Diplomski studij geološkog inženjerstva

DINAMIKA UGLJIKA I SUMPORA U HIDROMELIORIRANOM TLU I DRENAŽNOJ VODI NA PODRUČJU SREDNJE POSAVINE

Diplomski rad

Nuri Al Ahmed
GI 240

Zagreb, 2017.
Zahvaljujem se mojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Palmi Orlović-Leko na ukazanom povjerenju, strpljenju, korisnim savjetima, te velikoj pomoći pri izradi ovog diplomskog rada.

Velo hvala mojoj obitelji na pomoći i podršci tijekom mog cjelokupnog školovanja.
U ovom radu, istražena je količina ukupnog ugljika (C) i sumpora (S) na hidromelioriranom tlu, u srednjoj Posavini, na dubini od 0 - 25 i od 25 - 50 cm. Maksimalna količina C (1,96%) i S (0,055%) utvrđena je na dubini od 0 do 25 cm. U uzorcima drenažne vode, uzetim na istoj lokaciji, određen je otopljeni organski ugljik (Dissolved Organic Carbon, DOC), suspendirani organski ugljik (Particulate Organic Carbon, POC), organska i anorganska frakcije reduciranih sumpornih vrsta (reduciranih sumpornih specijica, RSS) te površinski aktivne tvari (PAT). Koncentracije DOC bile su u rasponu od 1,07 do 9,93 mg C dm$^{-3}$ (srednja vrijednost: 4,68 ± 2,52 mg C dm$^{-3}$), a koncentracije POC između 0,11 i 3,51 mg C dm$^{-3}$ (srednja vrijednost: 1,06 ± 0,96 mg C dm$^{-3}$). PAT u uzorcima drenažne vode imaju slična adsorpcijska svojstva kao huminske tvari. Ukupna koncentracija RSS nalazila se u rasponu od 0,24 i 0,36 µmol dm$^{-3}$; organske frakcije bila je zastupljena do 36%.

**Ključne riječi:** organski ugljik; reducirane sumporne vrste; površinski aktivne tvari; hidromeliorirano tlo; drenažna voda
Abstract

In this work, total carbon (C) and sulfur (S) were determined in the hydroameliorated soil in the Sava river valley, at depth of 0-25 cm and 25-50 cm. The maximum amount of C (1.96%) and S (0.055%) was found at a depth of 0-25 cm. In the drainage water samples from same location, dissolved organic carbon (DOC), particulate organic carbon (POC), organic and inorganic reduced sulfur species (RSS), and surface active substances (SAS) were investigated. The DOC concentrations were in the range from 1.07 to 9.93 mg C dm$^{-3}$, the average value of 4.68 ± 2.52 mg C dm$^{-3}$, and concentrations of POC were between 0.11 and 3.51 mg C dm$^{-3}$ (average value: 1.06 ± 0.96 mg C dm$^{-3}$). The SAS in the drainage water samples corresponds with mainly humic/fulvic type of the material. The total concentrations of RSS were in the range from 0.24 and 0.36 µmol dm$^{-3}$; organic sulfur fraction was lower, up to 36%.

Keywords: organic carbon, reduced sulfur species, surface active substances, hydroameliorated soil, drainage water

Thesis contains: 53 pages, 5 tables, 23 figures and 62 references

Original in: Croatian

Thesis deposited at: The Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering.

This work is supported by the project (IP-11-2013-1205 SPHERE) from the Croatian Science Foundation.

Supervisor: Associated Professor, Palma Orlović-Leko, PhD

Reviewers: Associated Professor Palma Orlović-Leko, PhD
Full Professor Ivan Šimunić, PhD
Assistant Professor Uroš Barudžija, PhD

Date of defense: 23.02.2017
SADRŽAJ

1. UVOD .......................................................................................................................... 1

2. OPĆI DIO .................................................................................................................... 3
   2.1. Tlo ......................................................................................................................... 3
   2.2. Voda u tlu ............................................................................................................. 5
   2.3. Organska tvar tla ................................................................................................. 8
      2.3.1. Otopljenja organska tvar ............................................................................. 11
   2.4. Sumpor u tlu ....................................................................................................... 14
   2.5. Organska tvar u prirodnim vodenim sustavima ............................................... 16
   2.6. Reducirani sumporni spojevi u prirodnim vodenim sustavima ....................... 19

3. EKSPERIMENTALNI DIO ...................................................................................... 20
   3.1. Područje istraživanja ......................................................................................... 20
      3.1.1. Geologija područja ................................................................................... 20
      3.1.2. Melioracijsko pokusno polja „Jelenščak“, Kutina ...................................... 22
   3.2. Uzorkovanje ....................................................................................................... 26
      3.2.1. Uzorkovanje tla ......................................................................................... 26
      3.2.2. Uzorkovanje drenažne vode .................................................................... 26
   3.3. Analitičke metode .............................................................................................. 27

4. REZULTATI ............................................................................................................... 29
   4.1. Raspodjela ukupnog ugljika i sumpora u hidromelioriranom tlu .................... 29
   4.2. Oblici ugljika i sumpor u drenažnoj vodi na hidromelioriranom tlu ............... 31
      4.2.1. Oblici organskog ugljika u drenažnoj vodi ............................................... 32
      4.2.2. Karakterizacija otopljenog organskog ugljika (DOC) ......................... 34
      4.2.3. Reducirane sumporne vrste (RSS) ............................................................. 37

5. RASPRAVA ............................................................................................................... 40
   5.1. Raspodjela C i S u hidromelioriranom tlu ......................................................... 40
   5.2. Organska tvar u drenažnoj vodi ......................................................................... 41
   5.3. Reducirane sumporne vrste u drenažnoj vodi ................................................... 43

6. ZAKLJUČAK ............................................................................................................. 45

7. LITERATURA .......................................................................................................... 47
POPIS TABLICA

Tablica 2.1. Oblici anorganskog sumpora u tlu
(http://ishranabilja.com.hr/literatura/ishrana_bilja/S.pdf) .......................................................... 15
Tablica 3.1. Važnije značajke dreniranog pseudoglej – glejnog tla (Šimunić i sur., 2011). ... 23
Tablica 4.1. Ukupni organski ugljik (TOC) i ukupni sumpor (TS) u sedimentu, u različitim vodenim okolišem (Ciglenečki i sur., 2015). ............................................................... 30
Tablica 4.2. Parametri istraživanja u dreničnoj vodi: otopljeni organski ugljik, DOC (mg C dm$^{-3}$), suspendirani organski ugljik, POC (mg C dm$^{-3}$), ukupnog organskog ugljika, TOC (mg C dm$^{-3}$), površinski aktivne tvari, PAT (mg dm$^{-3}$ ekv. Triton-X-100), organska i anorganska frakcija reduciranih sumpornih vrsta (RSS), μmol dm$^{-3}$ i pH vrijednost. .......... 31
Tablica 4.3. Koncentracije DOC, POC (mg C dm$^{-3}$) i PAT (mg dm$^{-3}$ ekv. Tritona-X-100) u površinskim vodama. .................................................................................. 33
POPIS SLIKA

Slika 2.1. Konstituenti tla: mineralna frakcija, organska tvar, zrak, i voda (http://articles.extension.org/pages/54401/basic-soil-components) ............................................. 3
Slika 2.2. Prosječni udio pojedinih temeljnih komponenti tla (http://www.physicalgeography.net/fundamentals/10t.html) ................................................................. 4
Slika 2.3. Vertikalni presjek tla (http://www.physicalgeography.net/fundamentals/10t.html) ...................................................................................................... 5
Slika 2.4. Infiltracija i otjecanje vode (http://climate.ncsu.edu/edu/ag/WaterCycle) ..................... 6
Slika 2.5. Grafički prikaz strukture huminske kiseline (McDonald i sur., 2004 i reference u njemu) ........................................................................................................ 9
Slika 2.6. Model strukture huminske kiseline (McDonald i sur., 2004 i reference u njemu) .. 10
Slika 2.7. Procesi koji sudjeluju u stvaranju otopljenje organske tvari (Deb i Shukla, 2011). 12
Slika 2.8. Procesi kretanja otopljenog organskog ugljika kroz tlo (prilagođeno prema Deb i Shukla, 2011) ........................................................................................................... 13
Slika 2.9. Organski spojevi sa sumporom .................................................................................. 14
Slika 2.10. Shematski prikaz ponašanje PAT na granici faza zrak/voda. ........................... 18
Slika 3.1. Geološka karta područja istraživanja: a1- sedimenti terasa; am- sedimenti mrtvaja; ap- sedimenti poplava; b- barski sedimenti; slovom X na slici je označena lokacija istražnog polja(prema Pikija i sur., 1986) ........................................................................................................ 21
Slika 3.2. Lokacija melioracijskog pokusnog polja na području srednje Posavine na preglednim geografskim kartama Republike Hrvatske (Šimunić i sur., 2011) ............. 22
Slika 3.3. Površina melioracijskog pokusnog polja “Jelenščak” označena crvenim okvirom; (www.googlemaps.com) .............................................................. 23
Slika 3.4. Profil pseudoglej-glejnog tla na na pokusnom polju „Jelenščak“ (foto: Šimunić Ivan) .................................................................................................................. 24
Slika 3.8. Ukupna mjesečna količina oborina u istraživanom razdoblju (http://klima.hr/klima.php?id=k2&param=k2_1&elmet=oborina). ................................................. 27
Slika 4.1. Raspodjela ukupnog ugljika u različitim sezonama 2015. god. i na različitim dubinama, na hidromelioriranom tlu, na pokusnom polju “Jelenščak” Kutina.........................29
Slika 4.2. Raspodjela sumpora u različitim sezonama 2015. god. i na različitim dubinama, na hidromelioriranom tlu, na pokusnom polju “Jelenščak” Kutina.................................30
Slika 4.3. a.c.voltametrijske krivulje snimljene na potencijalu od -0,6 V, za različita vremena akumulacije: 15, 30, 60 i 120 su: 0,55 mol dm$^{-3}$ NaCl i u filtriranim uzorcima drenažne vode uzete iz cijevi br. 2 u različitim sezonama: (a) veljači i (b) svibnju 2015. Godine (Orlović-Leko i sur., 2016). ...............................................................34
Slika 4.4. Korelacija koncentracija PAT i DOC postignutih u uzorcima drenažne vode (Orlović-Leko i sur., 2016). ..................................................................................36
Slika 4.5. Cikličke voltametrijske krivulje za uzorak drenažne vode uzet iz drenažne cijevi br. 2. u veljači 2015. godine (Orlović-Leko i sur., 2016). .................................................................38
1. UVOD

Organski materijal koji potječe iz tla privlači pažnju zbog utjecaja koji ima na riječne sustave (Neff i Asner, 2001). Klimatske promjene i gospodarenje na melioriranim površinama može utjecati na količinu ugljika i sumpora u tlu i drenažnim vodama.

Uočeno je povećanje koncentracije organske tvari u površinskim vodama u raznim područjima Sjeverne Hemisfere (Skjelkvale i sur., 2001; Hejzlar i sur., 2003; Evans i sur., 2005) što može biti posljedica povećanja temperature, klimatskih promjena, zakiseljavanja zemljišta ili promjena sadržaja vlage u zemljištu (Tipping i Woof, 1990). Uslijed velike količine organskog ugljika vode poprimaju žutu do smeću boju (Löfgren i sur., 2003), dolazi do rasta mikroorganizama i pokretljivosti toksičnih tvari a sve to može narušiti ravnotežu vodenog ekosustava i izazvati onečišćenje izvora pitke vode (Lavonen i sur., 2013). Visoke koncentracije organskih tvari imaju negativan učinak na kvalitetu i habitus vodenih tijela (Delpla i sur., 2009). U prirodnim vodama, organska tvar značajan je čimbenik biogeokemijskog sustava i barometar je promjene klime, uglavnom povezane s problemom rasta količine CO\(_2\) te utječe na stanje, raspodjelu i sudbinu drugih tvari u okolišu, posebice tragova metala i organskih onečišćiva. Organska tvar tla i vodenih sustava složena je smjesa organskih molekula i heterogenih polimera s velikim rasponom molekulskih masa. Jedna od najvažnijih informacija o organskoj tvari u vodama dobiva se određivanjem sadržaja ugljika u smjesi organskih spojeva raspodijeljenih između otopljene (Dissolved Organic Carbon, DOC) i suspendirane (Particulate Organic Carbon, POC) frakcije. Ispitivanje površinskih aktivnih tvari (PAT) doprinosi boljem razumijevanju ponašanja organske tvari u vodenom okolišu. PAT koncentriraju se adsorpcijskim procesima na prirodnim granicama faza vode s atmosferom, sedimentom i živom i neživom dispergiranom tvari te mijenjajući svojstva međupovršina, utječe na procese prijenosa tvari i energije.

Organska tvar tla glavni je izvor i spremište sumpora. Sumpor se u organskoj tvari tla pojavljuje u obliku reduciranih vrsta (sulfidi i tioli) ili oksidiranih vrsta (sulfonati i sulfati). Reaktivnost sumpora ovisi o njegovim kemijskim vrstama. Reaktivni oblici sumpora određuju njegovu pokretljivost u sustavu tla, utječe na sastav organske tvari tla, mobilnost
metala, nutrienata i onečišćujući tvari. Otopljeni organski sumpor je mobilan zajedno s vodom iz tla i sklon ispiranju (Schroth i sur., 2007; Wang i sur., 2012).

U ovom radu provedeno je istraživanje organskog ugljika i sumpora u tlu i drenažnoj vodi, na hidromelioriranom tlu, na području srednje Posavine zbog mogućeg utjecaja na površinske i podzemne vode.
2. OPĆI DIO

2.1. Tlo


Većina tala ima izdiferenciran profil (slijed horizontalnih slojeva). Horizont tla je osnovni element stratigrafije tla, nastao kao posljedica djelovanja procesa kao što su kemijsko trošenje, eluvijacija (lat. eluvi: razlijevanje vode; kretanje, procjeđivanjem podzemnih voda, otopljenog ili suspendiranoga materijala iz viših horizonata u nižih horizonta tla), iluvijacija (proces nakupljanja, taloženja tvari u slojeve tla koji tvore iluvijacijski pojas) i organska razgradnja. Tlo se može prezentirati s pet tipičnih slojeva, slika 2.3.

- **O horizont** - površinski, organski sloj u kojem vladaju aerobni uvjeti.
- **A horizont** - sloj u kojem se humus i druge organske tvari miješaju s mineralnim česticama; to je zona iz koje se uklanjaju sitnije čestice i ispiru topljive tvari te se deponiraju u niže slojeve.
- **B horizont** – mineralni sloj koji prima materijal ispran iz A horizonta. B horizont ima veću gustoću od A horizonta uslijed obogaćenja česticama gline.
- **C horizont** - sastoji se od istrošenog matičnog materijala. Tekstura ovog materijala može biti vrlo promjenjivo u rasponu od veličine čestica gline do većih fragmenata stijena. C horizont ne podliježe utjecaju pedogenih procesa (transformacija i premještanje organske i mineralne tvari)
- **R horizont** - završni sloj u tipičnom profilu tla; čvrsta stijena.
2.2. Voda u tlu

Voda u tlu dijeli se na:

- kemijsku (sadržana je u različitim kemijskim spojevima tla)
- higroskopnu (sloj molekula vode adsorbište iz zraka na površini čvrstih čestica tla)
- opnenu (adsorbište na koloidne čestice u obliku opne)
- kapilarnu (voda u kapilarnim porama tla)
- gravitacijsku, drenažnu (slobodna voda, javlja se nakon što su sve pore tla popunjene vodom)

Gravitacijska ili drenažna voda nastaje kad je tlo potpuno zasićeno vodom. Stanje potpunog zasićenja pojavljuje se nakon obilnijih kiša i otapanja većih količina snijega. Tlo ne drži vodu već se ona pod utjecajem sile gravitacije procješće kroz makropore. Procješćivanjem kroz tlo voda može naići na slabije propustan sloj tla te prouzročiti nastajanje suvišne potpovršinske vode ili se može procješavati dublje do podzemnih voda, što ovisi o količini i brzini procješćivanja, teksturi tla, položaju terena i dr. Brzina procješćivanja vode najviše ovisi o ukupnom sadržaju i veličini makropora u tlu (Šimunić, 2013).
Postoji stalno kretanje vode u tlu, uslijed oborina i navodnjavanja s jedne strane i s druge strane uslijed gubljenje vode evaporacijom ili drenažom. Postoji kretanje vlage zbog djelovanja kapilarnih sila. Voda se kroz tlo može kretati pod utjecajem sila koje su vezane za interakciju glinenog sloja i vode. Distribucija i migracija vode iz tla ovisi o silama: (i) u samoju vodi, (ii) unutar sustava voda – tlo, (iii) uslijed termalnog, ionskog, hidrauličkog i drugih gradijenta. Razlikuju se dva sustava: nezasićen (tlo, zrak, voda) i zasićeni (tlo, voda). U slučaju drenaže, tlo je zasićeno vodom. Čimbenici koji utječu na kretanje vode kroz tlo su: viskoznost, gustoća, tlak, svojstva tla, sile voda, tlo, interakcija između vode i tla, ionska koncentracija (Yong i sur., 1966). Kruženjem vode u prirodi, tlo prima (infiltrira), zadržava i gubi vodu, slika 2.4. Kruženje vode odvija se kroz osnovne hidrološke procese: isparavanje i transpiraciju (isparavanje vode iz biljaka), oborine, infiltraciju i otjecanje vode. Oborinama voda dospijeva na površinu; jedan dio vode otječe po površini do prirodnih vodeni sustava, drugi dio vode se infiltrira u tlo a višak vode procjeđuje se kroz tlo te formira podzemnu vodu.

Slika 2.4. Infiltracija i otjecanje vode (http://climate.ncsu.edu/edu/ag/WaterCycle).
Tlo prima vodu procesom infiltracije. Najveće količine vode prirodnim putem tlo prima od oborina u obliku kiše i snijega, koje kroz površinski sloj ulaze u donje slojeve tla. Preostali dio oborina koji padne na površinu nakuplja se i otječe površinski, naročito u intenzivnijim kišnim razdobljima kada je tlo zasićeno vodom. Manja količina oborina ne padne na površinu tla već se zadržava na vegetaciji. Količina i brzina infiltracije ovisi o fizikalnim i kemijskim značajkama tla, kao što su tekstura tla, struktura i poroznost tla, kapacitet tla za vodu, sadržaj organske tvari u tlu. Ostali čimbenici koji utječu na količinu primanja vode u tlo su: vrsta oborina, njihov intenzitet, obraslost tla vegetacijom, vrsta i gustoća biljnog pokrova, reljefni oblici na površini i dr. Tla pjeskovite teksture, veće zastupljenosti makropora i većeg sadržaja organskih tvari te obrađiva tla primaju najveće količine oborinske vode, osobito na ravnim površinama. Od svih vrsta oborina, za primanje vode najznačajnija je kiša malog intenziteta i duljeg vremena trajanja. Isto tako, značajniju količinu oborina tlo može primiti otapanjem snijega. Vrsta i gustoća biljnog pokrova utječu na infiltriranje vode u tlo.

Infiltrirana voda stvara opnu oko čestic tla. Povećanjem debljine opanjava mikropora tla vodom, a nakon toga voda popunjava makropore te pod utjecajem sile gravitacije procjeđuje se kroz tlo.

Oborine koje padnu na površinu tla djelomično se gube površinskim otjecanjem, djelomično se gube bočnim (potpovršinskim) otjecanjem karakterističnim za nagnute terene i/ili perkolacijom (procjeđivanjem) u dublje slojeve tla. Voda iz tla gubi se evaporacijom i transpiracijom. Procjeđivanje ili perkolacija vode kroz tlo je gibanje vode kroz makropore i javlja se kad je tlo potpuno zasićeno vodom. Čestice tla površinskom napetošću više ne drže vodu, ona je slobodna i gibaja se pod utjecajem sile gravitacije. Evaporacija je isparavanje vode s površine tla u atmosferu u obliku vodene pare. Intenzitet i količina gubljenja vode ovisi o više čimbenika, ali najviše o klimatskim karakteristikama područja. Evaporacija je veća ako je viša temperatura zraka i tla, manja relativna vлага zraka i veća brzina vjetra.

Površinskim otjecanjem preko poljoprivrednih površina i perkolacijom u dublje slojeve tla, voda se može onečistiti tvarima koje se koriste u poljoprivrednoj proizvodnji i time pridonijeti onečišćenju površinskih i podzemnih voda (Šimunić, 2013). Odvodnja suvišnih voda je melioracijski postupak koji uključuje sakupljanje i odvođenje viša vode nakupljene u tlu s ciljem osposobljavanja tla za korištenje. Podzemna odvodnja je sakupljanje i odvođenje suvišne vode iz tla s ciljem osposobljavanja tla za korištenje.
2.3. Organska tvar tla

Organska tvar tla (Soil Organic Matter, SOM) nastala je biološkom razgradnjom biljnog i životinjskog materijala. U odnosu na mineralni dio tla koji je nastao dugotrajnim procesom razgradnje stijena i mineralizacijom organskih ostataka (mineralizacija je proces razgradnje vrlo složenih organskih tvari do nisko molekulskih organskih spojeva), količina organske tvari u tlu je mala, slika 2.2. Razgradnja organskog materijala u tlu najbrže se odvija u površinskom sloju tla. Vlažna tla sadrže više organskog ugljika od suhih tala. Kultivacija smanjuje količinu organskog ugljika u tlu. Antropogenizirani oranični horizonti (do 30 cm dubine) najbogatiji su mikroorganizmima koji su ključni pokretač sinteze i mineralizacije.

Oksidoreduksijski uvjeti u tlu određuju razgradnju organskog materijala. Općenito, oksidoreduksijski potencijal (Eh) u tlu kreće se u intervalu od -300 mV (reduksijski uvjeti) do +700 mV (oksidacijski uvjeti). U oksidacijskim uvjetima (Eh ≥ 300 mV), tlo sadrži dovoljno kisika i tada djeluju aerobni mikroorganizmi. Organsku tvar razlažu fakultativno anaerobni organizmi kad se vrijednost Eh nalazi između -100 mV i 300 mV. Pri reduksijskim uvjetima, Eh ≤ -100 mV, anaerobni organizmi razlažu organsku tvar (http://ishranabilja.com.hr/literatura/Osnove%20agrikulture/Sastav%20i%20svojstva%20tla.pdf).

Organska tvar tla složena je smjesa organskih molekula a može se podijeliti na nehuminski i huminski materijal. Nehuminske tvari uključuju ugljikohidrate, amino kiseline, proteine, organske kiseline male molekulskih mase. Koncentracija nehuminskih organskih kiselina je općenito mala. Huminske tvari su ekstremno heterogeni polimeri. Ovisno o topljivosti mogu se podijeliti na:

- Huminske kiseline - netoljive u vodi u kiselim uvjetima (pH < 2), ali postaju topljive pri višim vrijednostima pH
- Fulvinske kiseline - topljive u lužinama i kiselinama
- Humini - frakcija koja nije topljiva u vodi
Iako se klasifikacija huminskih tvari na huminsku i fulvinsku kiselinu temelji na kemiji tla, ista terminologija se primjenjuje na organski tvar u vodenim sustavima (McDonald i sur., 2004 i reference u njemu).

Huminske tvari međusobno se razlikuju po molekulskoj masi i sadržaju funkcionalnih skupina. Fulvinske kiseline imaju nižu molekulsku masu. Huminske tvari predstavljaju najvažnije makromolekularne ligande u tlu, jezerskim i morskim sedimentima, a isto tako i u prirodnim vodama. U literaturi su predložene različite strukture huminskih tvari; u rasponu od temeljnih konceptualnih struktura do složenijih struktura temeljenim na pirolitičkoj razgradnji kao i kompjuterskom modeliranju, slike 2.5. i 2.6. (McDonald i sur., 2004 i reference u njemu). Hipotetska struktura huminske kiseline prikazana na slici 2.6., sadrži slobodne fenolne OH skupine i kinonete COOH skupine prisutne na aromatskim prstenovima (McDonald i sur., 2004).

Slika 2.5. Grafički prikaz strukture huminske kiseline (McDonald i sur., 2004 i reference u njemu).
Međutim huminske tvari su vrlo složene da bi se mogla utvrditi njihova kemijska struktura. Ponašanje huminskih kiselnina uglavnom se komentira putem funkcionalnih skupina. Većina saznanja o ponašanju te kompleksne, nekarakterizirane otopljene organske tvari proizlazi iz analogije o ponašanju huminskih i fulvinskih kiselina izoliranih iz tla. Stvaranje metalnih kompleksa s fulvinskom kiselinom iz tla ostvaruje se preko karboksilnih grupa.

U većini tala, sadržaj huminske i fulvinske kiseline je veći nego nehuminskih organskih kiselina. Glavni razlog za važnost huminske i fulvinske kiseline u kemiji tla je prisutnost funkcionalnih grupa, posebice karboksilnih i fenolnih hidroksilnih, koje čine ove dvije kiseline značajnim za kationsku izmjenu i reakcije kompleksiranja. Naboj huminskih tvari ovisi o stupnju disocijacije funkcionalnih grupa. Pri pH < 3, huminska i fulvinska kiselin se ponašaju kao nenabijeni polimeri, dok se pri pH > 3, ponašaju kao negativno nabijeni polielektroliti uzljud disocijacije karboksilnih grupa (3 < pH < 9) i fenolnih hidroksilnih grupa pH > 9). Huminska i fulvinska kiselin mogu stvarati jako stabilne komplekse u kojima su metali vezani za karboksilne i fenolne hidroksilne skupine što doprinosi otapanju metala iz mineralne faze tla. Metali postaju topljiviji u vodi za razliku od netopljivih spojeva metala kao što su carbonati, sulfidi i hidroksidi. Povećava se transport metala s jednog mjesta na drugo. Budući je organski materijal glavni izvor negativnog naboja, u većini tala djeluje kao važan izmjjenjivač kationa te predstavlja važan kemijski pufer. Dodatno, SOM može kompleksirati metale u tragovima i tako reducirati fitotoksični učinak.

(https://dge.carnegiescience.edu/SCOPE/SCOPE_51/SCOPE_51_5_Mulder_107-132.pdf)
Organska tvar tla i prirodnih voda sadrži dvije operativno definirane frakcije: (i) otopljeni organski ugljik (DOC) i (ii) suspendirani organski ugljik (POC) (Deb i Shukla, 2011). DOC je definiran veličinom organskih molekula koje prolaze kroz filter veličine pora 0,45 µm ili 0,7 µm. POC je obično definiran kao organska tvar veća od 0,7 µm (Dawson i sur., 2004). DOC je najvažniji oblik prijenosa organskog ugljika iz kopnenih u vodene sustave, sa širokim rasponom ekoloških utjecaja.

2.3.1. Otopljena organska tvar

Otopljena organska tvar (DOC) je manja frakcija organske tvari tla, a potječe uglavnom od razgradnje i otapanja SOM koja je akumulirana na površini ili profilu tla iz biljnih ostataka i biokrutina. Ima vitalnu ulogu u mnogim biogeokemijskim procesima te u prijenosu i sudbinu zagađiva na površinske i podzemne vode uključujući teške metale u tlu. DOC je vrlo reaktivna i mobilna frakcija SOM. Pokretnjivost DOC u tlu kontrolirana je njegovom sorpcijom na mineralnu površinu. Visoki adsorpcijski kapacitet glinenih minerala i oksida za sorpciju DOC demonstrirani su u laboratorijskim studijama. Međutim, ove visoke vrijednosti sorpcije nisu potvrđene u studijama na terenu. Stupanj sorpcije DOC na mineralnu površinu ovisi o pH, prosječnoj molekulskoj masi DOC, prethodnom sadržaju Cu tlu i površinskim značajkama tla. Općenito se pretpostavlja da se adsorpcija smanjuje biorazgradivošću DOC (Deb i Shukla, 2011).

Na slici 2.7. prikazani su procesi koji sudjeluju u stvaranju DOC: ispiranje iz listinca (organski materijal nastao raspadanjem lišća i drugih biljnih dijelova), desorpcija iz čvrste faze te procesi uklanjanja DOC iz otopine tla kao što su adsorpcija ili razgradnja. Ovi procesi ovise o čimbenicima okoliša kao što su temperatura i oborine, te fizičko kemijskim svojstvima tla (Kalbitz, 2000).
Slika 2.7. Procesi koji sudjeluju u stvaranja otopljen organske tvari (Deb i Shukla, 2011).

Otopljena organska tvar nastaje otapanjem organske tvari u površinskom A-horizontu tla za vrijeme i između kišnih epizoda kao i u visoko reaktivnom B-horizontu u kojem je skladištena značajna količina DOC u malim porama (Jardine i sur., 1990). Topljivost SOM ovisi o strukturi organskih spojeva i o pH vrijednosti okoline (Kleber i Johnson, 2010). Kretanje otopljenog organskog ugljika kroz tlo, na slici 2.8., važno je za prijenos ugljika u ekosustavu i formiranju organske tvari u tlu. Ovi procesi su značajni za biogeokemiju kako kopnenih tako i vodenih sustava.
Kako je vidljivo sa slike 2.8., koncentracija DOC povećava se kako se infiltrirana vode kreće kroz profil tla; DOC se ispira u profilu, pohranjuje u dublji profil tla, adsorbira u tlu ili pridružuje plitkim podzemnim vodama. Okolišni čimbenici kao što su oborine i temperatura, zatim korištenja zemljišta, upravljanje zemljištem te bioloških faktora imaju duboki i diskretni utjecaj na DOC dinamiku u profilu tla (Deb i Shukla, 2011).

DOC je složena smjesa brojnih organskih tvari i huminskog materijala različitih svojstava. Kemijski identifikacija sastojaka DOC je moguće, ali ograničeno na mali dio tvari niske molekulske mase kao što su amino kiseline, ugljikohidrati, ugljikovodici, te alifatske i aromatske karboksilne kiseline (Deb i Shukla, 2011). U otopini tla, glavni konstituenti otopljene organske tvari su huminska i fulvinska kiselina. Manju frakciju ugljika (najviše 10%) čine alifatske i aromatske karboksilne kiseline niske molekulske mase (NMM). Amino kiseline i ugljikohidrati također su nađeni u otopini tla. Karboksilne kiseline NMM
imaju važnu ulogu u mnogim kemijskim reakcijama i procesima u tlu i otopini tla. Djeluju kao ligandite povećavaju ukupnu količinu otopljenih kationa u otopini tla kompleksiranjem metalnih kationa kao što su aluminij i željezo. Otopljene karboksilne kiseline NMM i njihovi kompleksi s metalnim kationima lako se transportiraju u pore tla te je ispiranje kompleksiranih metalnih kationa (bakar i aluminij), na taj način poboljšano (Strobel, 2001 i reference u njemu).

DOC igra važnu ulogu u prijenosu organskog C iz kopnenih u vodene sustave. Produkcija i ispiranje DOC u kopnenim ekosustavima utječe na koncentraciju i sastav DOC u vodenom sustavu. Prema tome, porijeklo i kakvoća DOC kao i dinamika DOC koncentracija u kopnenim ekosustavima ima utjecaj na DOC koncentraciju rijeka i jezera. Poljoprivredna tla relevantna su za kakvoću površinskih i podzemnih voda (Shulze i sur., 2011 i reference u njemu). Čimbenici koji kontroliraju ispiranje i prijenos organske tvari iz tla u vodene sustave uključuju fizičko/kemijska svojstva tla te okolišne parametre kao što su temperatura i oborine. Na poljoprivrednim površinama, gnojidbom se povećava količina u vodi ekstrabilnog organskog ugljika za faktor 2,7 do 3,2 ovisno o vrsti dodanog gnojiva (Kalbitz i sur., 2000).

2.4. Sumpor u tlu

Organska tvar tla glavno je pohranilište i izvor sumpora. Sumporne vrste u SOM najbolje su prezentirane s organskim sulfidima, sufoksidima, sulfonatima i sulfatima, slika 2.9. (Schroth i sur., 2007).

Slika 2.9. Organski spojevi sa sumporom.
Najveća frakcija S u listincu čine organski sulfidi ali njegovom progresivnom razgradnjom, frakcija sulfonata i sulfata se povećava. Mikrobnog biomasa tla je ključna pokretačka sila u oslobađanju sumpora iz organske tvari.

Reaktivnost sumpora ovisi o njegovim kemijskim vrstama. Sastav SOM i geokemijski okoliš, određuju specijaciju S. Reaktivni oblici sumpora određuju njegovu pokretljivost u sustavu tla, utječu na sastav organske tvari tla, mobilnost metala, nutrienata i onečišćujući tvari (Schroth i sur., 2007 i reference u njemu).

Sumpor (S) je u tlu prisutan u organskom i anorganskom obliku. Oblici anorganskog S prikazani su u tablici 2.1. Najveća oksidirana forma sumpora je sulfat (SO$_4^{2-}$), valencija sumpora +6), dok je najveća reducirana forma sumpora sulfid (S$^2$). Stabilni spojevi sumpora imaju stupanj oksidacije: -2, +2, +4, +6. Stupnju oksidacije -1 sumpor ima u polisulfidima (Filipović i Lipanović, 1973).

**Tablica 2.1. Oblici anorganskog sumpora u tlu.**

(http://ishranabilja.com.hr/literatura/ishrana_bilja/S.pdf)

<table>
<thead>
<tr>
<th>Oksidacijski broj</th>
<th>Sumporne vrste</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>-2</td>
<td>Sulfidi (S$^{2-}$)</td>
</tr>
<tr>
<td>-1</td>
<td>Polisulfidi (M$_2$Sn; M-alkalijski metal)</td>
</tr>
<tr>
<td>0</td>
<td>Elementarni (S$^0$)</td>
</tr>
<tr>
<td>+2</td>
<td>Tiosulfati (S$_2$O$_3^{2-}$)</td>
</tr>
<tr>
<td>+4</td>
<td>sulfiti (SO$_3^{2-}$)</td>
</tr>
<tr>
<td>+6</td>
<td>sulfati (SO$_4^{2-}$)</td>
</tr>
</tbody>
</table>
Tla umjerenog klimata imaju ukupan sadržaj summar od 0,005 – 0,040%. S dubinom tla, količina summar opada. U ocjeditiim i prozračnim tlima, najveći dio S nalazi se u organskoj tvari (60 - 90% ukupnog S tla) (Vukadinović i Vukadinović, 2011).

Studije su pokazale kako 10 - 20% topljivog summara u tlu i podzemnim vodama može biti vezano za topljivu organsku tvar (Dissolved Organic Matter, DOM) te otopljeni organski summar (Dissolved Organic Sulfur, DOS), u nekim slučajevima (ovisno o sezoni i području), može biti značajan konstituent ukupnog toka summara iz kopnenog u vodeni okoliš. Produkcija DOS je veća u ljetu što podržava ideju da je stvaranje otopljene organske frakcije summara vezana za mikrobiološku aktivnost. DOS je značajan konstituent vode u tlu i važna frakcija za mobilnost summara u ekosustavu. DOS je sklon ispiranju, posebice zbog toga što obogaćuje hidrofilnu frakciju otopljene organske tvari koja pokazuje slabu sorpciju i zadržavanje u tlu (Kasier i Guggenberger, 2005).


2.5. Organska tvar u prirodnim vodenim sustavima

U prirodnim vodama nalazi se kompleksna smjesa organskih spojeva koji se međusobno razlikuju po količini, porijeklu, sastavu i fizičko – kemijskim svojstvima. Prema porijeklu, organska tvar u prirodnim vodama dijeli se na pedovenu, akvagenu i antropogenu
organsku tvar. Organska tvar pedogenog porijekla u vode dospijeva ispiranjem zemljišta. Huminske tvari su glavni sastojak organske tvari u prirodnim vodama.

Prisutna organska tvar dijeli se na otopljenu i suspendiranu organsku tvar. Suspendirani organski ugljik ima utjecaj na fotochemiju površinske vode (raspršenje svijetla na česticama) a može reducirati bioraspoloživost onečišćivala (adsorpcija toksičnih tvari na čestice) (Miller i Zepp, 1979). Suspendirani POC kemijski je labilan te pri re-suspendiziji i razgradnji generira labilne oblike organske tvari (Kieber i sur., 2006).

DOM parametar je koji se najčešće koristi za izražavanje sadržaja organske tvari u prirodnim vodama. Koncentracija DOC u prirodnim slatkovodnim sustavima, kreće se u rasponu od ~1 do 60 mg C dm$^{-3}$ ali je većinom prisutna od 1–5 mg C dm$^{-3}$ (McDonald i sur., 2004). Otopljena organska tvar ima središnju ulogu u biogeokemiji i fotokemiji prirodnih voda; utječe na stanje, raspadelju i sudbinu tragova metala i organskih onečišćivala (stvara kompleksne s fosfornim spojevima, metalnim kationima i toksičnim tvarima) a humusni DOC promjenom boje vode utječe na raspon fotičke zone (površinski sloj u moru, do dubine oko 100 m, u kojem se postupno upija sunčeva svjetlost). (Dunalska i sur., 2004 i reference u njemu). U različitim dijelovima Europe, uočeno je povećanje DOC koncentracija u potocima i jezerima (Skjelkvale i sur., 2001; Hejzlar i sur., 2003; Evans i sur., 2005) što ima negativan učinak na kvalitetu i habitus vode (Delpla i sur., 2009); vode poprimaju žutu do smeđu boju, dolazi do rasta mikroorganizama i pokretljivosti toksičnih tvari a sve to može narušiti ravnotežu vodenog ekosustava i izazvati onečišćenje izvora pitke vode (Lavonen i sur., 2013).

Za bolje razumijevanja ponašanja organske tvari u vodenom okolišu, potrebno je istraživanje površinske aktivnosti. Naime, za biogeokemijske procese u prirodnim vodnim sustavima, fizičko-kemijska svojstva organske tvari su važnija od količine tvari. Organska tvar koja ima površinski aktivna svojstva, procesima adsorpcije koncentrira se na prirodnim granicama faza vode s atmosferom, sedimentom i živom i neživom dispergiranom tvari. Na taj način, površinski aktivne tvari (PAT) određuju fizičko-kemijska svojstva prirodnih međupovršina i utječe na procese prijenosa tvari i energije, na uklanjanje tragova elemenata iz vode adsorpcijom na čestice te na stabilnost koloidnih sustava u vodama (Čosović i Vojvodić, 1998). Prema tome, PAT predstavljaju vrlo važan i reaktivan dio otopljenje organske tvari u prirodnim vodama.
Površinsko aktivne organske molekule uslijed svoje amfipatske strukture imaju mogućnost akumulacije i orijentirane adsorpcije na granici faza. Organska molekula koja je površinski aktivna u svojoj strukturi sadrži hidrofobni i hidrofilni dio. Kao hidrofilne grupe označene su: fosfatna (PO$_4^{3-}$), amin (–NH$_2$), sulfatna (SO$_4^{2-}$), karboksilna (–COOH), esterska (–COO–) i dr., a kao hidrofobne, nepolarne grupe, aromatski ili alifatski dijelovi molekula. Takve molekule, u vodenom okolišu hidrofilnim dijelom orijentiratiraju se prema vodi, dok hidrofobnim dijelom nastoje izbjeći kontakt s vodom što uzrokuje njihovo akumuliranje na međupovršini (slika 2.10.).

Slika 2.10. Shematski prikaz ponašanje PAT na granici faza zrak/voda.

Adsorpcija PAT na graničnim površinama odvija se hidrofilnim, elektrostatskim, hidrostatskim, hidratacijskim i hidrofobnim interakcijama. Hidrofilne interakcije ovise o vrsti prisutnih funkcionalnih skupina kao što su: hidroksilna, amin, karboksilna skupina, kao i o ionskim grupama koje određuju elektrostatsku hidrataciju. Hidrofobne i elektrostatske (ionske) interakcije imaju važnu ulogu u ponašanju otopljenih vrsta na međupovršinama zrak/voda, voda/kruta čestica.

Huminske tvari su najstabilniji produkti razgradnje organske tvari u prirodi i čine glavnu frakciju otopljenih organskih tvari u prirodnim vodama. Huminska kiselina, zajedno s fulvinom, čini 50% otopljenog organskog ugljika u većini prirodnih voda. Humusni materijal ima svojstva površinske aktivnosti koju uzrokuje prisutnosti hidrofilnih i hidrofobnih segmenata unutar makromolekularne strukture.
2.6. Reducirani sumporni spojevi u prirodnim vodenim sustavima

Reducirani sumporni spojevi (reducirane sumporne specije, RSS) su grupa spojeva koji sadrže sumpor u oksidacijskom stanju -2 i 0 a uključuju organske i anorganske spojeve. Općenito, najvažniji članova RSS u prirodnim vodama su: sulfidi (H₂S, HS⁻), organski tioli (npr. CH₃SH), anorganski i organske di- i polisulfidi ili polisulfani (HₓSₙ₋²ₓ, CH₃SₓSH, CH₃SₓCH₃) te otopljeni molekula S⁰ (Ciglenečki i Ćosović, 1996).

RSS imaju važnu biogeokemijsku ulogu u različitim prirodnim vodenim sustavima. Velika potrošnja kisika koja premašuje njegovo opskrbljivanje u prirodnim vodama dovodi do pojave anoksičnih uvjeta. Ovisno o redoks uvjetima koji vladaju u anoksičnim sustavima odvijaju se različite oksido-reduksijske reakcije i prevladavaju određene specije u odgovarajućim oksidacijskim stanjima. Posljedica oksidacije organske tvari je pojava anoksičnih uvjeta i redukcija sulfata.

Istraživanje RSS u anoksičnom vodenom okolišu doprinosi boljem razumijevanju geokemijskih procesa u anoksičnim sredinama kao i redoks procesa vezanih za specijaciju sumpora (Bura-Nakić, 2013).
3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Područje istraživanja

3.1.1. Geologija područja

Područje OGK lista Sisak (Pikija i sur., 1986) nalazi se u krajnjem jugozapadnom dijelu Panonskog bazena. Najstarije stijene ovoga područja otkrivene su bušenjem, a radi se o različitim metamorfitima: kvarc-kloritskim, kvarc-sericitskim i kvarc-karbonatnim škriljavcima. Najstarije stijene na površini su gornjokredni sedimenti i magmatiti. Kenozojske naslage su najrasprostranjenije na površini. Područje istraživanja nalazi se u sjeveroistočnom dijelu lista (slika 3.1.).

Središnji dio doline rijeke Save je uglavnom ravnčarsko, a dijelom i močvarno područje, sa srednjom nadmorskom visinom od oko 100 m i s maksimalnom visinskom razlikom od 10m. Kvartarne naslage prekrivaju više od polovine površine lista i izgrađuju dolinu rijeke Save na području istraživanja. Sedimenti koji se nalaze u tom području su holocenske starosti i aluvijalnog, deluvijalno-proluvijalnog i barskog podrijetla. Sjeverno od područja istraživanja nalazi se Moslavačka gora, čiji je središnji dio dominantno izgrađen od magmatskih stijena (granita, granodiorita, pegmatita, aplitiga) i metamorfnih stijena (gnajseva, amfibolita, mramora i škriljavaca). Rubne dijelove Moslavačke gore prekrivaju neogenski sedimenti (lapor, vapnenci te srednjezrnastosti i sitnozrnastnosti klastiti).

Poplavni sedimenti znatno su rasprostranjeni u dolinama Save, Kupe, Lonje i Gline. Prevladavajući sedimenti su glinoviti i pjeskoviti siltovi, a podređeno su zastupljeni sitnozrnasti pijesci. U sedimentima prevladavaju kupeni i slatkovodni (barski i jezerski) makrofosili. Debljina poplavnih sedimenata varira ovisno o podlozi, a uglavnom iznosi do 5m. U većem dijelu područja doline Save neposredna podloga ovih sedimenata je močvarni prapor (les). Barski sedimenti izdvojeni su morfološki u najnižim dijelovima doline Save, a podloga su im nepropusni močvarni sedimenti. Ta su područja veći dio godine pod vodom, zbog čestih poplava i slabog otjecanja oborinskih voda. Barski sedimenti su debljine do 1m, a zastupljeni su glinama i glinovitim siltovima, uglavnom zelenkasto i plavčasto obojenim, ili tamnosivim do crnim (u dijelovima s povećanim udjelom organske tvari). Terasni sedimenti prisutni su u južnom dijelu istraživanog područja (slika 3.1.), u dolini rijeke Save. Prema načinu postanka i morfološki sedimenata tijela, terase su općenito
zaravnjena područja, koja su najčešće nastala erozijom i akumulacijom materijala vodenim tokovima. Litološki sastav im varira: od siltova, pijesaka, do šljunaka. Prevladavaju siltovi, koji su često i pjeskoviti, a često i slični praporima. Mjestimično su prisutni i sedimenti mrtvaja, koje se na terenu zapažaju kao karakteristična lučna ili izdužena udubljenja (označeni s „am“ na slici 3.1.). Nastale su prirodnim napuštanjem korita ili pak reguliranjem vodotoka. Različitog su stupnja razvoja, od onih koje su stalno ispunjene vodom (u ovom području su čestog lokalnog naziva „Stara Sava“), do plitkih udubljenja u reljefu, koje su zamočvarene samo u kišnom periodu i često su intenzivno obrasle vodenim biljem. Sedimenti mrtvaja su uglavnom pijesci različitih veličina zrna te siltovi i siltozne gline s varijabilnim udjelima organske tvari (Pikija, 1986).

**Slika 3.1.** Geološka karta područja istraživanja: a₁ - sedimenti terasa; am - sedimenti mrtvaja; ap - sedimenti poplava; b - barski sedimenti; slovom X na slici je označena lokacija istražnog polja (prema Pikija i sur., 1986).
3.1.2. Melioracijsko pokusno polja „Jelenščak”, Kutina

Uzorci tla i drenažne vode uzimani su na hidromelioriranom pseudoglej-glejnom tlu, na pokusnom polju „Jelenščak”, Kutina, na području srednje Posavine, gdje se nalazi i najveće močvarno područje u ovom dijelu Europe (Park prirode Lonjsko polje), slika 3.2.

Slika 3.2. Lokacija melioracijskog pokusnog polja na području srednje Posavine na preglednim geografskim kartama Republike Hrvatske (Šimunić i sur., 2011).

Pokusno polje zauzima površinu od 34 200 m² (slika 3.3). Područje karakterizira relativno ravan oblik reljefa koji se nalazi na prosječnoj nadmorskoj visini od 95,0 - 98,0 m. Nizinski dio područja čine hidromorfna tla sa svim oblicima suvišnog vlaženja.
Slika 3.3. Površina melioracijskog pokusnog polja „Jelenščak” označena crvenim okvirom; (www.googlemaps.com).

Važnije značajke pseudoglej – glejnog tla prikazane su u tablici 3.1., a profil tla na slici 3.4.


<table>
<thead>
<tr>
<th>Horizont</th>
<th>Dubina (cm)</th>
<th>Sadržaj čestica (%)</th>
<th>Poroznost (%)</th>
<th>Kapacitet (%)</th>
<th>Volumna gustoća (kg/dm³)</th>
<th>Vodopropusnost (m/dan)</th>
<th>pH</th>
<th>KCl (%)</th>
<th>Humus (%)</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>Ap</td>
<td>0-35</td>
<td>47</td>
<td>46</td>
<td>48</td>
<td>44</td>
<td>4</td>
<td>1,35</td>
<td>0,011</td>
<td>5,3</td>
</tr>
<tr>
<td>Bt.g</td>
<td>35-75</td>
<td>45</td>
<td>48</td>
<td>49</td>
<td>45</td>
<td>4</td>
<td>1,48</td>
<td>0,011</td>
<td>5,2</td>
</tr>
<tr>
<td>Gso</td>
<td>75-115</td>
<td>55</td>
<td>39</td>
<td>46</td>
<td>42</td>
<td>4</td>
<td>1,40</td>
<td>0,011</td>
<td>7,1</td>
</tr>
</tbody>
</table>

Ap - akumulativni humusni horizont; Bt.g - iluvijalni horizont; Gso - glejni horizont

Kako je vidljivo iz tablice 3.1. tekstura tla je do 0,75 m dubine praškasta glina, a s povećanjem dubine od 0,75 do 1,15 m, smanjuje se sadržaj gline. Tlo se može svrstati u poroznu kategoriju s visokim kapacitetom za vodu i vrlo malim kapacitetom za zrak, kao i vrlo malom vodopropusnošću. Sadržaj humusa je dobar.

Na slici 3.5. prikazana je skica melioracijskog pokusnog polja. Tlo je drenirano s četiri različita razmaka drenažnih cijevi (15 m, 20 m, 25 m i 30 m), postavljenih u četiri ponavljanja. Drenirane varijante imaju površinu: 1425 m² (za razmak cijevi od 15 m), 1900 m² (20 m), 2375 m² (25 m) i 2850 m² (30 m). Iznad drenažnih cijevi postavljen je kontaktni materijal šljunak. Dužina cijevi na svim varijantama je 95 m, promjer 65 mm, prosječni pad 3% i prosječna dubina 1 m. Suvišne vode ulijevaju se izravno iz cijevi u otvoreni melioracijski kanal (slika 3.6. i 3.7.).

3.2. Uzorkovanje

3.2.1. Uzorkovanje tla

Uzorci tla uzimani su na četiri točke, međusobno udaljene od 50 do 100 m, na dvije dubine (0 - 25 cm i 25 - 50 cm), 2015. godine. Priprema uzoraka provedena je prema normi HRN ISO 11464 (2004). Uzorci su osušeni na zraku, samljeveni, prosijani kroz sito promjera 2 mm i homogenizirani.

3.2.2. Uzorkovanje drenažne vode

Uzorci drenažne vode sakupljani su na izljevu drenažnih cijevi u kanal (slika 3.7.), u polietilenske boce (0,5 dm$^3$).


Podaci o količini oborina dobiveni su od meteorološke postaje Sisak, koja je udaljena 15 km od eksperimentalnog polja. Na slici 3.8. prikazana je ukupna mjesečna količina oborina u promatranom razdoblju.

(http://klima.hr/klima.php?id=k2&param=k2_1&elmet=oborina)

**Slika 3.8.** Ukupna mjesečna količina oborina u istraživanom razdoblju

(http://klima.hr/klima.php?id=k2&param=k2_1&elmet=oborina)

### 3.3. Analitičke metode


Otopljeni i suspendirani organski ugljik (DOC i POC) u drenažnoj vodi mjereni su metodom visoko temperaturne katalitičke oksidacije s nedisperznom infracrvenom detekcijom uz Pt/Si katalizator. Kod određivanja DOC, uzorci drenažne vode filtrirani su preko staklenog filtra Whatman GF/F, veličina pora 0,7 µm koji je potom korišten za mjerenje POC. Za analizu DOC korišten je Shimadzu (Japan) TOC-VCPH analizator ugljika dok je POC određen uz pomoć modula za krute uzorke SSM-5000A povezanim s TOC-VCPH analizatorom ugljika kalibriranim s glukozom.
Površinski aktivne tvari (PAT) određene su elektrokemijskom tehnikom fazno osjetljive voltametrije izmjenične struje (a.c. voltametrija), temeljenoj na mjerenjima adsorpcijskih učinaka PAT na potencijalu −0,6 V prema Ag|AgCl elektrodi, na površini žive elektrode (Ćosović i Vojvodić, 1998). Relativna, ukupna koncentracija PAT nepoznate smjese izražena je u ekvivalentima (mg dm$^{-3}$) modelne površinski aktivne tvari, Tritona-X-100, u filtriranim uzorcima. Za navedena mjerenja korišten je instrument μ-Autolab povezan sa GPES 4.6 softwarom (ECO-Chemie, Nizozemska).

Reducirane sumporne vrste (RSS) karakterizirane su i kvantificirane elektrokemijskom metodom, cikličkom voltametrijom prema standardu Na$_2$S (Ciglenečki i Ćosović, 1997; Bura-Nakić i sur., 2009). Metoda uz postupak zakiseljavanja uzoraka tijekom mjerenja omogućuje određivanje prisutnosti sulfida u odnosu na nehlapljive sumporne vrste, elementni S te ostale organosumporne spojeve. Mjerenja su provedena na automatskoj Hg elektrodi (VA Stand 663, Metrohm, Švicarska) spojenoj na μ-Autolab, elektrokemijski potenciostat, kontroliran s GPES 4.6 softwarom (ECO-Chemie, Nizozemska).

Kiselost uzoraka mjerena je pH metrom, model Metrohm 691.

Za određivanje redoks potencijala (Eh) drenažne vode, korišten je prijenosni pH/redoks metar 913 (Methrom, Švicarska).
Istraživanje oblika ugljika i sumpora u hidromelioriranom tlu i drenažnoj vodi provedeno je na melioracijskom pokusnom polju „Jelenščak” Kutina, na hidromelioriranom pseudoglej-glejnom tlu, u 2015./2016. godini.

4.1. Raspodjela ukupnog ugljika i sumpora u hidromelioriranom tlu

Vertikalna i horizontalna raspodjela ukupnog ugljika (C) i sumpora (S) u tlu (na 4 različite točke), u dvije sezone (zima/proljeće) 2015. godine, prikazana je na slici 4.1. i 4.2.

Na dubini od 0-25 cm, u veljači, količina C se kretala od 1,03% do 1,96% (srednja vrijednost 1,54%), a u svibnju, od 1,37% do 1,82% (srednja vrijednost 1,54%). Na dubini od 25-50 cm utvrđene su niže vrijednosti sadržaja ugljika: u veljači od 0,91% do 1,06% (srednja vrijednost 0,99%), u svibnju od 0,71% do 1,46% (srednja vrijednost 0,95%). Iz prikazanih rezultata, vidljivo je kako s dubinom količina ugljika opada, dok sezonska razlika u količini C nije izražena.
Slika 4.2. Raspodjela sumpora u različitim sezonama 2015. god. i na različitim dubinama, na hidromelioriranom tlu, na pokusnom polju „Jelenščak” Kutina.

Srednja vrijednost ukupnog sumpora (S) na dubini od 0 do 25 cm bila je u veljači (0,047%) a u svibnju (0,040%) odnosno na dubini od 25 do 50 cm bila je nešto viša u veljači (0,042%) nego u svibnju (0,034%). Maksimalna vrijednost izmjerena je na prvoj dubini u veljači (0,055%).

Radi usporedbe, u tablici 4.1. prikazani su rezultati ukupnog organskog ugljika (TOC) i ukupnog S u sedimentu različitih prirodnih vodenih sustava (slatkovodnih, morskih i anoksičnih); vrijednosti C i S znatno veće nego u promatranom hidromelioriranom tlu.

Tablica 4.1. Ukupni organski ugljik (TOC) i ukupni sumpor (TS) u sedimentu, u različitom vodnom okolišu (Ciglenečki i sur., 2015).

<table>
<thead>
<tr>
<th>Sediment</th>
<th>TOC (%)</th>
<th>TS (%)</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>Jezero Visovac (sezonsko anoksični slatkovodni sustav)</td>
<td>1,0 - 3,8</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>Jezero Rogoznica (anoksični morski sustav)*</td>
<td>3,5 - 7,0</td>
<td>0,34 - 0,80</td>
</tr>
<tr>
<td>Jezero Mir u NP Talaščica (povremeno anoksičnoslano jezero)*</td>
<td>3,5 - 10</td>
<td></td>
</tr>
</tbody>
</table>

* neobjavljeni rezultati
4.2. Oblici ugljika i sumpor u drenažnoj vodi na hidromelioriranom tlu

U tablici 4.2. prikazani su rezultati istraživanja organskog ugljika i sumpornih reduciranih vrsta u drenažnoj vodi, na hidromelioriranom tlu, na pokusnom polju „Jelenščak” Kutina.

Tablica 4.2. Parametri istraživani u drenažnoj vodi: otopljeni organski ugljik, DOC (mg C dm\(^{-3}\)), suspendirani organski ugljik, POC (mg C dm\(^{-3}\)), ukupnog organskog ugljika, TOC (mg C dm\(^{-3}\)), površinski aktivne tvari, PAT (mg dm\(^{-3}\) ekv. Triton-X-100), organska i anorganska frakcija reduciranih sumpornih vrsta (RSS), μmol dm\(^{-3}\) i pH vrijednost.

<table>
<thead>
<tr>
<th>Br.d.c.</th>
<th>Datum</th>
<th>pH</th>
<th>DOC</th>
<th>POC</th>
<th>TOC</th>
<th>PAT</th>
<th>RSS\text{_org}</th>
<th>RSS\text{_anorg}</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>1.</td>
<td>19.2.2015</td>
<td>7,63</td>
<td>3,01</td>
<td>0,39</td>
<td>3,40</td>
<td>0,45</td>
<td>n.m.</td>
<td>n.m.</td>
</tr>
<tr>
<td>2.</td>
<td>19.2.2015</td>
<td>7,67</td>
<td>9,93</td>
<td>3,51</td>
<td>13,44</td>
<td>0,42</td>
<td>0,09</td>
<td>0,19</td>
</tr>
<tr>
<td>3.</td>
<td>19.2.2015</td>
<td>7,79</td>
<td>4,14</td>
<td>1,09</td>
<td>5,22</td>
<td>0,35</td>
<td>0,06</td>
<td>0,18</td>
</tr>
<tr>
<td>4.</td>
<td>19.2.2015</td>
<td>7,86</td>
<td>1,07</td>
<td>0,11</td>
<td>1,17</td>
<td>0,11</td>
<td>0,13</td>
<td>0,23</td>
</tr>
<tr>
<td>1.</td>
<td>26.5.2015</td>
<td>7,64</td>
<td>6,62</td>
<td>0,52</td>
<td>7,14</td>
<td>0,39</td>
<td>n.d.</td>
<td>n.d.</td>
</tr>
<tr>
<td>2.</td>
<td>26.5.2015</td>
<td>7,35</td>
<td>8,01</td>
<td>0,76</td>
<td>8,77</td>
<td>0,42</td>
<td>n.d.</td>
<td>n.d.</td>
</tr>
<tr>
<td>3.</td>
<td>26.5.2015</td>
<td>7,96</td>
<td>4,37</td>
<td>1,19</td>
<td>5,56</td>
<td>0,41</td>
<td>n.d.</td>
<td>n.d.</td>
</tr>
<tr>
<td>4.</td>
<td>26.5.2015</td>
<td>7,76</td>
<td>5,37</td>
<td>0,74</td>
<td>6,11</td>
<td>0,41</td>
<td>n.d.</td>
<td>n.d.</td>
</tr>
<tr>
<td>1.</td>
<td>18.2.2016</td>
<td>7,05</td>
<td>4,79</td>
<td>2,20</td>
<td>6,99</td>
<td>0,21</td>
<td>n.d.</td>
<td>n.d.</td>
</tr>
<tr>
<td>2.</td>
<td>18.2.2016</td>
<td>7,02</td>
<td>4,12</td>
<td>1,34</td>
<td>5,46</td>
<td>0,22</td>
<td>n.d.</td>
<td>n.d.</td>
</tr>
<tr>
<td>3.</td>
<td>18.2.2016</td>
<td>7,18</td>
<td>2,49</td>
<td>0,51</td>
<td>3,01</td>
<td>0,25</td>
<td>n.d.</td>
<td>n.d.</td>
</tr>
<tr>
<td>4.</td>
<td>18.2.2016</td>
<td>7,37</td>
<td>2,27</td>
<td>0,33</td>
<td>2,60</td>
<td>0,26</td>
<td>n.d.</td>
<td>n.d.</td>
</tr>
</tbody>
</table>

d.c. – drenažna cijev; n.d. – nije detektirano; n.m. – nije mjereno;
4.2.1. Oblici organskog ugljika u drenažnoj vodi

U drenažnoj vodi, istražene su razine otopljenog i suspendiranog organskog ugljika. Ukupni organski ugljik izračunat je kao suma izmjerenog otopljenog i suspendiranog organskog ugljika (TOC = POC + DOC). Koncentracije TOC kretale su se u rasponu od 1,17 do 13,44 mg C dm$^{-3}$ (srednja vrijednost: 5,74 ± 3,25 mg C dm$^{-3}$), tablica 4.2.

Otopljeni organski ugljik dominantna je frakcija TOC, s udjelom od 69% do 93%. Koncentracije otopljenog organskog ugljika (DOC) u drenažnoj vodi, uzetoj iz različitih cijevi u isto vrijeme, znatno su se razlikovale. To je vjerojatno posljedica različitog protoka količine vode kroz različite drenažne cijevi (Šimunić i sur., 2002). Koncentracije DOC bile su u rasponu od 1,07 do 9,93 mg C dm$^{-3}$ (srednja vrijednost: 4,68 ± 2,52 mg C dm$^{-3}$). Najveća DOC vrijednost (9,93 mg C dm$^{-3}$) izmjerena je u drenažnoj vodi uzetoj iz cijevi označenoj brojem 2, u veljači 2015., za vrijeme snježnih oborina. Isto tako visoka vrijednost DOC (8,008 mg C dm$^{-3}$), u vodi iz iste cijevi, utvrđena je u svibnju kada je zabilježena i visoka količina oborina (171 mm), slika 3.8. U uzorku vode iz iste cijevi, uzorkovane u veljači 2016., vrijednost DOC koncentracija bila je dvostruko manja (4,12 mg C dm$^{-3}$). Nadalje, najveća srednja vrijednost DOC u drenažnoj vodi, iz četiri različite cijevi, za isto vrijeme uzorkovanja, određena je u svibnju 2015. (6,10 mg dm$^{-3}$). Prema tome, velika količina oborine tj. hidrološka stanja mogu biti važan čimbenik koji uvjetuje razine DOC u drenažnoj vodi.

Frakcija POC u ispitivanim uzorcima drenažne vode bila je od 3 do 13 puta manja od frakcije DOC. Koncentracije POC bile su u rasponu od 0,11 do 3,51 mg C dm$^{-3}$ (srednja vrijednost: 1,06 ± 0,96 mg C dm$^{-3}$). Najveća vrijednost izmjerena je u vrijeme topljenja snijega kada je izmjerena i najviša vrijednost koncentracije DOC. Utvrđena je značajna korelacija između ova dva parametra ($r = 0,68, p = 0,015$).

Dobivene vrijednosti DOC i POC u drenažnoj vodi uspoređene su s onim određenim u različitom prirodnim vodenim sustavima, na području Hrvatske (tablica 4.3.). Najviše sličnosti s obzirom na izmjerene koncentracije DOC su s riječnim i močvarnim sustavima dok se koncentracije POC u drenažnoj vodi mogu usporediti s vrijednostima izmjerenim u oborinama.
**Tablica 4.3.** Koncentracije DOC, POC (mg C dm$^{-3}$) i PAT (mg dm$^{-3}$ ekv. Tritona-X-100) u površinskim vodama.

<table>
<thead>
<tr>
<th>Vodeni sustav</th>
<th>DOC</th>
<th>POC</th>
<th>PAT</th>
<th>Literatura</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>Jezero Brljanski (NP Krka, Hrvatska)*</td>
<td>0,51 - 1,53</td>
<td>0,07 - 0,73</td>
<td>0,02 - 0,15</td>
<td>Ciglenečki i sur., 2015</td>
</tr>
<tr>
<td>Jezero Visovac (NP Krka Hrvatska)*</td>
<td>0,40 - 1,48</td>
<td>0,11 - 1,67</td>
<td>0,01 - 0,17</td>
<td>Ciglenečki i sur., 2015</td>
</tr>
<tr>
<td>Estuarij rijeke Krke*</td>
<td>0,6 - 2,0</td>
<td>0,10 - 0,50</td>
<td>0,022 - 0,14</td>
<td>Marguš i sur., 2016</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td>Vojvodić **</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td>osobna komunikacija</td>
</tr>
<tr>
<td>Rijeka Sava</td>
<td>1,57 - 3,83</td>
<td>n.m.</td>
<td>0,17 - 0,62</td>
<td>Orlović-Leko i sur., 2004</td>
</tr>
<tr>
<td>Rijeka Drava, Osijek</td>
<td>4,91</td>
<td>n.m.</td>
<td>0,067</td>
<td>Cvrković-Karlocii i sur., 2011</td>
</tr>
<tr>
<td>Rijeka Dunav, Batina</td>
<td>4,21</td>
<td>n.m.</td>
<td>0,079</td>
<td>Cvrković-Karlocii i sur., 2011</td>
</tr>
<tr>
<td>Kopački rit</td>
<td>10,13</td>
<td>n.m.</td>
<td>0,077</td>
<td>Cvrković-Karlocii i sur., 2011</td>
</tr>
<tr>
<td>Kiša (&quot;bulk” uzorci) (kontinentalna Hrvatska)</td>
<td>0,67- 4,03</td>
<td>0,04 - 3,09</td>
<td>0,055 - 0,45</td>
<td>Orlović-Leko i sur., 2009; 2010</td>
</tr>
<tr>
<td>Porna voda (obalni morski sediment, sloj do 25 cm dubine, ispod anoksičnog vodenog sloja bogatog s RSS)</td>
<td>30 - 120</td>
<td>n.m.</td>
<td>3 - 10</td>
<td>Ciglenečki i sur., 2006 neobjavljeni podaci</td>
</tr>
</tbody>
</table>

n.m. - nije mjereno; * raspon koncentracija za različite sezone u površinskom vodnom sloju do 10 m dubine; ** podaci od 2010. do 2011. god.
4.2.2. Karakterizacija otopljenog organskog ugljika (DOC)

Kvantitativna i kvalitativna karakterizacija DOC u uzorcima drenažne vode provedena je istraživanjem površinske aktivnosti (PA), elektrokemijskom metodom (a.c. voltametrijom). Relativno niske koncentracije otopljene organske tvari u prirodnim vodama kao i raznovrsnost spojeva predstavljaju problem pri karakterizaciji organskih tvari. Primjenom elektrokemijskih metoda za mjerenje adsorpcijskih učinaka na elektrodi što ih uzrokuju prisutne organske površinske aktivne tvari, moguće je na brz i jednostavan način odrediti ukupnu količinu tih tvari u istraživanom uzorku.

Na slici 4.3. prikazane su voltametrijske krivulje snimljene u filtriranim uzorcima vode uzete iz drenažne cijevi br. 2, u veljači i svibnju 2015., tablica 4.1. Odabrane uzorke karakterizira različita količina oborina i različita sezone uzorkovanja.

**Slika 4.3.** a.c. voltametrijske krivulje snimljene na potencijalu od -0,6 V, za različita vremena akumulacije: 15, 30, 60 i 120 s: 0,55 mol dm$^{-3}$ NaCl i u filtriranim uzorcima drenažne vode uzete iz cijevi br. 2 u različitim sezonama: (a) veljači i (b) svibnju 2015. godine (Orlović-Leko i sur., 2016).

Na temelju sniženja struje za uzorke u odnosu na struju u osnovnom elektrolitu (NaCl), određen je sadržaj ukupnih PAT u drenažnoj vodi a koncentracije su izražene kao ekvivalent Triton-X-100 u mg dm$^{-3}$. Postignuta vrijednost ukupne PA za uzorke iz
veljače/svibnja 2015. (slika 4.1.), ima istu vrijednost od 0,42 mg dm$^{-3}$ ekv. Triton-X-100 dok je vrijednost DOC bila različita (DOC = 9,928 mg C dm$^{-3}$, za uzorak iz veljače i 8,008 mg C dm$^{-3}$ za uzorak iz svibnja) (tablica 4.1.). Relativne koncentracije PAT za sve istraživane uzorke (N=12) bile su u području koncentracija od 0,105 do 0,454 mg dm$^{-3}$ ekv. Tritona-X-100 (srednja vrijednost: 0,323 ± 0,112), tablica 4.2. Najveća vrijednost izmjerena je u vrijeme topljenja snijega. Prema tablici 4.3., koncentracije PAT u drenažnoj vodi mogu se usporediti s vrijednostima izmjerenim u oborinama. Korelacija između PAT i DOC vrijednosti (r = 0,61; p = 0,035) statistički je značajna.

U svrhu procjene udjela hidrofilnih/hidrofobnih PAT, ispitana su adsorpcijska svojstva organske tvari nakon zakiseljavanja uzoraka na pH = 2. Pri niskim pH vrijednostima (pH = 2), prisutne hidroofilne PAT mogu dati jači adsorpcijski učinak na živinoj elektrodi. Radi se o organskim kiselinama čija je disocijacija ovisna o pH vrijednosti. Kod pH = 2, organske kiseline se protoniraju i postaju hidrofobnije te se jače adsorbiraju na Hg elektrodi, na potencijalu od -0,6 V (Orlović-Leko i sur., 2009). Raspon pH vrijednosti u promatranim uzorcima drenažne vode kretao se između 7,02 i 7,96 (tablica 4.1.). Nakon zakiseljavanja uzoraka, uočen je jači adsorpcijski učinak (11 - 50%). Temeljem navedenog kriterija, može se zaključiti kako u drenažnoj vodi prevladava organska tvar hidrofilnog karaktera tj. najviše su zastupljene polifunkcionalne organske kiseline koje protoniranjem postaju hidrofobnije te tako i adsorbabilnije na Hg elektrodi.

Gruba karakterizacija dominantnih PAT u ispitivani uzorcima drenažne vode provedena je usporedbom a.c. voltametrijskih krivulja (tj. oblik krivulje, broj pikova, pozicija pikova) dobivenih u mjerenim uzorcima, s krivuljama prethodno dobivenim za modelne tvari koje su reprezentativne za organske PAT u prirodnim vodama ili površinski aktivna onečišćavala (Orlović-Leko, 2001; Ćosović i sur., 2007). Voltametrijske krivulje prikazane na slici 4.3. imaju sličan oblik: ovalni desorpcijski val, bez oštri i dobro definiranih pikova. To ukazuje kako u promatranim uzorcima nema značajne razlike u svojstvima prisutnih adsorbabilnih organskih tvari. Općenito, postoje razlike u adsorpcijskom ponašanju između snažno adsorbabilnih, relativno malih molekula i hidrofilnih velikih molekula polimeras. Visoki, oštri i dobro definirani adsorpcijski pikovi, karakteristični su za tvari koje imaju relativno nisku molekulsku masu, dok niski i široki adsorpcijskih valovi ukazuju na prisutnost organskih makromolekula. Analizom a.c.
voltametrijskih krivulja dobivenih u drenažnoj vodi (slika 4.3.), utvrđena je velika sličnost s krivuljama dobivenim za huminsku/fulvinsku kiselinu (Gašparović, 1995).

Nakon razrjeđivanja (1:2) istraživani uzorak, uočeno je kako je uzorak prikazan na slici 4.3.b pokazao jači adsorpcijski učinak na Hg elektrodi što je upućivalo na prisutnost jako adsorbabilnih tvari (više hidrofobnih u prirodi). Adsorpcijsko ponašanje organskih spojeva na živinoj elektrodi može se opisati kompetitivnom adsorpcijom. Visoki sadržaj huminske frakcije mogao je zasjeniti druge organske komponente prisutne u manjem koncentracijskom rasponu i tek mjerenjem adsorpcijskog učinka PAT u razrijeđenim uzorcima, različite hidrofobne komponente, u kompeticiji s huminskim materijalom mogle sudići do izražaja. Čini se, kako velika količina oborina može dovesti do povećanja koncentracije snažno adsorbabilnih/hidrofobne tvari u drenažnoj vodi.

Graf prikazan na slici 4.4. vrlo je koristan za grubu i brzu karakterizaciju DOC a temelji se na usporedbi odnosa koncentracija PAT/DOC postignutih u istraživanim uzorcima drenažne vode s onim postignutim u modelnim tvarima, u ranijim istraživanjima (Ćosović i Vojvodić, 1998; Ćosović i sur., 2007).

Slika 4.4. Korelacija koncentracija PAT i DOC postignutih u uzorcima drenažne vode.
Na slici 4.4. linije odgovaraju modelnim tvarima koje su reprezentativne za otopljenu organsku tvar i u otopini tla. Odabrane modelne tvari relevantne su za organsku tvar u tlu i u otopini tla: huminska i fulvinska kiselina (huminske tvari), oleinska kiselina (lipidi), albumin (proteini) i ksantan (polisaharidi).

Razlika u nagibu krivulja na slici 4.4. ukazuje na odnos PAT/DOC a koleriraju s hidrofilnim/hidrofobnim tvarima. Kao što se može vidjeti, podaci za drenažnu vodu grupiraju se između linija za huminsku kiselinu (PAT/DOC = 0,04) i fulvinsku kiselinu (PAT/DOC = 0,17). To pokazuje kako je s aspekta hidrofobnosti/hidrofilnosti, prisutni PA materijal vrlo sličan.

4.2.3. Reducirane sumporne vrste (RSS)

Kvalitativna i kvantitativna karakterizacija reduciranih sumpornih vrsta (RSS), grupa spojeva koja sadrži sumpor u oksidacijskom stanju od −2 to 0, u uzorcima drenažne vode, provedena je korištenjem elektrokemijske metode, cikličke voltametrije (Ciglenečki i Čosović, 1997; Bura-Nakić i sur., 2009). Karakterizacija se temelji na mjerenju anorganske i organske frakcije RSS. Na slici 4.5. prikazan je ciklički voltamogram dobiven u filtriranom uzorku drenažne vode uzete iz cijevi br. 2, u veljači 2015.

Pik koji se pojavljuje na potencijalu oko −0,6 V vs. Ag|AgCl (potencijal depozicije, \( E_D = −0,2 \) V) mjera prisutnosti RSS što uključuje pojedine organske (tio spojeve) i anorganske sumpornih vrsta (sumpor, sulfide, polysulfide). Smanjenje visine istog pika nakon depozicije na potencijalu \( E_D = −0,4 \) V vs. Ag|AgCl, ukazuje na prisutnost organskih sumpornih spojeva (Krznarić i sur., 2001; Ciglenečki i Ćosović, 1997). Za kvantifikaciju glavnih sumpornih vrsta (organskih i anorganskih), korišten je kalibracijski dijagram natrijevog sulfida (Na₂S). Reducirane sumporne vrste detektirane su samo u uzorcima uzetim u veljači 2015. nakon obilnih snježnih oborina. Koncentracija RSS (anorganska i organska frakcija) nalazila se u rasponu od 0,24 i 0,36 \( \mu \text{mol} \text{ dm}^{-3} \), tablica 4.5. U anorganskoj frakciji vrijednosti RSS bile su u rasponu od 0,18 \( \mu \text{mol} \text{ dm}^{-3} \) do 0,23 \( \mu \text{mol} \text{ dm}^{-3} \). Organska frakcija sumpornih spojeva manje je zastupljena (od 25 do 36\%) s rasponom koncentracija od 0,06 \( \mu \text{mol} \text{ dm}^{-3} \) do 0,13 \( \mu \text{mol} \text{ dm}^{-3} \). Za usporedbu, u jezeru Visovac (anoksični slatkovodni sustav), u pridnenom vodenom sloju određene su koncentracije RSS u rasponu od 0,001 nmol dm\(^{-3}\) do 0,320 nmol dm\(^{-3}\) (Ciglenečki i sur., 2015). U jezeru Rogoznica (anoksični morski sustav), u pornoj vodi sedimenta, koncentracija ukupnih RSS kretale su se do 7x10\(^{-4}\) mol dm\(^{-3}\), s udjelom sulfida od 90\% (Ciglenečki i sur., 2006).
U uzorcima iz svibnja, RSS nisu detektirane što može biti posljedica obilnih oborina i učinka razrjeđenja frakcije sumpora u drenažnoj vodi na koncentracije niže od granice detekcije (1 nmol dm$^{-3}$). Drugi mogući uzrok je oksidoredukcijsko stanje tla. Naime, u uzorcima iz veljače 2016., prisutnost RSS nije detektirana, a u istim uzorcima izmjerene su visoke vrijednosti redoks potencijala, Eh (281 – 320 mV). Npr., Eh u anoksičnom sloju Rogozničkog jezera je oko -420 mV (Ciglenečki i sur., 2006). Prema literaturi Eh u tlu kreće se od +700 mV (oksidacijski uvjeti) do -300 mV (redukcijski uvjeti). U oksidacijskim uvjetima (Eh > +300 mV) tlo sadrži dovoljno kisika. U redukcijskim uvjetima (Eh ≤ -100 mV) organsku tvar razlažu anaerobni mikroorganizmi.

(http://ishranabilja.com.hr/literatura/Osnove%20agrikulture/Sastav%20i%20svojstva%20tla.pdf)
5. RASPRAVA

U ovom radu provedeno je istraživanje vertikalne raspodjele ukupnog ugljika i sumpora (na dubini od 0 - 25 cm i od 25 - 50 cm), na melioracijskom pokusnom polju „Jelenščak“, agrarnog područja u srednjoj Posavini.

Isto tako, provedena je kvantitativna i kvalitativna karakterizacija organske tvari i reduciranih sumpornih spojeva u drenažnoj vodi, na istom polju. Općenito, studij drenažne vode doprinosi boljem razumijevanju raspodjele organske tvari između kopnenih i vodenih sustava. Organska tvar u prirodnim vodama smjesa je različitih vrsta organskih spojeva. U ovom radu, gruba karakterizacija vrsta, prirode i reaktivnosti organske tvari provedeno je mjerenjem DOC, POC, organske i anorganske frakcije RSS te ukupna površinska aktivnost otopljene organske tvari. Pri tome su korištene specifične elektrokemijske metode koje daju koristan i sveobuhvatan uvid u fizikalno-kemijska svojstava otopljene organske tvari u drenažnoj vodi (Orlović-Leko i sur., 2016).

5.1. Raspodjela C i S u hidromelioriranom tlu

U tlu, maksimalna količina ugljika (1,96%) i sumpora (0,055%) određena je na dubini od 0 do 25 cm (slika 4.1. i 4.2.). Slične srednje vrijednosti C (1,44%) i nešto niže za ukupni sumpor (0,029%), utvrdili su Kisić i sur. (2011) u svojim istraživanjima kemijskih parametara poljoprivrednog tla na područje Ivanić Grada. Količina C mijenja se s dubinom sukladno s promjenom količine organske tvari. Općenito, gospodarenje i korištenje tala te klimatski i topografski uvjeti važni su čimbenici za skladištenje C u tlu (Kalbitz i sur., 2000 i reference u njemu). Isto tako, sadržaj sumpora opada s porastom dubine jer je sumpor uglavnom vezan za organsku tvar tla i mikrobiološke procese koji su najintenzivniji na dubini od 5-10 cm (Kaiser i Guggenberger, 2005). Nadalje, tlo istraživano u ovom radu, siromašnije na C i S u odnosu na sedimente slatkovodnih, morskih i anoksičnih vodenih sustava (tablica 4.1.).
5.2. Organska tvar u drenažnoj vodi

Koncentracije TOC bile su u rasponu od 1,17 do 13,44 mg C dm\(^{-3}\) (srednja vrijednost: 7,11 ± 3,71 mg C dm\(^{-3}\)), tablica 4.2. DOC je dominantna frakcija TOC s udjelom do 93% i rasponom koncentracija od 1,07 do 9,93 mg C dm\(^{-3}\) (srednja vrijednost: 4,68 ± 2.52 mg C dm\(^{-3}\)). Prema literaturnim podacima, koncentracija DOC u otopini tla kreću se od 2 do 35 mg C dm\(^{-3}\) (Michalzik i sur., 2001). Naši podaci za DOC u drenažnoj vodi, vrlo su slični vrijednostima dobivenim u riječnim i močvarnim sustavima (tablica 4.3.).


- u odsutnosti vode, organske komponente vezane su na mineralnu fazu tla tako da je kontaktno područje maksimalno
- u prisutnosti određene količine vode, pojedine organske molekule mogu se adsorbirati preko svojih funkcionalnih grupa na mineralnu površinu, dok je glavni dio njihove molekulске strukture uronjen u vodenu fazu
- velika količina molekula vode stvara sloj što isključuje organske molekule s mineralne površine.

Prema tome, u slučaju velike količine oborina ili topljenja snijega, ispire se DOC iz mineralne faze tla, adsorbiran na Al i Fe okside/hdrokside i mineralne gline. Adsorpcija DOC na mineralnu fazu ovisna je o pH tla (jača adsorpcija uočena je kod niskih vrijednosti pH), mineralogiji te količini Fe i Al oksida u tlu (Jardine i sur., 1998; Deb i Shukla, 2011).

Frakcija POC u ispitivanim uzorcima drenažne vode bila je od 3 do 13 puta manja od frakcije DOC. Koncentracije POC kretale su se u rasponu od 0,11 do 3,51 mg C dm\(^{-3}\) (srednja vrijednost: 1,06 ± 0,96 mg C dm\(^{-3}\)), a mogu se usporediti s vrijednostima izmjerenim u oborinama (tablica 4.3.). Utvrđena je značajna korelacija između parametara DOC i POC (r = 0,68, p = 0,015).
Veliki dio organskih tvari u prirodnim vodama posjeduje površinski aktivna svojstva te se određivanjem PAT može dobiti uvid u stanje vode u odnosu na organske tvari. Površinska aktivnost uzoraka vode mjera je sadržaja adsorbibilne organske tvari u svakom pojedinom uzorku a najčešće se izražava kao ekvivalentna količina neionskog tenzida T-X-100 koja proizvodi isti adsorpcijski učinak na elektrodi na potencijalu -0,6 V prema Ag|AgCl.

Relativne koncentracije ukupnih PAT u drenažnoj vodi, kretale su se u od 0,105 do 0,454 mg dm\(^{-3}\) ekv. Tritona-X-100 (srednja vrijednost: 0,323 ± 0,112). Vrijednosti PAT u drenažnoj vodi uspoređene su s onim dobivenim u oborinama (tablica 4.3.). Korelacija između koncentracija DOC i PAT (r = 0,61; p = 0,035) statistički je značajna. Međutim, površinska aktivnost ne ovisi samo o koncentraciji PAT već i o prirodi organskih molekula. Porast koncentracije PAT, može biti ili posljedica veće koncentracije PAT ili prisutnosti organskih molekula jače površinske aktivnosti determinirane različitim kemijskim svojstvima organskih molekula. Naime, i mala količina tvari jače površinske aktivnosti, mogu značajno doprinijeti jačini površinske aktivnosti kompleksne smjese spojeva (Orlović-Leko i sur., 2009).

Vrijednost pH ukazuje na neutralnu do slabo lužnatu drenažnu vodu (7,02 < pH < 7,96). Zakiseljavanjem filtriranih uzoraka drenažne vode na pH = 2, procijenjena su hidrofilna/hidrofobna svojstva organskih PAT. Organski spojevi s kiselim funkcionalnim grupama, ionskog tipa, protoniraju se pri pH = 2, postaju hidrofobnije te se jače adsorbiraju na elektrodi na potencijalu od 0,6 V. Kod svih istraživanih uzoraka došlo je do jače adsorpcije nakon zakiseljavanja što ukazuje na prisutnost PAT hidrofilnog tipa. Ovaj rezultat u skladu je s činjenicom da je organska tvar tla glavni izvor negativnog naboja. Naime, Tipping i Woof (1990) pokazali su da protoniranje funkcionalnih skupina može smanjiti topljivost (ili pokretljivost) DOM u tlu uslijed niskog pH. Takvo ponašanje pripisano je polifunkcionalnim organskim kiselinama, čije karakteristike naboja ovisi o opsegu disocijacije kiselih funkcionalne skupine. Pri visokom pH ove kiseline su negativno nabijeni zbog disocijacije karboksilnih i fenolnih hidroksilnih skupina, dok pri pH < 3, ove kiseline ponašaju se kao nenabijeni polimeri (Tate i Theng, 1980).

Karakterizacija otopljene organske tvari provedeno je na osnovi razvijenog modelnog sustava s odabranim organskim spojevima koji se nalaze u tlu i u prirodnim vodama kao produkti biološke aktivnosti i razgradnje. Izbabrane su prirodne PAT: albumin kao
predstavnik proteina, ksantan kao predstavnik proteina, ksantan kao predstavnik ugljikohidrata, oleinska kiselina kao model masnih kiselina, odnosno lipida te huminska i fulvinska kiselina. U svrhu karakterizacije organske tvari, adsorpcijska svojstva filtriranih uzoraka drenažne vode uspoređena su s onima dobivenima za različite modelne tvari relevantne za organske spojeve u tlu i prirodnim vodama (Čosović i sur., 2007), s ciljem boljeg razumijevanja kemijske prirode i porijekla dominantnog površinski aktivnog materijala. Voltametrijske krivulje različitih spojeva karakterizirani su specifičnim oblikom uslijed specifičnosti adsorpcijskoga ponašanja PAT na površini Hg elektrode uvjetovanog strukturom organske molekule i svojstvom hidrofobnosti. Postoji izrazita sličnost između voltamograma dobivenih za drenažnu vodu te sličnosti voltamograma dobivenih za organske geopolimere (tvari tipa huminske i fulvinske kiseline) te se može pretpostaviti kako je sličan površinski aktivan materijal prisutan u drenažnoj vodi. Međutim, velika količina oborina može povećati koncentraciju snažno adsorbabilnih/hdrofobnih tvari u drenažnoj vodi što je u ovom radu utvrđeno na temelju jačeg adsorpcijskog učinka PAT prisutnih u istraživanim uzorcima nakon njihovog razrjeđivanja.

Procjena potencijala različitih modelnih organskih tvari kao mogućih konstituenata drenažne vode) na osnovi površinske aktivnosti normalizirane na sadržaj DOC (slika 4.4.) ukazala je kako se vrijednost PAT/DOC za drenažnu vodu nalazi između 0,04 (huminska kiselina) i 0,17 (fulvinska kiselina). Ovaj rezultat ukazuje kako je u drenažnoj vodi prisutan sličan hidrofilni/hydrofobni površinski aktivni materijal.

5.3. Reducirane sumporne vrste u drenažnoj vodi

U drenažnoj vodi istraživanog područja, RSS utvrđene su samo u vrijeme topljenja snijega (2. 2015.) s najvišom ukupnom koncentracijom (anorganska + organska frakcija) od približno 0,4 µmol dm⁻³. Otopljena organska frakcija sumpornih spojeva bila je manje zastupljena (do 36%) s rasponom koncentracija od 0,06 µmol dm⁻³ do 0,13 µmol dm⁻³. U anorganskoj frakciji vrijednosti RSS bile su u rasponu od 0,18 µmol dm⁻³ do 0,23 µmol dm⁻³. S obzirom na pojavu RSS u uzorcima drenažne vode uzetim u veljači 2015. nakon obilnih snježnih oborina, te se može pretpostaviti kako je snježni pokrivač pogodovao stvaranju reduksijskih uvjeta u tlu (redoks potencijal nije mjeren). U istim uzorcima,
određene su i maksimalne koncentracije DOC, što ukazuje na intenzivne procese mikrobiološke razgradnje u tlu koji su vjerojatno rezultirali akumulacijom potencijalno otopljenih organskih tvari kao i RSS.
6. ZAKLJUČAK

U ovom radu, određene su razine ugljika i sumpora na hidromelioriranom tlu, u srednjoj Posavini. Maksimalna količina ugljika (1,96%) i sumpora (0,055%) utvrđena je na dubini od 0 do 25 cm.

Na istom području, u drenažnoj vodi, određene su koncentracije DOC, POC i RSS te vrijednosti pH. Izmjerene vrijednosti pH ukazuju na neutralnu do slabo lužnato vodu. Koncentracije TOC bile su u rasponu od 1,17 do 13,44 mg C dm\(^{-3}\) (srednja vrijednost: 7,11 ± 3,71 mg C dm\(^{-3}\)). DOC je dominantna frakcija s udjelom do 93% i rasponom koncentracija od 1,07 do 9,93 mg C dm\(^{-3}\) (srednja vrijednost: 4,68 ± 2,52 mg C dm\(^{-3}\)). Razine DOC najviše su ovisne o hidrologiji ali i oksidoreduktijskim uvjetima u tlu. Koncentracije POC su u rasponu od 0,11 mg C dm\(^{-3}\) do 3,51 mg C dm\(^{-3}\) (srednja vrijednost: 1,06 ± 0,96). Utvrđena je značajna korelacija između parametara DOC i POC (r = 0,68, p = 0,015).

Pojedini konstituenti DOC u drenažnoj vodi posjeduju površinski aktivna svojstva, koja se mogu proučavati elektrokemijskom metodom na temelju adsorpcijskim učincima na živinoj elektrodi. U promatranim uzorcima drenažne vode, PAT kretale se u području koncentracija od 0,105 do 0,454 mg dm\(^{-3}\) ekvivalenta Tritona-X-100 (srednja vrijednost: 0,323 ± 0,112). Korelacija između DOC i PAT vrijednosti (r = 0,61; p = 0,035) statistički je značajna.

Površinska aktivnost istraživanih uzoraka bila je ovisna o pH vrijednosti što ukazuje na prisutnost PAT hidrofilnog tipa (tj. polifunkcionalnih organskih kiselina). Međutim, u slučaju velikih oborina, utvrđena je prisutnost i hidrofobnih spojeva u drenažnoj vodi. Na temelju voltametrijskih krivulja te površinske aktivnosti normalizirane na sadržaj DOC može se zaključiti da u uzorcima drenažne vode prevladava tip organskog materijala koji je po adsorpcijskim svojstvima sličan prirodnom geopolimeru (huminske/fulvinske kiseline).

Reducirane sumporne vrste u koncentraciji do 0,4 μmol dm\(^{-3}\) i s udjelom organske frakcije sumpornih spojeva do 36%, detektirane su u drenažnoj vodi samo za vrijeme topljenja snijega jer je snježni pokrivač vjerojatno pogodovao stvaranju redukcijskih stanja u tlu.
Postignuti rezultati doprinose boljem razumijevanju unosa organskih tvari i sumpornih vrsta tj. različitih oblika ugljika i sumpora s hidromelioriranog tla, agrarnog područja, u površinske vode. Iako na relativno malom broju uzoraka nije bilo moguće procijeniti sezonsku varijabilnost promatranih parametara, utvrđeno je da koncentracije organskog ugljika najviše ovise o hidrologiji (tj. o sezoni). Nadalje, prisutnost kao i koncentracije RSS ukazuju na reduksijske uvjete u tlu koji se također sezonski izmjenjuju i vjerojatno su u većoj mjeri izraženiji nakon snježnih oborina.
7. LITERATURA


Marguš, M., Bura-Nakić, E., Dautović, J., Ciglenečki, I., Kerl, C., Lohmayer, R., Reithmaier, G. M. S., Planer Fridrich, B., Dupčić, I., Hrustić, E. Organska tvar, nutrijenti i metali u tragovima na granici faza slatka/morska voda u estuariju rijeke Krke, Knjiga radova znanstveno stručnog skupa Vizija izazovi u upravljanju zaštićenim područjima prirode u Republici Hrvatskoj: Aktivna zaštita i održivo upravljanje u Nacionalnom parku „Krka“. Šibenik, 2015. HR, u tisku


Web izvori:

Climate Education for Agriculture

Državni hidrometeorološki zavod

European Environment Agency

URL:http://articles.extension.org/pages/54401/basic-soilcomponents (19.01.2017)

Google.
URL: (https://www.google.hr/maps/@45.5630034,16.5211108,6074m/data=!3m1!1e3 (26.12.2016)
Ishrana Bilja. Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Zavod za kemiju, biologiju i fiziku tla.

Ishrana Bilja. Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Zavod za kemiju, biologiju i fiziku tla.


Physical Geography
URL: http://www.physicalgeography.net/fundamentals/10t.html (09.01.2017)

Springer link