

## Humus composition and quality in anthropogenic soils of Istria

### Sastav i kvaliteta humusa u antropogenim tlima Istre

Danijela JUNGIC (✉), Stjepan HUSNJAK

University of Zagreb Faculty of Agriculture, Division of Agroecology, Department of Soil Science, Svetošimunska 25,  
10000 Zagreb, Croatia

✉ Corresponding author: [djungic@agr.hr](mailto:djungic@agr.hr)

Received: January 31, 2023; accepted: July 30, 2023

#### ABSTRACT

The aim of this study was to determine the composition of humus in anthropogenic soils within different agroecological conditions of Istria. The research was conducted in 2020 at three soil types: Terraced soil, Gleysol and Arable soil from Terra Rossa. Soil samples were taken from each location from the arable (0-30 cm) and subarable soil layer (30-50 cm), in 5 replications. The optical density of the alkaline extract of humic substances ( $E_4/E_6$ ) was determined spectrophotometrically (VIS). The average content of humic acids (HA) in the arable soil layer decreased as follows: Gleysoil (0.58%) > Arable soil from Terra Rossa (0.53%) > Terraced soil (0.26%). In the subarable soil layer, the highest HA was determined in Gleysoil (0.48%), followed by Arable soil from Terra Rossa (0.40%) and the lowest found in Terraced soil (0.11%). The HA/FA in both soil layers decreased as follows: Arable soil from Terra Rossa (2.28 and 1.49) > Gleysoil (1.11 and 1.09) > Terraced soil (0.39 and 0.34). In the arable soil layer  $E_4/E_6$  increased from: Arable soil from Terra Rossa (1.28) < Gleysoil (1.31) < Terraced soil (4.69), and in the subarable soil layer: Gleysoil (1.43) < Arable soil from Terra Rossa (1.64) < Terraced soil (4.83). Fulvic acids of aliphatic structure and low molecular mass, which indicate a lower quality of humus, prevailed in Terraced soil with  $HA/FA < 1$  and  $E_4/E_6 > 4$ . In Gleysoil and Arable soil from Terra Rossa,  $HA/FA > 1$  and  $E_4/E_6 < 4$  indicated the prevalence of aromatic, highly polymerized molecular structures, i.e. the quality of humus was better.

**Keywords:** Agricultural soils, Humic acids, Fulvic acids, HA/FA,  $E_4/E_6$  ratio

#### SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je utvrditi sastav humusa u antropogenim tlima unutar različitih agroekoloških uvjeta Istre. Istraživanje je provedeno 2020. godine na tri tipa tla: terasirano tlo, amfoglej i oranično tlo iz crvenice. Sa svake lokacije uzeti su uzorci tla iz oraničnog (0-30 cm) i podoraničnog sloja (30-50 cm), u 5 ponavljanja. Optička gustoća alkalnog ekstrakta humusnih tvari ( $E_4/E_6$ ) određena je spektrofotometrijski (VIS). Prosječni sadržaj huminskih kiselina (HA) u oraničnom sloju tla snižavao se kako slijedi: amfoglej (0,58%) > oranično tlo iz crvenice (0,53%) > terasirano tlo (0,26%). U podoraničnom sloju tla najviše je HA u amfogleju (0,48%), potom u oraničnom tlu iz crvenice (0,40%), a najmanje u terasiranom tlu (0,11%). Odnos HA/FA u oba sloja istraživanih tala opadao je kako slijedi: oranično tlo iz crvenice (2,28 i 1,49) > amfoglej (1,11 i 1,09) > terasirano tlo (0,39 i 0,34). U oraničnom sloju  $E_4/E_6$  povećavao se kako slijedi: Oranično tlo iz crvenice (1,28) < amfoglej (1,31) < terasirano tlo (4,69), a u podoraničnom sloju: amfoglej (1,43) < oranično tlo iz crvenice (1,64) < Terraced soil (4,83) U terasiranom tlu s  $HA/FA < 1$  i  $E_4/E_6 > 4$  prevladavale su fulvo kiseline alifatske strukture i male molekulske mase, što je pokazatelj loše kakvoće humusa. U amfogleju i oraničnom tlu iz crvenice s  $HA/FA > 1$  i  $E_4/E_6 < 4$  prevladavale su aromatske, visokopolimerizirane molekulske strukture, odnosno humus je bolje kvalitete.

**Ključne riječi:** poljoprivredna tla, huminske kiseline, fulvo kiseline, HA/FA,  $E_4/E_6$

## DETAILED ABSTRACT

The aim of this study was to determine the composition of humus in anthropogenic soils within different agroecological conditions of Istria. The research was conducted in 2020 at three locations, ie three types of soil: 1. Šćulci / Butoniga - Terraced soil from Rendzic soil on flysch deposits; 2. Livade/Motovun - Gleysol, mineral, calcareous vertic, partially hydromeliorated and anthropogenic soil and 3. Petrovija/Umag-Arable terrestrial soil from deep Terra Rossa. Olives were grown on the first location, alfalfa on the second, and tomatoes for industrial processing on the third. Soil samples were taken from each location from the arable (0-30 cm) and subarable soil layer (30-50 cm), in 5 replications. Humic substances from the soil were extracted with a mixture of 0.1 M NaOH and 0.1 M  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , and the optical density of the alkaline extract of humic substances ( $E_4/E_6$ ) was determined spectrophotometrically (VIS) at wavelengths of 465 and 665 nm. The average humus content in the arable layer decreases according to the following: Gleysol (3.37%) > Terraced soil (2.90%) > Arable soil from Terra Rossa (2.68%), and in the subsoil layer: Arable soil from Terra Rossa (2.25%) > Gleysol (2.14%) > Terraced soil (1.52%). The average content of humic acids (HA) in the arable soil layer (0-30 cm) decreased in the following order: Gleysoil (0.58%) > Arable soil from Terra Rossa (0.53%) > Terraced soil (0.26%). In the subarable soil layer (30-50 cm), the highest HA was determined in Gleysoil (0.48%), followed by Arable soil from Terra Rossa (0.40%), and the lowest found in Terraced soil (0.11%). The average content of fulvic acids (FA) in the soil layer 0-30 cm decreased as follows: Terraced soil (0.67%) > Gleysoil (0.52%) > Arable soil from Terra Rossa (0.23%). In the soil layer 30-50 cm, FA decreased as follows: Gleysoil (0.44%) > Terraced soil (0.32%) > Arable soil from Terra Rossa (0.27%). The HA/FA ratio in the arable and subarable soil layer of the studied soils decreased with depth as follows: Arable soil from Terra Rossa (2.28 in arable soil layer /1.49 in subarable soil layer) > Gleysoil (1.11/1.09) > Terraced soil (0.39/ 0.34). In Terraced soil HA/FA < 1 was a consequence of low humus content, negative impact of flysch (extreme erodibility, weathering processes and amount of skeleton) and possible lower input of olive biomass. In Gleysoil and Arable soil from Terra Rossa HA/FA > 1 was a result of the formation of more stable forms of humus due to the incorporation of alfalfa/tomato harvest residues, favorable microbiological activity and higher clay content. The average value of the optical index in alkaline extract of humic substances ( $E_4/E_6$ ) in the arable soil layer varied according to the following order: Arable soil from Terra Rossa (1.28) < Gleysoil (1.31) < Terraced soil (4.69) and in the subarable soil layer: Gleysoil (1.43) < Arable soil from Terra Rossa (1.64) < Terraced soil (4.83). According to the chemical characteristics of humic substances (C:N ratio < 10, HA/FA > 1), as well as the optical index  $E_4/E_6$  < 4, it can be concluded that aromatic, highly polymerized molecular structures predominate in Gleysoil and Arable soil from Terra Rossa, i.e. the humus quality was better. Fulvic acids of aliphatic structure and low molecular mass, which indicate a lower quality of humus, prevailed in Terraced soil with HA/FA < 1 and  $E_4/E_6$  > 4. Differences in the composition of humus were the result of a combination of different factors such as pedogenetic factors (climate, relief, parent material), physical and chemical properties of the soil (clay content, humus content, pH, C:N), types of crops (olives, alfalfa, tomato) and quantities of incorporated crop residues.

## UVOD

Istarski poluotok je u pedološkom smislu, vrlo heterogena regija u Republici Hrvatskoj, te je prema različitim geološko-litološkim, geomorfološkim, klimatskim i vegetacijskim prilikama podijeljena na 3 cjeline: Bijelu, Sivu i Crvenu Istru (Slika 1). Lokacije izabrane za istraživanja koje se prikazuju u ovome radu nalaze se na brdovitom i dolinskom području Sive Istre (dolina rijeke Mirne) te na ravničarskom dijelu Crvene Istre. Siva Istra je uglavnom građena od fliša, koji je obzirom na udio pješčenjaka i lapora manje ili više skeletan. Brdovito flišno područje središnje Istre mješovito je područje šumske vegetacije i poljoprivrednih površina. Zbog izuzetno velike erodibilnosti fliša i na flišu razvijenih tala, znatan dio je terasiran prije 60-ak godina. Na takvim tlima većinom se uzgajaju masline i vinova loza (Škorić, 1987). Tla na flišnim i laporovitim supstratima izrazito su osjetljiva na antropogeni utjecaj. Naime, zbog intenzivnije fiksacije CO<sub>2</sub> u voćnjacima i maslinicima, ubrzana je mineralizacija organske tvari i osiromašivanje tla humusom (Robertson i sur., 2000). U dolinskom području rijeke Mirne prevladavaju mlađi fluvijalni sedimenti koji su po porijeklu koluvijalni karbonatni flišni materijali s visokim udjelom čestica gline, što je pogodovalo nastanku hidromorfni tala. Zbog izgrađenog sustava osnovne odvodnje otvorenim kanalima ova se tla tretiraju kao djelomično hidromeliorirana. U plodoredu na takvim tlima prevladava uzgoj djetelinsko-travnih smjesa i lucerne. Na zapadnom dijelu Istre (Crvena Istra), kojeg prekriva zaravan izgrađena od jurskih i krednih karbonatnih stijena uglavnom dominira slabo, srednje i jako antropogeniziran tip tla crvenica (Terra Rossa). Na prostoru s homogenom i povoljnom ekološkom dubinom, uz maslinu i vinovu lozu uzgaja se i povrće, posebno rajčica za industrijsku preradu. Različiti agroekološki uvjeti, način korištenja zemljišta, kao i stupanj antropogenizacije navedenih tala neminovno se odražavaju i na količinu i kvalitetu humusa kao najstabilnije komponente organske tvari tla. Humus i humusne tvari čine oko 80-90% ukupne organske tvari tla (Chen i sur., 2002) i značajno poboljšavaju fizikalna, kemijska i biološka svojstva tla, a vrlo su važni i za skladištenje ugljika i plodnost tla (Xu i sur., 2019). Humusne

tvari kao stabilna komponenta organske tvari tla čine oko 25% ukupnog organskog ugljika na Zemlji (Weber i sur., 2018), a sastoje se od 3 frakcije: fulvo kiselina, huminskih kiselina i humina. Svaka od navedenih frakcija ima značajnu ulogu u tlu, posebno vezano uz transport kationa između otopine tla i adsorpcijskog kompleksa tla (Senesi i sur., 2007; Benites i sur., 2010). Huminske kiseline čine 60-70% organske tvari tla i najzastupljenije su organske molekule koje se javljaju na Zemlji (2-3 x 10<sup>10</sup> t). Najvažnija su komponenta zdravog plodnog tla (Calvo, 2014), a topive su samo u alkalnim uvjetima. Fulvo kiseline su najučinkovitiji poznati kelatni spojevi koji sadrže ugljik, imaju CEC dvostruko veći od huminskih kiselina i u vodi su topive u svim uvjetima reakcije tla. Humini su frakcija humusnih tvari netopivih u vodi pri bilo kojoj pH vrijednosti otopine i spojevi izuzetno otporni na razgradnju. Njihova prisutnost u tlu poboljšava vodni kapacitet tla, strukturu kao i plodnost tla. S druge strane, izrazita antropogenizacija tala, posebno u osjetljivom krškom području negativno utječe na količinu i sastav humusa i njegovih komponenti u tlu. Na kakvoću humusnih tvari u tlu u velikoj mjeri utječe primjena različitih agro i/ili hidromelioracijskih mjera (konvencionalna obrada, gnojidba, navodnjavanje i odvodnja). Navedene mjere ubrzavaju procese oksidacije organske tvari i dovode do smanjenja sadržaja humusa u tlu. (Galantini i sur., 2014). Također, pedogenetski čimbenici, poput reljefa, klime, matičnog supstrata i vegetacije mogu značajno usporiti ili intenzivirati antropogene učinke na kakvoću humusa (Hai i sur., 2010; Srinivasan i sur., 2012). Humus je dakle, kompleksnog kemijskog sastava i strukture u kojem su prisutne različite funkcionalne grupe poput hidroksilne, karboksilne, karbonilne (Li i sur., 2011). Također, humusne tvari u tlu često su vrlo čvrsto vezane na mineralnu komponentu tla (npr. minerale gline) zbog čega je njihovo odvajanje i ekstrakcija iz tla vrlo složen postupak i zahtjeva posebne metode i ekstraktivne otopine (Chagas i sur., 2022). Primjena određenih metoda i ekstraktivnih otopina za odvajanje humusnih tvari ovisi o različitim okolišnim uvjetima te fizikalno-kemijskim značajkama humusnih tvari. Najčešće se koristi ISHS metoda (ISHS, 1981) s 0,1 M HCl i 0,1 M NaOH, metoda

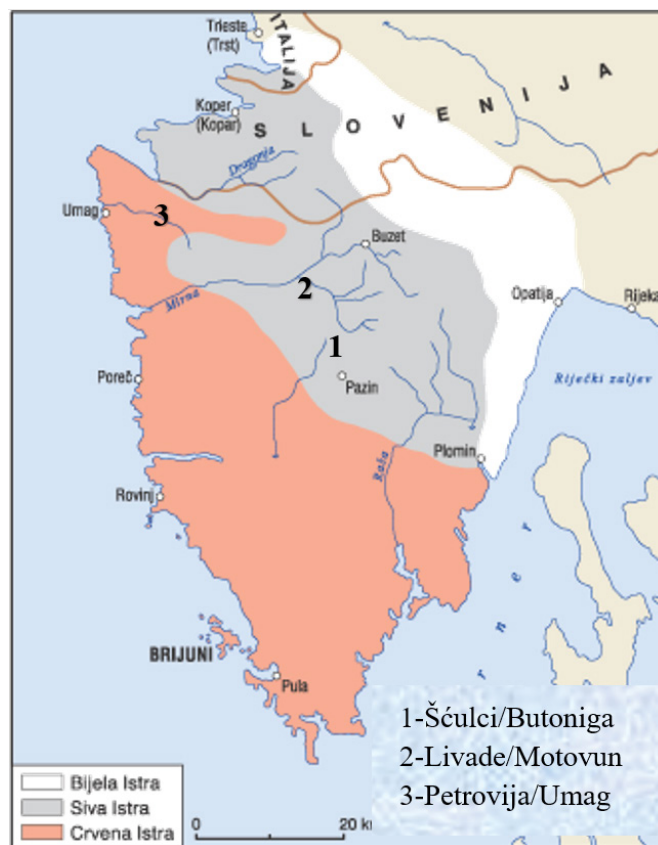
Schnitzera (1982), Kononove i Bel'chikove (JDPZ, 1966) i Nagoya metoda (Kuwatsuka i sur., 1992). Klasična, ali i najučinkovitija metoda frakcioniranja humusnih tvari iz tla temelji se na njihovoj ekstrakciji pomoću vodenih otopina lužina, odnosno smjesom 0,1 M NaOH i 0,1 M  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (Kononova i Bel'chikova, 1961). Ovom metodom maksimalno se ekstrahiraju huminske kiseline, fulvo kiseline i humini zahvaljujući njihovoj različitoj topivosti u vodenim otopinama lužina pri širokom rasponu pH vrijednosti. Također, ova metoda ne zahtjeva predtretman karbonatnih uzoraka tla dodavanjem HCl (Hayes, 2006; Schnitzer i Monreal, 2011), a omogućava i ekstrakciju humusnih tvari vezanih za kalcij i nesilikatne oblike seskvioksida (Fe i Al). Za karakterizaciju humusnih tvari u tlu najčešće se koriste metode određivanja stupnja humifikacije organske tvari kroz odnos ugljika u huminskim i fulvo kiselinama (Cha/Cfa), što odgovara HA/FA odnosu (Martin i sur., 1998). Što je uži HA/FA (<1), humifikacija organske tvari je slabija (Khalafalla, 2019; Ukalska-Jaruga i sur., 2021). Općenito, huminske kiseline imaju veću molekularnu masu i sadrže više ugljika u odnosu na fulvo kiseline (Gungor i Bekbolet, 2010; Tang i sur., 2014), a imaju i veći udio aromatskih spojeva (Šmejkalova i Piccolo, 2008) što utječe na kvalitetu humusa. Za kvalitativnu karakterizaciju sastava i strukture humusa koriste se različite metode i tehnike, poput UV-VIS,  $^{13}\text{C}$ -NMR (Chukov i sur. 2018; Gael i sur., 2022), infracrvene i fluorescentne spektroskopije (Gao i sur., 2019; Machado i sur., 2020) i piroliza-plinske kromatografije-masene spektrometrije PY-CG-MS (Milori i sur., 2002). S obzirom na to da su huminske kiseline složenije i otpornije na mikrobiološku razgradnju od fulvo kiselina, zahvaljujući UV-VIS apsorbanca humusnih tvari pri valnim duljinama od 190 do 700 nm omogućen je uvid u odnos aromatskih i alifatskih struktura i spojeva u humusnim tvarima (Peacock i sur., 2014). Karakterizacija humusa temeljem optičke gustoće (absorbance) alkalnog ekstrakta humusnih tvari pri valnim duljinama od 465 nm ( $E_4$ ) i 665 nm ( $E_6$ ) najčešće se primjenjuje u svijetu (Fujia i sur., 2021). Ovaj optički indeks uglavnom je u korelaciji s HA/FA odnosom. Općenito više vrijednosti  $E_4/E_6$  (>4) povezane su sa dominacijom malih organskih ili alifatskih

molekula u odnosu na aromatske strukture u sastavu humusnih tvari. (Rivero i sur., 2004) i obrnuto. Niže vrijednosti ovog indeksa ukazuju na više polimerizirane i stabilnije forme ekstrahiranih humusnih tvari. Također, za određivanje kvalitete humusa često se kombiniraju standardne kemijske analize tla (SOC, C:N odnos, stupanj kondenzacije humusnih tvari (HS)) i indeks optičke gustoće humusnih tvari ekstrahiranih u alkalnim otopinama. Osnovni cilj ovog rada je utvrditi sastav i kvalitetu humusa u antropogenim tlima Istre, s obzirom na različite agroekološke uvjete i različite fizikalne i kemijske značajke odabranih tala.

## MATERIJALI I METODE

### Lokacije istraživanja

Istraživanje je provedeno na tri lokacije, odnosno na tri tipa tla, 2020. godine, Slika 1.



**Figure 1.** Geomorphological division of Istria (Source: Geotech d.o.o., 2022)

**Slika 1.** Geomorfološka podjela Istarskog poluotoka (Izvor: Geotech d.o.o., 2022)

Lokacije Šćulci i Livade smještene su u središnjem dijelu Istre (Siva Istra), a Petrovija u zapadnom dijelu Istre (Crvena Istra). Na lokaciji Šćulci /Butoniga na flišnom matičnom supstratu istraživano je terasirano tlo iz rendzine na flišu (u daljnjem tekstu - terasirano tlo); na lokaciji Livade/Motovun, uz rijeku Mirnu, na fluvijalnim sedimentima utvrđen je amfoglej, mineralni, karbonatni vertični, djelomično hidromelioriran i antropogeniziran (u daljnjem tekstu - amfoglej), a na lokaciji Petrovija u neposrednoj blizini Umaga na vapnencima i dolomitima - oranično terestričko tlo iz duboke crvenice (u daljnjem tekstu - oranično tlo iz crvenice) (Husnjak, 2014). Prema Köppen-ovoj klasifikaciji klime, u središnjem dijelu Istre dominira Cfb tip - umjereno topla vlažna klima s toplim ljetima, a na zapadnom dijelu Cfa tip - umjereno topla vlažna klima s vrućim ljetima. U središnjem dijelu Istre višegodišnja prosječna temperatura zraka iznosila je 11,6 °C, a prosječna količina oborina 1043,7 mm. U zapadnom dijelu Istre, višegodišnji prosjek temperature zraka iznosio je 13,8 °C, a količine oborina 858,1 mm (Divić, 2020).

#### **Uzorkovanje tla i laboratorijske analize**

Sa svake lokacije uzeti su uzorci tla iz oraničnog (0-30 cm) i podoraničnog sloja (30-50 cm), u 5 ponavljanja. Na svakoj lokaciji formirano je 5 parcelica, a površina svake parcelice iznosila je 5 m<sup>2</sup> x 5 m<sup>2</sup>. Uzorak tla iz svakog ponavljanja za obje dubine dobiven je iz središta svake parcelice. Priprema uzoraka tla za fizikalne i kemijske analize izvršena je sukladno HRN ISO 11464:2009. Mehanički sastav tla određen je metodom prosijavanja i sedimentacije uz korištenje Na-pirofosfata (HRN ISO 11277:2009). Reakcija tla (pH) određena je potenciometrijski u 1:5 (v/v) otopini tla i vode, odnosno 1 M KCl (HRN ISO 10390:2005); sadržaj humusa u tlu prema modificiranoj Walkley-Black metodi (1934); ukupni dušik u tlu suhim spaljivanjem (HRN ISO 13878:2004); ukupni sadržaj karbonata u tlu modificiranim volumetrijskom metodom (HRN ISO 10693:2005); fiziološki aktivni fosfor i kalij određeni su prema Egner-Riehm-Domingu AL metodom tj. ekstrakcijom tla s amonij laktatom. (Egner i sur., 1960).

#### **Sastav humusa**

Sastav humusa u antropogenim tlima Istre određen je po metodi Kononove i Bel'chikove (JDPZ, 1966). 5 g zrakosuhe sitnice prosijano je kroz sito promjera 1 mm i ekstrahirano otopinom 0,1 M NaOH i 0,1 M Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (pH >13). Nakon 24 h stajanja uzoraka na sobnoj temperaturi, ekstrakt tla je profiltriran kroz filter promjera 150 mm (plava vrpca) i odvojen humin od huminskih i fulvo kiselina. Za određivanje ukupno ekstrahiranog ugljika, filtrat je zakiseljen s 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> do pH 7. Za ekstrahiranje huminskih kiselina u obliku gela, izvorni, alkalni ekstrakt je zakiseljen koncentriranom H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> do pH <2, zagrijan na 80 °C i ostavljen 24h na sobnoj temperaturi. Odvajanje huminskih od fulvo kiselina obavljeno je filtriranjem kroz filter papir (plava vrpca) i ispiranjem s 0,025 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> do prestanka žute boje u filtratu. Tako odvojene huminske kiseline otopljene su u minimalnom volumenu 0,05 M NaOH, a određeni volumen Na-humata je odvojen i otparen do suhog. Ukupno ekstrahirani ugljik, te ugljik u huminskim kiselinama određen je titracijski, metodom Tjurina, a ugljik u fulvo kiselinama određen je računski iz razlike ukupnog ugljika i ugljika iz huminskih kiselina. Spektar alkalnog ekstrakta humusnih tvari određen je u vidljivom području, pri rasponu valnih duljina od 400 od 700 nm, na spektrofotometru Shimadzu UV 1700. Optička gustoća alkalnog ekstrakta humusnih tvari, izdvojenih sa smjesom 0,1 M NaOH i 0,1 M Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Kononova, 1966) određena je kao E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> odnos temeljem dobivenih apsorbanci kod valnih duljina od 465 i 665 nm. Stupanj humifikacije izračunat je iz formule: C-HA/SOC x100%, prema Orlovu (1992). Za dobivene rezultate mehaničkog sastava, osnovnih kemijskih značajki tla i sastava humusa, te optičku gustoću alkalnog ekstrakta humusnih tvari (E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub>) na svim lokacijama prikazani su statistički parametri (prosjek, minimalna i maksimalna vrijednost, standardna devijacija i koeficijent varijacije).

#### **REZULTATI I RASPRAVA**

##### **Osnovne značajke tla na lokacijama istraživanja**

Na lokaciji Šćulci/Butoniga, u masliniku, utvrđen je tip tla terasirano tlo iz rendzine na flišu. Ovo tlo je praškasto

- ilovaste teksture u oba sloja, neutralnog pH te jako karbonatno (41,8 % u sloju 0-30 cm, i 42,8% u sloju 30-50 cm), Tablice 1 i 2. S obzirom na prosječni sadržaj humusa, oranični horizont je slabo humozan (2,90%), a podoranični vrlo slabo humozan (1,52%). Na lokaciji Livade/Motovun utvrđen je tip tla amfoglej mineralni, karbonatni i vertični, djelomično hidromelioriran i antropogeniziran. Uzgajane kulture bile su lucerna/djetelinsko-travne smjese. Teksturno je to najteže tlo - obilježava ga praškasto glinasta tekstura s prosječno 55,3% gline u oraničnom horizontu i 52,4% gline u podoraničnom horizontu. Oba sloja tla neutralne su reakcije i srednje karbonatna, te prosječno dosta humozna (3,37% humusa) u oraničnom i slabo humozna (2,14% humusa) u podoraničnom sloju tla.

Na lokaciji Petrovija/Umag, na oraničnom terestričkom tlu iz duboke crvenice uzgajana kultura bila je rajčica za industrijsku preradu. Ovo tlo obilježava praškasto glinasto ilovasta tekstura u oba sloja (prosječno ima 35% gline u oraničnom te 36% u podoraničnom sloju), kisela reakcija tla, te slaba humoznost s prosječnim sadržajem humusa 2,68% u oraničnom i 2,25% u podoraničnom sloju.

Prikazane fizikalne i kemijske značajke tala u skladu su s rezultatima istraživanjima značajki antropogenih tala na području Istre (Škorić, 1987). Slaba humoznost oraničnog sloja terasiranog tla i oraničnog tla iz crvenice rezultat su antropogenog utjecaja, odnosno provedenih agrotehničkih mjera u uzgoju masline (lokacija Šćulci) i rajčice za industrijsku preradu (lokacija Petrovija), poput izgradnje terasa, dugogodišnje obrade tla, gnojidbe te navodnjavanja. Također niskom sadržaju humusa u terasiranom tlu doprinose i značajke fliša kao matičnog supstrata (skeletalnost i erodibilnost), ali i semiardinih uvjeta, što potvrđuju i Gallardo i sur. (2000). Prema FAO (2015), mediteransko područje Europe ima nizak sadržaj humusa u tlu (< 2%), a Panagos i sur. (2013) navode i smanjenje sadržaja i organskog ugljika u tlu (< 40 t C/ha), kao posljedica negativne korelacije između sadržaja humusa u tlu i temperature zraka. Također, izrazita karbonatnost ovih tala uz pH u 1 MKCl > 7 te skeletalost koja omogućava dobru aeraciju tla, omogućava bržu mineralizaciju organske tvari u tlu što su u svojim

istraživanjima potvrdili i Duffkova i sur. (2005). Suprotno terasiranom tlu, u amfogleju oranični sloj tla je prosječno dosta humozan (3,37% humusa), a podoranični slabo humozan (2,14%), što je posljedica nešto slabije antropogenizacije u nizinskom dijelu uz rijeku Mirnu, ali i dominacije lucerne i djetelinsko-travnih smjesa u uzgoju. Navedene kulture omogućuju intenzivniju mikrobiološku aktivnost, a bogata opskrbljenost dušikom i ugljikom, uz povoljnu vlažnost tla, doprinosi intenzivnijoj humifikaciji organske tvari u tlu.

Također, zahvaljujući većem udjelu gline u mineralnom dijelu tla, te sadržaju kalcija, stabilnost i kakvoća humusa povećava se zbog formiranja organomineralnog kompleksa i Ca-humata. Odnos C i N u oba sloja tla na svim lokacijama je prosječno < 10, što upućuje na činjenicu da u kultiviranim tlima uglavnom prevladava uži C:N odnos koji je pokazatelj veće mobilizacije dušika i slabije pristupačnosti ugljika odnosno organske tvari za mikrobiološku aktivnost. Brady i Weil (2010) utvrdili su da se prosječni C:N odnos u oraničnom horizontu kultiviranih tala kreće uglavnom između 8 i 15 i da se smanjuje s dubinom. Sličnu promjenu C:N odnosa s obzirom na dubinu ističu i Jin-Jin Li i sur. (2022), u tlima na karbonatnim supstratima u Kini. Najuži C:N (7-8) utvrđen je na lokaciji terasiranog, a najširi C:N (9-9,3) na lokaciji oraničnog tla iz crvenice, Tablica 3.

Pretpostavlja se da je razlog činjenica da se na terasiranom tlu u masliniku tijekom ljetnih mjeseci javljaju duža sušna razdoblja i slabija produkcija organske tvari, dok se na oraničnom tlu iz crvenice organski ostaci zaoravaju i dijelom humificiraju. Navedeni zaključak je u skladu s istraživanjima Lou i sur. (2012). U amfogleju prosječni C:N je 8,1-8,3, što ukazuje na relativno povoljnu mikrobiološku aktivnost što u kombinaciji s dobrim režimom vlažnosti ovog tipa tla utječe na povećanu mineralizaciju organske tvari. Navedeni podatci su u skladu s istraživanjima Škorića (1987), koji su u antropogenim tlima nastalim iz rendzine na flišu utvrdili prosječno C:N = 9,5, u antropogenim tlima iz crvenice C:N = 10, dok je u hidromelioriranim (amfoglejnim) tlima utvrđen C:N = 9,3.

**Table 1.** Statistical parameters for the soil particle distribution of studied soils**Tablica 1.** Statistički parametri za mehanički sastav istraživanih tala

Soil type Tip tla	Depth, cm Dubina, cm	Parameter Parametar	Soil particles, diameter (mm) Čestice tla, promjera (mm)				
			2,0-0,2	0,2-0,063	0,063-0,02	0,02-0,002	< 0,002
Terraced soil <sup>3</sup> Terasirano tlo	0-30	X	2,6	9,2	23,1	41,7	23,5
		Min	1,8	8,6	21,6	39,2	20,8
		Max	3,5	9,7	25,2	42,3	25,2
		SD <sup>1</sup>	0,637	0,398	1,305	1,491	1,488
		CV <sup>2</sup>	24,88%	4,34%	5,64%	3,58%	6,34%
	30-50	X	3,2	9,3	23,5	40,0	24,0
		Min	2,0	7,9	21,6	37,4	20,8
		Max	4,7	11,6	26,9	42,3	26,4
		SD	0,997	1,484	1,868	1,724	2,441
		CV	31,55%	15,89%	7,94%	4,31%	10,19%
Gleysoil Amfiglej <sup>3</sup>	0-30	X	0,5	1,1	6,7	36,2	55,3
		Min	0,3	0,5	5,2	35,6	55,0
		Max	0,8	2,3	7,6	36,9	56,1
		SD	0,167	0,629	0,88	0,471	0,372
		CV	33,40%	57,18%	13,13%	1,30%	0,67%
	30-50	X	0,2	1,0	5,5	40,9	52,4
		Min	0,1	0,6	4,3	38,7	49,7
		Max	0,3	2,3	6,3	43,5	54,2
		SD	0,075	0,641	0,649	2,024	1,890
		CV	37,50%	64,10%	11,80%	4,95%	3,61%
Arable soil from Terra Rossa <sup>3</sup> Oranično tlo iz crvenice	0-30	X	0,3	4,6	28,1	32,2	34,8
		Min	0,2	4,2	26,3	30,9	34,2
		Max	0,5	5,1	29,0	33,7	35,7
		SD	0,110	0,331	0,987	0,958	0,508
		CV	36,67%	7,20%	3,51%	2,98%	1,46%
	30-50	X	0,3	4,3	27,7	31,7	36,1
		Min	0,2	4,0	26,7	30,5	34,9
		Max	0,4	4,5	28,4	32,5	38,6
		SD	0,075	0,172	0,621	0,740	1,305
		CV	25,00%	4,00%	2,24%	2,33%	3,61%

<sup>1</sup> SD - standard deviation / standardna devijacija<sup>2</sup> CV - coefficient of variability / koeficijent varijabilnosti<sup>3</sup> n = 5

**Table 2.** Statistical parameters for chemical properties of studied soils**Tablica 2.** Statistički parametri za kemijska svojstva istraživanih tala

Soil type Tip tla	Depth, cm Dubina, cm	Parameter Parametar	pH		CaCO <sub>3</sub> %	Humus %
			H <sub>2</sub> O	1 M KCl		
Terraced soil <sup>3</sup> Terasirano tlo	0-30	X	7,58	7,15	41,8	2,90
		Min	7,49	7,10	40,7	2,04
		Max	7,71	7,17	42,4	3,75
		SD <sup>1</sup>	0,087	0,025	0,634	0,618
		CV <sup>2</sup>	1,15%	0,35%	1,52%	21,31%
	30-50	X	7,73	7,18	42,8	1,52
		Min	7,56	7,15	42,0	1,03
		Max	7,82	7,22	44,1	2,20
		SD	0,093	0,023	0,705	0,535
		CV	1,20%	0,32%	1,65%	35,20%
Gleysoil Amfiglej <sup>3</sup>	0-30	X	7,68	7,05	27,6	3,37
		Min	7,62	7,02	26,8	3,23
		Max	7,73	7,07	28,5	3,49
		SD	0,039	0,017	0,717	0,118
		CV	0,51%	0,24%	2,60%	3,50%
	30-50	X	7,79	7,10	29,2	2,14
		Min	7,73	7,08	26,8	1,24
		Max	7,87	7,16	31,8	2,79
		SD	0,047	0,029	1,901	0,525
		CV	0,60%	0,41%	6,51%	24,53%
Arable soil from Terra Rossa <sup>3</sup> Oranično tlo iz crvenice	0-30	X	6,25	5,05	n.d <sup>4</sup>	2,68
		Min	6,16	4,87	n.d	2,43
		Max	6,37	5,32	n.d	3,10
		SD	0,079	0,154	n.d	0,225
		CV	1,26%	3,05%	n.d	8,40%
	30-50	X	6,39	5,07	n.d	2,25
		Min	6,25	4,90	n.d	1,99
		Max	6,51	5,20	n.d	2,74
		SD	0,091	0,105	n.d	0,256
		CV	1,42%	2,07%	n.d	11,38%

<sup>1</sup> SD - standard deviation / standardna devijacija<sup>2</sup> CV - coefficient of variability / koeficijent varijabilnosti<sup>3</sup> n = 5<sup>4</sup> n.d. - not determined in soil samples / nije određeno u uzorcima tla



### Sastav humusnih tvari u antropogenim tlima Istre

Prosječni sadržaj huminskih kiselina (HA) u sloju tla 0-30 cm snižava se sljedećim redom: amfiglej (0,58%) > oranično tlo iz crvenice (0,53%) > terasirano tlo (0,26%). U sloju tla dubine 30-50 cm najviše je HA utvrđeno u amfigleju (0,48%), potom u oraničnom tlu iz crvenice (0,40%), a najmanje u terasiranom tlu (0,11%). Prosječni sadržaj fulvo kiselina (FA) u sloju tla 0-30 cm snižavao se prema sljedećem redoslijedu: terasirano tlo (0,67%) > amfiglej (0,52%) > oranično tlo iz crvenice (0,23%). U sloju tla 30-50 cm FA opadaju sljedećim redom: amfiglej (0,44%) > terasirano tlo (0,32%) > oranično tlo iz crvenice (0,27%), Tablica 3.

Dominaciju FA nad HA u terasiranom tlu potvrđuju i Miralles i sur. (2007) u rendzinama na nižim nadmorskim visinama, dok su Radmanović i sur. (2018) utvrdili da je udio FA veći, a HA manji u rendzinama na ravnim položajima u odnosu na rendzine na različitim nagibima. Fulvo kiseline su najreaktivnija frakcija humusa, s niskom kemijskom stabilnošću, te su prema Caetanu i sur. (2013) vrlo osjetljive na promjene uzrokovane antropogenim utjecajem. U oraničnom tlu iz crvenice, u nizinskom, zapadnom dijelu Istre, sadržaj HA dominira u odnosu na FA, kao rezultat semiaridnih uvjeta, obrade tla i unošenja organskih ostataka uzgajanih kultura. Navedeno ukazuje na postojanje povoljnih uvjeta za mikrobiološku aktivnost, koja omogućuje nastanak stabilnih formi humusa, vežući na adsorpcijski kompleks tla najviše netopivih humusnih tvari, a što potvrđuju Dorado i sur. (2016).

U svim tlima HA/FA odnos opada s dubinom prema sljedećem redoslijedu: oranično tlo iz crvenice (2,28 u oraničnom i 1,49 u podoraničnom sloju) > amfiglej (1,11 / 1,09) > terasirano tlo (0,39 / 0,34). Uzak odnos HA/FA (< 1,0) i najveći koeficijent varijacije (CV) ovog odnosa u terasiranom tlu (23,59% u oraničnom i 28,24% u podoraničnom sloju) ide u prilog fulvično-huminskom karakteru humusa i posljedica je kombinacije različitih čimbenika kao što su: nizak sadržaj humusa, negativan utjecaj fliša kao matičnog supstrata (karbonatnost, ekstremna erodibilnost, trošenje i skeletnost), plitka ekološka dubina (skelet na dubini od 50 cm), klimatski

uvjeti (intenzivna sušna razdoblja ljeti), te reljef (nagib, nadmorska visina). Smanjenje HA/FA kao posljedica izraženog djelovanja erozije utvrdili su i Dudek i sur. (2022), te Hladky i sur. (2017). S dubinom u terasiranom tlu smanjuje se sadržaj organskog ugljika, uz istovremeno povećanje udjela FA u odnosu na HA. Uzrok tomu može biti i visok udio karbonata i neutralna do alkalična reakcija tla koji utječu na mikrobiološku razgradnju svježije biomase masline pa se slabo polimerizirane huminske kiseline dobro neutraliziraju od strane  $\text{Ca}^{+2}$ . Slične rezultate u mediteranskim uvjetima uzgoja masline dobili su Miralles i sur. (2007) te Aranda i sur. (2011) koji su utvrdili HA/FA odnos od 0,30. Silva i sur. (2016) su u sličnim uvjetima i uz primjenu konvencionalne obrade dobili HA/FA odnos < 1 što ukazuje na nizak stupanj polimerizacije humusnih tvari, a kao posljedica sporije humifikacije organske tvari. U amfigleju, količina ugljika iz organske tvari je nešto veća u odnosu na terasirano tlo, a HA/FA odnos povoljniji (> 1) pa je humus huminsko - fulvičnog karaktera. Na kvalitetu ovog humusa svakako utječu i uzgajane kulture. S obzirom na to da se radi o lucerni i djetelinsko - travnim smjesama, povoljniji su uvjeti za mikrobiološku aktivnost, što uz veći sadržaj gline i povoljniju vlažnost tla, pogoduje stvaranju stabilnijih formi humusa, odnosno dominaciju huminskih nad fulvo kiselinama. U oraničnom tlu iz crvenice najpovoljniji je HA/FA odnos u oraničnom sloju tla (> 2) što upućuje na prisutnost najkvalitetnijeg humusa, huminskog tipa. S obzirom na to da se radi o tlima na kojima se kontinuirano uzgaja rajčica za industrijsku preradu i koja imaju visoki postotak gline, akumulirani ugljik u ovom tlu je slabije pokretljiv, a nastali humus u stabilnijim formama (humusno - glineni kompleksi). Navedeno potvrđuju i Guimarães i sur. (2013). Zbog navedenog je i manje variranje HA/FA odnosa u oba sloja ovih tala u odnosu na terasirano tlo. Stupanj humifikacije (HD) u oraničnom sloju istraživanih tala raste prema sljedećem redoslijedu: terasirano tlo (15,6%) < amfiglej (29,55%) < oranično tlo iz crvenice (33,68%), a u podoraničnom sloju: terasirano tlo (12,04%) < oranično tlo iz crvenice (30,16%) < amfiglej (33,01%). Relativno nizak stupanj humifikacije u terasiranom tlu posljedica je intenzivnije akumulacije nehumusnih tvari poput lignina

**Table 3.** Statistical parameters for soil organic carbon (SOC), nitrogen (N), C:N ratio, humic acid (HA), fulvic acid (FA), HA/FA, humification degree (HD) and optical index of the alkaline extract of humic substances ( $E_4/E_6$ )**Tablica 3.** Statistički parametri za organski ugljik u tlu (SOC), dušik (N), C:N, huminske kiseline (HA), fulvo kiseline (FA), HA/FA, stupanj humifikacije (HD) i optički indeks alkalnog ekstrakta humusnih tvari ( $E_4/E_6$ )

Soil type Tip tla	Depth, cm Dubina, cm	Stat	SOC %	N %	C:N	Composition of humic substances Sastav-frakcije humusnih tvari %			HD %	$E_4/E_6$
						HA	FA	HA/FA		
Terraced soil <sup>3</sup> Terasirano tlo	0-30	X	1,68	0,21	8,0	0,26	0,67	0,39	15,60	4,69
		Min	1,19	0,15	7,6	0,21	0,42	0,32	10,50	4,20
		Max	2,18	0,25	8,8	0,36	1,05	0,57	21,47	4,97
		SD <sup>1</sup>	0,359	0,034	0,466	0,055	0,221	0,092	3,621	0,285
		CV <sup>2</sup>	21,37%	16,19%	5,83 %	21,15%	32,99%	23,59 %	23,21%	6,08 %
	30-50	X	0,88	0,12	7,0	0,11	0,32	0,34	12,04	4,830
		Min	0,60	0,10	6,2	0,08	0,17	0,27	9,39	4,57
		Max	1,28	0,17	8,8	0,14	0,52	0,54	13,6	4,97
		SD	0,31	0,028	1,021	0,024	0,133	0,096	1,558	0,174
		CV	35,23%	23,33%	14,59%	21,82%	41,56%	28,24 %	12,94%	3,60 %
Gleysoil Amfiglej <sup>3</sup>	0-30	X	1,96	0,24	8,3	0,58	0,52	1,11	29,55	1,31
		Min	1,88	0,23	7,9	0,42	0,36	1,01	22,35	1,210
		Max	2,03	0,24	8,8	0,86	0,85	1,30	43,33	1,460
		SD	0,068	0,005	0,3	0,15	0,173	0,097	7,232	0,098
		CV	3,47 %	2,08 %	3,69 %	25,86%	33,27%	8,74 %	24,47 %	7,48 %
	30-50	X	1,42	0,18	8,1	0,48	0,44	1,09	33,01	1,43
		Min	1,20	0,15	7,7	0,26	0,25	1,00	21,62	1,3
		Max	1,62	0,21	8,4	0,72	0,72	1,29	44,34	1,49
		SD	0,176	0,024	0,228	0,153	0,16	0,114	7,221	0,07
		CV	12,39%	13,33%	2,81 %	31,88%	36,36%	10,46 %	21,88%	4,90 %
Arable soil from Terra Rossa <sup>3</sup> Oranično tlo iz crvenice	0-30	X	1,56	0,17	9,0	0,53	0,23	2,28	<sup>33,68</sup>	1,280
		Min	1,41	0,16	8,4	0,45	0,2	2,03	29,06	1,260
		Max	1,80	0,20	9,7	0,69	0,33	2,65	38,240	1,29
		SD	0,132	0,014	0,431	0,086	0,049	0,221	3,024	0,011
		CV	8,46 %	8,24 %	4,79 %	16,23%	21,30%	9,69 %	8,98 %	0,86 %
	30-50	X	1,31	0,14	9,3	0,40	0,27	1,49	30,16	1,64
		Min	1,16	0,13	8,3	0,33	0,21	1,22	28,17	1,54
		Max	1,59	0,15	10,8	0,51	0,38	1,86	32,0	1,73
		SD	0,149	0,006	0,840	0,061	0,059	0,227	1,536	0,083
		CV	11,37%	4,29 %	9,03 %	15,25%	21,85%	15,23 %	5,09 %	5,06 %

<sup>1</sup> SD - standard deviation / standardna devijacija<sup>2</sup> CV - coefficient of variability / koeficijent varijabilnosti<sup>3</sup> n = 5

i polisaharida, kojima je bogata biomasa masline, što ubrzava njihovu mineralizaciju i vodi k razgradnji složenih humusnih komponenti i nastanku humusnih tvari male molekulske mase (González i sur., 2004). U oraničnom tlu iz crvenice i amfigleju, stupanj humifikacije organske tvari je sličnih vrijednosti i dvostruko viši u odnosu na terasirano tlo. Razlika leži u činjenici da je veći udio HA u odnosu na FA prisutan u ovim tlima zbog slabije mobilizacije ugljika akumuliranog u tlu. Bolja humifikacija u ovim tlima rezultat je i zaoravanja dijela biomase lucerne i rajčice, kao i povoljnih uvjeta za mikrobiološku aktivnost., što potvrđuju Guimarães i sur. (2013) i Kavvadias i sur. (2018). Također, u oraničnom tlu iz crvenice utvrđeno je

najmanje variranje stupnja humifikacije organske tvari (8,98% u oraničnom i 5,09% u podoraničnom sloju), kao i najmanje variranje HA (16,23% u oraničnom i 15,25% u podoraničnom sloju), što ukazuje na činjenicu da se radi o kvalitetnijem i na razgradnju otpornijem humusu.

#### **Određivanje optičke gustoće alkalnog ekstrakta humusnih tvari UV-VIS metodom**

Za određivanje kakvoće humusa, odnosno karaktera kompleksnih struktura humusnih tvari u tlu temeljem UV-VIS metode analiziran je spektar alkalnog ekstrakta humusnih tvari u oba sloja tla, pri rasponu valnih duljina od 400 do 700 nm (Slike 2 i 3).

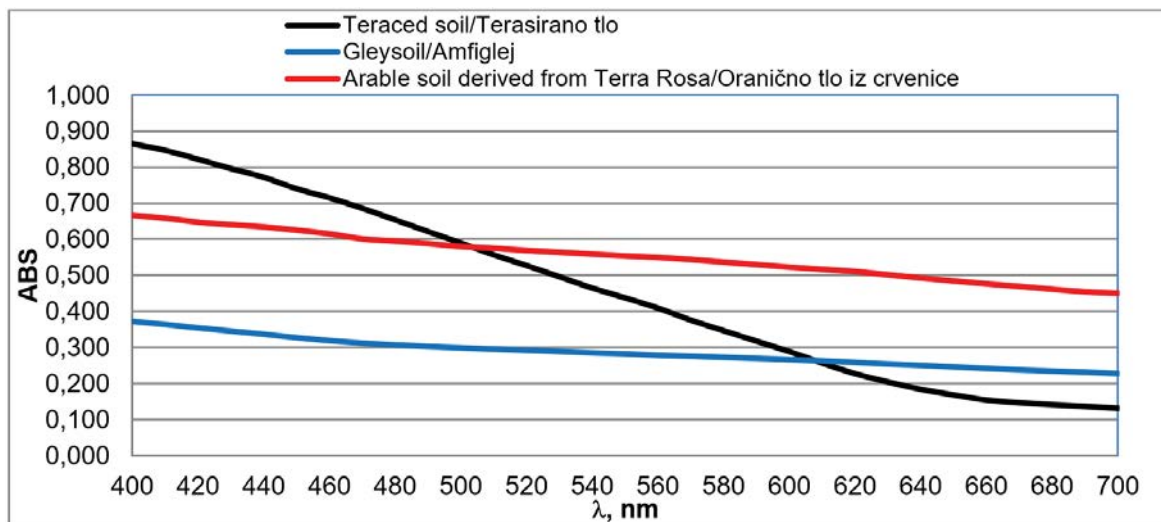


Figure 2. Visible spectrum of the alkaline extract of humic substances in arable soil horizon (0-30 cm)

Slika 2. Vidljivi spektar ekstrahiranih humusnih tvari u oraničnom sloju tla (0-30 cm)

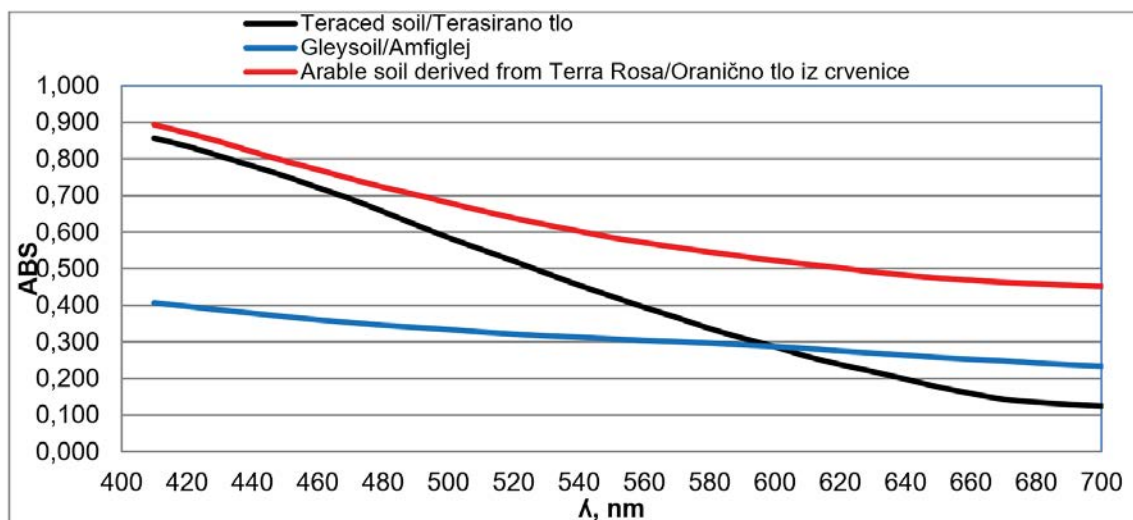


Figure 3. Visible spectrum of the alkaline extract of humic substances in the subarable soil horizon (30-50 cm)

Slika 3. Vidljivi spektar ekstrahiranih humusnih tvari u podoraničnom horizontu tla (30-50 cm)

Karakterizacija humusa temeljem optičke gustoće (absorbance) alkalnog ekstrakta humusnih tvari pri valnim duljinama od 465 nm i 665 nm ( $E_4/E_6$  odnos) često je povezana sa stupnjem humifikacije organske tvari, odnosno HA/FA odnosom. Više vrijednosti  $E_4/E_6$  povezane su sa dominacijom malih organskih ili alifatskih molekula u odnosu na aromatske strukture u sastavu humusnih tvari. (Rivero i sur., 2004), a niže vrijednosti optičke gustoće upućuje na dominaciju molekula humusnih tvari aromatskog karaktera i veće molekulske mase, odnosno na kvalitetniji humus. U oraničnom sloju istraživanih tala prosječna vrijednost  $E_4/E_6$  rasla je sljedećim redom: oranično tlo iz crvenice (1,28) < amfiglejš (1,31) < terasirano tlo (4,69), a u potpovršinskom sloju: amfiglejš (1,43) < oranično tlo iz crvenice (1,64) < terasirano tlo (4,83), Slika 4.

Najširi  $E_4/E_6$  odnos u oba sloja tla utvrđen na terasiranom tlu na jako karbonatnom, flišnom matičnom supstratu. Povećan sadržaj kalcija povećava netopivost humusnih tvari male molekulske mase i njihovu adsorpciju na koloide tla, što je u skladu s istraživanjima Pérez-Lomas i sur. (2010) u tlima maslinika u mediteranskom području. Optički indeks u terasiranom tlu u skladu je s istraživanjima Huljeva (2022), koji je u tlima ekstenzivnih

i intenzivnih maslinika u Dalmaciji u Republici Hrvatskoj utvrdio visok  $E_4/E_6$  odnos u rasponu od 3,42 do 5,05. U usporedbi s  $E_4/E_6$  indeksom u amfiglejšu i oraničnom tlu iz crvenice, iz slike 3 je vidljiva strmija krivulja, odnosno izraženija absorbancija humusnih tvari pri manjim valnim duljinama (400-600 nm). Ovaj optički indeks  $E_4/E_6 > 4$  uz mali udio HA i visok udio FA, te uzak HA/FA odnos ukazuje na humus slabije kvalitete zbog dominacije alifatskih struktura niske molekulske mase, karakteristične za FA.

Dakle, vrijednost  $E_4/E_6 > 5$  ukazuje na dominantnu zastupljenost FA a time i manji stupanj razgradnje organske tvari, što potvrđuju i Bech i sur. (2002). Na fluvijalnim glinastim materijalima u dolini Mirne, na lokaciji Livade, i na oraničnom tlu iz crvenice,  $E_4/E_6$  odnos je uži i sličnih vrijednosti. Dobivene vrijednosti  $E_4/E_6 < 5$  pokazatelj su povoljnih uvjeta za humifikaciju huminskih kiselina velike molekulske mase uz dominantnu prisutnost aromatskih struktura u njihovom sastavu. (Freppaz i sur., 2021). Optički indeks alkalnog ekstrakta humusnih tvari u tlima na ovim lokacijama ovisi o više čimbenika: prosječnom sadržaju humusa, C:N odnosu, vrsti uzgajane kulture, unosu biomase uz standardne agrotehničke mjere obrade i gnojidbe, reljefu i klimatskim pokazateljima, kao i fizikalnim i kemijskim značajkama ovih tala. U amfiglejšu

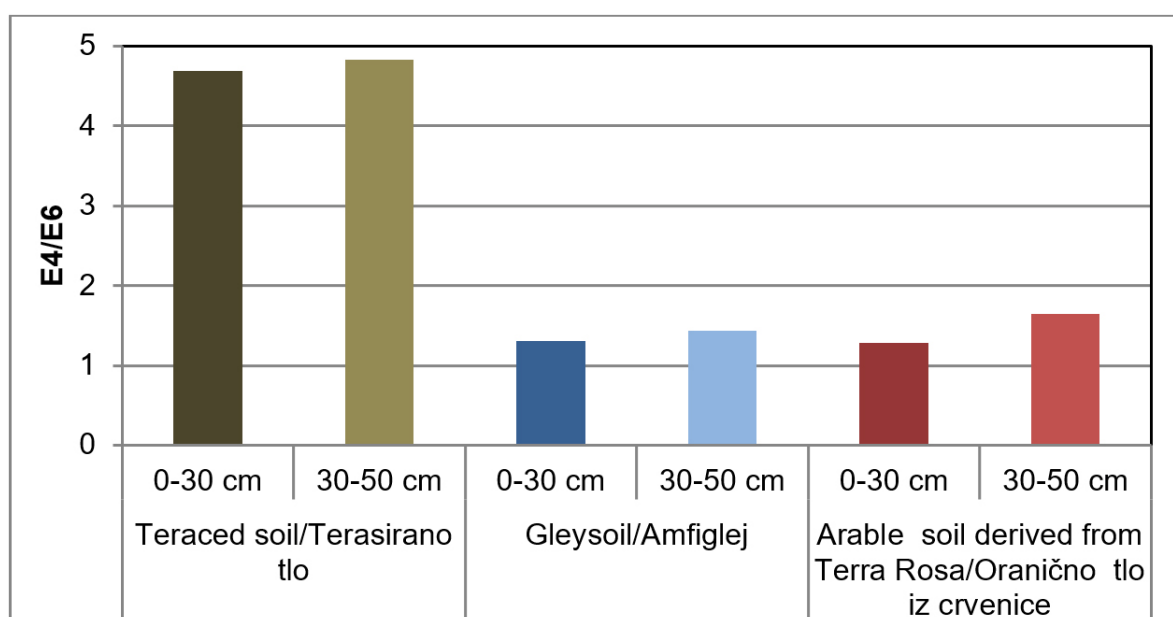


Figure 4. Optical index of the alkaline extract of humic substances ( $E_4/E_6$ ) in anthropogenic soils of Istria

Slika 4. Optički indeks alkalnog ekstrakta humusnih tvari ( $E_4/E_6$ ) u antropogenim tlima Istre

i oraničnom tlu iz crvenice, uz nešto viši prosječni sadržaj humusa, utvrđen je i visoki sadržaj čestica gline (u amfigleju > 50%, a u oraničnom tlu iz crvenice oko 35%). To je omogućilo slabiju pokretljivost humusnih komponenti i formiranje stabilnijih oblika humusa, visokog stupnja kondenziranosti i aromatičnosti. Navedeno se razlikuje od istraživanja dobivenih u hidromorfnim tlima otoka Raba (Bensa i sur., 2015), gdje je prosječno  $E_4/E_6$  odnos u površinskom sloju tla bio 5,62. Međutim, ta tla imala su niski sadržaj gline, ali i manji sadržaj karbonata i niži pH. Također, u oraničnom tlu je zbog mineralne i organske gnojidbe, te zaoravanja biljnih ostataka došlo do stvaranja kompleksnih organomineralnih spojeva, pri čemu je nastao stabilni humus u kojem dominiraju HA visokog stupnja kondenziranosti, koje su teže razgradive u odnosu na FA, što potvrđuju i Perez-Lomas i sur. (2010). Temeljem karakterizacije humusnih tvari pomoću analiza kemijskih značajki tla uključujući C:N, HA, FA, HA/FA odnos i spektroskopskog mjerenja optičke gustoće alkalnog ekstrakta humusnih tvari u vidljivom dijelu spektra kroz indeks  $E_4/E_6$ , može se zaključiti da oni u amfiglejnom i oraničnom tlu iz crvenice upućuju na dominaciju aromatskih molekularnih struktura i kvalitetniji humus. ( $HA/FA > 1$  i  $E_4/E_6 < 4$ ). Suprotno tome, u terasiranom, vrlo slabo humoznom tlu pri odnosu  $HA/FA < 1$  i  $E_4/E_6 > 4$ , dominiraju FA alifatske strukture i male molekulske mase, što upućuje na zaključak da je humus u takvom tlu lošije kvalitete.

## ZAKLJUČAK

Prosječni sadržaj humusa u istraživanim tlima kreće se u sloju tla 0-30 cm prema sljedećem redu: amfiglej (3,37%) > terasirano tlo (2,90%) > oranično tlo (2,68%), a u sloju 30-50 cm: oranično tlo (2,28%) > amfiglej (2,14%) > terasirano tlo (1,52%).

S obzirom na izolirane humusne tvari humus je fulvičnog karaktera (terasirano tlo), huminsko - fulvičnog karaktera (amfiglej) i huminskog karaktera (oranično tlo iz crvenice).

Najpovoljniji HA/FA odnos utvrđen je u oba sloja tla u oraničnom tlu iz crvenice (2,28 u sloju 0-30 cm i 1,49 u

sloju 30-50 cm), potom u amfigleju (1,11 i 1,09) dok je u terasiranom tlu bio vrlo nepovoljan (0,39 i 0,34).

Optički indeks alkalnog ekstrakta humusnih tvari ( $E_4/E_6$ ) kretao se u sloju tla 0-30 cm prema redoslijedu: oranično tlo iz crvenice (1,28) < amfiglej (1,31) < terasirano tlo (4,69), a u sloju 30-50 cm: amfiglej (1,43) < oranično tlo iz crvenice (1,64) < terasirano tlo (4,83).

Stupanj humifikacije u oraničnom sloju istraživanih tala rastao je sljedećim redoslijedom: terasirano tlo (15,60%) < amfiglej (29,55%) < oranično tlo iz crvenice (33,68%), a u podoraničnom sloju: terasirano tlo (12,04%) < oranično tlo iz crvenice (30,16%) < amfiglej (33,01%).

Utvrđene kemijske značajke tla (SOC, C:N, HA, FA, HA/FA, HD) i optički indeks  $E_4/E_6$  međusobno su povezani i u skladu su jedni s drugima; u amfigleju i oraničnom tlu iz crvenice prevladavaju dobro humificirane, aromatske visoko kondenzirane molekulske strukture te kvalitetniji humus. (C:N odnos < 10,  $HA/FA > 1$  i  $E_4/E_6 < 4$ ), a u terasiranom tlu dominiraju fulvo kiseline alifatske strukture i male molekulske mase, odnosno humus lošije kvalitete i slabijeg stupnja humifikacije ( $HA/FA < 1$  i  $E_4/E_6 > 4$ ).

Razlike u sastavu humusa rezultat su kombinacije djelovanja: pedogenetskih čimbenika (klima, reljef, matični supstrat), fizikalnih i kemijskih značajki tala (sadržaj gline, sadržaj humusa, pH, C:N), te vrste uzgajane kulture, kao i provedenih agrotehničkih mjera obrade i gnojidbe tla.

## REFERENCES

- Aranda, V., Ayora-Cañada, M.J., Domínguez-Vidal, A., Martín-García, J.M., Calero, J., Delgado, R., Verdejo, T., González-Vila, F.J. (2011) Effect of soil type and management (organic vs. conventional) on soil organic matter quality in olive groves in a semi-arid environment in Sierra Mágina Natural Park (S Spain). *Geoderma*. 164, 54-63. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.05.010>
- Bech, J., Sokolovska, M., Petrova, L., Tonon, L., Lansac, A. (2002) Humus nature of the soils in the upper Western Andes (Southern Ecuador). In: 17<sup>th</sup> World Congress of Soil Science (WCSS), Thailand, 14-21 August 2002, 1, 1572-1-1572-7.
- Benites, V.M., Moutta, R.O., Coutinho, H.L.C., Balieiro, F.C. (2010) Análise discriminante de solos sob diferentes usos em área de Mata Atlântica a partir de atributos da matéria orgânica. *Revista Árvore*, 34 (4), 685-690. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-67622010000400013>.

- Bensa, A., Miloš, B., Sever Štrukil, Z. (2015) Humus Quality in Hydromorphic Soils of the Island of Rab. *Agriculturae Conspectus Scientificus*, 80 (1), 47-51. Available at: <https://hrcak.srce.hr/151060> [Accessed 8 December 2022]
- Brady, N., Weil, R. (2010) Nutrient Cycles and Soil Fertility. In: Anthony, V.R., ed. *Elements of the Nature and Properties of Soils*, 3rd Edition, Pearson Education Inc, Upper Saddle River, pp. 396-420.
- Caetano, J.O., Benites, V.M., Silva, G.P., Silva, I.R., Assis, R.L., Cargnelutti Filho, A. (2013) Dinâmica da matéria orgânica de um Neossolo Quartzarênico de Cerrado convertido para cultivo em sucessão de soja e milho. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 37, 1245-55. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-06832013000500014>
- Calvo, P., Nelson, L., Klopper, J.W. (2014) Agricultural uses of plant biostimulants. *Plant Soil* 383, 3-41. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11104-014-2131-8>
- Chagas, J.K.M.; De Figueiredo, C.C.; Ramos, M.L.G. (2022) Biochar increases soil carbon pools: Evidence from a global meta-analysis. *Journal of Environmental Management*, 305, 114403. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114403>
- Chen, J., Gu, B., Leboeuf, E.J., Pan, H., Dai, S. (2002) Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. *Chemosphere*, 48, 59-68. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00041-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00041-3)
- Chukov, S. N., Ejarque, E., Abakumov, E. V. (2017) Characterization of humic acids from tundra soils of northern Western Siberia by electron paramagnetic resonance spectroscopy, *Eurasian Soil Science*, 50, 30-33. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1064229317010057>
- Diekow, J., Mielniczuk, J., Knicker, H., Bayer, C., Dick, D.P., Kögel-Knabner, I. (2005) Soil C and N stocks as affected by cropping systems and nitrogen fertilisation in a southern Brazil acrisol managed under no-tillage for 17 years. *Soil and Tillage Research*, 81, 87-95.
- Divić, D. (2020) Analiza klimatskih elemenata na području zapadne Istre u svrhu određivanja potrebe navodnjavanja maslina, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet. Available at: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:204:188978> [Accessed 25 January 2023]
- Dorado, J., Almendros, G., González-Vila, F.J. (2016) Response of humic acid structure to soil tillage management as revealed by analytical pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 117, 56-63. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.12.016>
- Dudek, M., Łabaz, B., Bednik, M., Medyńska-Juraszek, A. (2022) Humic Substances as Indicator of Degradation Rate of Chernozems in South-Eastern Poland *Agronomy*, 12 (3), 733. DOI: <https://doi.org/10.3390/agronomy12030733>
- Duffkova R., Kvitěk T., Voldrichova J. (2005) Soil organic carbon and nitrogen characteristics in differently used grasslands at sites with drainage and without drainage. *Plant Soil Environment*, 5 (4), 165-172. DOI: <https://doi.org/10.17221/3570-PSE>
- Egnér, H., Riehm, H., Domingo, W.R. (1960) Untersuchungen über die chemische Bodenanalyse als Grundlage für die Beurteilung des Nährstoffzustandes der Böden. II. Chemische Extraktionsmethoden zur Phosphor- und Kaliumbestimmung. *Kungliga Lantbrukshögskolans Annaler*, 26, 199-215. (In Deutsch)
- FAO (2015) Status of the World's Soil Resources - Main Report. Food and Agriculture Organization of the United Nations and Intergovernmental Technical Panel on Soils, Rome, Italy.
- Freppaz, Michele; Williams, Mark W; Gabrieli, Jacopo; Gorra, Roberta; Mania, Ilaria; Ascher-Jenull, Judith; Egli, Markus; Celi, Luisella (2021) Characterization of organic-rich mineral debris revealed by rapid glacier retreat, Indren Glacier, European Alps. *Journal of Mountain Science*, 18 (6), 1521-1536. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11629-020-6288-8>
- Fujia W., Chengming, Y., Jie, D., Xiangjun, P., Ningfei, L., Bo, T., Huixing, S. (2021) Degree of Humification in Fresh Litter from a Subtropical Mixed Plantation Forest in Southwest China. *Phyton-International Journal of Experimental Botany*, 90 (2), 635-650. DOI: <https://doi.org/10.32604/phyton.2021.014298>
- Gael, M. O. R., Neil-Yohan, M., Michel, M. M. (2022) Tropical Soil Humus. In: Makan, A., ed. *Humus and Humic Substances - Recent Advances*. London: IntechOpen. DOI: <https://doi.org/10.5772/intechopen.106315>
- Galantini, J. A., Duval, M. E., Iglesias, J. O., Kruger, H. (2014) Continuous wheat in semiarid regions: Long-term effects on stock and quality of soil organic carbon. *Soil Science*, 179, 284-92. DOI: <https://doi.org/10.1097/SS.0000000000000072>
- Gallardo, A., Rodríguez-Saucedo, J., Covelo, F. (2000) Soil nitrogen heterogeneity in a Dehesa ecosystem. *Plant and Soil*, 222, 71-82. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1004725927358>
- Gao, J., Dou, S., Wang, Z. (2019) Structural analysis of humic acid in soil at different corn straw returning modes through fluorescence spectroscopy and infrared spectroscopy. *International Journal of Analytical Chemistry*, DOI: <https://doi.org/10.1155/2019/1086324>
- Geotech d.o.o. (2022) GEOTECH društvo s ograničenom odgovornošću za projektiranje, nadzor i savjetovanje u građevinarstvu. Available at: <https://www.geotech.hr/geoloska-grada-istre/> [Accessed 25 October 2022]
- González-Perez, J.A., González-Vila, F.J., Almendros, G., Knicker, H. (2004) The effect of fire on soil organic matter - a review, *Environmental International*, 30(6), 855-870. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.003>
- Guimarães, D., Gonzaga, M., Silva, T., Silva, T., da Silva Dias, N., Matias, M. (2013) Soil organic matter pools and carbon fractions in soil under different land uses. *Soil and Tillage Research*, 126, 177-182. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.still.2012.07.010>
- Güngör, E.B.Ö., Bekbölet, M. (2010) Zinc release by humic and fulvic acid as influenced by pH, complexation and DOC sorption. *Geoderma*, 159, 131-138. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.07.004>
- Hai L., Li, X. G., Li, F. M., Suo, D. R., Guggenberger, G. (2010) Long-term fertilization and manuring effects on physically-separated soil organic matter pools under a wheat-wheat-maize cropping system in an arid region of China. *Soil Biology and Biochemistry*, 42, 253-259. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2009.10.023>
- Hayes, M.H.B. (2006) Solvent Systems for the Isolation of Organic Components from Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 70, 986-994. DOI: <https://doi.org/10.2136/sssaj2005.0107>
- Hladký, J., Kynický, J., Dvořáčková, H., Elbl, J., Brtnický, M. (2017) Effect of Long-Term Erosion on Humus Content and Quality on Chernozem Soils. In: *International Multidisciplinary Scientific GeoConference*, Sofia, Vol. 17, 179-184. DOI: <https://doi.org/10.5593/sgem2017/32>
- Huljev, F. (2022) Sastav humusa u crvenicama pod maslinicima u ovisnosti o načinu gospodarenja tлом. Diplomski rad. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet. Available at: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:204:488140> [Accessed 31 January 2023]
- HRN ISO 13878:2004 Određivanje sadržaja ukupnog dušika suhim spaljivanjem ("elementarna analiza"). Zagreb: Hrvatski zavod za norme.
- HRN ISO 10390:2005 Kakvoća tla - Određivanje pH-vrijednosti. Zagreb: Hrvatski zavod za norme.
- HRN ISO 10693:2005 Kakvoća tla - Određivanje sadržaja karbonata - Volumetrijska metoda. Zagreb: Hrvatski zavod za norme.
- HRN ISO 11277:2009 Kvaliteta tla - Određivanje raspodjele veličine čestica (mehaničkog sastava) u mineralnom dijelu tla -- Metoda prosijavanja i sedimentacije. Zagreb: Hrvatski zavod za norme.

- HRN ISO 11464:2009 Kakvoća tla - Priprema uzoraka za fizikalne i kemijske analize. Zagreb: Hrvatski zavod za norme.
- Husnjak, S. (2014) Sistematika tala Hrvatske. Zagreb: Sveučilišna naklada.
- IHSS (1981) Isolation of IHSS Soil Fulvic and Humic Acids. International Humic Substances Society. Available at: <https://humic-substances.org/isolation-of-ihss-soil-fulvic-and-humic-acids/> [Accessed 20 December 2022]
- JDPZ (1966) Priručnik za ispitivanje zemljišta. Knjiga 1: Hemijske metode ispitivanja zemljišta. Beograd.
- Kavvadias, V., Papadopoulou, M., Vavoulidou, E., Theocharopoulos, S., Malliaraki, S., Agelaki, K., Koubouris, G., Psarras, G. (2018) Effects of carbon inputs on chemical and microbial properties of soil in irrigated and rainfed olive groves. In: Muñoz, M. Á., Zornoza, R., eds. Soil Management and Climate Change (Chapter 10). San Diego: Academic Press, pp. 137–150.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812128-3.00010-0>
- Khalafalla, M. Y. (2019) Organic Carbon in Humic Fractions in Soil Influenced by Organic, Inorganic and Bio Nitrogen Fertilizers under Different Incubation Periods. *Assiut Journal of Agricultural Science*, 50 (3), 150-163.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.21608/ajas.2019.52772>
- Kononova, M., Belczikova, I. P. (1961) Uskoriennye metody opriedieleniya sostava humusa mineralnyh poczw. *Poczwov*, 10, 75–87. (in Russian)
- Kononova, M. M. (1966) Soil organic matter: its nature, its role in soil formation and in soil fertility. Oxford: Pergamon Press Ltd., pp. 45–49.
- Kuwatsuka, S., Watanabe, A., Kazuhito, I., Shigemitsu A. (1992) Comparison of two methods of preparation of humic and fulvic acids, IHSS method and NAGOYA method, *Soil Science and Plant Nutrition*, 38 (1), 23-30.  
DOI: <https://doi.org/10.1080/00380768.1992.10416948>
- Li, J.M., Wu, J.G. (2011) Effects of the Different Organic Materials on the Structure and Elemental Composition of Humus in Black Soil. *Advanced Material Research*, 356–360.  
DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.356-360.8>
- Li, J.-J.; Ji, H.-B., Wang, W.-J., Dong, F., Yin, C., Zhang, L., Li, R., Gao, J. (2022) Study on the Profile Distribution and Morphology of Soil Humic Substances in Karst Area of Zunyi City, China. *Sustainability*, 14, 6145. DOI: <https://doi.org/10.3390/su14106145>
- Lou Y, Xu M, Chen X, He X, Zhao K. (2012) Stratification of soil organic C, N and C:N ratio as affected by conservation tillage in two maize fields of China. *Catena* 95, 124–130.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catena.2012.02.009>
- Machado, W., Franchini J.C., Maria, G., de F, Filho J.T. (2020) Spectroscopic characterization of humic and fulvic acids in soil aggregates, Brazil. *Heliyon*, 6, e04078.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04078>
- Martin, D., Srivastava, P.C., Ghosh, D., Zech, W. (1998) Characteristics of humic substances in cultivated and natural forest soils of Sikkim. *Geoderma*, 84, 345–362.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(98\)00010-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(98)00010-X)
- Milori, D. M., Martin-Neto, L., Bayer, C., Mielniczuk, J., Bagnato, V. S. (2002) Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. *Soil Science*, 167 (11), 739-749.  
DOI: <https://doi.org/10.1097/00010694-200211000-00004>
- Miralles, I., Ortega, R., Sánchez-Marañón, M., Soriano, M., Almendros, G. (2007) Assessment of biogeochemical trends in soil organic matter sequestration in Mediterranean calcimorphic mountain soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 39, 2459- 2470.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2007.04.017>
- Novotny, E. H., Blum, W. E. H., Gerzabek, M. H., Mangrich, A. S. (1999) Soil management system effects on size fractionated humic substances. *Geoderma*, 92, 87–109.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(99\)00022-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(99)00022-1)
- Orlov, D. S. (1992) Soil Chemistry: Russian Translation, Series 92. USA: CRC Press,
- Panagos, P., Hiederer, R., Van liedekerke, M., Bamba, F. (2013) Estimating soil organic carbon in Europe based on data collected through an European network. *Ecological Indicators*, 24, 439-450.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2012.07.020>
- Peacock, M., Evans, C., Fenner, N., Freeman, C., Gough, R., Jones, T, Lebron, I. (2014) UV-visible absorbance spectroscopy as a proxy for peatland dissolved organic carbon (DOC) quantity and quality: Considerations on wavelength and absorbance degradation. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 16, 1445-1461.  
DOI: <https://doi.org/10.1039/c4em00108g>
- Pérez-Lomas, A.L., Delgado, G., Párraga, J., Delgado, R., Almendros, G., Aranda, V. (2010) Evolution of organic matter fractions after application of compost of sewage sludge with pruning waste to four Mediterranean agricultural soils. A soil microcosm experiment. *Waste Management*, 30, 1957–1965.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.04.030>
- Radmanović, S., Đorđević, A., Nikolić, N.S. (2018) Humus composition of Rendzina soils in different environmental conditions of Serbia. *Archives for Technical Sciences*, 19 (1), 57-64.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.7251/afts.2018.1019.057R>
- Rivero, C., Chirenje, T., Ma, L.Q., Martinez, G. (2004) Influence of compost on soil organic matter quality under tropical conditions. *Geoderma*, 123 (3-4), 355-361.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.03.002>
- Robertson G.P., Paul, E.A. (2000) Decomposition and soil organic matter dynamics. In: Sala, O.E., Jackson, R.B., Mooney, H.A., Howarth, R.W., eds. *Methods of ecosystem science*. New York: Springer-Verlag, pp. 104-116. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4612-1224-98>
- Senesi, N., Plaza, C., Brunetti, G., Polo, A. (2007) A Comparative Survey of Recent Results on Humiclike Fractions in Organic Amendments and Effects on Native Soil Humic Substances. *Soil Biology & Biochemistry*. 39 (6), 1244-1262.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2006.12.002>
- Schnitzer, M. (1982) Organic matter characterization. In: Page, A.L., Miller, R.H., Keeney, D.R., eds. *Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties*, 2<sup>nd</sup> ed. Agronomy Monograph, N<sup>o</sup>9. Madison, Wisconsin: American Society of Agronomy, pp. 581-595.
- Silva, J.R., Silva, D.J., Gava, C.A.T., Oliveira, T.C., Freitas, M.S.C. (2016) Carbon in Humic Fractions of Organic Matter in Soil Treated with Organic Composts under Mango Cultivation. *Revista Brasileira Ciência do Solo*, 40.  
DOI: <https://doi.org/10.1590/18069657rbcs20150095>
- Srinivasan, V., Maheswarappa, H.P., Lal, R. (2012) Long term effects of topsoil depth and amendments on particulate and non particulate carbon fractions in a Miamian soil of Central Ohio. *Soil and Tillage Research*. 121. 10-17.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.still.2012.01.014>
- Škorić, A., ur. (1987) Pedosfera Istre. Projektni savjet za izradu pedološke karte Hrvatske, Zagreb
- Šmejkalová, D., Piccolo, A. (2008) Aggregation and disaggregation of humic supramolecular assemblies by NMR diffusion ordered spectroscopy DOSY-NMR). *Environmental science and technology* 42, 699-706 DOI: <https://doi.org/10.1021/ES071828P>

- Tang, W., Zeng, G., Gong, J., Liang, J., Xu, P., Zhang, C., Huang, B. (2014) Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: A review. *Science of The Total Environment*, 468–469, 1014-1027. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.09.044>
- Ukalska-Jaruga, A., Bejger, R., Debaene, G., Smreczak, B. (2021) Characterization of Soil Organic Matter Individual Fractions (Fulvic Acids, Humic Acids, and Humins) by Spectroscopic and Electrochemical Techniques in Agricultural Soils. *Agronomy*, 11, 1067. DOI: <https://doi.org/10.3390/agronomy11061067>
- Walkley, A., Black, I.A. (1934) An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *SoilScience*, 37 (1), 29-38.
- Weber, J., Chen, Y., Jamroz, E., Miano, T. (2018) Preface: Humic substances in the environment. *Journal of Soils and Sediments*, 18, 2665–2667. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11368-018-2052-x>
- Xu, J., Zhao, B., Li, Z., Chu, W., Mao, J., Olk, D.C., Zhang, J., Xin, X., Wei, W. (2019) Demonstration of Chemical Distinction among Soil Humic Fractions Using Quantitative Solid-State <sup>13</sup>C NMR. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 67, 8107–8118. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b02269>