

Dinamika ugljika i sumpora u hidromelioriranom tlu i drenažnoj vodi na području srednje Posavine

Al Ahmed, Nuri

Master's thesis / Diplomski rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:573552>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-16**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

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.

Veliko hvala mojoj obitelji na pomoći i podršci tijekom mog cjelokupnog školovanja.

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

NURI AL AHMED

Diplomski izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za kemiju
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Sažetak

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 specija, 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

Diplomski rad sadrži: 53 stranice, 5 tablice, 23 slike i 62 reference

Jezik izvornika: hrvatski

Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta

Eksperimentalni dio rada realiziran je u okviru HRZZ projekta (IP-11-2013-1205 SPHERE).

Voditelj: Izv. prof. dr. sc. Palma Orlović-Leko, RGNF

Ocjenjivači: Izv. prof. dr. sc. Palma Orlović-Leko, RGNF
Prof. dr. sc. Ivan Šimunić, AF
Doc. dr. sc. Uroš Barudžija, RGNF

Datum obrane: 23.02.2017

The Carbon and Sulphur dynamics in the hydroameliorated soil and drainage water in the Sava river valley

NURI AL AHMED

Thesis completed at: University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Department of Chemistry,
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

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. Otopljena 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 polje „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 različitom vodenom okolišu (Ciglencečki i sur., 2015).	30
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), $\mu\text{mol dm}^{-3}$ 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. Proces koji sudjeluju u stvaranja otopljene organske tvari (Deb i Shukla, 2011). .	12
Slika 2.8. Proces 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: a ₁ - 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 3.5. Skica melioracijskog pokusnog polja „Jelenščak“ (Šimunić i sur., 2011).	25
Slika 3.6. Odvodni kanal na melioracijskog pokusnom polju „Jelenščak“, Kutina (foto: Al Ahmed, 2016).	25
Slika 3.7. Izljev vode iz drenažne cijevi u melioracijski kanal (foto: Al Ahmed, 2016).	26
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 smeđu 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 CO₂ te utječe na stanje, raspodjelu i sudbinu drugih tvari u okolišu, posebice tragova metala i organskih onečišćivala.

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 površinski 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 reducirani vrsta (sulfidi i tioli) ili oksidirani vrsta (sulfonati i sulfati). Reaktivnost sumpora ovisi o njegovim kemijskim vrstama. Reaktivni oblici sumpora određuju njegovu pokretljivost u sustavu tla, utječu 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).

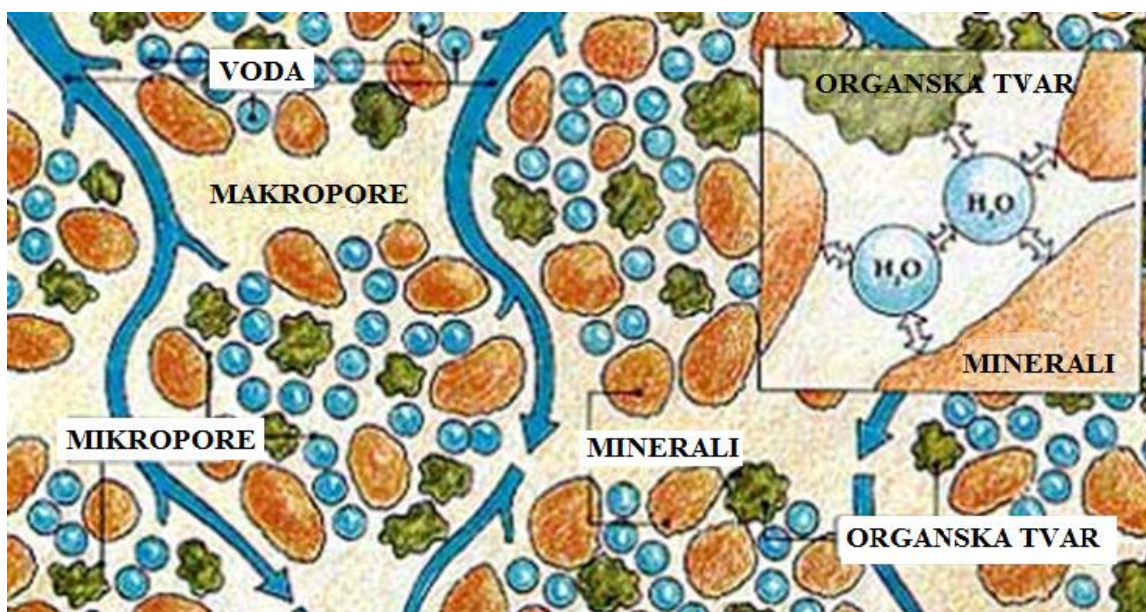
U ovom radu provedeno je istraživanje organskog ugljika i sumpora u tlu i drenažnoj vodi, na hidromelioriranom tlu, na području srednje Posavine zbog mogućeg utjecaja na površinske i podzemne vode.

2. OPĆI DIO

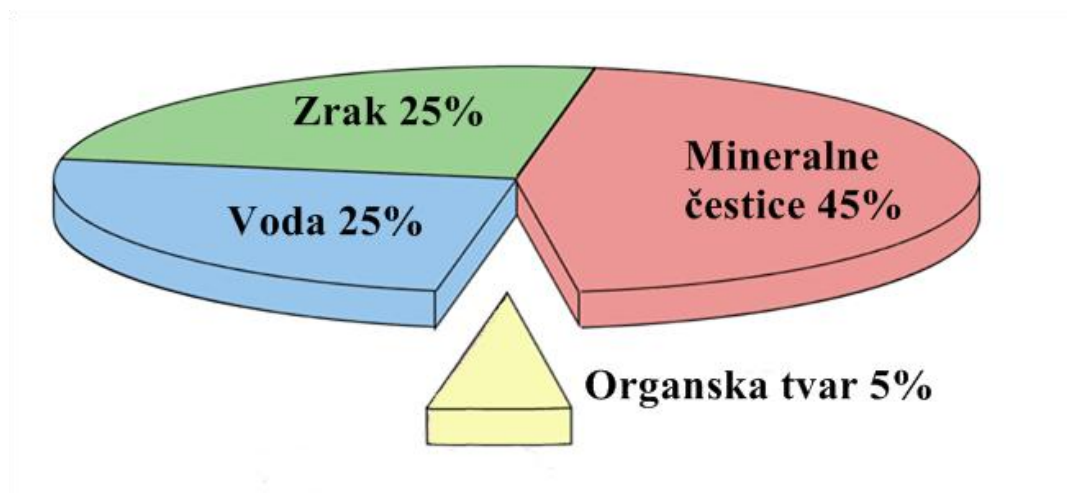
2.1. Tlo

Tlo se sastoji od tri faze: čvrste, tekuće i plinovite. Čvrsta faza sastoji se od mineralne i organske frakcije, slika 2.1. Glavna komponenta tekuće faze je voda ali sadrži brojne otopljene tvari: plinove, otopljene organske spojeve i jednostavne anorganske soli. Plinsku fazu čine zračni mjehurići. Međupovršina između koloida i otopine je jako važna te bi se vjerojatno mogla smatrati četvrtom fazom. Na slici 2.2. prikazan je prosječni udio pojedinih temeljnih komponentata tla.

Tlo je nastalo prirodnim procesom dezintegracijom stijena i raspadom organske tvari. Trošenje i dezintegracija stijena ima fizički i kemijski aspekt. Kemijsko trošenje stijena rezultira promjenom kemijskog sastava stijena. Kod fizičkih procesa javlja se samo drobljenje stijena u male frakcije dok se mineraloški sastava kemijski ne mijenja. Proces trošenja stijena uključuju oksidaciju, karbonizaciju, hidrolizu, hidrataciju i jednostavno otapanje (Yong i sur., 1966; http://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007%2F978-1-4020-3995-9_555).



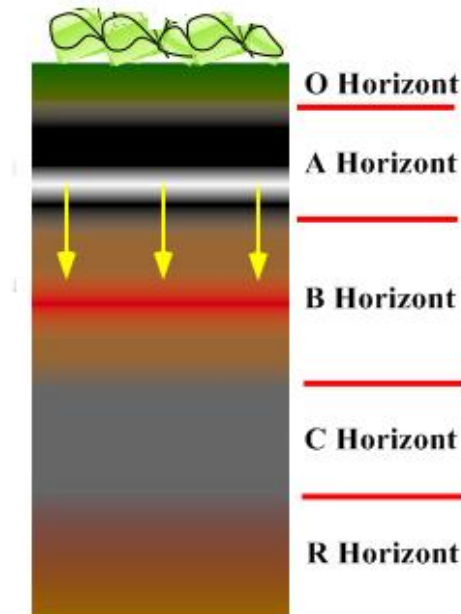
Slika 2.1. Konstituenti tla: mineralna frakcija, organska tvar, zrak, i voda (<http://articles.extension.org/pages/54401/basic-soil-components>).



Slika 2.2. Prosječni udio pojedinih temeljnih komponenti tla
[\(<http://www.physicalgeography.net/fundamentals/10t.html>\)](http://www.physicalgeography.net/fundamentals/10t.html)

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. eluvies: razlijevanje vode; kretanje, procjeđivanjem podzemnih voda, otopljenog ili suspendiranoga materijala iz viših horizonata u niže horizonte 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. (<http://www.physicalgeography.net/fundamentals/10t.html>):

- 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.



Slika 2.3. Vertikalni presjek tla (<http://www.physicalgeography.net/fundamentals/10t.html>)

2.2. Voda u tlu

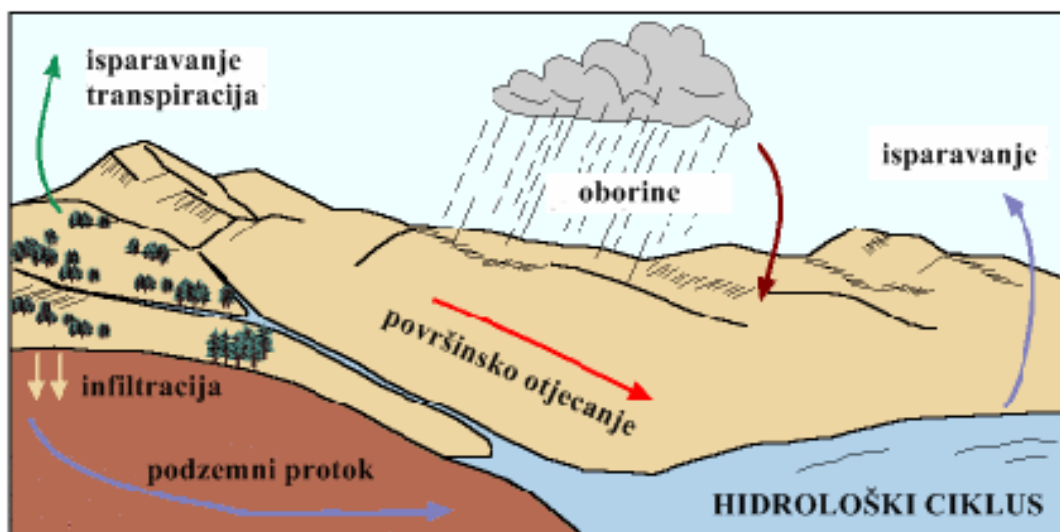
Voda u tlu dijeli se na:

- kemijsku (sadržana je u različitim kemijskim spojevima tla)
- higroskopnu (sloj molekula vode adsorbiran iz zraka na površinu čvrstih čestica tla)
- opnenu (adsorbiranu 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 procjeđuje kroz makropore. Procjeđivanjem kroz tlo voda može naići na slabije propustan sloj tla te prouzročiti nastajanje suvišne potpovršinske vode ili se može procjeđivati dublje do podzemnih voda, što ovisi o količini i brzini procjeđivanja, teksturi tla, položaju terena i dr. Brzina procjeđivanja 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 samoj vodi, (ii) unutar sustava voda – tlo, (iii) uslijed termalnog, ionskog, hidrauličkog i drugih gradijenta. Razlikuju se dva sustava: nezasićeni (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 dopijeva na površinu; jedan dio vode otječe po površini do prirodnih vodenih 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 organske tvari te obradiva 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 čestica tla. Povećanjem debljine opne dolazi do popunjavanja mikropora tla vodom, a nakon toga voda popunjava makropore te pod utjecajem sile gravitacije procjeđuje se kroz tlo.

Oborine koje padnu na površinu tla djelomice se gube površinskim otjecanjem, djelomice 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 giba 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 vlaga 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/ili podzemnih voda (Šimunić, 2013). Odvodnja suvišnih voda je melioracijski postupak koji uključuje sakupljanje i odvođenje viška vode nakupljene u tlu s ciljem osposobljavanja tla za korištenje. Podzemna odvodnja je sakupljanje i odvođenje suvišne vode iz tla pomoću cijevi.

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.

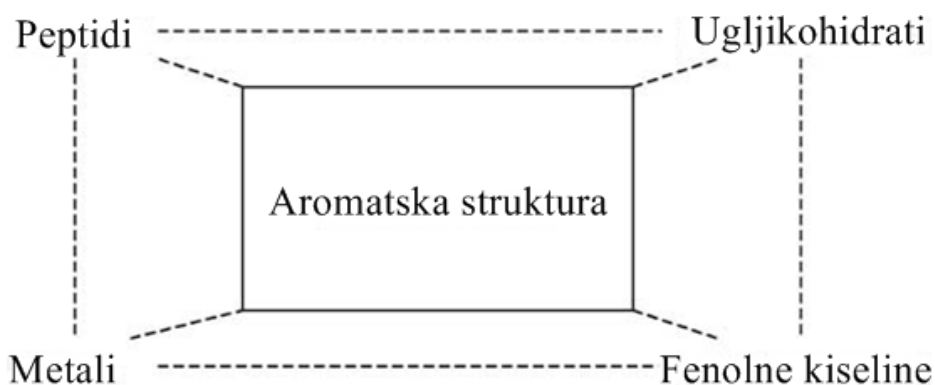
Oksidoredukcijski uvjeti u tlu određuju razgradnju organskog materijala. Općenito, oksidoredukcijski potencijal (Eh) u tlu kreće se u intervalu od -300 mV (redukcijski uvjeti) do +700 mV (oksidacijski uvjeti). U oksidacijskim uvjetima ($Eh \geq 300$ mV), tlo sadrži dovoljno kisika i tada djeluju aerobni mikroorganizmi. Organsku tvar razlažu fakultativno anaerobni organizmi kad se vrijednost Eh nalazi između -100 mV i 300 mV. Pri redukcijskim uvjetima, $Eh \leq -100$ 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 molekulске mase. Koncentracija nehuminskih organskih kiselina je općenito mala. Huminske tvari su ekstremno heterogeni polimeri. Ovisno o topljivosti mogu se podijeliti na:

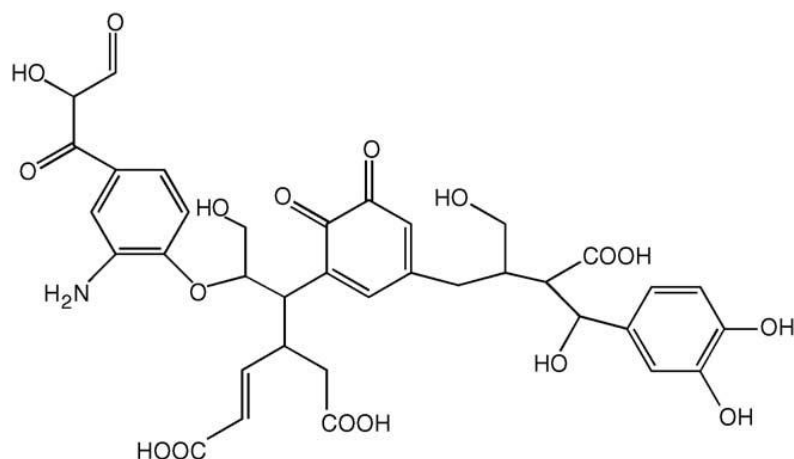
- Huminske kiseline - netopljive u vodi u kiselim uvjetima ($pH < 2$), ali postaju topljive pri višim vrijednostima pH
- Fulvinske kiseline - topljive u lužinama i kiselinama
- Humini - frakcija koja nije topljiva u vodi

Iako se klasifikacija huminskih tvari na huminsku i fulvinsku kiselinu temelji na kemiji tla, ista terminologija se primjenjuje na organsku 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).



Slika 2.6. Model 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 kiselina 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 $\text{pH} < 3$, huminska i fulvinska kiselina se ponašaju kao nenabijeni polimeri, dok se pri $\text{pH} > 3$, ponašaju kao negativno nabijeni polielektroliti uslijed disocijacije karboksilnih grupa ($3 < \text{pH} < 9$) i fenolnih hidroksilnih grupa ($\text{pH} > 9$). Huminska i fulvinska kiselina 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 karbonati, 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 izmjenjivač kationa te predstavlja važan kemijski pufer. Dodatno, SOM može kompleksirati metale u tragovima i tako reducirati fitotoksični učinak.

(https://dgc.carnegiescience.edu/SCOPE/SCOPE_51/SCOPE_51_5_Mulder_107-132.pdf)

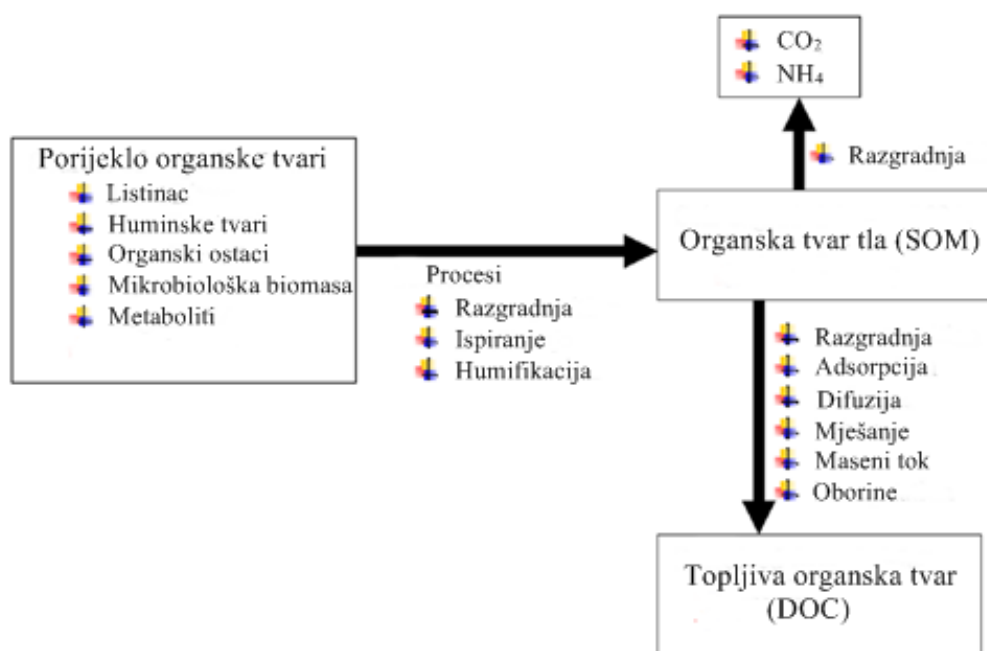
Organska tvar tla i prirodnih voda sadrži dvije operativno definirane frakcije: (i) otopljeni organski ugljik (DOC) i (ii) suspendirani organski ugljik (POC) (Deb i Shukla, 2011). DOC je definiran veličinom organskih molekula koje prolaze kroz filter veličine pora 0,45 μm ili 0,7 μm . POC je obično definiran 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 sudbini zagađivala u površinske i podzemne vode uključujući teške metale u tlu.

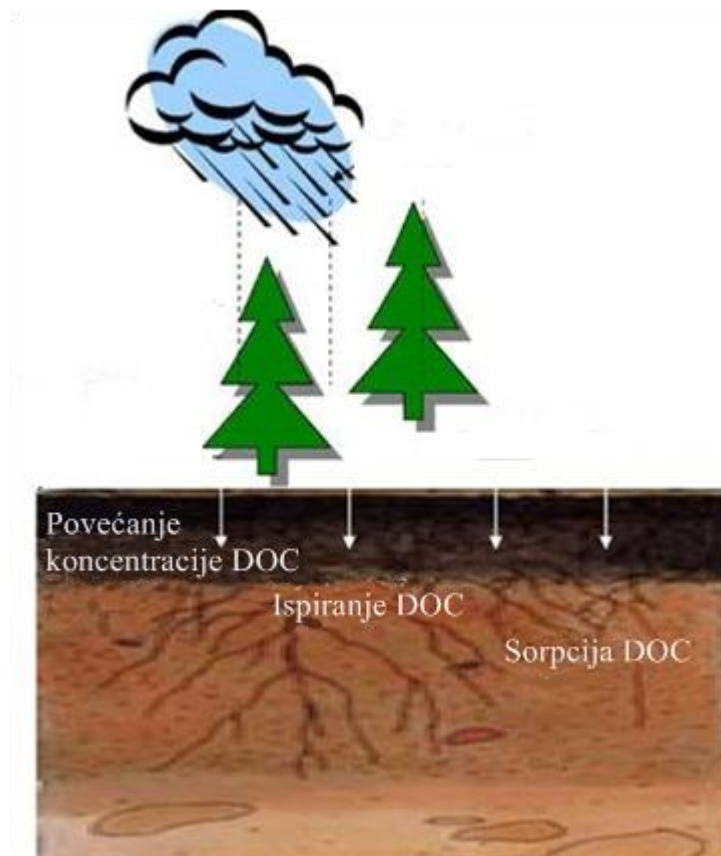
DOC je vrlo reaktivna i mobilna frakcija SOM. Pokretljivost DOC u tlu kontrolirana je njegovom sorpcijom na mineralnu površinu. Visoki adsorpcijski kapacitet glinenih minerala i oksida za sorpciju DOC demonstrirani su u laboratorijskim studijama. Međutim, ove visoke vrijednosti sorpcije nisu potvrđene 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.



Slika 2.8. Procesi kretanja otopljenog organskog ugljika kroz tlo (prilagođeno prema Deb i Shukla, 2011).

Kako je vidljivo sa slike 2.8., koncentracija DOC povećava se kako se infiltrirana vode kreće kroz profil tla; DOC se ispire 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).

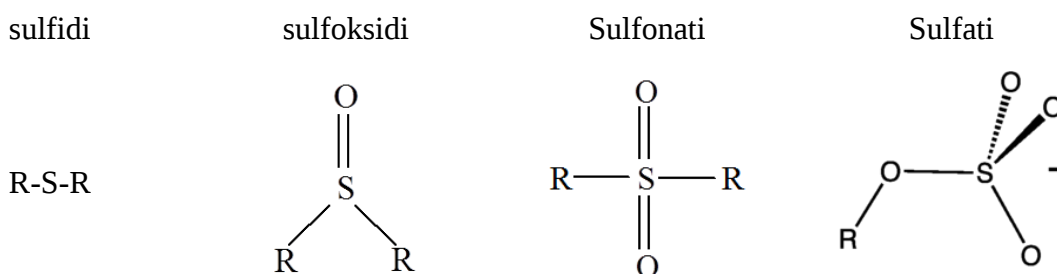
DOC je složena smjesa brojnih organskih tvari i huminskog materijala različitih svojstava. Kemijski identifikacija sastojaka DOC je moguće, ali ograničeno na mali dio tvari niske molekulske mase kao što su amino kiseline, ugljikohidrati, ugljikovodici, te alifatske i aromatske karboksilne kiseline (Deb 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. Mikroba 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)

Oksidacijski broj	Sumporne vrste
-2	Sulfidi(S^{2-})
-1	Polisulfidi (M_2Sn ; M -alkalijski metal)
0	Elementarni (S^0)
+2	Tiosulfati ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)
+4	sulfiti(SO_3^{2-})
+6	sulfati (SO_4^{2-})

Tla umjerenog klimata imaju ukupan sadržaj sumpora od 0,005 – 0,040%. S dubinom tla, količina sumpora opada. U ocjeditim 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 sumpora u tlu i podzemnim vodama može biti vezano za topljivu organsku tvar (Dissolved Organic Matter, DOM) te otopljeni organski sumpor (Dissolved Organic Sulfur, DOS), u nekim slučajevima (ovisno o sezoni i području), može biti značajan konstituent ukupnog toka sumpora iz kopnenog u vodeni okoliš. Produkcija DOS je veća u ljeto što podržava ideju da je stvaranje otopljene organske frakcije sumpora vezana za mikrobiološku aktivnost. DOS je značajan konstituent vode u tlu i važna frakcija za mobilnost sumpora 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).

Sumpor (S) se u DOM pojavljuje u reduciranim (sulfidi i tioli) ili oksidiranim (sulfonati i sulfati) oblicima. Reducirane sumporne vrste, utječu na mobilnost toksičnih metala (žive i olova). Otopljeni organski ugljik vodenih sustava sadrži više reduciranih vrsta S nego uzorci organskog tla koji opet sadrže više takvih vrsta od uzoraka mineralnog tla (Schroth i sur., 2007 i reference u njemu; Wang i sur., 2012 i reference u njemu). Wang i sur., 2012 istraživali su DOS u drenažnim potocima (šumskim slivovima) u Sjevernoj Kini i utvrdili vrijednosti do $13,1 \text{ mg dm}^{-3}$. Organski sumpor važan je za ispiranje S posebno iz tala koji sadrže malo anorganskog sumpora i primaju malo atmosferskog sulfatnog iona (Kaiser i Guggenberger, 2005). U posljednja dva desetljeća (1990 - 2011. godine) koncentracije SO_2 u atmosferi, u Europi smanjena je za 74% (<http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/emission-trends-of-sulphur-dioxide-so2>) što ima za posljedicu smanjenje količine sumpora i u drugim sastavnicama okoliša. Međutim, obogaćivanje tala sumporom postiže se i gnojidbom kao i uporabom pojedinih sredstva za zaštitu bilja.

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 pedogenu, akvagenu i antropogenu

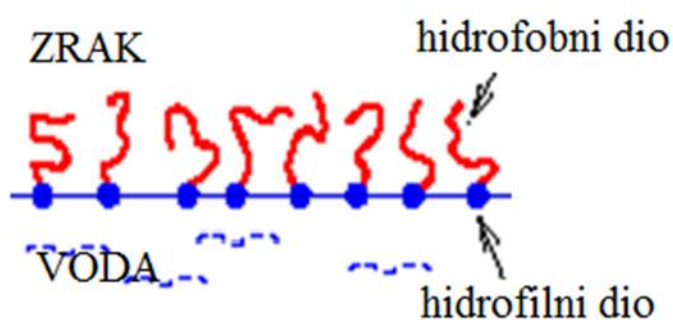
organsku tvar. Organska tvar pedogenog porijekla u vode dospijeva ispiranjem zemljišta. Huminske tvari su glavni sastojak organske tvari u prirodnim vodama.

Prisutna organska tvar dijeli se na otopljenu i suspendiranu organsku tvar. Suspendirani organski ugljik ima utjecaj na fotokemiju površinske vode (raspršenje svjetla na česticama) a može reducirati bioraspoloživost onečišćivala (adsorpcija toksičnih tvari na čestice) (Miller i Zepp, 1979). Suspendirani POC kemijski je labilan te pri re-suspenziji 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 to 60 mg C dm^{-3} ali je većinom prisutna od $1\text{--}5 \text{ mg C dm}^{-3}$ (McDonald i sur., 2004). Otopljena organska tvar ima središnju ulogu u biogeokemiji i fotokemiji prirodnih voda; utječe na stanje, raspodjelu i sudbinu tragova metala i organskih onečišćivala (stvora komplekse s fosforom 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 vodenim 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 (Ćosović i Vojvodić, 1998). Prema tome, PAT predstavljaju vrlo važan i reaktivan dio otopljene 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-}), amino ($-\text{NH}_2$), sulfatna (SO_4^{2-}), karboksilna ($-\text{COOH}$), esterska ($-\text{COO}-$) i dr., a kao hidrofobne, nepolarne grupe, aromatski ili alifatski dijelovi molekula. Takve molekule, u vodenom okolišu hidrofilnim dijelom orijentiraju 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, amino, 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 otopljene organske tvari u prirodnim vodama. Huminska kiselina, zajedno s fulvinskom, čini 50% otopljenog organskog ugljika u većini prirodnih voda. Humusni materijal ima svojstva površinske aktivnosti koju uzrokuje prisutnosti hidrofilnih i hidrofobnih segmeneta 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 (H_2S , HS^-), organski tioli (npr. CH_3SH), anorganski i organske di- i polisulfidi ili polisulfani ($\text{H}_x\text{S}_n^{2-x}$, $\text{CH}_3\text{S}_n\text{SH}$, $\text{CH}_3\text{S}_n\text{CH}_3$) te otopljeni molekula S^0 (Ciglencčki 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-redukcijske 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

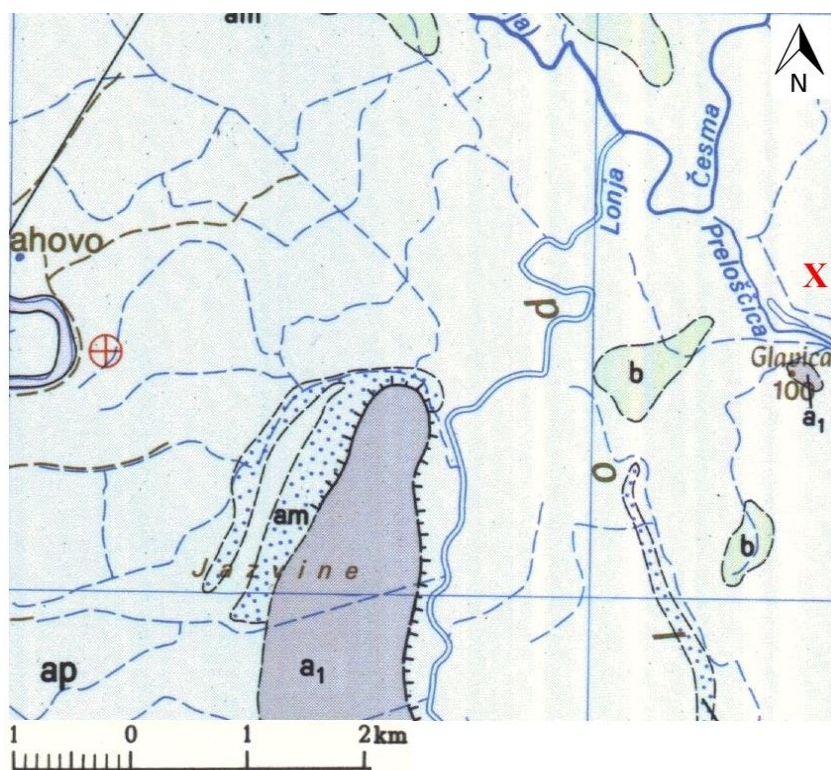
3.1.1. Geologija područja

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 metamorfizitima: kvarc-kloritskim, kvarc-sericitskim i kvarc-karbonatnim škriljancima. 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 ravničarsko, 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, aplitaigabra) i metamorfnih stijena (gnajseva, amfibolita, mramora i škriljavaca). Rubne dijelove Moslavačke gore prekrivaju neogenski sedimenti (lapori, vapnenci te srednjeznasti i sitnoznasti klastiti).

Poplavni sedimenti znatno su rasprostranjeni u dolinama Save, Kupe, Lonje i Gline. Prevladavajući sedimenti su glinoviti i pjeskoviti siltovi, a podređeno su zastupljeni sitnoznasti pijesci. U sedimentima prevladavaju kopneni i slatkovodni (barski i jezerski) makrofosili. Debljina poplavnih sedimenata varira ovisno o podlozi, a uglavnom iznosi do 5m. U većem djelu 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 plavičasto obojenim, ili tamnosivim do crnim (u dijelovima s povećanim udjelom organske tvari). Terasni sedimenti prisutni su u južnom djelu istraživanog područja (slika 3.1.), u dolini rijeke Save. Prema načinu postanka i morfologiji sedimentnih 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 polje „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.

Tablica 3.1. Važnije značajke dreniranog pseudoglej – glejnog tla (Šimunić i sur., 2011).

Horizont	Dubina (cm)	Sadržaj čestica		Poroznost (%)	Kapacitet		Volumna gustoća (kg/dm ³)	Vodopropusnost (m/dan)	pH	Humus
		Prah	Glina		Voda	Zrak			KCl	(%)
Ap	0-35	47	46	48	44	4	1,35	0,011	5,3	3,03
Bt,g	35-75	45	48	49	45	4	1,48	0,011	5,2	
Gso	75-115	55	39	46	42	4	1,40	0,011	7,1	

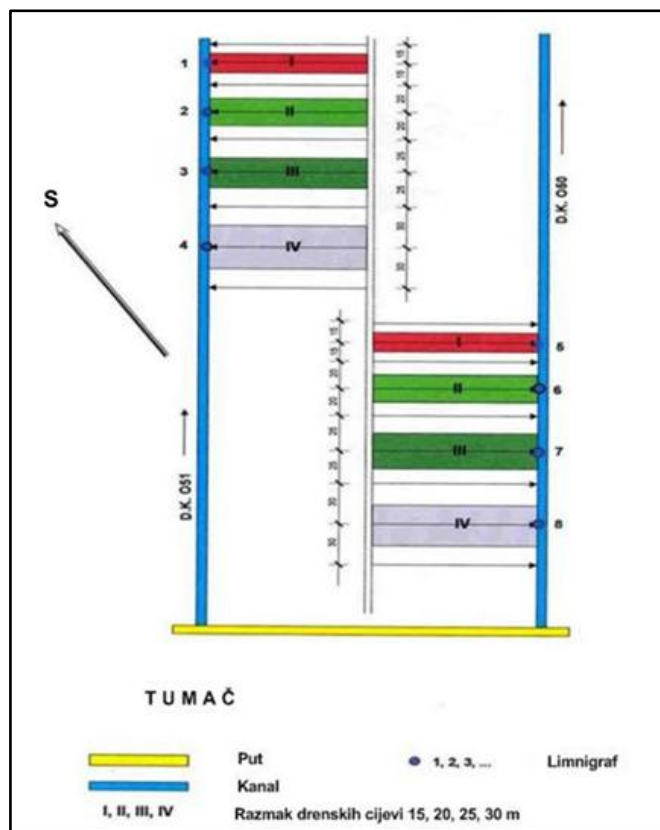
Ap - akumulativni humusni horizont; Bt,g - iluvijalni horizont; Gso - glejni horizont

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.



Slika 3.4. Profil pseudoglej - glejnog tla na na pokusnom polju „Jelenščak“ (foto: Šimunić Ivan).

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.).



Slika 3.5. Skica melioracijskog pokusnog polja „Jelenščak“ (Šimunić i sur., 2011).



Slika 3.6. Odvodni kanal na melioracijskog pokusnom polju „Jelenščak“, Kutina (foto: Al Ahmed, 2016).

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 ($0,5 \text{ dm}^3$).

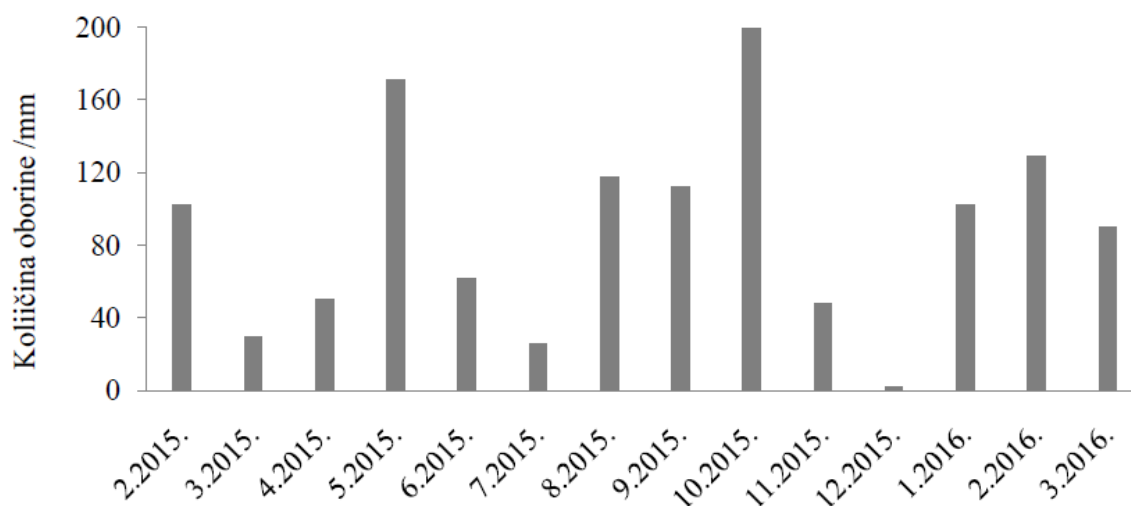


Slika 3.7. Izljev vode iz drenažne cijevi u melioracijski kanal (foto: Al Ahmed, 2016).

Uzorkovanje je provedeno 2015./2016. godine nakon obilnijih oborina: u veljači (snijeg) i svibnju 2015. te u veljači 2016. Ranije je utvrđena vrlo visoka korelacija između količine oborina i drenažnog isteka na svim razmacima drenažnih cijevi (Šimunić i sur., 2011).

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¶m=k2_1&elmet=oborina)



Slika 3.8. Ukupna mjesečna količina oborina u istraživanom razdoblju
(http://klima.hr/klima.php?id=k2¶m=k2_1&elmet=oborina).

3.3. Analitičke metode

Određivanje ukupnog ugljika i sumpora u tlu provedeno je metodom suhog spaljivanja na Vario, Macro CHNS analizatoru, Elementar, prema protokolima HRN ISO 10694 (2004) i HRN ISO 15178 (2005).

Otopljeni i suspendirani organski ugljik (DOC i POC) u drenažnoj vodi mjereni su metodom visoko temperaturene 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 živine 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_2S (Ciglonečki 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 potencijostat, kontroliran s GPES 4.6 softwarom (ECO-Chemie, Nizozemska).

Kiselost uzoraka mjerena je pH metrom, model Metrohm 691.

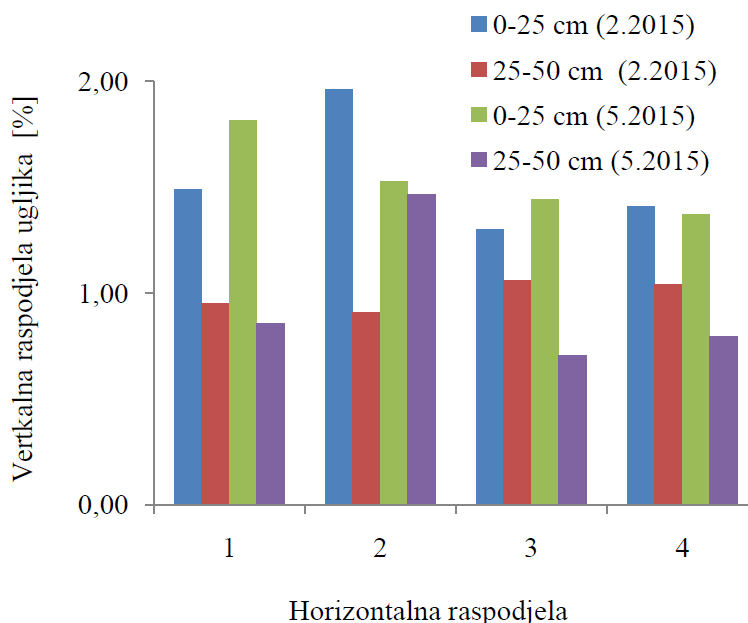
Za određivanje redoks potencijala (Eh) drenažne vode, korišten je prijenosni pH/redoks metar 913 (Methrom, Švicarska).

4. REZULTATI

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.

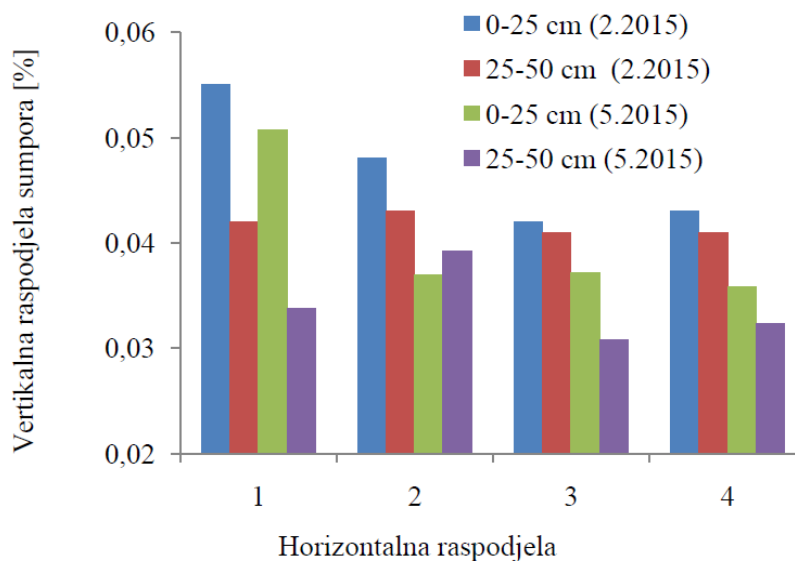
4.1. Raspodjela ukupnog ugljika i sumpora u hidromelioriranom tlu

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.



Slika 4.1. Raspodjela ukupnog ugljika u različitim sezonama 2015. god. i na različitim dubinama, na hidromelioriranom tlu, na pokusnom polju „Jelenščak” Kutina.

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 vodenom okolišu (Ciglencečki i sur., 2015).

Sediment	TOC (%)	TS (%)
Jezero Visovac (sezonsko anoksični slatkovodni sustav)	1,0 - 3,8	
Jezero Rogoznica (anoksični morski sustav)*	3,5 - 7,0	0,34 - 0,80
Jezero Mir u NP Talaščica (povremeno anoksično slano jezero)*	3,5 - 10	

* 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.

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

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 ($\text{TOC} = \text{POC} + \text{DOC}$). Koncentracije TOC kretale su se u rasponu od 1,17 do 13,44 mg C dm⁻³ (srednja vrijednost: $5,74 \pm 3,25$ 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: $4,68 \pm 2,52$ 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: $1,06 \pm 0,96$ 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 različitim 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.

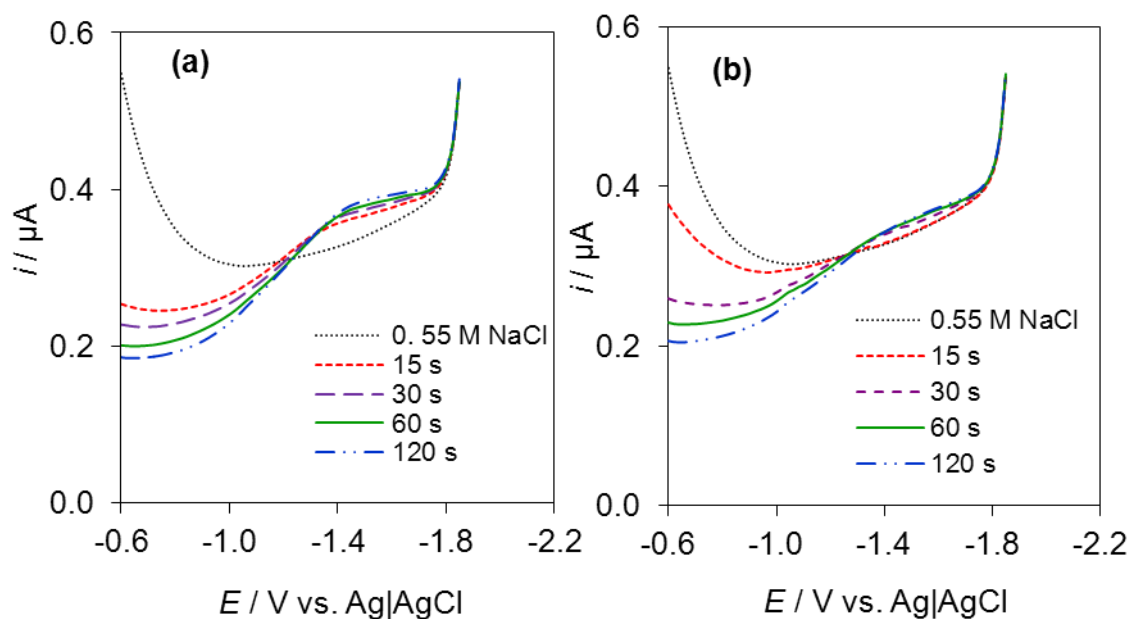
Vodeni sustav	DOC	POC	PAT	Literatura
Jezero Brljan (NP Krka, Hrvatska)*	0,51 - 1,53	0,07 - 0,73	0,02 - 0,15	Ciglencečki i sur., 2015
Jezero Visovac (NP Krka, Hrvatska)*	0,40 - 1,48	0,11 - 1,67	0,01 - 0,17	Ciglencečki i sur., 2015
Estuarij rijeke Krke*	0,6 - 2,0	0,10 - 0,50	0,022 - 0,14	Marguš i sur.,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

n.m. - nije mjereno; * raspon koncentracija za različite sezone u površinskom vodenom 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 predstavlja problem pri karakterizaciji organskih tvari. Primjenom elektrokemijskih metoda za mjerenje adsorpcijskih učinaka na elektrodi što ih uzrokuju prisutne organske površinski 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 sezona uzorkovanja.



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).

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 $0,42 \text{ mg dm}^{-3}\text{ekv. Triton-X-100}$ dok je vrijednost DOC bila različita ($\text{DOC} = 9,928 \text{ mg C dm}^{-3}$, za uzorak iz veljače i $8,008 \text{ mg C dm}^{-3}$ 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 $0,454 \text{ mg dm}^{-3}\text{ekv. Tritona-X-100}$ (srednja vrijednost: $0,323 \pm 0,112$), 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 $\text{pH} = 2$. Pri niskim pH vrijednostima ($\text{pH} = 2$), prisutne hidrofilne PAT mogu dati jači adsorpcijski učinak na živinoj elektrodi. Radi se o organskim kiselinama čija je disocijacija ovisna o pH vrijednosti. Kod $\text{pH} = 2$, organske kiseline se protoniraju i postaju hidrofobnije te se jače adsorbiraju na Hg elektrodi, na potencijalu od $-0,6 \text{ V}$ (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.

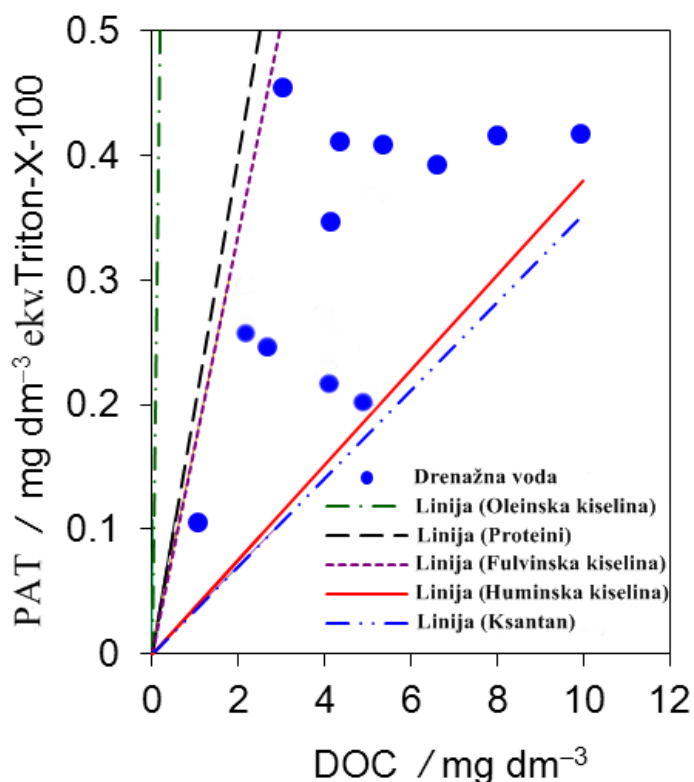
Gruba karakterizacija dominantnih PAT u ispitivani uzorcima drenažne vode provedena je usporedbom a.c. voltametrijskih krivulja (tj. oblik krivulje, broj pikova, pozicija pikova) dobivenih u mjerenim uzorcima, s krivuljama prethodno dobivenim za modelne tvari koje su reprezentativne za organske PAT u prirodnim vodama ili površinski aktivna onečišćavala (Orlović-Leko, 2001; Čosović 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 polimera. Visoki, oštri i dobro definirani desorpcijski pikovi, karakteristični su za tvari koje imaju relativno nisku molekulsku masu, dok niski i široki desorpcijskih 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 uzoraka, 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 sudoći 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 postignutim u istraživanim uzorcima drenažne vode s onim postignutim u modelnim tvarima, u ranijim istraživanjima (Ćosović i Vojvodić, 1998; Ćosović i sur., 2007).



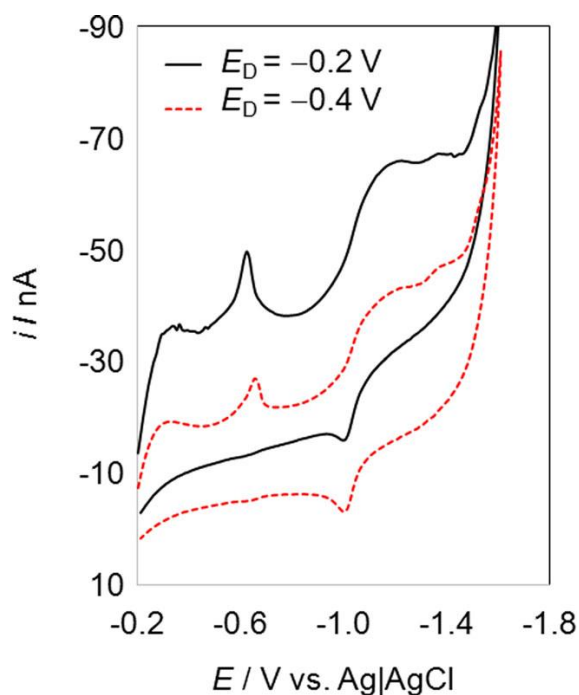
Slika 4.4. Korelacija koncentracija PAT i DOC postignutih u uzorcima drenažne vode.

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 (Ciglonečki i Ćosović, 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.



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).

Pik koji se pojavljuje na potencijalu oko $-0,6$ V vs. Ag|AgCl (potencijal depozicije, $E_D = -0,2$ V) mjera je prisutnosti RSS što uključuje pojedine organske (tio spojeve) i anorganske sumpornih vrsta (sumpor, sulfide, polisulfide). Smanjenje visine istog pika nakon depozicije na potencijalu $E_D = -0,4$ V vs. Ag|AgCl, ukazuje na prisutnost organskih sumpornih spojeva (Krznać i sur., 2001; Ciglencečki i Čosović, 1997). Za kvantifikaciju glavnih sumpornih vrsta (organskih i anorganskih), korišten je kalibracijski dijagram natrijevog sulfida (Na_2S). 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 $0,36 \mu\text{mol dm}^{-3}$, tablica 4.5. U anorganskoj frakciji vrijednosti RSS bile su u rasponu od $0,18 \mu\text{mol dm}^{-3}$ do $0,23 \mu\text{mol dm}^{-3}$. Organska frakcija sumpornih spojeva manje je zastupljena (od 25 do 36%) s rasponom koncentracija od $0,06 \mu\text{mol dm}^{-3}$ do $0,13 \mu\text{mol dm}^{-3}$. Za usporedbu, u jezeru Visovac (anoksični slatkovodni sustav), u pridnom vodenom sloju određene su koncentracije RSS u rasponu od $0,001 \text{ nmol dm}^{-3}$ do $0,320 \text{ nmol dm}^{-3}$ (Ciglencečki i sur., 2015). U jezeru Rogoznica (anoksični morski sustav), u pornoj vodi sedimenta, koncentracija ukupnih RSS kretale su se do $7 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, s udjelom sulfida od 90% (Ciglencečki 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 ($Eh > +300 \text{ mV}$) tlo sadrži dovoljno kisika. U redukcijskim uvjetima ($Eh \leq -100 \text{ mV}$) 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 svojstva 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 to 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 ovom radu, rezultati su pokazali kako razine DOC u drenažnoj vodi najviše ovise o hidrologiji (najveće vrijednosti su izmjerena za vrijeme velike količine oborina ili za vrijeme topljenja snijega). Kalbitz i sur. (2000) u opsežnom preglednom članku, ukazuje na hidrologiju kao glavni čimbenik koji utječe na istjecanje otopljene organske tvari u vodene ekosustave; značajno ispiranja DOC iz tla može se javiti u razdoblju topljenja snijega što su potvrdila i ranija istraživanja. Prema laboratorijskim istraživanjima Yu i sur. (2003):

- 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 molekulske 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/hidrokside i minerale 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 adsorbabilne 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 usporedive 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 ($7,02 < \text{pH} < 7,96$). Zakiseljavanjem filtriranih uzoraka drenažne vode na $\text{pH} = 2$, procijenjena su hidrofilna/hidrofobna svojstva organskih PAT. Organski spojevi s kiselim funkcionalnim grupama, ionskog tipa, protoniraju se pri $\text{pH} = 2$, 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 hidrofилnog 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 $\text{pH} < 3$, 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. Izabrane 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 (Ćosović 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/hidrofobnih 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/hidrofobni 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 $0,4 \mu\text{mol dm}^{-3}$. Otopljena organska frakcija sumpornih spojeva bila je manje zastupljena (do 36%) s rasponom koncentracija od $0,06 \mu\text{mol dm}^{-3}$ do $0,13 \mu\text{mol dm}^{-3}$. U anorganskoj frakciji vrijednosti RSS bile su u rasponu od $0,18 \mu\text{mol dm}^{-3}$ do $0,23 \mu\text{mol dm}^{-3}$. 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 pogodio stvaranju redukcijskih 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 lužnatu 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 oksidoredukcijskim 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 su 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 pogodio 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 redukcijske uvjete u tlu koji se također sezonski izmjenjuju i vjerojatno su u većoj mjeri izraženiji nakon snježnih oborina.

7. LITERATURA

- Bura-Nakić, E., Helz, G.R., Ciglencečki, I., Čosović, B., 2009. Reduced sulfur species in a stratified seawater lake (Rogoznica Lake, Croatia); Seasonal variations and argument for organic carriers of reactive sulfur. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, str. 3738-3751.
- Bura-Nakić, E., Viollier, E. and Ciglencečki, I., 2013. Electrochemical and Colorimetric Measurements Show the Dominant Role of FeS in a Permanently Anoxic Lake. *Environmental Sciences & Technology*, 47, str. 741-749.
- Ciglencečki, I., Čosović, B., 1997. Electrochemical determination of thiosulfate in seawater in the presence of elemental sulfur and sulfide. *Electroanalysis*, 9, str. 1-17.
- Ciglencečki, I., Kodba, Z., Čosović, B., 1996. Sulfur species in Rogoznica Lake, *Marine Chemistry*, 53, str. 101-110.
- Ciglencečki, I., Pichler, S., Prohić, E., Čosović, B., 2006. Distribution of redox-sensitive elements in bottom waters, porewaters and sediments of Rogoznica Lake (Croatia) in both oxic and anoxic condition. *Water, Air and Soil Pollution*, 6, str. 537-545.
- Ciglencečki, I., Marguš, M., Dautović, J., Bura-Nakić, E., Čanković, M., Hodak-Kobasić, V., Ahel, M., 2015. Karakterizacija sumpornih spojeva i organske tvari u ekosustavu rijeke Krke u području Brljanskog i Visovačkog jezera, 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, HR, u tisku.
- Cvrković-Karlović, Ž., Krznarić, D., Šeruga, M., Čosović, B., 2011. Simple Electrochemical Determination of Surface-Active Substances in Natural Waters. *International Journal of Electrochemistry*, 416834, str. 1-7.
- Čosović, B. and Vojvodić, V., 1998. Voltammetric analysis of surface active substances in natural seawater. *Electroanalysis*, 10, (6), str. 429–434.
- Čosović, B., Orlović- Leko, P., Kozarac, Z., 2007. Rainwater dissolved organic carbon: characterization of surface active substances by electrochemical method. *Electroanalysis*, 19, (19-20), str. 2077–2084.

Dawson, J.J.C., Billet, M.F., Hope, D., Palmer, S.M., Deacon, C.M., 2004. Sources and sinks of aquatic carbon in a peatland stream continuum. *Biogeochemistry*, 70, str. 71–92.

Deb, S.K., Shukla, M.K., 2011. A Review of Dissolved Organic Matter Transport Processes Affecting Soil and Environmental Quality. *Journal of Environment & Analytic Toxicology*, 1, str. 1-11.

Delpla, I., Jung, A.V., Baures, E., Clement, M., Thomas, O., 2009. Impacts of climate change on surface water quality in relation to drinking water production. *Environment International*, 35, (8), str. 1225-1233.

Dunalska, J., Górniak, D., Teodorowicz, M., Gąsecka, K., 2004. Seasonal distribution of dissolved and particulate organic carbon in the water column of a meromictic lake. *Polish Journal of Environmental Studies*, 13, str. 375-379.

Evans, C.D., Monteith, D.T., Cooper, D.M., 2005. Long-term increases in surface water dissolved organic carbon: Observations, possible causes and environmental impacts. *Environmental Pollution*, 137, str. 55-71.

Filipović, I., Lipanović, S., 1973. *Opća i anorganska kemija*. Zagreb: Školska knjiga.

Gašparović, B., Čosović, B., 1995. Electrochemical reduction of o-nitrophenol as a tool for the rough characterization of organic matter in seawater samples. *Electroanalysis*, 7, str. 1136-1142.

Hejzlar, J., Dubrovsky, M., Buchtelec, J., Ružička, M., 2003. The apparent and potential effects of climate change on the inferred concentration of dissolved organic matter in a temperate stream (the Malše River, South Bohemia). *Science of the Total Environment*, 310, str. 143–152.

Jardine, P. M., Wilson, G. V., McCarthy, J. F., Luxmoore, R. J., Taylor, D. L., Zelazny, L. W., 1990. Hydrogeochemical processes controlling the transport of dissolved organic carbon through a forested hillslope. *Journal of Contaminant Hydrology*, 6, (1), str. 3-19.

Jardine, P.M., McCarthy, J.F., Weber, N.L., 1998. Mechanisms of Dissolved Organic Carbon Adsorption on Soil. *Soil Science Society of America Journal*, 53, str. 1378-1385.

Kaiser, K., Guggenberger, G., 2005. Dissolved organic sulphur in soil water under *Pinus sylvestris* L. and *Fagus sylvatica* L. stands in northeastern Bavaria, Germany- variations with seasons and soil depth. *Biogeochemistry*, 72, str. 337-364.

Kalbitz, K., Solinger, S., Park, J. H., Michalzik, B., Matzner, E., 2000. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: A review. *Soil Science*, 165, str. 277-304.

Kieber, R. J., Whitehead, R. F., Skrabal, S. A., 2006. Photochemical production of dissolved organic carbon from resuspended sediments. *Limnology and Oceanography*, 51, (5), str. 2187-2195.

Kisić, I., Zgorelec, Ž., Jurišić, A., Bilandžija, D., 2011. Utjecaj konvencionalne i ekološke poljoprivrede na kemijske parametre tla. *Agronomski glasnik*, 1-2, str. 27-40.

Kleber, M., Johnson, M.G., 2010. Advances in understanding the molecular structure of soil organic matter: implications for interactions in the environment. *Advances in Agronomy*, 106, str. 77-142.

Korlević, M., Šupraha, L., Ljubešić, Z., Henderiks, J., Ciglencčki, I., Dautović, J., Orlić, S. 2016. Bacterial diversity across a highly stratified ecosystem; a salt wedge Mediterranean Estuary. *Systematic and Applied Microbiology*, 39, 6, str. 398-408.

Krznarić D., Ciglencčki I., Čosović B., 2001. Voltammetric investigations of 2-dimethylarsinylethanol sulfide in NaCl and sea water. *Analytica Chimica Acta*, 431, str. 269-278.

Lavonen, E.E., Gonsior, M., Tranvik, L.J., Schmitt-Kopplin, P., Köhler, S.J., 2013. Selective Chlorination of Natural Organic Matter: Identification of Previously Unknown Disinfection By products. *Environmental Science & Technology*, 47, str. 2264-2271.

Löfgren, S., Forsius, M., Andersen, T., 2003. The color of water. Project: Climate induced water color increase in Nordic lakes and streams due to humus (In Norwegian). *Nordic Council of Ministers*, str. 0-12.

Marguš, M., Bura-Nakić, E., Dautović, J., Ciglencečki, I., Kerl, C., Lohmayer, R., Reithmaier, G. M. S., Planer Fridrich, B., Dupčić, I., Hrutić, 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

McDonald, S., Bishop, A.G., Prenzler, P.D., Robards, K., 2004. Analytical Chemistry of fresh water humic substances. *Analytica Chimica Acta*, 527, str. 105-124.

Michalzik, B., Kalbitz, K., Park, J-H., Solinger, S., Matzner, E., 2001. Fluxes and concentrations of dissolved organic carbon and nitrogen – a synthesis for temperate forests. *Biogeochemistry*, 52, str. 173-205.

Miller, G.C., Zepp, R.G., 1979. Photo reactivity of aquatic pollutants sorbed on suspended sediments. *Environmental Sciences & Technology*, 13, str. 860 – 863.

Neff, J.C., Asner, G.P., 2001. Dissolved organic carbon in terrestrial ecosystems: Synthesis and a model. *Ecosystems*, 4, str. 29-48.

Orlović-Leko, P., 2001. Physico-chemical interactions of surface active substances with lead in the aquatic systems, PhD thesis, University of Zagreb. Croatia.

Orlović-Leko, P., Kozarac, Z., Čosović, B., 2004. Surface active substances (SAS) and dissolved organic matter (DOC) in atmospheric precipitation of urban area of Croatia (Zagreb). *Water, Air, and Soil pollution*, 158, (1), str. 295-310.

Orlović-Leko, P., Plavšić, M., Bura-Nakić, E., Kozarac, Z., Čosović, B., 2009. Organic matter in the bulk precipitations in Zagreb and Šibenik, Croatia. *Atmospheric Environment*, 43, (4), str. 805-811.

Orlović-Leko, P., Kozarac, Z., Čosović, B., Strmečki, S., Plavšić, M., 2010. Characterization of atmospheric surfactants in the bulk precipitation by electrochemical tools. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 66, str. 11-26.

Orlović-Leko, P., Vidović, K., Plavšić, M., Ciglencčki, I., Šimunić, I., Minkina, T., 2016. Voltammetry as a tool for rough and rapid characterization of dissolved organic matter in the drainage water of hydroameliorated agricultural areas in Croatia. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 20, (11), str. 3097-3105.

Pikija, M., 1986. Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000. Tumač za list Sisak, L 33–93.– Institut za geološka istraživanja, Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd, str. 5-48.

Pikija, M., Basch, O., Šimunić, A., Šikić, K., Marinčić, S., Marković, S., Hećimović, I., Benček, Đ., Juriša, M., Galović, I., Korolija, B., Oštrić, N., Avanić, R., 1975. - 1986. Osnovna geološka karta SFRJ, list Sisak 1:100.000, L 33–93.– Institut za geološka istraživanja, Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd.

Schroth, A. W., Bostick, B.C., Graham, M., Kaste, J.M., Mitchell, M.J., Friedland, A.J., 2007. Sulfur species behavior in soil organic matter during decomposition. *Journal of Geophysical Research*, 112, str. 1-10.

Schulze, K., Borken, W., Matzner, E., 2011. Dynamics of dissolved organic ¹⁴C in the rough fall and soil solution of a Norway spruce forest. *Biogeochemistry*, 106, (3), str. 461-473.

Skjelkvale, B.L., Stoddard, J.K., Andersen, T., 2001. Trend sin surface water acidification in Europe and North America (1989-1998). *Water, Air and Soil Pollution*, 130, str. 787-792.

Šimunić, I., Tomić, F., Ostojić, Z., 2002, Concentration and leaching of atrazine into drainage water in Gleyic Podzoluvisol. *Rostlinná Výroba* , 48, (4), str. 167-174.

Šimunić, I., Orlović-Leko, P., Lisko, T., Filipović, V., Minkina, T., 2011. Water Quality in Hydroameliorated Agricultural Areas. *Agriculturae Conspectus Scientificus*, 76, 1, str. 45-55.

Šimunić, I., 2013. Uređenje voda. Zagreb: Hrvatska sveučilišna naklada

Tipping, E., Woof, C., 1990. Humic substances in acid organic soils: Modeling their release to the soil solution in terms of humic charge. *European Journal of Soil Science*, 41, str. 573-586.

Vukadinović, V., Vukadinović, V., 2011. Ishrana bilja. Osijek: Poljoprivredni fakultet Osijek.

Wang, Z., Zhang, X., Wang, Z., Zhang, Y., Li, B., Vogt, R., 2012. Dissolved organic sulfur in streams draining forested catchments in southern China. Journal of Environmental Sciences, 24, (4), str. 704-710.

Yong, R. N, Warkentin, B. P., 1966. Introduction to Soil Behavior. New York: McGill University.

Yu, C.H., Newton, S.Q., Norman, M.A., Schäfer, L., Miller, D.M., 2003. Molecular Dynamics Simulations of Adsorption of Organic Compounds at the Clay Mineral/Aqueous Solution. Interface, Structural Chemistry, 14, (2), str. 175-185.

Web izvori:

Climate Education for Agriculture

URL: <http://climate.ncsu.edu/edu/ag/WaterCycle> (19.12.2016)

Državni hidrometeorološki zavod

URL: http://klima.hr/klima.php?id=k2¶m=k2_1&elmet=oborina (16.12.2016)

European Environment Agency

URL: <http://www.eea.europa.eu/dataandmaps/indicators/emission-trends-of-sulphur-dioxide-so2> (19.12.2016)

Extension. Issues Innovation Impact. A Part of the Cooperative Extension System.

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.

URL: http://ishranabilja.com.hr/literatura/ishrana_bilja/S.pdf (12.01.2017)

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

URL: <http://ishranabilja.com.hr/literatura/Osnove%20agrikulture/Sastav%20i%20svojstva%20tla.pdf> (12.01.2017)

Mulder, J., Cresser, M. S., 1994. Soil and Soil Solution Chemistry. Chapter 5 in: Biogeochemistry of small catchments: a tool for enviromental reaserch (eds Moldan, B. and Cerny, J.). John Wiley and Sons (Chichester), str. 107-131.

URL: https://dgc.carnegiescience.edu/SCOPE/SCOPE_51/SCOPE_51_5_Mulder_107-132.pdf (16.12.2016)

Physical Geography

URL: <http://www.physicalgeography.net/fundamentals/10t.html> (09.01.2017)

Springer link

URL: http://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007%2F978-1-4020-3995-9_555 (20.12.2016)