



Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije



kolegij
**KEMIJSKI I BIOKEMIJSKI
PROCESI U TLU I
SEDIMENTU**

Nastavnik: prof. dr.sc. Dragana Mutavdžić Pavlović

Ak. god. 2022./2023.



Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije

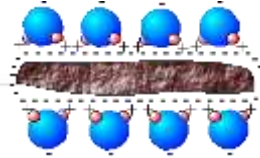


*Tla Hrvatske najveće su blago hrvatskoga
naroda;
Poznavati ih, znači, dakle,
poznati temelje na kojima Hrvatska
počiva...*

(Gračanin M. 1942.)



Voda u tlu



- ima vrlo važno mjesto u hortikulturnoj proizvodnji
- ova je proizvodnja intenzivna i često vrlo kratka
- nedostatak vode nerijetko uzrokuje i nedostatak pojedinih hranjivih tvari u biljci, poput magnezija, kalcija i bora
- važna ukupna količina vode kao i njezina distribucija kroz profil tla
- nadoknada nedostatka vode vrši se navodnjavanjem



3



Voda u tlu – kao «medij života» izuzetno je važna za sva živa bića. Količina vode u tlu ovisi najviše o teksturi i sadržaju organskih tvari u njemu.

Sva voda tla nema jednaku ekološku vrijednost. Ona ovisi o oblicima u kojima dolazi. Pojavljuje se u obliku

- *pare* u svim porama tla ako nisu ispunjene tekućom vodom,
- kao *konstitucijska* voda u kristalima minerala,
- kao *higroskopna* voda vezana na površini čestica tla velikim adsorpcijskim silama,
- tzv. *filmska voda* (po *Lebedevu*), koja se, za razliku od higroskopne vode može kretati, ali je kretanje neovisno o sili teži
- *kapilarna voda* na čije kretanje utječe i sila teža (vezana površinskom napetošću); smještena u kapilarnim šupljinama tla i vezana je silom koja je veća od gravitacijske
- *cijedna* ili *gravitacijska voda* koja se stvara cijedenjem vode u nekapilarnim porama u dublje slojeve pod utjecajem gravitacije





Temperatura tla

- utječe na intenzitet primanja hranjivih tvari, jer se pri povoljnoj temperaturi brže sintetizira organska tvar u biljci, a time se oslobađaju mjesta za adsorpciju drugih iona
- fiziološki aktivna temperatura tla za većinu iona je 5-6°C, dok je maksimalna oko 40°C
- temperatura tla posebno je važna za primanje fosfora, a poželjno je da bude iznad 15°C.
- u proizvodnji ukrasnog bilja nije rijedak slučaj, posebice u negrijanim prostorima da se u određenom dijelu godine javlja lažni manjak fosfora, kao posljedica trenutačno niske temperature tla

5



Kruta faza tla

sastavljena od organskog i mineralnog dijela

Organska tvar

Organska tvar u tlu potječe većinom od tkiva biljaka i životinja i produkata njihove razgradnje;

- Postoje i brojni drugi načini unosa organske tvari u tlo kao što je taloženje čestica iz atmosfere ili primjena kemikalija.
- Organska tvar u tlu razlikuje se po nizu karakteristika, kao što je veličina čestica i stupanj raščinjenosti, a što se odražava i na različitu topljivost i funkcionalne skupine.
- Organska tvar se u tlu može nalaziti kao odvojena faza ili povezana s mineralima.

6

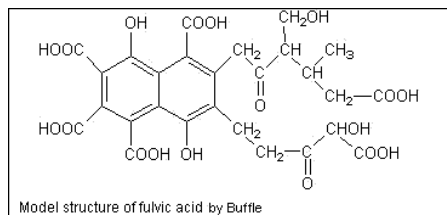
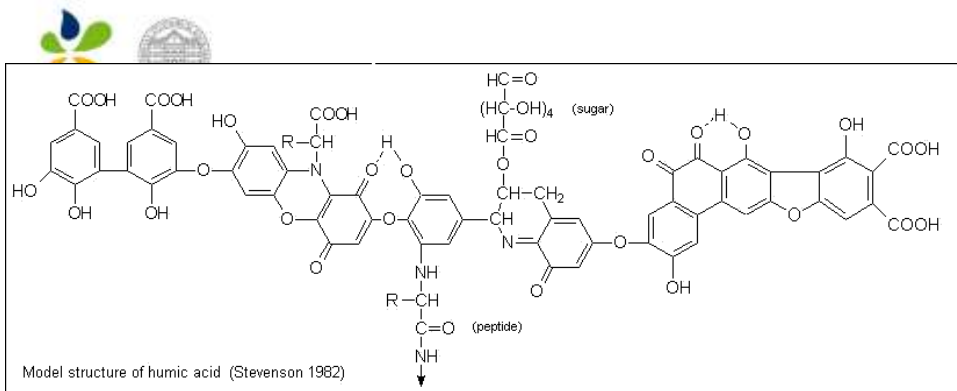


Nespecifične humusne tvari kojih bude 10-15% sastoje se od bjelančevina, aminokiselina, ugljikohidrata, poliuronskih kiselina, aminosaharida, polifenola, aktivnih tvari - fermenata vitamina i antibiotika, te smola i lignina.

Specifične humusne tvari su visoko molekularni kompleksni produkti procesa humifikacije. Ima ih 85-95% i nastali su kondenzacijom i polimerizacijom, imajući koloidne dimenzije i crno-smeđu boju.

Dijele se na humusne kiseline, huminske i fulvo kiseline, te humin.

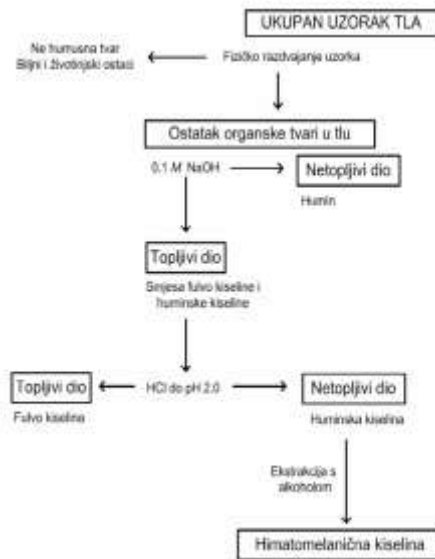
7



8



Odvajanje organske tvari u tlu



- Frakcioniranje
- Nakon tretiranja uzorka tla jakom lužinom topljiva faza se filtrira i zakiseljava do pH 2 anorganskom kiselinom.
- Topljiva faza koja ostaje nakon zakiseljavanja je fulvokiselina, a netopljiva huminska kiselina.
- S obzirom na različitu topljivost, različita su i svojstva tih frakcija organske tvari u tlu.



Humoznost tla

Temeljem količine humusa svrstava se i ocjenjuje humoznost tla:

- vrlo slabo humozna do 1%**
- vrlo jako humozna preko 10%**
- ekstremno humozna do 30%**
- tresetna tla preko 30%**

Gospodarenje humusom

U prirodnim uvjetima ili negnojnim tlima biljke iz humusa koriste 100% N, 50-60% P, 85% S, te veći dio B i Mo.

Gospodarenje humusom pretpostavlja organsku gnojidbu, primjeren plodored, odnosno stvaranje uvjeta za humifikaciju - obrada tla, unošenje Ca, popravak reakcije (kiselosti, alkaličnosti) i obogaćivanje tla bazama.



Organska tvar tla

- ima vrlo značajan efekt na biološka, kemijska i fizička svojstva tla
- njezinom razgradnjom (sudjeluju mikroorganizmi) biogeni elementi postaju dostupni biljkama
- osigurava hranu mikroorganizmima u tlu, koji grade dobru strukturu tla
- većina organske tvari u tlu, osim malog dijela koji otpada na životinje potječe od biljaka
- oko 90 % od toga čini ugljik, vodik i kisik a ostatak čini sumpor, fosfor, dušik, kalij, kalcij, magnezij, te nešto malo mikroelementi
- brzina dekompozicije (razgradnje) organske tvari ovisi o kemijskom sastavu
- odvija se brzo kad je sastavljena od jednostavnih ugljikohidrata
- sporo kad se razgrađuju masti i lignin
- u praksi se za popravljjanje fizičkih svojstava tla često u tlo unosi ostatak biljaka, stajski gnoj ili slične organske tvari (kompost, treset, ...slama)

11



- pri unošenju organske tvari u tlo treba voditi računa o odnosu ugljika i dušika (C:N)
- ovaj je odnos u normalnim tlama dosta konstantan i najčešće se kreće oko 10 (12):1
- kod većine organskih materijala taj odnos je veći (širi), jer je organska tvar bogatija ugljikom nego dušikom
- na razgradnju organske tvari utječu temperatura i oborine
- u aridnim područjima manji je C:N odnos (manje ugljika, više dušika) nego u humidnim prilikama
- manji odnos je također i u toplijim područjima
- indirektno utječu i svi čimbenici koji utječu na rast mikroorganizama
- mikroorganizmi pored ugljika trebaju i značajne količine dušika (nitrata) za razvoj svojega tijela, troše dušik te ga i privremeno vežu
- ta pojava uzrokuje nedostatak dušika za biljke odnosno dušičnu depresiju
- mikroorganizmi brzo uginu i dušik se razgradnjom njihovog tijela ponovno oslobodi i vraća u tlo do tada potrebno gnojiti dušikom (cca 20 kg N/1t slame)

12



Mineralna (anorganska) komponenta tla

- sastoji se od glinenih minerala gdje su posebno važni kaolinit i montmorilonit, koji također zbog negativna naboja privlače katione
- pored njih tu su prisutni i amorfni koloidi Al i Fe hidroksida koji ovisno o pH reakciji otopine tla mijenjaju naboj, te mogu privlačiti katione i anione

produktivnost tla ovisna je o međudjelovanju pet faktora koji formiraju tlo:

- matična stijena
- organska tvar
- topografija
- klima
- vrijeme

13



Veza humusnih tvari i mineralne frakcije tla

- soli s niskomolekularnim organskim kiselinama (K, Ca i dr. acetati, oksalati, laktati itd.)
- soli K, Na, Ca i Mg s humusnim tvarima (humati, fulvati: RCOONa, RCOOK itd.) uz prisustvo hidroksida Fe i Al
- kelati s metalnim ionima (dvije ili više koordinativnih veza metala i organskog liganda). Afinitet organske tvari prema metalima je u opadajućem redoslijedu:
 $Fe^{3+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+}$
- Pri čemu opadajući redoslijed organskih grupa je:
enol (-O-), amino (NH₂), azo (-N=N-), ciklični N (=N), karboksil (-COO-), eter (-O-), karbonil (C=O).
- sorbirane na površinu sekundarnih minerala
 - Van der Waalsovih silama
 - vezane kationskim mostovima
 - vezane H-mostovima
 - asocirane na hidrookside
 - adsorbirane na interlamelarne prostorne sekundarnih minerala

14



• **tlo se stoga sastoji od:**

- mineralne
- tekuće
- plinovite
- organske (žive i mrtve) frakcije
- **karakteristike tla** određene su odnosom ove četiri komponente

mogućnost tla za obavljanje navedenih funkcija ovisi o fizičkim osobinama tla od kojih je posebno značajna **tekstura**



15



Plodnost tla Čimbenik intenziteta
 Čimbenik kapaciteta

Čimbenik intenziteta

- predstavlja koncentraciju **lakodostupnih hranjivih tvari u otopini tla**
- to su **ioni i kelati** čija se koncentracija tijekom vegetacije mijenja
- **koncentracija ovisi:**
 - o intenzitetu rasta biljaka
 - o tipu tla
 - o vremenskim prilikama
- tijekom vegetacije hranjive tvari **dolaze** (oslobađaju se) iz čvrste faze (adsorpcijskog kompleksa, organske tvari, minerala) **u otopinu tla**
- ali se hranjive tvari istovremeno i **troše** jer biljke rastu

Čimbenik kapaciteta

- predstavlja **rezervu** odnosno one hranjive tvari koje se tijekom vegetacije **oslobađaju** iz čvrste faze u otopinu tla
- Sastoji se od **labilnog i stabilnog rezervoara** (pool)

16



Labilni rezervoar (pool)

- hranjive tvari koja **zamjenom lagano** prelaze u otopinu tla
- čine ga **ioni vezani na površini gline i organskih čestica** u difuznom sloju pa ih lako istisnu drugi ioni koji se tada vežu na njihovo mjesto
- ovakvo oslobađanje hranjivih tvari naziva se **kationska zamjena** (zamjenjivi K^+ ; Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+)

Stabilni rezervoar (pool)

- hranjive tvari koje su **čvrsto vezane u organskoj tvari ili mineralima**, teško su dostupna biljci, i čine **trajnu rezervu**
- da bi postala biljci pristupačna **organska tvar** se mora **mineralizirati** a **minerali raspasti (trošenje minerala)**

17



- na **mineralizaciju organske tvari** značajno utječe **rad mikroorganizama**, a ona predstavlja značajan izvor **dušika, fosfora, sumpora i mikroelemenata u tlu**
- **raspadanje minerala** je osim u humidnim prilikama **spor proces**, no značajan za **plodnost tla**

Puferizacija

- sposobnost tla da **održi povoljnu koncentraciju hranjivih tvari u otopini tla** (tijekom vegetacije) naziva se **puferizacija**
- tlo je **bolje puferirano** odnosno **plodnije** što je **omjer između kapaciteta i intenziteta veći**
- **brzina** premiještanja hranjivih tvari u zonu korijena naziva se **mobilnost**

18



Masovno strujanje hranjivih tvari vodom

- posebno je važno za sva one **hranjive tvari - anione** koji su u **otopini tla** zastupljeni u **visokoj koncentraciji** (NO_3^- , BO_3^{3-} , HBO_3^{2-} , SO_3^{2-} ; MoO_4^{2-}),
- te za **katione** koji se u biljci prvenstveno **kreću ksilemom** (Ca^{2+} , Mg^{2+}), a ovisno o **transpiraciji**

Premještanje hranjivih tvari slučajnim termalnim gibanjem - difuzija

- **hranjive tvari putuju** – premještaju se iz okolnog medija u **zonu korijena (rizosferu)** zbog **razlika u koncentraciji**
- princip **difundiranja čestica** – iona odvija se prema fizičkim zakonima kemije, iz veće koncentracije u manju do izjednačenja koncentracija

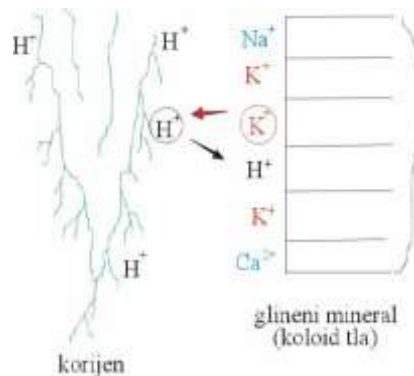
korijen se na ovaj način u najvećoj mjeri opskrbljuje:

- **ionima fosfora i kalija**
- 19 • **djelomično ionima željeza, mangana i cinka**



Kontaktna zamjena

- pored dva načina dolaženja iona do korijena primanje iona moguće je i **kontaktnom zamjenom**
- rastom **korijen** dolazi u kontakt s **koloidom tla**, što omogućava **zamjenu iona između koloida tla i korijena biljke**





Oblici hranjivih tvari u tlu

Hranjive tvari tla nalaze se u različitim i promjenjivim oblicima koji određuju njihovu bioraspoloživost pa je usvajanje hranjivih tvari korjenovim sustavom biljaka zavisno od niza njihovih fizičko-kemijskih svojstava.

Pristupačnost hranjivih tvari često je prostorno i vremenski promjenjiva, zavisna od svojstava tla, genetskih odlika biljne vrste (kultivara i hibrida), biljnog uzrasta, vodno-zračnog režima, mikrobiološke aktivnosti itd.

21



Podjela hranjivih tvari prema njihovoj pristupačnosti temelji se na njihovoj topljivosti u vodi. Uobičajeno se dijele na:

- a) *mobilne hranjive tvari* i
- b) *rezervne hranjive tvari ili elemente ishrane*.

U grupu mobilnih hranjivih tvari svrstavaju se vodotopljiva i izmjenjivo vezane hranjivih tvari. Mobilne hranjive tvari čine manje od 2% ukupnih hranjivih tvari nekog tla, dok su preostalih 98% ili više rezerve.

Rezervne hranjive tvari su tvari u tlu vezane organskim ili anorganskim vezama koje ne dozvoljavaju njihovo usvajanje u tom obliku. Njihova raspoloživost je stoga potencijalnog karaktera i ona moraju prethodno proći kroz proces *mobilizacije*, odnosno transformacije u pristupačne oblike.

22



Pokretljive hranjive tvari

Pod pokretljivim (mobilnim) hranjivim tvarima u tlu podrazumijeva se onaj dio hranjivih tvari koji nije čvrsto vezan na adsorpcijski kompleks i relativno je dobro pokretljiv u tlu. Naime, vodotopljivi dio hranjivih tvari potpuno je pokretljiv i premješta se u tlu kretanjem vode (konvekcija, *mass flow*) ili difuzijom.

Izmjenjivo vezane hranjive tvari, usprkos sorptivnog veza, smatraju se također pokretnim jer postoji stalno prisutna ravnoteža između procesa sorpcije i desorpcije, odnosno zamjene.

Hranjive tvari u vodenoj otopini tla pretežito su u ionskom obliku. Njihova koncentracija je vrlo niska, obično u granicama 0,01-0,10% (100-1000 ppm) uz osmotsku vrijednost vodene faze tla od 0.1-0.5 bara.

U uvjetima suše koncentracija vodene faze tla raste i u ekstremnim slučajevima može dostići toksičnu granicu. Količina vodotopljivih hranjivih tvari dostiže samo 1-10% od izmjenjivo vezanih hranjivih tvari u nekom tlu.

23



Tipičan sastav otopine tla

Ion	konc. ppm	Ionska konc. g iona/dm ³ ×10 ⁻³	Konc. × naboj × 10 ⁻³	
			anioni	kationi
SiO ₃ ²⁻	36.85	0.484	0.968	
NO ₃ ⁻	300.16	4.841	4.841	
CO ₃ ²⁻	114.19	1.903	3.806	
Ca ²⁺	188.67	4.708		9.416
Mg ²⁺	8.14	0.335		0.670
PO ₄ ³⁻	2.00	0.021	0.063	
K ⁺	5.73	0.147		0.147
Na ⁺	5.79	0.252		0.252
SO ₄ ²⁻	56.71	0.590	1.180	
Cl ⁻	7.40	0.209	0.209	
C (org. tvar)	37.50			
Ukupno	763.14	13.486	11.067	10.485
<i>Osmotski tlak na 25°C = 14.068 × 10⁻³ × 22.4 × 298 / 273 = 0.34 bara</i>				
<i>14.068 = 13.486 + H⁺ (pH = 3.23)</i>				



Koncentracija iona u vodenoj fazi tla (mmol/dm³)

Element	Rang svih tala	Kisela tla	Vapnena tla
Ca	0.5-38	3.4	14
Mg	0.7-100	1.9	7
K	0.2-10	0.7	1
Na	0.4-150	1.0	29
N	0.16-55	12.1	13
P	<0.001-1	0.007	<0.03
S	<0.1-150	0.5	24
Cl	0.2-230	1.1	20

25



Vodotopljive hranjive tvari, *premda su najpristupačniji oblik, zbog velike pokretljivosti u tlu i promjenjivosti koncentracije nisu i najpovoljniji oblik biljnih hranjivih tvari.* Velik problem predstavlja i mogućnost njihovog udaljavanja iz zone korijenovog sustava kretanjem vode u tlu, odnosno ispiranjem do razine podzemne vode i konačan gubitak.

Izmjenjivo vezane hranjive tvari u tlu također su u ionskom obliku, ali su električnim silama zadržana uz koloidne čestice. Takva hraniva lako se usvajaju, a istovremeno je onemogućeno njihovo kretanje s vodom tla i ispiranje iz zone korijena. Uglavnom su to kationi te njihov sadržaj u tlu zavisi od veličine kationskog izmjenjivačkog kapaciteta tla.

26



Adsorpcijski izmjenjivački kompleks neutralnog tla pretežito je popunjen ionima Ca^{2+} (oko 80%), Mg^{2+} (10-15%), a ostatak zauzimaju K^+ , Na^+ i drugi ioni. U kiselim tlima H^+ i Al^{3+} (često Fe^{3+} , Mn^{2+} i dr.) mogu zauzimati veći dio tijela sorpcije.

Stupanj popunjenosti adsorpcijskog kompleksa bazama važno je mjerilo za procjenu mogućnosti opskrbe biljaka hranjivim tvarima obzirom na njihov sadržaj, pokretljivost, kemijski oblik i druga agrokemijska svojstva tla.

27



Uzroci koji dovode do promjena u dinamičkoj ravnoteži hranjivih tvari vezani su uglavnom uz promjenu koncentracije iona u vodenoj fazi tla, a takva promjena redovito nastaje kod gnojidbe.

Unošenjem vodotopljivih hranjivih tvari raste koncentracija iona u vodenoj fazi tla što uzrokuje izmjenjivo vezivanje viška iona na adsorpcijski kompleks.

Zamjenjeni ioni s KIK-a stupaju u različite reakcije pa to uzrokuje pad njihove raspoloživosti i pokretljivosti hranjivih tvari, odnosno, dolazi do transformacije pokretljivih u manje pokretne oblike.

Porast koncentracije iona u vodenoj fazi može biti izazvan, osim gnojidbom i drugim pojavama, prvenstveno porastom mikrobio-loške aktivnosti kada su uvjeti u tlu povoljni (voda, temperatura, kisik, pH, prisustvo organske tvari širokog C/N odnosa, prisustvo drugih iona itd.).

Ako koncentracija iona u vodenoj fazi tla opada zbog usvajanja korijenovim sustavom biljaka, uslijed ispiranja ili zbog mikrobiološke fiksacije, nedostatak se nadoknađuje iz zamjenjivog dijela hraniva, a nedostatak izmjenjivih hraniva iz rezervi.