogi suvremeni spektrofotometri temelje se na radu s dva snopa zračenja koji nastaju pomoću zrcala u obliku slova V, koje se naziva djeliteljem snopa. Jedan snop prolazi kroz referentnu otopinu (slijepu probu) prema fotodetektoru, a drugi istodobno prolazi kroz uzorak prema drugom, sparenom fotodetektoru. Time se poboljšava osjetljivost i točnost mjerenja.

Spremnici za uzorke - kivete (slika 16) moraju biti napravljeni od materijala prozirnog u određenom spektralnom području. Kvarc se upotrebljava za rad u ultraljubičastom i vidljivom području. Silikatno staklo je upotrebljivo samo za vidljivo područje, jer apsorbira u ultraljubičastom području. Plastične kivete mogu se upotrebljavati u vidljivom dijelu spektra. Najčešći materijal za kivete u infracrvenom dijelu spektra je kristalni natrijev klorid ili kalijev bromid. Standardna unutarnja širina kiveta za rad u ultraljubičastom i vidljivom području iznosi 1 cm (Skoog, 1999).



Slika 16: Kiveta

Razlika između spektrofotometra i fotometra je u izvedbi instrumenta - spektrofotometri imaju monokromator, a fotometri obične filtere.

Molekulska apsorpcijska spektrometrija u UV i VIS dijelu EMZ koristi se za kvantitativna određivanja organskih i anorganskih tvari. Često se primjenjuje za određivanje metala u otopinama (mogu biti u otopini prisutni kao kationi, anioni ili metalni kompleksi). U analitici tla koristi se za određivanje fosfora, nitrata, amonijaka i bora.

2.2.3.2.2.2. Turbidimetrija i nefelometrija (spektrometrija raspršenja EMZ)

Turbidimetrija i nefelometrija su metode kojima se određuje koncentracija čestica u suspenziji. Osniva se na elastičnom raspršivanju EM zračenja na suspendiranim česticama u otopini. Mjeri se smanjenje intenziteta prolaznog zračenja ili intenzitet raspršenog zračenja kao posljedicu sraza s česticama. Ako je dimenzija čestica reda veličine valne duljine upadnog zračenja ili manja, zračenje će se raspršivati, no ako je veća doći će do refleksije. Optimalna veličina čestica da bi došlo do raspršenja je 100−1 000 nm, dakle dimenzija koloida.

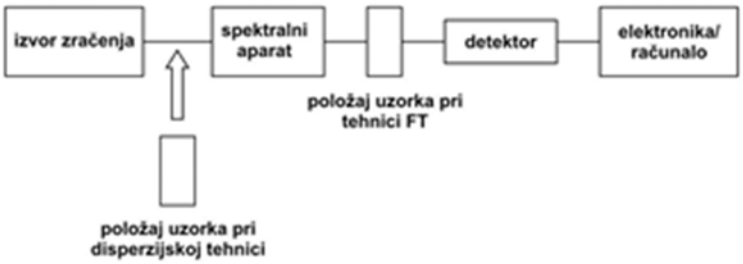
Kod *turbidimetrijskih* mjerenja usmjereno zračenje prolazi iz izvora kroz otopinu uzorka do detektora, a mjeri se smanjenje intenziteta prolaznog zračenja. Turbidimetrijski se određuje zamućenje vode u ekološkom okruženju ili koncentracija u sustavima u kojima reakcijom nastaje talog koji se teško filtrira zbog malih čestica ili želatinozne prirode taloga. Turbidimetrija često zamjenjuje dugotrajno gravimetrijsko određivanje.

Instrumenti koji se koriste u turbidimetriji su vrlo slični spektrometrima za UV/VIS područje (spektrofotometri), a mogu se koristiti i obični spektrofotometri ili čak kolorimetri. Izvori zračenja su živin luk s filtrima za odabir samo jedne valne duljine ili volframova žarulja u kombinaciji s monokromatorima ili filtrima. Monokromatsko svjetlo je nužno kod turbidimetrijskih određivanja da se smanji apsorpcija EMZ na česticama te da je smanjenje intenziteta posljedica raspršenja (prividna apsorpcija). Detektori su u turbidimetriji kao i u spektrofotometriji, fotoćelije, a fotomultiplikatori su potrebni kod nefelometrijskih instrumenata. Kivete za tekuće uzorke su u turbidimetriji iste kao i za spektrofotometrijska određivanja.

U ***nefelometriji*** mjeri se intenzitet elastično raspršenog zračenja na koloidnim česticama pod kutem, uglavnom od 90^{o}, na smjer inicijalne zrake. Intenzitet raspršenog zračenja proporcionalan je zamućenju otopine. Instrumenti za nefelometrijska mjerenja su posebni instrumenti s vrlo stabilnim izvorima zračenja, kivete su ili okrugle gdje zračenje dolazi kroz dno a mjeri se raspršeno kroz stijenku cilindra, ili slične kao kod molekularne luminiscencije, a detektori su fotomultiplikatorske cijevi. Nefelometrijska mjerenja pogodna su za analizu otopina slabog zamućenja.

2.2.3.2.2.3. Infracrvena spektrometrija

Veliko značenje infracrvene spektrometrije temelji se na visokoj informacijskoj vrijednosti spektra i na raznovrsnim mogućnostima mjerenja uzorka i pripravljanja spojeva (Günzler i Gremlich, 2006). Ona se koristi za rješavanje problema strukture molekula i kemijske identifikacije. Primjenjuje se najčešće za analizu organskih spojeva, iako se može primijeniti i za analizu anorganskih spojeva koji sadrže višeatomne katione ili anione. Posljedica apsorpcije infracrvenog zračenja su promjene energija vibracije i rotacije molekula. Područje apsorpcije zračenja proteže se od 0,75 do 1000 μm i dijeli se na blisko infracrveno područje (0,75-2,5 μm), osnovno infracrveno područje (2,5-25 μm) i daleko infracrveno područje (25-1 000 μm), Maljković (1992).



Slika 17: Shema IR spektrometra

Obzirom na područje zračenja razvijene su i pojedine tehnike, koje imaju mnoge prednosti jer omogućavaju brzo mjerenje velikog broja veličina, a da se pri tome uzorak ne uništi. Blisko infracrveno zračenje utječe na vibracije istezanja kovalentnih veza C–H, N–H i O–H u molekuli. Od tehnika bliske infracrvene spektroskopije koriste se tehnika bliske infracrvene refleksije (NIR) te bliske infracrvene emisije (NIT), Karoui i sur. (2003). NIR spektroskopsku tehniku karakterizira dobra osjetljivost mjerenja, moguće je mjeriti nekoliko sastojaka istovremeno, a uzorak je potrebno pripremiti usitnjavanjem ili homogenizacijom (Rodriguez-Otero i sur., 1997). Srednja infracrvena spektroskopija (MIR) je tehnika današnjice kojoj se daje prednost u analizi poljoprivirednih i prehrambenih proizvoda (silaža, vino, mlijeko i mliječni proizvodi itd.).

Kod spektroskopije s Furierovom transformacijom infracrvenog spektra (FTIR), sve frekvencije koje dolaze iz infracrvenog izvora padaju istovremeno na detektor i tijekom mjerenja cijelo spektralno područje pridonosi signalu. Ova tehnika ima izuzetnu točnost valnih brojeva od 0,01 cm^{-1}, pa se time mogu utvrđivati niske koncentracije (Günzler i Gremlich, 2006). Prednost primjene ove tehnike je u utvrđivanju strukture proteina, interakcije protein-protein i protein-lipid (Casal i Mantsch, 1984). FTIR tehnologija omogućuje mjerenje u čitavom infracrvenom spektru i određivanje neograničenog broja parametara (masti, proteina, ugljikohidrata, suhe tvari, suhe tvar bez masti, ukupnih šećera, glukoze, fruktoze, saharoze, laktoze, limunske kiseline, uree i količine dodane vode). Analiza uzorka može trajati od 30 do 45 sekundi, što ovisi o viskoznosti uzorka.

2.2.3.2.2.4. Fluorescentna spektrometrija

Apsorbirana svjetlost u atomima i molekulama uzrokuje prelazak elektrona u pobuđeno stanje. Ovo stanje traje relativno kratko, oko 10^{-8} s i pobuđeni atomi ili molekule teže povratku u osnovno stanje. Energija oslobođena u tom procesu najčešće se očituje kao reemitirano zračenje (fluorescencija), Maljković, (1992).

Fluorescentna spektrometrija temelji se na mjerenju snage fluorescentnog zračenja i omogućava kvantitativno određivanje tragova anorganskih i organskih tvari. Za ovu spektrometrijsku tehniku svojstvena je velika osjetljivost (od 100 do 1000 puta je osjetljivija od ostalih spektrometrijskih tehnika) uz jednaku, a često i bolju selektivnost. Primjena je, međutim ograničena samo na one kemijske sustave koji mogu fluorescetirati.

Uzorci za analizu mogu se prethodno derivatizirati, tj. prevesti u oblik koji fluorescira, a mogu se koristiti i u prirodnom stanju: aromatske aminokiseline (triptofan, tirozin i fenilalanin) u proteinima, vitamini (A i B2), NADH i derivati, piridoksali i ostali spojevi kojih ima u hrani u niskim koncentracijama. Svojstvo fluoresciranja aromatskih aminokiselina koristi se za proučavanje strukture proteina ili hidrofobnih interakcija među njima (Dufour i sur., 1994).

2.2.3.2.2.5. Spektrometrija magnetske rezonancije jezgre

Ova spektrometrija vrlo je rasprostranjena za ispitivanje strukture organskih spojeva (Pine, 1994). Temelji se na apsorpciji elektromagnetskog zračenja jezgri atoma analiziranog uzorka smještenih u snažno magnetsko polje. U prisutnosti snažnog magnetskog polja energija spinskih stanja magnetskih jezgri se cijepa, pa elektromagnetsko zračenje primjerene frekvencije može uzrokovati prijelaz između spinskih stanja, tj. može biti apsorbirano. Promjena energije koja se pri takvoj apsorpciji zbivaju odgovara radiovalnom zračenju (Maljković, 1992).

Tehnika je osjetljiva na promjene u molekuli i pruža mnoštvo informacija. Može biti bolji izbor od spomenutih spektrometrijskih tehnika za ispitivanje heterogenih sustava i velikog broja uzoraka. Glavni nedostatak je složenost opreme. Korištenje odgovarajućeg pulsa je bitno za dobivanje rezultata jer korištenje krivog pulsa ili krivih parametara može dati negativne rezultate (Karoui i sur., 2003).

2.2.3.3. Metode razdvajanja (separacije) - kromatografije

Po IUPAC-ovoj (Union of Pure and Applied Chemistry) definiciji (IUPAC, 1999) kromatografija je: „fizikalna metoda separacije u kojoj se sastojci koje treba razdvojiti raspodjeljuju između dvije faze, jedne koja je nepokretna dok se druga kreće (pokretna faza ili eluens) u određenom smjeru“. Može se reći da je kromatografija u stvari opći pojam za razne fizikalno-kemijske separacijske tehnike, a svima im je zajednička raspodjela komponenata između pokretne (mobilne) i nepokretne (stacionarne) faze. Kromatografske tehnike su podijeljene obzirom na fizikalno stanje ovih dviju faza (Weiss, 2004).

Prvu kromatografsku tehniku izumio je ruski botaničar Mihail Semjonovič Cvet 1903. godine tijekom istraživanja biljnih pigmenata. Primijetio je odjeljivanje otopine biljnih pigmenata klorofila i ksantofila prolaskom kroz staklenu kolonu napunjenu usitnjenim kalcijevim karbonatom. Upotrebom istog eluensa, otapala koje nosi sastojke smjese kroz nepokretnu fazu, dobivao je isti raspored boja, što nije mogla biti slučajnost. Odijeljene sastojke vidio je na koloni kao obojene vrpce pa je tehnika dobila ime kromatografija (grč. *chroma* = boja).

Princip kromatografije zasniva se na ravnotežnoj razdiobi između dviju faza; nepokretne imobilizirane u koloni ili na ravnoj podlozi i pokretne koja nosi sastojke smjese kroz sustav. Faze su odabrane tako da komponente smjese imaju različit afinitet prema njima. Plinovita ili tekuća mobilna faza nosi komponente uzorka kroz stacionarnu fazu, a odjeljivanje se temelji na razlikama u brzini kretanja komponenti kroz nepokretnu fazu.

Izbor nepokretne faze uvjetovan je prirodom ispitivanog spoja, prirodom ravnoteže kromatografskog procesa i vrstom veze koja nastaje između ispitivanog spoja i kromatografske podloge (Ziberi i Rezić, 2015). Mobilna faza je faza koja se kreće u određenom pravcu, odnosno kreće se kroz kolonu noseći uzorak koji se razdvaja. Da bi se, s obzirom na nepokretnu fazu, osigurao optimalan kromatografski sustav za željeno razdvajanje smjese, treba odabrati pogodan sastav pokretne faze. Važno je da pokretna faza bude čista, odnosno da ne sadrži nečistoće koje bi mogle smetati prilikom kromatografskih određivanja.

Uz pretpostavku da su pokretna i nepokretna faza u kontaktu dovoljno dugo da se uspostavi ravnotežno stanje procesa ionske izmjene, raspodjela komponenti

između dviju faza može se izraziti konstantom razdjeljenja (Kc), koja je jednaka omjeru koncentracija razdijeljene komponente u nepokretnoj (cS) i pokretnoj fazi (cM). Velike vrijednosti Kc predstavljaju komponente s izraženim afinitetom prema nepokretnoj fazi, dok su suprotno tome Kc vrijednosti bliske nuli karakteristika komponenti koje preferiraju pokretnu fazu. Upravo razlike u vrijednostima konstante razdjeljenja pojedinih komponenti preduvjet su koji omogućava njihovu kromatografsku separaciju (Bolanča i Ukić, 2015).

Vrijeme koje komponenta provede u sustavu naziva se vremenom zadržavanja, (t_R), i pri identičnim uvjetima analize karakteristika je pojedine komponente. Faktor zadržavanja predstavlja omjer vremena kojeg uzorak provede u nepokretnoj fazi i onog provedenog u pokretnoj fazi. Za razliku od vremena zadržavanja, faktor zadržavanja ne ovisi o brzini protoka i duljini kromatografske kolone, pa je stoga često prikladniji izraz za kvalitativnu karakterizaciju tvari. Ujedno je poznavanje faktora zadržavanja različitih komponenti dobar pokazatelj njihovog razdjeljivanja odabranom kromatografskom metodom.

Mehanizmi odjeljivanja u kromatografiji mogu biti različiti. Prema prevladavajućem mehanizmu kromatografija se dijeli na (Bolanča i Ukić, 2015):

- adsorpcijsku kromatografiju (odjeljivanje se temelji na različitim afinitetima sastojaka uzorka prema adsorpciji na površini aktivne čvrste tvari),
- razdjelnu kromatografiju (kod plinske se kromatografije odjeljivanje temelji na razlici topljivosti sastojaka uzorka u nepokretnoj fazi, a kod tekućinske na razlikama topljivosti u pokretnoj i nepokretnoj fazi),
- ionsku izmjenjivačku kromatografiju (različiti afiniteti sastojaka uzorka prema ionskoj izmjeni),
- kromatografiju isključenjem (do odjeljivanja dolazi zbog razlika u veličini, obliku ili naboju čestica),
- afinitetnu kromatografiju (kao mehanizam odjeljivanja koristi se jedinstvena biološka interakcija analita i liganda)

Ovisno o vrsti stacionarne i mobilne faze kromatografske metode se dijele u dvije skupine:

- tekućinska i
- plinska kromatografija.

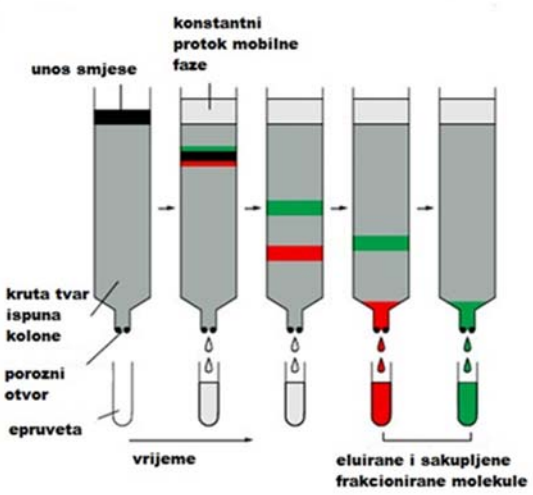
2.2.3.3.1. Tekućinska kromatografija (LC)

Tekućinska kromatografija (LC) je metoda razdvajanja supstanci na osnovu različite distribucije između čvrste stacionarne i tekuće mobilne faze. Stacionarna faza se nalazi u stupcima ili na pločama. S obzirom na kontakt između nepokretnih i pokretnih faza razlikuje se:

a) kromatografija u koloni - stacionarna faza je smještena u koloni, mobilna faza se potiskuje kroz sustav gravitacijom, nadtlakom...
b) plošna (planarna) kromatografija - stacionarna faza se nalazi na ravnoj ploči ili na papiru, mobilna faza se pomiče kroz sustav putem kapilarnog usisavanja ili gravitacije

a) Kromatografija u koloni

Kod kromatografije u koloni (slika 18) duljine puta za sve sastojke smjese su iste (duljina kolone) i definirane odabirom kolone, a vrijeme zadržavanja na koloni je karakteristična veličina sastojka smjese i za svaki pojedini sastojak je različito.

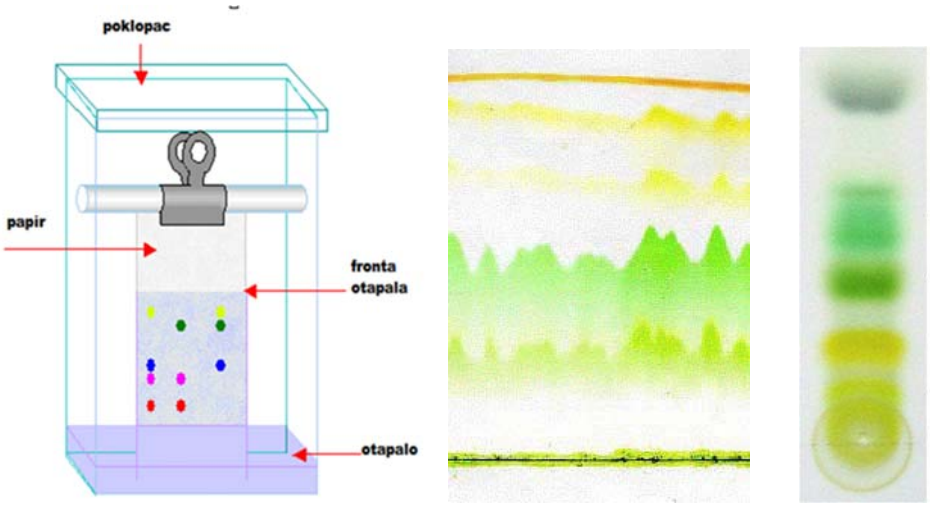


Slika 18: Kromatografija u koloni

Odijeljeni sastojci na izlazu iz kolone pomiješani samo s mobilnom fazom ulaze u detektor. Izlazni signal iz pojačala je ulazni signal za pisač.

b) Plošna (planarna) kromatografija

Kod plošne kromatografije pokretna faza je tekućina, a nepokretna faza je papir ili tanki sloj sorbensa nanesen na podlogu koja je najčešće staklo ali može biti i metalna ili polimerna folija (slika 19). Ime se izvodi prema sorbensu (nepokretna faza): papirna, tankoslojna, gel kromatografija.



Slika 19: Plošna kromatografija

Kod plošnih kromatografija vrijeme potrebno za razvijanje kromatograma je isto za sve sastojke smjese, a duljine puta koje prođu pojedini sastojci su karakteristične veličine i različite za svaki sastojak smjese. Faktor razdvajanja u plošnoj kromatografiji je omjer puteva koje su prošli sastojci smjese i puta koje je prošlo otapalo.

Primjena tekućinske kromatografije vrlo je široka: u analizi pesticida u vodi, analizi parametara kakvoće i zdravstvene ispravnosti prehrambenih proizvoda (npr. sadržaj vitamina u vitaminskim napitcima, sadržaja konzervansa, hidroksimetilfurfural (HMF) u medu, šećera, umjetnih sladila, umjetnih boja, kapsaicina u ljutoj paprici, kofeina u kola napitcima, teina u čaju i sl.), analizi različitih parametara u medicinskoj dijagnostici (hormoni, antibiotici, vitamini i dr.), dokazivanje dopinga kod sportaša i slično.

2.2.3.3.2. Plinska kromatografija (GC)

Plinska kromatografija je kromatografija kod koje je pokretna faza plin, a nepokretna faza tekućina ili krutina u koloni. To je metoda razdvajanja i detekcije hlapljivih organskih spojeva i nekih anorganskih plinova iz smjese. Prema fizičko-

kemijskim fenomenima na kojima se osnivaju kromatografije, plinska kromatografija je adsorpcijska (plin-krutina) ili razdjelna (plin-tekućina) kromatografija.

Ispitivani uzorak (smjesa tvari) uvodi se sa strujom inertnog plina nosioca u kromatografsku kolonu ispunjenu krutom ili tekućom stacionarnom fazom. Tekuća stacionarna faza može biti adsorbirana na inertnom čvrstom nosaču-diatomejskoj zemlji ili može biti imobilizirana na stijenke kapilare (kapilarne kolone).

Ako je stacionarna faza tekućina, prolazom kroz kolonu smjesa tvari se razdjeljuje između nepokretne tekuće faze i pokretne faze plina nosioca. Odjeljivanje smjese tvari provest će se pod uvjetom da imaju različitu topljivost u tekućoj stacionarnoj fazi pa će i eluiranje teći prema njihovoj topljivosti. Prva komponenta koja izlazi iz kolone je najslabije topljiva u stacionarnoj fazi. Odjeljene komponente na izlazu iz kolone pomješane su samo s inertnim plinom (mobilnom fazom) i ulaze u detektor. Detektor može biti plameno ionizacijski, detektor termičke vodljivosti, foto-ionizacijski, maseni spektrometar itd., a izbor ovisi o komponenti koja se analizira.

Plinska kromatografija ima primjenu u analizi različitih vrsta štetnih spojeva tlu, vodi i hrani (pesticidi, hlapljivi klorirani i bromirani ugljikovodici, mineralna ulja …) kao i analizi za provjeru kakvoće različitih proizvoda (npr. određivanje masnih kiselina u uljima, volumnog udjela alkohola u alkoholnim pićima i slično).

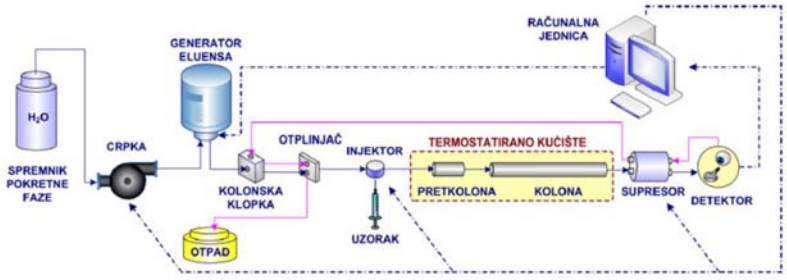
Ionska kromatografija

Ionska kromatografija je separacijska tehnika u kojoj se odjeljivanje uglavnom temelji na razlici u afinitetu sastojaka uzorka prema ionskoj izmjeni na nepokretnoj fazi. Primjenjuje se za analizu anorganskih aniona i kationa, a razvojem novih detektora upotreba se proširila na analizu organskih kiselina, ugljikohidrata, aminokiselina i proteina (Weiss, 2004).

Ionsku su kromatografiju kao novu analitičku metodu prvi put predstavili Small, Stevens i Bauman (1975). Za vrlo kratko vrijeme ionska se kromatografija razvila od postupka za određivanje nekoliko kationa i aniona u modernu tehniku za određivanje niza ionskih vrsta. Širina primjene ionske kromatografije uvelike se povećala uvođenjem elektrokemijskih i spektrometrijskih detektora. Pulsna ampermetrijska detekcija olakšala je analizu ugljikohidrata (Rocklin i Pohl, 1983). Primjena poslijekolonske obrade uzorka u kombinaciji s fotometrijskim detektorom omogućila je

određivanje teških i prijelaznih metala. Osobitu je popularnost ionska kromatografija stekla uvođenjem segmenata za prigušivanje pozadinskog šuma, tzv. supresora.

Na slici 20 prikazan je blokovski dijagram osnovnih sastavnica modernog ionskog kromatografa s konduktometrijskom detekcijom.



Slika 20: Shema modernog IC sustava s konduktometrijskom detekcijom

Zahtjevi koje IC metoda mora zadovoljiti obično se odnose na kvalitetu razdvajanja i vrijeme trajanja analize. Kvaliteta razdvajanja i vrijeme trajanja analize pak ovise o uvjetima u sustavu, prvenstveno o vrsti nepokretne faze, sastavu eluensa, protoku i temperaturi (Novak Stankov, 2015). U analitičkoj se kemiji određivanje ionskih vrsta smatra tipičnim problemom koji ima nekoliko različitih rješenja. I dok u području analize kationa već dugo postoje brze i osjetljive analitičke metode poput atomske apsorpcijske spektroskopije (AAS) i induktivno spregnute plazme (ICP), u području analize aniona je nedostatak odgovarajućih metoda visoke osjetljivosti. Uobičajene kemijske metode poput titracije, gravimetrije, turbidimetrije i kolorimetrije zahtijevaju dosta rada i vremena. Za razliku od njih, ionska kromatografija nudi brzo, selektivno i simultano određivanje većeg broja analita uz vrlo dobru osjetljivost (Weiss, 2004).

Primjena kromatografije značajno je porasla posljednjih pola stoljeća, ne samo zbog razvoja nekoliko novih kromatografskih metoda nego i zbog sve veće potrebe za boljim metodama kada je u pitanju analiza kompleksnih uzoraka (Skoog i sur., 2007). Kromatografija je postala jedna od najvažnijih metoda analitičke kemije kojom se sastojci smjese mogu razdvojiti te u tekućoj ili plinovitoj fazi ili u fluidu pri superkritičnim uvjetima identificirati i kvantificirati. Postala je rutinska metoda koja ima široku primjenu u analizi okoliša, biomedicinskim ispitivanjima, forenzičkoj analizi, farmaceutskim ispitivanjima čistoće lijekova, praćenju reaktanata i produkata sinteze u organskoj sintezi itd.

3. ANALITIKA TLA

Tlo je jedan od najvažnijih i neprocjenjivih prirodnih resursa svakog naroda. Predstavlja temeljni medij za proizvodnju hrane, stoga ga treba koristiti i čuvati na način koji vodi računa da isto pravo korištenja ne može i ne smije biti uskraćeno budućim generacijama koje slijede naš kontinuitet na ovom povijesnom prostoru. To je dinamičan sustav koji se stalno mijenja, uz stalnu izmjenu tvari i energije s geosferom, koja ga okružuje. Premda tlo, u odnosu na čitavu Zemljinu koru predstavlja neznatnu masu, jer se javlja kao vrlo tanak sloj na njenoj površini (debljina 2-3 m), njegov značaj za ljudsku populaciju je neizmjeran jer se u njemu stvaraju i zadržavaju biogeni elementi koji su neophodni za nastanak i održavanje života. Biogeni elementi nalaze se u tlu vezani u raznim primarnim i sekundarnim mineralima, organskoj tvari, adsorbirani na koloidima tla i u otopini tla.

Tlo je polifazni, polidisperzni sustav koji se sastoji od krute, tekuće i plinovite faze, a nastaje pod utjecajem pedogenetskih faktora (matični susptrat, klima, organizmi, reljef i vrijeme) i pedogenetskih procesa (trošenje primarnih minerala, stvaranje i razgradnja organske tvari sa sintezom humusa, tvorba sekundarnih minerala i organomineralnih tvari, različiti oblici migracije…), pri čemu svaki od pedogenetskih faktora, pod određenim uvjetima može imati dominantni utjecaj.

Na krutu fazu tla otpada otprilike 50 % volumena, a čine ju mineralni dio s 95 %-tnim udjelom (80 % primarni i 20 % sekundarni minerali) i organski dio s udjelom manjim od 5,0 %. Tekuća faza ili otopina tla zastupljena je s 25 %-tnim volumenom kao i plinovita faza. Živu fazu čine bakterije, gljive, aktinomicete, protozoe, nematode, gliste i dr. (5 t ha^{-1}).

Zahvaljujući svom najvažnijem svojstvu, plodnosti, tlo je sposobno biljkama pružati uvjete za rast, omogućiti sintezu određene količine organske tvari neke biljne vrste na specifičnom staništu. Tlo biljkama ne služi samo kao nosač nego je ono za biljke izvor vode, zraka, topline i neophodnih biljnih hraniva. Plodnost tla predstavlja visoku razinu integracije intenziteta i kvalitete svih činitelja plodnosti i nije ju moguće apsolutno odrediti na duže vrijeme, već se mora konstantno procjenjivati na temelju manje ili više promjenjivih činitelja plodnosti. Zbog velikog broja činitelja i višestrukih interakcija među njima integracija činitelja plodnosti tla nije ni jednostavna, ni jedinstvena. Stoga se u razvijenijim zemljama svijeta pokušavaju utvrditi i kvantificirati svi činitelji koji utječu na svojstva tla i njegovo korištenje kako bi se tlo očuvalo, zaštitilo

od degradacije, povećala njegova produktivnost i omogućilo planiranje proizvodnje dovoljne količine kvalitetne i zdravstveno ispravne hrane. Najznačajnija svojstva tla koja se rabe kao indikatori plodnosti i pogodnosti tla za optimalnu ishranu i gnojidbu kultura su: dubina, tekstura i struktura, reakcija, sadržaj humusa, sadržaj hraniva, vodni režim, sorpcijska sposobnost i stupanj opterećenosti tla štetnim tvarima.

Dubina tla je od iznimnog značaja jer o njoj ovisi ukorijenjivanje biljaka, usvajanje vode i hraniva, kao i agrotehničke mjere. Veća dubina tla podrazumijeva veći volumen opskrbe biljaka hranivima i vodom. Raspored i količina hraniva mijenja se kako u vremenu tako i po dubini tla, ovisno o značajkama tla, klimatskim prilikama i uzgajanoj kulturi, što je od iznimnog značaja za raspoloživost hraniva. Stoga se kod nekih metoda, kao što je N_{min} metoda i za pojedine nasade (vinogradi i voćnjaci) utvrđuje raspone i količine hraniva po dubini profila.

Tekstura tla predstavlja kvantitativni udio pojedinih kategorija čestica (pijeska, praha i gline) iz čijeg odnosa proizlaze sva pozitivna i/ili negativna fizikalna (ukupni porozitet, kapacitet za zrak, kapacitet za vodu, zbijenost, propusnost tla i specifična gustoća tla) i kemijska svojstva tla (reakcija tla, oksido-redukcijski procesi u tlu, opskrbljenost hranivima).

Ne umanjujući značaj svih ostalih abiotičkih i biotičkih čimbenika koji utječu na visinu i kvalitetu prinosa u ovom priručniku detaljno su obrađene samo metode i tehnike određivanja: biljno hranidbenog kapaciteta tla (opskrbljenost tla ukupnim i biljci pristupačnim makro i mikrohranivima), reakcije tla, ukupnih karbonata (% $CaCO_3$), fiziološki aktivnog vapna (% CaO), zamjenjivog aluminija te sadržaj anorganskih onečišćujućih tvari (teški metali).

Utvrđivanje stupnja opskrbljenosti tla makro i mikrohranivima predstavlja prvi korak u ostvarenju cilja optimalne gnojidbe. Samo uravnotežena ishrana, definirana vremenski i količinom, sukladno zahtjevima uzgajanih kultura, može biti polaznica uspješne biljne proizvodnje, kako glede visine tako i kakvoće prinosa. Zahvaljujući razvoju i spoznajama iz srodnih znanstvenih disciplina (kemija, kemijska tehnologija, fizika, biologija, fiziologija) kao i primjeni modernih analitičkih tehnika i preciznoj istraživačkoj opremi, u zadnjih nekoliko desetljeća bilježi se ogroman napredak u području ishrane i gnojidbe biljaka. Pri tome, „*precizna poljoprivreda*“ predstavlja najveće kemijsko postignuće u području ishrane bilja. To je čitav niz tehnologija koje tvore poljoprivredni sustav, uz podršku informacijskih tehnologija, a sve u cilju postizanja većih prinosa, uz smanjene troškove i smanjeno onečišćenje okoliša.

3.1. OSNOVNI PRINCIPI UZORKOVANJA I PRIPREMA TLA ZA KEMIJSKU ANALIZU

Uzorkovanje tla predstavlja jedan od najvažnijih i najodgovornijih poslova u cijelom analitičkom postupku, jer o njemu ovise rezultati analiza, a time ispravnost zaključaka i mjere koje se predlažu (Jenkins i sur., 1997; Franzen i Cihacek, 1998). Činjenica da preko 75 % od ukupnih grešaka napravljenih u analitičkom postupku otpada na problematiku uzorkovanja, traži da se ovom problemu pristupi stručno, sustavno, precizno, vodeći računa o svim neophodnim čimbenicima koji mogu utjecati na točnost analitičkog postupka (Ančić, 2014).

Osnovni preduvjet za uspješno uzorkovanje tla je definiranje pojmova: prosječni uzorak tla i analitička jedinica. Prema definiciji, prosječni uzorak tla predstavlja homogenu smjesu tla, sastavljenu od većeg broja pojedinačnih uzoraka (20-25), koja analizirano tlo predstavlja u pogledu fizikalnih, kemijskih i bioloških svojstava (Chesword, 2008). Broj pojedinačnih uzoraka koje je potrebno uzeti sa analizirane površine za formiranje prosječnog uzorka tla nije konstantan, već ovisi o heterogenosti površine. Ukoliko je tlo koje se analizira homogeno broj pojedinačnih uzoraka može biti manji, dok se sa heterogenošću tla broj pojedinačnih uzoraka povećava.

Pod pojmom analitička jedinica podrazumijeva se površina koju predstavlja jedan prosječni uzorak tla. Veličina analitičke jedinice nije konstanta, već se mijenja ovisno o kulturi, heterogenosti tla i cilju istraživanja. Ovu problematiku najbolje je prezentirati i pojasniti na primjeru kontrole plodnosti tla, kod koje jedan prosječni uzorak tla predstavlja površinu (analitička jedinica) od 0,5 do 5,0 ha, ovisno o strukturi biljne proizvodnje.

Ukoliko se kontrola plodnosti tla provodi na ratarskim površinama (slika 21) veličina analitičke jedinice je najveća i kreće se u rasponu od 3,0 do 5,0 ha jer su ratarske kulture slabije dohodovne u usporedbi s višegodišnjim drvenastim (voćnjaci i vinogradi) i povrtnim kulturama. Površina analitičke jedinice od 5,0 ha primjenjuje se na homogenim tlima, a površina od 3,0 ha na heterogenim tlima.



Slika 21: Kontrola plodnosti tla na ratarskim površinama

Kod višegodišnjih drvenastih kultura - voćnjaci i vinogradi (slika 22), veličina analitičke jedinice je manja u usporedbi s ratarskim površinama i kreće se u rasponu od 1,0 do 2,0 ha, na otvorenim površinama, ovisno o homogenosti tla. Ukoliko je tlo homogeno primjenjuje se veličina analitičke jedinice od 2,0 ha, a na heterogenim tlima veličina analitičke jedinice je manja i iznosi 1,0 ha.


Slika 22: Kontrola plodnosti tla u višegodišnjim drvenastim nasadima

Za razliku od uzgoja na vanjskim površinama, uzgoj višegodišnjih drvenastih kultura u zaštićenim prostorima (slika 23) je profitabilniji, stoga je i veličina analitičke jedinice značajno manja. Kod konvencionalnog uzgoja voća u zaštićenim prostorima (uzgoj u tlu, slika 23) veličina analitičke jedinice je 100 do 5000 m^2, a u hidroponskom uzgoju voća veličina analitičke jedinice je 10 do 100 m^2 površine.



Slika 23: Uzgoj višegodišnjih drvenastih kultura u zaštićenim prostorima

Veličina analitičke jedinice na površinama koje se koriste za uzgoj povrtnih kultura je različita ovisno o načinu uzgoju. Ukoliko je uzgoj povrtnih kultura na otvorenim površinama (slika 24), veličina analitičke jedinice vrlo je slična onoj koju koristimo za višegodišnje drvenaste kulture i iznosi od 1,0 do 2,0 ha. Kao i u prethodnim slučajevima veća analitička jedinica primjenjuje se na homogenim tlima, a manja površina analitičke jedinice na heterogenim tlima.



Slika 24: Uzgoj povrtnih kultura na otvorenim površinama

Ako se radi o uzgoju povrtnih kultura u zaštićenim prostorima - staklenici i plastenici (slika 25), veličina analitičke jedinice je značajno manja i kreće se u rasponu od 100 do 5000 m^2 za konvencionalni način uzgoja (uzgoj u tlu), te od 10 do 100 m^2 površine za hidroponski uzgoj.



Slika 25: Uzgoj povrtnih kultura u zaštićenim prostorima

Kod uzimanja prosječnih uzoraka tla u svrhu praćenja dinamike pojedinih biljnih hraniva u tijeku vegetacije (gnojidbeni poljski pokusi), broj uzorkovanja je definiran, a veličina analitičke jedinice određuje se računski, u cilju eliminiranja utjecaja sondažnih mjesta na fizičke, kemijske i biološke procese u tlu. Na osnovu poznatog minimalnog razmaka između bušotina (35-40 cm), koji ovisi o tipu tla, mehaničkom sastavu, mikro reljefu agrotehničkim zahvatima, rasporedu oborina itd. moguće je izračunati minimalno potrebnu površinu jedne pokusne parcelice (analitička jedinica):

$S=X^2$ **$x = a(n-1) + 2b$**

S = ukupna površina pokusne parcelice u m^2
X = stranice pokusne parcelice u m
a = minimalna udaljenost bušotina u m
n = broj bušotina
b = izolacijski pojas za svaku bušotinu (0,5 m)

Zadatak

Na temelju poznatih parametara izračunajte minimalnu veličinu analitičke jedinice u gnojidbenom poljskom pokusu u kojem se prati dinamika dušika. Kultura u pokusu je salata, biljka kratke vegetacije za koju su predviđena tri uzorkovanja tla.

a = 0,35 m
n = 30 (3 x 10)
b = 0,5 m
S = ?

x = 0,35 x (30-1) + 2 x 0,5
x = 0,35 x 29 + 1
x = 11,15 m
S = $11,15^2$ = **124 m²**

U konkretnom slučaju, utvrđena vrijednost od 124 m^2 je minimalna površina jedne analitičke jedinice (parcelice) koja osigurava eliminaciju utjecaja sondažnih jama.

Ovisno o tome radi li se o mikro ili makro poljskom pokusu (slike 26 i 27), veličina analitičke jedinice kreće se u rasponu od 10 m^2 do 1000 m^2, pa i više. U prikazanim slučajevima svaka parcelica u pokusu predstavljena je jednim prosječnim uzorkom.



Slika 26: Gnojidbeni mikro poljski pokusi



Slika 27: Gnojidbeni makro poljski pokusi

U odnosu na sve do sada prikazane situacije, posebnost predstavljaju vegetacijski pokusi u loncima (slika 28). Veličina analitičke jedinice u vegetacijskim

pokusima definirana je volumenom jednog lonca, a volumen lonca određen je na temelju broja uzorkovanja i vrstom analiza.



Slika 28: Vegetacijski pokusi u loncima

3.1.1. UZORKOVANJE TLA

Postoji više načina uzorkovanja tla koji se međusobno, u manjoj ili većoj mjeri, razlikuju, međutim svi imaju zajednički cilj, a to je da uzorak mora biti reprezentativan, što znači da u potpunosti predstavlja površinu sa koje je uzet. Uzimanje prosječnih uzoraka tla treba biti posebno razrađeno s obzirom na cilj i vrstu analitičkih istraživanja, koja će se u njima provesti. U skladu s tim potrebno je definirati: način uzorkovanja, veličinu prosječnog uzorka, vrijeme uzorkovanja, označavanje, konzerviranje, transport te dalji postupak s uzorcima tla do završetka analiza i njihovog spremanja.

3.1.1.1. Način uzorkovanja

Prije samog izlaska na teren i uzorkovanja tla prethodi kvalitetna priprema, koja uključuje prikupljanje odgovarajućih karata (topografsku kartu, namjensku pedološku kartu…), kopije katastarskih planova s pravilnim nazivima i oznakama površina, potreban pribor i alat za rad na terenu (sonde, vrpce, metar, GPS uređaj, štihača, kramp, nož, vrećice) te dnevnik za vođenje evidencije uzimanja uzoraka i posebna zapažanja, koja bi mogla biti korisna pri interpretaciji dobivenih rezultata.



Slika 29: Karta istraživanog područja s prostornim rasporedom uzoraka

Po dolasku na teren prvi korak kojeg je potrebno napraviti je rekognosticiranje terena. Na temelju vizualne dijagnostike tla, potpomognute kvalitativnim i polukvantitativnim metodama moguće je izbjeći ili u značajnoj mjeri smanjiti rizik od nepreciznog iscrtavanja pojedinih analitičkih jedinica. Ovaj posao obavljaju stručne osobe koje imaju dostatna znanja ne samo iz područja ishrane bilja nego i iz srodnih znanstvenih disciplina kao što su pedologija i kemija.

Unatoč činjenici da je vizualna dijagnostika u velikoj mjeri subjektivna metoda, njena primjenjivost na terenu je nezaobilazna i predstavlja vrlo vrijedan alat, ukoliko se nađe u rukama za to kvalificiranih osoba. Vizualna dijagnostika tla temelji se na sposobnosti promatrača da uoči i prepozna sve razlike u pogledu fizikalno-kemijskih značajki tla (prisutnost skeleta, mehanički sastav sitnice, boju tla, vodni režim tla…), razlike u reljefu (mikro i makro depresije) te simptome nedostatka ili suviška pojedinih hraniva na biljkama. Dubinskom analizom svih navedenih čimbenika dijagnostičar donosi zaključak o homogenosti ili heterogenosti površine koja se analizira. Ovisno o strukturi biljne proizvodnje te heterogenosti površine, okvirno se definira raspored, veličina i broj analitičkih jedinica, dok se njihova stvarna veličina i broj definiraju na terenu, na temelju rezultata kvalitativnih (utvrđivanje mehaničkog sastava tla izradom valjčića, dokazivanje prisutnosti karbonata primjenom 10 % HCl) i/ili polukvantitativnih metoda (npr. Morganova metoda), koje su brze i jednostavne. Tako je na temelju

razlika u boji tla (slika 30) moguće zaključiti radi li se o heterogenim tlima, različito opskrbljenim humusom, a u skladu s tim i različitom količinom ukupnog dušika. Stoga pri iscrtavanju granica analitičkih jedinica treba voditi računa da ne dođe do miješanja različitih tipova ili podtipova tala, jer to može imati negativne posljedice na konačne rezultate analiza, a time i na zaključke i mjere uređenja koje se predlažu.



Slika 30: Različiti tipovi tla

Osim u boji, razlike mogu biti i u količini, rasporedu i dubini pojave skeleta (slika 31), što u značajnoj mjeri može utjecati na točnost rezultata i zaključke koji će iz njih proizići ukoliko se uzorci tla ne uzmu na ispravan način. Stoga je miješanje uzoraka sitnice tla (čestice manje od 2,0 mm) s površina na kojima je prisutno 10 % skeleta i uzoraka sitnice sa 70 % skeleta pogrešno, jer se radi o tlima s bitno različitim biljno hranidbenim kapacitetom i različitim fizikalnim svojstvima.



Slika 31: Tla s različitim udjelom, rasporedom i dubinom pojave skeleta

Osim toga, vizualnom dijagnostikom tla mogu se uočiti i razlike u vodnom režimu tla. Stagniranje vode na površini, prisutnost vode u sloju nižem od 1,0 m i izostanak vode u zoni rizosfere (slika 32) pokazatelj su da se radi o tlima različitih

fizikalno-kemijskih svojstava i miješanje ovih uzoraka nije moguće bez negativnih posljedica na rezultate analiza tla.



Slika 32: Razlike u vodnom režimu tla

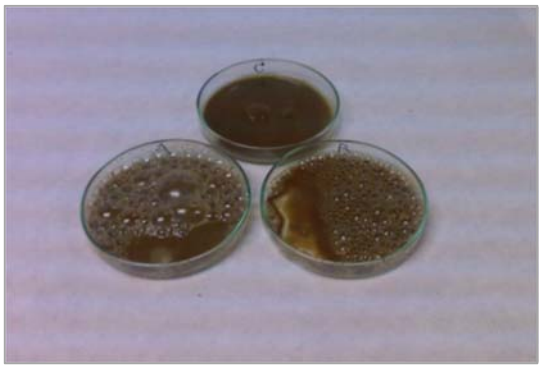
Vizualnom dijagnostikom tla moguće je utvrditi i razlike u položaju pojedinih parcela. „Razigrani“ reljef, kao što je prikazano na slici 33, ne omogućuje iste uvjete za rast i razvoj biljaka. Na padinama postoji rizik od pojave erozije, klizišta, ispiranja hraniva, a u udolinama pojačano zadržavanje vode, veći rizik od pojave rano proljetnih mrazeva i bitno drugačija fizikalno-kemijska svojstva tla. Sve su to razlozi zbog kojih se ne smiju miješati uzorci tla uzeti na padinama s onima koji su uzeti u depresijama ili podnožju padina.



Slika 33: „Razigrani“ reljef

3.1.1.2. Raspored i veličina analitičkih jedinica

Točan raspored i veličina analitičkih jedinica određuje se na terenu, nakon provedene vizualne dijagnostike primjenom kvalitativnih i/ili polukvantitativnih metoda. Koristeći se kvalitativnom metodom dokazivanja karbonatnosti tla pomoću 10 %-tne HCl (slika 34), moguće je na temelju intenziteta pjenjenja tla procijeniti o kojoj karbonatnosti tla se radi, a sukladno tomu i napraviti raspored i odrediti veličinu analitičkih jedinica.



Slika 34: Kvalitativno dokazivanje karbonatnosti tla 10 %-tnom HCl

To znači da se prosječni uzorak tla treba formirati od pojedinačnih uzoraka koji spadaju u istu klasu karbonatnosti. U slučaju da se radi o tlima različito opskrbljenim biljci pristupačnim hranivima (fosforom, kalijem, dušikom…), precizno iscrtavanje granica analitičkih jedinica nije moguće bez primjene polukvantitativnih terenskih metoda (slika 35).

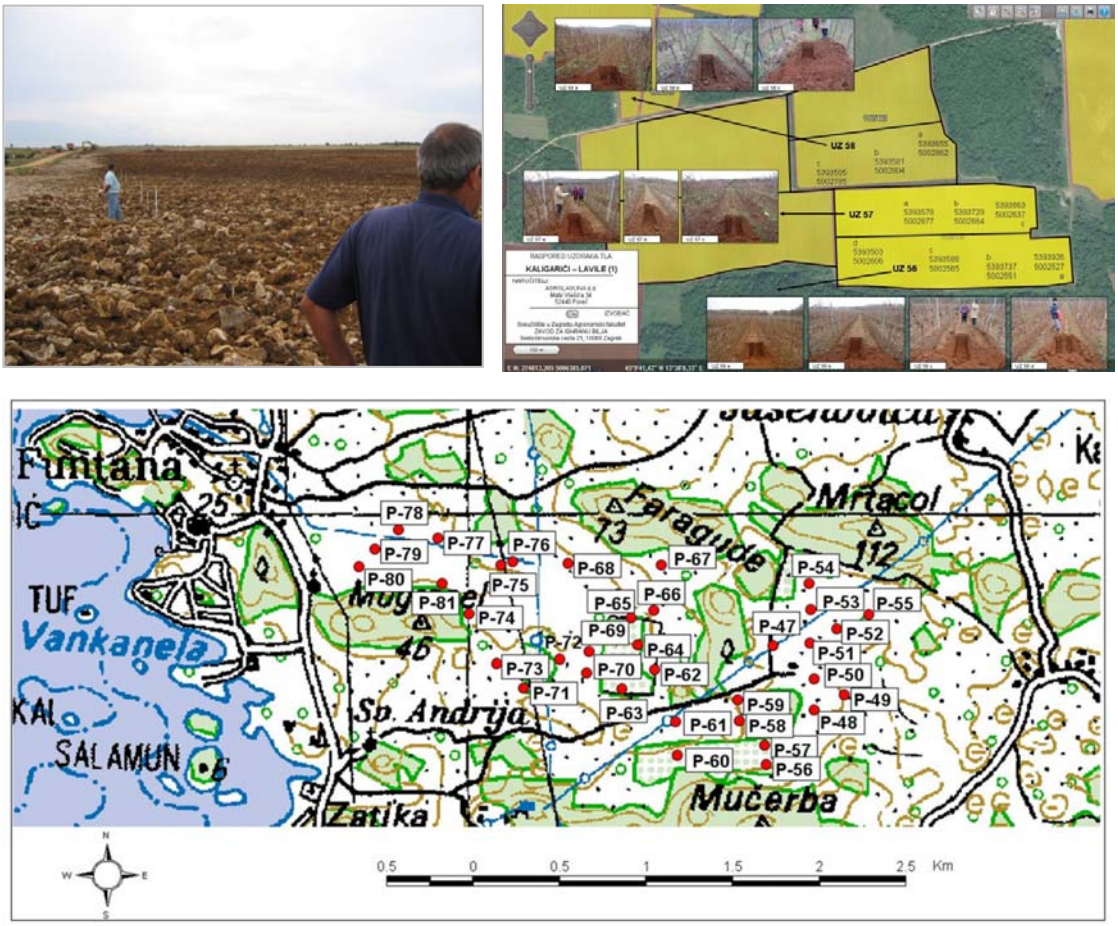


Slika 35: Pribor za polukvantitativne metode

Ovim metodama dobivaju se opisne ocjene stupnja opskrbljenosti tla hranivima, na temelju kojih se provode grupiranja uzoraka prema klasama opskrbljenosti. Na taj

način svaki prosječni uzorak tla formira se od 20 do 25 pojedinačnih uzoraka koji spadaju u istu klasu opskrbljenosti tla hranivima, što znači da će jedan prosječni uzorak biti formiran od 20 do 25 uzoraka slabo opskrbljenih određenim elementom, drugi uzorak od 20 do 25 pojedinačnih uzoraka dobro opskrbljenih ili bogato opskrbljenih tim elementom.

Na temelju dobivenih rezultata provode se mjerenja i točno označavanje pojedinih analitičkih jedinica u prostoru (slika 36). GPS uređajem skidaju se koordinate analitičkih jedinica koje se nakon toga prenose u odgovarajući sustav i ucrtavaju na karte s pripadajućim koordinatama.



Slika 36: Mjerenja i označavanje analitičkih jedinica

3.1.1.3. Alati za uzorkovanje tla

Uzorkovanje tla može se provesti na različite načine, ovisno o veličini površine, strukturi biljne proizvodnje, stjenovitosti tla i reljefu. Uzorci tla mogu se uzimati ručno i/ili strojno. Strojno uzorkovanje tla (hidraulične sonde priključene na traktor) prihvatljivo je uglavnom na velikim i ravnim površinama (livade, ratarske površine), bez skeleta, stoga je u ovom priručniku fokus stavljen na ručno uzorkovanje tla.



Slika 37: Strojni uređaj N2012 za uzorkovanje tla

Uređaj N2012 (slika 37) moguće je postaviti na različite tipove vozila, a pogon može biti vlastiti ili od priključnog vozila. Za uzorkovanje tla koristi se svrdlo. Uzorci se uzimaju na dubini do 30 cm i odlažu u posude, a ciklus uboda je svakih 3-5 sekundi. Upravljanje uređajem je daljinsko, iz vozila i može raditi uz pomoć GPS sustava.

Alati koji se mogu koristiti za ručno uzorkovanje tla su brojni (sonde, svrdla, štihače, noževi, krampovi, lopate, lopatice…), a izbor alata ovisi u prvom redu o mehaničkom sastavu tla, prisutnosti skeleta i cilju istraživanja. Neovisno, o tome koji će se alati koristiti za uzorkovanje tla, zajedničko za sve njih je da trebaju biti izrađeni od nehrđajućeg čelika ili kromirani da bi se spriječilo onečišćenje uzoraka. Druga vrlo važna stvar je da lako prodiru u tlo i zahvaćaju svaki put istu količinu tla (Bashour i Sayegh, 2007).

Uzorkovanje tla svrdlima i sondama

Uzorkovanje tla svrdlom ili sondom je najpoželjniji, najkvalitetniji i najpreciznji način ručnog uzorkovanja, ukoliko to prilike na terenu dozvoljavaju. Postoje različite izvedbe ovih alata za različite tipove tala. Osnovne razlike između svrdla i sonde (slika 38) su u tome što je svrdlo alat koji ima oštricu sa spiralnom izvedbom dijela svrdla, tako da je utiskivanje u tlo omogućeno njegovim okretanjem dok su sonde alati koji se utiskuju u tlo bez nužne vrtnje i obično su cjevastog ili žljebastog oblika, s oštricom na vršnom dijelu koja siječe tlo i omogućuje njegovo uzorkovanje u izmijenjenom ili neizmijenjenom stanju (Pernar i sur., 2013). Kada govorimo o svrdlima za uzorkovanje tla, kod nas su u najširoj primjeni nizozemska ili Edelmanova svrdla, obalna svrdla i spiralna svrdla koja mogu biti različite izvedbe. Nizozemska ili Edelmanova svrdla namijenjena su uzorkovanju tla na površinama bez skeleta. Radni dijelovi svrdla prilagođeni su za različite tipove tala, tako postoje svrdla za glinovita, ilovasta i pjeskovita tla (slika 39). Svrdla se sastoje od dvije uspravne, paralelne oštrice, koje su na vrhu spojene u spiralni vrh svrdla, što omogućuje da se rotiranjem svrdlo utiskuje u tlo, dolazi do djelomičnog miješanja tla i njegova utiskivanja i punjenja svrdla.



Slika 38: Svrdlo (lijevo), sonda



Slika 39: Edelmano svrdlo s T-nastavkom i radnim tijelom prilagođenim za uzorkovanje na glinovitim, ilovastim i pjeskovitim tlima



Slika 40: Uzorkovanje tla na terenu

Na tlima koja su skeletna ili skeletoidna uzorke tla nije moguće uzimati Edelmanovim svrdlima, već se koriste obalna svrdla. Za razliku od nizozemskog svrdla, obalna svrdla mogu se koristiti i za uzorkovanje skeletnih tala, što omogućuju razlike u izvedbi radnog tijela svrdla (slika 41). Kod ovog svrdla postoje dvije zaobljeno-trokutaste vršne oštrice, čiji je razmak konstrukcijski prilagođen za uzorkovanje na različitim tlima (skeletnim, pjeskovitim, ilovastim i glinastim).



Slika 41: Različite izvedbe obalnog svrdla za skeletno (lijevo), pjeskovito, ilovasto i glinasto tlo (desno)

Spiralna svrdla nemaju širu primjenu u uzorkovanju, a koriste se u ekstremnim uvjetima kada je tlo jako zbijeno i/ili skeletno, a još češće se koriste u svrhu probijanja skeletnih i zbijenih slojeva, pri korištenju drugih svrdala. Na manje skeletnim tlima koriste se svrdla promjera s 2 do 5 cm, a na skeletnim tlima kada treba uklanjati skelet koriste se svrdla promjera 10 cm.

Sonde koje se koriste za uzorkovanje tla mogu biti različite izvedbe, a najčešće se koriste žljebaste (slika 42) i cjevaste sonde (slika 42).



Slika 42: Žljebasta sonda



Slika 43: Cjevasta sonda

Žljebaste sonde koriste se za uzorkovanje pojedinačnih i kompozitnih uzoraka, koji se tretiraju kao uzorci tla fizički izmijenjenog (narušenog) stanja. Napravljene su od cijevi koja je razrezana uzdužno, nakon čega se na mjestima uzdužnog i poprečnog reza izradi oštrica. Najčešće se na vrhu sonde ostavlja dio cijevi u obliku prstena, koji je oštar, što omogućuje uzimanje valjkastih uzoraka tla s malo ili neznatno narušenim fizičkim stanjem tla.

Za razliku od žljebaste sonde, cjevasta sonda se koristi za uzorkovanje tla u fizički neizmijenjenom stanju. Tijelo sonde je bitno drugačije i nije razrezano kao kod žljebaste sonde, a može biti s oštricom i cilindrom ili cjevastom zaštitnom košuljicom uzorka. Na slici 43 prikazana je cjevasta sonda s klizećim utegom i tijelo s amortizirajućom glavom, zatezačem sječiva i cilindrom.

U novije vrijeme za uzorkovanje tla sve više se koristi strojno-ručno uzorkovanje, koje u značajnoj mjeri ubrzava i olakšava sam proces uzorkovanja. Premda se mogu koristiti svrdla i sonde, u široj primjeni je uzorkovanje sondama (slika 44).



Slika 44: Strojno-ručno uzorkovanje tla

Osim svrdlima i sondama, uzorci tla mogu se uzimati i štihačom te pedološkim nožem. Način uzorkovanja štihačom prikazan je na slici 45. Štihača se zabija na dubinu uzorkovanja 0-30 i/ili 30-60 cm. Da se ne bi uzimala cijela masa tla, pedološkim nožem zareže se šnita tla širine 2-3 cm i visine koliko je tijelo štihače. Na skeletnim tlima, na kojima nije moguće uzeti uzorke svrdlom, sondom i štihačom, uzorci se uzimaju krampom i pedološkim nožem. Krampom se otvaraju pedološke jame odgovarajuće dubine i iz njih se pedološkim nožem uzimaju uzorci tla.



Slika 45: Uzorkovanje tla štihačom

3.1.1.4. Metode uzorkovanja tla

Postoji više metoda (načina) uzimanja uzoraka tla. Prostorni raspored uzorkovanja ovisi u prvom redu o veličini i obliku površine koja se analizira te o cilju istraživanja (kontrola plodnosti tla, gnojidbeni pokusi, dinamika hraniva u tlu, kartiranje tla, utvrđivanje onečišćenja tla…). Najčešći načini prostornog rasporeda uzorkovanja su:

1. Nesustavno statističko uzorkovanje
2. Kružna metoda uzorkovanja
3. Sustavno statističko uzorkovanje
4. Randomizirano slučajno uzorkovanje
5. Stratificirano randomizirano uzorkovanje

Nesustavno statističko uzorkovanje tla primjenjuje se uglavnom na manjim, homogenim površinama s relativno niskom varijabilnošću kemijskih i/ili fizikalnih svojstava tla. Primjenjiv je na oraničnim površinama, voćnjacima i vinogradima. Riječ je zapravo o shematskom uzorkovanju koje se provodi u obliku slova ili znakova (slika

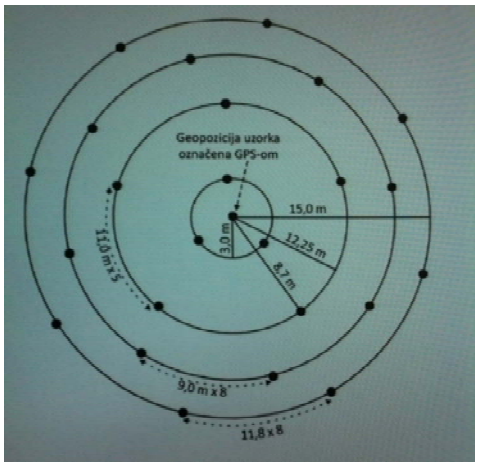
46). Ovaj način prostornog rasporeda uzorkovanja rasprostranjen je u cijelom svijetu i njegova osnovna značajka je ta da se pojedinačni uzorci uzimaju sa cijele površine i da se od njih pripremaju prosječni uzorci tla. Površina sa koje se uzima jedan prosječni uzorak je najčešće 0,5, 1,0 i 2,0 ha, a za pripremanje jednog prosječnog uzorka potrebno je uzeti 20-25 pojedinačnih uzoraka.



Dijagonalno Cik-cak W-sustav

Slika 46: Načini uzorkovanja tla

Kružna metoda uzorkovanja je prostorni raspored uzorkovanja koji se primjenjuje na većim površinama. Ideja da se pojedinačni uzorci tla ne uzimaju s cijele površine, nego s „kontrolnih parcela“ veličine 3-5 ha, nastala je u Švedskoj. Prema autoru ove metode, Fredriksonu (1968), tzv. „punkt metoda“ ili „metoda kruga“ daje pouzdanije i značajno preciznije rezultate u odnosu na metodu uzorkovanja kod koje se prosječni uzorak tla uzima s cijele površine. Prostorni raspored pojedinačnih uzoraka tla, prema „metodi kruga“ prikazan je na slici 47.

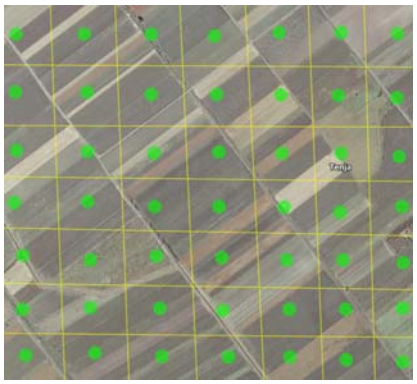


Slika 47: Metoda kružnog uzorkovanja (uzimanje referentnog uzorka)

Kao što se može vidjeti sa slike 47, kontrolna parcelica je krug površine 707 m^2, promjera 30 m i reprezentant je površine od 3-5 ha. S kontrolne parcele pojedinačni uzorci tla uzimaju se po točno definiranom rasporedu. U centru promjera 6 m uzima se

jedan, u prvom krugu 3, drugom krugu 5, a u trećem i četvrtom krugu po 8 uzoraka, što ukupno čini 25 pojedinačnih uzoraka, od kojih se miješanjem i homogeniziranjem dobije jedan prosječni uzorak. Pri ponovljenom istraživanju uzorci tla uzimaju se na isti način i sa istih kontrolnih parcela što znači da se s GPS uređajem moraju očitati njene koordinate koje se poslije unose na odgovarajuće karte.

Sustavno statističko uzorkovanje temelji se na GIS (geografski informacijski sustav) i GPS tehnologiji, na postavljanju kvadratne mreže preko područja na kojem se trebaju provesti istraživanja. Radi se o pravilnoj mreži, rasporedu točaka uzorkovanja tla. Ovaj način uzorkovanja je primjenjiv za izradu raznih vrsta karata, s posebnim naglaskom na namjenske karte kao što je procjena pogodnosti tla (slika 48).



Slika 48: Sustavno statističko uzorkovanje



Slika 49: Randomizirano uzorkovanje

Randomizirano (slučajno) uzorkovanje (slika 49) provodi se u onim slučajevima kada je distribucija opskrbljenosti tla pojedinim hranivima ili stupanj onečišćenja određenog područja ili dijelova parcele nepravilan

Primjena GIS i GPS tehnologije pri uzorkovanju tla

Uvođenjem GIS i GPS tehnologije u poljoprivredu započinje razvoj nove grane u poljoprivredi pod nazivom „precizna poljoprivreda“. Temelji se na većoj točnosti i većem broju informacija koje su neophodne za donošenje ispravnih odluka o količinama, vrsti, načinu i vremenu primjene gnojiva. Geografski informacijski sustav (GIS) sastoji se od hardvera i softvera za unos, spremanje, preuzimanje, transformaciju, mjerenje, grupiranje i prikaz prostornih podataka koji su digitalizirani i

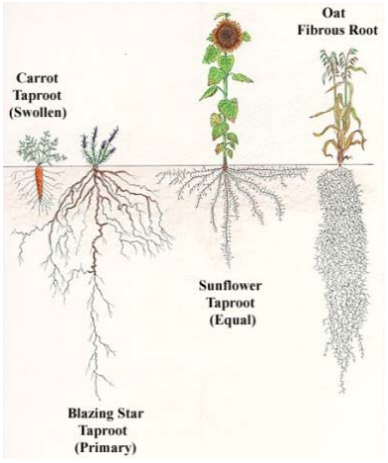
prenijeti u odgovarajući koordinatni sustav. Globalna mreža satelita (GPS) predstavlja mrežu satelita koji emitiraju signale određujući na taj način svoju poziciju. Praktična primjena GPS tehnologije u uzorkovanju i analizi tla započinje u zadnjem desetljeću 20 st. (James i sur., 2004).

U praksi se koriste dvije vrste strojeva kojima se omogućuje satelitska kontrola plodnosti tla. Jedna vrsta strojeva koristi se za uzimanje uzoraka tla iz sloja 0-25 ili 0-60 cm, a druga vrsta strojeva za uzorkovanje tla iz dva sloja 0-30 i 30-60 cm dubine (voćnjaci i vinogradi). Uzorci tla se dostavljaju u laboratorij na analizu i na temelju dobivenih rezultata predlaže se gnojidba. Kontrola plodnosti tla korištenjem GPS tehnologije obavlja se svakih pet godina na točno određenim točkama da bi se faktor heterogenosti sveo na minimum i da nema negativnog utjecaja na rezultate analiza. Iskustva zemalja koja ovaj sustav koriste u svrhu racionalizacije gnojidbe govore da je gnojidba temeljene na GPS tehnologiji ekonomski opravdana na površinama većim od 15 ha.

3.1.1.5. Dubina uzorkovanja

Dubina uzorkovanja tla nije konstantna, određena je ovisno o: cilju istraživanja, uzgajanoj kulturi, podlozi, dubini obrade, skeletnosti tla, pokretljivosti elemenata u tlu i agrotehničkim mjerama. Ako je cilj istraživanja kontrola plodnosti tla, najčešća dubina uzorkovanja na ratarskim površinama je od 0-30 cm. Na površinama namijenjenim uzgoju povrtnih kultura to je dubina od 0-30 cm ili dvije dubine 0-15 i 15-30 cm, ovisno o biljnoj vrsti. U zaštićenim prostorima (staklenicima i plastenicima) najčešća dubina uzorkovanja je 0-25 cm. Zbog specifičnosti biljnog pokrivača na livadama i pašnjacima najčešća dubina uzorkovanja tla je iz sloja 0-30 cm ili iz dva sloja 0-10 i 10-30 cm.

U odnosu na ratarske i povrtne kulture, kod kojih se uzorci uzimaju iz sloja 0-30 cm, kod višegodišnjih drvenastih kultura (voćnjaci i vinogradi) uzorci tla se uglavnom uzimaju iz dva sloja 0-30 i 30-60 cm dubine. Međutim, i tu postoje određene razlike ovisno biljnoj vrsti, podlozi i mehaničkom sastavu tla. U slučaju bobičastog voća (borovnica, aronija, kupina, malina…) uzorci se uzimaju iz sloja 0-20 cm i 20-40 cm dubine, a kod ostalih voćnih vrsta iz slojeva 0-30 i 30-60 cm. Razlike u dubini uzorkovanja postoje i unutar iste voćne vrste, ukoliko su cijepljene na različitim podlogama ili se uzgajaju na tlima različitog mehaničkog sastava. Tako npr. jabuke cijepljene na generativnim podlogama (sjemenjaku) imaju značajno veću dubinu prodiranja korijena u odnosu na jabuke cijepljene na slabo bujnim vegetativnim podlogama (M9). Stoga se uzorci tla u voćnjacima jabuke na generativnim i bujnim vegetativnim podlogama uzimaju iz slojeva 0-30 i 30-60cm, a u voćnjacima na slabo bujnim podlogama iz sloja 0-40 cm ili iz slojeva 0-20 i 20-40 cm dubine. Ovisno o mehaničkom sastavu tla, dubina prodiranja korijena, a time i dubina uzorkovanja tla za analizu manja je na tlima težeg mehaničkog sastava (glinasta tla) u odnosu na pjeskovita tla. Kod jabuke, sorta 'Jonatan' na glinovitom tlu, do 60 cm dubine nalazi se 70 %, a na pjeskovitom tlu 50 % od ukupne mase korijena. Kod trešnje je utvrđeno da se na dubini tla od 0-20 cm nalazi 17,8 %, a u sloju 11-50 cm, dubine čak 73 % od ukupne mase korijena (Papp i Tamási, 1979).



Pored navedenog, značajan utjecaj na dubinu uzorkovanja tla u voćnjacima mogu imati i odgovarajuće agrotehničke mjere, kao što su sustavi za fertirigaciju jer se u tom slučaju dubina prodiranja korijena značajno smanjuje.



Slika 50: Razlike u dubini, masi i volumenu korijena

Biljke imaju na raspolaganju dostatnu količinu vode i hraniva u relativno plitkom sloju i nemaju potrebu za „traganjem“ i prodiranjem korijena u dublje slojeve tla. Razlike u dubini, masi i volumenu korijena prikazane su na slici 50, za tri različita slučaja: maslinik sa postavljenim sustavom za fertirigaciju i dva maslinika bez sustava za fertirigaciju.

Kako je primarni cilj kontrole plodnosti tla utvrđivanje koncentracije pojedinih hraniva u tlu i racionalna gnojidba temeljena na dobivenim rezultatima analiza, važno je poznavati mobilnost pojedinih iona u tlu. U pogledu mobilnosti, najpokretljiviji je nitratni ion (NO_3^-), koji se kao anion ne veže na adsorpcijski kompleks i vrlo lako se ispire u dublje slojeve tla. Stoga, u cilju racionalnije gnojidbe dušičnim gnojivima, uzorke tla bi trebalo uzimati iz cijele zone (dubine) rasprostiranja korijena (za pšenicu 90 cm, kukuruz 120 cm, šećernu repu do 150 cm dubine, sjemenski kukuruz 60 cm, povrtne kulture 30 cm, vinovu lozu i voćne vrste 60 cm) i N_{min} metodom utvrditi količine i raspored mineralnog dušika po dubini profila.

Za razliku od nitratnog iona, fosfatni ion je slabo pokretljiv u tlu i najvećim dijelom kemijski je vezan u površinskom sloju tla. Zbog formiranja teško topljivih spojeva, fosfor se slabo ispire u dublje slojeve tla, stoga je i koeficijent njegovog iskorištenja iz gnojiva vrlo nizak i kreće se u rasponu od 5-30 %. Posebno nizak koeficijent iskorištenja fosfora je na dubokim crvenicama i ne prelazi vrijednost od 8 %. Stoga je za potrebe kontrole plodnosti tla ovim elementom uzorke tla dovoljno uzeti iz sloja 0-30 i 30-60 cm dubine.

U odnosu na dušik, mobilnost kalija u tlu značajno je manja, dok je u usporedbi s fosforom puno veća. Njegova pokretljivost u tlu određena je dinamičkom ravnotežom između pojedinih oblika kalija, odnosno između kalija u otopini tla i kalija vezanog u mineralima. Sadržaj kalija u tlu veći je u tlima težeg mehaničkog sastava (glinasta tla) u odnosu na pjeskovita tla, a koeficijent iskorištenja kalija iz gnojiva može biti i do 70 %. Dubina uzorkovanja tla za potrebe utvrđivanja stupnja opskrbljenosti tla kalijem je 0-30 i 30-60 cm.

3.1.1.6. Vrijeme uzorkovanja tla

Vrijeme uzorkovanja tla jedan je od važnijih čimbenika o kojem ovisi točnost i preciznost cijelog analitičkog postupka, a time i mjere koje se predlažu u pogledu gnojidbe. Intenzitet kemijskih i biokemijskih procesa u tlu nije konstantan već se mijenja tijekom godine, a time i koncentracije pojedinih biljci pristupačnih hraniva. Ovaj problem dodatno kompliciraju i razne agrotehničke mjere, s posebnim naglaskom na gnojidbu tla. Vremenski interval od gnojidbe do uzorkovanja tla ne bi smio biti kraći od tri mjeseca. Stoga ovom problemu treba pristupiti odgovorno, vodeći računa o cilju za koji se istraživanja provode.

Ukoliko se radi o kontroli plodnosti tla, najpogodnije vrijeme uzorkovanja na ratarskim površinama je vrijeme nakon žetve ili berbe (Pernar i sur., 2013). Kod podizanja voćnjaka i vinograda uzorci tla uzimaju se dovoljno prije sadnje, kako bi se na temelju dobivenih rezultata analiza mogla predložiti kvalitetna gnojidba tla na zalihu organskim i mineralnim fosfornim i kalijevim gnojivima. U podignutim nasadima uzorci tla uzimaju se po završetku vegetacije, nakon opadanja lišća.

Optimalno vrijeme uzorkovanja nije isto za sve vrste analiza. Za utvrđivanje kiselosti tla optimalno vrijeme je jesen, za određivanje fizikalnih svojstava tla i stupnja opskrbljenosti tla biljci pristupačnim fosforom i kalijem optimalno vrijeme je proljeće ili jesen (u tijeku vegetacije).

Ukoliko se prati dinamika mineralnog dušika ili nekog drugog hraniva u tlu, uzorci se uzimaju tijekom cijele godine ili po fazama vegetacije, ili po nekom drugom definiranom planu uzorkovanja. Važno je istaknuti vrijeme u kojem se uzorci tla ne bi smjeli uzimati. Osim u iznimnim slučajevima, uzorci tla se ne bi smjeli uzimati u uvjetima potpune saturacije, ekstremno suhim uvjetima (točka venuća), kada je tlo smrznuto i za vrijeme oborina.

3.1.1.7. Masa prosječnog uzorka tla

Masa prosječnog uzorka tla koju je potrebno dostaviti u laboratorij na analizu određena je brojem i vrstom analiza. Ukoliko se radi o kemijskoj analizi za potrebe kontrole plodnosti tla dostatna masa uzorka je 0,5 do 1,0 kg (Chesword, 2008). Ako se uz osnovne kemijske analize određuje i količina mineralnog dušika u tlu (N_{min}), u tom

slučaju potrebna masa tla je nešto veća i iznosi 1,0-1,5 kg. Razlog tome je što se za potrebe N_{min} metode uzima određena masa tla za analizu (najčešće je to 50 grama prirodno vlažnog tla) i određena masa tla za utvrđivanje količine vode u prirodnom uzorku tla. Kada se uz kemijska svojstva treba odrediti fizikalna i mikrobiološka svojstva, najčešća masa tla koja se uzima je 2,0-3,0 kg.

Neovisno o načinu uzorkovanja, potrebna masa prosječnog uzorka tla dobiva se usitnjavanjem, miješanjem i homogeniziranjem pojedinačnih uzoraka, po metodi „četvrtanja“ (Hesse, 1972), slika 51.



Slika 51: Formiranje prosječnog uzorka tla postupkom „četvrtanja“

Pojedinačni uzorci tla najprije se dobro usitne i izmiješaju u kanti, nakon čega se isipaju na čistu papirnatu ili plastičnu podlogu. Kompletnu masu tla treba raširiti na podlozi i podijeliti na četiri dijela. Iz svake četvrtine uzima se „prstohvat“ tla, nakon čega se tlo ponovno miješa i podijeli na četiri dijela. Postupak se ponavlja dok se ne dobije potrebna masa prosječnog uzorka tla.

3.1.1.8. Pakiranje, označavanje i transport prosječnih uzoraka tla

Prosječni uzorci tla pakiraju se najčešće u plastične vrećice, volumena 3,0 do 5,0 L. Uzorci tla se označavaju grafitnom olovkom na pripremljenim etiketama. Svaka oznaka treba sadržavati podatke o: vlasniku parcele, katastarskoj općini, katastarskoj čestici, nazivu parcele, površini, predkulturi, kulturi za koju se analiza provodi, datumu uzorkovanja kao i ime osobe koja je provela uzorkovanje. Oznake uzorka stavljaju se u posebne plastične vrećice da ne bi došlo do kontakta s tlom i propadanja etikete.

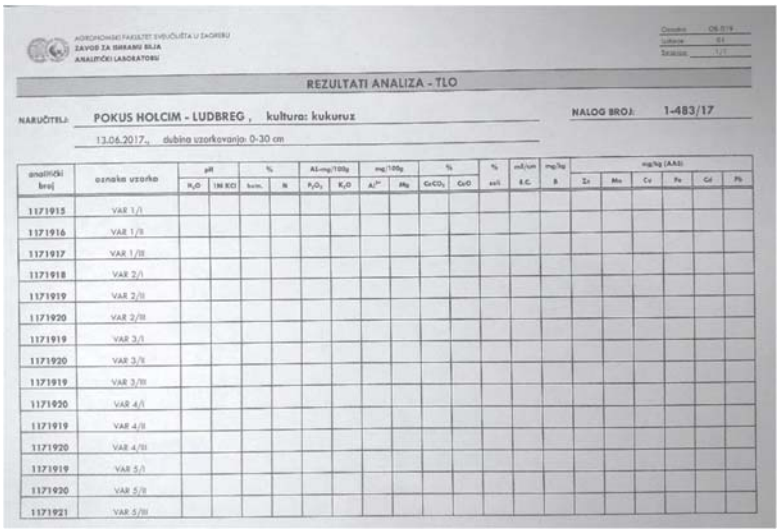
Pravilno označeni i zatvoreni prosječni uzorci tla trebaju se u što kraćem vremenskom roku dostaviti u analitički laboratorij. Ukoliko se uzorci tla uzimaju za N_{min} metodu, uzorke tla nije dovoljno staviti samo u PVC vrećice, nego se zapakirani uzorci tla stavljaju i transportiraju u poljskim hladnjacima, da bi se zaustavili mikrobiološki



Slika 52: Označavanje, pakiranje i transport uzoraka tla

3.1.1.9. Priprema uzoraka tla za analizu sukladno normi HRN ISO 11464:2009

Po dolasku u analitički laboratorij provjerava se ispravnost dostavljenih uzoraka u smislu njihove oštećenosti i/ili usklađenosti s popisom uzoraka i zapisnikom o uzorkovanju, načinjenom na terenu. Nakon provedene provjere, uzorci se uvode u matičnu knjigu uzoraka i svaki uzorak dobiva svoj analitički broj, pod kojim se vodi do kraja analitičkog postupka (slika 53). U matičnu knjigu uzoraka upisuje se datum donošenja i analize koje je potrebno napraviti u svakom dostavljenom uzorku tla. Prije stavljanja na sušenje uzorci se još jednom detaljno pregledaju i iz njih se uklone sve one tvari ili strana tijela koja mogu utjecati na točnost rezultata analiza. To su u prvom redu biljni ostatci (dijelovi korijena, nadzemnog dijela biljke), nerazgrađeni organski gnoj, komadići skeleta i dr.



REZULTATI ANALIZA - TLO

NARUČITELJ: POKUS HOLCIM - LUDBREG , kultura: kukuruz — NALOG BROJ: 1-483/17

13.06.2017., dubina uzorkovanja: 0-30 cm

analitički broj	oznaka uzorka	pH		%		Al-mg/100g		mg/100g		%		%	mS/cm	mg/kg	mg/kg (AAS)					
		H_2O	1M KCl	humus	N	P_2O_5	K_2O	Al^{3+}	Mg	$CaCO_3$	CaO	soli	E.C.	B	Zn	Mn	Cu	Fe	Cd	Pb
1171915	VAR 1/I																			
1171916	VAR 1/II																			
1171917	VAR 1/III																			
1171918	VAR 2/I																			
1171919	VAR 2/II																			
1171920	VAR 2/III																			
1171919	VAR 3/I																			
1171920	VAR 3/II																			
1171919	VAR 3/III																			
1171920	VAR 4/I																			
1171919	VAR 4/II																			
1171920	VAR 4/III																			
1171919	VAR 5/I																			
1171920	VAR 5/II																			
1171921	VAR 5/III																			

Slika 53: Matična knjiga uzoraka

Ukoliko se analiziraju skeletna ili skeletoidna tla, prije sušenja potrebno je izdvojiti i utvrditi masa udio skeleta u ukupnoj masi uzorka. To se provodi na način da se najprije izdvoji krupni skelet, a zatim se ostatak uzorka prosijava kroz sito promjera 2,0 mm. Izdvojeni skelet se ispire i suši, a nakon toga važe. Vaganjem skeleta dobiva se podatak o masenom udjelu skeleta u ukupnoj masi uzorka (% mase skeleta / % mase tla).

Zadatak

Masa dostavljenog uzorka je 1 600 g. Prosijavanjem uzorka kroz sito promjera 2,0 mm utvrđena je masa skeleta od 720 g. Izračunajte maseni udio skeleta u ukupnoj masi uzorka.

Ukupna masa tla: 1 600 g

Masa skeleta: 720 g

% mase skeleta: ?

% mase skeleta = (720 · 100) / 1600 = 45 %

Uzorci tla mogu se sušiti na zraku, pri sobnoj temperaturi do zrakosuhog tla ili u sušionicima, ormarima ili odgovarajućim prostorijama, u koje se uvodi zrak zagrijan na temperaturu od 35 °C, a na drugoj strani odvodi vlažni zrak. Ovakav način sušenja je vremenski kraći, traje manje od 24 sata, za razliku od sušenja na sobnoj temperaturi koje traje i do nekoliko dana, ovisno o vlažnosti dostavljenog uzorka (slika 54).



Slika 54: Sušenje uzoraka tla na zraku

Nakon sušenja zrakosuhi uzorci tla mehanički se usitnjavaju u mlinovima za tlo (slika 55) ukoliko se radi o većem broju uzoraka ili u tarioniku (slika 56). Mlinovi koji se koriste za mljevenje uzoraka tla trebaju biti izrađeni od nehrđajućeg materijala.

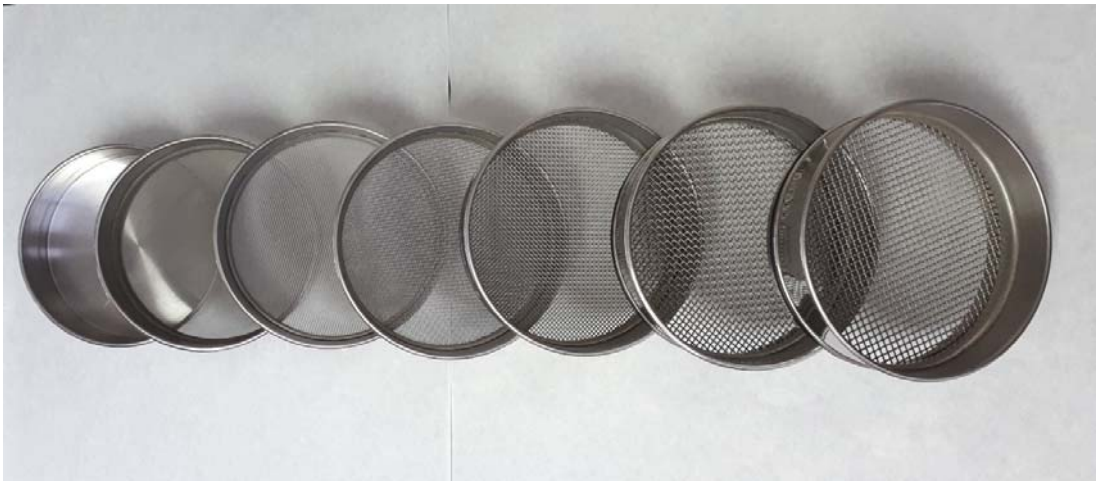

Slika 55: Mlin za tlo



Slika 56: Usitnjavanje tla u tarioniku

Kako bi se izbjegla heterogenost uzorka potrebno je samljeti cijelu masu uzorka. Nakon mljevenja uzorci se prosijavaju kroz sito promjera 2,0 mm, čime se dobiva dio tla koji se naziva „sitnica“ (čestice tla <2,0 mm). Za neke analize tlo je potrebno dodatno usitniti i prosijati kroz sito promjera 0,2 mm (slika 57). To se uglavnom odnosi na one analize gdje se u postupak uzima mala masa tla (0,1 ili 0,3 g), kao što je slučaj s određivanjem humusa ili se u uzorcima određuju koncentracije ukupnih i pristupačnih teških metala (Alloway, 1990).

Samljeveni uzorci tla pohranjuju se i čuvaju u čistim, plastičnim ili papirnatim kutijama ili staklenim posudama, na kojima se napiše analitički broj uzorka. Ovako pripremljeni, zapakirani i označeni uzorak naziva se „osnovni uzorak“ i od njega se uzimaju poduzorci tla različite mase, ovisno o vrsti analiza.



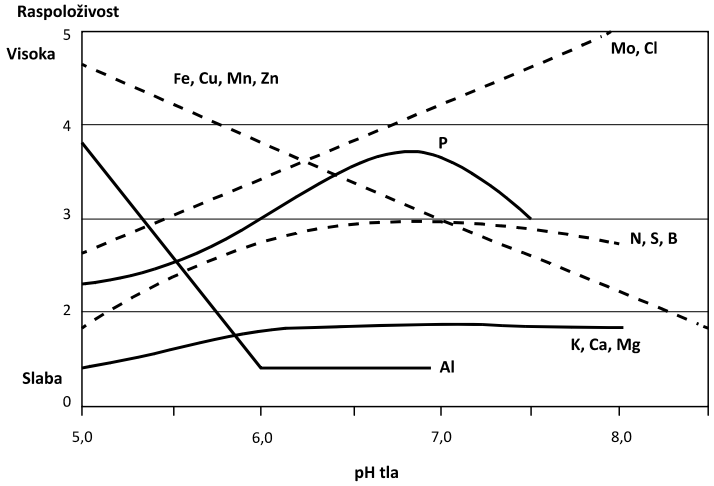
Slika 57: Sita različitih promjera očica

Za razliku od većine analiza koje se provode u zrakosuhim uzorcima tla, određivanje mineralnog dušika u tlu N_{min} metodom provodi se u prirodno vlažnim uzorcima tla. Stoga se uzorci tla nakon uvođenja u matičnu knjigu uzoraka odmah stavljaju u postupak. Za određivanje nitratnog i amonijačnog oblika dušika u tlu uzima se određena masa prirodno vlažnog tla (100 g) koja se puni u reagens boce i prelijeva odgovarajućim ekstrativnim sredstvom (kalijev sulfat, kalijev klorid…). Kako se koncentracije nitratnog i amonijačnog oblika dušika te količine ukupnog mineralnog dušika u tlu izražavaju u kg N ha^{-1} zrakosuhog tla, potrebno je utvrditi količinu vlage u prirodnom uzorku tla. To se radi na način da se paralelno s uzimanjem tla za ekstrakciju uzima ista masa tla od 100 g koja se stavlja na sušenje. Iz razlike u masi prirodno vlažnog tla i mase zrakosuhog tla dobiva se količina vlage u prirodno vlažnom tlu.

3.2. KEMIJSKA SVOJSTVA TLA

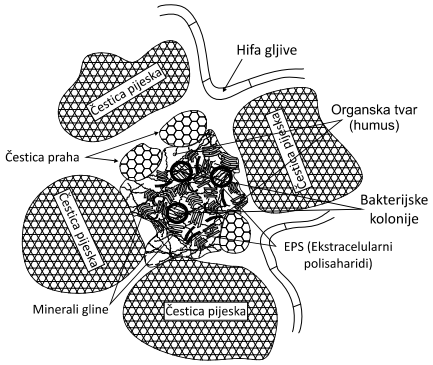
3.2.1. REAKCIJA TLA (pH)

Reakcija tla, izražena kroz pH vrijednost tla predstavlja najznačajniji abiotski čimbenik o kojem ovisi topljivost i pristupačnost hraniva biljci, pokazatelj je niza agrokemijskih svojstava tla, a određena je mineralnim i organskim dijelom krute faze tla (Vukadinović i Lončarić, 1998). Pored velikog utjecaja na sve procese u tlu, reakcija tla ima značajan utjecaj na mikrobiološku aktivnost t (posebice na aktivnost nitrifikatora i fiksatora dušika), sintezu humusa, kapacitet adsorpcije, oksidoredukcijski potencijal te na dinamiku i način usvajanja biljnih hraniva. Utjecaj reakcije tla na rast i razvoj biljaka može biti dvojak. Direktan ili neposredan odnos ogleda se kroz reakciju biljke na koncentraciju H^+, Al^{3+} i OH^- iona u otopini tla, a posredan odnos preko utjecaja na promjenu niza agrokemijskih svojstava tla (Goedert i sur., 1997), posebno preko promjene raspoloživosti ili biopristupačnosti biogenih elemenata (slika 58) ili preko promjene aktivnosti mikroorganizama.



Slika 58: Utjecaj pH na raspoloživost biogenih elemenata

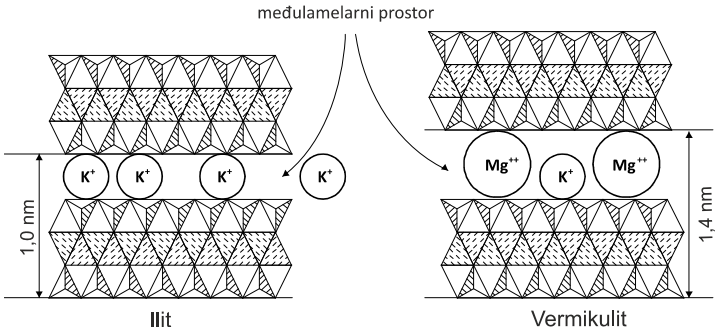
U procesu pedogeneze i starenja tla dolazi do promjene sadržaja alkalijskih i zemnoalkalijskih metala. Ispiranje kationa (najčešće kalcija) izaziva promjene tla ne samo u kemijskom nego i u fizikalnom pogledu. Sorpcijska sposobnost tla i količina fiziološki aktivnih hraniva predstavlja moć vezivanja (adsorpcije), čuvanja hraniva od ispiranja i laganog otpuštanja prema potrebama biljaka. Tu moć osigurava adsorpcijski kompleks tla, tzv. koloidi tla - mineralni, organski i organsko-mineralni koji su negativnog naboja (Theng i Orchard, 1995), slika 59.



Slika 59: Organomineralni kompleks tla

Uzrok postojanja negativnih naboja na mineralima gline je njihova građa do koje dolazi zamjenom dijela silicija s aluminijem što se naziva izomorfna supstitucija. Tako nastali naboj na površini minerala gline ne mijenja se s promjenom pH. Negativan naboj na česticama organske tvari uzrokovan je disocijacijom organskih kiselina. Taj naboj ovisi o pH tla, a naziva se pH-ovisnim kapacitetom izmjene kationa (Ketterings i sur., 2007). Koliko čvrsto je neki sorbirani ion vezan na adsorpcijskom kompleksu ovisi

o svojstvu koloida, odnosno tijela sorpcije (vrsta minerala gline, struktura humusnih frakcija), kapacitetu sorpcije (sadržaj gline i humusa) i svojstvima iona (valencija i radijus hidratiziranog iona), Mengel i Kirkby (1978), slika 60.



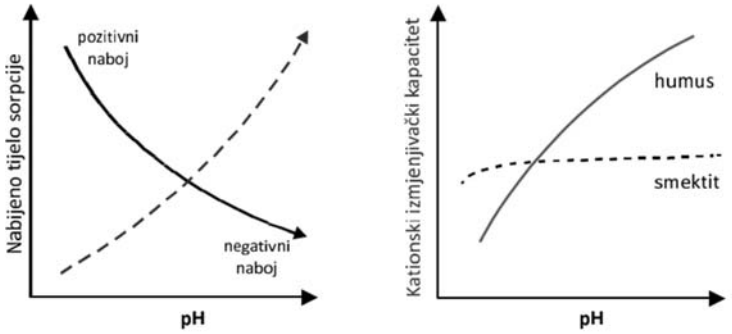
Slika 60: Kristalna rešetka i međulamelarni prostor ilita i vermikulita

Viševalentni ioni čvršće se vežu zbog većeg broja naboja. Manje hidratizirani ioni se većom silom drže na adsorpcijskom kompleksu jer su slabije neutralizirani slojem molekula vode (Vukadinović i Vukadinović, 2011).

S promjenom pH vrijednosti mijenja se naboj koloida tla, posebice kod organske tvari (slika 61). Smanjivanje naboja jako utječe na pad sorpcijske sposobnosti i helatizirajuću moć humusa u kiseloj sredini, odnosno općenito u redukcijskim uvjetima (tablica 4).

Tablica 4: Nabijenost ($cmol^{(+)}\ kg^{-1}$) i relativna stabilnost koloida tla

Koloid	negativan naboj	pozitivan naboj	stabilnost (%)	varijabilnost (%)
Humus	200	0	10	90
Vermikuliti	120	0	95	5
Montmoriloniti	100	0	95	5
Iliti	40	0	80	20
Kaoliniti	12	4	5	95
Fe i Al oksidi	5	5	0	100



Slika 61: Utjecaj pH na sorpcijsku moć organskih i mineralnih koloida te tip i naboj koloida

Promjena reakcije tla može biti izazvana prirodnim pedoklimatskim čimbenicima i/ili antropogenim (agrološkim i industrijskim) od kojih su najznačajniji gnojidba, kalcizacija, neodgovarajuća agrotehnika (obrada, biljni pokrov i sl.), blizina industrijskih objekata (kisele kiše) itd.

Zakiseljavanje tla prirodan je proces koji se događa u svim tlima. Procesom zakiseljavanja nastaje niz problema u ishrani bilja jer je u kiselim tlima mineralno-koloidna frakcija podvrgnuta dugotrajnom ispiranju vodenom otopinom kiselina (huminska i druge). Nakupljanje gline na određenoj dubini dovodi do stvaranja vodonepropusne ili slabije propusne zone uz sve izraženije uvjete za daljnju redukciju. Kiselost tla jedan je od ograničavajućih činitelja prinosa (Monaghan i sur., 1998; Ates i Tekeli, 2005) i po globalnim efektima, odmah iza erozije, najjači čimbenik degradacije tala. Kisela tla s pH_{KCl} nižim od 5,5 široko su rasprostranjena u Hrvatskoj i pokrivaju otprilike 50 % obradivih površina (Kovačević i sur., 1993). Jedna od važnijih posljedica kiselosti tla su toksičnost aluminija, mangana i željeza (Zhang i sur., 2007), smanjena pristupačnost fosfora (Bouton i Sumner, 1983), deficit molibdena (Cregan, 1980; McBride i Cherney, 2004), smanjena nodulacija (Brauer i sur., 2002) kao i nedostatak kalcija i magnezija (Graham, 1992).

Toksičnost aluminija smatra se glavnim ograničavajućim čimbenikom poljoprivredne proizvodnje na kiselim tlima (Foy, 1988). Pored aluminija, toksičan učinak na rast i razvoj biljaka mogu imati mangan i željezo. Redukcijski uvjeti nastali lokalnim zakiseljavanjem pogoduju nastanku reduciranih oblika željeza i mangana, koji su topiviji u vodi od njihovih oksidiranih oblika, pa višak Fe i Mn djeluje toksično. Prema toksičnosti elemenata (Al > Mn > Fe > Cu > Zn > H), prioritet detoksikacije trebao bi biti na Al, Mn i Fe. Međutim, njihova toksičnost ne ovisi samo o njihovoj koncentraciji nego i o međusobnom odnosu, posebno antagonista, o ravnoteži i opskrbi biljnim hranivima, pufernosti tla, toplinskim uvjetima itd. (Vukadinović i Vukadinović, 2011).

Osim na kiselim tlima, pristupačnost određenih hraniva može biti smanjena i u alkalnim tlima uslijed antagonističkih odnosa između kalija i kalcija te kalija i magnezija (Garcia i sur., 1999). Zbog povećanih koncentracija kalcija, na alkalnim tlima smanjena je i pristupačnost fosfora uslijed tvorbe teže topljivih kalcijevih fosfata. Na tlima koja su bogata karbonatima smanjeno je i usvajanje željeza, mangana i bakra zbog slabe topljivosti spojeva koji sadrže mikroelemente (Ksouri i sur., 2001). Karbonatna tla često sadrže veće količine ukupnog željeza, međutim vrlo male količine su u biljci pristupačnom obliku. Na tlima s visokim pH vrijednostima dolazi do intenzivne tvorbe

hidorksida željeza ($Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_3$ i $Fe(OH)_4^-$) koji su slabo topljivi i glavni su razlog slabe opskrbljenosti biljke željezom na karbonatnim tlima, što rezultira pojavom kloroze. Topljivost Fe spojeva najniža je pri pH vrijednosti tla od 7,4 do 8,5 (Lindsay i Schwab, 1982, prema Mengel i Kirkby, 1987).

Poznavanje optimalnih vrijednosti reakcije tla za pojedine biljne vrste od primarnog je značaja za uspješnu biljnu proizvodnju. Premda se pojedine biljne vrste uspješno uzgajaju u širokom rasponu pH vrijednosti, optimalna reakcija tla za uzgoj većine poljoprivrednih kultura kreće se u rasponu od slabo kisele do neutralne reakcije (pH_{KCl} 5,5-7,0), pri kojoj je najbolja topljivost i pristupačnost većine hraniva. Biljke koje podnose vrlo širok raspon pH vrijednosti tla u značajnoj mjeri su neosjetljive na promjene pH vrijednosti te ih stoga i nalazimo u širem području rasprostranjenosti. Nasuprot njima, biljne vrste koje uspijevaju u uskom rasponu pH vrijednosti pokazuju slabu tolerantnost na promjene pH te najčešće predstavljaju indikatore kiselih ili alkalnih tala.

Prema osjetljivosti biljaka na reakciju tla biljke se dijele na acidofilne, neutrofilne i alkalofilne biljke. U acidofilne biljke spadaju one biljne vrste koje preferiraju tla kisele reakcije (američka borovnica, brusnica, ribizl, jagoda, malina, krumpir), a njihova specifičnost se ogleda u toleranciji prema visokoj koncentraciji H^+ i Al^{3+} iona. Međutim, različite biljne vrste ne podnose na isti način sekundarne efekte kisele reakcije tla. Tako su pojedine vrste osjetljive na nedostatak kalcija, druge na višak zamjenjivog aluminija (Al^{3+}), željeza (Fe^{2+} i Fe^{3+}) i mangana (Mn^{2+}). Dobar primjer za to su šećerna repa koja je jako osjetljiva na nedostatak kalcija, a podnosi višak mangana ili krumpir koji dobro podnosi visoke koncentracije zamjenjivog aluminija.

U neutrofilne biljke spada većina voćnih (šljiva, višnja, trešnja, marelica, jabuka, kruška…), povrtnih (grah, grašak, mrkva, celer, kelj, rajčica, parika…) i ratarskih kultura (pšenica, soja, lucerna, šećerna repa…). U odnosu na kiselost tla, više biljke slabije podnose alkalnu reakciju tla, posebno ako se radi o većim koncentracijama natrija, koji kao peptizator narušava strukturu tla i utječe na povećanje osmotske vrijednosti vodene faze tla uz toksično djelovanje natrija. U alkalofilne biljne vrste od voćnih vrsta spada maslina, smokva, bajam…, a od povrtnih kupus, patlidžan, špinat....

Koncentracija vodikovih iona koristi se kao mjera kiselosti i bazičnosti otopina, a izražava se fizičkom veličinom pH koju je u kemiju 1909. godine uveo danski kemičar Sörensen. Definicija pH temelji se na izrazu:

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

gdje je $c(H^+)$ = koncentracija vodikovih iona

Dakle, pH je negativan logaritam molarne koncentracije vodikovih iona. Mjerenjem pH vrijednosti određuje se koncentracija iona vodika u nekoj otopini. Način mjerenja temelji se na principu mjerenja razlike električnog potencijala (napona) ovisnog o koncentraciji vodikovih iona između dvije elektrode uronjene u mjerenu tekućinu (suspenziju tla) koja se ponaša kao elektrolit. Norme za moderna mjerenja pH su vrlo visoke u pogledu preciznosti, ponovljivosti, brzine, komfornog rukovanja i pouzdanosti. Ovisno o podrijetlu vodikovih iona u tlu razlikuju se aktualna, izmjenjiva i hidrolitička kiselost tla.

Za baždarenje elektrode, prilikom mjerenja pH vrijednosti otopine, koriste se standardni puferi. Puferi su otopine slabih kiselina i njihovih soli, relativno visoke koncentracije i vrlo stabilne pH vrijednosti. Postoje puferi za čitav mjerni opseg pH metra, a baždarenje je dobro provesti s više pufera različitih pH vrijednosti uranjanjem elektroda u posebno pripremljene referentne otopine s točno poznatom i stalnom pH vrijednošću. Precizna pH-mjerenja vrše se tako da se izmjeri elektromotorna sila članka za dva standardna pufera ($EMF_{(1)}$ i $EMF_{(2)}$), kao i za otopinu koja se ispituje ($EMF_{(x)}$). Poželjno je da se pH nepoznate otopine ($pH_{(x)}$) nalazi između pH vrijednosti pufera $pH_{(1)}$ i $pH_{(2)}$. Prije svakoga mjerenja reakcije tla pH metar se mora baždariti, a pH vrijednost na aparatu mora biti u granicama ± 0,02 pH vrijednosti pufera.

Komercijalni pH metri omogućuju direktno izračunavanje pH vrijednosti ukoliko je baždarenje provedeno s dva pufera. Baterijom napajani prijenosni pH-metri široko se koriste za terenska ispitivanja pH tla.

3.2.1.1. Određivanje reakcije (pH) tla

Reakcija tla (pH) mjeri se elektrometrijski, kombiniranom elektrodom na pH metru, u suspenziji tla i vode (aktivna kiselost) i suspenziji tla i 1 M KCl-a (supstitucijska kiselost) u masenom omjeru 1:2,5 (Thun, 1955).

Oprema i pribor

- pH metar
- analitička vaga
- tresilica
- staklene ili plastične epruvete
- menzura
- stakleni štapić
- stalak

Reagensi:

- puferne (standardne) otopine - pH 4, pH 5, pH 6, pH 7
- 1 M KCl - odvagati 74,56 g KCl - a i otopiti u destiliranoj vodi u odmjernoj tikvici od 1 000 mL

Postupak:

- odvagati 2 · 10,0 g tla u dvije epruvete označene analitičkim brojem
- jednu epruvetu s odvaganim tlom preliti s 25 mL destilirane vode (pH vode 6,2-6,8), a drugu s 25 mL 1M KCl-a (pH KCl-a 5,2-5,8)
- uzorke dobro promiješati staklenim štapićem (promućkati ukoliko epruvete imaju čep)
- staviti na tresilicu jedan sat
- dok se uzorci mućkaju uključiti pH metar da se zagrije, baždariti aparat, odnosno provjeriti pH pufera (standarda) sukladno naputku proizvođača (Priručnik za korištenje pH metra)
- očitati vrijednost pH na pH metru, uz ispiranje elektrode destiliranom vodom i laganim sušenjem mekanim papirom iza svakog uranja u otopinu (očitanja)



Slika 61: Očitavanje pH na pH metru

NAPOMENA: Za baždarenje pH metra upotrebljava se puferna otopina poznatog pH na određenoj temperaturi i, po mogućnosti, približne vrijednosti pH onoj otopini koja se određuje. Ako pH-metar nema uređaj za korekciju temperature, temperatura puferne otopine mora biti podešena na 20°C.
Preporuka je da se pH prvo očita u svim uzorcima prelivenim vodom, a zatim u uzorcima prelivenim KCl-om.

Tla se sukladno utvrđenim pH vrijednostima klasificiraju po Thunu na sljedeći način:

Supstitucijska ili izmjenjiva kiselost tla

oznaka	pH vrijednost (1M KCl)	opis
A	< 4,5	Jako kisela reakcija
B	4,5 – 5,5	Kisela reakcija
C	5,5 – 6,5	Slabo kisela reakcija
D	6,5 -7,2	Neutralna reakcija
E	> 7,2	Alkalna reakcija

(prema Thunu)

Reakcija tla (pH) može se odrediti i volumnom ekstrakcijom 1:5 (*v/v*), sukladno normi HRN ISO 10390:2005 (određivanje pH u H_2O, 1 M KCl i 0,01 M $CaCl_2$).

Zadatak 1

Obrazložite utjecaj pH vrijednosti tla na topljivost i pristupačnost hraniva biljci.

Reakcija tla je najvažniji čimbenik o kojem ovisi topljivost i pristupačnost hraniva.
Optimalna pH vrijednost tla za topljivost većine hraniva (N, P, K, Ca i Mg) je slabo kisela do neutralna (pH_{KCl} 5,5-7,0).

Kod nižih pH vrijednosti povećana je topivost svih mikroelemenata osim moilibdena, a smanjena pristupačnost N, K, Ca, Mg i P.
U alkalnim tlima smanjena je pristupačnost svih mikroelemenata osim molibdena, Također smanjena je i pristupačnost fosfora jer dolazi do tvorbe teško topljivog kalcijevog fosfata.

Zadatak 2
Navedite po tri voćne vrste koje se mogu uzgajati na tlima kisele, neutralne i alkalne reakcije

Na tlima kisele reakcije mogu se uzgajati sljedeće kulture:
- američka borovnica, jagoda, kupina, malina, ribizl, brusnica, aronija

Na tlima neutralne reakcije mogu se uzgajati sljedeće kulture:
- jabuka, šljiva, trešnja, višnja, breskva, nektarina, kruška, lijeska

Na tlima alkalne reakcije mogu se uzgajati sljedeće kulture:
- orah, maslina, smokva, bajam

3.2.1.2. Određivanje hidrolitičke kiselosti tla – modificirana metoda po Kappenu

Za određivanje hidrolitičke kiselosti tla koriste se otopine alkalnih soli, uglavnom natrijev ili kalcijev acetat. Princip metode zasniva se na reakciji ovih soli s tlom, odnosno vrši se zamjena H^+ (i Al^{3+}) iona s alkalnim ionima acetata. Kao rezultat te zamjene u otopini se pojavljuje octena kiselina čija se količina određuje s 0,1 M NaOH (JDPZ, 1966).

Oprema i pribor:

- analitička vaga
- tresilica
- električno kuhalo
- pH metar
- bireta
- dozator 10-60 mL
- plastične boce za mućkanje od 500 mL
- lijevci

- čašice 100 mL
- Erlenmeyer tikvice 50 mL
- stapna pipeta od 10 mL
- odmjerna tikvica 1000 mL, 2000 mL
- filter papir (plava traka)

Reagensi:

- *Na-acetat (pH 8,2)* – odvagati 136,08 g $C_2H_3NaO_2 \cdot 3H_2O$ p.a., otopiti u demineraliziranoj vodi u odmjernoj tikvici od 1000 mL. Nadopuniti do oznake, podesiti pH na 8,2 (podešava se razrijeđenom octenom kiselinom ili 5% NaOH). Otopinu čuvati na hladnom, stabilna je 8 dana uz kontrolu pH vrijednosti.
- *0,1 M NaOH* – titrival otopina
- *1 % fenolftalein (indikator)* – odvagati 1 g fenolftaleina ($C_{20}H_{14}O_4$), otopiti u oko 60 mL 96 % etanola, nadopuniti etanolom do 100 mL

Postupak:

- odvagati 20 g tla (pH<5,5) u plastičnu bocu za mućkanje od 500 mL
- dodati 50 mL Na-acetata
- na isti način ali bez tla pripremiti slijepu probu
- mućkati (mućkalica ili tresilica) 1 sat na 175 o/min
- filtrirati (plava vrpca) u čašice od 100 mL
- pipetirati 10 mL filtrata u Erlenmeyer tikvice od 50 mL
- dodati 1-2 kapi fenolftaleina
- titrirati s 0,1 M NaOH do pojave ružićaste boje koja se održava tijekom 1 minute

Račun:

$$\text{Hk (mmol (100g)}^{-1}\text{ tla)} = \frac{(a-b) \cdot f \cdot 10 \cdot 1{,}75}{m\ (g)}$$

gdje je:

a = utrošak 0,1 M NaOH kod titracije

b = utrošak 0,1 M NaOH kod titracije slijepe probe

f = faktor lužine

1,75 = faktor za korekciju zbog nezamijenjenih H^+ iona (kod serijskih ispitivanja)

m = grami tla sadržani u alikvotnom dijelu uzetog uzorka

Premda se za određivanje potrebe kalcizaciji kiselih tala koristi velik broj različitih kemijskih metoda, određivanje na temelju hidrolitičke kiselosti tla vrlo je pouzdana metoda. Kada je hidrolitička kiselost veća od 4 $cmol^{(+)}\ kg^{-1}$, za utvrđivanje potrebnih količina materijala za kalcizaciju primjenjuje se sljedeći proračun:

$$1\ cmol^{(+)}\ H\ kg^{-1} = 1\ cmol^{(+)}\ Ca\ kg^{-1}$$

To znači da je za neutralizaciju svakog $cmol^{(+)}\ H\ kg^{-1}$ potrebno primijeniti 1 $cmol^{(+)}\ Ca\ kg^{-1}$ tla, što odgovara vrijednosti od 0,2 g $Ca^{2+}\ kg^{-1}$ tla, ili preračunato na površinu od 1,0 ha uz Stv=1,5 kg dm^{-3} i d=30 cm to iznosi 900 kg Ca ha^{-1} ili 1260 kg CaO ha^{-1}.

Zadatak 1

Na temelju rezultata kemijskih analiza utvrđena je vrijednost hidrolitičke kiselosti tla (Hk) od 9,3 $cmol^{(+)}\ kg^{-1}$. Kako se radi o podizanju voćnjaka (jabuka), utvrđenu vrijednost Hk potrebno je sniziti na vrijednost od 4 $cmol^{(+)}\ kg^{-1}$. U tu svrhu planira se koristiti mljeveni vapnenac tvrtke Holcim Agrocal Ca (40 % Ca) ili karbokalk (30 % Ca). Odredite količine materijala potrebne za kalcizaciju, ukoliko je specifična masa tla 1,5 kg dm^{-3} i dubina tla 40 cm.

Utvrđena Hk = 9,3 $cmol^{(+)}\ kg^{-1}$

Zadana (ciljana) Hk = 4 $cmol^{(+)}\ kg^{-1}$

d = 40 cm

Stv = 1,5 kg dm^{-3}

Holcim Agrocal Ca (40 % Ca) ili karbokalk (30 % Ca) = ?

Masa tla:

m = Stv · V = 400 $dm^3\ m^{-2}$ · 1,5 kg dm^{-3} · 10 000 m^2 = 6,0 · 10^6 kg ha^{-1}

količine Ca za neutralizaciju kiselosti tla:

9,3 $cmol^{(+)}\ kg^{-1}$ - 4 $cmol^{(+)}\ kg^{-1}$ = 5,3 $cmol^{(+)}\ kg^{-1}$

1 $cmol^{(+)}\ H\ kg^{-1}$ = 1 $cmol^{(+)}\ Ca\ kg^{-1}$

5,3 $cmol^{(+)}\ H\ kg^{-1}$ = 5,3 $cmol^{(+)}\ Ca\ kg^{-1}$ = 1,06 g $Ca^{2+}\ kg^{-1}$ tla

1,06 g $Ca^{2+}\ kg^{-1}$ tla · 6,0 · 10^6 kg ha^{-1} = 6,36 · 10^6 g $Ca^{2+}\ ha^{-1}$ = 6,36 · 10^3 kg $Ca^{2+}\ ha^{-1}$

= 6,36 t $Ca^{2+}\ ha^{-1}$ tla

količine Holcim Agrocal Ca i karbokalka za neutralizaciju kiselosti tla:

6,36 t Ca ha^{-1} = 6,36 · 100 / 40 Agrocal Ca ha^{-1} = 15,9 t Agrocal Ca ha^{-1}

6,36 t Ca ha^{-1} = 6,36 · 100 / 30 karbokalka ha^{-1} = 21,2 t karbokalka ha^{-1}

Ukoliko je na raspolaganju samo podatak o izmjenjivoj kiselosti tla (pH_{KCl}), količine vapnenih materijala potrebnih za neutralizaciju štetne kiselosti tla mogu se odrediti na temelju izraza:

$$\text{CaO (t ha}^{-1}) = \frac{\text{zadani pH} - \text{utvrđeni pH}}{7{,}0 - \text{izmjereni pH}} \cdot 2{,}8$$

Podatci o količinama vapnenih materijala dobiveni na ovaj način nisu pouzdani i ne predlažu se za kalcizaciju tla.

Zadatak 2

Izračunajte količinu mljevenog vapnenca potrebnu za neutralizaciju štetne kiselosti tla ukoliko su poznati sljedeći parametri:

pH_{KCl} (izmjenjiva kiselost) = 4,5

ciljana pH vrijednost = 6,5

vapneni materijal – Agrocal Ca (56 % CaO)

$$CaO\left(\frac{t}{ha}\right) = \frac{\text{zadani pH} - \text{utvrđeni pH}}{7{,}0 - \text{ izmjereni pH}} \cdot 2{,}8$$

$$CaO\left(\frac{t}{ha}\right) = \frac{6{,}5 - 4{,}5}{7{,}0 - 4{,}5} \cdot 2{,}8$$

$$CaO\left(\frac{t}{ha}\right) = \frac{2{,}0}{2{,}5} \cdot 2{,}8$$

$$CaO\left(\frac{t}{ha}\right) = 2{,}24$$

količine Holcim Agrocal Ca za neutralizaciju kiselosti tla:

2,24 t CaO ha^{-1} = 2,24 · 100 / 56 Agrocal Ca ha^{-1} = 4,0 t Agrocal Ca ha^{-1}

3.2.2. ELEKTRIČNA VODLJIVOST (E.C.)

Prekomjerne koncentracije ukupnih vodotopljivih soli u tlu predstavljaju glavni ograničavajući čimbenik u uzgoju poljoprivrednih kultura u aridnim i semiaridnim područjima (Marchner, 1985). Kod nas je ovaj problem prisutan na širem području Vranskog jezera i u dolini rijeke Neretve kao posljedica prodora morske vode te na manjim površinama zaslanjenih tala na području Slavonije. Do povećanja ukupnih vodotopljivih soli u tlu može doći i antropogenim utjecajem, kao što je navodnjavanje zaslanjenom vodom te nekontroliranom gnojidbom tla većim količinama organskih i mineralnih gnojiva. Problem suviška ukupnih vodotopljivih soli često se javlja u zaštićenim prostorima (plastenicima i staklenicima), na slabo propusnim supstratima, te u urbanim sredinama kontinentalne Hrvatske kao posljedica posipanja ulica i trgova solju. U uvjetima s povećanom koncentracijom ukupnih vodotopljivih soli prisutna su tri čimbenika koja nepovoljno utječu na rast i razvoj biljaka: nedostatak vode, toksičnost iona (prekomjerno usvajanje Cl^- i Na^+) te poremećaj u primanju i transportu hraniva (Zekri i Parsons, 1992; Peres-Alfocea i sur., 1993).

Električna vodljivost tla je parametar koji se koristi za izražavanje slanosti tla, a određuje se mjerenjem električnog otpora između dvije elektrode u otopini tla ili vodenom ekstraktu tla. Električna vodljivost tla je zapravo recipročna vrijednost otpora po jedinici duljine, a izražava se u mS cm^{-1} (ili dS m^{-1}). Veće vrijednosti električne vodljivosti ukazuju na povećanu koncentraciju soli, odnosno kationa i/ili aniona u otopini tla. U nezaslanjenim tlima količina i vrsta kationa u otopini tla ovisi prvenstveno o zasićenosti adsorpcijskog kompleksa tla bazama. U tlima čiji je adsorpcijski kompleks zasićen kalcijem normalno je da će isti taj kation dominirati i u otopini tla. U kiselim tlima povećan je sadržaj H^+ i Al^{3+} iona na adsorpcijskom kompleksu i u otopini tla. S druge strane, u zaslanjenim tlima javlja se visoka koncentracija soli u otopini tla i/ili natrija na adsorpcijskom kompleksu.

Mjerenjem električne vodljivosti procjenjuje se ukupna mineralizacija tla kao posljedica prisutnih slobodnih iona, tj. topljivih soli u tlu. Koncentracija soli u otopini tla jako ovisi o intenzitetu primanja iona, a njezino povećanje nerijetko je uzrokovano gnojidbom.

Ukupne vodotopljive soli mogu se preračunati iz podatka o električnoj vodljivosti množenjem E.C. vrijednosti s određenim faktorom, ovisno o mediju u kojem se istraživanja provode:

- supstrati (vol.1:2) % soli = E.C. · 0,128
- tlo (mas.1:5) % soli = E.C. · 0,320
- vode i hranjive otopine % soli = E.C. · 0,064

Slana tla razlikuju se od alkalnih tala. Slana tla sadrže visoke koncentracije kationa vodotopljivih soli, primjerice K^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} ili Na^+ iona. U alkalnim tlima >15% ukupno zamjenjivih kationa zasićeno je Na^+ ionima. Ekstremno visoka koncentracija Na^+ iona nije poželjna jer njihova prisutnost u tlu razbija strukturu tla. Tla se mogu klasificirati prema tipu i količini soli (tablica 5).

Tablica 5: Karakteristike zaslanjenih i alkalnih tala

Tlo	Provodljivost mS/cm	zamjenjivi Na %	pH	Struktura
zaslanjeno	>4	<15	<8,5	flokulacija
zaslanjeno-alkalno	>4	>15	<8,5	flokulacija
nezaslanjeno-alkalno	<4	>15	>8,5	raspršenje

Zakiseljavanje tla generira Al^{3+} i H^+ ione u tlu, a zaluživanje tla povećava sadržaj Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+ i Na^+ iona. Porastom karbonatnih i hidrogenkarbonatnih aniona raste pH tla jer s njima raste i količina alkalijskih kationa.

Koncentracija ukupno otopljenih soli (eng. TDS - *Total Dissolved Solids*) ili stupanj zaslanjenosti tla utvrđuje se mjerenjem specifične (električne) vodljivosti (eng. EC - *Electrical Conductivity*) tla, a može se procijeniti empirijskim izrazom:

$$TDS\ (mg\ L^{-1}) = EC\ (mS\ cm^{-1}) \cdot 640$$

Zadatak 1

Navedite moguće uzroke i izvore povećanih koncentracija soli u tlu.

- ✓ aridna i semiaridna područja (zaslanjena tla)
- ✓ kontakt tla s morskom vodom (Vranski bazen i dolina Neretve)
- ✓ posolica (otoci i priobalni pojas)

- ✓ navodnjavanje tla zaslanjenom vodom
- ✓ neadekvatna (pretjerana) gnojidba
- ✓ slaba propusnost tla
- ✓ soljenje prometnica u zimskim mjesecima

Zadatak 2

Na temelju električne vodljivosti utvrđene u tlu (0,52 dS m^{-1}), supstratu (2,0 dS m^{-1}) i vodi (1,2 dS m^{-1}) izračunajte količinu ukupnih vodotopljivih soli u tlu, supstratu i vodi.

% soli u tlu = 0,52 dS m^{-1} · 0,320 = 0,17

% soli u supstratu = 2,0 dS m^{-1} · 0,128 = 0,26

% soli u vodi = 1,2 dS m^{-1} · 0,064 = 0,08

3.2.2.1. Određivanje električne vodljivosti tla sukladno normi ISO 11265:1994+Cor 1:1996

Princip metode zasniva se na ekstrakciji zrakosuhog tla u vodi (20 °C), u omjeru 1:5 (*m/V*) kako bi se otopili elektroliti. Električna vodljivost filtriranog ekstrakta mjeri se na konduktometru (utvrđena vrijednost je pri temperaturi od 25 °C).

Oprema i pribor:

- analitička vaga
- konduktometar
- mućkalica (ili tresilica)
- termometar
- plastične boce za mućkanje od 250 (500) mL
- odmjerne tikvice od 1000 mL
- staklene ili plastične epruvete
- stalak
- menzura
- lijevci
- filter papir

Reagensi:

- *destilirana (de mi) voda* - E.C.< 0,2 mS m^{-1} kod 25 ^oC
- *0,1 M KCl* – u tikvici od 1000 mL otopiti 7,456 g KCl (prethodno dosušenog na 220 ^oC kroz 24 h) u vodi temperature 20 ^oC. Električna vodljivost ove otopine je 1290 mS m^{-1} kod 25 ^oC
- *0,02 M KCl* – pipetirati 200 mL 0,1 M KCl u odmjernu tikvicu od 1000 mL, nadopuniti vodom do oznake, promućkati. Električna vodljivost ove otopine je 277 mS m^{-1} kod 25 ^oC
- *0,01 M KCl* - pipetirati 100 mL 0,1 M KCl u odmjernu tikvicu od 1000 mL, nadopuniti vodom do oznake, promućkati. Električna vodljivost ove otopine je 141 mS m^{-1} kod 25 ^oC
- *puferne otopine za baždarenje konduktometra* – komercijalne

Postupak:

- odvagati 20 g tla u plastične boce za mućkanje
- dodati 100 mL vode temperature 20 ^oC (ekstrakcija se provodi kod određene temperature jer topljivost soli prisutnih u uzorku ovisi o temperaturi)
- mućkati na mućkalici (ili tresilici) 30 minuta
- filtrirati – volumen filtrata mora biti dovoljan za mjerenje
- na isti način pripremiti slijepu probu, ali bez tla (provodi se kako bi se odredilo koliko voda, plastika i filter papir pridonose električnoj vodljivosti uzorka)
- nakon filtriranja dopuštena je promjena temperature filtrata (suspenzije)
- baždariti konduktometar pufernim otopinama sukladno naputku proizvođača uređaja (manual konduktometra)
- ukoliko je potrebno provjeriti vrijednost konstante ćelije – očitati električnu vodljivost 0,1 M KCl, 0,02 M KCl i 0,01 M KCl. Odstupanje ne smije biti veće od 5 % vrijednosti koju navodi proizvođač



Slika 62: Očitavanje električne vodljivosti na konduktometru

- očitati električnu vodljivost uzoraka uz ispiranje elektrode destiliranom vodom i laganim sušenjem mekanim papirom iza svakog uranjanja u otopinu (očitanja)

3.2.3. UKUPNI KARBONATI

Količina ukupnih karbonata i fiziološki aktivnog vapna predstavlja jedan od ograničavajućih čimbenika za uspješan uzgoj većine poljoprivrednih kultura na alkalnim tlima. Različite biljne vrste, sorte i podloge nisu jednako osjetljive na povećanu količinu vapna.


Slika 63: Kloroza na vinovoj lozi, Plešivica

Osjetljivost na povećanu količinu vapna posebno je izražena kod bobičastog voća (borovnica, brusnica, kupina, malina), kod kruške i jabuke na vegetativnim podlogama, kod citrusa i vinove loze (slika 63) na slabo otpornim podlogama (Kober 5BB, SO4, Paulsen). Najvažniji razlog slabe prilagodljivosti je koncentracija vapna u tlu, a pojava koju uzrokuje višak vapna na lišću i mladicama naziva se kloroza ili žućenje lišća.

Vapnena tla karakterizira veliki udio karbonata s visokom pH vrijednošću i time visoke koncentracije HCO_3^- iona u otopini tla (Mengel i Kirkby, 2001). Karbonati u tlu podrijetlom su iz minerala kalcija i magnezija (kalcit $CaCO_3$ i dolomit $CaCO_3 \cdot MgCO_3$), a u halomorfnim tlima karbonati natrija (Na_2CO_3). Njihovim trošenjem oslobađaju se kalcij i magnezij koji su važna hraniva u biljnoj ishrani, ali negativna strana ovih tala je povezana s visokom vrijednošću reakcije tla što dovodi do poremećaja u primanju nekih biljnih hraniva (Čoga i sur., 2009).

Od ukupno izmjenjivih kationa na alkalnim tlima više od 80 % otpada na kalcij, a manje od 20% na magnezij i kalij (Hagin i Tucker, 1982). O količinama i vrsti $CaCO_3$ u tlu ovisi niz fizikalnih i kemijskih svojstava. Razlikuje se ukupno vapno u tlu koje ne mora i pri većim koncentracijama izazvati pojavu kloroza, zbog njegove fiziološke neaktivnosti. Međutim, u tlima i sa znatno manjom koncentracijom fiziološki aktivnog vapna može doći do pojave kloroze, što ovisi o geološkom podrijetlu i vrsti karbonata (Mirošević, 2007). Od ukupnih karbonata najveću opasnost predstavlja kalcijev karbonat ($CaCO_3$), odnosno kalcijevi (Ca^{2+}) i bikarbonatni (HCO_3^-) ioni. Ovisno o vrsti karbonata, razlikuju se oni s manjim ili većim prognostičkim indeksom kloroze. Ako je kalcij vezan u kalcitu ($CaCO_3$), rizik od pojave kloroze je jako velik, u aragonitu i dolomitu neznatan ili nikakav. Ukoliko se radi o magnezitu ($MgCO_3$) ili hidromagnezitu $[Mg_5(CO_3)_4(OH)_2] \cdot 4H_2O$ rizik od pojave kloroze vrlo je velik. Uzimajući u obzir sve ovo, prije podizanja nasada na karbonatnim tlima potrebno je utvrditi količinu ukupnih karbonata i količinu fiziološki aktivnog vapna te na temelju utvrđenih vrijednosti odabrati kulturu koja podnosi utvrđenu količinu fiziološki aktivnog vapna.

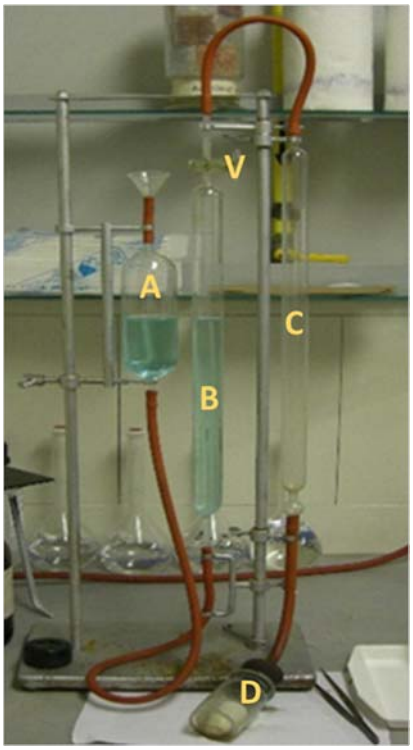
Za određivanje ukupnih karbonata koriste se kvalitativne (objašnjeno u poglavlju 2.1.1.) i kvantitativne metode. Kvalitativne metode imaju širu primjenu na terenu, pomoću njih se utvrđuje prisutnost i orijentaciona količina karbonata u tlu. Kvantitativnim metodama utvrđuje se točna količina ukupnih karbonata izražena u $\%CaCO_3$, a koriste se isključivo u laboratoriju

3.2.3.1. Određivanje ukupnih karbonata sukladno normi HRN ISO 10693:2004

Volumetrijsko određivanje ukupnih karbonata provodi se na Scheiblerovom kalcimetru u suspenziji tla i 4 M HCl, a temelji se na reakciji $CaCO_3$ s klorovodičnom kiselinom (HCl), pri kojoj dolazi do oslobađanja ugljikovog dioksida (CO_2):

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

Scheibler-ov kalcimetar (slika 64) sastoji se od 3 staklene cijevi koje su međusobno spojene gumenim crijevima. Cijev A je pokretna i služi za izjednačavanje tlaka tijekom rada. Cijev B je graduirana i na vrhu ima ventil V koji omogućuje komunikaciju s cijevi C, te komuniciranje cijevi C s vanjskim zrakom. Cijev C je preko gumenog crijeva i čepa spojena sa staklenom posudicom D u koju se stavlja uzorak tla i solna kiselina. U cijevima A i B nalazi se obojena tekućina koja je zakiseljena sumpornom kiselinom radi sprječavanja adsorpcije CO_2 u vodi.



Slika 64: Scheiblerov kalcimetar

<u>Oprema i pribor:</u>

- analitička vaga
- Scheiblerov kalcimetar
- termometar
- barometar
- laboratorijska žlica
- stapna pipeta od 10 mL
- staklena posudica
- mala porculanska posudica
- pinceta

Reagensi:

- *4 M HCl* - 340 mL koncentrirane HCl razrijediti vodom u tikvici od 1 000 mL

Postupak:

- odvagati 1,0 g tla u staklenu posudicu D
- u istu staklenu posudicu pažljivo spustiti malu porculansku posudicu s razrijeđenom HCl (8-10 mL). Paziti da se ništa ne prolije jer odmah dolazi do reakcije tla i kiseline
- pomicanjem cijevi A poravnati razinu tekućine u graduiranoj cijevi B na 0
- ventil V okrenuti tako da se omogući komunikacija cijevi C s vanjskim zrakom
- staklenu posudu D začepiti čepom kalcimetra
- ventil V okrenuti tako da se omogući spoj cijevi C s cijevi B
- staklenu posudu D okrenuti u vodoravan položaj tako da se kloridna kiselina razlije po odvaganom tlu. Razvijeni CO_2 potiskuje vodu u graduiranoj cijevi
- spuštanjem cijevi A izjednačiti razinu tekućine u staklenim cijevima A i B
- staklenu posudu D više puta promućkati kako bi se pospješila reakcija
- nakon nekoliko minuta reakcija završava, izjednači se razina tekućine u cijevima A i B
- očitati volumen razvijenog CO_2 u graduiranoj cijevi
- očitati tlak zraka na barometru i temperaturu na termometru zbog očitanja faktora za ukupne karbonate iz tablice faktora (tablica 5)



Slika 65: Reakcija tla i HCl-a

Tablica 6: Tablica faktora za ukupne karbonate

	mm	742	744,5	747	749	751	753,5	756	758	760	762,5	765	767	769	771	774
	Coli	5""	6""	7""	8""	9""	10""	11""	28"	1""	2""	3""	4""	5""	6""	7""
Termometar (°C)	28	0,4041	0,4056	0,4070	0,4085	0,4099	0,4114	0,4128	0,4143	0,4155	0,4166	0,4177	0,4187	0,4197	0,4208	0,4218
	27	0,4055	0,4070	0,4085	0,4099	0,4114	0,4129	0,4143	0,4158	0,4169	0,4179	0,4190	0,4200	0,4211	0,4222	0,4232
	26	0,4069	0,4084	0,4099	0,4114	0,4129	0,4144	0,4158	0,4172	0,4183	0,4193	0,4204	0,4214	0,4225	0,4236	0,4247
	25	0,4083	0,4098	0,4113	0,4128	0,4148	0,4158	0,4172	0,4186	0,4197	0,4208	0,4219	0,4230	0,4241	0,4252	0,4262
	24	0,4097	0,4112	0,4127	0,4142	0,4157	0,4172	0,4186	0,4200	0,4211	0,4222	0,4233	0,4244	0,4255	0,4266	0,4277
	23	0,4111	0,4126	0,4141	0,4156	0,4171	0,4186	0,4200	0,4214	0,4226	0,4237	0,4248	0,4259	0,4270	0,4281	0,4292
	22	0,4125	0,4140	0,4155	0,4170	0,4185	0,4200	0,4214	0,4228	0,4240	0,4252	0,4268	0,4274	0,4285	0,4296	0,4307
	21	0,4139	0,4154	0,4169	0,4184	0,4199	0,4214	0,4229	0,4243	0,4255	0,4267	0,4279	0,4290	0,4301	0,4312	0,4322
	20	0,4153	0,4169	0,4184	0,4199	0,4214	0,4229	0,4243	0,4257	0,4269	0,4281	0,4202	0,4303	0,4314	0,4325	0,4336
	19	0,4168	0,4183	0,4198	0,4213	0,4228	0,4243	0,4258	0,4273	0,4284	0,4296	0,4307	0,4318	0,4329	0,4340	0,4351
	18	0,4182	0,4198	0,4213	0,4228	0,4243	0,4258	0,4272	0,4286	0,4298	0,4310	0,4321	0,4332	0,4343	0,4353	0,4365
	17	0,4197	0,4212	0,4227	0,4242	0,4257	0,4272	0,4286	0,4300	0,4312	0,4324	0,4335	0,4346	0,4357	0,4368	0,4379
	16	0,4211	0,4226	0,4241	0,4256	0,4271	0,4286	0,4300	0,4314	0,4326	0,4338	0,4349	0,4360	0,4371	0,4382	0,4393
	15	0,4225	0,4241	0,4256	0,4271	0,4286	0,4301	0,4315	0,4329	0,4341	0,4353	0,4364	0,4375	0,4386	0,4397	0,4408
	14	0,4240	0,4256	0,4271	0,4286	0,4301	0,4316	0,4331	0,4345	0,4357	0,4368	0,4379	0,4390	0,4401	0,4412	0,4423
	13	0,4255	0,4271	0,4286	0,4301	0,4316	0,4331	0,4346	0,4361	0,4373	0,4384	0,4395	0,4406	0,4417	0,4428	0,4439
	12	0,4270	0,4286	0,4301	0,4316	0,4331	0,4346	0,4361	0,4376	0,4380	0,4399	0,4410	0,4421	0,4432	0,4443	0,4454
	11	0,4285	0,4301	0,4316	0,4331	0,4346	0,4361	0,4376	0,4391	0,4403	0,4415	0,4426	0,4437	0,4448	0,4459	0,4470
	10	0,4300	0,4316	0,4332	0,4348	0,4364	0,4378	0,4394	0,4407	0,4419	0,4430	0,4441	0,4453	0,4464	0,4475	0,4486

Račun:

$$\% \ CaCO_3 = a \cdot f$$

gdje je:

a = volumen razvijenog CO_2 (mL)

f = faktor koji ovisi o temperaturi i tlaku, a očita se iz tablice faktora za ukupne karbonate (tablica 6)

3.2.4. FIZIOLOŠKI AKTIVNO VAPNO

Utvrđivanje količine fiziološki aktivnog vapna (CaO) na karbonatnim tlima od iznimne je važnosti jer o ovom podatku ovisi izbor kultura i podloga, a time i uspješnost biljne proizvodnje na analiziranom tlu. Naime, sve voćne vrste, sorte i podloge nisu jednako osjetljive prema fiziološki aktivnom vapnu u tlu. Osim acidofilnih biljaka (bobičasto voće), među osjetljivije kulture spada kruška cijepljena na dunji kod koje kloroza nastupa već pri sadržaju od 3 % fiziološki aktivnog vapna, dok kruška cijepljena na sjemenjaku *Pirus communis* može podnijeti od 8-10 % fiziološki aktivnog vapna. Za jabuku su neprikladna karbonatna tla koja sadrže preko 6 % fiziološki aktivnog vapna i imaju alkalnu reakciju, iako se kloroza kod jabuke pojavljuje tek pri sadržaju fiziološki aktivnog vapna većem od 12 %. Breskva može podnijeti do 12 % CaO na GF podlogama, slično kao i trešnja na podlozi *Prunus avium* (divlja trešnja) ili citrusi na podlozi *Poncirus trifoliata*. Trešnja i višnja uzgajana na skeletnim tlima Dalmacije, na podlozi *Prunus mahaleb* (rašeljka) podnosi i do 18 % CaO, kao i šljiva. U odnosu na navedene kulture značajno veće količine fiziološki aktivnog vapna podnosi orah, bajam, maslina i smokva.

Kada je riječ o vinovoj lozi, otpornost na količinu fiziološki aktivnog vapna ovisi o podlozi na koju je vinova loza cijepljena. Tako, najveću otpornost na fiziološki aktivno vapno imaju podloge Ferkal i Chasselas x Berlandieri 41B, koja podnosi do 40 % CaO. Slabu otpornost pokazuju podloge Vialla i Riparia Gloire koje podnose 6-11 % CaO, a umjerenu otpornost podloge Berlandieri x Riparia Kober 5BB, Berlandieri x Riparia SO4 i Berlandieri x Rupestris Ruggeri 140, koje podnose 17-25 % CaO. Međutim, važno je istaknuti da ni to uvijek ne daje potpunu garanciju da neće doći do pojave kloroze. Naime, na vapneno-ilovastim tlima bez obzira na količinu fiziološki aktivnog vapna, do pojave kloroze ne mora nužno doći jer brojne čestice ilovače obavijaju čestice vapna i na taj način sprječavaju njegovu topljivost i pristupačnost biljkama. Za razliku od vapneno-ilovastih tala, na silikatno-vapnenim tlima vapno oblijepi čestice silicija i na taj način značajno poveća aktivnost na kontaktnoj površini čestice, što može dovesti do pojave kloroze i pri nižim količinama fiziološki aktivnog vapna (Mirošević, 2017).

Maksimalna otpornost podloga na količinu fiziološki aktivnog vapna i prognostički indeks kloroze prikazani su u tablici 7.

Tablica 7: Klasifikacija podloga obzirom na tolerantnost podnošenja aktivnog vapna (Juste i Pouget, 1980, cit. Huglin and Schneider, 1998)

Podloga	FAV (% CaO)	IPC
Vialla	-	2
Riparia Gloire	6	5
196-17	6	-
101-14	9	10
216-3	9	-
44-53	10	-
3309	11	10
1616	11	-
Rupestris du Lot	14	20
99R,110R,1103P,SO4	17	20
5BB,420A, 34 EM	20	30
161-49	25	50
140 Ru	25	90
41B	40	60
333 EM	40	70
Fercal	-	120

3.2.4.1. Određivanje aktivnog vapna u metodom po Galetu

Određivanje aktivnog vapna provodi se u suspenziji tla i 0,1 M amonijevog oksalata, a nakon filtriranja titracijom s 0,04 M kalijevim permanganatom (Škorić, 1982).

Oprema i pribor:

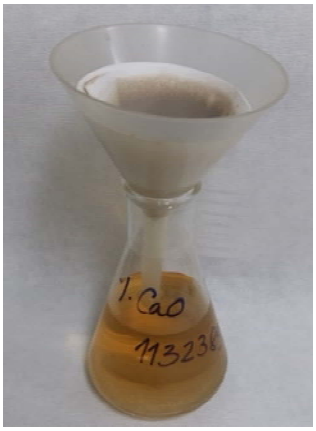
- analitička vaga
- mućkalica (ili tresilica)
- kuhalo (plinsko ili električno)
- laboratrijska žlica
- staklene ili plastične boce od 500 mL
- Erlenmayer tikvica od 250 (300) mL
- menzura 250 mL, 100 mL
- stakleni lijevak
- filter papir (bijela vrpca, oznaka 389)
- stapne pipeta 5 mL, 20 mL
- tamna bireta

Reagensi:

- *koncentrirana H_2SO_4*
- *0,1 M $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ (amonijev oksalat)* - 14,21 g amonijevog oksalata otopiti u destiliranoj vodi u tikvici od 1 000 mL
- *0,04 M $KMnO_4$ (kalijev permanganat*) - 6,40 g kalijevog permanganata otopiti u destiliranoj vodi u tikvici od 1 000 mL (pripremljenu otopinu čuvati u boci od tamnog stakla)

Postupak:

- izvagati 2,5 g suhog tla u bocu od 500 mL
- dodati 250 mL 0,1 M amonijevog oksalata
- mućkati 2 sata na mućkalici, filtrirati
- od bistrog filtrata pipetirati 20 mL u Erlenmayer tikvicu od 250 mL
- dodati 100 mL destilirane vode
- dodati 5 mL koncentrirane H_2SO_4
- zagrijavati probu do pojave prvih mjehurića
- vruće titrirati s 0,04 M kalijevim permanganatom do trajne ružičaste boje - utrošak kalijevog permanganata za titriranje uzorka označava se slovom „n“



Slika 66: Filtriranje uzorka nakon mućkanja


Slika 67: Titriranje kalijevim permanganatom

Sa svakom serijom proba titrira se i „slijepa proba“ (20 mL amonijevog oksalata, 100 mL destilirane vode i 5 mL konc. H_2SO_4) - utrošak kalijevog permanganata za titriranje slijepe probe označava se slovom „N“.

Račun:

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

gdje je:

N - utrošak $KMnO_4$ za titraciju 20 mL amonijskog oksalata („slijepe probe“)

n - utrošak $KMnO_4$ za titraciju 20 mL filtrata (probe)

Zadatak

Predložite višegodišnje drvenaste kulture prikladne za uzgoj na tlima s količinom fiziološki aktivnog vapna od 2,5 % CaO (površina P1), 9,0 % CaO (površina P2) i 17 % CaO (površina P3)

Na površini P1 s 2,5 % CaO može se uzgajati većina voćnih vrsta (jabuka, kruška, šljiva, breskva, trešnja, orah…) osim bobičastog voća koje preferira tla kisele reakcije (borovnica, ribizl, brusnica, jagoda, kupina, malina) i vinova loza.

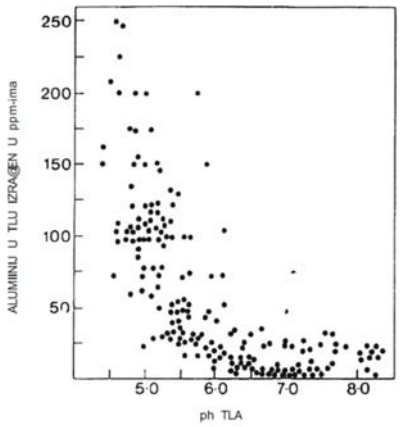
Na tlu s 9,0 % CaO može se uzgajati šljiva, breskva na GF podlogama, trešnja, orah, vinova loza.

Tla sa 17 % CaO prikladna su za uzgoj manjeg broja kultura. U kontinentalnom dijelu Hrvatske to su šljiva, orah, vinova loza, a u priobalnom području maslina, smokva, bajam, trešnja i višnja na rašeljci (*Prunus mahaleb*).

3.2.5. ALUMINIJ

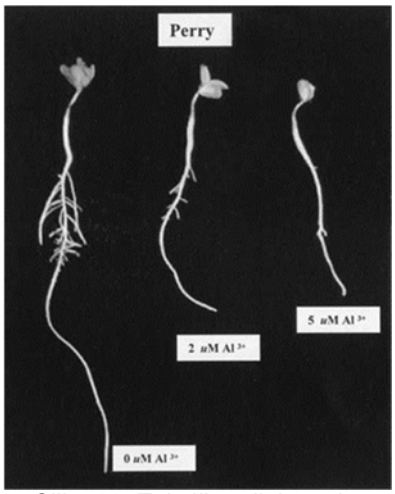
Aluminij je treći element po zastupljenosti u litosferi i sudjeluje u građi sekundarnih minerala gline. Premda postoje podatci i o njegovom povoljnom utjecaju na rast i razvoj pojedinih biljnih vrsta (čaj, kukuruz, šećerna repa…) puno je više istraživanja i podataka o njegovom štetnom utjecaju. Jedna od hipoteza kojom se objašnjava povoljan utjecaj zamjenjivog aluminija na rast i razvoj određenih biljnih vrsta pripisuje se mehanizmu tolerancije, a temelji se na izlučivanju limunske i jabučne kiseline korijenom, koje neutraliziraju ione aluminija.

Toksičnost aluminija smatra se glavnim ograničavajućim čimbenikom poljoprivredne proizvodnje na kiselim tlima (Foy, 1988). Pri smanjenju pH vrijednosti s 5,0 na 3,5 povećava se topljivost aluminijevih iona koji utječu na pristupačnost hraniva, posebice fosfora, kao i rast korijena (Marschner, 1995), slika 68.

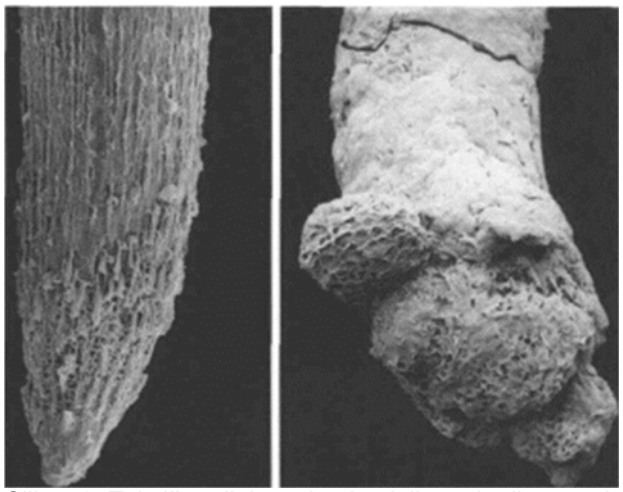


Slika 68: Pristupačnost Al^{3+} u ovisnosti o pH

Primarna toksičnost aluminija očituje se u inhibiranju rasta korijenovog vrha (Samac i Tesfaye, 2003), odnosno korijenov vrh akumulira više aluminija od ostalih dijelova korijena te sprječava diobu stanica u apikalnom meristemu (Kochian, 1995). Toksični utjecaj različitih koncentracija zamjenjivog aluminija na rast korijena soje prikazan je na slici 69, a toksično djelovanje aluminija na korijenov vrh pšenice na slici 70.



Slika 69: Toksično djelovanje aluminja na korijen soje



Slika 70: Toksično djelovanje aluminija na korijenov vrh pšenice (lijevo Al-otporna sorta, desno Al-osjetljiva sorta)

Vezanje aluminija na staničnu stijenku izmješta kalcij iz pektinske frakcije, što inhibira rast stanične stijenke (Rengel i Reid, 1997). Aluminij nakon primarne inhibicije rasta korijenovog vrha mijenja brojne fiziološke i biokemijske procese, veže se na proteine, anorganski fosfat, nukleotide, RNK, DNK, karboksilne kiseline, fosfolipide, flavonoide i antocijane. Pristupačnost Al^{3+} iona u tlu opada s povećanjem pH reakcije tla i vrlo je niska u slabo kiselim tlima (Rout i sur., 2001; Vitorello i sur., 2005). Sadržaj

zamjenjivog aluminija u jako kiselim tlima naših područja kreće se u rasponu od 3-25 mg $(100\ g)^{-1}$ tla.

Toksičnost aluminija koja dovodi do inhibicije rasta korijena, a time i do slabijeg usvajanja hraniva i vode, ima za posljedicu smanjenu otpornost na sušu (Samac i Tesfaye, 2003) te smanjeni rast i razvoj cijele biljke (Foy, 1988), slika 71. Tako smanjen rast i razvoj korijena vinove loze negativno utječe na pristupačnost i usvajanje kalija (Marschner, 1995; Kochian, 1995) jer dolazi do njegove zamjene sa slobodnim aluminijem. Da zbog aluminija na kiselim tlima može doći do inhibicije primanja kalija, navode i Rout i sur. (2001) te Vitorello i suradnici (2005). Osim na usvajanje kalija, utvrđen je i negativni utjecaj zamjenjivog aluminija na pristupačnost i usvajanje kalcija i magnezija, odnosno povećanjem kiselosti tla i povećanjem količine zamjenjivog aluminija u tlu smanjeno je usvajanje kalcija i magnezija (Foy, 1992).



Slika 71: Utjecaj zamjenjivog aluminija na rast i razvoj korijena i nadzemnog dijela vinove loze

3.2.5.1. Određivanje zamjenjivog aluminija metodom po Sokolovu

Oprema i pribor:

- analitička vaga
- mućkalica (ili tresilica)
- kuhalo (električno ili plinsko)
- plastična ili staklena boca od 500 mL
- Erlenmayer tikvice od 250 mL
- menzura od 250 mL
- laboratorijska žlica
- kapaljka
- filter papir (bijela vrpca, oznaka 389)
- stakleni lijevci
- bireta

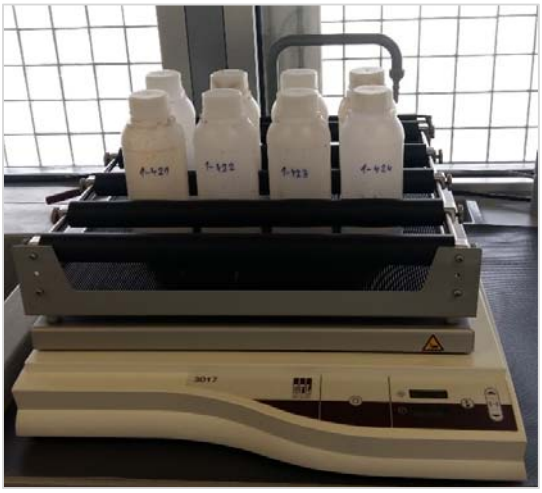

Slika 72: Analitička vaga

Reagensi:

- *1,0 M KCl (kalijev klorid)* –otopiti 74,56 g KCl u destiliranoj vodi u tikvici od 1000 mL
- *0,01 M NaOH (natrijev hidroksid)* – voluval otopina
- 1% fenolftalein (indikator) - odvagati 1 g fenolftaleina, otopiti u etilnom alkoholu u tikvici od 100 mL

Postupak:

- odvagati 100 g tla u plastičnu ili staklenu bocu
- preliti s 250 mL otopine 1 M KCl
- mućkati na mućkalici (ili tresilici) 1 sat



Slika 73: Uzorci na tresilici

- filtrirati preko bijele filter vrpce u Erlenmayer tikvicu od 250 (300) mL
- od bistrog filtrata pipetirati 50 mL u Erlenmayer tikvicu od 250 (300) mL
- lagano kuhati 5 minuta (mora doći do vrenja)
- u vruću probu dodati nekoliko kapi indikatora fenolftaleina
- vruće titrirati s 0,01 M NaOH do pojave blijedoružičaste boje

Račun:

$$\text{mg } Al^{3+} \text{ (100 g)}^{-1} \text{ tla} = \text{utrošak 0,01 M NaOH} \cdot \text{faktor NaOH} \cdot 0{,}05 \cdot 9$$

gdje je:

0,05 – koeficijent koji se dobije na sljedeći način:

→ 50 mL filtrata odgovara 20 g tla, za izračun na 100 g tla množi se s 5

→ kako se za titraciju koristio 0,01 M NaOH, za preračun na molarnu otopinu rezultat se dijeli sa 100,

9 – ekvivalentna masa Al^{3+} je 9 (Ar (Al) = 27,00 : 3 = 9)

Ako se količina Al^{3+} izrazi u m.ekv. $(100\ g)^{-1}$ tla (ista formula kao za izračun mg Al^{3+} $(100\ g)^{-1}$ tla, ali se ne množi s 9), množenjem s koeficijentom 2,63 dobije se potrebna količina $CaCO_3$ za kalcizaciju kiselih tala (u t ha^{-1}).

$$CaCO_3\ (t\ ha^{-1}) = m.\ ekv.\ Al^{3+}\ (100\ g)^{-1}\ tla \cdot 2{,}63$$

Za kalcizaciju se mogu koristiti različiti vapneni materijal. Obzirom na izračunatu količinu $CaCO_3$ za kalcizaciju, pomoću faktora konverzije za vapnene materijale (tablica 8) mogu se izračunati potrebne količine nekog drugog vapnenog materijala.

Tablica 8: Faktori konverzije za vapnene materijale

materijal	faktor za preračun u:		
	Ca	CaO	$CaCO_3$
kalcij (Ca)	1,00	1,40	2,50
kalcijev oksid (CaO)	0,71	1,00	1,78
kalcijev hidroksid ($Ca(OH)_2$)	0,54	0,78	1,35
kalcijev karbonat ($CaCO_3$)	0,40	0,56	1,00
magnezij (Mg)	1,65	2,31	4,12
magnezijev oksid (MgO)	0,99	1,39	2,48
magnezijev hidroksid ($Mg(OH)_2$)	0,69	1,00	1,72
magnezijev karbonat ($MgCO_3$)	0,48	0,67	1,19
dolomit, čisti ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$)	0,43	0,63	1,09

Zadatak

Na temelju utvrđene vrijednosti zamjenjivog aluminija u tlu od 6,8 mg Al^{3+} $(100g)^{-1}$ izračunajte potrebnu količinu kalcijevog karbonata i kalcijevog oksida za neutralizaciju štetne kiselosti tla.

CaCO3 (t ha^{-1}) = m. ekv. Al^{3+} $(100\ g)^{-1}$ tla · 2,63

1 m.ekv. Al^{3+} $(100\ g)^{-1}$ = 9 mg Al^{3+} $(100\ g)^{-1}$

$CaCO_3$ (t ha^{-1}) = [mg Al^{3+} $(100g)^{-1}$ tla] / 9 · 2,63 = (6,8 / 9) · 2,63 = 1,99 t ha^{-1}

CaO (t ha^{-1}) = 1,99 t ha^{-1} · 56 / 100 = 1,11 t ha^{-1}

3.2.6. HUMUS

Premda je količina organske tvari u tlu zanemariva u usporedbi s mineralnim dijelom, njena uloga u procesu nastanka tla te rasta i razvoja biljaka je nezamjenjiva (Zdrull i sur., 2004). Naime, prisutnost organske tvari u tlu određuje razliku između tla u smislu prirodnog supstrata biljne ishrane i rastresite mase raspadnutih stijena litosfere u termičkim i kemijskim procesima (Vukadinović i Vukadinović, 2011). Prisutnost organske tvari utječe na čitav niz vrlo značajnih fizičkih i kemijskih svojstava tla, kao što su struktura, kapacitet tla za vodu, sorpcija iona, koncentracija biogenih elemenata. Humus utječe na brojna svojstva tla od kojih je najvažnije svojstvo stvaranje stabilnih strukturnih agregata, a time i povoljnih vodozračnih odnosa, što se odražava na dinamiku vode, topline i zraka, zbog čega se humus s pravom naziva zemljišnim autoregulatorom plodnosti tla (Škorić, 1986; Martinović, 1997).

Organska tvar je osnovni izvor energije za mikrobiološku aktivnost. Organski dio tla sastoji se iz organskih ostataka (korijenja i nadzemnog dijela biljke) koji još nisu izgubili svoju anatomsku građu (15%), flore i faune tla (oko 5,0%) i humusa (60-85%). Za razliku od krupnijih čestica organske tvari koje su sačuvale organiziranu strukturu žive tvari i čine inertnu organsku rezervu tla, humus predstavlja složeni kompleks organskih spojeva u kojima bitan i specifičan dio čine humusne kiseline koje ulaze u odnose s mineralnim dijelom tla i tvore s njim složene organsko mineralne komplekse. Postoje tri funkcionalno različite sastavnice humusa: huminske kiseline, fulvokiseline i humin (nehidrolizirаći ostatak ugljika u humusu). Huminske kiseline su visoko molekularne organske kiseline koje pokazuju svojstva karakteristična za koloidne otopine i sa metalima izgrađuju soli-humate koje su u manjoj ili većoj mjeri topljive u vodi. U odnosu na huminske kiseline, fulvo-kiseline imaju niži stupanj kondenzacije i stoga znatno manji udio aromatskog dijela jezgre, manju količinu ugljika (40-50) te nešto više fenolnih i metoksilnih skupina. Fulvo kiseline, kao i sve njihove soli dobro su topljive u vodi, što dovodi do njihovog ispiranja iz tla i destrukcijiskih procesa u tlu. Humin je dio humusa koji se ne može ekstrahirati slabim alkalnim otopinama i najveći dio je stabilno vezan s mineralima gline u međulamemlarnom prostoru. Premda je utjecaj svake od komponenti humusa na plodnost tla bitno različit, s praktičnog stajališta vrijedi pravilo da veći sadržaj huminskih kiselina u odnosu na fulvo kiseline te veći sadržaj huminskih i fulvo kiselina u odnosu na huminski ostatak predstavlja

povoljnije stanje kakvoće humusa i veću dubinu humifikacije organske tvari u tlu (Škorić, 1991).

Stanje humusa je važan pokazatelj plodnosti tla i njegove stabilnosti kao komponente biosfere. U tlima pod prirodnim biocenozama intenzitet nastanka i razgradnje organske tvari je uravnotežen, što rezultira stabilnim sadržajem humusa. Skup procesa koji uvjetuju nakupljanje humusa u tlu obuhvaćen je u pojmu humizacije (Gračanin, 1950) koja se smatra jednim od elementarnih procesa tvorbe tla. Što je proizvodnja organske tvari i tvorbe humusa veća, a proces mineralizacije sporiji to je humizacija tla intenzivnija. Međutim, uključivanjem tla u intenzivnu poljoprivrednu proizvodnju neizbježno se intenziviraju procesi razgradnje te otuda sklonost svih poljoprivrednih tala smanjivanju sadržaja organske tvari. Brzina kojom pada sadržaj organske tvari ovisi prvenstveno o sustavu gospodarenja i korištenja nekog tla. Stoga se kod provođenja svake agrotehničke mjere mora razmatrati kako će se to odraziti na bilancu organske tvari tla.

Promjene u količini organske tvari i humusa su općenito spore jer su komponente humusa, huminske i fulvo kiseline, vrlo otporne na razgradnju. Organska tvar u tlu sadrži prosječno 50-54 % ugljika, 4-6 % dušika pa je omjer C/N približno 10:1. Primjenom organskih gnojiva, kao i zaoravanjem žetvenih ostataka u tlo se unosi organska tvar s prilično širokim C/N odnosom. Mikrobiološkom aktivnošću dolazi do postupnog sužavanja tog omjera u procesu oksidacije ugljika, a oslobođenu kemijsku energiju troše mikroorganizmi (Yang i sur., 2002). Sve dok C/N omjer ne padne ispod 25/1, oslobađanje dušika i njegova pristupačnost biljkama nije moguća, jer kompletno oslobođeni dušik asimiliraju mikroorganizmi. Premda žetveni ostatci predstavljaju značajne probleme u pogledu usitnjavanja, zaoravanja i gnojidbe dušičnim gnojivima novi pristup potenciran globalnom svjetskom energetskom krizom smatra žetvene ostatke vrijednim proizvodom čiju energiju treba iskoristiti, a ne osloboditi. Na razgradnju žetvenih ostataka (svježa organska tvar) značajan utjecaj imaju oksido-redukcijski procesi u tlu. U oksidacijskim uvjetima tlo sadrži dovoljno kisika i tada djeluju aerobni mikroorganizmi, dok u redukcijskim uvjetima razgradnju provode anaerobni mikroorganizmi. Nakon prve faze razgradnje ostaju ekskrementi makro i mikro mezofaune te sitni fragmenti organske tvari koji su odličan medij za rast bakterija, algi i nematoda koje ubrzavaju njenu razgradnju. Ugljikov dioksid (CO_2) koji se pri tome oslobađa u najvećoj mjeri odlazi u atmosferu i samo manji dio (20-30 %) se ugradi u novonastali humus. Od ugljikohidrata se manje od 20 % transformira u humus, dok se

lignin, tanin i fenolne komponente humificiraju više od 75 %. Nakon katabolizma svježe organske tvari slijedi proces anabolizma i sinteza „plazme tla“ koja je tekuće konzistencije i sadrži proteine, soli i druge organske fragmente i vodu. Plazma tla predstavlja „krv tla“ jer su u vodi otopljene različite tvari i suspendirane sitnije krute čestice, a struktura tla predstavlja krvotok koji prenosi pojedine komponente plazme tla (Vukadinović i Vukadinović, 2011).

Značaj humusa u tlu može se promatrati s fizičkog, kemijskog i biološkog aspekta. U fizičkom pogledu humus poboljšava vodozračni režim i toplinska svojstva tla. Utječe na stvaranje mrvičaste strukture, stabilnih strukturnih agregata, koji poboljšavaju aeraciju i drenažu tla. S kemijskog aspekta humus znatno povećava kapacitet tla za sorpciju iona i povećeva pufernu sposobnost tla. U procesima mineralizacije mrtve organske tvari oslobađa se niz biogenih elemenata, koje zatim biljke iz otopine tla usvajaju tijekom rasta i razvoja (Racz, 1992). Dakle, humus je izvor biljnih hraniva, posebno dušika (50 % od potrebnih količina), a utječe i na mobilnost hraniva u tlu i na rast biljaka preko usvajanja aminokiselina. Značajna je uloga organske tvari i u sprječavanju kemijskog vezivanja fosforne kiseline nakon gnojidbe fosfornim gnojivima, naročito u kiseloj sredini gdje lako nastaju netopljivi i nepristupačni Fe i Al-fosfati. Stoga je humus naročito važan u opskrbi biljaka fosforom, kalcijem i željezom, kao izvor dijela potrebnog sumpora i kalija kao i drugih biogenih elemenata.

Pored navedenog, humus ima značajnu ulogu i u smanjenju štetnog učinka različitih agrokemijskih sredstava na biljke i cijeli agroekosustav. Od ukupne količine pesticida, herbicida i drugih kemijskih sredstava koja se koriste u poljoprivredi i dospiju u tlo, čak 50 % zadržava se u humusu, što u značajnoj mjeri smanjuje rizik od ulaska tih tvari u biljku i njihovo ispiranje u površinske i podzemne vode.

Na osnovu količine humusa svrstavamo i ocjenjujemo humoznost tla te koristimo sljedeću podjelu po Gračaninu:

Opskrbljenost tla organskom tvari

oznaka	% humusa	Opis
A	< 1	Vrlo slabo humozno
B	1 - 3	Slabo humozno
C	3 - 5	Dosta humozno
D	5 - 10	Jako humozno
E	> 10	Vrlo jako humozno

(prema Gračaninu)

Povećanje i održivost plodnosti tla u uskoj je vezi sa sadržajem i kretanjem organske tvari u tlu. Najvažnije promjene svojim intervencijama u tlo čini čovjek, posebno u intenzivnoj biljnoj proizvodnji. Rezultat njegovih aktivnosti može biti nepovoljan ili povoljan s agroekološkog aspekta. Unosom stajskog gnojiva količina humusa u tlu se povećava.

3.2.6.1. Određivanje humusa metodom po Tjurinu

Oprema i pribor

- analitička vaga
- električno kuhalo
- Erlenmayer tikvice od 100 mL, 250 mL
- mali lijevci (promjer 30 mm)
- bireta
- pipete

Reagensi:

- fosforna kiselina (H_3PO_4), koncentrirana
- sumporna kiselina (H_2SO_4), koncentrirana
- smjesa fosforne i sumporne kiseline – u tikvicu od 1000 mL uliti ≈ 400 mL destilirane vode. Oprezno dodati 150 mL koncentrirane fosforne kiseline i 150 mL koncentrirane sumporne kiseline. Nakon hlađenja tikvicu do oznake nadopuniti destiliranom vodom
- 0,4 M kalijev dikromat ($K_2Cr_2O_7$) – otopiti 19,60 g kalijevog dikromata u 500 mL destilirane vode u tikvici od 1000 mL, oprezno dodati 500 mL koncentrirane sumporne kiseline (pažljivo i polako, razvija se visoka temperatura!), nakon hlađenja nadopuniti do oznake razrijeđenom sumpornom kiselinom (H_2SO_4: H_2O= 1:1)
- 0,1 M Mohrova sol - $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (željezov(II) amonijev sulfat heksahidrat p.a.) - u tikvicu od 1000 mL uliti ≈ 600 mL destilirane vode i otopiti 39,22 g Mohrove soli. Dodati 20 mL koncentrirane sumporne kiseline, promućkati, nadopuniti tikvicu do oznake destiliranom vodom

- difenilamin sulfonska kiselina (indikator) – otopiti 0,2 g difenilamina uz dodatak konc. sumporne kiseline (pažljivo dodavati pipetom dok se difenilamin ne otopi) u destiliranoj vodi u tikvici od 100 mL
- Ag_2SO_4 p.a., kristalni srebrov sulfat (katalizator)

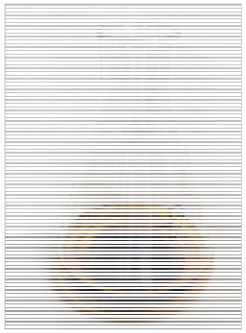
Postupak:

- izvagati 0,10-0,50 g (optimalno 0,30 g) zrakosuhog tla u Er. tikvicu od 100 mL
- dodati na vrhu žlice (≈ 0,05 g) srebrovog sulfata
- preliti s 10 mL 0,4 M kalijevog dikromata
- pažljivo promućkati i pokriti malim lijevkom
- kuhati na niskoj temperaturi (lagano vrenje) 5 minuta
- nakon skidanja s električne ploče oprezno preko lijevka dodati malo destilirane vode i ostaviti da se prohladi
- kvantitativno prebaciti u Erlenmayer tikvicu od 250 mL
- dodati destilirane vode da ukupni volumen bude ≈ 150 mL
- dodati 2 mL smjese sumporne i fosforne kiseline i 8 kapi indikatora
- titrirati s 0,1 M Mohrovom soli do pojave zelene boje (prijelazi boje: sivo- ljubičasto- zeleno)



Slika 74: Titriranje Mohrovom soli

o uz svaku seriju uzoraka radi se slijepa proba (0), u koju se umjesto uzorka tla stavi kvarcni pijesak, a svi ostali reagensi kao i postupak isti su kao i kod probe (uzorka)



Slika 75: Slijepa proba

Račun:

$$\%\text{humusa} = \frac{(S - P) \times 0{,}05172}{\text{odvaga}}$$

gdje je:

S = mL 0,1 M Mohrove soli utrošeni za titraciju slijepe probe

P = mL 0,1 M Mohrove soli utrošeni za titraciju probe (uzorka)

Zadatak 1

Kemijskom analizom tla utvrđena je količina humusa od 2,1 % u sloju tla 0-30 cm dubine. Polazeći od činjenice da humus sadrži oko 5,0 % dušika, a godišnje se mineralizira 1 % od ukupnog humusa, izračunajte godišnju količinu mineraliziranog dušika izraženu u kg N ha^{-1}:

humus = 2,1 %

dubina tla = 0-30 cm

Stv = 1,5 kg dm^{-3}

količina N u humusu = 5 %

godišnja mineralizacija = 1,0 %

kg N ha^{-1} = ?

Masa tla:

m = Stv · V V = P · d = 10000 m^2 · 0,3 m = 3000 m^3

m = 1500 kg m^{-3} · 3000 m^3 = 4 500 000 kg ha^{-1}

količina humusa po hektaru (kg humusa/ha)

4 500 000 kg ha^{-1} 100 %

X 2,1 %

X = 4 500 000 · 2,1 / 100

X = 94 500 kg humusa ha^{-1}

Ukupna količina dušika u humusu

94 500 kg humusa ha^{-1} 100 %

X 5,0 %

X = 94 500 · 5,0 /100

X = 4 725 kg N ha^{-1}

Godišnja količina mineraliziranog dušika

4 725 kg N ha^{-1} 100 %

X 1,0 %

X = 4 725 · 1,0 / 100

X = 47,25 kg N ha^{-1}

Utvrđivanje količine dušika za mineralizaciju slame

Ovaj podatak potrebno je znati jer unošenjem svježe organske tvari kao što je slama koja ima široki C/N odnos, može doći do pojave nedostatka dušika uslijed mikrobiološke imobilizacije.

Zadatak 2

Izračunajte količinu dušika potrebnu za mineralizaciju 4,5 t ha^{-1} slame koja ostaje nakon žetve, ako slama sadrži oko 40 % C i 0,45 % N. U procesu mineralizacije mikroorganizmi iz slame usvoje oko 35 % C, a za to im je potreban dušik u količini od 12 % na usvojenu količinu C.

100 kg slame sadrži 40 kg C i 0,45 kg N

Količina C koju mikroorganizmi usvoje iz slame

40 · 0,35 = 14,0 kg C $(100\ kg)^{-1}$ slame

Potrebne količine N za mikroorganizme

14,0 kg C · 12 / 100 = 1,68 kg N za 14 kg C

Izračun faktora za dušik

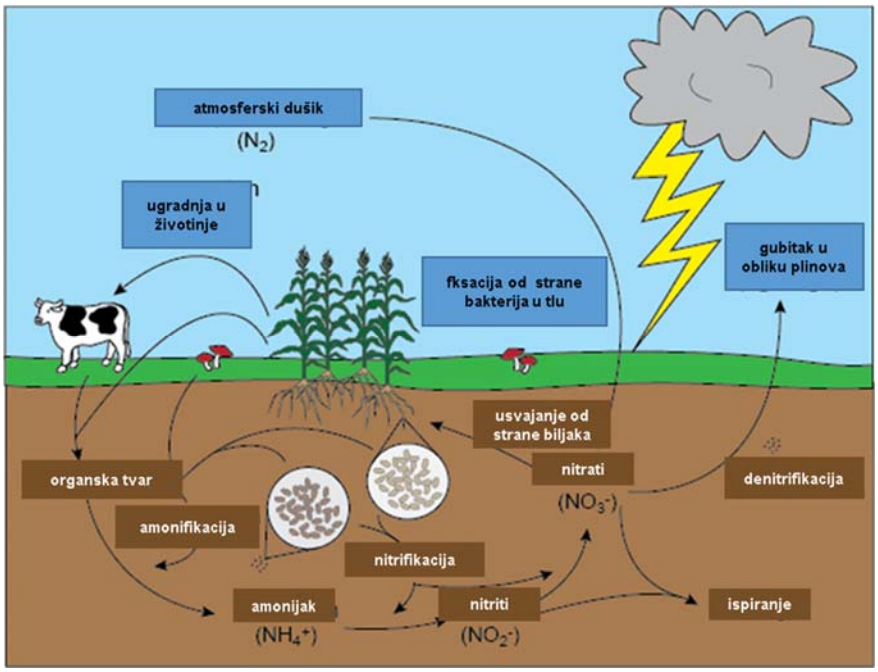
1,68 – 0,45 = 1,23 u %

4,5 t ha^{-1} slame · 10 · 1,23 = 55,35 kg N ha^{-1}

3.3. MAKROELEMENTI U TLU

3.3.1. DUŠIK

Dušik je biogeni element koji spada u skupinu makroelemenata i jedan je od najrasprostranjenijih elemenata u prirodi. Najviše ga sadrži litosfera, a u atmosferi je zastupljen 78 %. Ukupna količina dušika u tlu ovisi o brojnim čimbenicima kao što su fizikalno-kemijske značajke tla, klima, topografija i vegetacija. Sadržaj ukupnog dušika u poljoprivrednim tlima kreće se u rasponu od 0,1 do 0,3 %, a od toga je biljkama na raspolaganju tijekom godine svega 1 do 5 %, što znači da je gnojidba tla dušičnim gnojivima nezaobilazna agrotehnička mjera. Od ukupne količine dušika u tlu, 95- 99 % nalazi se u kompleksnim organskim spojevima (proteini, nukleinske kiseline, amini, amidi, fotosintetski pigmenti i dr.) koje mikroorganizmi trebaju razgraditi da bi bili biljkama na raspolaganju.



Slika 76: Kruženje N u prirodi

Dušik je jedan od najvažnijih elemenata o kojem u najvećoj mjeri ovisi visina i kvaliteta prinosa, ali je i jedan od najpokretljivijih elemenata u tlu što s ekološke točke gledišta može predstavljati značajne probleme. Naime, dušična gnojiva dodana u tlo vrlo brzo oksidiraju, a kao konačan produkt oksidacije nastaju ioni nitrata koji se ne vežu na adsorpcijski kompleks tla nego se ispiru u površinske ili podzemne vode (Čoga

i sur., 2003). U tlu se dušik nalazi u organskoj i anorganskoj formi. Na mineralni dio dušika otpada vrlo mali dio ukupne količine dušika, što čini razliku između dušika i ostalih biogenih elemenata. U tlo dospijeva putem organske i mineralne gnojidbe, mikrobiološkom fiksacijom (simbiotskom i asimbiotskom) iz atmosfere, a manjim dijelom i precipitacijom (nastajanje nitrata prilikom električnih pražnjenja u atmosferi). Za razliku od ostalih biljnih makro hraniva, ne mogu se stvoriti veće rezerve mineralnog dušika u tlu.

Biljkama je pristupačan u NO_3^- (nitratnom) i NH_4^+ (amonijskom) obliku iz otopine tla, kao i NH_4^+ vezan na adsorpcijskom kompleksu tla i površini višeslojnih glinenih minerala. Mineralne komponente dušika rijetko su veće od 1 do 2 % od ukupnih količina dušika. U nitratnom obliku nalazi se svega nekoliko mg N/100 g tla, jer je nitratni oblik dušika lako topljiv i vrlo mobilan u tlu. Ovaj oblik dušika u tlu ne veže se na adsorpcijski kompleks tla niti tvori netopljive soli te je vrlo podložan ispiranju, posebice u humidnim područjima. U aridnim područjima nitratni ioni ostaju otopljeni u otopini tla i povisuju njenu koncentraciju. Koncentracija nitratnog iona u tlu nije konstantna već se mijenja tijekom godine, jer se uz povoljne uvjete za nitrifikaciju oslobađaju nove količine nitrata iz organske tvari. Procesi nitrifikacije najintenzivniji su u toplom razdoblju godine, ukoliko su povoljni i uvjeti vlage u tlu.

Za razliku od nitratnog oblika, značajno veće količine mineralnog dušika prisutne su u amonijskom obliku, ugrađene u raznim silikatima u nezamjenjivom obliku. Amonijevi ioni (NH_4^+) imaju vrlo sličan promjer kao i kalijev ion (K^+), stoga se u kristalnoj rešetci silikata vežu djelomično na istim mjestima. Najznačajniji minerali u kojima su vezani NH_4^+ i K^+ ioni su ilit, vermikulit i montmorilonit. Proces fiksacije NH_4^+ i K^+ iona događa se u istim tlima, što znači da je fiksaciju NH_4^+ iona moguće smanjiti gnojidbom tla kalijevim gnojivima. U odnosu na nitratni ion koncentracija amonijskog oblika dušika znatno manje varira tijekom godine. Premda biljke usvajaju dušik u NO_3^- i NH_4^+ obliku, usvajanje amonijskog oblika dušika pod jačim je utjecajem pH vrijednosti tla u odnosu na nitratni oblik dušika. U rasponu od pH 5,5-7,0 biljke jednako usvajaju NO_3^- i NH_4^+ oblik dušika, pri neutralnoj reakciji NH_4^+ oblik, dok je u kiseloj i alkalnoj reakciji bolja pristupačnost NO_3^- oblika dušika.

Najveći dio dušika u tlu vezan je u organskom obliku (>95% ukupnog dušika) i nije biljkama direktno pristupačan već se mora mineralizirati.

Proces mineralizacije dušika moguće je prikazati skraćeno kroz tri faze. Prva faza u mineralizaciji dušika je aminizacija koja se odnosi na proces dekompozicije proteina uz prisutnost enzima peptidaza i može se prikazati formulom:

$$\text{organska tvar} \rightarrow \text{R-NH}_2 + \text{CO}_2 + \text{produkti razgradnje} + \text{energija}$$

Druga faza je amonifikacija, koja ovisi u prvom redu o odnosu ugljika i dušika (C:N), temperaturi, vlazi, pH vrijednosti tla i vodo-zračnim odnosima tla. Intenzivnija mineralizacija je prisutna kod užeg C:N odnosa (<20). Kod C:N odnosa 20-30 vlada određena ravnoteža, a pri širem odnosu (>30) dolazi do imobilizacije mineralnog dušika u tlu (Mengel i Kirkby, 1978). To je razlog zašto je brža mineralizacija organske tvari koja je bogata proteinima u odnosu na organsku tvar s većim udjelom ugljikohidrata. Pri razgradnji organske tvari s puno ugljikohidrata (slama C:N=70-100) dolazi do naglog razmnožavanja mikroorganizama koji za svoj rast i razvoj troše dušik i na taj način konkuriraju biljkama za dušik, što može dovesti do privremenog nedostatka dušika (imobilizacija dušika). Osim C:N odnosa značajan utjecaj na mineralizaciju organske tvari ima i temperatura. Proces mineralizacije je znatno sporiji pri nižim temperaturama, a povećanjem temperature postupno raste i svoj vrhunac dostiže pri temperaturi od 35 ^{o}C. Povoljan utjecaj na mineralizaciju organske tvari ima i vlažnost tla, odnosno izmjena mokre i suhe faze. Reakcija tla također je od iznimnog značaja jer o njoj ovisi broj i vrsta mikrooragnizama u tlu. Pri ovom procesu mineralizacije dolazi do izdvajanja amonijaka iz oslobođenih aminokiselina tijekom deaminacije pod utjecajem enzima deaminaza:

$$\text{R-NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{R-OH} + \text{energija}$$

Treća faza u procesu mineralizacije dušika je nitrifikacija, odnosno oksidacija amonijaka do nitrata. Proces nitrifikacije u tlu odvija se u prvom redu pomoću aerobnih autotrofnih nitritacijskih bakterija (rodovi Nitrosamonas, Nitrosocystitis, Nitrospira) i nitratacijskih (rod Nitrobacter), koje su nefotosintetski mikroorganizmi koji u procesu kemosinteze obavljaju sintezu ugljikohidrata iz vode i ugljikovog dioksida za svoje potrebe, na račun energije dobivene cijepanjem ugljikovih lanaca organske tvari tla (Vukadinović i Vukadinović, 2011). Proces nitrifikacije odvija se u dvije faze i može se prikazati formulama:

$$2\text{NH}_4^+ + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+$$

$$2\text{NO}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_3^-$$

Intenzitet nitrifikacije ovisi o pH vrijednosti, temperaturi, količini kisika i koncentraciji NH_4^+ iona. Procesi nitrifikacije su najintenzivniji kod pH vrijednosti 5,5-7,0, pri temperaturi od 26,5 do 35 ^oC i vlazi od 50 % poljskog vodnog kapaciteta.

Obogaćivanje tla atmosferskim dušikom ili sposobnost mikroorganizama da fiksiraju atmosferski dušik specifičnost je određenih mikroorganizama koji žive na korijenju leguminoznih biljaka. Kod čistog uzgoja leguminoza količina fiksiranog dušika varira u rasponu od 50 do 300 kg N ha^{-1} godišnje. Tako lucerna može vezati godišnje 120 do 170, crvena djetelina 140-200, grah 180 do 200, a stočni grašak od 60 do 90 kg N ha^{-1}. Količine fiksiranog dušika ovise o: vrsti, sorti i starosti leguminoznog usjeva, sojevima Rhizobiuma i njihovoj interakciji, broju biljaka po ha, opskrbljenosti hranivima, temperaturi, intenzitetu svjetlosti i pH vrijednosti tla. Ukoliko je tlo dobro opskrbljeno dušikom rast i broj kvržica se smanjuje što utječe na slabiji intenzitet fiksacije.

Fiksacija atmosferskog dušika postoji kao simbiotska i nesimbiotska. Simbiotsku fiksaciju čine bakterije roda Rhizobium i Sinorhizobium koje žive u simbiotskoj zajednici s biljkom i opskrbljuju biljku reduciranim oblikom dušika, a od biljke uzimaju određene tvari potrebne za svoj život. Posebna uloga u simbiotskoj fiksaciji dušika pripada mikroelementima: molibdenu, željezu, kobaltu, i boru. Molibden sadrži enzim nitrogenazu koji katalizira redukciju atmosferskog molekularnog dušika sve do amonijaka. Željezo je ugrađeno u molekuli pigmenta leghemoglobulina, koji se stvara samo u aktivnim kvržicama i sudjeluje u procesu fiksacije. Obzirom da leghemoglobin ne sadrže ni leguminoze ni kvržične bakterije, smatra se da je taj pigment produkt simbioze između mikro i makrooganizama. Uloga kobalta sastoji se u njegovom prisustvu u vitaminu B12 čija količina u kvržicama raste paralelno s količinama leghemoglobina i intenzitetom fiksacije. Nedostatak bora inhibira fiksaciju dušika, jer smanjuje rast kvržičnog tkiva. Ovdje je važno naglasiti da simbiotska fiksacija dušika nije ograničena samo na leguminoze, već postoji i kod vrsta koje prjipadaju porodicama: *Eleaganaceae, Betulaceae, Myricaceae*. Od ukupne količine fiksiranog atmosferskog dušika u tlo nešto dospije i radom nesimbiotskih aerobnih nitrogenih bakterija, i to u prvom redu pripadnika rodova *Azotobacter* i *Azospirillum* (16-60 kg N ha^{-1}).

Količina dušika kojom se tlo obogaćuje oborinama vrlo je mala i iznosi 2-13 kg N ha^{-1} godišnje. U sjevernim predjelima s manje oluja godišnje količine su i znatno manje i iznose oko 1,0 kg nitrata ha^{-1}, dok u južnim područjima sa češćim grmljavinama na taj način dolazi i oko 2,0-5,0 kg N ha^{-1} godišnje.

Pored navedenih izvora obogaćivanja tla dušikom postoje i određeni gubitci dušika iz tla koji su nerijetko veći, posebno na obrađenim tlima lakšeg mehaničkog sastava i u klimatu s većom količinom oborina. Najznačajniji gubitci dušika iz tla su:

- iznošenje prinosom
- ispiranje dušika
- volatizacija

Iznošenje prinosom ovisi u prvom redu o biljnoj vrsti i stupnju opskrbljenosti tla dušikom. Međutim, važno je naglasiti da od ukupne količine dušika dodanog u tlo svega 50 % primi biljka, a oko 25 % se gubi ispiranjem i 25 % volatizacijom. Količinu iznijetog dušika iz tla moguće je utvrditi na temelju ukupnog prinosa suhe tvari biljaka po jedinici površine i količini ukupnog dušika na suhu tvar biljke.

Ispiranje dušika ovisi o brojnim čimbenicima: mehaničkom sastavu tla, dreniranosti tla, uzgajanoj kulturi, količini i intenzitetu oborina, stupnju opskrbljenosti tla mineralnim dušikom, obrađenosti površine, vrsti, količini načinu primjene dušičnih gnojiva. Količine ispranog dušika uvijek su veće na obrađenim tlima, lakšeg mehaničkog sastava s većim količinama i jačim intenzitetom oborina. Tako se količine ispranog dušika mogu kretati u vrlo širokom rasponu od nekoliko kg N ha^{-1} do nekoliko desetaka kg N ha^{-1}. Trogodišnja istraživanja Čoge i sur. (2003) o ispiranju dušika pokazala su da se na amfiglejnom tipu tla (Donji Miholjac) dreniranom, ovisno o razmaku drenova uz godišnju količinu oborina 738 i 745 mm ispere od 5,71 do 11,21 kg N ha^{-1}. Na lakšim tlima te su količine značajno veće i često veće od 50 kg N ha^{-1}, što potvrđujui rezultati drugih istraživača.

Opskrbljenost tla ukupnim dušikom ocjenjuje se na temelju graničnih vrijednosti za dušik po Woltmannu:

Opskrbljenost tla ukupnim dušikom

oznaka	% N	opis
A	< 0,06	Slabo opskrbljeno
B	0,07 – 0,10	Umjereno opskrbljeno
C	0,11 – 0,20	Dobro opskrbljeno
D	0,21 – 0,30	Bogato opskrbljeno
E	> 0,30	Vrlo bogato opskrbljeno

(prema Woltmannu)

Polazeći od činjenice da su količine biljci pristupačnog dušika (ukupni mineralni dušik) u tlu nedostatne za intenzivnu biljnu proizvodnju, gnojidba tla je nezaobilazna agrotehnička mjera koja se provodi na temelju rezultata analiza tla, analiza biljnog materijala, zahtjeva kultura. Kada se govori o analizama tla to podrazumijeva u prvom redu određivanje ukupnih količina dušika u tlu (% N) i ukupnih količina mineralnog dušika u tlu (kg NO_3-N ha^{-1}, kg NH_4-N ha^{-1} i kg $N_{min\text{-}uk}$ ha^{-1}).

3.3.1.1. Određivanje ukupnog dušika metodom po Kjeldahlu

Oprema i pribor:

- analitička vaga
- blok za spaljivanje
- aparat za destilaciju
- staklene kolone za spaljivanje uzoraka
- dispenzor (za otopinu salicilne kiseline)
- Erlenmayer tikvica 250 mL (300 mL)
- bireta (automatska ili poluautomatska), 50 mL

Reagensi:

- *koncentrirana H_2SO_4*
- *salicilna kiselina*
- *otopina salicilne kiseline* – otopiti 25,0 g salicilne kiseline u 1 000 mL koncentrirane H_2SO_4
- *smjesa katalizatora* - dostupna u tabletama, Kjeltabs S/3,5 (jedna tableta sadrži 3,5 g K_2SO_4 i 3,5 mg Se)
- *natrijev hidroksid* - w(NaOH/otopini)=35%
- *otopina borne kiseline* - w(H_3BO_3/otopini)=4% - otapa se uz zagrijavanje
- *otopina metil-crveno w=0,1%* - 0,1 g otapa se u 100 mL etanola
- *otopina brom-krezol-zeleno w=0,1%* - 0,1 g otapa se u 100 mL etanola
- *otopina kloridne kiseline* - c(HCl)=0,1 M
- *amonijev sulfat $(NH_4)_2SO_4$* - 99,5%

Postupak:

a) Razgradnja
   - odvagati 1 ili 2 g uzorka tla (ovisno o očekivanoj količini dušika u uzorku) s točnošću 0,001g u kolonu za spaljivanje
   - dodati 2 tablete katalizatora pincetom
   - dodati 15 mL otopine salicilne kiseline pomoću dispenzora
   - ostaviti da odstoji oko 30 min
   - zagrijati blok za spaljivanje na 420 °C
   - staviti kolone zajedno s uzorkom u zagrijani blok i poklopiti kapom za povratno hlađenje
   - uzorak spaljivati do potpune razgradnje organske tvari (cca 1 sat), odnosno dok otopina u staklenoj koloni nije potpuno bezbojna
   - skinuti kolone s bloka i ohladiti na sobnu temperaturu

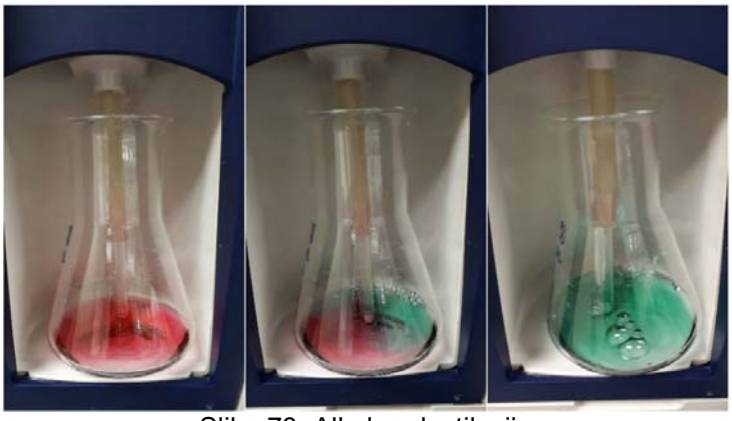
b) Destilacija:



Slika 77: FOSS aparat za destilaciju ukupnog dušika

   - uključitii aparat za destilaciju
   - staviti praznu kolonu u aparat, otvoriti vodu za hlađenje, pričekati da se sustav zagrije i započne razvijanje vodene pare (destilacija na prazno)
   - izabrati program za destilaciju
   - provesti destilaciju slijepe probe (destilirane vode)

- staviti kolonu sa spaljenim uzorkom u aparat, a Erlenmeyer tikvicu s H_3BO_3 za hvatanje destilata na za to predviđeno mjesto (aparat automatski uzima vodu i 35 %-tnu NaOH)



Slika 78: Alkalna destilacija

- zatvoriti zaštitna vrata, aparat će automatski prekinuti destilaciju koja traje 4 minute, nakon čega se kolona automatski prazni
- hvataljkom skinuti kolonu s aparata, a destilat u Erlenmeyer tikvici se titrira

c) Titracija*:*

- titraciju destilata provoditi klorovodičnom kiselinom, c(HCl)=0,1 M
- na početku titracije otopina u predlošku je zelene boje, titracija završava kada se boja promijeni u crvenu
- na bireti očitati volumen klorovodične kiseline i izračunati količinu dušika
- paralelno provesti titraciju slijepe probe (utrošak 0,1 M HCl ne smije biti veći od 0,15 mL)

<u>Račun:</u>

$$\%N = \frac{[V(HCl) - V(o)]x0{,}1xfHClx14x100}{m(mg)}$$

gdje je:

V - volumen (mL) 0,1 M HCl

Vo - volumen slijepe probe (mL)

f - faktor kloridne kiseline

m – masa uzorka (mg)

Zadatak:

Na temelju utvrđene vrijednosti ukupnog dušika u tlu po Kjeldahlu izračunajte količinu ukupnog dušika i količinu ukupnog mineralnog dušika u tlu izraženu kg N ha^{-1} uz godišnju mineralizaciju od 1%.

P=1 ha

D=0,3 m

Stv= 1,4 kg dm^{-3}

% $N_{uk=}$ 0,08

kg N_{uk} ha^{-1}=?

kg N_{min-uk} ha^{-1}=?

Izračun mase 1 ha:

$Stv = \frac{m}{V}$ → $m = Stv \cdot V$

$V = P \cdot d = 10\,000\ m^2 \cdot 0{,}3\ m = 3\,000\ m^3$

$m = Stv \cdot V = 1\,400\ kg\ m^{-3} \cdot 3\,000\ m^3 =$ 4 200 000 kg ha^{-1} tla

4 200 000 kg → 100 %

X → 0,08 %

$X = \frac{4\,200\,00\,0 \times 0{,}08\%}{100\%} = 3\,360\ \mathrm{kg\ N/ha}$

Izračun godišnje količine mineraliziranog dušika:

3 360 kg N ha^{-1} → 100 %

X → 1 %

$\mathbf{X = \frac{3360 \cdot 1{,}0}{1\,00} = 33{,}60\ kg\ N\ ha^{-1}}$

3.3.1.2. Određivanje mineralnog dušika N_{min} metodom

Oprema i pribor:

- spektrofotometar
- analitička vaga
- mućkalica (ili tresilica)
- vodena kupelj
- laboratorijska žlica
- boce za mućkanje od 500 mL
- stakleni lijevak
- pipeta od 5 mL, 10 mL
- menzura od 250 mL
- Erlenmayer tikvice od 250 (300) mL
- filter papir (bijela vrpca, oznaka 389)
- staklena čašica od 50 mL (ili posudica za prekristalizaciju)
- odmjerne tikvice od 100 mL

Reagensi:

- *0,2 M K_2SO_4 (kalijev sulfat)* – odvagati 34,85 K_2SO_4 i otopiti u destiliranoj vodi u odmjernoj tikvici od 1 000 mL
- *25 % KNa ($C_4H_4O_6$)-KNT* – odvagati 25 g KNT u 100 mL dest. vode
- *Nesslerov reagens*
- *25 % NH_4OH*
- *fenoldisulfonska kiselina* – odvagati 30 g fenola C_6H_5OH u 200 mL konc. sumporne kiseline, digerirati 6 h na vodenoj kupelji
- *osnovna standardna otopina za NO_3^- i NH_4^+* - 1 mL=1 mg
- *razrijeđena standardna otopina* – pripremiti iz osnovne standardne otopine (1 mL= 0,1 mg)
- *radne standardne otopine*
    - o za određivanje N-NO_3^-
    - o za određivanje N-NH_4^+

Postupak ekstrakcije za određivanje amonijskog i nitratnog oblika dušika:

- odvagati 50 g prirodno vlažnog (svježeg) tla u bocu od 500 mL
- paralelno odvagati 50 g tla i staviti na sušenje (sobna temperatura)
- odvagano tlo u bocama preliti s 250 mL 0,2 M K_2SO_4
- uzorak mućkati na rotacionoj mućkalici 1 sat
- profiltrirati u Erlenmayer tikvicu od 250 (300) mL



Slika 79: Filtriranje uzoraka nakon ekstrakcije

- iz dobivenog filtrata određuje se amonijski i nitratni oblik dušika

Određivanje amonijskog (N-NH_4^+) oblika dušika Nesslerovim reagensom

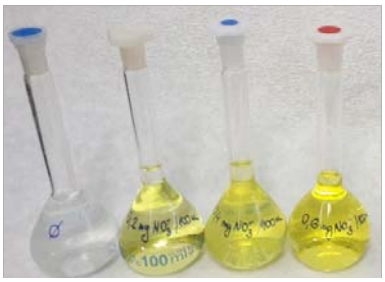
- pipetirati 5 (10) mL filtrata u odmjernu tikvicu od 100 mL
- dodati 5 ml 25 % KNT-a
- dodati ≈ 40 mL destilirane vode
- pažljivo dodati 5 mL Nesslerovog reagensa
- tikvicu do oznake nadopuniti destiliranom vodom
- promućkati i odmah očitavati na spektrofotometru pri valnoj duljini 436 nm
- za baždarenje spektrofotometra → pripremiti seriju radnih standardnih otopina (0,05 mg, 0,1 mg, 0,2 mg i 0,5 mg NH_4^+ $(100\ mL)^{-1}$) pipetiranjem određenog alikvota iz razrijeđene osnovne standardne otopine za NH_4^+, sve ostale reagense dodati kao i u uzorke



Slika 80: Očitavanje na spektrofotometru (436 nm)

Određivanje nitratnog (N-NO_3^-) oblika dušika

- 5 (10) mL filtrata pipetirati u posudice za prekristalizaciju (ili staklene čašice)
- otpariti na vodenoj kupelji
- otparni ostatak otopiti s 3 mL fenoldisulfonske kiseline
- kvantitativno prenijeti u odmjernu tikvicu od 100 mL
- dodati ≈ 40 mL destilirane vode
- u digestoru dodavati 25% NH_4OH do pojave trajne žute boje
- tikvicu do oznake nadopuniti destiliranom vodom
- promućkati, ostaviti 30 minuta da se razvije boja
- očitati na spektrofotometru pri valnoj duljini 436 nm
- za baždarenje spektrofotometra → pripremiti seriju radnih standardnih otopina (0,1 mg, 0,2 mg i 0,5 mg NO_3- (100 mL)$^{-1}$) pipetiranjem određenog alikvota razrijeđene osnovne standardne otopine za NO_3^-, sve ostale reagense dodati kao i u uzorke



Slika 81: Serija standardnih otopina za baždarenje spektrofotometra

Račun:

- ukoliko je volumen otparavanja za NO_3^-, odnosno bojanja za NH_4^+ 10 mL:

50 g prirodno vlažnog tla → 250 mL 0,2 M K_2SO_4

x → 10 mL

$$x = \frac{50\,\text{g prirodno vlažnog tla} \times 10\,\text{ml}}{250\,\text{ml}}$$

x = 2 g prirodno vlažnog tla

- iz gornjeg razmjera slijedi da je očitanje sa spektrofotometra (u mg (100 mL)$^{-1}$) potrebno pomnožiti faktorom 50 za izražavanje mg NO_3^-, odnosno NH_4^+ na 100 g prirodno vlažnog tla.

Utvrđene koncentracije NH_4^+ i NO_3^- iona (očitanje na spektrofotometru) izražene su kao mg NO_3^- (100 mL)$^{-1}$ili mg NH_4^+(100 mL)$^{-1}$u svježem (prirodno vlažnom) tlu, a kako je mjerna jedinica u kojoj se izražava količina NH_4^+ i NO_3^- iona mg NH_4^+(100 g)$^{-1}$ zrakosuhog tla, odnosno mg NO_3^- (100 g)$^{-1}$ zrakosuhog tla, potreban je izračun kao što slijedi:

- paralelno s odvagom prirodno vlažnog tla za ekstrakciju odvaže se i 50 g prirodno vlažnog tla (opisano u: *Postupak ekstrakcije za određivanje amonijskog i nitratnog oblika dušika*) za izračun faktora vlage - f_{vl}. Tlo se suši na zraku do konstantne mase, izvaže i temeljem dobivenih podataka izračunava se faktor vlage za preračun iz prirodno vlažnog (svježeg) na suho tlo.

$$f_{vl} = \frac{\text{masa vlažnog tla}}{\text{masa suhog tla}}$$

mg NO_3^- (NH_4^+) $(100\ g)^{-1}$ prirodno vlažnog tla f_{vl} = mg NO_3^- (NH_4^+) $(100\ g)^{-1}$ zrakosuhog tla

Zadatak

Na temelju rezultata analiza N_{min}-metode te stupnja iskoristivosti dušičnih gnojiva (Ki) izračunajte količinu dušičnih gnojiva (KAN-a ili UREE) koju je potrebno dodati kroz prihrane za prinos ozime pšenice od 6,5 t ha^{-1} uz potrebnu količinu dušika od 200 kg N ha^{-1}.

P = 1ha (= 10 000 m²)

D = 30 cm (= 0,3 m)

Stv = 1,27 g cm^{-3} (· 1 000 = 1 270 kg m^{-3})

Ki = 50 %

Rezultati kemijskih analiza pred **I** prihranu (busanje):

2,5 mg NO_3^- $(100\ g)^{-1}$ tla

3,4 mg NH_4^+ $(100\ g)^{-1}$ tla

Rezultati kemijskih analiza pred **II** prihranu (vlatanje):

5,0 mg NO_3^- $(100\ g)^{-1}$ tla

1,8 mg NH_4^+ $(100\ g)^{-1}$ tla

PITANJA:

kg NO_3^- ha^{-1} (pred **I** prihranu) = ?

kg NH_4^+ ha^{-1} (pred **I** prihranu) = ?

kg $N_{min\text{-}uk}$ (pred **I** prihranu) = ?

kg NO_3^- ha^{-1} (pred **II** prihranu) = ?

kg NH_4^+ ha^{-1} (pred **II** prihranu) = ?

$N_{min\text{-}uk}$ (pred **II** prihranu) = ?

kg KAN-a ha^{-1} (**I** i **II** prihrana) = ?

kg Uree ha^{-1} (**I** i **II** prihrana) = ?

Izračun mase tla:

$Stv = \frac{m}{V}$ → $m = Stv \cdot V$

$V = P \cdot d = 10\,000\ m^2 \cdot 0{,}3\ m = 3\,000\ m^3$

$m = Stv \cdot V = 1\,270\ kg\ m^{-3} \cdot 3\,000\ m^3 = 3\,810\,000\ kg\ ha^{-1}$ tla

izračun količine ukupnog mineralnog dušika (N_{min-uk}) pred prvu (I) prihranu:

Rezultati kemijskih analiza pred I prihranu (busanje) – iz postavki zadatka!

2,5 mg NO_3^- $(100\ g)^{-1}$ tla

3,4 mg NH_4^+ $(100\ g)^{-1}$ tla

2,5 mg NO_3^- → 0,1 kg tla

X → 3 810 000 kg tla

$X = \frac{2{,}5\ mg\ NO_3^- \times 3\,810\,000\ kg}{0{,}1\ kg} = 95\,250\,000\ mg\ NO_3\ ha^{-1}$

= **95,25 kg $NO3^-$ ha^{-1}**

3,4 mg $NH4^+$ → 0,1 kg tla

X → 3 810 000 kg

$X = \frac{3{,}4\ mg\ NH_4 \times 3\,810\,000\ kg}{0{,}1\ kg} = 129\,540\,000\ mg\ NH_4^+\ ha^{-1}$

= **129,54 kg $NO3^-$ ha^{-1}**

kg N_{min-uk} = kg NO_3-N + kg NH_4-N

f(NO_3-N) = $\frac{Mr\ (NO_3)}{Ar\ (N)} = \frac{Ar(N)+3Ar(O)}{Ar(N)} = \frac{14+(3\cdot 16)}{14} = \frac{62}{14} = 4,43$

►faktor preračuna **NO_3-N iz NO_3^- = 4,43**

f(NH_4^+-N) = $\frac{Mr\ (NH_4)}{Ar\ (N)} = \frac{Ar(N)+4Ar(H)}{Ar(N)} = \frac{14+(4\cdot 1)}{14} = \frac{18}{14} = 1,29$

►faktor preračuna **NH_4-N iz NH_4^+ = 1,29**

kg NO_3–N = $\frac{\text{kg } NO^3}{f(NO_3)} = \frac{95{,}25 \text{ kg } NO_3}{4{,}43} = 21{,}50$ kg NO_3–N ha^{-1}

kg NH_4–N = $\frac{\text{kg } NH_4}{f(NH_4)} = \frac{129{,}54 \text{ kg } NH_4}{1{,}29} = 100{,}41$ kg NH_4–N ha^{-1}

kg $N_{min\text{-}uk}$ = kg NO_3-N + kg NH_4-N = 21,50 kg NO_3-N + 100,41 kg NH_4-N

= **<u>121,91 kg $N_{min\text{-}uk}$ ha^{-1} (pred prvu prihranu)</u>**

Ukupno potrebno: 200,0 kg N ha^{-1} (iz postavki zadatka)

$N_{min\text{-}uk}$ (pred I prihranu): -121,91 kg N ha^{-1} (kg $N_{min\text{-}uk}$ ha^{-1} – mobilna rezerva N u tlu)

78,09 kg N ha^{-1} → treba dodati iz gnojiva (KAN ili Urea)

►78,09 kg N ha^{-1} dodaje se u dvije prihrane (busanje i vlatanje) na sljedeći način:

I prihrana (busanje) – 2/3 potrebne količine dušika

II prihrana (vlatanje) – 1/3 potrebne količine dušika

Iz čega slijedi:

Za I prihranu potrebno je dodati : 78,09 kg N ha^{-1} · 2/3 = 52,06 kg N ha^{-1}

Za II prihranu potrebno je dodati: 78,09 kg N ha^{-1} · 1/3 = 26,03 kg N ha^{-1}

►**<u>izračun potrebnih količina dušičnih gnojiva (KAN i Urea) u kg ha^{-1}</u>**

I prihrana – <u>KAN</u> (kojom treba dodati 52,06 kg N ha^{-1})

KAN 27% N ►	27,00 kg N	→	100 kg KAN-a
	<u>52,06 kg N</u>	→	<u>X</u>

X = $\frac{\mathbf{52{,}06 \text{ kg N} \cdot 100 \text{ kg KAN-a}}}{\mathbf{27 \text{ kg N}}} = \mathbf{192{,}8 \text{ kg KAN-a / ha} \cdot 2\ (ki = 50\%)}$

= **385,6 kg KAN-a ha^{-1} za I prihranu**

I prihrana – <u>Urea</u> (kojom treba dodati 52,06 N ha^{-1})

UREA 46% N ►	46,00 kg N	→	100 kg Uree
	<u>52,06 kg N</u>	→	<u>X</u>

X = $\frac{\mathbf{52{,}06 \text{ kg N} \cdot 100 \text{ kg UREE}}}{\mathbf{46 \text{ kg N}}} = \mathbf{113{,}2 \text{ kg Uree / ha} \cdot 2\ (ki = 50\%)}$

= **226,4 kg Uree ha^{-1} za I prihranu**

izračun količine ukupnog mineralnog dušika (N_{min-uk}) pred prvu (II) prihranu:

Rezultati kemijskih analiza pred **II** prihranu (vlatanje):

5,0 mg NO_3^- $(100\ g)^{-1}$ tla

1,8 mg NH_4^+ $(100\ g)^{-1}$ tla

5,0 mg NO_3^- → 0,1 kg tla

X → 3 810 000 kg tla

$$X = \frac{2{,}0\ mg\ NO_3^- \cdot\ 3\ 810\ 000\ kg}{0{,}1\ kg} = 190\ 500\ 000\ mg\ NO_3^-\ ha^{-1}$$

$$= \mathbf{190{,}5\ kg\ NO_3^-\ ha^{-1}}$$

1,8 mg NH_4^+ → 0,1 kg tla

X → 3 810 000 kg tla

$$X = \frac{0{,}8\ mg\ NH^{4+} \cdot\ 3\ 810\ 000\ kg}{0{,}1\ kg} = 68\ 580\ 000\ mg\ NH_4^+\ ha^{-1}$$

$$= \mathbf{68{,}58\ kg\ NH_4^+\ ha^{-1}}$$

kg N_{min-uk} = kg NO_3-N + kg NH_4-N

$$kg\ NO_3\text{–}N = \frac{kg\ NO_3}{f(NO_3)} = \frac{190{,}5\ kg\ NO_3}{4{,}43} = 43{,}0\ kg\ NO_3\text{–}N\ ha^{-1}$$

$$kg\ NH_4\text{–}N = \frac{kg\ NH_4}{f(NH_4)} = \frac{68{,}58\ kg\ NH_4}{1{,}29} = 53{,}2\ kg\ NH_4\text{–}N\ ha^{-1}$$

kg N_{min-uk} = kg NO_3-N + kg NH_4-N = 43,0 kg NO_3-N + 53,2 kg NH_4-N

= **96,2 kg N_{min-uk} ha^{-1} (pred drugu prihranu)**

treba dodati 26,03 kg N ha^{-1}

N_{min-uk} (pred II prihranu): - 96,20 kg N ha^{-1} (kg N_{min-uk} ha^{-1} – mobilna rezerva N u tlu)

►**temeljem dobivenih rezultata razvidno je da druga prihrana nije potrebna!**

ODGOVORI:

kg NO_3^- ha^{-1} (pred **I** prihranu) = 95,25 kg NO_3^- ha^{-1}

kg NH_4^+ ha^{-1} (pred **I** prihranu) = 129,54 kg NH_4^+ ha^{-1}

N_{min-uk} (pred **I** prihranu) = 121,91 kg N_{min-uk} ha^{-1}

kg NO_3^- ha^{-1} (pred **II** prihranu) = 190,50 kg NO_3^- ha^{-1}

kg NH_4^+ ha^{-1} (pred **II** prihranu) = 68,58 kg NH_4^+ ha^{-1}

N_{min-uk} (pred **II** prihranu) = 96,20 kg N_{min-uk} ha^{-1}

kg KAN-a ha^{-1} (**I** i **II** prihrana) = 385,6 kg KAN-a ha^{-1} (I prihrana)
+ 0,0 kg KAN-a ha^{-1} (II prihrana)
= 385,6 kg KAN-a ha^{-1}

kg UREE ha^{-1} (**I** i **II** prihrana) = 226,4 kg Uree ha^{-1} (I prihrana)
+ 0,0 kg Uree ha^{-1} (II prihrana)
= 226,4 kg Uree ha^{-1}

3.3.2. FOSFOR

Fosfor je biogeni element kojeg je 1669. godine otkrio Hennig Brandt (Njemačka). Ime mu dolazi od grčke riječi phosphoros što znači donošenje (rađanje) svjetlosti. Količine ukupnog fosfora u litosferi variraju u vrlo širokom rasponu od 0,02-0,15 % (500-800 mg kg^{-1} suhog tla) jer ulazi u sastav velikog broja različito topljivih minerala, ali se nalazi i vezan u organskoj tvari tla. Prema Sparksu (2003), te količine variraju od 35-3500 mg kg^{-1} (medijana 800 mg P kg^{-1}), u litosferi 1000 mg P kg^{-1} (prosjek), dok je u sedimentima prosjek 670 mg P kg^{-1}.

U tlu se nalazi u anorganskom i organskom obliku, od čega na anorganski oblik fosfora otpada od 40 do 80 %, a na organski vezan fosfor 20-60 % (Marschner, 1995; White, 2003). U anorganskom obliku fosfor se nalazi u raznim mineralima, vezan na adsorpcijskom kompleksu te u vrlo malim koncentracijama u otopini tla. Najvažniji minerali koji sadrže fosfor su kalcijevi, aluminijevi i željezovi fosfati. U obliku kalcijevih fosfata fosfor dolazi kao apatit - $Ca_5(PO_4)_2 \cdot (F^-, Cl^-$ i $OH^-)$ ili trikalcijev fosfat - $Ca_3(PO_4)_2$. Ovisno o tome prevladava li u apatitu fluor, klor ili hidroksilna skupina postoje fluorapatiti, klorapatiti i hidroksiapatiti. Topljivost apatita smanjuje se s povećanjem količine fluora, a najbolja iskoristivost fosfora za biljke je iz hidroksiapatita. Kalcijevi fosfati dominantni su u alkalnim, karbonatnim tlima.

U odnosu na karbonatna tla, u kiselim tlima dominiraju željezovi fosfati - strengiti ($Fe(OH)_2H_2PO_4$) i aluminijevi fosfati - varisciti ($Al(OH)_2H_2PO_4$), kao i njihove izomorfne

kombinacije. U slabo prozračnim tlima u kojima dominiraju procesi redukcije fosfor se nalazi u ferofosfatu - vivijanitu ($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$), a u tlima u kojima dominiraju procesi oksidacije fosfat se oksidira i prelazi u ferifosfat. Zajedničko za sve Fe i Al-fosfate je njihova slaba topljivost, a time i slaba pristupačnost fosfora biljkama.

Prema Ulenu i sur. (2001), četiri su parametra bitna za predviđanje ukupnog i biljkama pristupačnog fosfora u tlu: fizikalna svojstva tla, količina vode u tlu, kemijske značajke tla i količina unesene organske tvari. Fosfor je u tlu prisutan u tri frakcije: fosfor u otopini tla ($H_2PO_4^-$ i HPO_4^{2-}), fosfor u „labilnom poolu“ i fosfor u „stabilnom poolu“, a forme u kojima je prisutan su jednostavni kalcijevi, aluminijevi i željezovi fosfati, fosfor adsorbiran na Fe i Al okside i hidrokside te organske fosforne komponente (uglavnom fitati).

Polazeći od činjenice da pristupačnost fosfora biljci u najvećoj mjeri ovisi o topljivosti pojedinih fosfornih spojeva u tlu, podjela je napravljena na temelju njihove topljivosti u različitim otopinama:

a) vodotopljivi fosfor

b) fosfor topljiv u kiselinama

c) fosfor topljiv u lužnatim otopinama

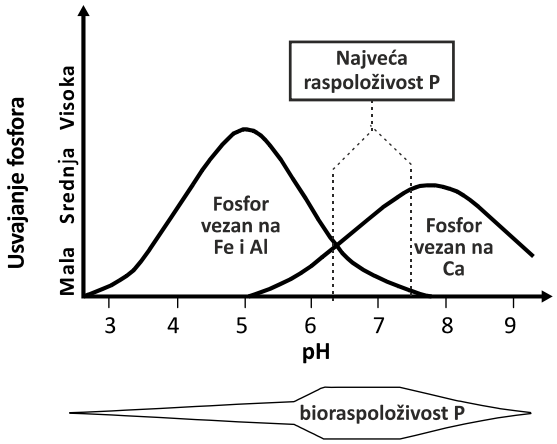
d) teško topljivi fosfor

U usporedbi sa svim ostalim frakcijama, koncentracija fosfatnog iona najmanja je u otopini tla i u većini slučajeva ne prelazi količinu od 1,0 kg P ha^{-1}. O kako niskim koncentracijama se radi najbolje pokazuje činjenica da su koncentracije fosfatnog iona u otopini tla manje od koncentracija sulfatnog i kloridnog iona, a u usporedbi s nitratima one su 100 ili više puta niže (Mengel i Kirkby, 2001).

Tablica 9: Tipične koncentracije iona ili elemenata (mmol dm^{-3}) u vodenoj fazi tla (Mengel i Kirkby, 2001)

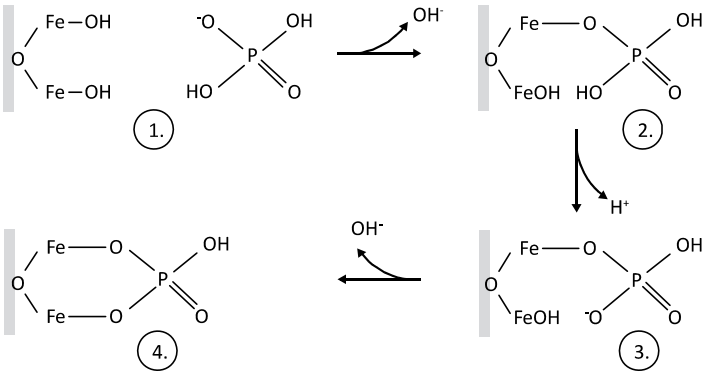
Element	Rang svih tala	Kisela tla	Karbonatna tla
Ca	0,5-38	3,4	14
Mg	0,7-100	1,9	7
K	0.2-10	0,7	1
Na	0,4-150	1,0	29
N	0,16-55	12,1	13
P	< 0,001-1	0,007	< 0,03
S	< 0,1-150	0,5	24
Cl	0,2-230	1,1	20

Razlog ovako niskim koncentracijama fosfatnog iona u otopini tla je njegova brza transformacija u oblike koji su biljci slabije pristupačni (fiksacija fosfora). Najvažniji uzroci koji dovode do fiksacije su: taloženje fosfatnih iona, sorpcija fosfata na okside i minerale gline te imobilizacija uslijed mikrobiološke aktivnosti u tlu (Mengel i Kirkby, 2001). Osnovi faktor koji utječe na pristupačnost fosfora je reakcija tla (pH vrijednost) i zasićenost adsorpcijskog kompleksa bazama. Do taloženja fosfatnog iona može doći u kiselim i alkalnim tlima (slika 82).



Slika 82: Utjecaj pH na raspoloživost fosfora

Kemijskom sorpcijom fosfata (slika 83) u jako kiselim tlima, u kojima su prisutne visoke koncentracije Fe^{3+} i Al^{3+} iona nastaju spojevi koji su netopljivi u vodi.



Slika 83: Sorpcija fosfata u tlu

Svježe istaloženi fosfati aluminija (variscit) i željeza (strengit) slabo su topljivi u vodi i to tek ispod pH 4,5.

$$Al(OH)_3 + H_3PO_4 \Rightarrow AlPO_4 + 3H_2O$$

$$Fe(OH)_3 + H_3PO_4 \Rightarrow FePO_4 + 3H_2O$$

U neutralnim i alkalnim tlima u prisutnosti kalcija također dolazi do kemijske sorpcije fosfatnih aniona prema sljedećoj reakciji:

$$CaCO_3 + H_3PO_4 \Rightarrow CaHPO_4 + H_2O + CO_2$$
$$CaCO_3 + 2CaHPO_4 \Rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + H_2O + CO_2$$

U tlima s pH 8 ili višim, formira se netopljivi kalcijev oktofosfat - $Ca_8H_2(PO_4)_6$, a kod pH 9 i više netopljivi Ca-hidroksi, Ca-fluoro ili karbonatni apatiti. Ove reakcije dovode do prelaska primarnih fosfata, koji su potpuno topljivi u vodi, preko sekundarnih, topljivih u slabim kiselinama (kemijski oblici fosfora u većini mineralnih gnojiva), do tercijarnih fosfata koji su s aspekta ishrane bilja zanemarivi jer su topljivi samo u jakim kiselinama. Navedena pojava u ishrani bilja označava se kao retrogradacija fosfora:

$$CaHPO_4 \cdot H_2O \text{ (brushit)} \Rightarrow CaHPO_4 \text{ (monetit)}$$
$$CaHPO_4 \text{ (monetit)} \Rightarrow Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O \text{ (okto Ca-fosfat)}$$
$$Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O \text{ (okto Ca-fosfat)} \Rightarrow \beta\text{-}Ca_3(PO_4)_2 \text{ (}\beta\text{-trikalcijev fosfat)}$$
$$\beta\text{-}Ca_3(PO_4)_2 \text{ (}\beta\text{-trikalcijev fosfat)} \Rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6H(OH)_2 \text{ (hidroksiapatit)}$$
$$Ca_{10}(PO_4)_6H(OH)_2 \text{ (hidroksiapatit)} \Rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6F_2 \text{ (fluorapatit)}$$

Najveća koncentracija fosfatnih iona u tekućoj fazi tla, a time i najbolja pristupačnost fosfora biljkama je kod pH 6,5. Kod pH 4,0 fosfor je uglavnom prisutan u obliku $H_2PO_4^-$ iona, dok je kod pH 9 gotovo sav fosfor (98,5 %) u obliku HPO_4^{2-} (Larson, 1967, prema Epsteinu i Bloomu, 2005). Reakciju tla kao bitan čimbenik pristupačnosti različitih fosfatnih iona navode i Madhava Rao i sur. (2006), međutim prema ovim autorima raspon pH vrijednosti nešto je širi pa je neutralna reakcija, odnosno pH 7, granica do koje je veća pristupačnost jednovalentnog fosfatnog iona ($H_2PO_4^-$), a ukoliko je pH veći od 7,0 veća je dostupnost dvovalentnog (HPO_4^{2-}) fosfatnog iona.

Adsorpcija fosfora na okside i minerale gline može biti različitog karaktera, pa je stoga i pristupačnost biljci različita, ovisno o obliku vezanja. Adsorpcija fosfatnih iona na minerale gline te na Al i Fe-okside predstavlja djelomičnu zamjenu aniona prema izrazu:

$$(Al, Fe)\text{-}OH + H_2PO_4^- = (Al, Fe) - PO_3H_2 + OH^-$$

Fosfatni ion zamijenjen je s hidroksilnim ionom (OH^-) iz Al i Fe-oksida i glinenih minerala. Vezano uz to, gline s uskim odnosom SiO_2 i R_2O_3 vežu više fosfata, jer je u mineralima gline, građe 1:1 aktivno više hidroksilnih skupina. Pri tome, adsorpcija

fosfatnih iona je intenzivnija na Al-okside u odnosu na Fe-okside. Iako su adsorpcije različitog karaktera, one predstavljaju „labilni pool“ koji je u ravnoteži s fosfatnim ionima u otopini tla Značajnu ulogu u tome ima i starost oksida, tako je snaga adsorpcije fosfatnog iona veća na svježe taloženim Al i Fe-oksidima u odnosu na starije okside (White, 2003).

Treći razlog zbog kojeg može doći do fiksacije fosfatnog iona je biološka imobilizacija, jer je fosfor neophodan za razvoj mikroorganizama. Međutim, sretna okolnost u ovom obliku fiksacije je ta što je životni vijek mikroorganizama kratak i nakon njihovog uginuća i mineralizacije fosfor vrlo brzo prelazi u biljci pristupačne oblike.

Zahvaljujući brzoj fiksaciji fosfatni ion se vrlo brzo gubi iz otopine tla i prelazi u slabo pristupačne oblike, što u značajnoj mjeri smanjuje njegovu mobilnost u tlu, a time i rizik od njegovog ispiranja u dublje slojeve tla. To je razlogom da se ovim elementom gnojidba tla može provoditi i „na zalihu“. Međutim, lokalizirana primjena koncentriranijih fosfornih gnojiva je najbolji način za borbu s velikim kapacitetom za fiksaciju fosfora, posebice na kiselim tlima (Sommer, 1993).

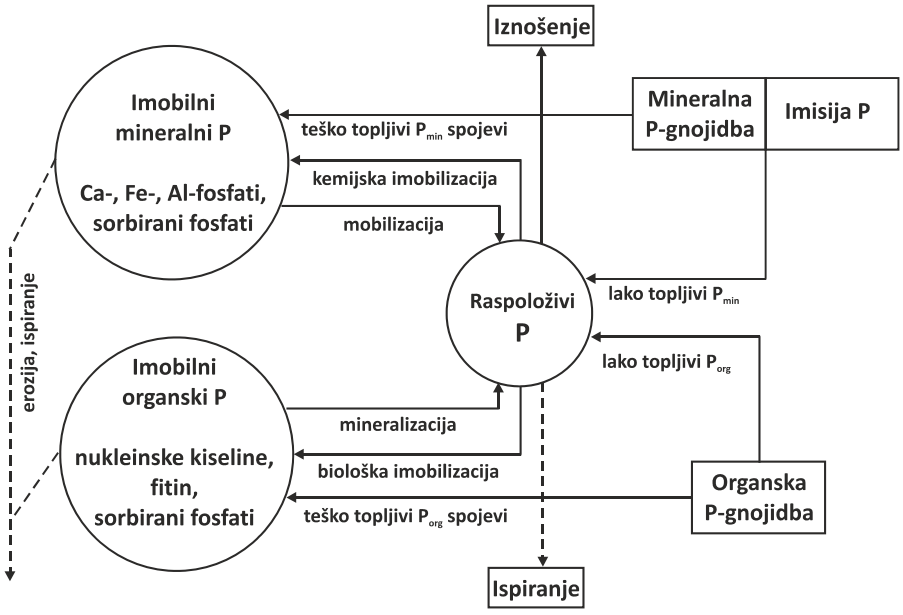
Premda se radi o iznimno niskim koncentracijama fosfora u otopini tla, utvrđivanje njegove vrijednosti od iznimnog je značaja za gnojidbu i ishranu biljaka, jer se radi o biljci pristupačnom fosforu. Generalno gledajući, količina fosfora koja je na raspolaganju biljci direktno ovisi o količini fosfora u otopini tla i sposobnosti adsorpcijskog kompleksa tla da održava tu ravnotežu (Violante, 2002).

Osim fosfora topljivog u vodi, druga za ishranu biljaka važna skupina su spojevi fosfora topljivi u slabim kiselinama. Tu spadaju sekundarni kalcijevi fosfati te svježe istaloženi tercijarni fosfati, koji su u amorfnom stanju (sadrže dosta kristalne vode). U odnosu na spojeve fosfora topljive u slabim kiselinama, oblici fosfora (apatiti, fosforiti, Al i Fe fosfati) topljivi u jakim kiselinama nemaju značajniju ulogu u ishrani biljaka fosforom, jer se radi o teško pristupačnim oblicima fosfora („stabilni pool“). Slična situacija je i s količinom fosfora određenom u lužnatim otopinama, čija koncentracija ovisi u prvom redu o količini kalcija u tlu i kreće se u rasponu 50 do 600 mg kg^{-1} (Marschner, 1986). Rezidualna ili teško topljiva frakcija nema nikakav značaj za ishranu bilja, a može se odrediti u smjesi HCl i HNO_3 (zlatotopka).

Osim u anorganskom obliku, fosfor se u tlu nalazi i u organskim spojevima, kao što su fitati (soli fitinske kiseline), koji čine više od 50 % organski vezanog fosfora. Organski spojevi sadrže nadalje i razne derivate fitina, nukleinske kiseline (nukleozide,

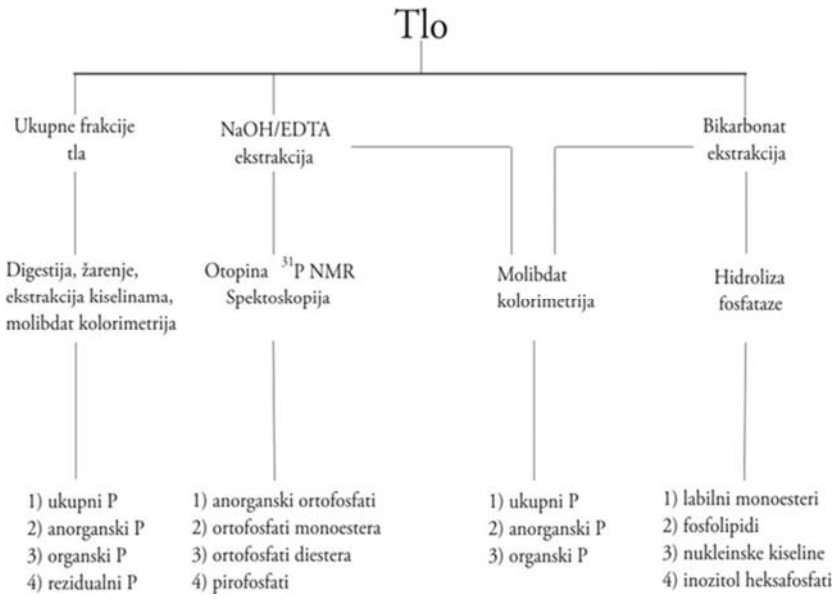
nukleotide) i fosfatide. Nukleinske kiseline u organskoj fosfornoj frakciji zastupljene su vrlo malo sa svega 2 do 7 % organski vezanog fosfora. Organski fosfor u tlu rezultat je razgradnje organske tvari (organska gnojiva, žetveni ostatci, mikroorganizmi), a njegova količina u tlu ovisi o tipu tla. Iskoristivost organske frakcije fosfora ovisi o intenzitetu mikrobiološke aktivnosti u tlu. Intenzitet mineralizacije organskog fosfora značajno ovisi o temperaturi i količini svježe organske tvari u tlu kao neophodnom izvoru energije za mikroorganizme. Između sadržaja ugljika u tlu i organske frakcije fosfora postoji uska korelacijska veza. U tlima s dovoljnom količinom organske tvari (>2 %) mineralizacija organskih oblika fosfora predstavlja glavni izvor fosfora (White, 2003). Slično mineralizaciji dušika, vrlo je važan omjer ugljika i fosfora (C:P) u organskoj tvari. Do imobilizacije fosfora dolazi ako je omjer C:P veći od 300:1, a do mobilizacije fosfora dolazi kada se taj omjer suzi na vrijednost 200:1. Stoga se opravdano smatra da količina raspoloživog fosfora za ishranu bilja pretežno ovisi o količini anorganskog fosfora u tlu (Vukadinović i Vukadinović, 2011).

Kruženje fosfora u prirodi kako ga je opisao Welte (1982) prikazuje slika 84. Imobilizacija fosfora u tlu obično se naziva fiksacija fosfora, bez obzira na njegov točan mehanizam. Najvažniji uzroci uslijed kojih dolazi do fiksacije fosfora u tlu su taloženje fosfatnih iona, adsorpcija fosfata na okside, karbonate i minerale gline te imobilizacija uslijed mikrobiološke aktivnosti u tlu (Mengel i Kirkby, 2001).



Slika 84: Podrijetlo, dinamika i gubitak fosfora iz tla

Problematika utvrđivanja količine fosfora u tlu posebno je važna u poljoprivrednoj praksi. Ukupni fosfor tla čine organski i anorganski oblici fosfora pa je oksidacija organskih komponenti te otapanje anorganskih oblika pomoću kiselina neophodno za utvrđivanje ukupnih količina fosfora u tlu (Kuo, 1996). Odnos pojedinih frakcija anorganskog fosfora u tlu ovisi prvenstveno o reakciji tla (Benton, 2001). Tako u kiselim tlima ima više aluminijevih i željeznih fosfata, dok kalcijevi fosfati imaju veći udio u neutralnim i alkalnim tlima. Zbog lakšeg prikaza frakcija fosfora u tlu Turner i sur. (2003) predložili su shemu frakcioniranja u kojoj navode i odgovarajuće metode determinacije (slika 85). Osim anorganskog bitna je i frakcija organskog fosfora, kao rezerve organskog fosfora u tlu, a ujedno i kao odgovor zašto pojedina tla slabo reagiraju na gnojidbu fosforom (Ziadi i sur, 2001).



Slika 85: Shema frakcioniranja fosfora

3.3.2.1. Određivanje ukupnog fosfora

Razaranje uzoraka tla zlatotopkom za određivanje ukupnih makroelemenata i mikroelemenata provodi se sukladno normi HRN ISO 11466:2004.

Određivanje sadržaja ukupnog fosfora provodi se optičkom emisijskom spektrometrijom induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES), HRN ISO 22036:2008 ili AAS-om, sukladno naputku proizvođača uređaja (Atomic AbsorptionSpectrometry Methods Manual).

Razaranje uzoraka tla zlatotopkom sukladno normi HRN ISO 11466:2004

Oprema i pribor:

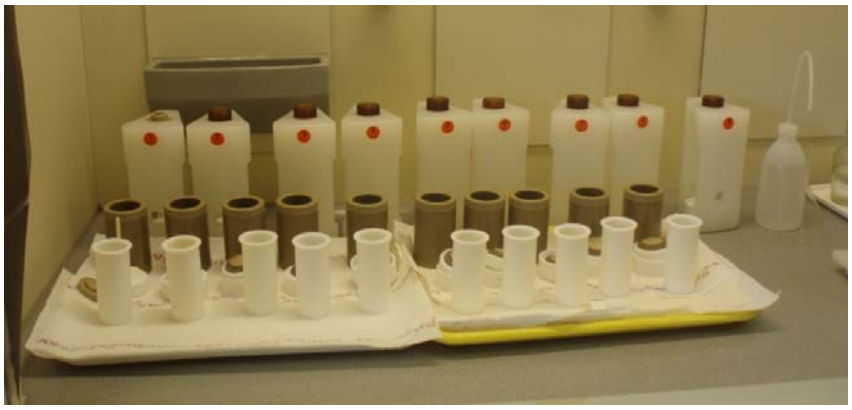
- mikrovalna peć
- analitička vaga
- plastične ili staklene bočice
- filter papir
- odmjerne tikvice 50 ili 100 mL
- lijevci
- dispenzor (volumena pogodnog za dodavanje HCl conc. i HNO_3 conc.)

Reagensi:

- *koncentrirana HCl*, c=12,0 M
- *koncentrirana HNO_3*, c=15,8 M
- *zlatotopka* - pomiješati HCl i HNO_3 u omjeru 3:1

Postupak:

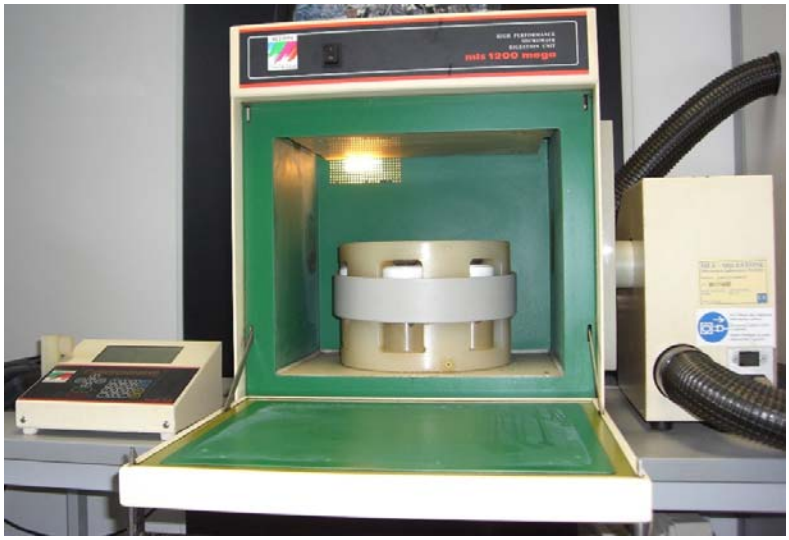
- odvagati 1 g (2 g) uzorka s točnošću 0,001 g u teflonske posude (sastavni dio mikrovalne peći) i blago navlažiti vodom
- dodati 20 mL zlatotopke, pričekati da prestane burna reakcija (cca 20-30 minuta)



Slika 86: Priprema uzoraka za razgradnju u mikrovalnoj peći

- zatvoriti posude originalnim poklopcima i staviti u nosače
- prenijeti na rotor u mikrovalnu peć
- spojiti kontrolnu sondu na kontrolnu posudu s uzorkom br.1

- iz memorije pozvati program za razgradnju uzorka i pokrenuti izabrani program


ultraCLAVE
milestone
ultraCLAVE
milestone
ultraCLAVE
milestone

Oprema i pribor:

- analitička vaga
- rotaciona mućkalica (ili tresilica)



Slika 88: Rotaciona mućkalica

- spektrofotometar
- laboratorijska žlica
- staklene ili plastične boce od 500 mL
- Erlenmayer tikvica od 250 mL, 100 mL
- stalak s malim epruvetama
- stakleni lijevak
- filter papir (bijela vrpca, oznaka 389)
- stapna pipeta od 15 mL, 10 mL, 2 mL,1 mL
- menzura od 100 mL

Rreagensi:

- *mliječna kiselina - $CH_3CH(OH)COOH$*
- *amonijev acetat - $NH_4CH_3CO_2$*
- *octena kiselina - CH_3COOH*
- *0,1 M NaOH*
- *indikator fenolftalein* – otopiti 1 g fenolftaleina u 100 mL etilnog alkohola
- *AL ekstraktivna otopina* – 0,5 kg koncentrirane p.a. mliječne kiseline razrijediti s 1 L H_2O u velikoj Erlenmayer tikvici i staviti u termostat na 95 °C kroz 48 sati,

radi hidrolize. Eventualno isparena voda se nadopunjuje. Nakon hlađenja, hidroliziranu mliječnu kiselinu titrirati s 0,1 M NaOH uz indikator fenolftalein, da bi se ustanovio molaritet mliječne kiseline, odnosno izračunalo koliko treba odvagati hidratizirane mliječne kiseline. Preračun se provodi na način da se 10000 podijeli s molaritetom, a dobiveni broj je masa mliječne kiseline (u gramima) potrebna za pripremu 10 L AL-ekstraktivne otopine. Uz mliječnu kiselinu dodati 187,5 g 96 % octene kiseline (CH_3COOH) i 77,0 g amonijevog acetata ($NH_4CH_3CO_2$), nadopuniti do 10 litara i dobro promućkati

- *osnovna otopina amonijevog molibdata* $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ - 50 g kristalnog amonijevog molibdata otopiti u 300 mL vode uz zagrijavanje, ohladiti i nadopuni vodom do 1000 mL. Čuvati u tamnoj boci.
- *osnovna otopina fotoreksa* - 2 g metola $(C_7H_{10}NO)_2SO_4$), 10 g Na_2SO_3 i 300 g $Na_2S_2O_5$ otopiti u 800 mL vruće vode i nakon hlađenja nadopuniti vodom do volumena od 1 000 mL
- *smjesa amonijevog molibdata i fotoreksa* – priprema se neposredno prije bojanja uzoraka, miješanjem jednog dijela razrijeđene otopine amonijevog molibdata i jednog dijela razrijeđene otopine fotoreksa na sljedeći način: 60 mL osnovne otopine amonijevog molibdata razrijediti s 20 mL vode i promućkati, dodati 30 mL osnovne otopine fotoreksa razrijeđene s 50 mL vode i dobro promućkati.
- *otopina kositrovog klorida* $SnCl_2$ - otopiti 0,35 g $SnCl_2$ u 55 ml HCl uz zagrijavanje. Nakon hlađenja nadopuniti vodom u odmjernoj tikvici do 100 mL.

Standardi

- *osnovna otopina za standarde* - odvagati 0,1917 g KH_2PO_4 p.a. i 0,0534 g KCl p.a., otopiti u 1 000 mL AL- ekstraktivne otopine

1 mL = 0,1 mg K_2O i 0,1 mg P_2O_5

- *radne otopine standarda (10, 20, 30 i 40 mg* P_2O_5 *(100 g)*$^{-1}$ *tla)* - od osnovne otopine za standarde pipetirati potreban broj mL (10, 20, …) i nadopuniti u odmjernoj tikvici od 200 mL ekstraktivnom AL-otopinom. Tako dobiveni radni standardi odgovaraju (u slučaju odvage 5 g tla) koncentracijama od 10, 20, 30 i 40 mg K_2O i P_2O_5 u 100 g tla

Postupak ekstrakcije za određivanje biljci pristupačnog fosfora i kalija:

- odvagati 5,00 g tla u boce od 500 mL
- preliti sa 100 mL AL-ekstraktivne otopine
- mućkati 2 sata na rotacionoj mućkalici (ili tresilici)
- oprezno filtrirati suspenziju u Erlenmayer tikvicu od 250 mL (filtrat mora biti bistar pa ukoliko dođe do zamućenja, filtriranje treba ponoviti)



Slika 89: Filtriranje nakon ekstrakcije AL-otopinom

Postupak određivanja fiziološki aktivnog fosfora:

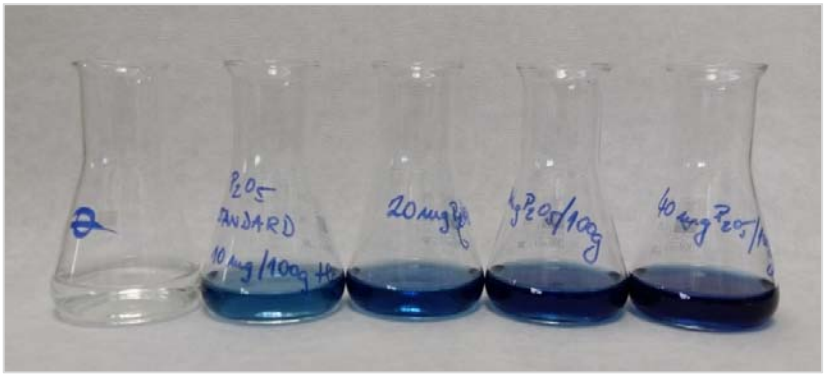
- iz bistrog filtrata pipetirati 10 mL u Erlenmayer tikvicu od 100 mL
- dodati 15 mL desitilirane vode
- dodati 2 mL smjese amonijevog molibdata i fotoreksa
- dodati 1 mL otopine kositrovog klorida
- lagano promućkati i ostaviti stajati 30-60 minuta da se razvije plava boja



Slika 90: Obojani uzorci za određivanje fosfora

- paralelno sa serijom uzoraka napraviti seriju standarda i slijepu probu za baždarenje spektrofotometra: za seriju standardnih otopina pipetirati 10 mL

odgovarajućeg standarda, a za slijepu probu 10 mL AL-otopine. Dodati iste reagense, u istim količinama kao i za bojanje probe.



Slika 91: Serija standardnih otopina za baždarenje spektrofotometra

- nakon sat vremena očitati koncentracije P_2O_5 na spektrofotometru (valna duljina 620 nm), izbaždarenom serijom standardnih otopina
- vrijednosti očitanja izražene su u mg P_2O_5 $(100\ g)^{-1}$ tla



Slika 92: Očitavanje fosfora na spektrofotometru

Zadatak

Koja je količina fosfornih gnojiva potrebna za podizanje razine fosfora za 1 mg P_2O_5 $(100\ g)^{-1}$ tla na površini od 1 ha?

Zadano:

P = 1 ha = 10 000 m^2

S_{tv}=1,2 g cm^{-3} · 1 000 = 1 200 kg m^{-3}

d = 30 cm = 0,3 m

$S_{tv} = \frac{m}{V} \rightarrow m = S_{tv} \cdot V$

$V = P \cdot d$

$V = 10\,000\ m^2 \cdot 0{,}3\ m$

$V = 3\,000\ m^3$

$m = 1\,200\ kg\ m^{-3} \cdot 3\,000\ m^3$

$m = 3\,600\,000\ kg$

1 mg P_2O_5 0,1 kg

X mg P_2O_5 3 600 000 kg (masa 1 ha)

$$X = \frac{1mgP2O5\,X\,36000'00KG}{0{,}1KG}$$

X = 36 000 0000 mg P_2O_5 = 36 kg P_2O_5

Za povećanje koncentracije od 1 mg P_2O_5 $(100\ g)^{-1}$ na površini od 1 ha u sloju debljine 30 cm potrebno je 36 kg P_2O_5

Iz ovoga slijedi:

- za povećanje od 10 mg P_2O_5 $(100\ g)^{-1}$ tla na površini od 1 ha treba 360 kg P_2O_5
- za povećanje od 20 mg P_2O_5 $(100\ g)^{-1}$ tla na površini od 1 ha treba 720 kg P_2O_5

S kojom količinom NPK gnojiva formulacije 7-20-30 će se namiriti potrebna količina fosfora?

NPK 7-20-30 → 100 kg NPK = 7 kg N; 20 kg P_2O_5; 30 kg K_2O

100 kg – 20 kg P_2O_5

x 36 kg P_2O_5

$$\frac{36\ kg\ P_2O_5 \cdot 100\ kg\ NPK\ 7{:}20{:}30}{20\ kg\ P_2O_5}$$

X = **180 kg NPK 7-20-30 ha^{-1}** za povećanje **od 1mg P_2O_5 $(100g)^{-1}$**

Za povećanje od 10 mg P_2O_5 $(100\ g)^{-1}$ = 1800 kg NPK 7:20:30 ha^{-1}

Za povećanje od 20 mg P_2O_5 $(100\ g)^{-1}$ = 3600 kg NPK 7:20:30 ha^{-1}

3.3.3. KALIJ

Kalij je alkalni metal koji ne ulazi u sastav organske tvari, ima ulogu specifičnog aktivatora, odnosno modulatora aktivnosti enzima, ali i elektrolita. Zbog visoke koncentracije u protoplazmi snažno utječe na hidratiziranost protoplazme, što mu daje ključnu ulogu u fotosintezi, transportu asimilata floemom, metabolizmu dušika i skladištenju rezervnih tvari. Količina ukupnog kalija u tlu je dosta visoka i kreće se u vrlo širokom rasponu od 0,2 do 3,0 %, ovisno o tipu tla. Generalno gledajući, značajno veće količine ukupnog kalija prisutne su u težim glinastim tlima u odnosu na tla lakšeg mehaničkog sastava (pjeskovita tla). Prirodno bogatstvo određenog tla kalijem ovisi u prvom redu o matičnom supstratu iz kojeg je tlo nastalo, a njegova pristupačnost biljci o obliku u kojem se kalij nalazi u tlu, odnosno o sposobnosti tla za njegovu mobilizaciju. U pogledu matičnog supstrata kalijem su bogata tla nastala iz granita, gnajsa i dijabaza, osrednje opskrbljena tla nastala na lesu, vapnenim i dolomitnim stijenama, a siromašna tla nastala na pješčenjacima. Miinerali bogati kalijem su: feldspat (14 % K), leucit (16,6 %), biotit (5-7 %), muskovit (7-9 %) i dr.

Kalij se u tlu nalazi u četiri različita oblika: kalij u otopini tla, zamjenjivi kalij vezan na adsorpcijskom kompleksu tla, kalij fiksiran u međulamelarnim prostorima sekundarnih minerala gline i kalij ugrađen u nezamjenjivom obliku u kristalnoj rešetci raznih minerala tla (Di Meo i sur., 2003). Među njima vlada dinamička ravnoteža, što znači da promjene u koncentraciji kalija, u bilo kojem obliku povlači za sobom i promjene u drugim oblicima kalija, sve dok se ne uspostavi ravnoteža (Mengel i Kirkby, 2001). To znači, kada biljka „troši“ (usvaja) kalij iz otopine tla on će se postupno nadopunjavati kalijem iz zamjenjive frakcije i frakcije u kojoj je kalij fiksiran. Biljkama je dostupan kalij iz otopine tla i zamjenjivi kalij, dok se fiksirani kalij i kalij u kristalnoj strukturi minerala vrlo sporo oslobađa i predstavlja glavnu rezervu kalija u tlu.

Koncentracija kalija u otopini tla relativno je niska i u većini slučajeva manja od 10 %-tne vrijednosti ukupno zamjenjivog kalija u tlu (1-10 % zamjenjivog kalija). U otopini tla ima ga manje od kalcija i magnezija i njegove koncentracije nisu dostatne za normalan rast i razvoj biljaka. Stoga je za ishranu biljaka od velikog značaja kontinuirano pritjecanje kalija iz zamjenjivog i nezamjenjivog oblika. Količine zamjenjivog kalija na adsorpcijskom kompleksu su relativno male, veće su u glinenim, a manje u pjeskovitim tlima.

Kalij vezan u međulamelarnim prostorima primarnih i sekundarnih minerala gline, biljkama je slabije dostupan i to pod određenim uvjetima. Biljke ga ne mogu koristiti direktnom zamjenom iona, kao što je to slučaj kod kalija vezanog na adsorpcijskom kompleksu, ali pod optimalnim uvjetima vlage kada dolazi do bubrenja minerala gline, postoji mogućnost ulaska drugih iona u međulamelarne prostore i istiskivanja kalijevih iona. Ioni koji mogu sudjelovati u ovom procesu su kationi manjih i/ili sličnih dimenzija (Ca^{2+}, Mg^{2+}, NH_4^+, H_3O^+). U uvjetima suše dolazi do stiskanja lamela i kalij ostaje „zarobljen“ u međulamelarnim prostorima minerala i biljke ga ne mogu koristiti.

Fiksacija kalija je naročito izražena u tlima bogatim koloidima i može predstavljati značajnu rezervu kalija u tlu, slično kao i amonijačni oblik dušika u tlu. To je jednim dijelom i razlog zbog kojeg se utvrđene koncentracije kalija AL-metodom ne slažu uvijek s reakcijom biljaka na gnojidbu kalijem. Zahvaljujući procesima fiksacije i defiksacije gubitak kalija iz tla ispiranjem je zanemariv, slično kao i kod fosfora, što omogućuje gnojidbu tla ovim hranivom „na zalihu“. Ukoliko dođe do povećanja koncentracije kalija u otopini tla gnojidbom kalijevim gnojivima, najveći dio kalija će prijeći u zamjenjivi i fiksirani oblik kalija, a samo manji dio će biti ispran u dublje slojeve tla. Fiksacija i defiksacija kalija u tlu je dinamičan proces koji ovisi o brojnim čimbenicima, kao što su: promjena vlažnosti, mineralni sastav, tekstura i pH tla te koncentracija ostalih kationa. Intenzitet fiksacije kalija u tlu izravno ovisi o sadržaju i sastavu gline. Sukladno tome sposobnost fiksacije nemaju kaolinit, kloriti i glimeri, dok malu fiksaciju pokazuje montmorilonit, promjenjivu ilit, a jaku vermikulit. Fiksacija je jača u oraničnom sloju koji je, nasuprot dubljim slojevima tla, podvrgnut naizmjeničnom sušenju i vlaženju. Generalno gledajući, fiksacija kalija će biti veća u tlima težeg mehaničkog sastava, neutralne i alkalne reakcije, u uvjetima suše. Kiselošću tla i povećanjem vlage u tlu fiksacija kalija se smanjuje.

Pored navedenog, primanje kalija usko je povezano s biljnim metabolizmom i aeracijom tla te s ionskim interakcijama. Ukoliko biljka nema dovoljnu količinu kisika, primanje kalija je smanjeno više nego bilo kojeg drugog elementa. Za razliku od optimalne gnojidbe tla kalijem pri prekomjernoj gnojidbi ovim hranivom mogu se pojaviti problemi s primanjem kalcija, magnezija i nekih mikroelemenata, a dolazi i do "luksuzne konzumacije" kalija. Ovakav način usvajanja kalija je štetan naročito kod višegodišnjih drvenastih kultura (jabuke, vinove loze i dr.) jer dovodi do poremećaja između kationa pri čemu kalij djelomično zamjenjuje kalcij pa dolazi do sniženja kakvoće plodova i grožđa.

3.3.3.1. Određivanje ukupnog kalija

Razaranje uzoraka tla zlatotopkom provodi se sukladno normi HRN ISO 11466:2004 (opisano u poglavlju 3.3.2.1. *Određivanje ukupnog fosfora u tlu*), dok se određivanje kalija provodi AES-om, sukladno naputku proizvođača uređaja (Atomic AbsorptionSpectrometry Methods Manual).

3.3.3.2. Određivanje biljci pristupačnog kalija AL-metodom

Ekstrakcija se provodi AL-otopinom, koristi se isti ekstrakt kao za određivanje fiziološki aktivnog fosfora (opisano u poglavlju 3.2.2.2., *Postupak ekstrakcije za određivanje biljci pristupačnog fosfora i kalija*), a određivanje sadržaja kalija provodi se direktno iz ekstrakta tla na plamenom fotometru ili emisijom na AAS-u, sukladno naputku proizvođača uređaja (Atomic AbsorptionSpectrometry Methods Manual).



Slika 93: Plameni fotometar

Postupak:

- dio bistrog filtrata (ekstrahirano AL-otopinom) odliti u male epruvete
- koncentracije K_2O direktno očitati na plamenom fotometru koji je prije očitavanja potrebno baždariti serijom radnih standardnih otopina za K_2O, pripremljenih iz osnovne otopine za standarde (1 mL= 0,1 mg K_2O)
- apsorbance s aparata očitati iz tablice 10, u kojoj je preračun direktno na mg K_2O $(100\ g)^{-1}$ tla

Tablica 10: Preračun očitane absorbance na plamenom fotometru u mg K_2O $(100\ g)^{-1}$ tla

očitanje (ABS)	mg K_2O 100 g^{-1} tla	očitanje (ABS)	mg K_2O 100 g^{-1} tla	očitanje (ABS)	mg K_2O 100 g^{-1} tla	očitanje (ABS)	mg K_2O 100 g^{-1} tla
1	0,4	26	9,8	51	20,5	76	33,0
2	0,8	27	10,0	52	21,0	77	33,5
3	1,0	28	10,2	53	21,5	78	34,0
4	1,4	29	11,0	54	22,0	79	34,5
5	1,8	30	11,4	55	22,5	80	35,0
6	2,0	31	11,8	56	23,0	81	35,5
7	2,4	32	12,2	57	23,5	82	36,0
8	2,8	33	12,8	58	24,0	83	36,5
9	3,0	34	13,0	59	24,5	84	37,0
10	3,4	35	13,5	60	25,0	85	37,5
11	3,8	36	14,0	61	25,5	86	38,0
12	4,0	37	14,5	62	26,0	87	38,5
13	4,4	38	15,0	63	26,5	88	39,0
14	4,8	39	15,3	64	27,0	89	39,5
15	5,0	40	15,8	65	27,5	90	40,0
16	5,4	41	16,2	66	28,0	91	40,5
17	6,0	42	16,7	67	28,5	92	41,0
18	6,4	43	17,0	68	29,0	93	41,5
19	6,8	44	17,5	69	29,5	94	42,0
20	7,4	45	18,0	70	30,0	95	42,5
21	7,6	46	18,4	71	30,5	96	43,0
22	8,0	47	18,7	72	31,0	97	43,5
23	8,4	48	19,2	73	31,5	98	44,0
24	8,9	49	19,5	74	32,0	99	44,5
25	9,4	50	20,0	75	32,5	100	45,0

3.3.4. KALCIJ

Kalcij je jedan od zastupljenijih elemenata u litosferi (3,6 %) i spada u skupinu zemnoalkalijskih metala. Za razliku od natrija koji u tlu djeluje kao peptizator, kalcij je jedan od najznačajnijih koagulatora, jer ima sposobnost izgradnje kompleksnih spojeva, iako nije sastavni dio žive tvari. U pogledu ishrane biljaka kalcijem, dominantnu ulogu ima anorganska rezerva kalcija u tlu na koju otpada prosječno 0,2 do 2 %, a na karbonatnim tlima i više od 10 %, dok je organska rezerva kalcija u tlu beznačajna. U tlu se nalazi u otopini tla, zamjenjivom obliku na adsorpcijskom kompleksu tla (Vukadinović i Lončarić, 1998) te u nezamjenjivom obliku u raznim mineralima. Među ovim oblicima kalcija u tlu vlada dinamička ravnoteža, što znači da promjene u koncentraciji kalcija, u bilo kojem oblik, povlači za sobom i promjene koncentracije kalcija u drugim oblicima, sve dok se ne uspostavi ravnoteža (Mengel i Kirkby, 2001). U pogledu ishrane bilja predstavlja dominantni ion u većini tala i njegova koncentracija u otopini tla često je veća od koncentracije ostalih iona, a predstavlja 1-5 % ukupne količine zamjenjivog kalcija u tlu. Zasićenost adsorpcijskog kompleksa

kalcijevim ionima (Ca^{2+}) ovisi u prvom redu o fizikalno-kemijskim svojstvima tla. U plodnim tlima zasićenost adsorpcijskog kompleksa Ca^{2+} ionima se kreće u rasponu od 50 do 80 %. U pogledu pristupačnosti kalcija za biljke, kalcij u otopini tla i kalcij na adsorpcijskom kompleksu predstavljaju kalcij koji je biljkama lako pristupačan.

Za razliku od lako dostupnog kalcija, veliki dio kalcija u tlu nalazi se u oblicima koji su biljkama teško dostupni. Tu spadaju primarni minerali silicija (vapneno-amonijski silikati, hornblend) te sekundarni minerali kalcija kao što su: kalcit ($CaCO_3$), dolomit ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$), gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), kalcijevi fosfati i apatiti. Kalcij iz ovih minerala biljkama postaje dostupan tek nakon njihove razgradnje i otapanja. Topljivost ovih oblika kalcija ovisi u prvom redu o pH vrijednosti (Storey i sur., 2003), količini ugljikovog dioksida (CO_2), koncentraciji kalcijevih i fosfornih iona u tlu. Sniženjem pH vrijednosti tla topljivost kalcijevih fosfata se povećava, dok veće količine CO_2 u tlu utječu na bolju topljivost kalcija u karbonatima. Pod utjecajem CO_2 kalcijev karbonat se pretvara u lakše pristupačni bikarbonatni ion, koji se zbog bolje pokretljivosti lako ispire iz tla, što predstavlja značajan gubitak kalcija iz tla.

Problem ispiranja kalcija naročito je izražen na kiselim tlima gdje su prosječne količine ispranog kalcija 80-100 kg Ca ha^{-1} godišnje, a u urbanim sredinama pod utjecajem kiselih kiša te vrijednosti mogu biti i mnogo veće. Problem zakiseljavanja (acidifikacije) tla prisutan je na više od 50 % poljoprivrednih tala u Republici Hrvatskoj, a jače je izražen na tlima s konvencionalnom i intenzivnom proizvodnjom, što se može dovesti u svezu s obradom tla i primjenom fiziološki kiselih mineralnih gnojiva.

Značajan utjecaj na pristupačnost kalcija imaju i ionske interakcije, od čega je najznačajniji antagonizam kalcija s drugim kationima (Ca^{2+} i K^+, Ca^{2+} i Mg^{2+}, Ca^{2+} i NH_4^+). U odnosu kalcija i kalija višak kalcija u puno manjoj mjeri potiskuje usvajanje kalija, nego obrnuto. Osim antagonizma s makroelementima postoji i antagonizam s mikroelementima. Posebno se ističe antagonizam kalcija i bora te kalcija i željeza. Ukoliko se taj odnos poremeti u korist kalcija dolazi do fiziološkog poremećaja uzrokovanog nedostatkom bora i nedostatkom željeza (kloroza). Ti problemi jako su izraženi na karbonatnim tlima, a mogu ih potencirati neke agrotehničke mjere kao što je kalcizacija tla. Višak kalcija u tlu nepovoljno utječe i na usvajanje fosfora o čemu je bilo više riječi kada se govorilo o fosforu.

3.3.4.1. Određivanje ukupnog kalcija

Razaranje uzoraka tla zlatotopkom provodi se sukladno normi HRN ISO 11466:2004 (opisano u poglavlju 3.3.2.1.), a određivanje sadržaja kalcija provodi se atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (AAS), sukladno naputku proizvođača uređaja (Atomic AbsorptionSpectrometry Methods Manual) ili optičkom emisijskom spektrometrijom induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES).

3.3.4.2. Određivanje vodotopljivog kalcija

Vodotopljivi kalcij ekstrahira se iz tla vodom (*m/v*), u omjeru tlo:voda=1:5 (Procedures for soil analysis, 2002).

Oprema i pribor:

- analitička vaga
- mućkalica (ili tresilica)
- plastične boce 200 mL (250 mL)
- odmjerne tikvice od 100 mL
- lijevci
- filter papir (plava vrpca)

Reagensi:

- *1 % $LaCl_3$* - odvagati 1 g $LaCl_3$ i otopiti u 100 mL destilirane vode

Postupak:

- odvagati 30 g tla u plastične boce od 200 mL (250 mL)
- dodati 150 mL ultra čiste vode
- mućkati 2 sata
- ostaviti odstajati iduća 2 sata
- uzorak filtrirati u Erlenmayer tikvice i po potrebi razrijediti:
- iz filtrata pipetirati 1 mL uzorka u odmjernu tikvicu od 100 mL
- dodati 1 mL LaCl3, nadopuni do 100 mL ultra čistom destiliranom vodom
- tikvice začepiti i dobro promućkati

- očitati koncentraciju Ca na atomskom apsorpcijskom spektrometru (AAS) nakon baždarenja aparata serijom standardnih otopina sukladno naputku proizvođača uređaja (Atomic AbsorptionSpectrometry Methods Manual).

3.3.5. MAGNEZIJ

Magnezij je biogeni makroelement koji spada u skupinu zemnoalkalijskih elemenata. Njegova zastupljenost u litosferi je relativno visoka (2,1 %), ali značajno manja u usporedbi s kalcijem (3,6 %). Kao i u slučaju kalcija, najveći dio magnezija u tlu predstavlja anorganska rezerva magnezija (0,1 do 1,0 %), dok je organska rezerva magnezija beznačajna (Vukadinović i Lončarić, 1998). Sadržaj magnezija u tlu značajno varira ovisno o fizikalno-kemijskim svojstvima tla, s posebnim naglaskom na mehanički sastav i pH vrijednost tla. Značajno manje koncentracije magnezija prisutne su u kiselim i pjeskovitim tlima, u odnosu na neutralna i/ili alkalna tla težeg mehaničkog sastava. U tlu se magnezij nalazi u različitim oblicima: u otopini tla, zamjenjivom obliku na adsorpcijskom kompleksu tla te u nezamjenjivom obliku u raznim mineralima.

Magnezij prisutan u otopini tla i na adsorpcijskom kompleksu predstavlja lako pristupačan oblik magnezija, dok je magnezij vezan u raznim mineralima, biljkama nepristupačan, ukoliko nije došlo do njihove razgradnje i otapanja. Koncentracije magnezija u otopini tla i na adsorpcijskom kompleksu veće su u odnosu na kalij, a značajno niže od kalcija. U nezamjenjivom i teže pristupačnom obliku magnezij je prisutan u obliku silikata, karbonata i u nekim sekundarnim mineralima. Minerali u kojima je magnezij najzastupljeniji su: serpentin, biotit, olivin, augit i hornblend.

Na pristupačnost magnezija značajan utjecaj ima pH vrijednost tla, ionske interakcije s posebnim naglaskom na antagonizam s ostalim kationima (Mg^{2+} i Ca^{2+}, Mg^{2+} i K^{+}, Mg^{2+} i NH_4^{+}), vlažnost tla i biljni metabolizam. Do nedostatka magnezija najčešće dolazi na kiselim tlima uslijed ispiranja baza, a na alkalnim tlima uslijed antagonizma s ostalim kationima. Taj je antagonizam u većini slučajeva rezultat antropogenog utjecaja, odnosno intenzivne gnojidbe tla kalijevim gnojivima ili dušičnim gnojivima u amonijačnom obliku. Pored antagonističkog odnosa, postoji i sinergijski odnos između magnezija i fosfora, što znači da bolja opskrbljenost tla magnezijem utječe na bolju pristupačnost fosfora i obrnuto.

3.3.5.1. Određivanje ukupnog magnezija

Razaranje uzoraka tla zlatotopkom provodi se sukladno normi HRN ISO 11466:2004 (opisano u poglavlju 3.3.2.1.), a određivanje sadržaja ukupnog magnezija provodi se atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (AAS), sukladno naputku proizvođača uređaja (Atomic AbsorptionSpectrometry Methods Manual) ili optičkom emisijskom spektrometrijom induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES).

3.3.5.2. Određivanje fiziološki aktivnog magnezija

Fiziološki aktivni magnezij ekstrahira se iz tla s 0,01 M $CaCl_2$ (Methods of Soil Analysis, 1982). Određivanje koncentracije magnezija provodi se AAS-om, sukladno naputku proizvođača uređaja (Atomic AbsorptionSpectrometry Methods Manual).

Oprema i pribor:

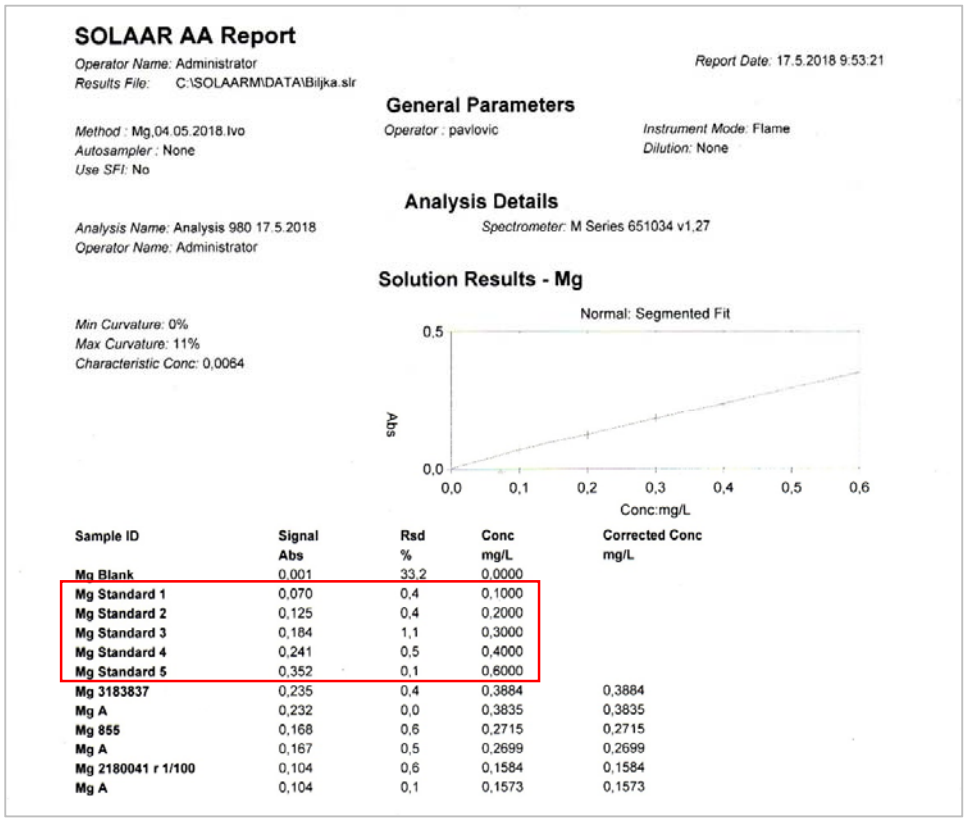
- analitička vaga
- mućkalica (ili tresilica)
- staklene ili plastične boce
- stalak
- filter papir
- odmjerne tikvice od 100 mL
- Erlenmayer tikvice
- lijevci

Reagensi:

- *0,01 M $CaCl_2$* - odvagati 1,11 g $CaCl_2$ anhidrida (bezvodnog) i otopiti u destiliranoj vodi u odmjernoj tikvici od 1000 mL
- *1 % $LaCl_3$* - odvagati 1 g $LaCl_3$ i otopiti u 100 mL destilirane vode
- *osnovna standardna otopina magnezija (1000 mg Mg L^{-1} = 1mg Mg mL^{-1})* – „Stock“ otopina (magnezijav nitrat u dušičnoj kiselini 0,5 mol L^{-1})
- *razrijeđena standardna otopina magnezija (100 mg Mg L^{-1})* - u odmjernoj tikvici od 100 mL razrijediti 10 mL osnovne standardne otopine, dopuniti volumen tikvice klorovodičnom kiselinom 0,5 mol L^{-1} i dobro promućkati
- 1 mL ove otopine sadrži 0,1 mg Mg (1 mL=0,1 mg Mg)

Postupak:

- odvagati 5,00 g tla u staklenu (plastičnu) bočicu
- preliti s 50 mL 0,01 M $CaCl_2$
- začepiti bočice, mućkati (mućkalica ili tresilica) 60 minuta
- po završetku mućkanja uzorak filtrirati u Erlenmayer tikvice
- iz filtrata pipetirati 1 mL uzorka u odmjernu tikvicu od 100 mL
- dodati 1 mL $LaCl_3$, nadopuni do 100 mL ultra čistom destiliranom vodom
- tikvice začepiti i dobro promućkati
- očitati koncentraciju Mg na atomskom apsorpcijskom spektrometru (AAS) nakon baždarenja aparata serijom standardnih otopina sukladno naputku proizvođača uređaja (Atomic AbsorptionSpectrometry Methods Manual).



SOLAAR AA Report

Operator Name: Administrator
Results File: C:\SOLAARM\DATA\Biljka.slr
Report Date: 17.5.2018 9:53:21

General Parameters

Method : Mg,04.05.2018.lvo
Autosampler : None
Use SFI: No
Operator : pavlovic
Instrument Mode: Flame
Dilution: None

Analysis Details

Analysis Name: Analysis 980 17.5.2018
Operator Name: Administrator
Spectrometer: M Series 651034 v1.27

Solution Results - Mg

Min Curvature: 0%
Max Curvature: 11%
Characteristic Conc: 0,0064

Normal: Segmented Fit

Sample ID	Signal Abs	Rsd %	Conc mg/L	Corrected Conc mg/L
Mg Blank	0,001	33,2	0,0000	
Mg Standard 1	0,070	0,4	0,1000	
Mg Standard 2	0,125	0,4	0,2000	
Mg Standard 3	0,184	1,1	0,3000	
Mg Standard 4	0,241	0,5	0,4000	
Mg Standard 5	0,352	0,1	0,6000	
Mg 3183837	0,235	0,4	0,3884	0,3884
Mg A	0,232	0,0	0,3835	0,3835
Mg 855	0,168	0,6	0,2715	0,2715
Mg A	0,167	0,5	0,2699	0,2699
Mg 2180041 r 1/100	0,104	0,6	0,1584	0,1584
Mg A	0,104	0,1	0,1573	0,1573

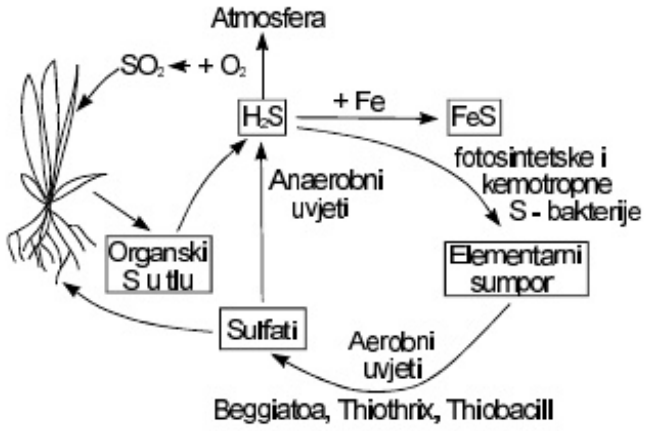
Slika 94: Baždarni dijagram za Mg – ispis AAS-a

3.3.6. SUMPOR

Sumpor se u tlu nalazi u organskom i anorganskom obliku. U otopini tla sumpor se nalazi u obliku sulfatnog iona (SO_4^{2-}). Većina sulfata je lako topljiva i biljkama pristupačna, osim kalcijevog sulfata koji je teško pristupačan. Lako pristupačnu formu sumpora predstavlja i sumpor vezan na adsorpcijskom kompleksu u zamjenjivom obliku. Sniženjem pH vrijednosti tla dolazi do jačanja adsorpcije sumpora, pogotovo u prisutnosti željezovih i aluminijevih iona. Stoga je veća mobilnost, a time i ispiranje sumpora u tlima neutralne do slabo kisele reakcije u odnosu na kiselu reakciju. Osim u zamjenjivom obliku sumpor se nalazi i u nepristupačnom obliku u raznim mineralima od kojih su najznačajniji: pirit (FeS_2), kalkopirit ($CuFeS_2$), pirotit, sfalerit (ZnS), gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) epsonit ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) i dr.

Sumpor u organskoj tvari nalazi se u najvećoj mjeri u aminokiselinama, cisteinu i metioninu, a biljkama je pristupačan u SO_4^{2-} obliku nakon mineralizacije organske tvari.

Procjenjuje se da je godišnja imisija sumporovog dioksida u atmosferu $3 \cdot 10^8$ t, što odgovara vrijednosti od 10-40 kg S ha^{-1}, dok je ta količina u industrijskim područjima značajno veća i može doseći vrijednost do 200 kg S ha^{-1} godišnje. Kruženje sumpora u prirodi prikazano je na slici 95.



Slika 95: Kruženje sumpora u prirodi

3.4. MIKROELEMENTI U TLU

Premda su potrebni u manjim količinama u odnosu na makroelemente, mikroelementi su neophodni i jednako važni kao i makroelementi jer njihov nedostatak dovodi do smanjenja visine i kvalitete prinosa. Stoga se problemom mikroelemenata (Fe, Zn, Cu, Mn, B, Mo, Cl i Ni) u posljednje vrijeme bavi velik broj istraživača, proučavajući njihovu fiziološku ulogu, potrebe biljaka, kemijske oblike u tlu, usvajanje i primjenu, te vrste mikrognojiva.

Zajednička značajka svih mikroelemenata je uska granica između optimalnog i toksičnog djelovanja, o čemu treba voditi računa prilikom gnojidbe. Vrlo malo je podataka o kritičnim koncentracijama za pojedine elemente u tlu i biljnom materijalu pri kojima dolazi do smanjenja visine i kvalitete prinosa ili do toksičnog učinka na rast i razvoj biljaka. Poseban problem pri tome su metali koji spadaju u skupinu teških metala i predstavljaju potencijalno opterećenje okoliša (Čoga i sur., 2007). Prema definiciji koja je u Republici Hrvatskoj u najširoj primjeni, u skupinu teških metala (Fe, Cu, Mn i Zn) spadaju svi oni metali čija je relativna gustoća veća od 5 g cm^{-3} (Bašić i sur. 1994). Polazeći od činjenice da postoje značajne razlike u reakciji biljaka na teške metale ne samo između pojedinih biljnih vrsta nego i genotipova unutar iste vrste, riječ je o vrlo kompleksnoj problematici, stoga donošenje ispravnog zaključka o njihovoj potencijalnoj toksičnosti nije moguće samo na temelju ukupnih količina teških metala u tlu. Potrebno je poznavati i valorizirati sve ostale čimbenike koji utječu na topljivost i pristupačnost teških metala biljci. Prvenstveno se to odnosi na reakciju tla, redoks potencijal tla, količinu ukupnih i fiziološki aktivnih teških metala u tlu, interakcije između elemenata u tlu (antagonizam i sinergija) te akumulacijsku sposobnost uzgajanih kultura. Brojnim istraživanjima dokazano je da pristupačnost teških metala biljkama i njihova migracija u dublje slojeve tla u većoj mjeri ovisi o frakcijama u kojima se teški metali nalaze u tlu (zamjenjiva, karbonatna, F i Mn oksidna, organska i rezidualna frakcija) u odnosu na ukupne količine teških metala.

3.4.1. ŽELJEZO

Željezo je litofilni glavni element, četvrti po učestalosti u Zemljinoj kori, a dolazi u spojevima s drugim prijelaznim elementima kao što su Sc, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Co, Cu i Zn. Nalazi se u mnogim oksidima (magnetit, hematit i maghemit), hidroksidima (limonit do 63 % Fe), željezovom karbonatu (siderit), sulfidima (pirit, markazit i pirhotit), Fe i Mg silikatima (olivini, pirokseni, amfiboli, biotiti, almandin). Za njegovu pojavu u tlu vrlo je važna činjenica da je glavni sastojak feromagnezijevih alumosilikata (Halamić i Miko, 2009). Željezo je umjereno mobilno kao Fe^{2+}, a nije mobilno kao Fe^{3+}. Njegova dostupnost biljkama u najvećoj mjeri ovisi o reakciji tla i redoks potencijalu. Biljkama je željezo pristupačnije u kiselim tlima dok se njegov nedostatak javlja uglavnom na karbonatnim i alkalnim tlima.

Željezo je biogeni element za sve organizme, međutim u velikim koncentracijama može biti i toksično. Do onečišćenja tla željezom može doći preko željeznog otpada, hrđom, pigmentima i prašinom u tehnološkom procesu taljenja te prašinom prilikom sagorijevanja ugljena. Rezerve željeza u tlu najvećim dijelom su anorganske prirode i ukupna količina željeza u tlu varira između 0,5 i 4,0 % (prosječno 3,2 %) ovisno o matičnom supstratu iz kojeg su tla razvijena.

U tlu se željezo nalazi u otopljenom, zamjenjivom i nezamjenjivom obliku. Količina željeza u otopini tla i adsorbiranog u zamjenjivom obliku je mala, a u najvećoj mjeri ovisi o pH vrijednosti tla. Što je tlo kiselije to je veća koncentracija željezovih iona u otopini tla, a zbog njegove dobre pokretljivosti u kiselim tlima dolazi do ispiranja željeza iz oraničnog sloja u dublje slojeve tla te do njegovog taloženja i formiranja nepropusnih ili slabo propusnih slojeva tla.

Osim reakcije tla na topljivost i pristupačnost željeza značajan utjecaj imaju i fizikalna svojstva tla (mehanički sastav) kao i oksido-redukcijski procesi u tlu. U kiselim tlima i redukcijskim uvjetima prevladava fero oblik željeza (Fe^{2+}), a u tlima s višom pH vrijednošću i većom količinom kisika dominantan je feri oblik željeza (Fe^{3+}). Feri spojevi su uglavnom netopljivi, a oksidacija Fe^{2+} je intenzivnija što je koncentracija H^+ iona niža, a oksido-redukcijiski potencijal veći. U usporedbi sa feri oblikom željeza fero spojevi su bolje topljivi i biljkama pristupačniji. Željezo se na adsorpcijskom kompleksu tla veže u zamjenjivom obliku kao Fe^{2+}, dok je Fe^{3+} vrlo čvrsto vezan. Osim toga željezo se može vezati na koloide i u $Fe(OH)_2$ i $FeOH^{2+}$ obliku.

U nezamjenjivom obliku željezo se nalazi u kristalnoj rešetci raznih primarnih minerala kao što su bitit, augit, olivin i dr. Također, prisutno je i u brojnim sekundarnim mineralima kao montmorilonitu, ilitu, vermikulitu, hidroksidima i dr.

Premda su tla u Republici Hrvatskoj relativno dobro opskrbljena zamjenjivim oblikom željeza, do njegovog nedostatka ipak dolazi na karbonatnim i jako humoznim tlima. Osim na karbonatnim tlima do pojave nedostatka željeza može doći i na tlima jako kisele reakcije, uslijed antagonizma s manganom (Čoga i sur., 2010). Željezna kloroza na vinovoj lozi, na jako kiselom tlu, prikazana je na slici 96.



Slika 96: Željezna kloroza na jako kiselom tlu, Rečki gaj

3.4.1.1. Određivanje ukupnog željeza

Za određivanje ukupnog željeza razaranje uzoraka tla provodi se zlatotopkom (HRN ISO 11466:2004, opisano u poglavlju 3.3.2.1.).



Slike 97: Atomski apsorpcijski spektrometar (AAS)

Određivanje koncentracije ukupnog željeza provodi se AAS-om, sukladno naputku proizvođača uređaja (Atomic AbsorptionSpectrometry Methods Manual).

3.4.1.2. Određivanje biljci pristupačnog željeza

Za utvrđivanje biljci pristupačnih količina Fe, Mn, Zn i Cu u uzorcima tla koriste se različite ekstraktivne otopine (EDTA, DTPA, AA-EDTA, HCl, voda). Njihova pogodnost da iz tla izluči teški metal bioraspoloživ za biljke ovisi o samoj otopini, teškom metalu, biljnoj vrsti i tipu tla (Intawongse i Dean, 2006). Prema Guo i sur. (2006), EDTA se može smatrati pogodnim ekstrakcijskim sredstvom za utvrđivanje mikroelemenata raspoloživih biljkama koje usvajaju velike količine teških metala, takozvanih biljaka „akumulatora“.

3.4.1.2.1. Određivanje željeza nakon ekstrakcije s EDTA

Princip metode zasniva se na ionoizmjenjivačkoj reakciji tla s NH_4^+ ionom. Amonijačni ion zamjenjuje lako pristupačne mikroelemente na adsorpcijskom kompleksu tla, dok EDTA (etilendiamintetraoctena kiselina) gradi stabilne komplekse s mikroelementima iz otopine.

Ekstrakcija s EDTA

Oprema i pribor:

- analitička vaga
- mućkalica (ili tresilica)
- plastične boce za mućkanje 200 mL
- menzura 50 mL
- lijevci
- epruvete
- filter papir (plava vrpca)

Reagensi:

- *1 M $(NH_4)_2 CO_3$*
- *0,01 M EDTA*
- *EDTA otopina* - smjesa 1 M $(NH_4)_2 CO_3$ i 0,01 M EDTA čiji je pH namješten na 8,6 pomoću HCl ili NH_4OH
- *HCl*
- *NH_4OH*

Postupak:

- odvagati 25 g tla u plastičnu bocu volumena 200 mL
- preliti s 50 mL EDTA otopine
- mućkati 30 min na rotacijskoj mućkalici (ili tresilici)
- suspenziju filtrirati kroz filter papir (plava traka) u epruvetu (filtrat mora biti bistar)
- određivanje koncentracije željeza ekstrahiranog s EDTA provodi se AAS-om, sukladno naputku proizvođača uređaja (Atomic AbsorptionSpectrometry Methods Manual).

3.4.1.2.2. Određivanje željeza nakon ekstrakcije s DTPA

Metoda ekstrakcije s DTPA, kao i ekstrakcija s EDTA, primjenjuje se za utvrđivanje biljkama pristupačnih topljivih oblika Fe, Mn, Zn i Cu u tlu. Pri tome je DTPA (dietilentriaminpentaoctena kiselina) kelatizirajuće sredstvo koje supstituira i kelatizira adsorbirane katione iz čvrste faze tla i katione u vodenoj otopini. U postupku ekstrakcije koriste se TEA (trietanolamin), DTPA i kalcijev klorid dihidrat ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$).

Ekstrakcija s DTPA

Oprema i pribor:

- analitička vaga
- mućkalica (ili tresilica)
- centrifuga
- plastične boce za mućkanje 200 mL
- plastične bočice 100 mL
- menzura 50 mL, lijevci

- kivete za centrifugiranje
- filter papir (plava vrpca)

Kemikalije (reagensi):

- *DTPA* - dietilentriamin penta octena kiselina
- *$(C_2H_6OH)_3N$ - TEA* - trietanolamin
- *$CaCl_2 \cdot 2\ H_2O$* - kalcij klorid dihidrat
- *6 M HCl*
- *DTPA ekstraktivna otopina* - 0,005 M DTPA + 0,1 M TEA + 0,01 M $CaCl_2$ – odvojeno otopiti 19,67 g DTPA; 149,1 g TAE i 14,7 g $CaCl_2 \cdot 2\ H_2O$ u ≈ 200 mL deionizirane vode. Razrijediti do 9 L deioniziranom vodom. Namjestiti pH na 7,3 koristeći 6 M HCl (otprilike 83 mL) i nadopuniti do 10 L konačnog volumena otopine. Ako je pravilno uskladištena (≈ 4 ^oC, tamni prostor), otopina ostaje stabilna oko tri mjeseca.

Postupak:

- 25 g tla odvagati u plastične bočice volumena 200 mL
- preliti s 50 mL DTPA ekstraktivne otopine
- mućkati 2 sata na rotacionoj mućkalici
- dio ekstrakta dekantirati u kivete za centrifugiranje
- centrifugirati 10 minuta (3 000 okretaja/min)
- supranatant filtrirati kroz filter papir (plava traka) u plastične bočice volumena 100 mL
- određivanje koncentracije željeza ekstrahiranog s DTPA provodi se AAS-om, sukladno naputku proizvođača uređaja (Atomic AbsorptionSpectrometry Methods Manual), a dobiveni rezultati uspoređuju se s graničnim vrijednostima prikazanima u tablici 11.

Tablica 11: Granične vrijednosti za mikroelemente ekstrahirane iz tla s DTPA (Lindsay i Norvell, 1978)

Opskrbljenost	Fe	Zn	Mn	Cu
	mg kg^{-1}			
Ekstremno niska	-	<0,1	-	-
Vrlo niska	<2,19	0,1-0,18	<0,33	<0,05
Niska	2,19-3,19	0,18-0,22	0,33-0,66	0,05-0,10
Srednja	3,19-4,10	0,22-0,27	0,66-1,00	0,10-0,16
visoka	>4,19	>0,27	>1,00	>0,16

3.4.2. MANGAN

Mangan je litofilni element, a kao prijelazni element blizak je skupini željeza. U magmatskim stijenama odnos Fe/Mn je 35 do 90. Prema učestalosti u zemljinoj kori nalazi se na 12 mjestu. Ovisno o redoks potencijalu i pH reakciji, Mn se u sedimentacijskom okolišu može odvojiti od Fe (Halamić i Miko, 2009).

Mangan je mobilan samo u kiselom reducirajućem okolišu, gdje može biti i toksičan za rast i razvoj biljaka (Čoga i sur., 2010). Esencijalni je bioelement i praktički neotrovan u normalnim uvjetima. Aktivira mnoge reakcije koje potiču stvaranje enzima u metabolizmu biljaka. Nedostatak Mn uočava se na tlima alkalne reakcije.

Ukupan sadržaj Mn u tlima kreće se u rasponu od 200-3 000 mg Mn kg^{-1}, a od toga je biljkama pristupačno svega 0,1-1,0 %. Tla na području primorske Hrvatske sadrže veće količine Mn u odnosu na tla kontinentalne Hrvatske. Raspon koncentracija Mn od Istre do Konavala je od 96-3 839 mg Mn kg^{-1} tla, uz medijan 1 082 mg Mn kg^{-1}, što je dvostruko više od europskog prosjeka. U tlu se nalazi u različitim oblicima, kao slobodni ion, vezan na adsorpcijskom kompleksu i u kristalnoj rešetci raznih minerala (Zhang i sur.,1997).

Ovisno o redoks potencijalu tla, postoji dvo (Mn^{2+}), tro (Mn^{3+}) i četverovalentni (Mn^{4+}) oblik mangana, međutim biljke mogu koristiti sam Mn^{2+} oblik koji se nalazi u otopini tla i zamjenjivom obliku na adsorpcijskom kompleksu tla (Blasl i Bachler, 1982). Mangan iz visokovalentnih manganovih spojeva ($MnO_2 \cdot 2H_2O$ i $Mn_2O_3 \cdot H_2O$) teško je topljiv i njegova pristupačnost biljkama nije moguća dok ne dođe do njegove redukcije. Kako se procesi oksido-redukcije vrlo brzo mijenjaju tijekom vegetacije, koncentracija u vodi topljivog, zamjenjivog i lako reducirajućeg mangana podložna je velikim promjenama (Marchner i Muller, 1987). Na oksido-redukcijske procese u tlu utječe prozračnost tla, vlažnost tla i mikrobiološka aktivnost. U uvjetima veće vlažnosti s manjom količinom kisika u tlu prevladavaju procesi redukcije, što ubrzava prelazak više valentnih iona mangana u Mn^{2+}. Mikroorganizmi utječu na pristupačnost mangana na taj način što mogu oksidirati topljive Mn^{2+} ione. Polazeći od činjenice da je mikrobiološka aktivnost najveća oko neutralne reakcije, logično je da se nedostatak mangana najprije javlja u tim tlima.

Određeni utjecaj na topljivost i pristupačnost mangana ima i organska tvar koja s Mn^{2+} oblikom stvara netopljive komplekse i na taj način utječe na slabiju pristupačnost mangana biljkama. Također, postoji i značajan utjecaj ionskih interakcija

kao što je antagonizam između Ca^{2+} i Mn^{2+}; Fe^{3+} i Mn^{2+}; Mg^{2+} i Mn^{2+}, koji utječe na slabiju pristupačnost mangana. Za razliku od navedenog, povoljan utjecaj na pristupačnost mangana može imati gnojidba tla fiziološki kiselim gnojivima, kao što su: kalijeva sol, amonijski oblik dušika te gnojidba sumporom. Gnojidba tla bazičnim gnojivima, a posebno kalcizacija tla negativno utječe na pristupačnost Mn.

Pristupačnost mangana raste s povećanjem kiselosti tla i njegovom redukcijom do Mn^{2+}, dok je Mn^{3+} oblik najzastupljeniji u neutralnim tlima, a Mn^{4+} u tlima alkalne reakcije, kod kojih je pH veći od 8. Veće koncentracije mangana prisutne su u oraničnom sloju u odnosu na podoranični sloj tla te u težim karbonatnim tlima u odnosu na laka i pjeskovita tla. Premda su veće koncentracije mangana prisutne u karbonatnim tlima, nedostatak mangana se najčešće javlja na neutralnim i alkalnim tlima, u kojima prevladavaju teško topljivi Mn^{3+} i Mn^{4+} oblici. Stoga gnojidbi manganom treba posvetiti posebnu pažnju na neutralnim i alkalnim tlima. U kiselim tlima, u kojima su povoljniji uvjeti za redukciju ravnoteža između Mn-spojeva pomaknuta je prema Mn^{2+} obliku, zato u kiselim tlima nema opasnosti od nedostatka mangana.

3.4.2.1. Određivanje ukupnog mangana

Za određivanje ukupnog mangana u tlu razaranje uzoraka tla provodi se zlatotopkom (HRN ISO 11466:2004, opisano u poglavlju 3.3.2.1.). Određivanje koncentracije ukupnog mangana provodi se AAS-om, sukladno naputku proizvođača uređaja (Atomic AbsorptionSpectrometry Methods Manual).

3.4.2.2. Određivanje biljci pristupačnog mangana

3.4.2.2.1. Određivanje mangana nakon ekstrakcije s EDTA

Princip metode kao i postupak ekstrakcije s EDTA opisan je u poglavlju 3.4.1.2.1. Određivanje koncentracije mangana ekstrahiranog s EDTA provodi se AAS-om, sukladno naputku proizvođača uređaja (Atomic AbsorptionSpectrometry Methods Manual), a dobiveni rezultati uspoređuju se s graničnim vrijednostima navedenim u tablici 12.

Tablica 12: Granične vrijednosti za Mn, Cu i Zn nakon ekstrakcije s EDTA (Trierweiler i Lindsay, 1969)

opskrbljenost	Mn	Cu	Zn
		mg kg^{-1}	
niska	<30	<1,0	<1,5
srednja	30-40	1,0-3,0	1,5-3,0
Visoka	>40	>3,0	>3,0
toksična	-	>50	-

3.4.2.2.2. Određivanje mangana nakon ekstrakcije s DTPA

Princip metode kao i postupak ekstrakcije s DTPA opisan je u poglavlju 3.4.1.2.2. Određivanje koncentracije Mn ekstrahiranog s DTPA provodi se AAS-om, sukladno naputku proizvođača uređaja (Atomic AbsorptionSpectrometry Methods Manual), a dobiveni rezultati uspoređuju se s graničnim vrijednostima navedenim u tablici 11, poglavlja 3.4.1.2.2.

3.4.3. BAKAR

Bakar je element u tragovima udružen s drugim prijelaznim elementima kao što su Cr, Fe, Ni i Co. U zemljinoj kori po učestalosti je na 26 mjestu. Najveće vrijednosti Cu u bazičnim i inermedijarnim tipovima stijena vezane su uz pojavu sulfida (Halamić i Miko, 2009).

Prosječne količine bakra (Cu) u tlu kreću se u rasponu od 5 do 50 mg Cu kg^{-1} tla. Iznimku predstavljaju vinogradarske i voćarske regije, u kojima su utvrđene

koncentracije bakra veće i od 500 mg Cu kg^{-1} tla (Romić i Romić, 1998). Uzrok tomu su zaštitna sredstva na bazi bakra koja se koriste više od 100 godina i na taj način dovode do pojačane akumulacije bakra u oraničnom sloju tla. Općenito, više bakra sadrže tla nastala od bazičnih stijena u odnosu na tla nastala iz kiselih stijena (He i sur., 2005). Bakar u tlu gradi vrlo stabilne kompleksne spojeve s organskim kiselinama, organskim tvarima i tako vezan je slabo pristupačan biljkama. Zbog toga se manjak bakra najčešće javlja na jako humoznim tlima i karbonatnim tlima gnojenim velikim količinama organske tvari. Količina bakra opada po dubini tla jer se bakar veže na organsku tvar koja je najzastupljenija u gornjem sloju (prvih 10 cm) tla.

U tlu je bakar prisutan u otopini tla u pristupačnom obliku, vezan na adsorpcijskom kompleksu te u mineralima (Chaignon i sur., 2002). Koncentracija Cu u otopini tla vrlo je niska (0,01 mg L^{-1}) i čini svega 1 % ukupne količine bakra u tlu. Bakar vezan na adsorpcijskom kompleksu javlja se u dva oblika, kao Cu^{2+} ili $CuOH^{+}$ i biljke ga teško mogu koristiti. Kao biljci pristupačni bakar smatra se onaj koji je topljiv u razrijeđenim kiselinama (1,0 M HCl, 0,5 M HNO_3 i dr.). Bakar vezan u mineralima predstavlja rezidualni bakar koji je biljkama pristupačan tek nakon trošenja minerala. Važan izvor bakra je mineral kalkopirit ($CuFeS_2$). U močvarnim tlima bakar se nalazi u obliku sulfida CuS ili Cu_2S.

Pristupačnost bakra biljkama ovisi o nekoliko čimbenika, od čega su na prvom mjestu: koncentracija H^{+} iona, mineralizacija organske tvari, koncentracija drugih metalnih iona i dr. Kod većeg sadržaja organske tvari fiksacija bakra se povećava i njegov nedostatak se najčešće javlja na tlima bogatim organskom tvari, što se dovodi u svezu s tiolnim grupama koje utječu na tvorbu stabilnih i biljci nepristupačnih Cu-spojeva. Stvaranje stabilnih Cu-organskih kompleksa u tlima ujedno je i odgovor zašto ne dolazi do pojave toksičnog učinka bakra u vinogradima i voćnjacima s visokim koncentracijama ukupnog bakra (Romić i Romić,1998).

3.4.3.1. Određivanje ukupnog bakra

Za određivanje ukupnog bakra razaranje uzoraka tla provodi se zlatotopkom (HRN ISO 11466:2004, opisano u poglavlju 3.3.2.1.). Određivanje koncentracije ukupnog bakra provodi se AAS-om, sukladno naputku proizvođača uređaja (Atomic AbsorptionSpectrometry Methods Manual).

3.4.3.2. Određivanje biljci pristupačnog bakra

3.4.3.2.1. Određivanje bakra nakon ekstrakcije s EDTA

Princip metode kao i postupak ekstrakcije s EDTA opisan je u poglavlju 3.4.1.2.1. Određivanje koncentracije bakra ekstrahiranog s EDTA provodi se AAS-om, sukladno naputku proizvođača uređaja (Atomic AbsorptionSpectrometry Methods Manual), a dobiveni rezultati uspoređuju se s graničnim vrijednostima navedenim u tablici 12 poglavlja 3.4.2.2.1.

3.4.3.2.2. Određivanje bakra nakon ekstrakcije s DTPA

Princip metode kao i postupak ekstrakcije s DTPA opisan je u poglavlju 3.4.1.2.2. Određivanje koncentracije bakra ekstrahiranog s DTPA provodi se AAS-om, sukladno naputku proizvođača uređaja (Atomic AbsorptionSpectrometry Methods Manual), a dobiveni rezultati uspoređuju se s graničnim vrijednostima navedenim u tablici 11, poglavlja 3.4.1.2.2.

3.4.4. CINK

Cink je esencijalni mikroelement neophodno potreban za rast i razvoj biljaka. Ukupni sadržaj cinka u tlu određen je mineraloškim sastavom tla, sastavom matičnog supstrata i sadržajem kvarca. U prirodi se pojavljuje zajedno s Cu, Pb, Ag, As i Se. Po učestalosti u zemljinoj kori zauzima 24 mjesto (Halamić i Miko, 2009). Sadržaj ukupnog cinka u tlu kreće se u rasponu od 10-300 mg Zn kg^{-1} tla, a litosfera ga u prosjeku sadrži 80 mg kg^{-1} tla. U višim koncentracijama prisutan je u bazičnim vulkanskim stijenama (70-130 mg Zn kg^{-1}), u sedimentnim stijenama 70 mg Zn kg^{-1}, u karbonatima 20 mg Zn kg^{-1} te u pješčenjacima svega 16 mg Zn kg^{-1} (Mengel i Kirkby, 2001).

Problem s cinkom uglavnom se promatra kroz prizmu nedostatka cinka jer se suvišak cinka u prirodnim uvjetima rijetko javlja, osim na nekim kiselim tlima i rudištima. Do povećanog sadržaja cinka u tlu može doći nakon primjene otpadnih muljeva iz industrije lakih metala, poljoprivrednog otpada te nekontrolirane primjene zaštitnih

sredstava, dok je unos cinka mineralnim gnojivima zanemariv (Singh i Goyal-Gupta, 1991).

Poljoprivredna tla Hrvatske imaju relativno visok sadržaj ukupnog cinka (25-100 mg Zn kg^{-1}), dok je sadržaj biljci pristupačnog cinka znatno niži (0-25,0 mg Zn kg^{-1} tla). Najjači utjecaj na pristupačnost cinka ima reakcija tla i redoks potencijal. Pristupačnost cinka opada s povećanjem reakcije (pH) tla, a na pristupačnost utječe i koncentracija drugih iona, posebno fosfatnog. Kod visoke koncentracije fosfatnog iona dolazi do smanjenja topivosti cinka uslijed njegovog taloženja s fosfatnim ionom. Taloženje cinka može izazvati i kalcijev bikarbonat, zato je pristupačnost cinka slaba u tlima neutralne reakcije s visokom koncentracijom cinka. Kod viših pH vrijednosti tla pristupačnost cinka se povećava zbog tvorbe cinkata koji su pokretljiviji, jer se slabije adsorbiraju. Nedostatak cinka javlja se najčešće na teškim glinovitim i karbonatnim tlima.

3.4.4.1. Određivanje ukupnog cinka

Za određivanje ukupnog cinka razaranje uzoraka tla provodi se zlatotopkom (HRN ISO 11466:2004, opisano u poglavlju 3.3.2.1.). Određivanje koncentracije ukupnog cinka provodi se AAS-om, sukladno naputku proizvođača uređaja (Atomic AbsorptionSpectrometry Methods Manual).

3.4.4.2. Određivanje biljci pristupačnog cinka

3.4.4.2.1. Određivanje cinka nakon ekstrakcije s EDTA

Princip metode kao i postupak ekstrakcije s EDTA opisan je u poglavlju 3.4.1.2.1. Određivanje koncentracije cinka ekstrahiranog s EDTA provodi se AAS-om, sukladno naputku proizvođača uređaja (Atomic AbsorptionSpectrometry Methods Manual), a dobiveni rezultati uspoređuju se s graničnim vrijednostima navedenim u tablici 12 poglavlja 3.4.2.2.1.

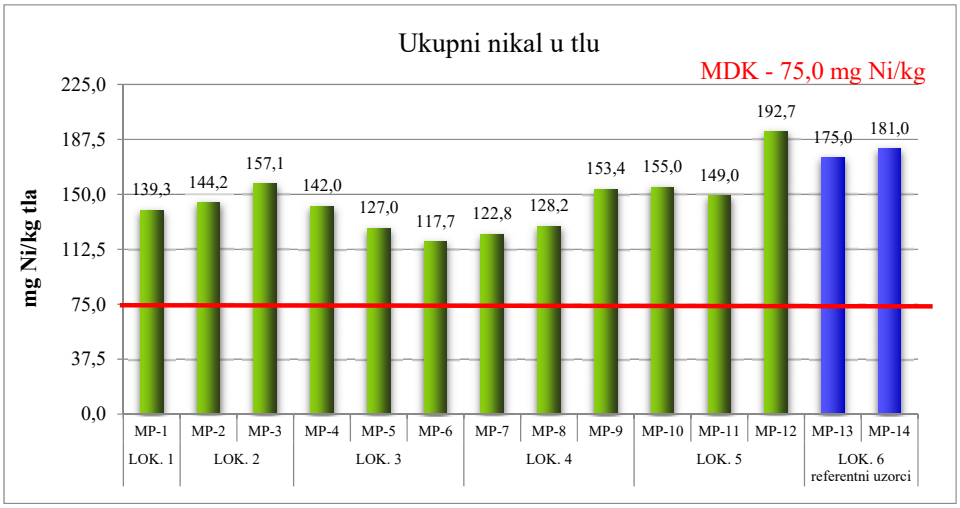
3.4.4.2.2. Određivanje cinka nakon ekstrakcije s DTPA

Princip metode kao i postupak ekstrakcije s DTPA opisan je u poglavlju 3.4.1.2.2. Određivanje koncentracije cinka ekstrahiranog s DTPA provodi se AAS-om, sukladno naputku proizvođača uređaja (Atomic AbsorptionSpectrometry Methods Manual), a dobiveni rezultati uspoređuju se s graničnim vrijednostima navedenim u tablici 11, poglavlja 3.4.1.2.2.

3.4.5. NIKAL

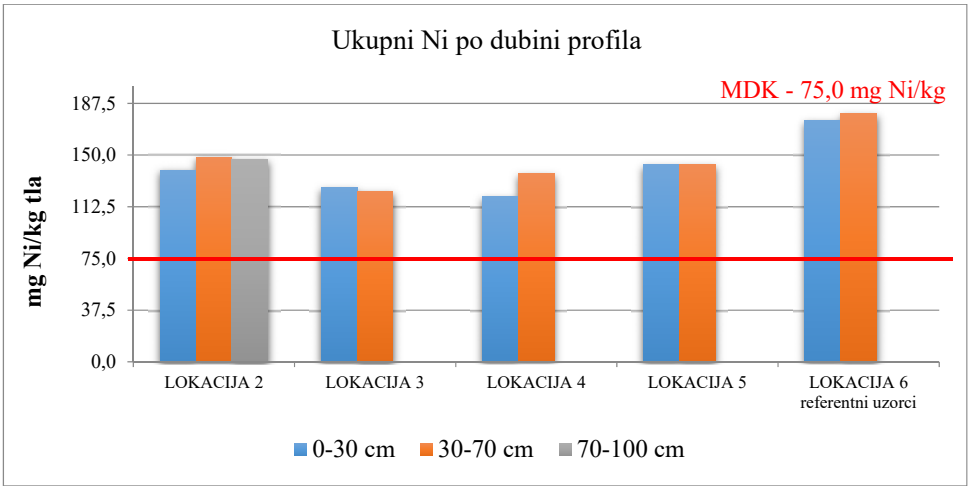
Nikal (Ni) je element u tragovima koji ima važnu ulogu u fiziološkim procesima viših biljaka. Međutim, njegova uloga u životinjskom i ljudskom organizmu još uvijek nije potpuno razjašnjena. Ono što je sigurno je činjenica da je riječ o elementu koji je toksičan za biljke i životinje izložene koncentracijama višima od prosječnih, a koje za ljude mogu biti i kancerogene.

Prema zastupljenosti u zemljinoj kori nalazi se na 23 mjestu. U silicijem siromašnim magmama udružen je s Mg, Fe, Co, Cr i V. Litološki je indikator, slično kao i krom (Halamić i Miko, 2009). Prosječna količina Ni u tlima iznosi 40 mg Ni kg^{-1} tla, s velikim odstupanjima među tipovima tala, što najviše ovisi o karakteristikama matične podloge. Za nikal su karakteristična vrlo velika odstupanja između pojedinih mjesta, čak i na sasvim malim udaljenostima. Tla na serpentinu mogu sadržavati 100-7000 mg Ni kg^{-1} tla, dok je u ostalim tlima uobičajeni raspon od 5-500 mg Ni kg^{-1} tla. Uspoređujući koncentracije nikla na razini Republike Hrvatske, značajno veće vrijednosti ukupnog Ni utvrđene su na području primorske Hrvatske u odnosu na kontinentalni dio. Anomalne koncentracije nikla utvrdili su Halamić i Miko (2009) na samom jugu Dalmacije, u području Konavala i planine Snježnice na granici s Crnom Gorom, na otoku Lastovu i na području oko Slanog. Do sličnih rezulata došli su Čoga i sur. (2017), na širem području Konavoskog polja, od Cavtata do granice s Crnom Gorom (grafikon 1).



Grafikon 1: Količine ukupnog Ni po lokacijama i mjernim postajama, Konavosko polje

U odnosu na maksimalno dopuštene količine (MDK) teških metala propisane *Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja* (NN 09/14), utvrđene količine Ni na svim mjernim postajama, od Cavtata (MP-1) do granice s Crnom Gorom (MP-13 i MP-14) bile su značajno veće od MDK. Ujednačene ili čak povećane količine Ni u dubljim slojevima (grafikon 2) u odnosu na oranični sloj tla ukazuju na njegovo geogeno i/ili pedogeno porijeklo.



Grafikon 2: Količine ukupnog Ni po dubini profila, Konavosko polje

Nešto veće vrijednosti Ni u istom istraživanju utvrđene su na koluvijalnim karbonatnim tlima kvartarne starosti u odnosu na kultivirana tla krša razvijena od crvenica i smeđeg tla na vapnencu.

Nikal je relativno slabo pokretljiv u tlu radi velike tendencije adsorpcije na minerale gline i na željezove i manganove spojeve. Feromagnezijevi minerali se

razmjerno lako troše pa nikal u tlima može biti mobiliziran kiselim kišama. Mnoge Ni-komponente su relativno topljive kod pH < 6,5, a netopljive kod pH > 6,7.

Osim pH vrijednosti tla, pristupačnost Ni može biti povećana i gnojidbom tla većim količinama fosfornih gnojiva, za razliku od kalcijevih i kalijevih gnojiva koja smanjuju njegovu dostupnost. U odnosu na ukupne količine, vrijednosti biljci pristupačnog Ni značajno su manje što je i razlogom da biljke ne pokazuju simptome toksičnosti.

Materijali koji se agrotehničkim zahvatima unose u tlo nisu velika prijetnja onečišćenju poljoprivrednih tala niklom. Najveći antropogeni izvor Ni je izgaranje goriva i otpadna ulja. Koncentracija Ni u ispustu iz diesel motora dostiže koncentraciju Ni od 500-1000 mg L^{-1}. U atmosferu se iz tih izvora u svijetu godišnje emitira oko 26700 t Ni.

3.4.5.1. Određivanje ukupnog nikla

Za određivanje ukupnog nikla u tlu razaranje uzoraka tla provodi se zlatotopkom (HRN ISO 11466:2004, opisano u poglavlju 3.3.2.1.). Određivanje koncentracije ukupnog nikla provodi se AAS-om, sukladno naputku proizvođača uređaja (Atomic AbsorptionSpectrometry Methods Manual).

3.4.6. MOLIBDEN

Molibden je mikroelement koji spada u skupinu teških metala. Vrlo je čvrst i ima veliku specifičnu gustoću od 8,57 g cm^{-3}. Važniji minerali koji sadrže molibden su olivin i molibdenit, a dolazi i u obliku sulfida (MoS_2) te u obliku raznih hidratiziranih Mo-oksida. Biljke ga trebaju u vrlo malim količinama. U tlu se nalazi u otopini tla, adsorbiran na koloidima tla i vezan u raznim mineralima i organskoj tvari. Ukupna količina molibdena u tlu je vrlo niska i kreće se u rasponu od 0,6 do 3,0 mg Mo kg^{-1}. Molibden dolazi u tlu u obliku molibdatnog iona MoO_4^{2-} ili $HMoO_4^-$, a vrlo malo u obliku metalnog iona. Biljke ga primaju u visoko oksidiranom obliku molibdata MoO_4^{2-}, ali i kao Mo(IV) i Mo(V), Vukadinović i Vukadinović (2011).

Koncentracija Mo u otopini tla je vrlo niska i promjenjiva. U usporedbi s ukupnom količinom, na vodotopljivi molibden otpada manje od 1 %. Molibdatni ion vezan na

koloide tla ponaša se vrlo slično fosfatnom i sulfatnom ionu. Sniženjem pH vrijednosti tla molibdatni ion čvršće se veže na adsorpcijski kompleks i biljkama je slabije pristupačan, stoga se simptomi nedostatka molibdena najčešće javljaju na kiselim tlima. Ishranu biljaka molibdenom na kiselim tlima moguće je povećati na dva načina, jedan je gnojidba tla molibdenom, a drugi kalcizacija tla. Utjecaj kalcizacije na pristupačnost molibdena objašnjava se time da se molibdatni ion adsorbiran na minerale može zamijeniti s hidroksilnim ionom. Postoji mogućnost zamjene i s drugim anionima, međutim utjecaj OH^- iona je u tome najefikasniji, što je razlog da je pristupačnost molibdena najbolja u neutralnim i alkalnim tlima. Jedan dio molibdena nalazi se i u organskoj tvari, međutim njegova pristupačnost biljkama je zanemariva i dolazi do izražaja tek nakon mineralizacije organske tvari.

U pogledu potrebe biljaka za molibdenom generalni je zaključak da biljke trebaju male količine molibdena ali se značajno razlikuju ovisno o biljnoj vrsti. Relativno veće potrebe imaju leguminoze, zatim *Cruciferae* (karfiol i kelj), koje se smatraju biljkama indikatorima nedostatka molibdena. Monokotiledone ga trebaju u značajno manjim količinama.

3.4.6.1. Određivanje ukupnog molibdena

Za određivanje ukupnog molibdena u tlu razaranje uzoraka tla provodi se zlatotopkom (HRN ISO 11466:2004, opisano u poglavlju 3.3.2.1.). Određivanje koncentracije ukupnog molibdena provodi se AAS-om, sukladno naputku proizvođača uređaja (Atomic AbsorptionSpectrometry Methods Manual).

3.4.7. BOR

U tlu se pojavljuje kao vodotopljivi bor, sorbiran na koloide i kao konstituent u raznim silikatima. Potječe iz primarnih minerala od kojih su najznačajniji turmalin (3 do 4 % B), i datolit te iz sekundarnih minerala kao što su boracit i kolemanit. Turmalin je borosilikat, koji sadrži i različite količine Fe, Al, Mg, Mn, Ca, Li i Na, teško se raspada pa je oslobađanje bora iz njega vrlo sporo. Prisutan je i u drugim silikatima kao što su biotit, muskovit, glaukonit, međutim ti su minerali sa stajališta ishrane borom od manje važnosti (Marchner, 1995). Značajan izvor bora u tlu predstavlja i organska tvar, a

njegova pristupačnost biljci ovisi o brzini procesa mineralizacije organske tvari. U tlu se bor nalazi najčešće u obliku borne kiseline (H_3BO_3), koja je najbolje topljiva te u obliku $H_2BO_3^-$ ili HBO_3^{2-}. Koncentracija vodotopljivog B u tlu vrlo je niska (0,1 do 3,0 mg B L^{-1}) i predstavlja neznatni dio ukupne količine bora koja se kreće u rasponu od 2,0-100 mg B kg^{-1}, s prosječnom vrijednošću od 30 mg B kg^{-1} (Vukadinović i Vukadinović, 2011).

Na topljivost bora utječe više faktora, a najznačajniji su pH, tekstura i vlažnost tla. Topljivost spojeva bora raste s kiselošću tla, pa u kiselim tlima može doći do ispiranja bora, što je naročito izraženo u humidnim uvjetima. U aridnim područjima koncentracija bora u tlu je značajno veća, dok su visoke koncentracije bora prisutne u slanim tlima. Do pojave toksičnosti bora može doći na tlima koja se navodnjavaju vodom koja sadrži visoke koncentracije bora ili se primjenjuju razni komposti s povećanim koncentracijama bora. Nedostatak bora najčešće se javlja na alkalnim tlima s visokim pH, a povezano je s antagonizmom kalcija i bora.

Vezano uz teksturu tla utvrđeno je da tla lakšeg mehaničkog sastava (pjeskovita tla) sadrže manje bora, jer u njima dolazi do lakšeg ispiranja u odnosu na teža glinovita tla. Na pristupačnost bora u tlu u znatnoj mjeri utječe i vlažnost tla, što se može dovesti u svezu s fiksacijom bora u međulamelarnim prostorima sekundarnih minerala gline te s činjenicom da se bor u najvećoj mjeri usvaja masovnim strujanjem.

3.4.7.1. Određivanje bora azometin-H metodom

Oprema i pribor:

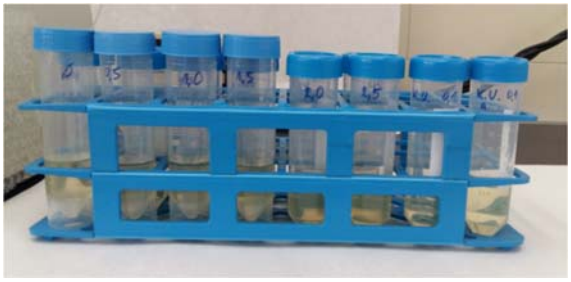
- spektrofotometar
- analitička vaga
- vodena kupelj
- mućkalica ili tresilica
- plastične boce za mućkanje 100 mL, 200 mL
- odmjerne tikvice 100 mL, 1000 mL
- stapna pipeta 10 mL
- menzura 50 mL, 100 mL
- plastične epruvete
- lijevci
- filter papir

Reagensi:

- *azometin-H*
- *amonijev acetat $NH_4(CH_3COO)$*
- *octena kiselina CH_3COOH, conc.*
- *askorbinska kiselina $C_6H_8O_6$*
- *Na_2EDTA - KOMPLEKSAL III (ili kompleksal I)*
- *acetatni pufer* – u odmjernu tikvicu od 100 mL odvagati 25 g amonijevog acetata i 2,5 g kompleksala III tj. Na_2EDTA (ili kao zamjena 1 g kompleksala I), otopiti u ≈ 40 mL dest. vode. Dodati 12,5 mL konc. octene kiseline, dopuniti do 100 mL dest. vodom. Podesiti pH vrijednost na 5,0 dodavanjem octene kiseline ili amonijaka.
- *azometin-H otopina* – u odmjernu tikvicu od 100 mL odvagati 0,9 g azometin-H i dodati 75 mL dest. vode. Ukoliko se azometin-H ne otopi miješanjem, tikvicu kratko potopiti u vodenu kupelj na temperaturu od 40 ^oC. Nakon otapanja dodati 2 g askorbinske kiseline. Otopinu promućkati i dopuniti do oznake dest. vodom. Ne pripremati velike količine ovog reagensa jer je stabilan samo nekoliko dana!
  NAPOMENA: za manji broj uzoraka - za pripremu 15 mL azometin-H otopine potrebno je odvagati 0,135 g azometina koji se otapa u 11 mL vode uz dodatak 0,3 g askorbinske kiseline.
- *otopina za bojanje* – pomiješati acetatni pufer i otopinu azometin-H u omjeru 2:3 tj. 10 mL acetatnog pufera i 15 mL otopine azometin-H (dostatno za 10 uzoraka) ili 66 mL acetatnog pufera i 100 mL otopine azometin-H (dostatno za 60 uzoraka i 6 standarda)
- *osnovni standard (1000 µg B mL^{-1})* - priprema se otapanjem 5,7195 g H_3BO_3 u vodi u tikvici volumena 1000 mL
- *serija radnih standarda za baždarenje spektrofotometra (0,1; 0,25; 0.50; 0,75 i 1,0 µg B mL^{-1})* – pripremiti iz osnovnog standarda

Postupak:

- odvagati 20 g tla u plastičnu bocu od 200 mL
- preliti s 40 mL vruće destilirane vode
- zagrijavati 5 min na vodenoj kupelji uz stakleni lijevak kao povratno hladilo uz povremeno mućkanje
- ohlađenu suspenziju tla filtrirati kroz filter papir (plava vrpca) u plastične bočice od 100 mL
- pipetirati 2,5 mL filtrata tla u plastične epruvete, dodati 2,5 mL otopine za bojanje, ostaviti 2 h u tamnom prostoru da se razvije boja



Slika 98: Obojane otopine za određivanje bora

- u plastične epruvete pipetirati 2,5 mL svakog pripremljenog radnog standarda
- u svaku epruvetu dodati 2,5 mL otopine za bojanje, promućkati, ostaviti da odstoji 2 h u tamnom prostoru kako bi se razvila boja
- na spektrofotometru (valna duljina 410 nm) baždarenom serijom radnih standardnih otopina očitati koncentracije B u obojanim ekstraktima tla



Slika 99: Očitavanje na spektrofotometru

Račun:

- izvagano je 20 g tla i preliveno s 40 mL vode, tj. u svakom mL otopine je 0,5 g tla. Standardi za očitavanje koncentracije su u μg B mL^{-1} pa je očitanje na spektrofotometru za uzorke u μg B $(0,5\ g)^{-1}$ tla.
- za preračun u μg B mL^{-1} ili μg Bg^{-1}, (mg B kg^{-1}) očitanje treba pomnožiti sa 2.

3.4.8. KLOR

Klor je najrasprostranjeniji halogeni element u prirodi. U elementarnom obliku to je plin zelenkastožute boje, koji ima 2,5 puta veću gustoću i masu od zraka ($2,9 \cdot 10^{-3}$ g cm^{-3} pri 25 °C). Zbog velike kemijske reaktivnosti u prirodi se ne javlja u elementarnom stanju, nego u kloridima od kojih su najznačajniji natrijev klorid (NaCl), kalijev klorid (KCl) i magnezijev klorid ($MgCl_2$). Od 1954. godine klor spada u skupinu biogenih mikroelemenata i za njegove specifične fiziološke funkcije dostatne su vrlo niske koncentracije. Maseni udio kloridnih iona u zemljinoj kori je oko 0,013 % (130 mg kg^{-1}), a u moru oko 1,94 %. Najvažniji minerali klora su halit (NaCl), silvin (KCl) i karnalit ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$). Biljke ga usvajaju kao anion Cl^-, dok je u plinovitom obliku (Cl_2) toksičan već pri vrlo niskim koncentracijama (Marchner, 1995).

Koncentracija klorida u tlu je promjenjiva, što se dovodi u svezu s njegovom velikom pokretljivošću jer se kloridni ion kao anion ne veže na adsorpcijski kompleks tla. Osim u zaslanjenim tlima, povećane koncentracije klorida mogu se pojaviti i u tlima gnojenim s većim količinama mineralnih gnojiva u kojima je kalij u obliku kalijevog klorida te u tlima koja se navodnjavaju zaslanjenom vodom. Do povećanih koncentracija klorida u tlu može doći i gnojidbom tla većim količinama organskih gnojiva, naročito nezrelim stajskim gnojem jer se sol koristiti kao dodatak u hranidbi stoke. Poseban problem predstavljaju poljoprivredne površine u urbanim sredinama, uz prometnice koje se posipaju solju tijekom zime.

Na pokretljivost klorida u tlu i njegovo usvajanje značajan utjecaj imaju i koncentracije antagonističkih iona, kao što su nitrati (NO_3^-) i sulfati (SO_4^{2-}). Poznavanje ionskih interakcija od iznimnog je značaja jer može poslužiti kao vrlo vrijedan alat u smanjenju štetnog efekta klorida, na površinama s povećanom koncentracijom klorida ukoliko se ista gnoji s većom količinom dušika u nitratnom obliku.

3.4.8.1. Određivanje klora po Mohr-u

Ekstrakcija (*m/v*, u omjeru tlo:voda=1:5) se provodi sukladno postupku navedenom u poglavlju 3.3.4.2.

Postupak određivanja vodotopljivog klora temelji se na činjenici da se u neutralnoj ili slabo alkalnoj sredini, u prisustvu kromata, kloridi talože srebrovim

nitratom kao srebrov klorid, nakon čega dolazi do izdvajanja srebrovog kromata (JDPZ, 1966).

Oprema i pribor:

- bireta
- Erlenmayer tikvice od 100 mL, 250 mL
- pipeta 10 mL, 100 mL
- odmjerna tikvica od 100 mL, 1000 mL

Reagensi:

- *0,005 M otopina $AgNO_3$ (srebrovog nitrata*) – otopiti 0,845 g $AgNO_3$ u odmjernoj tikvici od 1000 mL i nadopuniti destiliranom vodom
- *5 %-tna otopina K_2CrO_4 (kalijev kromat)* - indikator



Postupak:

- pipetirati 10 mL uzorka u Erlenmayer tikvicu od 100 mL
- dodati 0,1 mL indikatora (5 % K_2CrO_4)
- titrirati 0,005 M $AgNO_3$ do prvog prijelaza žute boje u tamno narančastu
- za vrijeme titracije treba osigurati bijelu podlogu

Račun:

ekstrakcija: 30 g tla s 150 mL vode, 10 mL filtrata titrirano
→ 2 g tla

$mmol\ Cl^-\ L^{-1} = mL\ (0{,}005\ M\ AgNO_3) \cdot 0{,}005\ M$

$mmol\ Cl^-\ (100\ g)^{-1}\ tla = mmol\ Cl^-\ L^{-1} \cdot 50$

$mg\ Cl^-\ (100\ g)^{-1}\ tla = mmol\ Cl^-\ (100\ g)^{-1}\ tla \cdot 35{,}5\ (Ar\ Cl)$



Slika 100: Titracija srebrnim nitratom

3.5. KORISNI ELEMENTI U TLU

3.5.1. NATRIJ

Natrij (Na) je najrašireniji alkalijski metal i jedan od najčešćih elemenata u prirodi, tako da je teško naći uzorak neke tvari u kojem se ne nalazi barem neki spoj natrija. Njegov maseni udio u zemljinoj kori je 2,83 %, što znači da je šesti element po zastupljenosti (Halamić i Miko, 2009). Ne javlja se u elementarnom obliku nego u obliku spojeva, kao sastojak mnogih stijena i minerala. Prvenstveno su to alumosilikati (natrijev glinenac, $NaAlSi_3O_8$), kamene i morske soli (NaCl), čilska salitra ($NaNO_3$), Glauberove soli ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$), kriolit (Na_3AlF_6), boraks ($Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$) i dr. Njime su osobito bogate eruptivne stijene. Elementarni natrij je vrlo mekan srebrenobijeli metal, modrikasta sjaja poput olova, i izgledom ne podsjeća na metale kao što su željezo, bakar i dr. Premda postoje određene indicije da je natrij biogeni element za neke halofitne biljke i C4 biljke, još uvijek se svrstava u skupinu korisnih elemenata, jer njegova fiziološka funkcija nije potvrđena.

Količina natrija u tlima je različita, a ovisi o matičnom supstratu iz kojeg su tla nastala i stupnju zaslanjenosti tla. Do povećanja koncentracije natrija u tlu može doći i na površinama koje se navodnjavaju zaslanjenom vodom te soljenjem prometnica tijekom zime. Osim toksičnog učinka natrija na rast i razvoj biljaka, njegov štetni utjecaj manifestira se i kroz narušavanje strukture tla i vodo-zračnih odnosa u tlu. Za razliku od kalcija koji u tlu djeluje kao koagulator, natrij se ponaša kao peptizator, i dovodi do raspršivanja mikroagregata, što ima za posljedicu stvaranje pokorice, lijepljenje tla i smanjenje kapaciteta tla za zrak.

3.5.2. SELEN

Selen (Se) je metaloid VIA skupine periodnog sustava elemenata. U prirodi se rijetko nalazi u elementarnom obliku, a u Zemljinoj je kori zastupljen u malim količinama od 0,05 mg kg^{-1}, kao pratilac nekih ruda sumpora. Pronađen je u sulfidnim metalnim rudama bakra u nečistom stanju, gdje djelomično zamjenjuje sumpor. Selen se u prirodi javlja u brojnim anorganskim oblicima uključujući selenide, selenate i minerale koji sadrže selenit-ion, međutim takvi su minerali uistinu rijetki. Jedan od vrlo

rasprostranjenih minerala je selenit, koji zapravo nije mineral selena već jedna vrsta gipsa (kalcijev sulfat hidrat). U tlu se selen najčešće nalazi u topljivom obliku kao selenat (SeO_4^{2-}) i poput sulfata lako se ispire iz tla. Pri povećanim koncentracijama selenata u otopini tla smanjeno je usvajanje sulfata. Biljke ga usvajaju kao selenat ili selenit (SeO_3^{2-}) (Vukadinović i Vukadinović, 2011). U velikim količinama, soli selena su otrovne, međutim selen u malim količinama je neophodan za staničnu funkciju kod mnogih živih bića, uključujući ljude i životinje. Selen može mijenjati metabolizam nekih teških metala i na taj način smanjiti njihov toksični učinak na ljudski organizam. Štiti organizam od toksičnog djelovanja olova, kadmija, žive, arsena i aluminija. To postiže na tri načina:

- veže na sebe teške metale i izlučuje ih iz organizma
- sprječava teške metale da se apsorbiraju u crijevima
- onemogućuje vezanje teških metala na tkiva, mozak, živčani sustav i kosti

Antioksidativna svojstva selena predmet su višegodišnjih istraživanja znanstvenika cijelog svijeta. Tako su do sada otkrivena njegova različita djelovanja u prevenciji raka te obrani tijela od zločudnih bolesti.

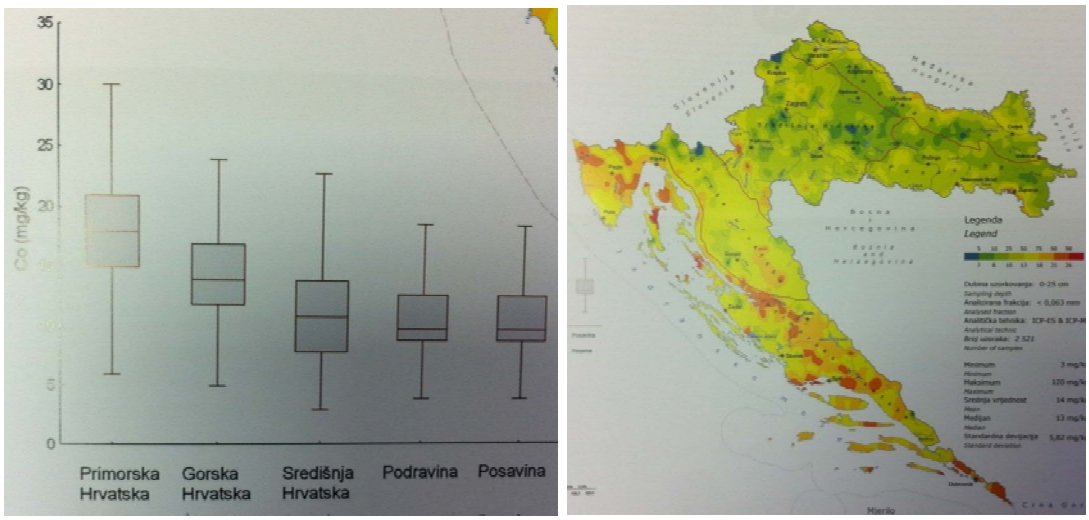
3.5.3. KOBALT

Kobalt (Co) je litofilni i halkofilni element u tragovima iz skupine željeza. On je prateći element Ni i po učestalosti u Zemljinoj kori nalazi se na 32 mjestu. Njegova mobilnost u tlu kontrolirana je manganom i željezom s time da je sorpcijska veza na okside Mn jača nego na okside Fe. Produkti trošenja su $CoCO_3$ i $Co(OH)_3$. Mobilni Co-ioni vežu se za minerale gline i lako se koprecipitiraju s Fe i Mn spojevima. Tako Co ostaje mobilan samo u kiselim uvjetima (Halamić i Miko, 2009).

Kobalt je esencijalni element u tragovima za sve organizme. Međutim, ako su koncentracije veće vrlo je otrovan za biljke, a intravenozno umjereno i za sisavce. On aktivira enzime i fiksira dušik kod biljaka. Centralni je atom vitamina B12.

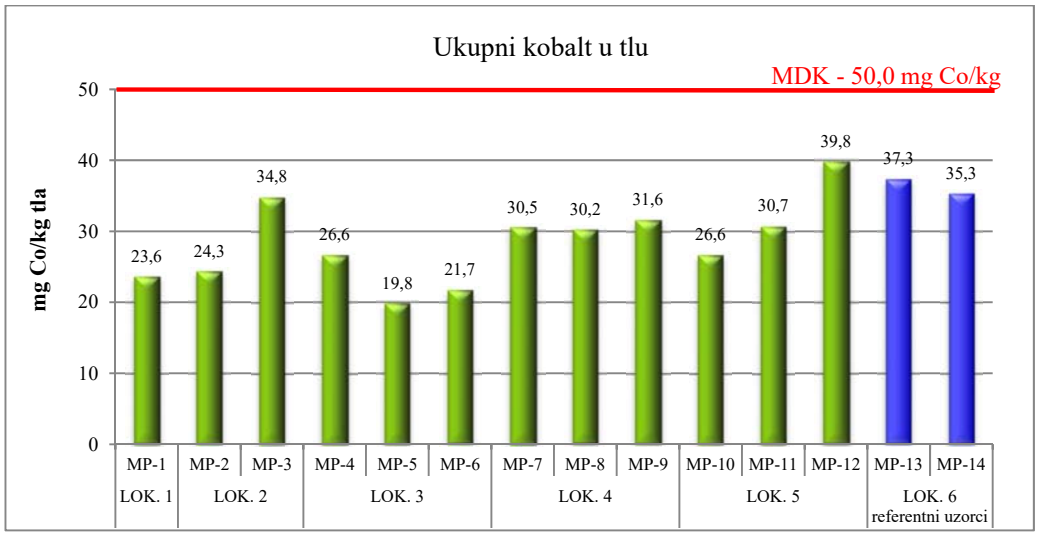
Koncentracije Co u tlima primorske Hrvatske najveće su u Hrvatskoj. Raspon koncentracija je od 3-120 mg Co kg^{-1} tla uz medijan od 18 mg Co kg^{-1} tla. Te su vrijednosti značajno veće u odnosu na ostatak Hrvatske (13 mg Co kg^{-1} tla) i dvostruko veće u odnosu na područje Europe (7,78 mg Co kg^{-1} tla). Apsolutno najveće vrijednosti zabilježene su na nekoliko mjesta u Istri, a na području Dubrovačko-neretvanske

županije na području mjesta Slano i planine Snježnice (Halamić i Miko, 2009), slika 101.



Slika 101: Prostorna raspodjela Co po regijama

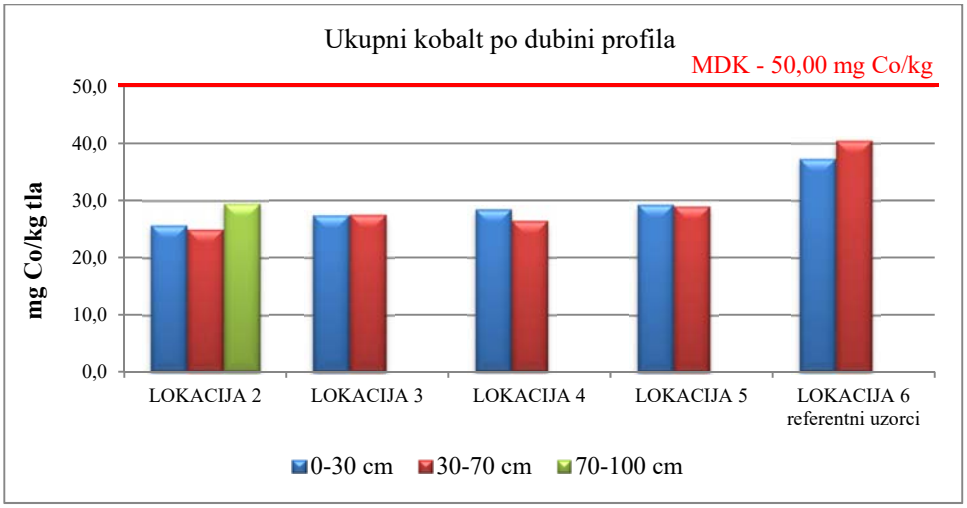
Relativno visoke vrijednosti kobalta na području Konavoskog polja utvrdili su Čoga i suradnici (2015), a kretale su se u rasponu od 19,8 do 39,8 mg Co kg^{-1}, što je analizirana tla svrstalo u kategoriju zemljišta velike onečišćenosti (*Pravilnik*, NN 152/08), grafikon 3.



Grafikon 3: Količine ukupnog Co po lokacijama i mjernim postajama, Konavosko polje

Kako ne postoje značajnije razlike u koncentracijama Co po dubini, može se zaključiti da je antropogeni utjecaj u onečišćenju tla kobaltom na Konavoskom polju zanemariv u odnosu na geogeni utjecaj (grafikon 4). Veće koncentracije ukupnog Co

utvrđene su u koluvijalnim, karbonatnim, antropogeniziranim tlima, kvartarne starosti u odnosu na kultivirana tla krša nastala od smeđeg tla ili crvenica.



Grafikon 4: Količine ukupnog Co po dubini profila, Konavosko polje

3.5.4. VANADIJ

Vanadij (V) je litofilni element u tragovima. Spada u skupinu prijelaznih metala i ima gustoću od 6,11 g cm^{-3}. Prema učestalosti u Zemljinoj kori nalazi se na 19. mjestu i njegova zastupljenost slična je zastupljenosti klora i kroma (Halamić i Miko, 2009). Koncentracija V u tlu kreće se u rasponu od 3,0 do 500 mg V kg^{-1} tla, s prosječnom vrijednošću od 90 mg V kg^{-1}. Vanadij se ne javlja u elementarnom obliku, nego u raznim mineralima, kao što su vanadinit ($Pb_5(VO_4)_3Cl$), karnotit ($K_2(UO_2)_2\ (VO_4)_2 \cdot 3H_2O_3Cl$), patronit ($VS_4$), vanadijev sulfat. Najveći dio vanadija nalazi se u rudama željeza poput magnetita. Udio vanadija u titan-željeznim rudama kreće se u rasponu od 0,3-0,8 %.

Vanadij je prisutan u manjim količinama u biljnom, životinjskom i ljudskom organizmu. Udio vanadija u ljudskom organizmu je 0,3 mg kg^{-1}. Ima različite fiziološke funkcije kao što je uloga pri upravljanju enzimima koji sudjeluju u fosforiliranju, a koriste ga i neke bakterije za fiksiranje dušika. Potiče stvaranje klorofila i metabolizam željeza u nekim biljkama. U biljkama je prisutan u niskim koncentracijama od 0,27 do 4,2 mg V kg^{-1} (prosjek 1,0 mg V kg^{-1} ST), a pri koncentracijama većim od 10 mg V kg^{-1} ST toksičan je za biljke.

3.5.5. TITAN

Titan (Ti) je litofilni element i po rasprostranjenosti deveti kemijski element, a sedmi metal u Zemljinoj kori s 0,63 %-tnim masenim udjelom. Najviše ga ima u magmatskim (prosjek 0,57 %) ili sedimentnim stijenama nastalim iz njih. Prosječni sadržaj titana u šejlovima je 0,46 %, u pješčenjacima 0,15 %, a u karbonatima 0,04 % (Halamić i Miko, 2009). U tlu se koncentracija Ti kreće u rasponu od 0,1-1,0 %, s prosječnom vrijednošću od 0,5 %. Nije otrovan za ljude čak ni u većim količinama, te nema nikakvu fiziološku funkciju u ljudskom organizmu. Njegova koncentracija u većine biljaka kreće se u rasponu od 1,0 do 2,0 mg Ti kg^{-1} suhe tvari, ali postoje i biljne vrste (kopriva i preslica) koje mogu akumulirati i do 80 mg Ti kg^{-1} (Vukadinović i Vukadinović, 2011).

3.5.6. LANTAN

Iako se svrstava u rijetke zemne elemente, lantan (La) je 28. element po zastupljenosti u Zemljinoj kori, s prosječnom količinom od 32 mg La kg^{-1}, što je tri puta manja količina od olova. U mineralima poput monacita i bastnesita, lantan sačinjava više od četvrtine sadržaja lantanoida u njima. Prosječni sadržaj La u magmatskim stijenama je oko 30 mg La kg^{-1}, u šejlovima 20 mg kg^{-1}, pješčenjacima 7,5 mg La kg^{-1}, a u karbonatima 4,0 mg La kg^{-1} (Halamić i Miko, 2009). Premda nema poznatu fiziološku ulogu u biljci, u posljednje vrijeme istražuje se povoljan utjecaj lantana i cera (Ce) na rast i tvorbu prinosa biljaka.

3.5.7. JOD

Jod (I) je halogeni element koji se uglavnom pojavljuje kao dvoatomna molekula I_2. U prirodi je rijedak element i po zastupljenosti u Zemljinoj kori pripada mu 47 mjesto. Njegova vrlo niska zastupljenost u tlu dovodi do pojave nedostatka joda u mnogim živim organizmima. Smatraju ga glavnim uzročnikom mentalne retardacije i poremećaja rada štitne žlijezde kod ljudi. Njegova zastupljenost u stijenama je vrlo

niska, a sadrži ga čilska salitra. U prirodi se nalazi uglavnom u obliku jodida i jodata. Od 37 poznatih izotopa joda, samo je jod-127 stabilan.

Određivanje ukupnih korisnih elemenata u tlu

Za određivanje svih ukupnih korisnih elemenata u tlu osim joda, razaranje uzoraka tla provodi se zlatotopkom (HRN ISO 11466:2004, opisano u poglavlju 3.3.2.1.). Određivanje koncentracija pojedinih elemenata provodi se AAS-om, sukladno naputku proizvođača uređaja (Atomic AbsorptionSpectrometry Methods Manual).

3.6. NEESENCIJALNI TEŠKI METALI U TLU

U ovu skupinu spadaju svi oni metali koji djeluju isključivo toksično na rast i razvoj biljaka, bez esencijalnog ili korisnog fiziološkog učinka na biljke. Tu spadaju krom, kadmij, živa, olovo i arsen. Međutim, to ne isključuje mogućnost da neki od navedenih elemenata ne iziđe iz skupine toksičnih metala, ukoliko se utvrdi njegova fiziološka uloga u biljci, što je bio slučaj s niklom, koji je tek 1978. godine svrstan u skupinu biogenih mikrolemenata.

Problem onečišćenja tala teškim metalima predstavlja središnji, aktualni problem moderne ekologije, a napose agroekologije. Razumljivo je stoga što u svijetu već odavna postoje specijalizirane institucije i projekti koji se bave proučavanjem pedoloških, ekoloških, zdravstvenih i drugih aspekata teških metala. Većina europskih zemalja ima organiziranu politiku zaštite tla, različito uspostavljene informacijske sustave i programe motrenja. Kako tokovi tvari u prirodi ne prepoznaju državne granice i Hrvatska je preuzela obveze (sukladno dokumentima OUN, Deklaracije iz Rio de Janeira, u RZ Alpe-Jadran i Podunavlje) o uspostavljanju sustava zaštite tala. Premda trajni i koordinirani sustav motrenja tala na razini Republike Hrvatske još nije uspostavljen, inventarizacja stanja je napravljena i ona je poslužila kao podloga za izradu geokemijske karte, koja je štampana 2009. godine.

Zajednička značajka svih teških metala je njihova neograničena akumulacija u biosferi. U hranidbeni lanac ulaze preko biljke ili vode za piće, što znači da barijera biljka-tlo propušta previše teških metala, naročito kadmija i cinka te nedovoljno štiti ljude i životinje od toksičnog djelovanja. Potencijalni izvori onečišćenja su brojni (ispušni plinovi, blizina topionica cinka, rad prljavih industrija, primjena otpadnih muljeva, gnojidba tla fosfornim gnojivima, primjena zaštitnih sredstava…).

Polazeći od činjenice da postoje značajne razlike u reakciji biljaka na teške metale ne samo između pojedinih biljnih vrsta nego i genotipova unutar iste vrste, riječ je o vrlo kompleksnoj problematici i da jednostranim pristupom koji uzima u obzir samo ukupne količine teških metala u tlu nije moguće doći do ispravnog zaključka o njihovoj toksičnosti i/ili potencijalnoj toksičnosti na rast i razvoj biljaka (Hooda, 1997). To znači da je uz ukupne količine teških metala u tlu potrebno poznavati i valorizirati sve ostale čimbenike koji utječu na topljivost i pristupačnost teških metala biljci. Prvenstveno se to odnosi na reakciju tla, redoks potencijal tla, količinu fiziološki aktivnih teških metala

u tlu, interakcije između elemenata u tlu (antagonizam i sinergizam) te akumulacijsku sposobnost uzgajanih kultura (Čoga, 2000). Brojnim istraživanjima dokazano je da pristupačnost teških metala biljkama i njihova migracija u dublje slojeve tla, u većoj mjeri ovisi o frakcijama u kojima se teški metali nalaze u tlu (zamjenjiva, karbonatna, F i Mn oksidna, organska i rezidualna frakcija) u odnosu na ukupne količine teških metala.

Akumulacijska sposobnost štetnih tvari u literaturi se često definira kao *koeficijent bioakumulacije*. Na temelju intenziteta akumulacije teških metala biljke se mogu podijeliti u četiri grupe:

- hiperakumulatori
- akumulatori
- indikatori
- biljke koje slabo akumuliraju teške metale

U hiperakumulatore spadaju biljne vrste koje se odlikuju vrlo intenzivnim primanjem teških metala. U akumulatore spadaju biljke koje primaju značajne količine teških metala, neovisno o njihovom sadržaju u tlu. Kod biljaka indikatora primanje i transport teških metala u nadzemne organe oslikava koncentraciju teških metala u tlu. U treću grupu spadaju biljke kojima je koncentracija teških metala konstantna i nije u svezi sa koncentracijom teških metala u tlu. Biljne vrste sposobne da bez vidljivih simptoma primaju i akumuliraju velike količine teških metala u literaturi se često nazivaju „metalofiti“ ili „flora teških metala“. Flora teških metala su biljne vrste koje se normalno razvijaju i rastu na tlima onečišćenim teškim metalima, antropogenim ili prirodnim putem. Biljke hiperakumulatori najzastupljeniji su među porodicama *Brassicaceae, Euphorbiaceae, Asteraceae, Laminaceae i Scrophudariaceae*.

Većina znanstvenika koja se bavi ovom problematikom utvrdila je da se neesencijalni teški metali intenzivnije nakupljaju u korijenu, a manje u nadzemnom dijelu. Tako od ukupne količine primljenog olova u korijenu ostaje čak 95 %, a od ukupne količine primljenog kadmija iz korijena graška i salate u nadzemni dio translocira se 10 do 20 %. Za razliku od drugih teških metala, nikal je element koji se lako translocira iz korijena u nadzemne dijelove biljke te se akumulira u mladim novoformiranim vegetativnim, ali i generativnim organima. Kadmij za razliku od nikla ima slabu retranslokaciju, stoga je njegova akumulacija u generativnim organima, sjemenu i plodovima slabija čak i na tlima jako onečišćenim kadmijem. Mobilnost i translokacija teških metala u biljci u najvećoj mjeri ovisi o sposobnosti tvorbe kelatnih

kompleksa metala s komponentama soka ksilema. Formirani kompleksi imaju sposobnost apsorbcije na stanične stijenke ksilema i na taj način se usporava transport teških metala. Moć zadržavanja teških metala u korijenu predstavlja jedan oblik zaštite nadzemnih organa od štetne akumulacije, a time i zaštitu humane i animalne populacije koja konzumira tu hranu.

Uz uvažavanje gore navedenih činjenica, detaljnijom analizom uzgajanih kultura na širem području zahvata Zračne luke Dubrovnik utvrđeno je da postoji određeni rizik od usvajanja teških metala na vrtnim tlima slabo kisele reakcije, u neposrednoj blizini aerodroma (Čoga i sur., 2017). Neke vrste povrća (salata, špinat i blitva) akumuliraju znatno veće količine kadmija u lišću u odnosu na glavato povrće (kupus i kelj). U odnosu na povrtne kulture rizik od usvajanja teških metala kod višegodišnjih drvenastih kultura (vinova loza, maslina, citrusi, smokva, šipak, breskva…) je zanemariv jer se radi o kulturama koje se odlikuju slabom akumulacijskom sposobnošću i malim translokacijskim koeficijentom teških metala iz korijena u nadzemni dio, a pogotovo u konzumni dio (plodove ili grožđe).

Za ocjenu stupnja onečišćenja tla teškim metalima koristi se *Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja* (NN 09/14) i *Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja štetnim tvarima* (NN 152/08), koji sadrži granične vrijednosti za Co, As i Mo, te stupanj onečišćenja tla teškim metalima u odnosu na ukupne količine teških metala (Bašić, 1994).

Granične vrijednosti sadržaja teških metala u tlu (mg/kg) (NN 09/14)			
Element	Pjeskovito tlo	Praškasto – ilovasto tlo	Glinasto tlo
	mg/kg tla, ekstrahirano u zlatotopci		
Kadmij	0,5	1	2
Živa	0,5	1	1,5
Olovo	50	100	150
Nikal	30	50	75
Bakar	60	90	120
Krom	40	80	120
Cink	60	150	200

Klasifikacija onečišćenja tla (So), prema Feigu i sur. (korigirao Bašić, 1994)		
RAZREDI	STUPANJ ONEČIŠĆENJA (So)	
I RAZRED	čisto tlo	(So do 25 %)
II RAZRED	umjerena onečišćenost	(So 25-50 %)
III RAZRED	tlo velike onečišćenosti	(So 50-100 %)
IV RAZRED	onečišćeno tlo	(So 100-200 %)
V RAZRED	zagađeno tlo	(So >200 %)

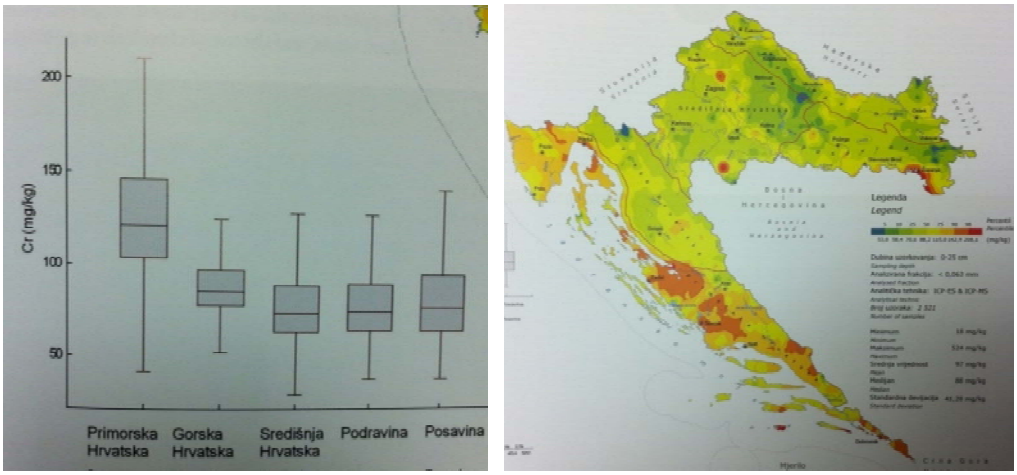
Granične vrijednosti sadržaja teških metala u tlu (mg/kg) (NN 152/08)			
Element	Teksturno lakša tla siromašna humusom	Teksturno teža tla bogata humusom	U ST komposta i organskih gnojiva
	mg/kg tla, ekstrahirano u zlatotopci		
Kadmij	1	2	10
Živa	1	2	10
Olovo	100	150	500
Molibden	10	15	20
Arsen	20	30	20
Kobalt	50	50	100
Nikal	50	60	100
Bakar	60	100	500
Krom	60	100	500
Cink	200	300	2000

3.6.1. KROM

Krom (Cr) je element koji spada u skupinu pet ekonomski najvažnijih metala. Deseti je metal po zastupljenosti u Zemljinoj kori, s prosječnom količinom 100 mg Cr kg^{-1} stijene. Budući da teško oksidira, koristi se za proizvodnju slitina otpornih na koroziju, a zbog čvrstoće i na mehanička oštećenja. Kako se puno koristi u industriji, postao je uobičajeni sastojak različitog otpadnog materijala. U okolišu se ponekad javlja kao toksičan i kancerogen polutant, a u nekom drugom slučaju kao bezopasan materijal sličan željeznim i aluminijevim oksidima.

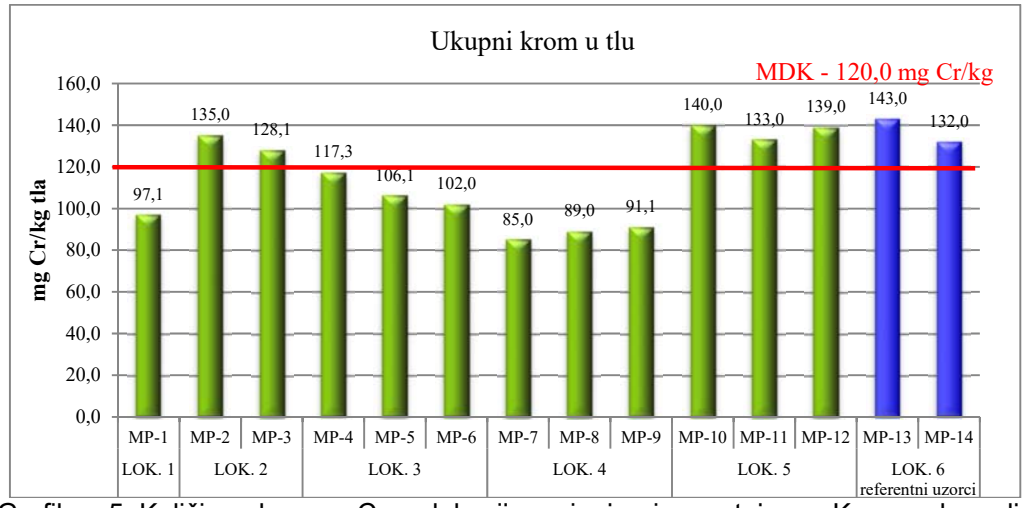
Prosječne količine kroma u tlima kreću se u vrlo širokom rasponu od 7 do 221 mg Cr kg^{-1} tla, ovisno o tipu tla i matičnom supstratu iz kojeg su tla razvijena. U tlu se krom nalazi u oksidiranom Cr^{3+} i Cr^{6+} obliku. Kod više pH vrijednosti mali dio Cr^{3+} u tlu može se oksidirati u kromat (CrO_4^{2-}) koji je vrlo toksičan. Takvu oksidaciju potiču manganovi oksidi. Oblik CrO_4^{2-} slabije se adsorbira od Cr^{3+} te je pokretljivost i bio-pristupačnost tog aniona znatno veća. Općenito, unosom onečišćenja koja sadrže CrO_4^{2-}, većina ili sav kromatni oblik spontano se reducira u Cr^{3+}, naročito pri kiseloj reakciji uz prisutnost organske tvari. Organska tvar sadrži reducirajuće agense i kompleksne skupine koje mogu stabilizirati kromatni oblik. To znači da tlo zapravo ima sposobnost detoksikacije kromatnog oblika i imobilizacije kroma. Stoga toksičnost kroma za biljke nije uobičajena, osim u tlima razvijenim na podlozi bogatoj kromom kao što je npr. serpentin ili pri visokom pH tla što potiče oksidaciju Cr^{3+}. Toksičnost je moguća samo pod uvjetom da tla i voda za piće sadrže povećane koncentracije šesterovalentnog kroma (Cr^{6+}) koji je kancerogen.

Slično kao i kod Ni, značajno veće prosječne vrijednosti ukupnog Cr prisutne su na području primorske Hrvatske u odnosu na kontinentalnu (slika 102). Medijan iznosi 121 mg kg^{-1}, dok je raspon koncentracija od 18,0 do 444,0 mg kg^{-1}. Koncentracije veće od 140 mg kg^{-1} vrlo su česte na području srednje Dalmacije, a maksimumi su izmjereni na području Ravnih kotara (Benkovac) i Obrovca, što je posljedica trošenja boksitnih ležišta (Halamić i Miko, 2009).



Slika 102: Prostorna raspodjela Cr po regijama

Visoke koncentracije ukupnog Cr na širem području Konavoskog polja, od Cavtata do granice sa Crnom Gorom (grafikon 5) utvrdili su Čoga i sur. (2017). Veće količine kroma utvrđene su na koluvijalnim, karbonatnim, antropogeniziranim tlima, kvartarne starosti u odnosu na kultivirana tla krša nastala od smeđeg tla ili crvenica. Utvrđene je pozitivna korelacija između koncentracija Cr i Ni te negativna korelacija između Cr i Cd.



Grafikon 5: Količine ukupnog Cr po lokacijama i mjernim postajama, Konavosko polje

Pored geogenog utjecaja na koncentraciju kroma u tlu značajan utjecaj može imati i antropogeni utjecaj, odnosno gnojidba tla fosfornim gnojivima. Tako se najviše kroma (71 g ha^{-1}) unosi fosfatima iz Alžira, a najmanje fosfatima iz Kine. Osim gnojidbe tla fosfornim gnojivima i kalcizacija tla, kao nezaobilazna agrotehnička mjera na kiselim tlima, može doprinijeti onečišćenju tla kromom. Usporede li se vrijednosti kroma unesene gnojidbom fosfatima iz Alžira s kalcizacijom tla od 20 t ha^{-1} karbokalka kojom se unosi 5,6 g Cr ha^{-1}, dolazi se do podatka da se kalcizacijom tla karbokalkom unosi dvostruko više kroma (132 g ha^{-1}) u odnosu na fosfate iz Alžira (Lončarić i sur. 2014).

3.6.2. KADMIJ

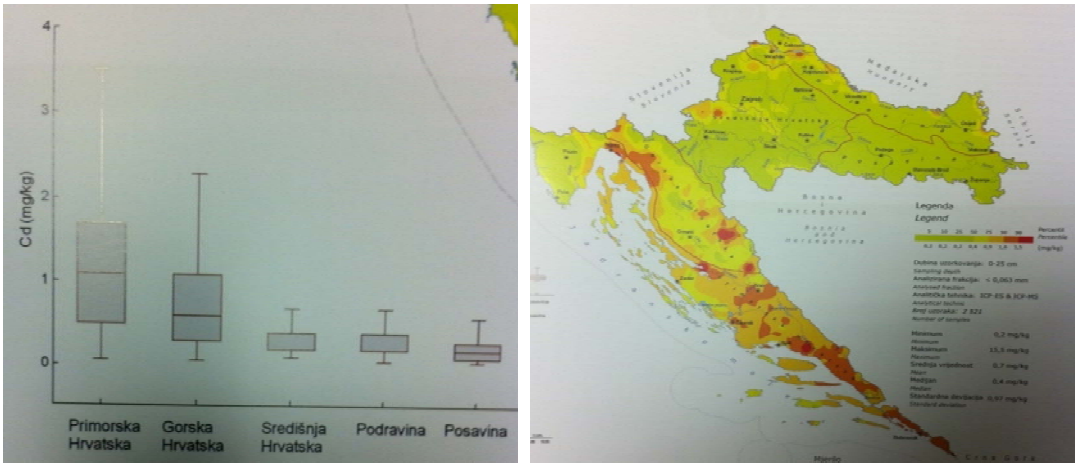
Kadmij (Cd) je relativno rijedak metal, tek je na 67. mjestu po zastupljenosti elemenata. Nije biogeni element i predstavlja otrov kumulativnog karaktera koji je već u malim količinama toksičan za ljude, životinje i biljke. Zbog spoznaje o toksičnosti kadmija za ljude u posljednjih dvadesetak godina provedena su brojna istraživanja o količini i oblicima kadmija u tlu te primanju i količini kadmija u biljkama. U litosferi ga ima prosječno 0,2 mg kg^{-1}, a u tlima 0,01 do 0,7 mg kg^{-1} tla. Za razliku od bakra, olova i žive koje čovjek koristi stoljećima, više od polovice ukupno korištenog Cd u industriji koristi se proteklih 30-tak godina. Procjena je da vrijeme poluraspada kadmija u tlima iznosi 15 do 1100 godina. Sve su to razlozi da se ograniči njegova upotreba i kontrolira emisija u okoliš.

Glavni izvori onečišćenja tla kadmijem su rudnici, prometnice s velikom frekvencijom prometa (kadmij se nalazi u motornom ulju i gumama), primjena industrijskih i gradskih otpadnih muljeva te primjena fosfornih mineralnih gnojiva koja ovisno o sirovinskoj bazi mogu sadržavati veće ili manje količine kadmija. Imisija kadmija iz atmosfere procjenjuje se na 3,6-108,0 g Cd ha^{-1} godišnje, a u blizini izvora imisije 360-1000 g ha^{-1} godišnje. U usporedbi sa spomenutim izvorima imisije, količine kadmija koje se unose fosfornim gnojivima u tlo zanemarive su i kreću se u rasponu od 2,0-5,0 g Cd ha^{-1} godišnje (Čoga, 2000).

Osjetljivost različitih usjeva na suvišak kadmija znatno se razlikuje. Utvrđeno je da postoje velike razlike između pojedinih biljnih vrsta kao i unutar samih vrsta u primanju i translokaciji kadmija iz korijena u nadzemne dijelove biljke. Neke vrste povrća (salata, špinat i blitva) kao i duhan akumuliraju znatno veće količine kadmija u

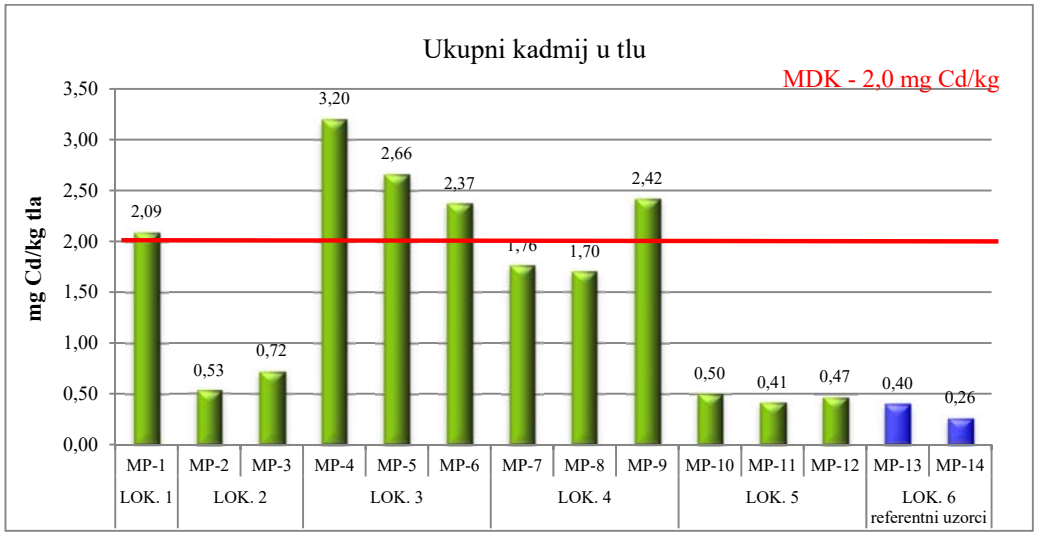
lišću od drugih vrsta povrća (kupus i kelj). Ratarske kulture akumuliraju znatno manje kadmija od povrća, a drvenaste kulture (vinova loza i voćne vrste) manje od ratarskih pa je stoga za očekivati manju količinu kadmija u grožđu, maslinama, citrusima, smokvama, šipku u odnosu na povrtne kulture (lisnato i korjenasto povrće). Osim o genetskim karakteristikama biljaka, primanje kadmija ovisi o svojstvima tla kao što su reakcija tla, sadržaj organske tvari, mehanički sastav tla te o količini cinka kao najznačajnijeg antagonističkog elementa.

Raspon koncentracija Cd u tlu primorske Hrvatske iznosi od 0,2 do 9,5 mg Cd kg^{-1} tla i utvrđene vrijednosti su značajno veće u odnosu na kontinentalnu Hrvatsku (Halamić, i Miko, 2009). Za razliku od najzapadnijeg dijela Hrvatske, preostali dio primorske regije znatno je opterećeniji kadmijem. Njegova koncentracija u tlu doseže nerijetko 3,5 mg Cd kg^{-1} tla dok su veće koncentracije samo sporadične i najvjerojatnije prouzročene lokalnim onečišćenjima.

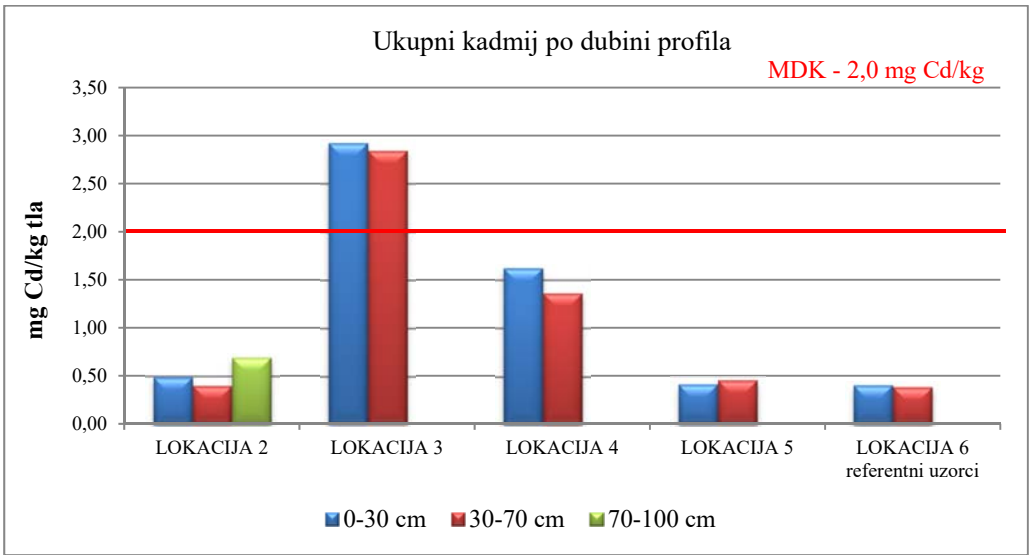


Slika 103: Prostorna raspodjela Cd po regijama

Do sličnih rezultata došli su Čoga i sur. (2015) istražujući utjecaj cestovnog i zračnog prometa na onečišćenje tla teškim metalima na širem području Konavoskog polja. Vrijednosti ukupnog Cd u tlu varirale su u vrlo širokom rasponu ovisno o lokaciji istraživanja (grafikoni 6 i 7) i matičnom supstratu iz kojeg su tla nastala. Značajno veće koncentracije ukupnog Cd utvrđene su na mjernim postajama izloženijim cestovnom i zračnom prometu te na kultiviranim tlima krša, slabo kisele do neutralne reakcije, za razliku od koluvijalnih karbonatnih tala.



Grafikon 6: Količine ukupnog Cd po lokacijama i mjernim postajama, Konavosko polje



Grafikon 7: Količine ukupnog Cd po dubini profila, Konavosko polje

Osim geogenog porijekla prisutnost većih količina Cd na lokacijama 3 i 4 (K.O. Močići i Čilipi) jednim dijelom je posljedica antropogenog utjecaja uzrokovanog gnojidbom tla fosfornim gnojivima, a u prilog ovoj tvrdnji ide i činjenica da postoji pozitivna korelacija između količina ukupnog kadmija u tlu i količina biljci pristupačnog fosfora. Najveće vrijednosti ukupnog kadmija utvrđene su na mjernim postajama MP-4, 5, 6, i 9 gdje je utvrđena i najveća količina fiziološki aktivnog fosfora. Pored navedenih izvora onečišćenja, jedan dio Cd utvrđen na lokacijama Čilipi i Močići vjerojatno je i posljedica onečišćenja uzrokovanog cestovnim i zračnim prometom, koja su pod utjecajem zračnih struja (najučestaliji smjer vjetra na širem području zahvata je

istočni i sjeveroistočni smjer vjetra). Spomenute lokacije i mjerne postaje nalaze se ispod ceste D8 i smještene su nasuprot glavnog ulaza u ZL Dubrovnik.

3.6.3. OLOVO

Olovo (Pb) je oksifilan element u tragovima i po zastupljenosti u Zemljinoj kori je na 36 mjestu. Toksičan je za ljude i jedan od najznačajnijih zagađivača koji zahtjeva stalnu kontrolu sadržaja u okolišu. Koncentracija olova u biosferi znatno se povećala posljednjih nekoliko desetljeća kao posljedica tehnološkog razvoja. U usporedbi s drugim zagađivačima puno duže se zadržava u okolišu, nakuplja se u tlu i sedimentima i na taj način prijeti uključivanjem u hranidbeni lanac. Olovo je zastupljeno u Zemljinoj kori u različitim količinama, ovisno o vrsti stijena. U većim količinama zastupljeno je u glinencima (22,0 mg Pb kg^{-1}) i šljunčanim materijalima (20,0 mg Pb kg^{-1}). Prema podacima WHO, Pb se u litosferi nalazi u prosječnoj koncentraciji od 15,0 mg Pb kg^{-1}.

Tablica 13: Utjecaj prometnica na koncentraciju teških metala (Špoljar i sur., 2011)

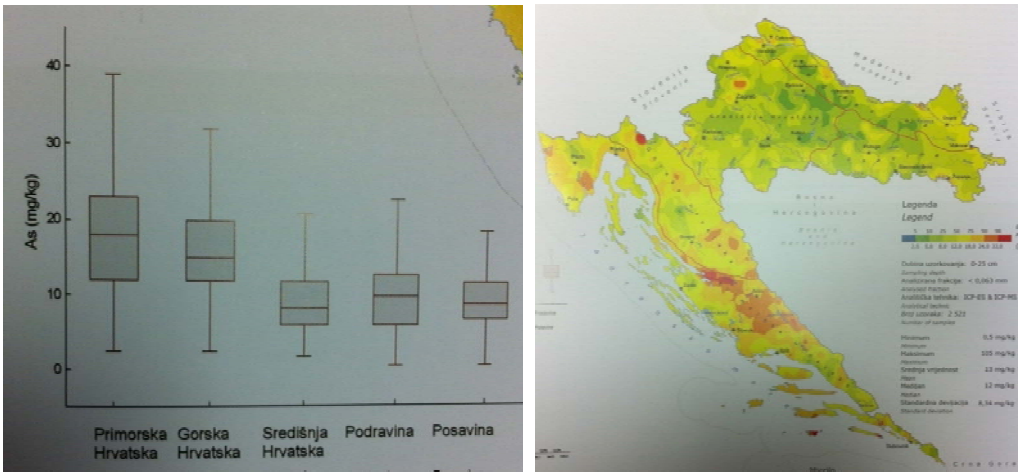
Prometnica/Lokacija		Udaljenost od ceste	mg/kg zrakosuhiog tla				
			Cd	Pb	Zn	Ni	Mn
Cesta A1	Veljun	uz cestu	1,73	87,8	88,9	208,7	365,6
		20 m	1,12	36,5	77,4	59,1	-
		100 m	0,95	35,7	65,4	55,4	-
	Rakovica	uz cestu	1,91	93,8	62,2	170,8	364,5
		20 m	1,55	39,6	51,5	35,1	-
		100 m	0,78	33,7	52,3	29,8	-
	Bijelopolje	uz cestu	1,73	106,2	92,4	185,5	762,5
		20 m	2,23	48,7	53,6	24,6	689,7
		100 m	0,79	37,9	48,9	27,3	691,4
	Mesić	uz cestu	2,03	96,5	89,6	177,2	484,4
		20 m	1,23	43,2	78,2	23,8	706,2
		100 m	0,96	34,4	70	21,9	394,5
		300 m	0,87	30,9	71,2	11,9	412,6
	Velebit	uz cestu	1,59	78,5	88,4	167,7	499,8
		20 m	0,99	31,3	65,4	19,7	-
		100 m	0,67	58,9	77,6	22,4	-
Auto cesta Zagreb-Beograd	Naplatna kućica	uz cestu	2,08	77,3	70,3	36,5	665,3
	Ježevo	uz cestu	2,39	54,2	66,7	24,8	548,7
	Ivanić grad	uz cestu	1,52	55,4	104,1	27,5	605,4
	Popovaća	uz cestu	1,87	52,1	105,8	22,6	518,3
	Kutina	uz cestu	2,13	57,3	103,2	159,5	339,6
Auto cesta Zagreb-Krapina	Naplatna kućica	uz cestu	1,95	103,6	123	142,3	-
		20 m	1,29	81,6	102,6	31	-
	Zabok	uz cestu	1,77	93,8	97,5	39,8	-
	Krapina	uz cestu	2,01	91,4	86,9	33,6	-
		20 m	1,89	43,6	57,5	27,5	-

Značajan dio olova u tlu posljedica je antropogenog utjecaja. Tu na prvo mjesto dolazi utjecaj prometa (automobili i transportni sustavi). Koncentracija olova u tlu i

biljnom materijalu eksponencijalno opada s povećanjem udaljenosti od prometnica i urbanih sredina. U svojim istraživanjima Špoljar i sur. (2011) utvrdili su najveće koncentracije ukupnog olova, kao i nikla neposredno uz prometnice, odmorišta, naplatne kućice te na udaljenosti do 20 m od prometnica (tablica 13). Na udaljenostima većim od 20 m taj utjecaj se postupno gubio i na udaljenosti od 100 m vrijednosti Pb u tlu bile su u granicama prosječnih vrijednosti za to područje.

3.6.4. ARSEN

Arsen (As) je halkofilni element u tragovima i nalazi se na 53 mjestu po zastupljenosti u Zemljinoj kori. Često se javlja u zajednici sa živom, antimonom i bizmutom. Arsen je relativno mobilan, a njegovo oslobađanje tijekom trošenja u najvećoj mjeri ovisi o reakciji tla i redoks potencijalu. Pristupačnost As veća je u tlima kisele reakcije i pri niskom redoks potencijalu. Osim reakcije značajan utjecaj na pristupačnost As ima i organska tvar u tlu. U tlima s većom količinom humusa njegove koncentracije su značajno niže u odnosu na slabo humozna tla. Premda je riječ o toksičnom elementu, najnovije spoznaje ukazuju i na njegovu potencijalno stimulirajuću ulogu u radu imunološkog sustava, jasno u vrlo niskim koncentracijama.

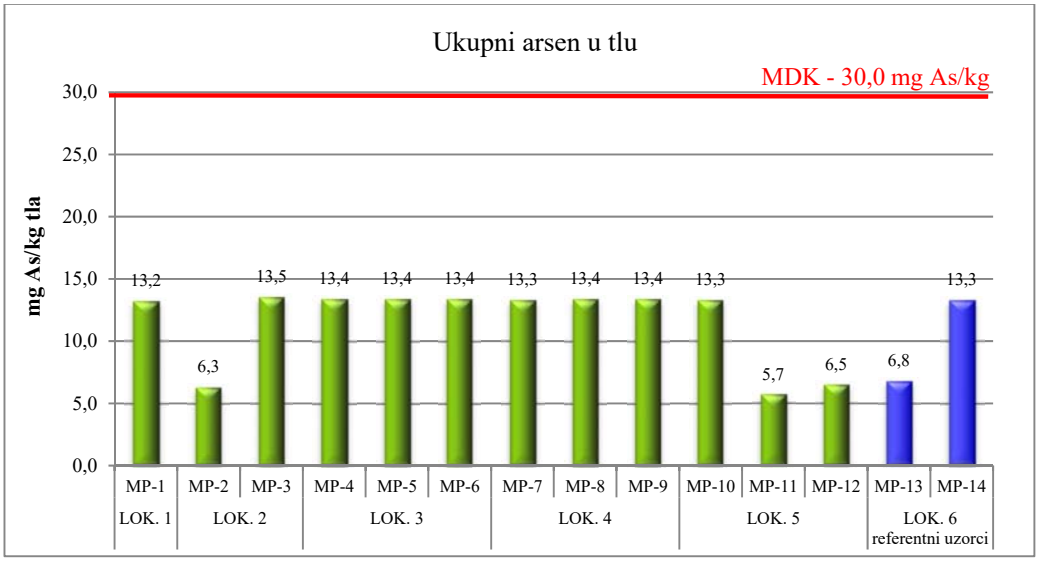


Slika 104: Prostorna raspodjela As po regijama

Na području RH najveće količine arsena utvrđene su na području primorske Hrvatske i kreću se u rasponu od 2,5 do 105,0 mg As kg^{-1} tla uz medijanu od 18,0 mg As kg^{-1}. Veće koncentracije As utvrđene su na području sjeverne i srednje Dalmacije (Drniš i Obrovac) i vjerojatno su vezane uz pojavu boksitnih orudnjenja (Halamić i Miko,

2009), a koncentracije As u ovim područjima nerijetko su veće i od 25 mg As kg^{-1} tla. Najveći udio u emisiji As (59,4 %) predstavlja izgaranje u termoenergetskim objektima.

U usporedbi s područjem srednje i sjeverne Dalmacije, niže vrijednosti ukupnog arsena u tlu (5,7 do 13,5 mg As kg^{-1} tla), utvrdili su Čoga i sur. (2015) na širem području Konavoskog polja (grafikon 8).



Grafikon 8: Količine ukupnog As po lokacijama i mjernim postajama, Konavosko polje

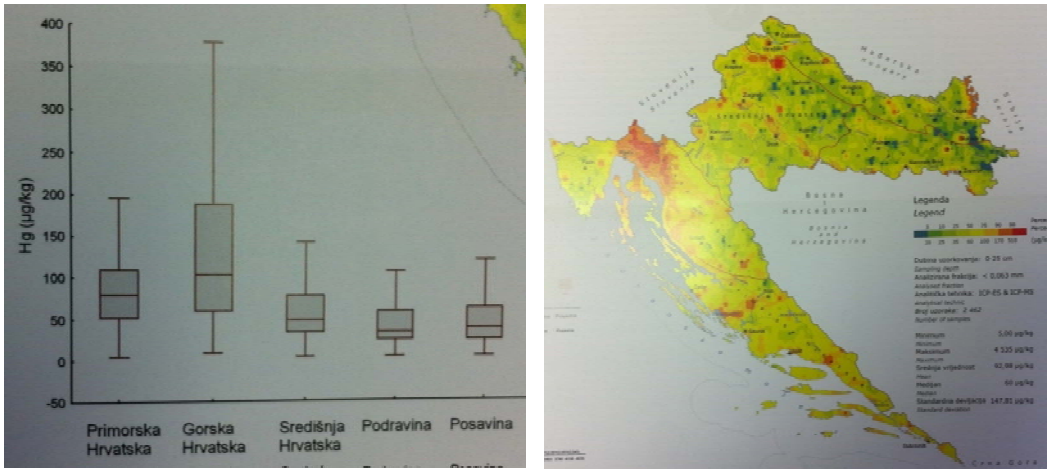
3.6.5. ŽIVA

Živa (Hg) je element u tragovima i zajedno s cinkom i kadmijem tvori IIB skupinu periodnog sustava elemenata. To je jedini metal u prirodi koji je pri normalnim uvjetima u tekućem stanju. Najvažnije odlike Hg su njezina izrazito halkofilna svojstva i velika mobilnost, koje su posljedica niske točke taljenja.

Zadržavanje Hg u tlu i sedimentima uzrokuje vezanje na okside Mn i Fe, čestice gline i organsku tvar te uvjetuje precipitaciju sulfida, a ovisi o količini žive, količini gline, reakciji tla, mikrobiološkoj i biokemijskoj aktivnosti kao i o redoks potencijalu. U dubljim slojevima tla Hg se uglavnom veže na minerale gline, posebno na montmorilonit i kaolinit, a u oraničnom sloju tla na humusnu tvar.

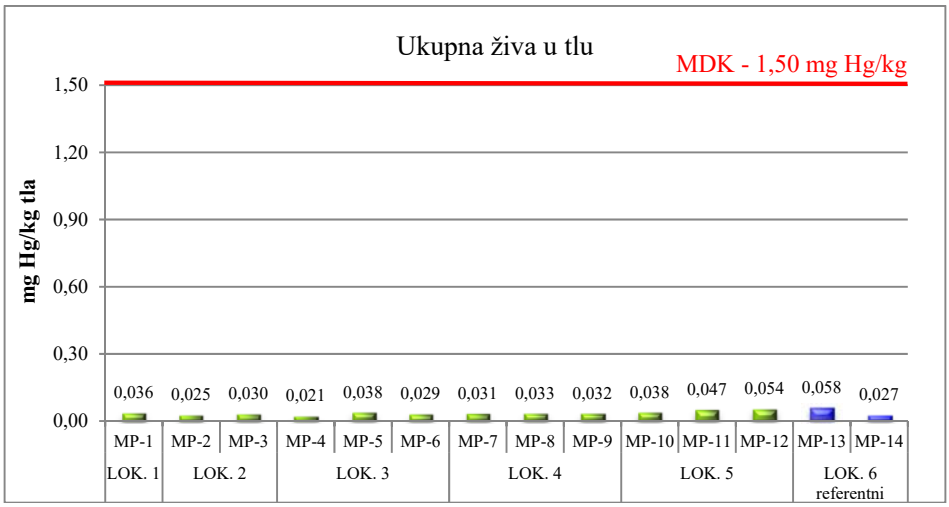
Najveći udio u emisiji žive (43,2 %) u Republici Hrvatskoj otpada na izgaranja u industriji, a vrlo mali dio otpada na gnojidbu tla fosfatima, premda i tu postoje određene razlike. Najmanje količine Hg unose se u tlo fosfatima iz Kine (0,07 g ha^{-1}, a najviše fosfatima iz Indije 0,8 g h^{-1}. Kada se govori o utjecaju poljoprivrede najveći dio žive

dospijeva u hranidbeni lanac čovjeka pesticidima koji sadrže živu, iako se takvi pesticidi ne bi smjeli koristiti u poljoprivredi (Lončarić, 2014).



Slika 105: Prostorna raspodjela Hg po regijama

Na području RH najveće koncentracije ovog metala utvrđene su na području primorske (60-100 µg Hg kg^{-1} tla) i gorske Hrvatske (>200 µg Hg kg^{-1} tla), a najveća koncentracija Hg od 1414 µg Hg kg^{-1} tla utvrđena je na granici primorske i gorske Hrvatske u Gorskom kotaru.



Grafikon 9: Količine ukupne Hg po lokacijama i mjernim postajama, Konavosko polje

Značajno niže vrijednosti Hg u tlu (25 do 58 µg Hg kg^{-1}) utvrdili su Čoga i sur. (2015) na širem području Konavoskog polja, istražujući utjecaj cestovnog i zračnog prometa na onečišćenje tla teškim metalima (grafikon 9).

Određivanje neesencijalnih teških metala u tlu

Za određivanje svih neesencijalnih teških metala u tlu, razaranje uzoraka tla provodi se zlatotopkom (HRN ISO 11466:2004, opisano u poglavlju 3.3.2.1.). Određivanje koncentracija pojedinih elemenata provodi se AAS-om, sukladno naputku proizvođača uređaja (Atomic AbsorptionSpectrometry Methods Manual).

4. REFERENCE

1. Alloway, B. J. (1990). Heavy metals in soils. John Wiley and Sons, Glasgow and London.
2. Ančić, M. (2014.). Procjena mjerne nesigurnosti uzorkovanja, Croatia kontrola. Dostupno na: http://www.crolab.hr/, (10.4.2018.)
3. Ates, E. and Tekeli, A. S. (2005). Forage quality and tetany potential of orchardgrass (*Dactylis glomerata* L.) and white clover (*Trifolium repens* L.) mixures. Cuban Journal of Agricultural Science, 39 (1): 97-102.
4. Bashour, I. I. and Sayegh, A. H. (2007). Methods of analysis for soils of arid and semiarid regions. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome.
5. Bašić, F.; Kisić, I.; Mesić, M.; Vađić, Ž. (2007). Mogućnost korištenja zeolitnih pripravaka za popravak tla, Prirodni zeolitni tuf iz Hrvatske u zaštiti okoliša, IMO, Zagreb. 83-105.
6. Bašić, F.; Mesić, M.; Butorac, A. (1994). Teške kovine u tlima općine Glina. Agronomski glasnik 1-2: 13-37.
7. Benton, J. J. (1998). Soil test methods: Past, present and future use extractants. Commun. Soil Sci. Plant anal. 29: 1543-1552.
8. Blasl, S. and Bachler, W. (1982). pH – bedingte Pflanzentoxizität und Kalkwirkung. Bodenkultur 33: 16-40.
9. Bolanča, T. i Ukić, Š. (2015). Ionska kromatografija. Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. Zagreb.
10. Brauer, D.; Ritchey, D.; Belesky, D. (2002). Effects of lime and calcium on root development and nodulation of clovers. Crop Science 42: 1640-1646.
11. Brett, C. M. A. (2001). Electroanalytical Techniques for the Future: The Challenges of Miniaturization and of Real-Time Measurements. Electroanalysis. Vol.11, Issue 14. 1013-1016.
12. Casal, H. L. and Mantsch, H. H. (1984). Biochim. Biophys. Acta 779**.** 381-401.
13. Chaingnon, V.; Di Malta, D.; Hinsingner, P. (2001). Fe – dificiency increases Cu acquisition by wheat cropped in a Cu contaminated vineyard soil. New Phitologist 154. 121-130.
14. Chesword, W. (2008). Encyclopedia of Soil Science. Springer Science & Business Media.
15. Čoga, L.; Slunjski, S.; Husnjak, S.; Jurkić, V.; Pavlović, I. (2015). Početno stanje kvalitete tla na širem području Zračne luke Dubrovnik. Elaborat. Pismohrana Zavoda za ishranu bilja.

16. Čoga, L.; Slunjski, S.; Jurkić, V.; Pavlović, I. (2017). Kvaliteta tla na širem području zahvata Zračne luke Dubrovnik 2017. godine u odnosu na početno stanje 2015. godine. Elaborat. Pismohrana Zavoda za ishranu bilja.
17. Čoga, L. (2000) Raspodjela kadmija i cinka u sustavu tlo - voda - biljka nakon hidromelioracija. Doktorska disertacija. Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet. Zagreb. 139 str.
18. Čoga, L.; Herak Ćustić, M.; Ćosić, T.; Poljak, M.; Petek, M. (2007). Distribution of cadmium and zinc in different fractions of gley-amphigley soil. Cereal Research Communications, 35 (2): 317-320.
19. Čoga, L.; Herak Ćustić, M.; Pecina, M.; Vršek, I. (2003). Utjecaj razmaka drenova na količinu ispranog dušika. Agriculturae Conspectus Scientificus, 68 (1): 1-8.
20. Čoga, L.; Slunjski, S.; Herak Ćustić, M.; Horvat, T.; Petek, M.; Gunjača, J. (2010). Effect of soil pH reaction on manganese content and dynamics in grapevine (*Vitis vinifera* L.). Acta Horticulturae 868: 203-208.
21. Čoga, L.; Slunjski, S.; Herak Ćustić, M.; Maslać, J.; Petek, M.; Ćosić, T.; Pavlović, I. (2009). Influence of Soil Reaction on Phosphorus, Potassium, Calcium and Magnesium Dynamics in Grapevine (*Vitis vinifera* L.). Agriculturae Conspectus Scientificus. Vol. 74 No. 1: 1-16.
22. Cregan, P. D. (1980). Soil acidity and associated problems – guidelines for farmer recommendations, AG bulletin No.7, New South Wales Department of Agriculture, Sydney.
23. Di Meo, V.; Michele, A.; Paola, A.; Pietro, V. (2003). Availability of potassium, calcium, magnesium, and sodium in “Bulk” and “Rhizosphere” soil of field-grown corn determined by electro-ultrafiltration. J. Plant Nutr. 26: 1149-1168.
24. Dufour, E.; Genot, C.; Haertlé, T. (1994). Lactoglobulin binding properties during its folding changes by fluorescence spectroscopy, Biochimica et Biophysica Acta, 1205 (1), 105-112.
25. Egner, H., Riehm, H., Domingo, W.R. (1960.): Untersuchungen über die chemische Bodenanalyse als Grundlage für die Beurteilung des Nahrstoffzustandes der Boden II. Chemische Extractionsmetoden zu Phosphor- und Kaliumbestimmung. K. Lantbr. Hogsk. Annlr. W.R. 26. 199-215.
26. Epstein, E. and Bloom, A. J. (2005). Mineral Nutrition of Plants: Principles and Perspective. 2nd edition. Sinauer Associates, Inc. Sunderland. Massachusetts.
27. Foy, C. D. (1988). Plant Adaptation to Acid, Aluminium-toxic Soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis 19: 959-987.
28. Foy, C. D. (1992). Soil Chemical Factors Limiting Plant Root Growth. Adv. In Soil Sci. 19: 97-149.

29. Franzen, D. W. and Cihacek, L.,J. (1998). Soil Sampling as a Basis for Fertilizer Application. NDSU circular SF-990.
30. Fredericson, L. (1968). Analiza zemljišta u Švedskoj i interpretacija rezultata analiza. Agrohemija 7-8, 29-41.
31. Garcia, M.; Daverde, C.; Gallego, P.; Toumi, M. (1999). Effect of various potassium-calcium ratios on cation nutrition of grape grown hydroponicaly. Journal of Plant Nutrition 22: 417–425.
32. Goedert, W. J.; Lobato, E.; Lourenco, S. (1997). Nutrient use efficiency in Brazilian acid soils: Nutrient management and plant efficiency. In: Plant-Soil Interactions at Low pH. Moniz, A.C. et al. (eds.). Brazilian Soil Science Society. 97-104.
33. Gračanin, M. (1950). Tipological investigations of Vegetation and Soil as a Basis for Land Classification and Evaluation.Trans., Intern. Congres of Soil Science 1 l: 1-3, Amsterdam.
34. Graham, P. H. (1992). Stress tolerance in *Rhizobium* and *Bradyrhizobium*, and nodulation under adverse soil conditions. Canadian Journal of Microbiology 38 (6): 475-484.
35. Grdenić, D. (2001). Povijest kemije, Novi Liber i Školska knjiga, Zagreb. 735–737.
36. Günzler, H.; Gremlich, H. U. (2006). Uvod u infracrvenu spektroskopiju, (preveli Meić, Z. i Baranović, G.). Školska knjiga. Zagreb.
37. Guo, G. L.; Zhou, Q. X.; Koval, P. V.; Belogolova, G. A. (2006). Speciation distribution of Cd, Pb, Cu, and Zn in contaminated Phaeozem in north-east China using single and sequential extraction procedures. Australian Journal of Soil Research 136-159.
38. Hagin, J. and Tucker, B. (1982). Fertilization of dryland and irrigated soils. Springer Verlag, New York.
39. Halamić, J. i Miko, S. (2009). Geokemijski atlas Republike Hrvatske. Zagreb.
40. Hanrahan, G.; Patila, D. G.; Wang, J. (2004). Electrochemical sensors for environmental monitoring: design, development and applications. J. Environ. Monit., 6: 657–664.
41. He, Z. L.; Yang, X. E.; Stoffella, P. J. (2005). Trace elements in agroecosystems and impacts on the enviroment. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology 19: 125-140.
42. Hesse, P.R. (1972). A Textbook of Soil Chemical Analysis. Chem. Publ. Co. NewYork
43. Hooda, P. S. (1997). Plant availability of heavy metals in soils previously amended with heavy applications of sewage sludge. Journal of the Science of Food and Agriculture 73: 446-454.

44. Horvat, A. J. M. (2015). Imenje i nazivlje u kemiji i kemijskom inženjerstvu, Kem. Ind. 64 (9-10). 530–531.
45. Huglin, P. and Schneider, C. (1998). Biologie et ecologie de la Vigne. Lavoisier Livre. Paris.
46. Intawongse, M. and Dean, J. R. (2006). Uptake of heavy metals by vegetable plants grown on contaminated soil and their bioavailability in the human gastrointestinal tract. Food Addit Contam. 23(1): 36-48.
47. International Organization for Standardization (1994): Soil quality – Determination of pH. ISO 10390:1994.
48. International Organization for Standardization (1995): Soil quality – Extraxtion of trace elements soluble in aqua regia. ISO 11466:1995.
49. International Organization for Standardization (1995a): Soil quality – Determination of carbonate content – Volumetric method. ISO 10693:1995.
50. International Organization for Standardization (1995a): Soil quality – Determination of carbonate content – Volumetric method. ISO 10693:1995.
51. International Organization for Standardization (1998): Soil quality – Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation. 14235:1998.
52. IUPAC (1999). http://www.sbcs.qmul.ac.uk/iupac/
53. James, M. C.; Myers, R. A.; Ottensmeyer, C. A. (2005). Behaviour of leatherback sea turtles, *Dermochelys Coriacea*, during the migratory cycle. Proc. R. Soc. B 272, 1547–1555.
54. JDPZ (1966). Priručnik za ispitivanje zemljišta – knjiga I: Hemijske metode ispitivanja zemljišta, Jugoslavensko društvo za proučavanje zemljišta, Beograd.
55. Jenkins, C. L.; Grant, G. S.; Brar, P. G.; Thorne, P. W.; Schumacher, T. A. (1997) Ranney Sampling error associated with collection and analysis of soil samples at TNT-contaminated sites. Field Analytical Chemistry & Technology Volume 1, Issue 3. 151–163.
56. Juste & Pouget (1972). In: Huglin & Schneider, 1998. Classification of rootstocks on the base of the content of active lime and CPI
57. Karoui, R.; Mazerolles, G.; Dufour, É. (2003). Spectroscopic techniques cupled with chemometric tools for structure and texture determinations in dairy products. International Dairy Journal, 13: 607-620.
58. Kaštelan-Macan, M. (2003). Kemijska analiza u sustavu kvalitete, Školska knjiga. Zagreb.
59. Kaštelan-Macan, M. (2014). Enciklopedijski rječnik analitičkog nazivlja, FKIT i Mentor, Zagreb. 164.

60. Kellner, R.; Mermet, J. M.; Otto, M.; Varcarcel, M.; Widmer, H. M. (2004). Analytical Chemistry (A Modern Approach to Analytical Science, 2nd Edition) Wiley-VCH Verlag Gmbh&Co. KGaA, Weinheim.
61. Ketterings, Q. M.; Cheney, J. H.; Godwin, G.; Kilcer, T. F.; Barney, P.; Beer, S. (2007). Nitrogen management of brown midrib sorghum × sudangrass in the northeastern USA. Agron. J. 99:1345–1351.
62. Kochian, L.V. (1995). Cellular mechanisms of aluminium toxicity and resistance in plants.Annu.Rev. in plant Physiol. and Mol.Biol. 46: 237-260.
63. Kovačević, V.; Bertić, B.; Grgić, D. (1993). Response of Maize, Barley, Wheat and Soybean to Liming on Acid Soils. Rostlinna Vyroba 39 (1),41-52.
64. Ksouri, R.; Gharsalli, M.; Lachaal, M. (2001). Diagnostic rapide de la chlorose ferrique chez la vigne (*Vitis vinifera* L.), Bull OIV, 68: 847-848.
65. Kuo, S. (1996.). Methods of soil analysis. Part 3 chemical methods. 32: 874-876.
66. Lindsay, W. L. and Norvell, W. A. (1978). Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. Soil Sci. Soc. Am. J. 4: 421-428.
67. Lončarić, Z.; Rastija, D.; Balićević, R.; Karalić, K.; Popović, B.; Ivezić, V. (2014). Plodnost i opterećenost tala u pograničnome području. Priručnik, Poljoprivredni fakultet Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku.
68. Madhava Rao, K. V.; Raghavendra, A. S., K.; Reddy, J. (2006). Physiology and Molecular Biology of Stress Tolerance in Plants. Springer, Printed in the Netherlands. 187-217.
69. Maljković, D. (1992). Spektrometrija. U: Tehnička enciklopedija, Svezak 12, LZ “Miroslav Krleža”, Zagreb. 150–178.
70. Marchner, H. and Muller, C. (1987). Mobilization of iron and manganese in the rhizosphere. Proc. XIII. Congr. Intern. Soc. Soil Sci. (ISSS), Hamburg, 5: 193-200.
71. Marschner, H. (1995). Mineral nutrition of higher plants. Academic Press Limited, San Diego, USA.
72. Martinović, J. (1997). Tloznanstvo u zaštiti okoliša- priručnik za inženjere. Državna uprava za zaštitu okoliša. Zagreb.
73. Mc Lean, E.O. (1982). Soil pH and lime requirement. In A.L. Page, R.H. Miller & D.R. Keeney (Eds), Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties. 2nd ed. (pp 199–224). Madison, Wisconsin, USA.
74. McBride, M. B. and Cherney, J. (2004). Molybdenum, sulfur, and other trace elements in farm soils and forages after sewage sludge application. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 35 (3-4): 517-535.
75. Mengel K. and Kirkby E. A. (2001). Principles of Plant Nutrition. Kluwer Academic Publishers. London.

76. Miljković, I. (2008). Suvremeno voćarstvo. Znanje, Zagreb. 547 str.
77. Mills, R. (2005). Near infrared analysis: NIR to go, In Focus, 29 (2): 19-20.
78. Mirošević, N. (2007). Razmnožavanje loze i lozno rasadničarstvo, Golden marketing – Tehnička knjiga. Zagreb.
79. Monaghan, R. M.; Morrison, J. D.; Sinclar, A. G. (1998). Soil acidification through carbon cycling in legumes-a pot experiment examining the contributions from white clover, lotus, Caucasian clover, and lucerne. New Zealand Journal of Agricultural Research, 41(2): 243-250.
80. Novak Stankov, M. (2015). Molekulsko modeliranje i umjetna inteligencija u razvoju ionskih kromatografskih metoda, disertacija. Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inţenjerstva i tehnologije. Zagreb.
81. Papp, J. and Tamási, J. (1979). Gyümölcsösök talajmúvelése és tápanyagellátása. Mezögazdasági Kiadó. Budapest.
82. Peres-Alfocea, F.; Estan, M. T.; Caro, M.; Bolarin, M. C. (1993). Response of tomato cultivars to salinity. Plant and soil 150: 203-211.
83. Pernar, N.; Bakšić, D.; Perković, I. (2014). Terenska i laboratorijska istraživanja tla. Priručnik za uzorkovanje i analizu. Udžbenik Sveučilišta u Zagrebu.
84. Pine, S. H. (1994). Organska kemija. Spektrometrija magnetske rezonancije jezgre. Školska knjiga. Zagreb.
85. Pouget, R. (1980). Breeding Grapevine Rootstocks for Resistance to Iron Chlorosis. In. Proceedings 3 rd Int. Symp. Grape Breeding . Davis, USA, 191-197.
86. Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja.Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja RH (2014). Narodne novine 32, 2014.
87. Procedures for soil analysis (2002). Food and Agriculture Organization of the United Nations, International Soil Reference and Information Centre. Sixth edition. 13.2.4.
88. Racz, Z. (1992). Značaj tla u prirodnim i agroekosustavima i suvremeni problemi njegove zaštite, Socijalna ekologija, 1(1):105-118.
89. Raos, N. (2015). Spektroskopija i spektrometrija – drugi put. Imenje i nazivlje u kemiji i kemijskom inženjerstvu, Kem. Ind. 64 (11-12): 650–652.
90. Rengel, Z. and Reid, R. J. (1997). Uptake of Al across the plasma membrane of plant cells. Plant Soil 192: 31-35.
91. Rocklin, R. D. and Pohl, C. A. (1983). Determination of carbohydrates by anion exchange chromatography with pulsed amperometric detection, J. Liq. Chromatogr. 6. 1577–1590.
92. Romić, M. i Romić, D. (1998). Sadržaj olova, kadmija, cinka i bakra u poljoprivrednim tlima Zagreba i okolice. Poljoprivredna znanstvena smotra 63 (3): 147-154.

93. Rout, G. R.; Samantaray, S.; Das, P. (2001). Aluminium toxicity in plants: a review. Agronomie 21: 3-21. 2.
94. Samac, D. A. and Tesfaye, M. (2003). Plant improvement for tolerance to aluminum in acid soils - a review. Plant Cell Tisue and Organ Culture 75: 189-207.
95. Singh, A. and Goyal-Gupta, A. P. (1991). Effect of cadmium and farm yard manure on the concentration and uptake of zinc by wheat in texturally different soils. Crop Research (HISAR) 4 (2): 199-205.
96. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch S. R. (2007). Principles of Instrumental Analysis 6th Edition. Thomson Learning Academic Resource Center. Thomson Brooks/Cole. Belmont.
97. Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J. (1999). Osnove analitičke kemije. Školska knjiga. Zagreb.
98. Škorić, A. (1982). Priručnik za pedološka istraživanja. Sveučilište u Zagrebu, Sveučilišna naklada Liber. Zagreb.
99. Škorić, A. (1986). Postanak, razvoj i sistematika tla. Udžbenik, Fakultet poljoprivrednih znanosti Sveučilišta u Zagrebu
100. Škorić, A. (1991). Sastav i svojstva tla. Udžbenik, Fakultet poljoprivrednih znanosti Sveučilišta u Zagrebu
101. Škorić, A. i Sertić, V. (1966). Analiza organske materije (humusa) zemljišta, Određivanje ukupne količine ugljika i humusa: Određivanje ugljika i humusa po Tjurinu, Priručnik za ispitivanje zemljišta, Knjiga I Kemijske metode ispitivanja zemljišta, JDPZ-Jugoslavensko društvo za proučavanje zemljišta 42-43.
102. Small, H.; Stevens, T. S.; Bauman, W. C. (1975). Novel ion exchange chromatographic method using conductometric detection. Anal. Chem. 47: 1801–1809.
103. Sommer, K. (1993). N-Depots mindern die Auswaschung. DLG-Mitteilungen/agrar inform 11: 50-51.
104. Sparks, D. L. (2003). Environmental Soil Chemistry. 2nd ed. San Diego, CA: Academic Press.
105. Storey, R.; Jones, R. G. W.; Schachtman, D. P.; Treeby, M. T. (2003). Calcium-accumulating cells in the meristematic region of grapevines root apices. Functional Pl. Biol. 30: 719-727.
106. Theng, B. K. G.; Orchard, V. A. (1995). Environmental Impact of Soil Components Interactions", Ed Huang, Berthelin, Bollag, McGill, and Page, 2: 123-143.
107. Trierweiler, F. J. and Lindsay, W. L. (1969). EDTA-ammonium carbonate test for Zn. Soil Sci Soc Amer Proc 33: 49-54.

108. Turner, B. L.; Cade-Menun, B. J.; Condron, L.M.; Newman, S. (2003). Extraction of soil organic phosphorus. Talanta. 66: 294-306.
109. Ulen, B.; Johansson, G.; Kyllmar, K. (2001). Model predictions and long-term trends in phosphorus transport from arable lands in Sweden,Department of Soil Sciences, Division of Water Quality Management, Swedish University of Agricultural Sciences. 197-210.
110. Villagarcia i sur. (2001) slika Al
111. Violante, P. (2002). Chimica del suolo e della nutrizione delle plante, Edagricole, Bologna, Italia.
112. Vitorello, V. A.; Capaldi, F. R., Stefanuto, V. A. (2005). Recent Advances in Aluminium Toxicity and Resistance in Higher Plants. Brazilian Journal of Plant Physiology 17(1): 129-135.
113. Vukadinović, V. i Lončarić, Z. (1998). Ishrana bilja. Poljoprivredni fakultet u Osijeku.
114. Vukadinović, V. i Vukadinović, V. (2011). Ishrana bilja, Poljoprivredni fakultet Osijek.
115. Weiss, J. (2004). Handbook of Ion Chromatography, 3. edition. Wiley-VCH, Weinheim.
116. Welte, H.; Timmermann, F. (1982). Üden den Nährstoffeintrag in Grundwasser und Oberflächengewässer aus Boden und Düngung. VDLUFA – Schriftenreihe 5, Darmstadt. 236.
117. White, R. E. (2003). Soils for fine wines. New York. Oxford University Press.
118. Yang ,Y.; Guo, J., Liu, Y.; Lin, R.; Chen, G. (2002). Composition and properties of soil humus in a mixed forest of Cuninghamia lanceolata and Tsoongodendron odorum. Journal of Forestry Research 13/1: 33-36.
119. Zdrull, P., Jones, R. J. A., Montanarella, L. (2004). Organic Matter in the Soils of Southern Europe. European Soil Bureau Technical Report, EUR 21083 EN:16. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.
120. Zekri, M. and Parsons, L. R. (1992). Salinity tolerance of citrus rootstock: Effects of salt on root and leaf mineral concentrations. Plant and soil 147: 171-181.
121. Zhang, M.; Alva, A. K.; Li, Y. C.; Calvert, D. V. (1997). Fractionation of iron, manganese, aluminium, and phosphorus in selected sandy soils under citrus production. Soil Sci. Soc. Am. J. 61: 794 – 801.
122. Zhang, X. G.; Humphries, A.; Auricht, G. (2007). Genetic variability and inheritance of aluminium tolerance as indicated by long root regrowth in lucerne (*Medicago sativa* L.). Euphytica, 157(1-2): 177-184.
123. Ziadi, N.; Bélanger, G.; Cambouris, A. N.; Tremblay, N.; Nolin, M. C., Claessens, A. (2007). Relationship between P and N concentrations in corn. Agron. J. 99: 833–841.

124. Ziberi, F. i Rezić, I. (2015). Kemijska analiza metalnih vlakana na srmi iz Makedonije, TEDI 5:14 –26.

5. POPIS SLIKA, TABLICA I GRAFIKONA

5.1. Popis slika

Slika 1: Pribor za kvalitativno određivanje karbonata u tlu (foto: M. Šatvar)

Slika 2: Reakcija tla (pjenjenje i šumljenje) s 10%-tnom HCl (foto: M. Šatvar)

Slika 3: Test trake za određivanje pH (Izvor: https://www.google.hr/search?q=ph+tester+i+univerzalni+indikator)

Slika 4: Kiselo-bazna titracija (E. Generalić, Izvor: https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=kiselo-bazna+titracija)

Slika 5: Potenciometrijsko mjerenje (Izvor: E. Generalić, https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=indikatorska+elektroda)

Slika 6: Ion selektivna elektroda (Izvor: E. Generalić, https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=ion+selektivne+elektrode)

Slika 7: Staklena elektroda (Izvor: E. Generalić, https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=staklena+elektroda)

Slika 8: Shema automatskog potenciometrijskog titratora (Izvor: https://www.google.hr/search?q=konduktometrija+elektrode&rlz)

Slika 9: Konduktometrijsko mjerenje

Slika 10. Podjela EMZ (Izvor: https://www.google.hr/search?q=elektromagnetsko+zra)

Slika 11: Shema atomskog apsorpcijskog spektrometra

Slika 12: Shema procesa u plamenom fotometru

Slika 13: Shema plamenog fotometra

Slika 14: Prizma (lijevo) i optička rešetka (desno)

Slika 15: Shematski prikaz rada spektrofotometra

Slika 16: Kiveta (izvor: https://www.google.hr/search?q=spektrofotometar+kiveta&source)

Slika 17: Shema IR spektrometra (Günzler i Gremlich, 2006)

Slika 18: Kromatografija u koloni

Slika 19: Plošna kromatografija

Slika 20: Shema modernog IC sustava s konduktometrijskom detekcijom (Bolanča i Ukić, 2015)

Slika 21: Kontrola plodnosti tla na ratarskim površinama (foto: L. Čoga)

Slika 22: Kontrola plodnosti tla u višegodišnjim drvenastim nasadima (foto: L. Čoga)

Slika 23: Uzgoj višegodišnjih drvenastih kultura u zaštićenim prostorima (foto: L. Čoga)

Slika 24: Uzgoj povrtnih kultura na otvorenim površinama (foto: L. Čoga)

Slika 25: Uzgoj povrtnih kultura u zaštićenim prostorima (foto: L. Čoga)
Slika 26: Gnojidbeni mikro poljski pokusi (foto. L. Čoga)
Slika 27: Gnojidbeni makro poljski pokusi (foto: L. Čoga)
Slika 28: Vegetacijski pokusi u loncima (foto: L. Čoga)
Slika 29: Karta istraživanog područja s prostornim rasporedom uzoraka (L. Čoga)
Slika 30: Različiti tipovi tla (foto: L. Čoga)
Slika 31: Tla s različitim udjelom, rasporedom i dubinom pojave skeleta (foto: L. Čoga)
Slika 32: Razlike u vodnom režimu tla (foto: L. Čoga)
Slika 33: „Razigrani“ reljef (foto: L. Čoga)
Slika 34: Kvalitativno dokazivanje karbonatnosti tla HCl-om (foto: I. Pavlović)
Slika 35: Pribor za polukvantitativne metode (L Čoga)
Slika 36: Mjerenja i označavanje analitičkih jedinica (foto: L. Čoga)
Slika 37: Strojni uređaj N2012 za uzorkovanje tla (foto: L. Čoga)
Slika 38: Svrdlo (lijevo), sonda (desno), foto: L. Čoga
Slika 39: Edelmano svrdlo sa T-nastavkom i radnim tijelom prilagođenim za uzorkovanje na glinovitim, ilovastim i pjeskovitim tlima (foto: L. Čoga)
Slika 40: Uzorkovanje tla na terenu (foto: I. Pavlović)
Slika 41: Različite izvedbe obalnog svrdla za skeletno (lijevo), pjeskovito, ilovasto i glinasto tlo (Pernar, 2013)
Slika 42: Žljebasta sonda (foto: L. Čoga)
Slika 43: Cjevasta sonda (Pernar, 2013)
Slika 44: Strojno-ručno uzorkovanje tla
Slika 45: Uzorkovanje tla štihačom (foto: L. Čoga)
Slika 46: Načini uzorkovanja tla
Slika 47: Metoda kružnog uzorkovanja (uzimanje referentnog uzorka)
Slika 48: Sustavno statističko uzorkovanje
Slika 49: Randomizirano uzorkovanje
Slika 50: Razlike u dubini, masi i volumenu korijena
Slika 51: Formiranje prosječnog uzorka tla postupkom „četvrtanja“ (foto: I. Pavlović)
Slika 52: Označavanje, pakiranje i transport uzoraka tla (foto: L. Čoga)
Slika 53: Matična knjiga uzoraka
Slika 54: Sušenje uzoraka tla na zraku (foto: Z.Stipić)
Slika 55: Mlin za tlo (foto: M. Šatvar)
Slika 56: Usitnjavanje tla u tarioniku (foto: M. Šatvar)
Slika 57: Sita različitih promjera očica (foto: M. Šatvar)
Slika 58: Utjecaj pH na raspoloživost biogenih elemenata (Goedert i sur., 1997)
Slika 59: Organomineralni kompleks tla (Theng i Orchard, 1995)

Slika 60: Kristalna rešetka i međulamelarni prostor ilita i vermikulita (Mengel i Kirkby, 1978)
Slika 61: Utjecaj pH na sorpcijsku moć organskih i mineralnih koloida te tip i naboj koloida (Vukadinović i Vukadinović, 2011
Slika 61: Očitavanje pH (foto: I. Puljan
Slika 62: Očitavanje električne vodljivosti na konduktometru (foto: S. Slunjski)
Slika 63: Kloroza na vinovoj lozi, Plešivica (foto: L. Čoga)
Slika 64: Scheiblerov kalcimetar (foto: S. Slunjski)
Slika 65: Reakcija tla i HCl-a (foto: S. Slunjski)
Slika 66: Filtriranje uzorka nakon mućkanja (foto: I. Puljan)
Slika 67: Titriranje kalijevim permanganatom (foto: S. Slunjski)
Slika 68: Pristupačnost Al^{3+} u ovisnosti o pH (Lathwel i Peech, 1964)
Slika 69: Toksično djelovanje aluminija na korijen soje (Villagarcia i sur. 2001)
Slika 70: Toksično djelovanje aluminija na korijenov vrh pšenice lijevo Al-otporna sorta, desno Al-osjetljiva sorta (Delhaiz i Ryan, 1995)
Slika 71: Utjecaj zamjenjivog aluminija na rast i razvoj korijena i nadzemnog dijela vinove loze (Pettit, 2015)
Slika 72: Analitička vaga (foto: S. Slunjski)
Slika 73: Uzorci na tresilici (foto: I. Puljan)
Slika 74: Titriranje Mohrovom soli (foto: S. Slunjski)
Slika 75: Slijepa proba(foto: S. Slunjski)
Slika 76: Kruženje N u prirodi (https://www.shmoop.com/ecology/nitrogen-cycle.html)
Slika 77: FOSS aparat za destilaciju ukupnog dušika (foto: M. Šatvar)
Slika 78: Alkalna destilacija (foto M. Šatvar)
Slika 79: Filtriranje uzoraka nakon ekstrakcije (foto: I. Puljan)
Slika 80: Očitavanje na spektrofotometru (436 nm) (foto: M. Šatvar)
Slika 81: Serija standardnih otopina za baždarenje spektrofotometra (foto: M. Šatvar)
Slika 82: Utjecaj pH na raspoloživost fosfora (Vukadinović i Vukadinović, 2011)
Slika 83: Sorpcija fosfata u tlu (Mengel i sur., 2001)
Slika 84: Podrijetlo, dinamika i gubitak fosfora iz tla (Welte, 1982)
Slika 85: Shema frakcioniranja fosfora (Turner i sur., 2003)
Slika 86: Priprema uzoraka za razgradnju u mikrovalnoj peći (foto: S. Slunjski)
Slika 87: Mikrovalna peć (foto: S. Slunjski)
Slika 88: Rotaciona mućkalica (foto: S. Slunjski)
Slika 89: Filtriranje nakon ekstrakcije AL-otopinom (foto: I. Puljan)
Slika 90: Obojani uzorci za određivanje fosfora (foto: M. Šatvar)
Slika 91: Serija standardnih otopina za baždarenje spektrofotometra (foto: I. Puljan)
Slika 92: Očitavanje fosfora na spektrofotometru (foto: I. Puljan)

Slika 93: Plameni fotometar (foto: S. Slunjski)
Slika 94: Baždarni dijagram za Mg – ispis AAS-a
Slika 95: Kruženje sumpora u prirodi (Mengel i Kirkby,2001)
Slika 96: Željezna kloroza na kiselom tlu, Rečki gaj (foto: L. Čoga)
Slike 97: Atomski apsorpcijski spektrometar (AAS) (foto: S. Slunjski)
Slika 98: Obojane otopine za određivanje bora (foto: I. Puljan)
Slika 99: Očitavanje na spektrofotometru (foto: I. Puljan)
Slika 100: Titracija srebrnim nitratom (foto: M. Šatvar)
Slika 101: Prostorna raspodjela Co po regijama (Halamić i Miko, 2009)
Slika 102: Prostorna raspodjela Cr po regijama (Halamić i Miko, 2009)
Slika 103: Prostorna raspodjela Cd po regijama (Halamić i Miko, 2009)
Slika 104: Prostorna raspodjela As po regijama (Halamić i Miko, 2009)
Slika 105: Prostorna raspodjela Hg po regijama (Halamić i Miko, 2009)

5.2. Popis tablica

Tablica 1: Sadržaj karbonata u tlu na osnovu kvalitativne analize
Tablica 2: Određivanje mase uzorka tla za kvantitativno određivanje karbonata na bazi intenziteta reakcije
Tablica 3: Atomske spektroskopske tehnike (Pihlar B., 1994)
Tablica 4: Nabijenost (cmol(+) kg-1) i relativna stabilnost koloida tla
Tablica 5: Karakteristike zaslanjenih i alkalnih tala
Tablica 6: Tablica faktora za ukupne karbonate
Tablica 7: Klasifikacija podloga obzirom na tolerantnost podnošenja aktivnog vapna (Juste i Pouget, 1972, cit. Huglin and Schneider, 1998)
Tablica 8: Faktori konverzije za vapnene materijale
Tablica 9: Tipične koncentracije iona ili elemenata (mmol dm-3) u vodenoj fazi tla (Mengel i Kirkby, 2001)
Tablica 10: Preračun očitane absorbance na plamenfotometru u mg K2O/100 g tla
Tablica 11: Granične vrijednosti za mikroelemente ekstrahirane iz tla s DTPA (Lindsay i Norvell, 1978)
Tablica 12: Granične vrijednosti za Mn, Cu i Zn ekstrahirane s EDTA (Trierweiler i Lindsay, 1969)
Tablica 13: Utjecaj prometnica na koncentraciju teških metala (Špoljar i sur, 2011)

5.3. Popis grafikona

Grafikon 1: Količine ukupnog Ni po lokacijama i mjernim postajama, Konavosko polje
Grafikon 2: Količine ukupnog Ni po dubini profila, Konavosko polje
Grafikon 3: Količine ukupnog Co po lokacijama i mjernim postajama, Konavosko polje
Grafikon 4: Količine ukupnog Co po dubini profila, Konavosko polje
Grafikon 5: Količine ukupnog Cr po lokacijama i mjernim postajama, Konavosko polje
Grafikon 6: Količine ukupnog Cd po lokacijama i mjernim postajama, Konavosko polje
Grafikon 7: Količine ukupnog Cd po dubini profila, Konavosko polje
Grafikon 8: Količine ukupnog As po lokacijama i mjernim postajama, Konavosko polje
Grafikon 9: Količine ukupne Hg po lokacijama i mjernim postajama, Konavosko polje