

# Ukupne i raspoložive frakcije mikroelemenata u tlu

---

Grabić, Nikolina

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of agriculture / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Poljoprivredni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:151:731648>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-26**



Sveučilište Josipa Jurja  
Strossmayera u Osijeku

**Fakultet  
agrobiotehničkih  
znanosti Osijek**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Agrobiotechnical  
Sciences Osijek - Repository of the Faculty of  
Agrobiotechnical Sciences Osijek](#)



**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU**  
**POLJOPRIVREDNI FAKULTET U OSIJEKU**

**Nikolina Grabić**, apsolvent  
Preddiplomski studij Hortikultura

**UKUPNE I RASPOLOŽIVE FRAKCIJE MIKROELEMENATA U TLU**

**Završni rad**

**Osijek, 2015.**

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU  
**POLJOPRIVREDNI FAKULTET U OSIJEKU**

**Nikolina Grabić**, apsolvent

Preddiplomski studij Hortikultura

**UKUPNE I RASPOLOŽIVE FRAKCIJE MIKROELEMENTATA U TLU**

**Završni rad**

Povjerenstvo za ocjenu i obranu diplomskog rada:

1. doc. dr. sc. Brigita Popović, predsjednik
2. prof. dr. sc. Zdenko Lončarić, mentor
3. doc. dr. sc. Vladimir Ivezić, član

**Osijek, 2015.**

## Sadržaj

<b>1. UVOD</b>	1
1.1. Cilj istraživanja	5
<b>2. MATERIJAL I METODE</b>	6
2.1. Izbor proizvodnih površina i uzorkovanje tla	6
2.2. Analize tla	6
2.2.1. pH reakcija tla	6
2.2.2. Sadržaj humusa u tlu	7
2.2.3. Koncentracija AL - pristupačnog fosfora i kalija	7
2.2.4. Određivanje sadržaja karbonata u tlu	8
2.2.5. Određivanje ukupnih koncentracija mikroelemenata u tlu	8
2.2.6. Određivanje frakcija mikroelemenata ekstrahiranih s EDTA	9
2.2.7. Određivanje frakcija mikroelemenata ekstrahiranih s DTPA	9
2.3. Statistička obrada podataka	10
<b>3. REZULTATI I RASPRAVA</b>	11
3.1. Osnovna agrokemijska svojstva tla	11
3.1.1. pH reakcija tla	11
3.1.2. Sadržaj humusa u tlu	12
3.1.3. Koncentracija AL - pristupačnog fosfora i kalija	13
3.1.4. Sadržaj karbonata u tlu	14
3.2. Ukupne koncentracije mikroelemenata u tlu	15
3.2.1. Ukupne koncentracije Fe	15
3.2.2. Ukupne koncentracije Mn	16
3.2.3. Ukupne koncentracije Zn	16
3.2.4. Ukupne koncentracije Cu	17
3.3. Koncentracije frakcija mikroelemenata ekstrahirane s EDTA	17
3.3.1. Raspoloživa frakcija Fe ekstrahirana s EDTA	18
3.3.2. Raspoloživa frakcija Mn ekstrahirana s EDTA	18
3.3.3. Raspoloživa frakcija Zn ekstrahirana s EDTA	19
3.3.4. Raspoloživa frakcija Cu ekstrahirana s EDTA	19
3.4. Koncentracije frakcija mikroelemenata ekstrahirane s DTPA	20
3.4.1. Raspoloživa frakcija Fe ekstrahirana s DTPA	21
3.4.2. Raspoloživa frakcija Mn ekstrahirana s DTPA	21
3.4.3. Raspoloživa frakcija Zn ekstrahirana s DTPA	22
3.4.4. Raspoloživa frakcija Cu ekstrahirana s DTPA	22
<b>4. ZAKLJUČAK</b>	24
<b>5. POPIS LITERATURE</b>	25
<b>6. SAŽETAK</b>	26
<b>7. SUMMARY</b>	27
<b>8. Popis tablica</b>	28
<b>9. Popis grafikona</b>	29

## 1. UVOD

Mikroelementi su elementi koji su neophodni ili esencijalni za rast i razvoj viših biljaka. Biljna tvar sadrži znatno manju količinu mikroelemenata jer su oni dostatni u malim količinama za razliku od makroelemenata. Međutim, nedostatak mikroelemenata, jednako kao i nedostatak makroelemenata, predstavlja značajan ograničavajući činitelj smanjenja visine i kakvoće prinosa (Vukadinović i Lončarić, 1998.). Mikroelementi su mangan (Mn), bor (B), cink (Zn), bakar (Cu), nikal (Ni), klor (Cl), molibden (Mo) i željezo (Fe) kojeg neki autori svrstavaju u makroelemente. U ovom radu analizirana su četiri mikroelementa iz skupine teških metala, a to su željezo (Fe), cink (Zn), bakar (Cu) i mangan (Mn).

Prisutnost mikroelemenata u tlu posljedica je prirodnih i antropogenih procesa. Prirodni su pedogenetski procesi, kao što je trošenje matične stijene, a antropogeni procesi uključuju urbanizaciju, industrijalizaciju, promet i poljoprivrednu proizvodnju. U udaljenim područjima, s malo antropogenog utjecaja, podrijetlo je većinom iz matičnog supstrata, i tu su koncentracije teških metala niže nego u urbanim i poljoprivrednim područjima gdje je kontinuirani unos teških metala u ekosustav. Antropogeni procesi koji pridonose koncentraciji teških metala u tlu su poljoprivreda (mineralna i organska gnojiva, pesticidi, poboljšivači, navodnjavanje), proizvodnja energije i goriva, rudarstvo i metalurgija, transportni sustavi, urbano-industrijski kompleksi, vojne aktivnosti, industrija i recikliranje (Lončarić i sur., 2012.).

U svrhu postizanja stabilnih i željenih prinosa, povećana je upotreba tvari koje sadrže metale, a aplikacija esencijalnih mikroelemenata kao što su Cu, Zn, Fe i Mn postala je uobičajen agrotehnički zahvat na tlima manje raspoloživosti mikroelemenata. Navedeni se elementi dodaju uobičajenim formulacijama složenih gnojiva radi gnojidbe usjeva na pjeskovitim, karbonatnim i tresetnim tlima s nedostatkom mikroelemenata (He et al., 2005.).

Biljkama su raspoložive znatno manje količine mikroelemenata od ukupnih količina u tlu. Raspoloživost mikroelemenata u tlima ovisi prvenstveno o svojstvima tla i o kemijskim svojstvima pojedinog elementa. Mikroelementi su potrebni u svim biljnim organima za aktivnost brojnih enzima i proteina (Krämer i sur. 2007.).

Fe, Mn, Zn i Cu kao mikroelementi imaju vrlo važnu funkciju u ishrani bilja. Koncentracija mikroelemenata u suhoj tvari biljke izražava se u milijuntim dijelovima ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) jer je njihova koncentracija vrlo niska.

Željezo (Fe) je teška kovina, u tlu i biljkama nalazi se kao dvovalentan i trovalentan kation ili u odgovarajućim spojevima. Može graditi kompleksne spojeve, u biljkama je uglavnom trovalentan iako vrlo lako mijenja valentno stanje. U tlu potječe iz primarnih i sekundarnih minerala. Kada se oni raspadaju željezo se oslobađa te u kiseloj sredini gradi iznova sekundarne minerale. Tada su, u vidu amorfnih koloida, pristupačni za ishranu bilja.

Većina poljoprivrednih tala sadrži dovoljno mobilnog i lakomobilizirajućeg željeza, ali je njegov nedostatak čest u karbonatnim tlima. Biljke ga usvajaju u obliku dvovalentnog i trovalentnog iona ili u obliku kelata.

Koncentracija željeza u biljkama najčešće je unutar granice 50 i 1000 ppm, a 80-90 % željeza u biljkama je čvrsto vezano pa mu je pokretljivost osrednja do loša. Željezo je neophodno za sintezu klorofila, redukciju nitrita i sulfata, asimilaciju dušika, transport elektrona itd. Deficit željeza vidljiv je kao kloroza, a suficit, koji se rijetko događa, očituje se u inhibiciji vegetacijskog rasta, plavozelenom lišću i mrkoj boji korijena (Vukadinović i Lončarić, 1998.).

Mangan (Mn) se u biljkama nalazi kao dvovalentan i trovalentan kation, a u tlu može biti i četverovalentan i šesterovalentan. Najvećim djelom potječe iz  $\text{MnO}_2$  i po rasprostanjenosti je 10. element u litosferi. Ukupan sadržaj mangana u tlima je 200-300  $\text{mg kg}^{-1}$  od čega je biljkama raspoloživo samo 0,1-1,0 %. U neutralnoj i lužnatoj sredini pristupačnost mangana je smanjena zbog nastajanja teško topivog manganovog hidroksida  $\text{Mn(OH)}_2$ . Oranični sloj sadrži više mangana nego podoranični slojevi, više ga je na težim i karbonatnim nego na lakim, pjeskovitim tlima.

Značajnu ulogu ima u oksidoredukcijskim procesima. Mangan je sastavni dio enzima, ali i njihov aktivator. Kod dobre raspoloživosti mangana smanjuje se potreba za N, P, K i Ca bez smanjivanja prinosa, tako da je mangan značajan za ekonomičnije iskorištavanje drugih hraniva u tlu.

Nedostatak mangana prepoznaje se po mrkožutim mrljama na dvosupnicama ili kao prugasta kloroza kod jednosupnica.

Kada je mangana u tlu preko 1000 mg kg<sup>-1</sup>, na starijem se lišću javljaju smeđe mrlje, što je često povezano sa nedostatkom željeza. Suficit mangana u biljkama izaziva deficit Fe, Mo i Mg (Vukadinović i Lončarić, 1998).

Podrijetlo cinka (Zn) u tlu su primarni i sekundarni minerali. Kisele stijene sadrže manje, a alkalne znatno veće količine cinka. Prosječan sadržaj cinka u tlu je 5-20 mg kg<sup>-1</sup>. Biljke ga usvajaju kao kation Zn<sup>2+</sup> i u biljkama je uvijek u obliku Zn<sup>2+</sup>.

Niska temperatura i suvišak fosfora utječu na smanjeno usvajanje cinka. Pristupačnost cinka veća je u kiselim tlima, ali je i veća opasnost od ispiranja. Nedostatak se najčešće javlja na teškim, glinovitim tlima. Sadržaj cinka u biljkama je nizak i može biti u koncentracijama od 0,6 (jabuka) do 83 mg kg<sup>-1</sup> (konoplja).

Cink utječe na metabolizam proteina, sastavni je dio mnogih enzima, a ujedno je i njihov aktivator. Značaj cinka je velik u biosintezi DNA i RNA, sintezi proteina, sintezi auksina (utječu na rast biljaka), stabilizaciji biomembrana i dr. Također, cink povećava otpornost prema bolestima, suši i niskim temperaturama.

Kritična granica nedostatka cinka je 15-30 mg kg<sup>-1</sup> u suhoj tvari lista zavisno o biljnoj vrsti. Nedostatak se manifestira kao međužilna kloroza listova, sitnolisnatost i rozetava forma mlađih listova. Suvišak cinka se javlja rijetko, samo na kiselim tlima i rudištima, a očituje se niskim rastom, sitnim listovima i smanjenim korijenom, tamno crvenim pjegama podjednako na mlađem i starijem lišću (Vukadinović i Lončarić, 1998.).

Prosječan sadržaj bakra (Cu) u tlima je 5-50 mg kg<sup>-1</sup>. Teška je kovina, biljke ga usvajaju kao Cu<sup>2+</sup> ili u obliku kelata. Na raspoloživost bakra značajno utječe pH reakcija tla i pristupačnost mu raste s kiselošću, tj. padom pH vrijednosti. U tlu gradi stabilne komplekse s organskim kiselinama i tako vezan je biljkama slabo raspoloživ.

Kod usvajanja kompetitori bakru su mangan, željezo i cink, a dobra opskrbljenost biljaka dušikom i fosforom može rezultirati akumulacijom većih količina bakra.

Bakar je sastavni dio ili aktivator mnogih enzima koji sudjeluju u oksidacijskim procesima, utječe na proteosintezu, stabilizira molekule klorofila i sudjeluje u sintezi antocijanina. Za razliku od enzima sa Fe, Cu-enzimi mogu direktno reagirati s kisikom i stoga preferiraju terminalne oksidacijske procese.

Zbog izraženog afiniteta prema proteinskoj strukturi, 70% bakra u biljkama vezano je na proteine u kloroplastima gdje je stabilizator, naročito klorofila. Regulira vezivanje amonijaka na ketokiseline, utječe na sintezu nukleinskih kiselina, bakterijskog

legkemoglobina, metabolizam ugljikohidrata, lignifikaciju, formiranje polena i plodnost biljaka, te povećava otpornost na niske temperature.

Simptomi manjka bakra su kloroza i nekroza listova, odumiranje vršnih izdanaka, venuće, uvijanje i odumiranje mlađih listova. Suvišak bakra je rijetka pojava, obično na kiselim tlima ili kod dugogodišnje primjene bakarnih sredstava u zaštiti voćnjaka i vinograda. Očituje se smanjenim rastom korijena i izdanka, klorozom starijeg lišća i crvenkastomrkom rubnom nekrozom (Vukadinović i Lončarić, 1998.).



### ***1.1. Cilj istraživanja***

Cilj ovog istraživanja bio je utvrditi:

1. utjecaj osnovnih kemijskih svojstava tla na ukupne koncentracije Fe, Mn, Zn i Cu u tlu
2. utjecaj osnovnih kemijskih svojstava tla na raspoložive frakcije Fe, Mn, Zn i Cu u tlu.

Osnovne su hipoteze ovoga rada:

1. kemijska svojstva tla ne utječu na ukupne koncentracije Fe, Mn, Zn i Cu u tlu
2. kemijska svojstva tla utječu na raspoložive koncentracije Fe, Mn, Zn i Cu u tlu
3. raspoložive frakcije Fe, Mn, Zn i Cu ekstrahirane s EDTA i ekstrahirane s DTPA u značajnoj su korelaciji
4. udjeli raspoloživih frakcija Fe, Mn, Zn i Cu u ukupnim koncentracijama u tlu značajno se razlikuju.

## **2. MATERIJAL I METODE**

### ***2.1. Izbor proizvodnih površina i uzorkovanje tla***

Za provedbu planiranih istraživanja prikupljeni su uzorci oraničnog sloja tla (dubina 0-30 cm) s različitih lokaliteta u Osječko-baranjskoj i Vukovarsko-srijemskoj županiji. Analizirano je 226 uzoraka tla koji su uzeti agrokemijskom sondom s površina na kojima se uzgajaju ratarske kulture. Prikupljeni uzorci su označeni, dopremljeni u agrokemijski laboratorij, očišćeni od primjesa i skeleta, osušeni na temperaturi do 40 °C, usitnjeni i prosijani.

### ***2.2. Analize tla***

Analize tla obuhvaćaju niz agrokemijskih svojstava tla kao i druge važne aspekte (sociološko-ekonomske i tehničko-tehničke provenijencije) primarne produkcije organske tvari, a čine ga: uzimanje uzoraka, laboratorijska analiza i tumačenje rezultata analize (Vukadinović i Bertić, 2013.). Uzorci tla su prikupljeni agrokemijskom sondom te osušeni, samljeveni, prosijani i pripremljeni za osnovne agrokemijske analize i analize sadržaja mikroelemenata sukladno standardnom propisanom postupku (ISO, 1994.). Osnovne analize tla obuhvaćaju utvrđivanje pH reakcije tla u suspenziji tla u void i otopini kalijevog klorida, sadržaj humusa i sadržaj raspoloživih oblika fosfora i kalija.

#### ***2.2.1. pH reakcija tla***

Kiselost tla, odnosno pH vrijednost tla ima značajan utjecaj na niz fizikalnih, kemijskih i bioloških svojstva tla kao i na ishranu biljaka i učinkovitost gnojidbe. Jedinica pH vrijednosti predstavlja negativan logaritam koncentracije  $H^+$  iona. Većina biljaka za optimalan rast zahtijeva slabo kiselu do slabo bazičnu reakciju tla.

Aktualna ili trenutna kiselost tla određena je u suspenziji tla s deioniziranom vodom, a supstitucijska ili izmjenjiva kiselost u suspenziji tla s otopinom kalijevog klorida (1M KCl). Trideset minuta nakon pripreme suspenzije tla mjeri se pH vrijednost pH-

metrom koji je propisno kalibriran standardnim pufernim otopinama poznate pH vrijednosti (ISO, 1994.).

### *2.2.2. Sadržaj humusa u tlu*

Humus je stabilna organska tvar tla nastala procesom humifikacije biljnih i životinjskih ostataka, a utječe na niz kemijskih i fizikalnih svojstava, prvenstveno na strukturu tla.

Humizacijom teška i zbijena tla postaju rastresitija, rahlija i lakša, što poboljšava vodo-zračni režim, toplinu tla, sorpciju iona i druga fizikalna i kemijska svojstva tla. U pogledu kemijskih svojstava, humus sadrži sva biljci potrebna hraniva, ali u različitim količinama. Humus je i izvor ugljika potrebnog za život i razmnožavanje mikroorganizama, te tako utječe pozitivno i na biološka svojstva tla. Količina i kakvoća organske tvari utječe na rast biljaka, ali i na čitav proces nastanka tla koji je usko povezan uz njenu prisutnost.

Sadržaj humusa u uzorcima tla određen je bikromatnom metodom koja predstavlja mokro spaljivanje organske tvari tla kalij-bikromatom. Nakon spaljivanja organske tvari, koncentracija organskog ugljika određuje se spektrofotometrijski, preračunava se u sadržaj humusa i izražava u postocima (ISO, 1998.).

### *2.2.3. Koncentracija AL- pristupačnog fosfora i kalija*

AL metoda, odnosno ekstrakcija tla s amonij laktatom, najčešći je postupak ispitivanja biljkama pristupačnog fosfora i kalija u tlu (Egner i sur., 1960.). AL otopina sastoji se od mliječne kiseline, 96%-tne octene kiseline i amonij – acetata. Raspoloživi fosfor i kalij ekstrahiraju se iz tla amonij-laktatnom otopinom nakon mućkanja suspenzije tla na rotacijskoj mućkalici i filtriranja otopine kroz filter papir.

Pristupačnost fosfora određuje se tzv. kolorimetrijskom plavom metodom spektrofotometrijskim očitavanjem inzenziteta stvorenog kompleksa plave boje. Fosfor određen prema AL metodi najznačajniji je za ishranu bilja jer se odnosi na frakciju topivu u vodi i slabim kiselinama.

Pristupačnost kalija utvrđuje se direktno iz ekstrakta tla emisijskom tehnikom na atomskom apsorpcijskom spektrofotometru (AAS – u), a također predstavlja frakciju kalija koja je biljkama raspoloživa.

Rezultati AL metode se izražavaju u mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i K<sub>2</sub>O na 100 g<sup>-1</sup> tla i predstavljaju količinu biljkama pristupačnih hraniva. Prema rezultatima AL metode, tla se dijele u različite klase opskrbljenosti fosforom i kalijem, od klase jako siromašnih tala (klasa A) do klase E, tj. tala jako visoke opskrbljenosti (Lončarić, 2015.).

#### *2.2.4. Određivanje sadržaja karbonata u tlu*

Sadržaj karbonata u tlu određuje se volumetrijskom metodom standardiziranim postupkom (ISO, 1995.a). Tom metodom se mjeri volumen oslobođenog ugljikovog dioksida (CO<sub>2</sub>) koji se razvija iz karbonata u tlu nakon dodavanja HCl (klorovodične kiseline). Za mjerenje izdvojenog CO<sub>2</sub>, čiji se volumen mjeri pri trenutnoj temperaturi i atmosferskom tlaku, koristi se Scheiblerov kalcimetar. Sadržaj karbonata u tlu izražava se u % CaCO<sub>3</sub>.

#### *2.2.5. Određivanje ukupnih koncentracija mikroelemenata u tlu*

Ukupne koncentracije mineralnih elemenata u tla, pa tako i analiziranih mikroelemenata, određuju se različitim postupcima potpunog ili djelomičnog razaranja tla (fluorovodična kiselina, nitratna kiselina, zlatotopka). Uzorci tla u ovom su istraživanju razoreni zlatotopkom koristeći propisanu metodu (ISO, 1995b), prema kojoj je uzorak tla prenesen u teflonsku kivetu, preliven s 12 mL svježe pripremljene zlatotopke (smjesa 1/3 HNO<sub>3</sub> + 2/3 HCl) i razaran u mikrovalnoj pećnici na propisanoj temperaturi. Nakon razaranja suspenzija tla je filtrirana u odmjerne tikvice, koje su potom nadopunjene deioniziranom vodom do volumena 100 ml. Koncentracije Fe, Mn, Zn i Cu mjerene su direktno u ekstraktima tla tehnikom optičke emisijske spektrometrije na induktivno spregnutoj plazmi (ICP-OES). Koncentracije ukupnih količina analiziranih mikroelemenata u tlima izražene su u mg kg<sup>-1</sup> tla.

### 2.2.6. Određivanje frakcija mikroelemenata ekstrahiranih s EDTA

Za utvrđivanje biljci raspoloživih količina Fe, Mn, Zn i Cu u uzorcima tla koriste se različite ekstrakcijske otopine (EDTA, DTPA, AA-EDTA, HCl, voda), a za potrebe ovog istraživanja korištene su ekstrakcijske metode s otopinom EDTA (etilendiamintetraoctena kiselina) i s otopinom DTPA (dietientiaminpentaoctena kiselina). Ekstrakcijska metoda s EDTA (Trierweiler i Lindsay, 1969.) najčešće je korištena u Republici Hrvatskoj. U ionoizmjenjivačkoj reakciji s tlom  $\text{NH}_4^+$  zamjenjuje lakoprstupačne mikroelemente na adsorpcijskom kompleksu tla, dok EDTA gradi stabilne komplekse s mikroelementima iz otopine. Odvagano je 25 g tla u plastičnu bocu volumena oko 200 mL te preliveno s 50 mL EDTA otopine (smjesa 1 M  $(\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3$  i 0,01 M EDTA čiji je pH pripremljen na 8,6 pomoću HCl ili  $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Nakon 30 minutnog mućkanja na rotacijskoj mućkalici, suspenzija je profiltrirana kroz filter papir „plava traka“ u epruvetu. U bistrom su filtratu direktno izmjerene koncentracije Fe, Mn, Zn i Cu adsorpcijskom tehnikom na AAS-u uz kalibraciju uređaja serijom standardnih otopina. Koncentracija analiziranih mikroelemenata Fe, Mn, Zn i Cu ekstrahiranih EDTA otopinom (raspoloživa frakcija) izražena je u  $\text{mg kg}^{-1}$  tla.

Guo et al. (2006.) su zaključili da se EDTA može smatrati pogodnom ekstrakcijskom metodom za utvrđivanje mikroelemenata raspoloživih biljkama koje usvajaju velike količine teških metala, takozvanih biljaka „akumulatora“.

### 2.2.7. Određivanje frakcija mikroelemenata ekstrahiranih s DTPA

Metoda ekstrakcije s DTPA također se primjenjuje za utvrđivanje biljkama pristupačnih topivih oblika mikroelemenata Fe, Mn, Zn i Cu u tlu. Pri tome je DTPA (dietientiaminpentaoctena kiselina) kelatizirajuće sredstvo, koje susptituira i kelatizira adsorbirane katione iz čvrste faze tla i katione u vodenoj otopini. U postupku ekstrakciji se koriste TEA (trietanolamin), DTPA i kalcijev klorid dihidrat ( $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ). Ekstrakcija je provedena prema slijedećem postupku: 25 g zrakosuhog tla odvagano je u plastične bočice volumena 100 mL i preliveno s 50 mL DTPA ekstrakcijske otopine. Uzorci su mućkani 2 sata na rotacijskoj mućkalici te je dio ekstrakta dekantiran u kivete za centrifugiranje. Centrifugiranje je provedeno pri 3000 okretaja tijekom 10 minuta. Supernatant je filtriran kroz filter papir „plava traka“, a filtrat prenesen u plastične bočice volumena 100 ml. Koncentracije Fe, Mn i Zn mjerene su izravno u filtratu (ISO 14870, 2001.) optičkom

emisijskom tehnikom na induktivno spregnutoj plazmi (ICP-OES), a koncentracije Cu izmjerene su apsorpcijskom tehnikom na atomskom apsorpcijskom spektrofotometru (AAS).

### ***2.3. Statistička obrada podataka***

Statistička obrada podataka obavljena je softverskim paketima Microsoft Excel i SAS for Windows 9.1.3 (SAS Institute Inc., Cary, NC, USA). Korištene su regresijske i korelacijske metode, te analiza varijance (ANOVA) uz test najmanje značajne razlike (LSD).

### 3. REZULTATI I RASPRAVA

#### 3.1. Osnovna agrokemijska svojstva tla

U svim uzorcima tala analizirana su osnovna agrokemijska svojstva tla koja obuhvaćaju pH reakciju tla, sadržaj humusa, lakopristupačni fosfor i kalij te sadržaj karbonata u tlu (tablica 1). Pomoću dobivenih parametara utvrđuje se produktivnost i plodnost tala, potreba kondicioniranja i preporuka gnojidbe.

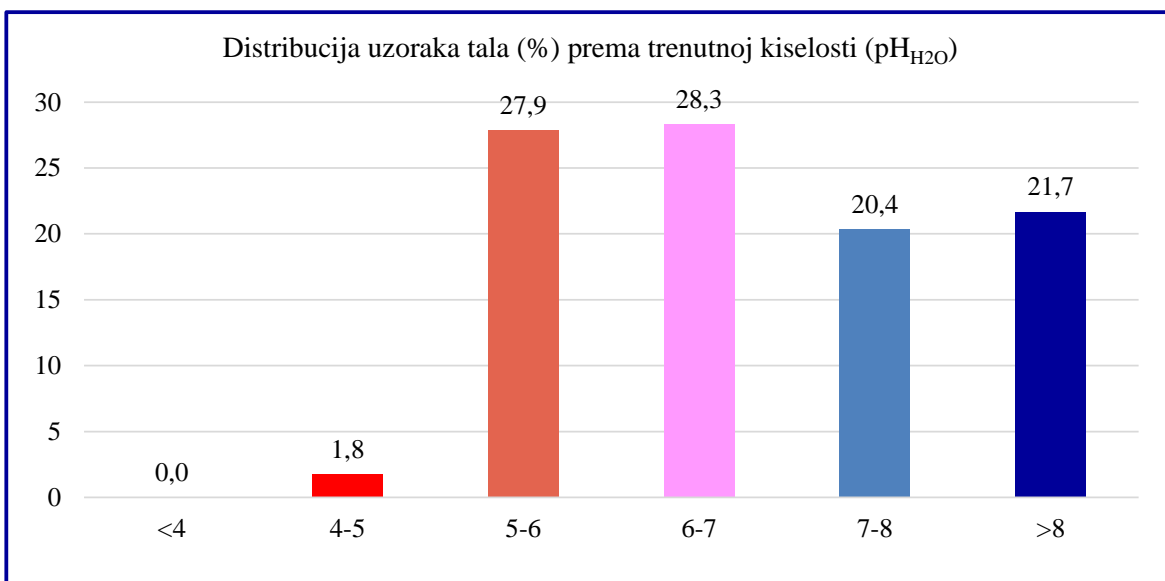
**Tablica 1.** Osnovna kemijska svojstva analiziranih tala

	pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	pH <sub>KCl</sub>	AL-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mg/100 g	AL-K <sub>2</sub> O mg/100 g	humus (%)	CaCO <sub>3</sub> (%)
Minimum	4,39	3,74	3,51	9,91	0,79	0,34
Maksimum	8,67	8,33	162,72	132,60	4,51	15,23
Prosjek	6,83	5,91	27,04	23,39	2,02	2,70
st. devijacija	1,11	1,24	33,23	12,07	0,53	2,91

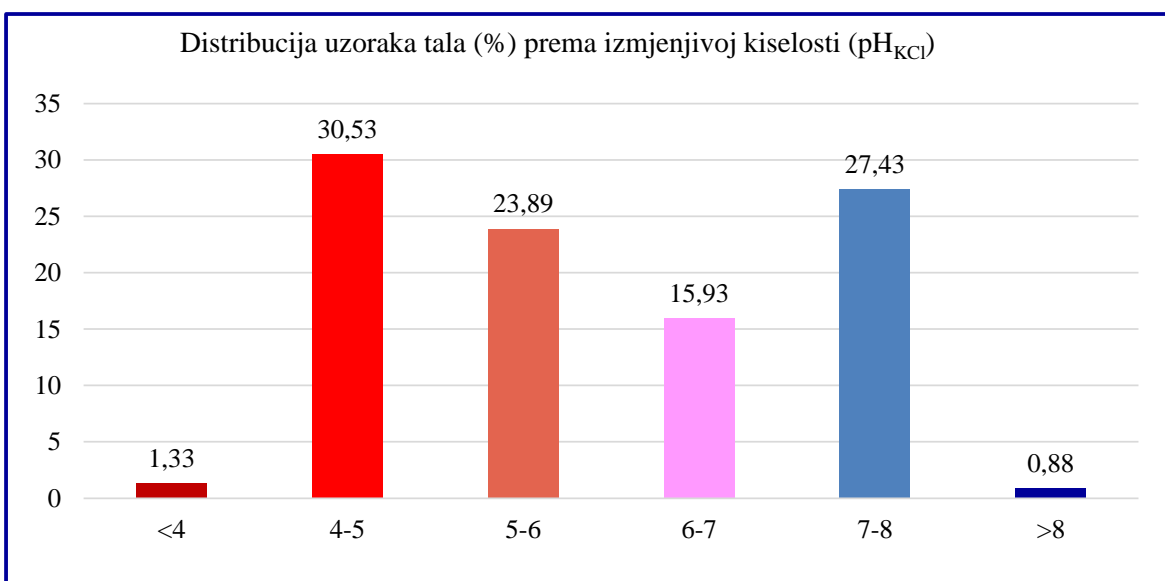
##### 3.1.1. pH reakcija tla

Prema dobivenim vrijednostima (tablica 1.) tla se nalaze u rasponu od ekstremno kiselih do umjereno lužnatih (Vukadinović i Lončarić, 1998.). Prosječna trenutna kiselost analiziranih uzoraka tala (pH<sub>H<sub>2</sub>O</sub>) iznosi 6,83 s rasponom od jako kiselog tla (4,39) do umjereno alkalnog tla (8,67). Prosječna izmjenjiva kiselost tla (pH<sub>KCl</sub>) iznosi 5,91 s rasponom od ekstremno kiselog (3,74) do umjereno alkalnog tla (8,33).

Većina tala je slabo kisele (28,3 % u rasponu 6-7) i umjereno kisele (27,9 % tala u rasponu kiselosti 5-6) trenutne pH reakcije (grafikon 1), dok je većina istih tala jako kisele (30,5 % tala u rasponu kiselosti 4-5) ili slabo lužnate (27,4 % tala u rasponu kiselosti 7-8) izmjenjive pH reakcije (grafikon 2).



**Grafikon 1.** Distribucija uzoraka tla prema trenutnoj kiselosti ( $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ )



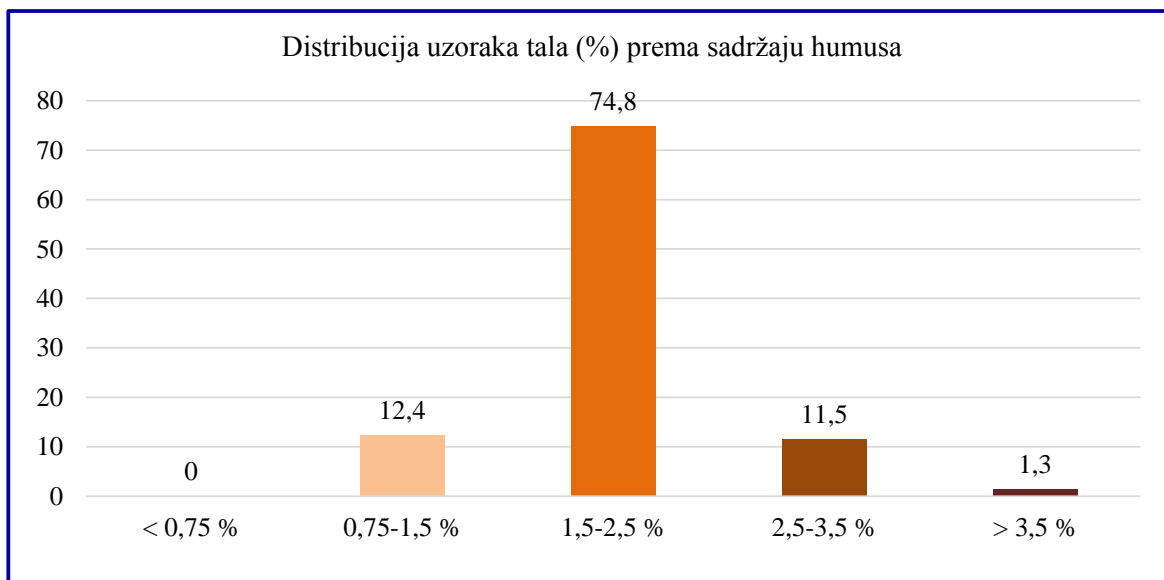
**Grafikon 2.** Distribucija uzoraka tla prema izmjenjivoj kiselosti ( $\text{pH}_{\text{KCl}}$ )

### 3.1.2. Sadržaj humusa u tlu

Sadržaj humusa u tlu opći je pokazatelj plodnosti tla. Bikarbonatnom metodom utvrđeno je da je prosječan sadržaj humusa u analiziranim uzorcima 2,02 % (tablica 1), minimalan sadržaj humusa je 0,79 %, a maksimalan 4,51 %, pri čemu je u samo jednom uzorku utvrđeno > 4 % humusa.



U 12 % uzoraka utvrđeno je < 1,5 % humusa, a u 13 % uzoraka utvrđeno je > 2,5 % humusa. Dakle, čak 75 % analiziranih tala sadrži humus u rasponu 1,5 – 2,5 % (grafikon 3).

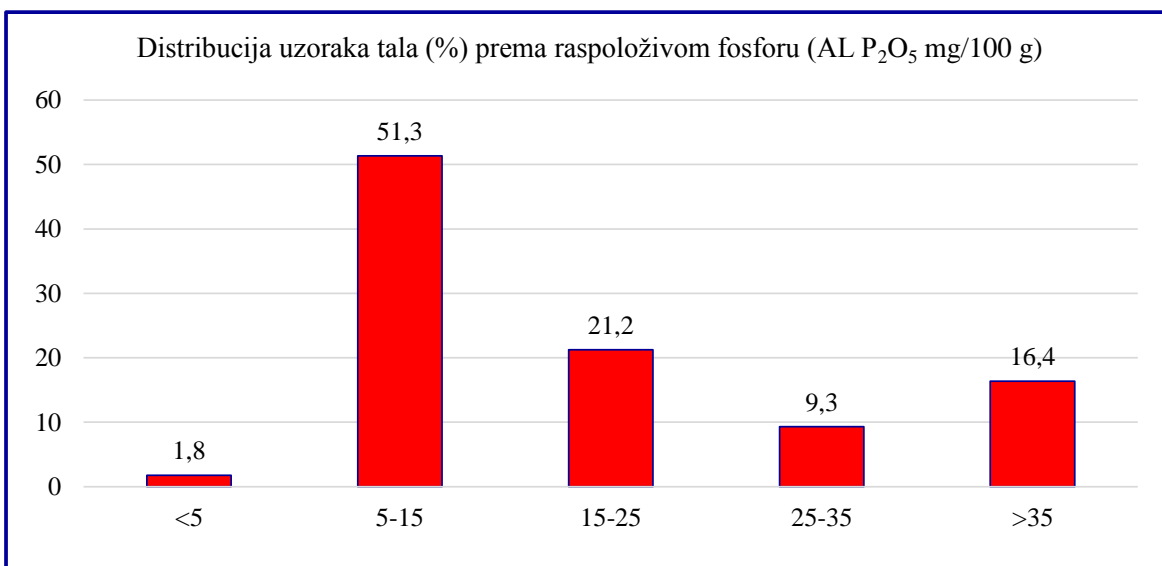


**Grafikon 3.** Distribucija sadržaja humusa u analiziranim tlima

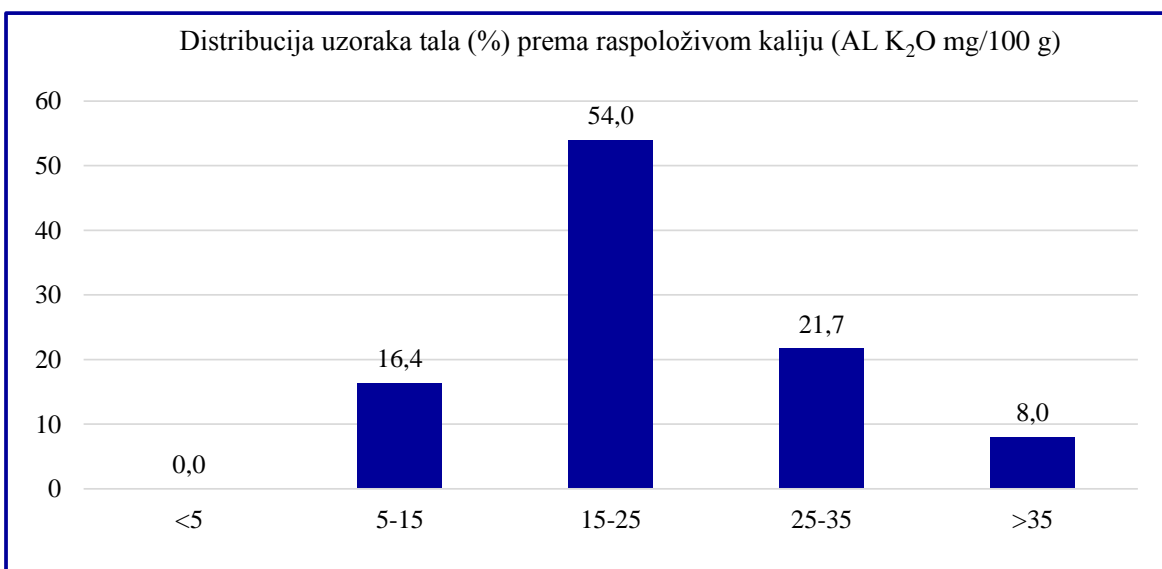
### 3.1.3. Koncentracija AL - pristupačnog fosfora i kalija

Prema dobivenim rezultatima pristupačnog fosfora i kalija (tablica 1) vidljiva je značajna razlika između minimalnog i maksimalnog sadržaja raspoloživog fosfora u tlu. Količina  $P_2O_5$  kreće se od svega 3,51 do čak 162,7 mg  $100\text{ g}^{-1}$  s prosjekom od 27,04 mg  $100\text{ g}^{-1}$ . Najviše je analiziranih tala (51 %, grafikon 4) u rasponu niske raspoloživosti fosfora (5-15 mg  $100\text{ g}^{-1}$ ), 2 % tala je vrlo siromašno fosforom (< 5 mg  $100\text{ g}^{-1}$ ), a 16 % tala je bogato fosforom (> 35 mg  $100\text{ g}^{-1}$ ).

Utvrđen je prosječan sadržaj kalija 23,39 mg  $K_2O\ 100\text{g}^{-1}$ , najveći sadržaj izmjerenog kalija je 132,6 mg  $100\text{g}^{-1}$ , a najmanji 9,91 mg  $100\text{g}^{-1}$ . Pri tome je čak 54 % analiziranih tala (grafikon 5) srednje raspoloživosti kalija (15-25 mg  $100\text{ g}^{-1}$ ), 16 % tala je vrlo siromašno kalijem (< 15 mg  $100\text{ g}^{-1}$ ), a samo je 8 % tala bogato kalijem (> 35 mg  $100\text{ g}^{-1}$ ).



**Grafikon 4.** Distribucija sadržaja raspoloživog fosfora (AL P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) u analiziranim tlima



**Grafikon 5.** Distribucija sadržaja raspoloživog kalija (AL K<sub>2</sub>O) u analiziranim tlima

#### 3.1.4. Sadržaj karbonata u tlu

Analizirana su tla uglavnom beskarbonatna (43 % tala) ili slabo karbonatna s < 2 % CaCO<sub>3</sub> (36 % tala), 11 % tala sadrži 2-5 % karbonata, a samo 10 % tala sadrži > 5 % CaCO<sub>3</sub>.

### 3.2. Ukupne koncentracije mikroelemenata u tlu

Razaranjem tla zlatotopkom utvrđene su ukupne koncentracije mikroelemenata u tlima. Ukupne koncentracije Fe, Mn, Zn i Cu u analiziranim uzorcima tla Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije (tablica 2) u rasponima su sukladnim prethodnim istraživanjima na području istočne Hrvatske (Lončarić i sur. 2012.a, Lončarić i sur. 2012.b).

**Tablica 2.** Ukupne koncentracije mikroelemenata u tlu ( $\text{mg kg}^{-1}$ )

	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>
<b>Min</b>	20.210	228,4	40,83	10,24
<b>Max</b>	38.880	1.024,0	95,21	39,45
<b>Prosjeck</b>	28.446	658,3	62,29	20,62
<b>st.devijacija</b>	3.232	204,1	9,31	4,90

Utvrđene su najveće koncentracije željeza (prosječno  $28.446 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Mangana je znatno manje u odnosu na željezo, čak 43,2 puta manje, ali je s prosjekom  $658 \text{ mg kg}^{-1}$  mangana još uvijek značajno više od cinka i bakra. U tlima je utvrđeno prosječno  $62,3 \text{ mg kg}^{-1}$  cinka, što je oko 10 puta manje nego mangana, a oko 450 puta manje nego željeza. Najmanje su ukupne koncentracije bakra, kako po minimalnim, tako i maksimalnim i prosječnim koncentracijama. Prosječno je utvrđeno  $20,6 \text{ mg kg}^{-1}$  bakra, što je 3 puta manje od cinka, 30-ak puta manje od mangana i čak oko 1.400 puta manje od prosječnog sadržaja željeza.

#### 3.2.1. Ukupne koncentracije Fe

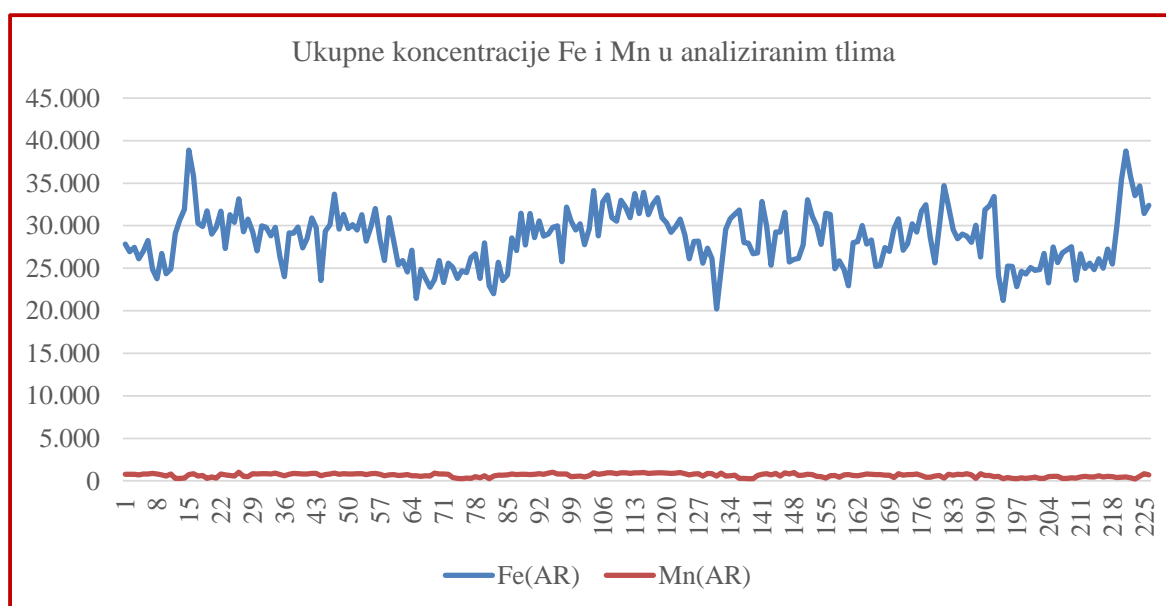
Razaranjem tla zlatotopkom mikrovalnom metodom utvrđene su najveće količine željeza u odnosu na ostale analizirane mikroelemente (tablica 2.). Maksimalna koncentracija ukupnog željeza u analiziranim je tlima bila  $38.880 \text{ mg kg}^{-1}$ , tj. 3,9 %. Najmanje je utvrđeno  $20.210 \text{ mg kg}^{-1}$ , tj. 2,0 % željeza.

Ukupna koncentracija željeza u tlu nije pokazatelj raspoloživosti željeza koja je značajno uvjetovana pH reakcijom tla. Željezo je metal s najvećom koncentracijom u tlu u

odnosu na druge teške metale, kako ukupne tako i biljci raspoložive frakcije. Međutim, legislativama u području zaštite poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja i u području ekološke poljoprivrede nisu propisane maksimalno dopuštene koncentracije željeza u tlima jer je željezo esencijalan element bez realne opasnosti toksičnog učinka na poljoprivredne proizvode i hranu biljnog podrijetla.

### 3.2.2. Ukupne koncentracije Mn

Mangana je u prosjeku utvrđeno  $658,3 \text{ mg kg}^{-1}$ , što ga čini drugim po redu analiziranim esencijalnim teškim metalom prema ukupnoj frakciji u tlu. U analiziranim je tlima 43 puta manje mangana nego željeza (grafikon 6). Također, legislativama u području zaštite poljoprivrednog zemljišta i u području ekološke poljoprivrede nisu propisane maksimalno dopuštene koncentracije mangana.



**Grafikon 6.** Usporedba ukupnih koncentracija Fe i Mn u analiziranim tlima

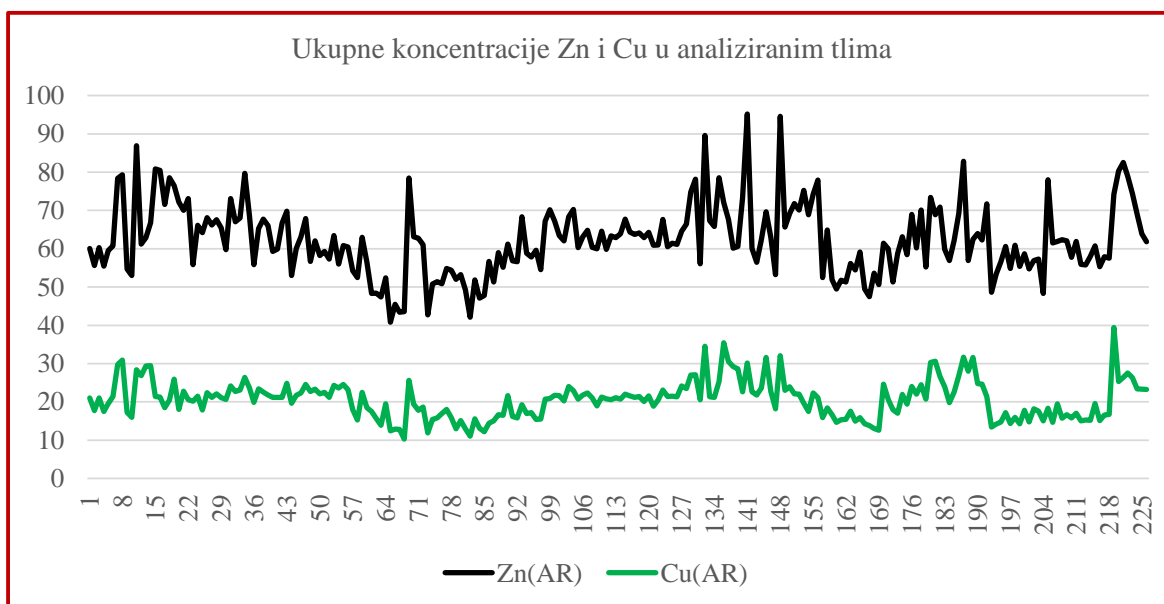
### 3.2.3. Ukupne koncentracije Zn

Cink je također esencijalni teški metal, no u tlima je utvrđeno čak 450 puta ( $456,7$ ) manje cinka nego željeza i desetak puta manje ( $10,57$ ) nego mangana. Pravilnicima su propisane maksimalno dopuštene koncentracije (MDK) cinka u poljoprivrednim tlima (NN 9/2014), a kreću se od  $150$  za praškasto-ilovasto tlo do  $200 \text{ mg kg}^{-1}$  za glinasto tlo, dakle,

ovisno o teksturi tla. U analiziranim je tlima utvrđeno maksimalno 95,2 mg kg<sup>-1</sup> cinka, što je manje od niže vrijednosti MDK za teksturno lakša tla. Stoga možemo zaključiti da niti jedno analizirano tlo nema koncentraciju cinka iznad MDK.

#### 3.2.4. Ukupne koncentracije Cu

U tlima je utvrđeno prosječno 20,6 mg kg<sup>-1</sup> bakra, što je 3 puta (3,02) manje od cinka (grafikon 7), 30-ak puta (31,93) manje od mangana i čak oko 1.400 puta (1.380) manje od prosječnog sadržaja željeza. Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/2014) propisana je MDK za bakar 90 (praškasto-ilovasta tla) i 120 (glinasta tla) mg kg<sup>-1</sup>. Utvrđene su maksimalne vrijednosti 39,45 mg kg<sup>-1</sup> bakra, što je 3-4 puta manje od MDK, ovisno o teksturi tla. Dakle, kao i za cink, i za bakar možemo zaključiti da niti jedno analizirano tlo nema koncentraciju iznad MDK.



**Grafikon 7.** Usporedba ukupnih koncentracija Zn i Cu u analiziranim tlima

### 3.3. Koncentracije frakcija mikroelemenata ekstrahirane s EDTA

EDTA metodom ekstrahira se iz tla raspoloživa frakcija mikroelemenata. Ekstrakcijom tla EDTA metodom dobivene su očekivano značajno niže koncentracije (tablica 3) u odnosu na ukupne koncentracije esencijalnih teških metala koje su dobivene razaranjem tla zlatotopkom.

**Tablica 3.** Koncentracije mikroelemenata ekstrahirane EDTA metodom (mg kg<sup>-1</sup>)

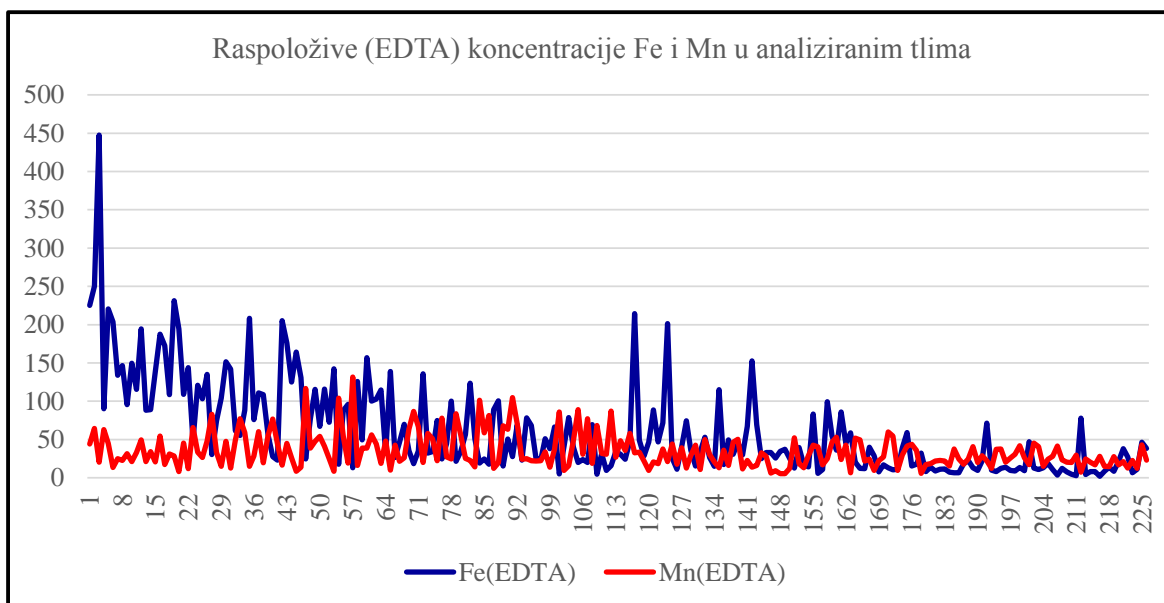
	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>
<b>min</b>	1,7	5,4	0,48	1,91
<b>max</b>	447,8	131,4	7,97	13,93
<b>prosjeak</b>	60,6	34,5	1,61	4,65
<b>st.devijacija</b>	61,2	22,2	1,02	1,69

### 3.3.1. Raspoloživa frakcija Fe ekstrahirana s EDTA

Prosječno je u tlu 60,6 mg kg<sup>-1</sup> raspoložive frakcije željeza ekstrahirane EDTA otopinom (tablica 3) s rasponom od 1,7 do 447,8 mg kg<sup>-1</sup>, što znači da je utvrđeno čak 263 puta manje raspoloživog željeza u najsiromašnijem u odnosu na najbogatiji uzorak tla. Željeza je u tlu daleko najviše od svih analiziranih elemenata, ali kada se radi o raspoloživim frakcijama, prosječno je također najviše željeza, ali je njegova raspoloživost u odnosu na ukupne koncentracije relativno najmanje jer je raspoloživo prosječno svega 0,21 % ukupnih količina u tlu.

### 3.3.2. Raspoloživa frakcija Mn ekstrahirana s EDTA

Iako su ukupne koncentracije mangana u tlu 43 puta manje od koncentracija željeza, raspoložive frakcije mangana su u prosjeku 34,5 mg kg<sup>-1</sup>, odnosno 5,23 % ukupnih količina mangana. Raspon raspoloživih koncentracija mangana je 5,4 do 131,4 mg kg<sup>-1</sup>, što znači da je u pojedinim uzorcima tla utvrđeno više raspoloživog mangana nego željeza (grafikon 8). Ipak, u većini je uzoraka tla utvrđeno više raspoloživog željeza nego mangana.



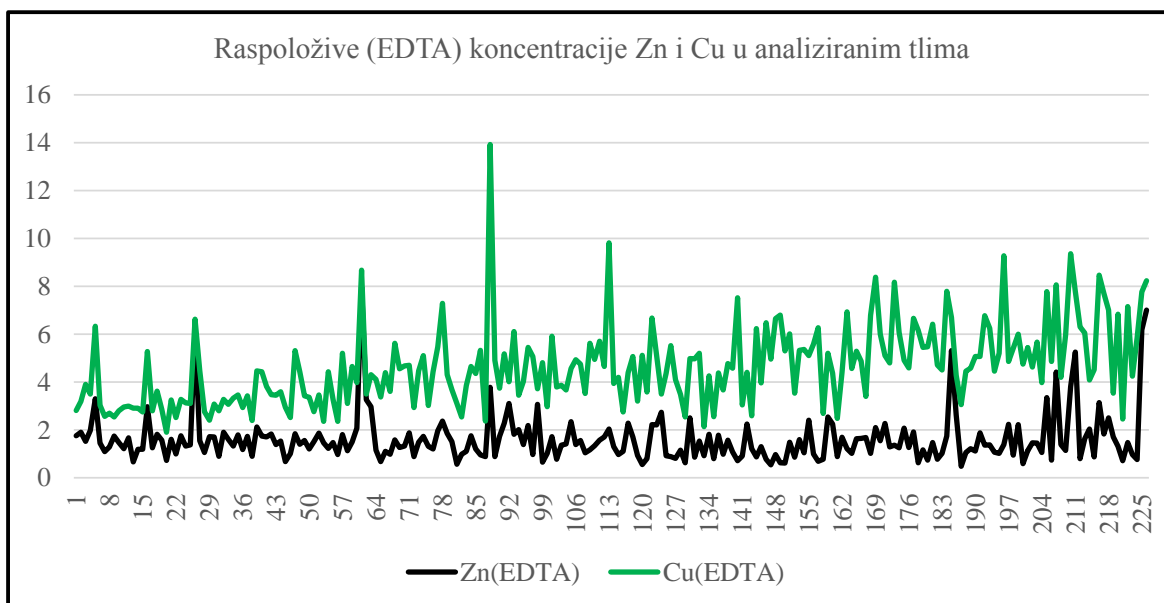
**Grafikon 8.** Usporedba raspoloživih (EDTA) koncentracija Fe i Mn u analiziranim tlima

### 3.3.3. Raspoloživa frakcija Zn ekstrahirana s EDTA

Utvrđena je prosječna raspoloživost cinka  $1,61 \text{ mg kg}^{-1}$ , što čini 2,57 % ukupnih količina Zn u tlima. Dakle, relativno je veći udio raspoloživog cinka u ukupnom cinku (2,57 %) nego raspoloživog željeza u ukupnom željezu (0,21 %), ali je ipak u tlima prosječno 40-ak puta (38,8) manje raspoloživog Zn nego Fe. Maksimalna raspoloživost cinka bila je  $7,97 \text{ mg kg}^{-1}$ , a minimalna  $0,48 \text{ mg kg}^{-1}$ . Tla s minimalnim količinama raspoloživog Zn pripadaju klasi cinkom siromašnih tala.

### 3.3.4. Raspoloživa frakcija Cu ekstrahirana s EDTA

Prosječna raspoloživost bakra u analiziranim je tlima  $4,65 \text{ mg kg}^{-1}$ , što čini čak 22,5 % ukupnih količina Cu u tlima. Dakle, relativno je najveći udio raspoloživog bakra u ukupnom bakru u uspoređi sa željezom (0,21 %), cinkom (2,57 %) i manganom (5,23 %). Međutim, raspoloživog je bakra (4,65) ipak prosječno značajno manje od željeza (60,6) i mangana (34,5), ali više od raspoloživog cinka (1,61) (grafikon 9). U analiziranim je uzorcima tla utvrđena maksimalna raspoloživost bakra  $13,93 \text{ mg kg}^{-1}$ , a minimalna  $1,91 \text{ mg kg}^{-1}$ . Tla s minimalnim količinama raspoloživog Cu pripadaju klasi bakrom dostatno opskrbljenih tala.



**Grafikon 9.** Usporedba raspoloživih (EDTA) koncentracija Zn i Cu u analiziranim tlima

### 3.4. Koncentracije frakcija mikroelemenata ekstrahirane s DTPA

Ekstrakcijom tla otopinom DTPA (standardizirana metoda u Republici Hrvatskoj) utvrđene su frakcije biljkama pristupačnih oblika Fe, Mn, Zn i Cu, koje su po koncentracijama vrlo slične koncentracijama ekstrahiranim EDTA otopinom.

**Tablica 4.** Koncentracije mikroelemenata ekstrahirane DTPA metodom ( $\text{mg kg}^{-1}$ )

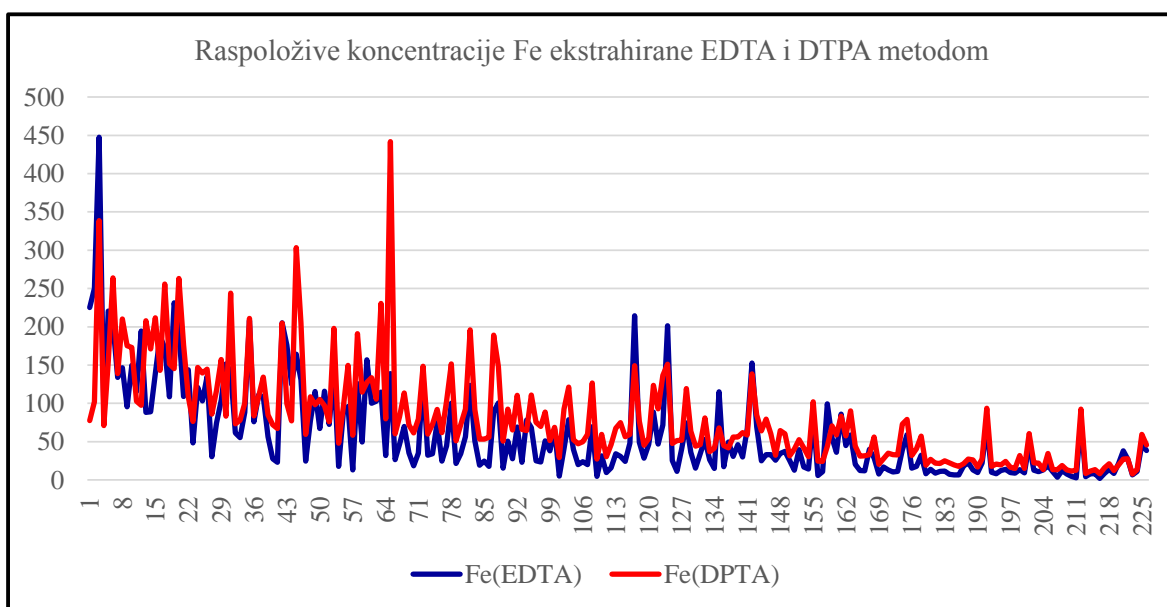
	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>
<b>Minimum</b>	7,5	4,2	0,15	0,74
<b>Maksimum</b>	441,7	136,8	3,76	9,17
<b>Prosjek</b>	81,2	37,4	0,72	2,37
<b>St. devijacija</b>	64,5	22,9	0,46	0,85

Također je utvrđeno najviše raspoloživog željeza, slijedi mangan, zatim bakar, a najmanje je raspoloživog cinka.



### 3.4.1. Raspoloživa frakcija Fe ekstrahirana s DTPA

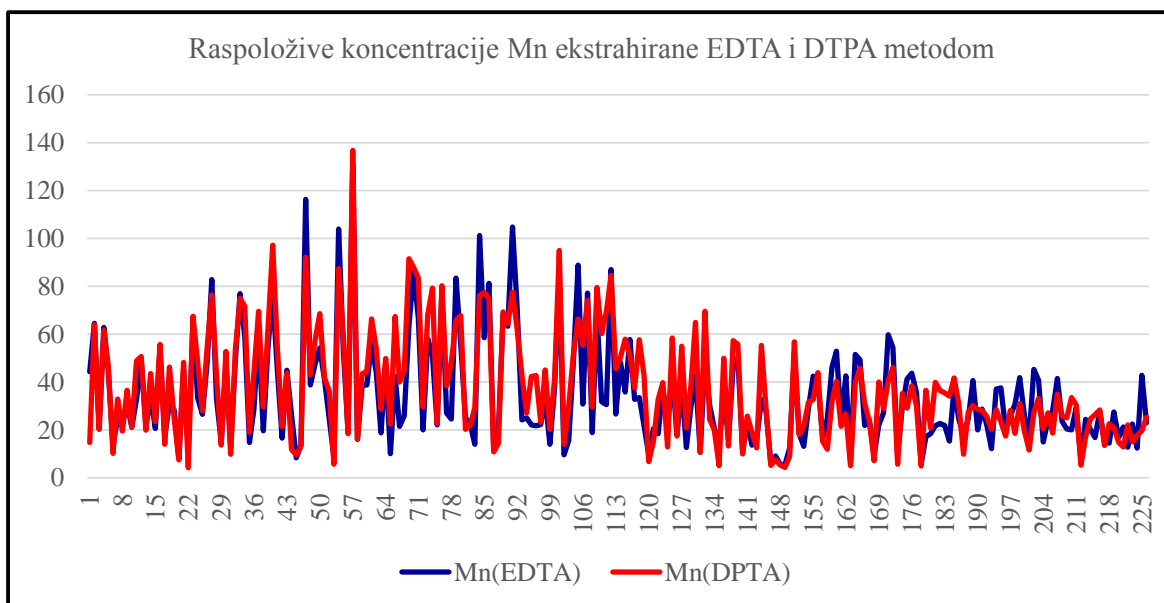
Raspoložive frakcije željeza ekstrahirane s DTPA otopinom iznose prosječno 81,2 mg kg<sup>-1</sup> (tablica 4), odnosno 0,28 % ukupnih količina Fe u tlu. Prosječno je ekstrahirano 34 % više željeza DTPA metodom nego EDTA metodom, a utvrđena je vrlo značajna korelacija ( $r^2=0,79^{**}$ ) koncentracija željeza ekstrahiranih ovim dvjema metodama. Navedeni rezultati pokazuju da se obje metode mogu uspješno koristiti za utvrđivanje raspoložive frakcije u tlu, da su rezultati usporedivi (grafikon 10), ali je metode potrebno posebno kalibrirati jer DTPA metoda ipak ekstrahira značajno više željeza.



**Grafikon 10.** Usporedba koncentracija Fe ekstrahiranih EDTA i DTPA metodama

### 3.4.2. Raspoloživa frakcija Mn ekstrahirana s DTPA

Mangana je DTPA metodom ekstrahirano prosječno 37,36 mg kg<sup>-1</sup>, što je tek 8 % više od količina ekstrahiranih EDTA metodom. Utvrđena je vrlo visoka korelacija koncentracija mangana utvrđenih ovim metodama ( $r^2 = 0,93^{**}$ ), što znači da se obje metode (grafikon 11) mogu koristiti jednako uspješno i tumačiti rezultate analiza na gotovo isti način.



**Grafikon 11.** Usporedba koncentracija Mn ekstrahiranih EDTA i DTPA metodama

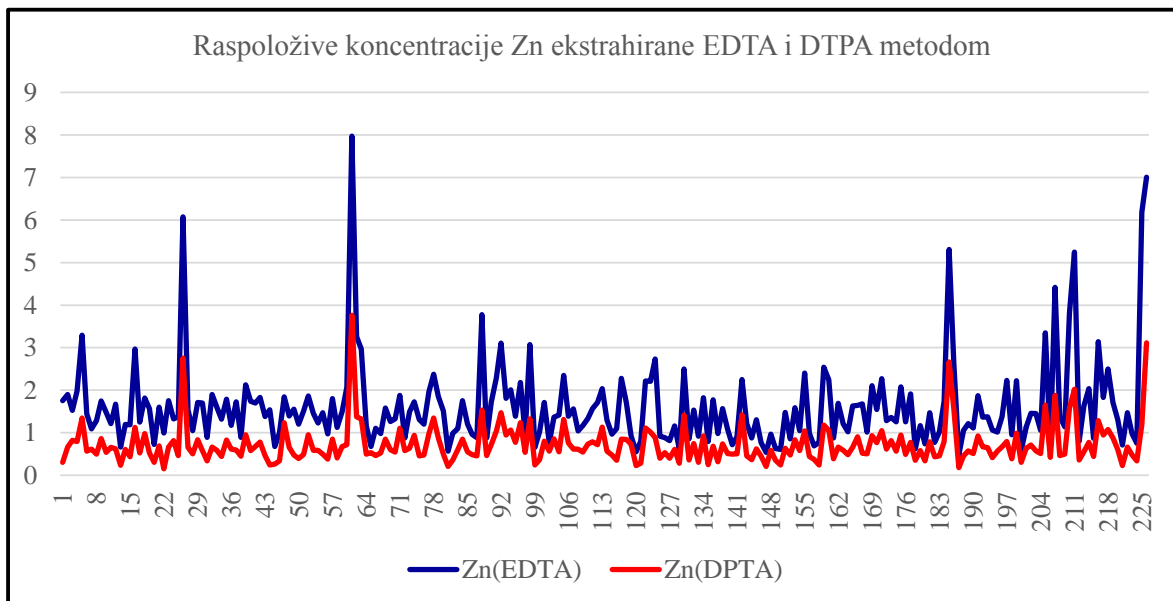
#### 3.4.3. Raspoloživa frakcija Zn ekstrahirana s DTPA

DTPA metodom ekstrahirano je prosječno  $0,72 \text{ mg kg}^{-1}$  cinka, tj. svega 45 % količina ekstrahiranih EDTA metodom. Minimalna je koncentracija utvrđena DTPA metodom  $0,15 \text{ mg kg}^{-1}$  (31 % količina ekstrahiranih EDTA metodom), a najveća vrijednost  $3,76 \text{ mg kg}^{-1}$  (47 % količina ekstrahiranih EDTA metodom). Unatoč vrlo velikim razlikama u koncentracijama Zn ekstrahiranim EDTA i DTPA metodama, ipak je korelacija između ove dvije metode vrlo značajna ( $r^2 = 0,97^{**}$ ), što znači da su rezultati usporedivi (grafikon 12) te da se obje metode mogu na jednaki način koristiti za tumačenje raspoloživosti cinka u tlu.

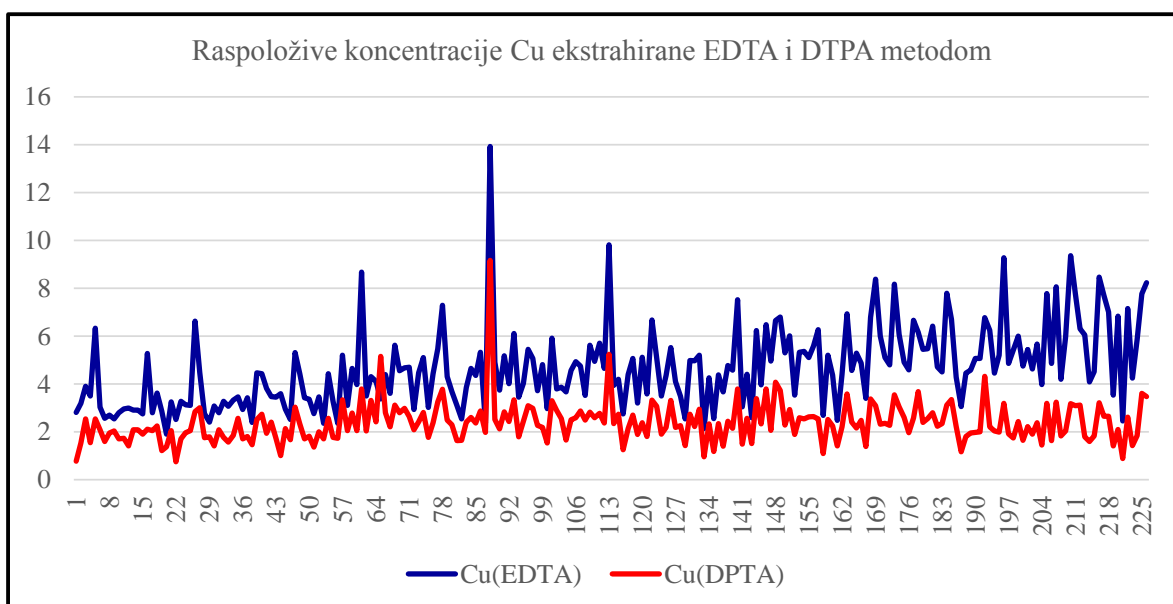
#### 3.4.4. Raspoloživa frakcija Cu ekstrahirana s DTPA

Prosječna koncentracija bakra ekstrahiranog DTPA metodom iznosi  $2,37 \text{ mg kg}^{-1}$  i na razini je 51 % količina ekstrahiranih EDTA metodom. Minimalna je koncentracija utvrđena DTPA metodom  $0,74 \text{ mg kg}^{-1}$  (39 % količina ekstrahiranih EDTA metodom), a najveća vrijednost  $9,17 \text{ mg kg}^{-1}$  (66 % količina ekstrahiranih EDTA metodom). Slično kao i kod Zn, unatoč vrlo velikim razlikama u koncentracijama Cu ekstrahiranim EDTA i DTPA metodama, korelacija između ove dvije metode je vrlo značajna ( $r^2 = 0,95^{**}$ ),

rezultati su lako usporedivi (grafikon 13) te se obje metode mogu koristiti za tumačenje raspoloživosti bakra u tlu.



**Grafikon 12.** Usporedba koncentracija Zn ekstrahiranih EDTA i DTPA metodama



**Grafikon 13.** Usporedba koncentracija Cu ekstrahiranih EDTA i DTPA metodama

#### 4. ZAKLJUČAK

Ovim istraživanjem utvrđene su ukupne i raspoložive frakcije mikroelemenata u tlima krajnjeg istočnog dijela Hrvatske. Očekivano su utvrđene najveće koncentracije ukupnog Fe, slijede Mn i Zn, a najniže su koncentracije ukupnog Cu.

Analizirana su tla u rasponu od ekstremno kisele do umjereno lužnate pH reakcije, a većina je tala slabo kisele trenutne i jako kisele izmjenjive pH reakcije. Tla su slabo humozna, niske raspoloživosti fosfora i srednje raspoloživosti kalija.

Ukupne koncentracije Zn i Cu nisu niti u jednom uzorku iznad pravilnicima maksimalno dopuštenih koncentracija, što znači da niti u jednom analiziranom tlu koncentracije Zn i Cu ne ograničavaju plodnost tla i pogodnost za uporabu u poljoprivrednoj proizvodnji.

Prema raspoloživim frakcijama ekstrahiranim EDTA metodom, u tlu je najviše raspoloživog Fe (prosječno  $60 \text{ mg kg}^{-1}$ ), slijede Mn ( $34,4 \text{ mg kg}^{-1}$ ) i Cu ( $4,7 \text{ mg kg}^{-1}$ ), a najmanja je raspoloživa frakcija Zn ( $1,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Međutim, prema udjelu raspoložive frakcije u ukupnoj frakciji određenog elementa, na prvom je mjestu Cu (22,5 %), slijede Mn (5,23 %) i Zn (2,57 %), a najmanji je udio raspoložive frakcije Fe (0,21 %).

Utvrđena je vrlo visoka korelacije koncentracija Fe, Mn, Zn i Cu ekstrahiranih EDTA i DTPA metodama. Pri tome je DTPA metodom ekstrahirano prosječno 34 % više Fe i 8 % više Mn nego EDTA metodom, ali je DTPA metodom ekstrahirano tek 45 % Zn i 51 % Cu ekstrahiranih EDTA metodom. Stoga možemo zaključiti da su metode usporedive, da se mogu koristiti na isti način, ali se interpretacija rezultata ovih dviju metoda mora temeljiti na posebnim kalibracijama svake metode.

## 5. POPIS LITERATURE

1. Državni zavod za statistiku Republike Hrvatske (2010.): Statistički ljetopis Republike Hrvatske 2010. Zagreb.
2. International Organization for Standardization (1994.): Soil quality – Determination of pH. ISO 10390:1994.
3. International Organization for Standardization (1995.a): Soil quality – Determination of carbonate content – Volumetric method. ISO 10693:1995.
4. International Organization for Standardization (1995.b): Soil quality – Extraxtion of trace elements soluble in aqua regia. ISO 11466:1995.
5. International Organization for Standardization (1998.): Soil quality – Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation. 14235:1998.
6. Lončarić, Z., Karalić, K. (2015.): Mineralna gnojiva i gnojidba ratarskih usjeva. Poljoprivredni fakultet Sveučilišta u Osijeku.
7. Lončarić, Z., Kádár, I., Jurković, Z., Kovačević, V., Popović, B., Karalić, K. (2012.a): Teški metali od polja do stola. Zbornik radova. 47<sup>th</sup> Croatian and 7<sup>th</sup> International Symposium on Agriculture. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu. Opatija, 14-23.
8. Lončarić, Z., Ivezić, V., Kovačević, V., Kadar, I., Popović, B., Karalić, K., Rastija, D. (2012.b): Heavy metals in agricultural soils of eastern Croatia. Proceeding Safe Food. XVI. International Eco-conference 2012. Ecological Movement of Novi Sad. Novi Sad, 155-164.
9. Lončarić, Z., Karalić, K., Popović, B., Rastija, D., Vukobratović, M. (2008.): Total and plant available micronutrients in acidic and calcareous soils in Croatia. Cereal Research Communications, 36: 331-334.
10. Romić, M., Romić, D. (2003.): Heavy metals distribution in agricultural topsoils in urban area. Environmental Geology, 43: 795-805.
11. Trierweiler, F.J., Lindsay, W.L. (1969.): EDTA-ammonium carbonate test for Zn. Soil Sci Soc Amer Proc 33, 49-54.
12. Vukadinović, V., Bertić, B. (1989.): Praktikum iz agrokemije i ishrane bilja. Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek.
13. Vukadinović, V., Lončarić, Z. (1998.): Ishrana bilja. Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek.

## 6. SAŽETAK

Mikroelementi su esencijalni elementi potrebni za rast i razvoj viših biljaka i sisavaca. Mikroelementi iz skupine teških metala su Mn, Fe, Cu, Zn, Mo i Ni. U ovom radu proučavani su svi osim Mo i Ni. Biljkama su potrebni u manjim količinama od makroelemenata.

Provedene su agrokemijske analize uzoraka tala istočnog dijela kontinentalne Hrvatske kojima je utvrđena ukupna količina Fe, Mn, Cu i Zn zlatotopkom, odnosno raspoloživa frakcija EDTA i DTPA otopinama.

Prema dobivenim rezultatima utvrđeno je:

- Ukupne količine željeza su u prosjeku  $28.446 \text{ mg kg}^{-1}$ , mangana je znatno manje u odnosu na željezo, s prosjekom od  $658 \text{ mg kg}^{-1}$  mangana, u tlima je utvrđeno prosječno  $62,3 \text{ mg kg}^{-1}$  cinka, najmanje su ukupne koncentracije bakra, prosječno je utvrđeno  $20,6 \text{ mg kg}^{-1}$ .
- Raspoložive frakcije ekstrahirane s EDTA kazuju da je u tlu biljci dostupno  $60,6 \text{ mg kg}^{-1}$ , mangan je tu opet na drugom mjestu s prosjekom od  $34,5 \text{ mg kg}^{-1}$  potom bakar  $4,65 \text{ mg kg}^{-1}$  i cink  $1,61 \text{ mg kg}^{-1}$ . Iako je željeza u tlu najviše, relativno je najmanji udio raspoložive frakcije u ukupnim količinama, za razliku od bakra s relativno najvećim udjelom raspoložive frakcije.
- DTPA otopinom ekstrahirano je  $81,2 \text{ mg kg}^{-1}$  željeza,  $37,4 \text{ mg kg}^{-1}$  mangana,  $0,72 \text{ mg kg}^{-1}$  cinka i  $2,37 \text{ mg kg}^{-1}$  bakra.
- Možemo zaključiti da su EDTA i DTPA metode usporedive, mogu se koristiti na isti način, ali se interpretacija rezultata ovih dviju metoda mora temeljiti na posebnim kalibracijama svake metode.

**Ključne riječi:** mikroelementi, ukupne frakcije, raspoložive frakcije

## 7. SUMMARY

Trace elements are essential elements for the growth and development of higher plants and mammals. Trace elements from the group of heavy metals are micronutrients Mn, Fe, Cu, Zn, Mo and Ni. This paper deals with all except Mo and Ni. The plants need micronutrients in smaller amounts than macronutrients.

Agrochemical analyses of soil samples from eastern Croatia were conducted with aim to determine total content of Fe, Mn, Cu and Zn by aqua regia, and plant available fraction by EDTA and DTPA extractants.

According to the results it was found:

- The total amount of iron was in average  $28.446 \text{ mg kg}^{-1}$ , manganese was significantly lower with an average of  $658 \text{ mg kg}^{-1}$ , the average content of zinc was  $62,3 \text{ mg kg}^{-1}$  and the lowest was total concentration of copper, on average  $20,6 \text{ mg kg}^{-1}$ .
- Fractions extracted with EDTA show that Fe was in highest available fraction ( $60.6 \text{ mg kg}^{-1}$ ), manganese was in second place with an average of  $34,5 \text{ mg kg}^{-1}$ , followed by copper ( $4,65 \text{ mg kg}^{-1}$ ) and zinc ( $1,61 \text{ mg kg}^{-1}$ ). The iron in the soil has highest total and available concentration, but lowest relative part of total fraction was available.
- Available fraction extracted by DTPA was  $81,2 \text{ mg kg}^{-1}$  iron,  $37,4 \text{ mg kg}^{-1}$  manganese,  $0,72 \text{ mg kg}^{-1}$  zinc and  $2,37 \text{ mg kg}^{-1}$  copper.
- EDTA and DTPA methods are comparable, can be used in the same way, but the interpretation of the results of these two methods must be based on specific calibration of each method.

**Key words:** microelements, total content, available fractions

## 8. Popis tablica

Tablica 1. Osnovna kemijska svojstva analiziranih tala	11
Tablica 2. Ukupne koncentracije mikroelemenata u tlu ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	15
Tablica 3. Koncentracije mikroelemenata ekstrahirane EDTA metodom ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	18
Tablica 4. Koncentracije mikroelemenata ekstrahirane DTPA metodom ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	20



## 9. Popis grafikona

Grafikon 1. Distribucija uzoraka tla prema trenutnoj kiselosti ( $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ )	12
Grafikon 2. Distribucija uzoraka tla prema izmjenjivoj kiselosti ( $\text{pH}_{\text{KCl}}$ )	12
Grafikon 3. Distribucija sadržaja humusa u analiziranim tlima	13
Grafikon 4. Distribucija sadržaja raspoloživog fosfora ( $\text{AL P}_2\text{O}_5$ ) u analiziranim tlima	14
Grafikon 5. Distribucija sadržaja raspoloživog kalija ( $\text{AL K}_2\text{O}$ ) u analiziranim tlima	14
Grafikon 6. Usporedba ukupnih koncentracija Fe i Mn u analiziranim tlima	16
Grafikon 7. Usporedba ukupnih koncentracija Zn i Cu u analiziranim tlima	17
Grafikon 8. Usporedba raspoloživih (EDTA) koncentracija Fe i Mn u analiziranim tlima	19
Grafikon 9. Usporedba raspoloživih (EDTA) koncentracija Zn i Cu u analiziranim tlima	20
Grafikon 10. Usporedba koncentracija Fe ekstrahiranih EDTA i DTPA metodama	21
Grafikon 11. Usporedba koncentracija Mn ekstrahiranih EDTA i DTPA metodama	22
Grafikon 12. Usporedba koncentracija Zn ekstrahiranih EDTA i DTPA metodama	23
Grafikon 13. Usporedba koncentracija Cu ekstrahiranih EDTA i DTPA metodama	23

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera  
Poljoprivredni fakultet u Osijeku  
Preddiplomski studij Hortikultura

Završni rad

### Ukupne i raspoložive frakcije mikroelemenata u tlu

#### Total and plant available micronutrients in soil

Nikolina Grabić

#### Sažetak

Mikroelementi su esencijalni elementi potrebni za rast i razvoj viših biljaka i sisavaca. Mikroelementi iz skupine teških metala su Mn, Fe, Cu, Zn, Mo i Ni. U ovom radu proučavani su svi osim Mo i Ni. Biljkama su potrebni u manjim količinama od makroelemenata. Provedene su agrokemijske analize uzoraka tala istočnog dijela kontinentalne Hrvatske kojima se utvrđivala ukupna količina Fe, Mn, Cu i Zn zlatotopkom, odnosno i raspoloživa frakcija EDTA i DTPA otopinama. Analizama je utvrđeno da su ukupne količine željeza u prosjeku  $28.446 \text{ mg kg}^{-1}$ , mangana je znatno manje u odnosu na željezo s prosjekom od  $658 \text{ mg kg}^{-1}$ , u tlima je utvrđeno prosječno  $62,3 \text{ mg kg}^{-1}$  cinka, a najmanje su ukupne koncentracije bakra, prosječno  $20,6 \text{ mg kg}^{-1}$ . Raspoložive frakcije ekstrahirane s EDTA kazuju da je u tlu biljci dostupno  $60,6 \text{ mg kg}^{-1}$ , mangan je opet na drugom mjestu s prosjekom od  $34,5 \text{ mg kg}^{-1}$ , slijedi bakar s  $4,65 \text{ mg kg}^{-1}$  i cink s  $1,61 \text{ mg kg}^{-1}$ . Iako je željeza u tlu najviše, relativno je najmanji udio raspoložive frakcije Fe u ukupnim količinama, za razliku od bakra s relativno najvećim udjelom raspoložive frakcije. DTPA otopinom ekstrahirano je  $81,2 \text{ mg kg}^{-1}$  željeza,  $37,4 \text{ mg kg}^{-1}$  mangana,  $0,72 \text{ mg kg}^{-1}$  cinka i  $2,37 \text{ mg kg}^{-1}$  bakra. Možemo zaključiti da su EDTA i DTPA metode usporedive, mogu se koristiti na isti način, ali se interpretacija rezultata ovih dviju metoda mora temeljiti na posebnim kalibracijama svake metode.

**Ključne riječi:** mikroelementi, totalne frakcije, raspoložive frakcije

#### Summary

Trace elements are essential elements for the growth and development of higher plants and mammals. Trace elements from the group of heavy metals are micronutrients Mn, Fe, Cu, Zn, Mo and Ni. This paper deals with all except Mo and Ni. The plants need micronutrients in smaller amounts than macronutrients. Agrochemical analyses of soil samples from eastern Croatia were conducted with aim to determine total content of Fe, Mn, Cu and Zn by aqua regia, and plant available fraction by EDTA and DTPA extractants. It was determined that the total amount of iron was in average  $28.446 \text{ mg kg}^{-1}$ , manganese was significantly lower with an average of  $658 \text{ mg kg}^{-1}$ , the average content of zinc was  $62,3 \text{ mg kg}^{-1}$  and the lowest was total concentration of copper, on average  $20,6 \text{ mg kg}^{-1}$ . Fractions extracted with EDTA show that Fe was in highest available fraction ( $60.6 \text{ mg kg}^{-1}$ ), manganese was in second place with an average of  $34,5 \text{ mg kg}^{-1}$ , followed by copper ( $4,65 \text{ mg kg}^{-1}$ ) and zinc ( $1,61 \text{ mg kg}^{-1}$ ). The iron in the soil has highest total and available concentration, but lowest relative part of total fraction was available. Available fraction extracted by DTPA was  $81,2 \text{ mg kg}^{-1}$  iron,  $37,4 \text{ mg kg}^{-1}$  manganese,  $0,72 \text{ mg kg}^{-1}$  zinc and  $2,37 \text{ mg kg}^{-1}$  copper. EDTA and DTPA methods are comparable, can be used in the same way, but the interpretation of the results of these two methods must be based on specific calibration of each method.

**Key words:** microelements, total content, available fractions

#### Datum obrane:

#### Stručno povjerenstvo za obranu:

1. doc. dr. sc. Brigita Popović, predsjednik
2. prof. dr. sc. Zdenko Lončarić, mentor
3. doc. dr. sc. Vladimir Ivezić, član

**Rad je pohranjen u:** Knjižnica Poljoprivrednog fakulteta u Osijeku, Sveučilištu u Osijeku, Kralja Petra Svačića 1d