Uzroci varijabilnosti sadržaja biljci pristupačnog fosfora u tlu

Feller, Martin

Master's thesis / Diplomski rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Agriculture / Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:204:097447

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**



Repository / Repozitorij:

Repository Faculty of Agriculture University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

MARTIN FELLER

UZROCI VARIJABILNOSTI SADRŽAJA BILJCI PRISTUPAČNOG FOSFORA U TLU

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

Agroekologija – mikrobna biotehnologija u poljoprivredi

MARTIN FELLER

UZROCI VARIJABILNOSTI SADRŽAJA BILJCI PRISTUPAČNOG FOSFORA U TLU

DIPLOMSKI RAD

Mentor: Prof. dr. sc. Milan Mesić

Zagreb, 2016.

Ovaj diplomski rad je ocijenjen i obranjen dana _____
s ocjenom _____ pred Povjerenstvom u sastavu:

1. Prof. dr. sc. Milan Mesić _____
2. Prof. dr. sc. Stjepan Husnjak _____
3. Doc.dr.sc. Željka Zgorelec _____

SADRŽAJ

SADRŽAJ I
POPIS SLIKA II
1. UVOD 1
2. POVIJEST UPOTREBE FOSFORNIH GNOJIVA, TRENUTAČNO STANJE I PREDVIĐANJA 3
3. FOSFOR U TLU 6
3.1 Oblici fosfora u tlu 6
3.2. Faktori koji utječu na dostupnost fosfora 9
3.2.1. Ciklus fosfora 9
3.2.2. Usvajanje fosfora kroz korijen biljke 10
3.2.3. Sorpcija i desorpcija fosfora 10
3.2.4. Taloženje i otapanje fosfata 13
3.2.5. Fiksacija fosfora 13
3.3. Gubici fosfora 13
4. METODE ODREĐIVANJA I RAZLOZI PROSTORNE VARIJABILNOSTI FOSFORA U TLU 14
4.1. Metode određivanja fosfora u tlu 14
4.1.1. AL metoda 14
4.1.2. AA-EDTA metoda 15
4.1.3. Olsen metoda 15
4.1.4. Metoda po Morganu 16
4.1.5. Metoda po Bray-u 1 16
4.1.6. Metoda po Bray-u 2 17
4.1.7. Metoda po CAL-u 17
4.1.8. Metoda po DL-u 17
4.2. Razlozi prostorne varijabilnosti fosfora u tlu 18
4.3. Određivanje prostorne varijabilnosti 22
5. FOSFOR U BILJCI 26
5.1. Usvajanje i transport fosfora 26
5.2. Energijske reakcije u biljci 26
5.3. Fotosinteza i respiracija 27
5.4. Transfer gena 27
5.5. Transport hraniva 27
5.6. Nedostatak i suvišak fosfora 28
6. ZAKLJUČAK 30
7. LITERATURA 31
8. ŽIVOTOPIS AUTORA 37

POPIS SLIKA

Slika 1. Globalni izvori fosfornih gnojiva kroz povijest. (Cordell i sur., 2009).....3

Slika 2. Globalna karta neuravnoteženosti upotrebe fosfora u poljoprivredi za 2000. (Macdonald i sur., 2011).....5

Slika 3. Odnos adsorbiranog i otopljenog fosfora u tlu. (Busman i sur., 2002).....7

Slika 4. Kruženje fosfora. Prilagođeno od (University of Hawai'i, pristupljeno 20. srpnja 2016.).....9

Slika 5. Adsorpcija fosfata u tlu. (http://ishranabilja.com.hr/literatura/ishrana_bilja/P.pdf, pristupljeno 20. srpnja 2016.).....10

Slika 6. Spojevi fosfora u odnosu na pH tla. (Prilagođeno od Plant & Soil Sciences eLibrary, pristupljeno 18. srpnja 2016.).....19

Slika 7. Procesi povezani s količinom fosfora u otopini tla. (Plant & Soil Sciences eLibrary, pristupljeno 21. srpnja 2016.).....21

Slika 8. Prostorna karta sadržaja biljci pristupačnog fosfora. (Mesić i sur., 2014).....25

Slika 9. Prikaz slabijeg razvoja korijenovog sustava uslijed nedostatka fosfora (The International Plant Names Index (IPNI), pristupljeno 20. srpnja 2016.).....28

Slika 10. List kukuruza uslijed nedostatka fosfora (IPNI, pristupljeno 20. srpnja 2016.).....29

SAŽETAK

Fosfor je esencijalni makroelement koji je s poljoprivrednog gledišta izrazito bitan za sam rast i razvoj bilja gdje ima ulogu u energetskim reakcijama u biljci, fotosintezi, respiraciji te transferu gena i hraniva i stoga je cilj proučiti prostornu varijabilnost biljci pristupačnog fosfora kako bi se omogućila kvalitetna opskrbljenost u određenim uvjetima primjenom stečenog znanja. Nedostatak fosfora odražava se na čitav rast i razvoj biljke, odgađa cvatnju i zriobu što može stvoriti štete u proizvodnji dok se kod dobre opskrbljenosti povećava prinos. Vodotopljivi fosfati su najmanje zastupljena frakcija fosfora u tlu. U vodenoj fazi tla nalazi se u prosjeku manje od 1 kg ha^{-1} fosfora, dok porastom njihove koncentracije (nakon gnojidbe) dolazi do brze transformacije u manje topljive oblike. Ta kritična koncentracija ravnoteže vodotopivih i manje topivih oblika fosfora ovisi prije svega o količini fosfora koja se već nalazi u tlu. Utvrđivanje te vrijednosti značajan je zadatak agrokemije jer ona pokazuje razinu raspoloživog fosfora za ishranu bilja nakon gnojidbe fosforom, odnosno stupanj njegove efikasnosti. Na opskrbljenost pojedinog tipa tla fosforom utječu: mineralni sastav i fizikalna svojstva tla, količina gline, pH i temperatura, a u velikoj mjeri pridonosi i antropogeni utjecaj. U kiselijim tlima često se javlja manjak fosfora, kalija, kalcija, magnezija i mangana. Postoji velika potreba da se istraži prostorna varijabilnost fizikalnih svojstava tla preciznijim tehnikama kako bi se oplemenili i podržali različiti načini korištenja poljoprivrednog zemljišta**.** Fizikalna svojstva tla bitan su faktor u varijabilnosti količine hraniva u biljci pristupačnom obliku. Količina organske tvari u tlu također može utjecati na količinu pristupačnog fosfora. Najčešće korištena metoda utvrđivanja biljci pristupačnog fosfora u Hrvatskoj je AL-metoda. Za izražavanje prostornih obrazaca varijabli okoliša često se koristi geostatistika, a kriging, kao najpoznatija interpolacijska metoda, korišten je više desetljeća kao sinonim za geostatističku interpolaciju i dokazao se stabilnim za procjenu vrijednosti na neuzorkovanim mjestima obrađujući okolne uzorkovane podatke u određenoj shemi.

SUMMARY

Phosphorus is an essential macronutrient, and from the agricultural point of view is extremely important for the growth and development of plants where it has part in energetic reactions, photosynthesis, respiration and transfer of genes and nutrients. Therefore the objective is to study spatial variability of the plant available phosphorus to enable the good supply in various conditions, using the acquired knowledge. Phosphorus deficiency affects to overall growth and development of the plant and delays flowering and maturations which can cause production faults, while during good supply the yield grows. Water-soluble phosphates are at least represented fraction of phosphorus in the soil. In the aqueous phase of the soil there is an average quantity of less than 1 kg ha^{-1} of phosphorus, while by increasing concentration (after fertilization) it is quickly transformed in less soluble forms. That critical concentration of water-soluble and less-soluble equilibrium especially depends on amount that is already in the soil. Definition of that amount is an important mission for agrochemistry because it shows the level of available phosphorus for plant nutrition after the fertilization or level of its efficiency. Factors of phosphorus supply in soils are: mineral composition, physical characteristics, amount of clay, pH and temperature, but there is also a large influence of humans. In acidic soils there is a lack of phosphorus, potassium, magnesium and manganese. There is a great need of exploration of physical characteristics spatial variability with more precise techniques to refine and support different ways of farmland usage. Physical characteristics are important factor that influences on amount of available phosphorus. Most common method of plant available phosphorus measurement in Croatia is an AL-method. Geostatistics is often used for representation of spatial patterns of environmental variables, and kriging, as the most famous interpolation method, has been used for decades as a synonym for geostatistic interpolation and was proved as stable for estimation of values of unsampled spots by processing the sampled data in determined pattern.

1. UVOD

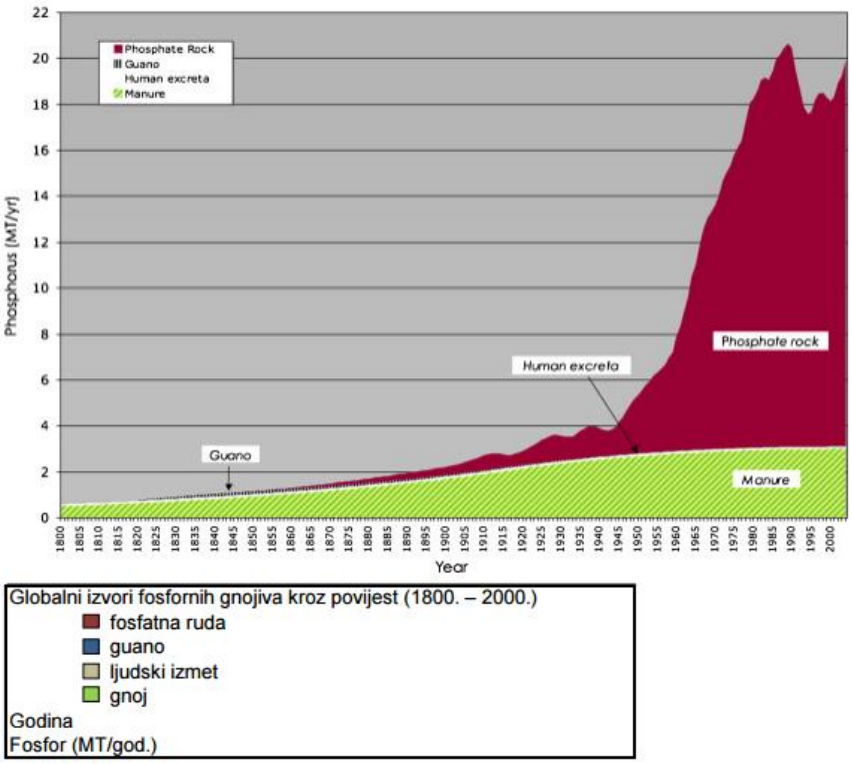
Fosfor je drugi element 15. (tzv. dušikove) skupine periodnog sustava elemenata. U prirodi je znatno rasprostranjeniji od dušika, ali nigdje ne dolazi u elementarnom obliku. Tome je uzrok njegova velika kemijska aktivnost. Glavni prirodni spojevi fosfora su *fosforit* u kojemu se nalazi kalcij-fosfat, $Ca(PO_4)_2$ i razne vrste apatita koje sadrže kalcij-fluorid-fosfat, $Ca_5(PO_4)_3F$, kalcij-klorid-fosfat, $Ca_5(PO_4)_3Cl$ ili kalcij-hidroksid-fosfat, $Ca_5(PO_4)_3OH$. Osim toga, spojevi fosfora su sastavni dijelovi i životinjske i biljne materije. Tako je u kostima maseni udio kalcij-fosfata oko 60 %, a znante količine fosfora nalaze se u izmetima ptica (guano). Elementarni fosfor dobiva se isključivo žarenjem kalcij-fosfata sa silicij-dioksidom i ugljikom u električnim pećima pri temperaturi 1300 °C. Pri dobivanju fosfora nastaje nestabilna modifikacija – *bijeli fosfor*, P_4. Zbog osobite reaktivnosti bijeli se fosfor mora čuvati pod vodom u kojoj je praktički netopljiv. Poznata je pojava, po kojoj je dobio ime, da bijeli fosfor svjetluca u tami što je u vezi s njegovom sklonošću oksidaciji. Ta pojava, pod nazivom fosforescencija, nije još potpuno objašnjena, ali ipak se upotrebljava u analitičke svrhe za dokazivanje tragova fosfora, posebno kod trovanja. Naime, bijeli fosfor je vrlo jak otrov i već udisanje manjih količina njegovih para može biti smrtonosno. Stabilnija modifikacija fosfora – *crveni fosfor*, pokazuje mnogo manju reaktivnost od bijelog. Kad je čist, praktički je netopljiv u svim otapalima i nije otrovan. Poznata je još jedna modifikacija, *crni fosfor*, koji je najstabilniji od sve tri navedene forme. Međutim, crni fosfor je važniji teorijski jer se dobiva samo u posebnim okolnostima (pri vrlo visokom tlaku). Velike količine fosfora upotrebljavaju se u industriji šibica, a najveće se troše kao njegovi spojevi u industriji mineralnih gnojiva (Filipović i Lipanović, 1973).

Fosfor je esencijalni makroelement (zajedno sa Mg, C, H, O, N, S i Ca) za rast bilja, a bez gnojidbe, njegova dostupnost poljoprivrednim ekosustavima može biti ograničena. Sa poljoprivrednog gledišta makro i mikroelementi izrazito su bitni za sami rast i razvoj bilja. Glavne karakteristike su im da imaju posebnu fiziološku ulogu koju ne mogu obavljati drugi elementi, isto tako imaju neposrednu ulogu u biljnom metabolizmu. Nedostatak samo jednog od navedenih elemenata može prouzročiti različite fiziološke poremećaje u metabolizmu. (Lončarić i Vukadinović, 1999). Posljednjih desetljeća, europski i sjevernoamerički farmeri intenzivno su primjenjivali fosforna gnojiva kako bi spriječili njegov nedostatak. Ovaj postupak doveo je do trenutne krize stvarajući ekološke i ekonomske probleme. Rezerve lako

izdvojivih fosfatnih stijena su u velikom padu, a neki scenariji predviđaju i njihov nestanak u idućih 100 godina. S druge strane, potencijalni negativni utjecaji ovog hraniva na okoliš dobro su poznati. Poljoprivreda se smatra glavnim sudionikom u zagađenju okoliša, posebice u eutrofikaciji površinskih voda uslijed ispiranja fosfata s poljoprivrednih zemljišta. Zgorelec i sur. (2013) su u pokusu u Središnjoj Hrvatskoj kroz 14 godina proučavali količinu ispranog fosfora u odnosu na različitu gnojidbu dušikom i dokazali da su gubici u potpunoj negativnoj korelaciji ($r = 0,9151$; $r = 0,9292$) s količinom unesenog dušika. Prosječna koncentracija P-PO_4 u tom periodu (1997-2010) izmjerena je u rasponu od 0,09 mg/L pri tretmanu s 250 kg N/ha do 0,21 mg/L u kontroli bez gnojidbe dušikom pri konstantnoj gnojidbi fosforom (120 kg/ha) i kalijem (180 kg/ha). Stoga, od presudne je važnosti precizno razumjeti dinamiku fosfora u agroekosustavima kako bi se njime dobro upravljalo te održala i profitabilnost i očuvanje okoliša (Roger i sur., 2013). Trenutačno u svakoj fazi životnog vijeka fosfora dolazi do prekomjerne upotrebe, ali i gubitaka, što povećava zabrinutost zbog buduće opskrbe fosforom te zagađenja voda i tla, u Europskoj uniji i u cijelom svijetu. Učinkovitom proizvodnjom i upotrebom, kao i recikliranjem i smanjenjem rasipanja na najmanju mjeru, omogućio bi se znatan napredak u ostvarivanju cilja održive upotrebe fosfora, čime bi se na globalnoj razini otvorio put učinkovitoj upotrebi resursa i budućim naraštajima osigurale zalihe fosfora.

2. POVIJEST UPOTREBE FOSFORNIH GNOJIVA, TRENUTAČNO STANJE I PREDVIĐANJA

Prva fosfatna gnojiva u povijesti bila su organskog podrijetla – uglavnom gnoj u miješanim poljoprivrednim sustavima, a zatim koštano brašno i guano, prva važnija roba namijenjena gnojenju kojom se trgovalo. Zatim su razvijene učinkovite tehnike iskapanja i proizvodnje gnojiva iz fosfatnih stijena, što je bio jedan od preduvjeta za „zelenu revoluciju" u području poljoprivredne produktivnosti od 1940. naovamo. Premda je životinjski gnoj i dalje bitan dio opskrbe fosforom u gnojivima (ključni resurs u EU, gdje se godišnje 4,7 milijuna tona gnoja upotrijebi kao gnojivo (Richards i Dawson, 2008)), gnojiva iz mineralnih fosfata postala su glavni izvor fosfora u proizvodnji usjeva kao i osnovni izvor svog novog fosfora u ciklusu (Slika 1).

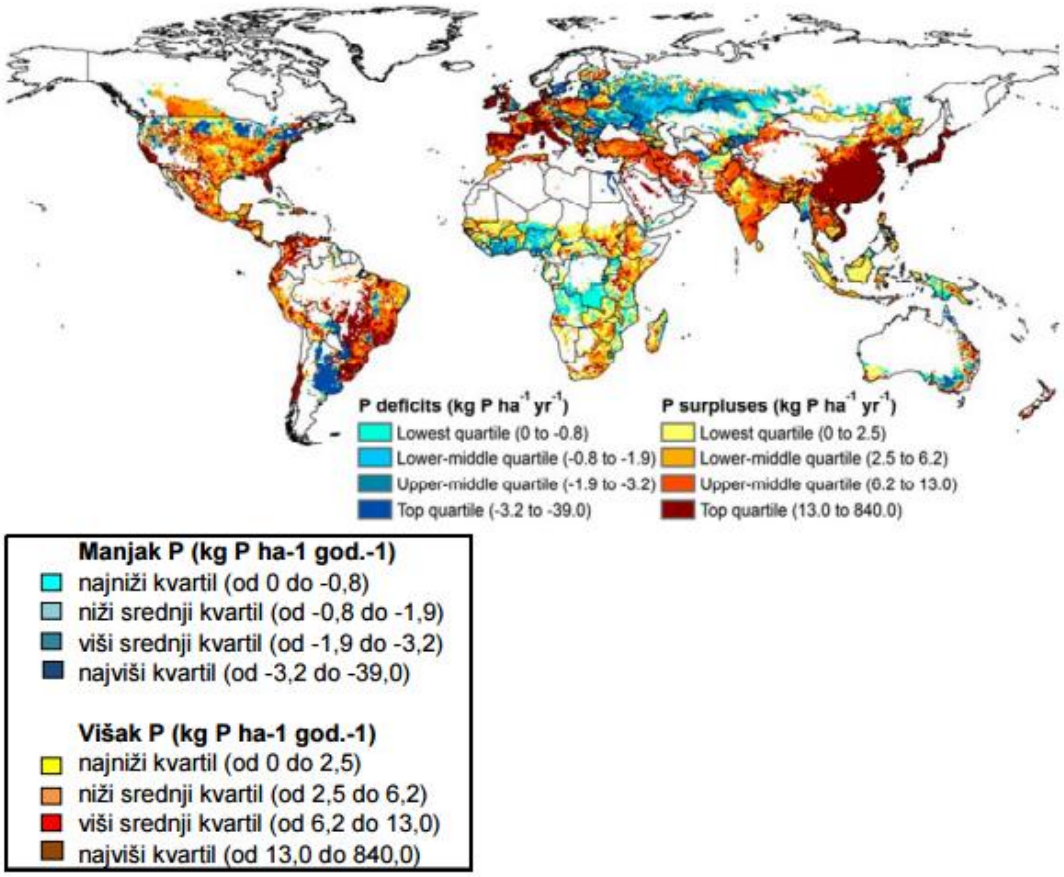


Slika 1. Globalni izvori fosfornih gnojiva kroz povijest

Izvor: Cordell i sur., 2009

Globalni zahtjevi za fosforom su u porastu, unatoč trendu opadanja u razvijenim regijama poput zapadne Europe. Razlog tome leži u porastu po glavi stanovnika u vidu trenda ishrane koja uključuje više mesa i mlijeka te ukupnoj potražnji u zemljama u razvoju i rastu broja stanovnika. Trenutna prosječna potrošnja iznosi oko 22,5 kg fosfatnih stijena po stanovniku godišnje (3,2 kg fosfora). To je 50 puta više od preporučene dnevne doze od 1,2 g po stanovniku dnevno. Prema FAO-ovim predviđanjima svjetske potražnje za gnojivima upotreba gnojiva u svijetu i dalje će rasti. U njima se predviđa povećanje upotrebe fosfata kao gnojiva od 43,8 milijuna tona godišnje u 2015. do 46,6 milijuna tona u 2018. (FAO, 2015). Te se brojke temelje na pretpostavci da će se zadržati nepoželjna situacija vrlo niske razine upotrebe gnojiva u nekim zemljama u razvoju, osobito u podsaharskoj Africi. Trenutačna godišnja potrošnja fosfora u svijetu iznosi oko 20 milijuna tona. Predviđa se da će porasti i potražnja za fosforom u hrani za životinje zbog velikog povećanja proizvodnje životinja (Rosegrant i sur., 2009). Dugoročno mnogobrojni čimbenici upućuju na to da će potražnja i dalje vjerojatno rasti. Predviđa se da će do 2050. broj stanovnika u svijetu porasti na više od devet milijardi. To povećanje, povezano s promjenama u prehrambenim navikama, temelj je FAO-ovih predviđanja da će potražnja za hranom do tada porasti za 70 % (JRC, 2012) ako se trenutačni neodrživi trendovi nastave. To bi pak značilo da će se za poljoprivrednu proizvodnju rabiti veća površina zemljišta i/ili pojačati proizvodnja na postojećem poljoprivrednom zemljištu. Zbog toga će se povećati potražnja za gnojivima. Na povećanje potražnje za gnojivima utjecat će i povećanje svjetske proizvodnje biogoriva. (Hein i Leemans, 2012). Procjenjuje se da je već 2007. i 2008. upotreba gnojiva povezana s proizvodnjom biogoriva iznosila 870 000 tona fosfata godišnje (Heffer i Prud'homme, 2008).

Prema Sustainable Development Goal of eradicating hunger and achieving food security (https://sustainabledevelopment.un.org) UN-a, potrebna je promjena u načinu uzimanja, korištenja i raspodjele fosfora u globalnoj proizvodnji hrane. Nadalje, u prognozi tržišta postoji „tihi vapaj“ mnogih farmera sa tlima siromašnim fosforom koji si ne mogu priuštiti gnojiva. Trenutačna neravnopravnost najbolje je vidljiva na afričkom kontinentu, koji istodobno posjeduje najveće svjetske rezerve fosfatnih stijena (preko 75 %) i neka od najsiromašnijih tala, najmanji je potrošač fosfornih gnojiva i najnesigurniji proizvođač hrane (Slika 2), (Cordell, 2009).



Slika 2. Globalna karta neuravnoteženosti upotrebe fosfora u poljoprivredi za 2000.

Izvor: Macdonald i sur., 2011

3. FOSFOR U TLU

3.1 Oblici fosfora u tlu

Fosfor se u tlu nalazi u 3 oblika:

Topljivi fosfor

Vodotopljivi fosfati su najmanje zastupljena frakcija fosfora u tlu. U vodenoj fazi tla nalazi se u prosjeku manje od 1kg ha^{-1} fosfora, dok porastom njihove koncentracije (nakon gnojidbe) dolazi do brze transformacije u manje topljive oblike. Ta kritična koncentracija ravnoteže vodotopivih i manje topivih oblika fosfora ovisi prije svega o količini fosfora koja se već nalazi u tlu. Utvrđivanje te vrijednosti značajan je zadatak agrokemije jer ona pokazuje razinu raspoloživog fosfora za ishranu bilja nakon gnojidbe fosforom, odnosno stupanj njegove efikasnosti (Vukadinović i Vukadinović, 2011). Otopljeni fosfor najčešće se nalazi u obliku ortofosfata, kojeg će biljka jedinog usvojiti, ali manje količine mogu biti u organskom obliku. Fosfor u otopljenom obliku važan je jer je jedini izvor biljci pristupačnog i jedini sa mjerljivom mobilnošću fosfora. Većina usvojenog fosfora prijeći će u tlu samo oko 1 inch (2,5 cm) tijekom jedne sezone (Ludwick, 1998). Usjev u vegetaciji brzo će iscrpiti otopljeni fosfor iz otopine tla ako se stalno ne nadopunjava (Busman i sur., 2002).

Topljivi fosfor, osim onog topljivog u vodi, dijeli se na fosfor topljiv u kiselinama, fosfor topljiv u lužnatim otopinama i teško topljivi fosfor.

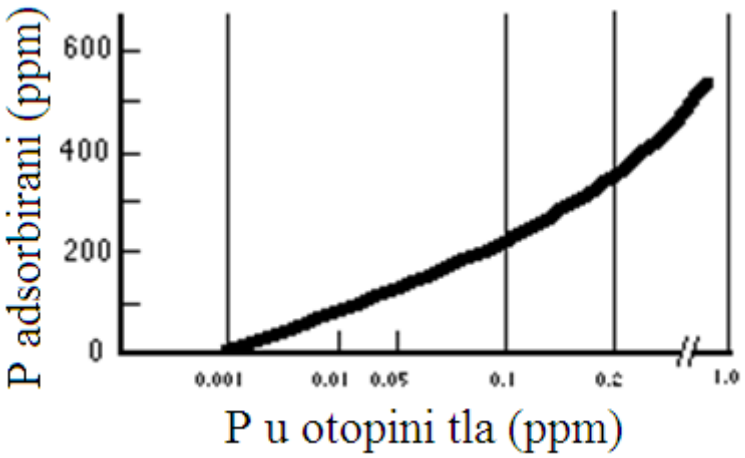
Fosfor topiv u kiselinama obično se dalje dijeli u dvije podfrakcije, ovisno o tome da li se spojevi s fosforom otapaju u slabim ili jakim kiselinama. Spojevi koji se razlažu u slabim kiselinama vrlo su heterogena grupa koja se teško može točno odrediti, a ima veliki značaj u ishrani bilja. Najčešće se topivost u slabim kiselinama kod nas određuje u otopini amonijeva acetatlaktata pa se govori o AL - topivom fosforu. AL otopina (pH = 3,75) razlaže sekundarne kalcijeve i druge fosfate, ali i svježe istaložene tercijarne fosfate koji tada sadrže dosta kristalne vode te su u amorfnom stanju. Druga podfrakcija, koja je topiva u jakim kiselinama, obuhvaća tercijarne fosfate tipa apatita i fosforita, te aluminijeve i željezne fosfate, dakle fosfor koji se obično svrstava u teško raspoložive rezerve tla.

Fosfor topiv u lužnatim otopinama je frakcija koja zaostaje u tlu nakon tretmana s kiselinama i djelomično je topiva u lužnatoj sredini. Najčešće se u tu svrhu koristi 0,25 mol dm^{-3} NaOH. Kod pH > 8 otapaju se djelomično fosfati željeza i aluminija koji pritom grade hidrokside u obliku taloga. Hidroksilni ioni mogu zamijeniti fosfatne anione na izmjenjivačkom kompleksu

tla, ako ih uopće ima. Količina fosfora koja se oslobađa u lužnatim otopinama ovisi prije svega o količini kalcija u tlu i kreće se između 50 i 600 ppm.

Teško topivi fosfor je grupa spojeva čiji se sadržaj u nekom tlu neznatno mijenja, a tako vezani fosfor potpuno je neraspoloživ za ishranu bilja. Otapanje je moguće izvesti u smjesi kiselina HCI i HNO_3 (zlatotopka) ili u fluorovodičnoj kiselini (HF) nakon potpune razgradnje svih minerala tla, jer fosfor iz ove frakcije uglavnom zamjenjuje silicij u kristalnim rešetkama minerala (Vukadinović i Vukadinović, 2011)

Aktivni fosfor nalazi se u čvrstoj fazi tla i relativno se lako otpušta u vodenu fazu. Kako biljke usvajaju fosfate, njihova koncentracija u otopini tla pada te se nadoknađuje otpuštanjem iz čvrste faze. Kako je fosfora u otopini tla vrlo malo, ovaj oblik predstavlja glavni izvor dostupnog fosfora za biljke. Sposobnost aktivnog fosfora da se otpusti u otopinu tla je ono što tlo čini plodnim s obzirom na fosfate. Hektar tla može sadržavati od nekoliko kilograma do nekoliko stotina kilograma fosfora u ovom obliku. U čvrstoj fazi tla, fosfor se može nalaziti adsorbiran na čestice tla, u relativno topljivim spojevima te u organskom, lako mineralizirajućem obliku. Količina adsorbiranih fosfatnih iona povećava koncentraciju fosfata u otopini tla i obrnuto (Slika 3). Tako čestice tla mogu djelovati kao izvor ili primatelj fosfata u odnosu na vodenu fazu, ovisno o uvjetima. Čestice tla s malom količinom adsorbiranog fosfora u doticaju s vodom relativno visoke koncentracije otopljenih fosfata primit će fosfate iz vodene otopine i obrnuto (Busman, i sur., 2002).



Slika 3. Odnos adsorbiranog i otopljenog fosfora u tlu.
Izvor: Busman i sur., 2002

Vezani fosfor može se nalaziti u obliku teško topivih anorganskih spojeva i organskom, otpornom na mikrobnu mineralizaciju u tlu. Takav fosfor može godinama stajati u tlu prije nego postane dostupan kao biljno hranivo i ima vrlo mali utjecaj na plodnost tla. Anorganski fosfati u ovom izvoru češće su kristalne strukture nego topljive od onih iz aktivnog izvora. U tlu su mogući pojedini prelasci fosfata iz jednog u drugi izvor, ali odvijaju se vrlo sporo.

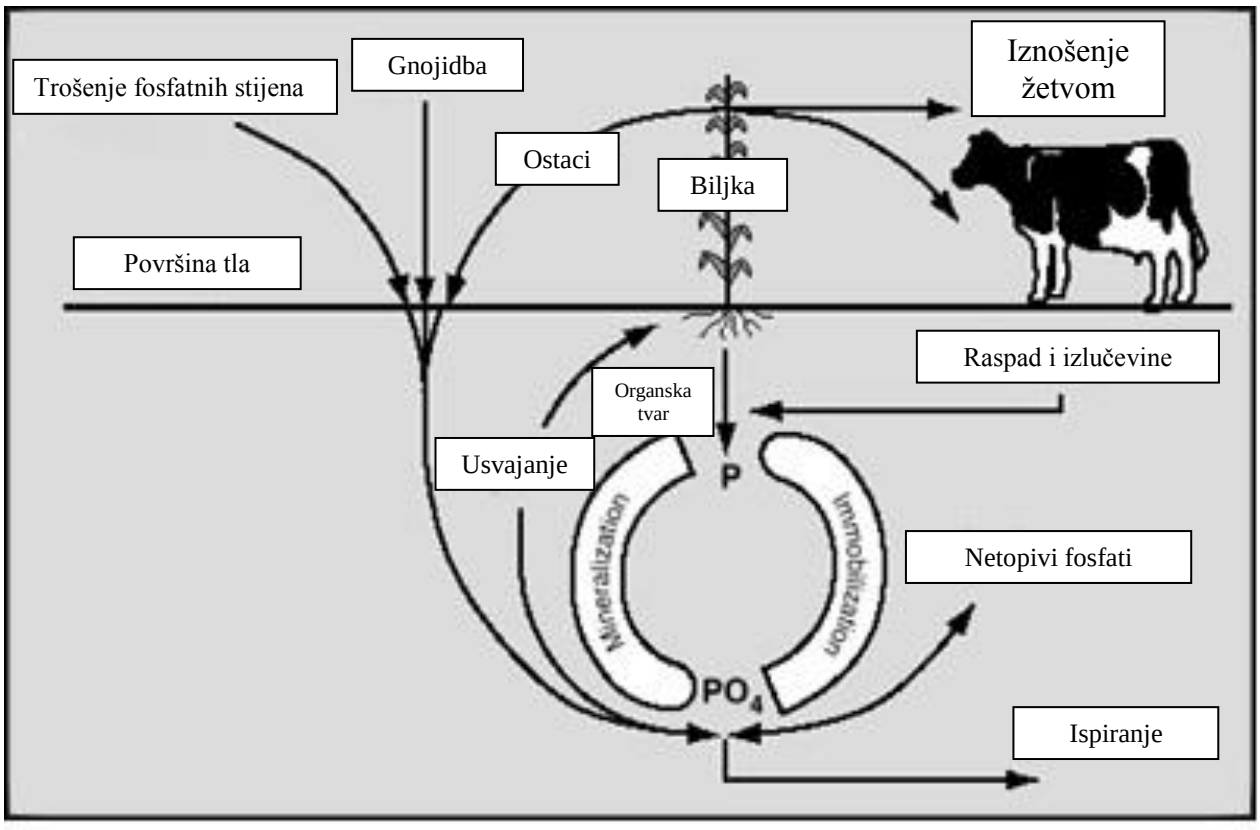
Organski fosfor u tlu nalazi se pretežno u obliku fitina, nukleinskih kiselina i fosfolipida. Akumulira se u tlu pretežito nakon razgradnje biljnih ostataka, ali jedan dio nastaje kao posljedica mikrobioloških kemosintetskih procesa u tlu. Ako organska tvar sadrži manje od 0,2 % fosfora u procesu mineralizacije, sav oslobođeni fosfor koriste mikroorganizmi za svoje potrebe i više biljke ostaju privremeno uskraćene za tako oslobođeni fosfor, sve do ugibanja mikroorganizama. Pojava se označava kao biološka imobilizacija fosfora. Sadržaj organske frakcije fosfora značajno ovisi o tipu tla, a njezino frakcioniranje može se izvesti u kiselinama i lužinama slično mineralnom fosforu tla. Za ishranu bilja povoljnija je frakcija topiva u kiselinama jer brže podliježe procesu mineralizacije. Međutim, tla koja su duže vremena u eksploataciji imaju veći sadržaj frakcije topive u lužinama pa je na njima gnojidba fosforom efikasnija jer je povećanje prinosa veće, bez obzira na količinu pristupačnog fosfora u tlu. Razumljivo je kako između sadržaja ugljika u tlu i organske frakcije fosfora postoji jaka korelacijska veza. Organski oblici u tlu su fosfolipidi manjim dijelom, nukleinske kiseline (38-58 %) i heksafosforni ester inozitola fitin (41-49 %). Intenzitet mineralizacije organskog fosfora značajno ovisi o temperaturi i količini svježe organske tvari u tlu kao neophodnom izvoru energije za razvoj mikroorganizama. Slično mineralizaciji dušika, vrlo je važan omjer između ugljika i fosfora u organskoj tvari. Do imobilizacije fosfora dolazi ako je omjer C/P veći od 300:1, a mineralizacije tek kad se omjer suzi na 200:1. Pri omjeru između 200:1 i 300:1 imobilizacija i mineralizacija odvijaju se u približno jednakom intenzitetu. Stoga se opravdano smatra kako količina raspoloživog fosfora za ishranu bilja pretežito ovisi o sadržaju neorganskog fosfora u tlu. Osnovni faktor koji određuje pristupačnost fosfora je reakcija tla, odnosno zasićenost adsorpcijskog kompleksa bazama. U neutralnim i lužnatim tlima prevladavaju kalcijevi fosfati koji su lakše topivi od fosfata seskvioksida u kiselim tlima. Budući da raspoloživost fosfora snažno utječe na efektivnu plodnost tla, razumljiva je potreba za održavanjem ili prilagođavanjem pH vrijednosti tla. Stoga kalcizacija kiselih tala često snažnije utječe na povećanje prinosa mnogih poljoprivrednih vrsta nego gnojidba fosforom na kiselim tlima. Smatra se da je 1-2 % $CaCO_3$ u tlu najpovoljniji sadržaj kalcija u

odnosu na topivost fosfornih spojeva. Raspoloživost fosfora značajno ovisi o stanju vlažnosti tla i brzini obnavljanja fosforne kiseline u vodenoj fazi tla (Vukadinović i Vukadinović 2011).

3.2. Faktori koji utječu na dostupnost fosfora

3.2.1. Ciklus fosfora

Za razliku od dušika, fosfor se ne može fiksirati iz atmosfere. Umjesto toga, ortofosfati uglavnom potječu iz primarnih i sekundarnih minerala i/ili organske tvari. Međutim, kruženje fosfora (Slika 4) nije ništa manje složeno od kruženja dušika i mnogi su faktori koji utječu na dostupnost fosfora u tlu.



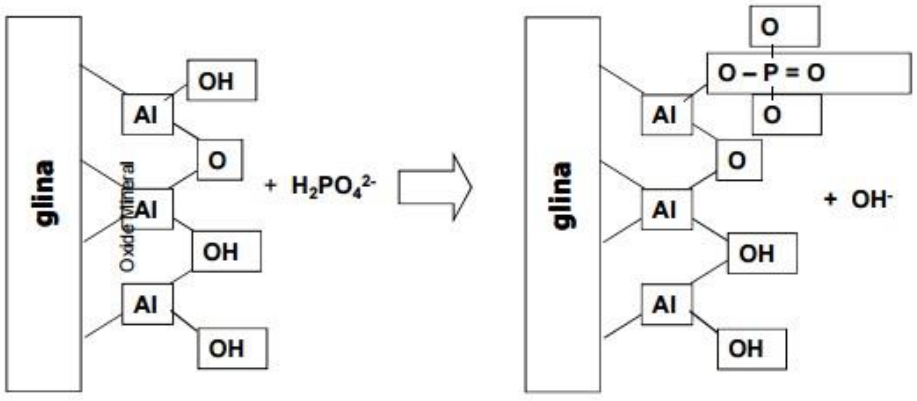
Slika 4. Kruženje fosfora.
Izvor: Prilagođeno od (University of Hawai'i, pristupljeno 20. srpnja 2016.)

3.2.2. Usvajanje fosfora kroz korijen biljke

Biljke usvajaju fosfor iz otopine tla. U usporedbi s drugim makrohranivima, koncentracija fosfora u njoj puno je manja i iznosi od 0,001 mg/L do 1 mg/L (Brady i Weil, 2002). Općenito, korijen usvaja fosfor u obliku ortofosfata, ali može ga usvojiti i u određenim organskim oblicima. Fosfor do površine korijena dolazi difuzijom. Međutim, prisutnost mikoriznih gljivica, koje tvore simbiotski odnos s biljnim korijenom i pružaju nitaste hife u tlo, mogu povećati usvajanje fosfora, posebice u kiselim tlima siromašnim fosforom.

3.2.3. Sorpcija i desorpcija fosfora

Sorpcija fosfora proces je u kojem se ortofosfati $H_2PO_4^-$ i HPO_4^{2-}, čvrsto vežu za čestice tla. Kako je fosfat anion, čestice koje čine kapacitet izmjenjivih aniona tvorit će s njime čvrste veze. Čestice s kapacitetom izmjenjivih aniona su aluminijevi i željezni oksidi, jako erodirana kaolin (bijela) glina (u kiselim uvjetima) i amorfni materijali. Ove čestice obično se nalaze u mnogim od najerodiranijih tala i jako erodiranim vulkanskim tlima Havaja. Nadalje, u vapnenačkim tlima, sorpcija fosfora može se dogoditi kada se fosfati vežu na nečistoće kao što su aluminijevi i željezni hidroksidi ili kada zamijenjuju karbonate u mineralima kalcijeva karbonata (Slika 5), (Poljoprivredni fakultet u Osijeku, 2016).



Slika 5. Adsorpcija fosfata u tlu.
Izvor: http://ishranabilja.com.hr/literatura/ishrana_bilja/P.pdf, pristupljeno 20. srpnja 2016.

3.2.3.1. Faktori koji utječu na sorpciju fosfora

Mineralni sastav tla: Mineralogija tla ima velik utjecaj na sorpciju fosfora. Vulkanska tla sklona su najvećoj sorpciji fosfora od svih tala jer posjeduju najveću količinu amorfnih materijala. Slijede ih jako erodirana tla (npr. oksisoli i ultisoli). Razlog tome je prisutnost velikih količina aluminijevih i željeznih oksida i visoko raspadnute kaolin gline. S druge strane, manje erodirana i organska tla imaju mali kapacitet sorpcije fosfora.

Količina gline: Kako količina gline u tlu raste, raste i kapacitet sorpcije fosfora. To se događa jer čestice gline imaju veliku površinu na kojoj se nalaze fosfati.

pH: tla s nižim pH imaju veću količinu aluminija u otopini tla koji tvori vrlo čvrste veze s fosfatima u minerale, npr. strengit i variscit. U kiselim uvjetima tlo veže dvostruko veću količinu fosfora i te su veze pet puta čvršće. Niska reakcija tla značajno utječe na raspoloživost i pokretljivost fosfata u tlu. Topivi fosfor u tlu reagira s glinom, željezom i aluminijevim spojevima, a fiksacijom se pretvara u slabije pristupačne oblike. Zbog toga pokretljivost fosfora u tlu vrlo je mala i biljke uglavnom ne usvajaju više od 20 % dodanog fosfora nakon gnojidbe, tj. tijekom prve vegetacijske godine. Fosfor je najdostupniji pri pH 6,5. Pri lužnatom pH, fosfati reagiraju s kalcijem i magnezijem tvoreći minerale, npr. apatit što značajno smanjuje raspoloživost fosfora (Tablica 1). Opskrbljenost tla fosforom često se klasificira ovisno o vrijednost pH (KCl) tako da su kod kiselih tala granični brojevi niži (Tablica 2).

Tablica 1. Oblici fosfora u tlu s obzirom na reakciju tla.

pH tla	Kompleks
< 3,1	Fe^{3+}-fosfati
3,1 - 4,3	Al^{3+}-fosfati
4,3 - 7,2	hidrolizirani fosfatni ion
> 7,2	Ca i Mg-fosfati

Izvor: Đurđević, 2014.

Tablica 2. Vrijednosti opskrbljenosti tla fosforom s obzirom na pH tla (prema Vukadinović i Vukadinović, 2011)

Fosfor P_2O_5 100 g^{-1}		
Opskrbljenost tla	**pH < 6**	**pH > 6**
vrlo niska	< 8	< 5
niska	8 - 16	5 - 12
dobra	17 - 25	13 - 20
visoka	26 - 45	21 - 305
vrlo visoka	> 45	> 30

Izvor: Đurđević, 2014.

Temperatura: Općenito, sorpcija fosfora raste s porastom temperaturom.

Faktori koji smanjuju sorpciju fosfora:

Drugi anioni, kao npr. silikati, karbonati, sulfati, arsenati i molibdati u kompeticiji su s fosfatima za poziciju u razmjeni aniona te, kao rezultat, mogu prouzročiti izbijanje ili desorpciju fosfata iz položaja u razmjeni. Desorpcija za posljedicu ima povećanje dostupnosti fosfata u otopini tla.

Organska tvar povećava dostupnost fosfora na četiri načina:

- tvori komplekse s fosfatima koji povećavaju usvajanje fosfata
- organski anioni također mogu izbiti sorbirane fosfate
- humus sadrži aluminijeve i željezne okside koji smanjuju sorpciju fosfora
- izvor je fosfora kroz procese mineralizacije

Veće količine vode u tlu također smanjuju sorpciju povećavajući topljivost fosfata koji su vezani na okside aluminija i željeza te amorfne minerale (University of Hawai'i, pristupljeno 20. srpnja 2016.).

3.2.4. Taloženje i otapanje fosfata

Taloženje fosfata je proces u kojem fosfor reagira s drugom tvari i tvori čvrsti mineral. Suprotno tome, pri otapanju fosfatnih minerala fosfor se otpušta. Ovi procesi imaju veliki utjecaj na dostupnost fosfora u tlu, ali su, međutim, vrlo spori (University of Hawai'i, pristupljeno 20. srpnja 2016.).

3.2.5. Fiksacija fosfora

Fiksacija fosfora je pojam koji se koristi kako bi se istovremeno opisali sorpcija i taloženje fosfora. Kako oba procesa smanjuju dostupnost fosfora, tlo s većim kapacitetom fiksacije ima manju dostupnost fosfora nakon gnojidbe od tla s manjim kapacitetom. Drugim riječima, kada bi se dodala ista količina gnojiva u vulkansko i umjereno erodirano livadno tlo, vulkansko tlo bi imalo manju dostupnost fosfora zbog većeg kapaciteta fiksacije (University of Hawai'i, pristupljeno 20. srpnja 2016.).

3.3. Gubici fosfora

Mehanizmi transporta fosfora su erozija, površinsko otjecanje kao posljedica oborina i navodnjavanja i ispiranje. Faktori koji utječu na oblik i količinu fofora koji će se transportirati su svojstva tla te količina, oblik, vrijeme i metoda unošenja fosfora u tlo. Fosfatni ion čvrsto se veže na čestice tla i tvori dio organskih čestica. Svaka erozija tih čestica odnijet će fosfor s parcele. Fosfor također može biti transportiran kao topiva tvar u vodi kroz površinsko otjecanje ili ispiranje u niže slojeve tla. Obrađena tla podložnija su gubitku fosfora kroz eroziju dok se kod neobrađenih tala češće javljaju gubici vezani uz otjecanje otopljenog fosfora u vodi. Ipak, kultivirana tla bogata fosforom mogu izgubiti značajne količine otopljenog fosfora kroz otjecanje i ispiranje. Primjena fosfornih gnojiva ili stajnjaka na površinu tla izložit će ih otjecanju i eroziji, posebno ako se odvije neposredno prije oborina, navodnjavanja ili jačeg vjetra koji ih može odnijeti sa željenog mjesta. Ako se gnojivo unese dublje u profil tla postaje zaštićeno od ovih procesa, ali postaje izloženije ispiranju, posebno u tlima grublje teksture ili organskim tlima s nižim udjelom gline. (Potter i sur., 2006).

4. METODE ODREĐIVANJA I RAZLOZI PROSTORNE VARIJABILNOSTI FOSFORA U TLU

4.1. Metode određivanja fosfora u tlu

Najpoznatije metode određivanja pristupačnog fosfora u tlu su amonij-laktat (AL) i amonij-acetat (AA-EDTA). AL metoda je nazastupljenija metoda za analizu fosfora u Hrvatskoj, a istovremeno se koristi i za ekstrakciju kalija, tj. omogućuje paralelnu analizu fosfora i kalija iz iste otopine nakon ekstrakcije. S druge strane, AA-EDTA metoda se u analitičke svrhe gotovo uopće ne koristi u Hrvatskoj, ali se koristi u drugim europskim zemljama. Prednost je ove metode što se otopina dobijena ekstrakcijom ne koristi za paralelno mjerenje koncentracije samo fosfora i kalija, već se uobičajeno mjere i mikroelementi i toksični teški metali gdje dopunski podaci o mikroelementima mogu značajno poboljšati gnojidbene preporuke (Pandurić, 2009). Uz navedene dvije, koriste se još i Olsen (pH 8,5), Morgan (4,8), Bray 1 i Bray 2 (2,6), Kalcij-acetat-laktat (CAL) (4,1), Egner−Riehm ili Double lactate (DL) (3,7). U zagradama su navedene pH vrijednosti ekstrakcijske otopine (Popović, 2009).

4.1.1. AL metoda

Lakopristupačni fosfor i kalij u tlu određeni su prema Egner-Riehm-Domingu AL metodom (Egner i sur., 1960) ekstrakcijom tla s amonij laktatom. Fosfor određen prema AL metodi odnosi se na frakciju topivu u vodi, te u slabim kiselinama koja je najznačajnija za ishranu bilja. Izvaže se 5,0 g osušene sitnice tla i prenese u plastične boce za izmućkavanje. Svaki uzorak prelije se sa 100 mL ekstrakcijske AL–otopine prema Egner-Riehmu i mućka 2-4 sata pri 20°C na rotacijskoj mućkalici brzinom 30–40 okr/min. Dobiveni ekstrakt tla profiltrira se kroz naborani filtar - papir u čašu tako da se prva, mutna količina baci. Ukoliko je filtrat i dalje mutan, treba ga izbistriti dodatkom 0,5 g aktivnog ugljena te ponovnom filtracijom (Mutavdžić Pavlović, 2010). Nakon estrakcije fosfora iz uzorka tla Al otopinom, koncentracija fosfora u ekstraktu određena je plavom metodom na sljedeći način:

Od bistrog filtrata tla odpipetira se 10 mL u odmjernu tikvicu od 100 mL, doda 9 mL 4 $moldm^{-3}$ H_2SO_4 (213,2 mL konc. H_2SO_4/1000 mL) i dopuni destiliranom vodom do pola tikvice. Tikvice se zatim zagrijavaju na vodenoj kupelji, doda se 10 mL 1,44 % amonij molibdata (1,44 g/100 mL) i 2 mL 2,5 % askorbinske kiseline (2,5 g/100 mL). Tikvice se drže još pola sata na vodenoj kupelji radi razvijanja kompleksa plave boje. Paralelno se provodi isti

postupak tijekom pripreme serije standardnih otopina, ali se umjesto filtrata u odmjerne tikvice pipetira po 10 mL svakog radnog standarda. Tako priređeni standardi odgovaraju količini od 0, 100, 200, 300, 400, 500 i 800 mg P_2O_5 kg^{-1} tla. Ohlađene tikvice nadopune se do oznake destiliranom vodom. Serija standarda i uzorci mjere se spekrtofotometrijski na 680 nm pri čemu se standardi koriste za izradu kalibracijske krivulje pomoću koje se izračunava količina fosfora u uzorcima tla, a izražava se u mg P_2O_5 $100g^{-1}$ tla (Popović, 2009).
Smjernice za ocjenjivanje rezultata prikazane su u Tablici 3.

Tablica 3. Smjernice za ocjenjivanje rezultata AL metode.

Klase opskrbljenosti	Količina P_2O_5 (mg/100g tla)
Dobro opskrbljeno	>20
Osrednje opskrbljeno	11 - 20
Slabo opskrbljeno	0 - 10

Izvor: Škorić (1982)

Za pojedina tla potrebno je na svakom području pokusima kalibrirati ove klase (Škorić, 1982).

4.1.2. AA-EDTA metoda

Ekstrakcijska metoda s AA-EDTA provodi se pomoću otopine koju čini smjesa 0,02 M EDTA (etilen-diamino-tetraacetatna kiselina), 0,5 M amonijevog acetata i 0,5 M octene kiseline. pH otopine podešen je na 4,6. Koristi se za utvrđivanje biljci pristupačnih hraniva (makro i mikroelemenata), kao i za utvrđivanje potencijalno toksičnih elemenata. Ekstrakcija se izvodi prema slijedećem postupku (Lakänen i Ervio, 1971): 4 g zrakosuhog tla odvaže se u bočice volumena 100 mL i prelije s 20 mL ekstrakcijske otopine. Uzorci se mućkaju 1h i potom centrifugiraju na 4900 okretaja tijekom 10 min. Koncentracija fosfora mjeri se spektrofotometrijski plavom metodom.

4.1.3. Olsen metoda

Ekstrakcijska metoda po Olsenu ili natrij-bikarbonat metoda pogodna je za neutralna, karbonatna i kalcizirana tla. Analiza se provodi prema sljedećem postupku propisanog standardom ISO 11263 (1994):
U plastičnu bocu za izmućkavanje od 250 mL odvaže se 5 g tla, doda 1 g aktivnog ugljena i 100 mL otopine za ekstrakciju koju čini otopina $NaHCO_3$ (42 g $NaHCO_3$/1000 mL destilirane vode), pH reakcije 8,5 (pH se podešava pomoću NaOH). Bocu se zatvori i mućka 30 minuta, a zatim profiltrira u Erlenmayer tikvice unutar 1 minute. Po istom postupku napravi se i slijepa proba (bez tla). Ekstrakt se zatim boja tako da se u epruvetu odpipetira 2 mL

ekstrakta, slijepe probe ili standarda, doda 8 ml reagensa za bojanje (sulfomolibdatni reagens; 278 mL konc. H_2SO_4 i 49,08 g amonijheptamolbdata/1000 mL destilirane vode), promućka i ostavi stajati 60 minuta. Epruvete se ostave 10 minuta u vodenoj kupelji radi razvijanja boje. Nakon hladenja epruvete su promućkane i koncentracija fosfora odredi se spektrofotometrijom na 825 nm, a rezultat izrazi kao mg P L^{-1} te zatim preračuna u mg P_2O_5 kg^{-1} (Popović, 2009).

4.1.4. Metoda po Morganu

Metoda po Morganu preporuča se za određivanje fosfora u tlu kisele pH reakcije i provodi se pomoću otopine koju čini smjesa 0,7 $moldm^{-3}$ natrij-acetata i 0,54 $moldm^{-3}$ octene kiseline pri čemu se pH otopine pomoću octene kiseline ili natrij hidroksida podešava na 4,8. Ekstrakcija se provodi prema propisanom postupku (Benton, 2001): 5 g zrakosuhog tla prelije se sa 25 mL otopine za ekstrakciju. Uzorci se zatim mućkaju 5 minuta na rotacijskoj mućkalici (180 okretaja u minuti) te potom filtriraju u Erlenmayer tikvice volumena 100 mL. Iz prikupljenog filtrata, fosfor se određuje prema postupku za plavu metodu, spektrofotometrijski na 680 nm i izrazi u mg P L^{-1}. Rezulat se zatim preračuna u mg P_2O_5 kg^{-1} (Popović, 2009).

4.1.5. Metoda po Bray-u 1

Metoda Bray 1 poznata je kao "Slaba Bray" metoda i preporuča se za kisela tla s malim udjelom gline, a kemizam se bazira uglavnom na oslobađanju fosfora iz aluminij fosfata. Provodi se na sljedeći način (Benton, 2001): 2 g zrakosuhog tla odvaže se u bočice od 50 mL i prelije s 20 mL otopine za ekstrakciju pH 2,6 (30 mL 1 $moldm^{-3}$ amonij fluorida i 50 mL 0,5 $moldm^{-3}$ HCl/1000 ml). Uzorci se mućkaju na rotacijskoj mućkalici 5 minuta te filtriraju u Erlenmayer tikvice volumena 100 mL. Iz prikupljenog filtrata, fosfor se određuje prema postupku za plavu metodu, spektrofotometrijski na 680 nm, a mjerna jedinica je mg P L^{-1}. Rezulat je zatim preračunat u mg P_2O_5 kg^{-1} (Popović, 2009).

4.1.6. Metoda po Bray-u 2

Metoda Bray 2, isto kao i metoda Bray 1, najbolje estrahira fosfor u kiselim tlima, a naziva se još i "Jaka Bray" metoda jer zbog veće količine kloridne kiseline u sredstvu za ekstrakciju estrahira veće količine fosfora (30 mL 1 $moldm^{-3}$ amonij fluorida i 200 mL 0,5 $moldm^{-3}$ HCl/1000 mL). Ova metoda nije dobra za neutralna i karbonatna tla jer precjenjuje količinu biljci pristupačnog fosfora. Postupak ekstrakcije isti je kao kod Bray 1, a količina fosfora određena je nakon bojanja plavom metodom spektrofotometrijski i izražava se kao mg P L^{-1}. Rezulat se zatim preračuna u mg P_2O_5 kg^{-1} (Popović, 2009).

4.1.7. Metoda po CAL-u

CAL metoda ili kalcij acetat laktat metoda često se primjenjuje za određivanje količine fosfora u tlu u zemljama Europe, posebice u Njemačkoj, Austriji i Danskoj. Ekstrakcijsko sredstvo čine 0,3 $moldm^{-3}$ octena kiselina, 0,05 $moldm^{-3}$ kalcij acetat i 0,05 $moldm^{-3}$ kalcij laktat (Schuller, 1969). Ekstrakcijskom otopinom prelije se 5 g zrakosuhog tla u omjeru 1:20 (w:v), mućka na rotacijskoj mućkalici 90 minuta te filtrira kroz dupli naborani filtar papir. Od bistrog filtrata pipetrira se 10 mL u tikvicu od 100 mL i boja po plavoj metodi, a količina fosfora određuje se spektrofotometrijski i izražava kao mg P L^{-1}. Rezulat se zatim preračuna u mg P_2O_5 kg^{-1} (Popović, 2009)

4.1.8. Metoda po DL-u

DL metoda ili Egner metoda najčešće se koristi za neutralna i karbonatna tla. To je jedna od najstarijijh metoda za ekstrakciju fosfora (1955. godine) i kao ekstrakcijsko sredstvo koristi kloridnu kiselinu i kalcij laktat (0,01 $moldm^{-3}$ HCl i 0,01 $moldm^{-3}$ kalcij laktat/1000 mL) što je čini jednostavnijom za primjenu od CAL metode. Postupak metode provodi se na sljedeći način (Thun i sur., 1955): 2 g zrakosuhog tla odvaže se i prelije ekstrakcijskom otopinom u omjeru 1:50 (w:v). Nakon 90 minuta mućkanja na rotacijskoj mućkalici, uzorak se filtrira kroz dupli naborani filtar papir, a u bistrom filtratu količina fosfora određuje se plavom metodom i mjeri spektrofotometrijski na 680 nm te izražava kao mg P L^{-1}. Rezulat se zatim preračuna u mg P_2O_5 kg^{-1}. Sumarno, usporedbu korištenih metoda najlakše je prikazati tablično (Tablica 4) pri čemu se lako uočava metoda s najvišim (Olsen) i najnižim (Bray) pH vrijednostima, te najkraćom (Morgan i Bray) i najdužom ekstrakcijom (AL).

Tablica 4. Usporedba ekstraktanata, pH reakcije, količine tla i vremena estrakcije metoda ektrakcije fosfora

Metoda	AL-P	Olsen P	Morgan P	Bray 1 P	Bray 2 P	CAL P	DL P
ekstraktant (otopina)	0,1M mliječna kis.+0,4M CH_3COOH+0,1M NH_4OH	0,5M $NaHCO_3$	0,7M CH_3COONa+0,54 M CH_3COOH	1M NH_4F+0,5 M HCl	1M NH_4F+0,5 M HCl	0,3M CH_3COOH+0,05M CH_3COOCa+0,05 M Ca laktat	0,01 M HCl + 0,01 M kalcij laktat
pH ekstraktanta	3,75	8,5	4,8	2,6	2,6	4,1	3,7
tlo/otopina odnos (w/v)	1:20	1:20	1:5	1:10	1:10	1:20	1:50
vrijeme ekstrakcije	120 min	30 min	5 min	5 min	5 min	90 min	90 min
izvor	Egner et al., 1960.	ISO 11263, 1994.	Benton, 2001.	Benton, 2001.	Benton, 2001.	Schuller, 1969.	Thun et al., 1955.

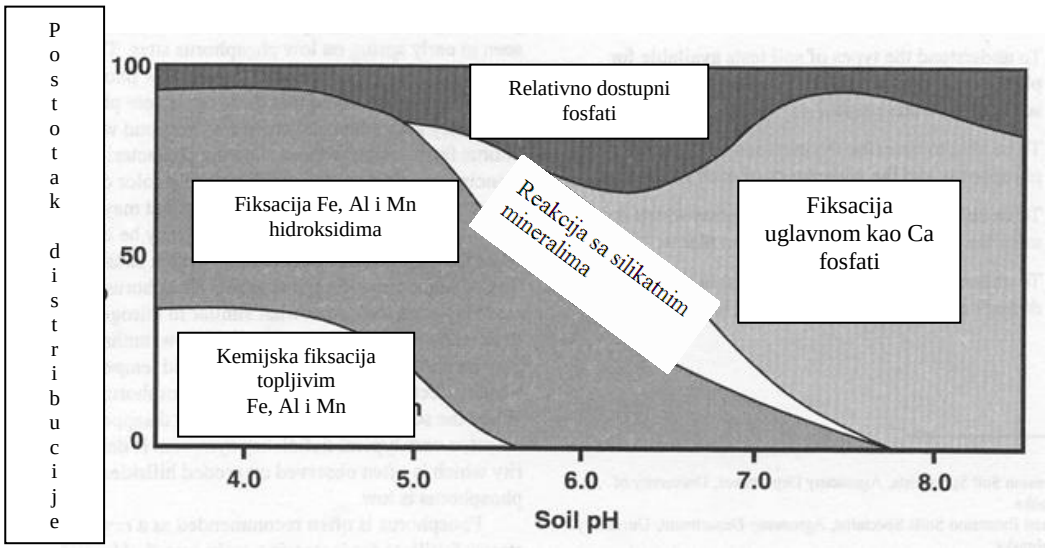
Izvor: Popović, 2009.

4.2. Razlozi prostorne varijabilnosti fosfora u tlu

Bolje razumijevanje varijabilnosti plodnosti tla i strategija korištenja raspoloživih resursa potrebni su za ciljano poboljšanje plodnosti pojedinih područja unutar parcele (Zingore i sur., 2007). Poznavanje faktora koji utječu na percepciju proizvođača o važnosti upotrebe precizne poljoprivrede pri povećanju efikasnosti gnojidbe fosforom i kalijem važno je jer ovaj pristup potencijalno može umanjiti troškove i povećati prinos. U južnom dijelu SAD-a, parcele na kojima se usjevi uzgajaju općim pristupom imaju znatnu varijabilnost pristupačnosti hraniva u tlu. Razine plodnosti i količine hraniva iznešene iz tla na kraju ciklusa uzgoja obično nisu jednake na cijeloj parceli (Mallarino i Wittry, 2004). Ravnomjeran unos fosfora i kalija vjerojatno će dovesti do količina koje su pretjerane za jedna, odnosno premala za druga područja zbog heterogenosti količina hraniva u većini poljoprivrednih tala (Torbett i sur., 2007). Gotovo sva svojstva tla pokazuju varijabilnost kao rezultat dinamičkih međudjelovanja okolišnih faktora kao što su podneblje, matični supstrat, vegetacija i topografija (Jenny, 1941). Značajne razlike u količini hraniva u područjima jednolike geologije povezane su s položajem (Jenny, 1941, Rezaei i Gilkes, 2005). Svojstva tla, potrebna za rast biljaka, uključujući nagib, poziciju i nadmorsku visinu, pod velikim su utjecajem karakteristika krajolika. Oni utječu na raspodjelu energije biljnih hraniva i vegetacije koji djeluju na biološku aktivnost, dotjecanje i otjecanje, stanje prirodne drenaže te izloženost tla vjetru i taloženju (Buol i sur.. 1989, Rezaei i Gilkes 2005).

Oblik i dostupnost fosfora u tlu visoko je ovisna o pH (McKenzie, 2003), (Tablica 2).
Slika 6 prikazuje da se fosfati u kiselim tlima talože s željezom (Fe), aluminijem (Al) i manganom (Mn). Aluminij je najaktivniji u tome pri pH 5,0 do 5,5. Željezo je posebno aktivno ispod pH 4,0 kada tvori čvrste spojeve s fosfatima. Kalcij (Ca) prvenstveno je odgovoran za taloženje fosfata u alkalnim tlima. Od ova tri procesa, fosfor je relativno najdostupniji iz spojeva s kalcijem pa je problem s taloženjem u alkalnim tlima manji nego u kiselim (Ludwick, 2008). To je razlog zašto je kalcifikacija kiselih tala jedna od mjera s najviše koristi u pogledu dostupnosti fosfora. Smanjenje pH u vapnenačkim tlima također će povećati dostupnost fosfora u otopini tla mijenjajući neke spojeve u čvrstoj fazi tla u spojeve veće topivosti.

Najveća dostupnost fosfora je pri pH 6,5 do 7,0 (Plant & Soil Sciences eLibrary, pristupljeno 18. srpnja 2016.)



Slika 6. Spojevi fosfora u odnosu na pH tla.
Izvor: Prilagođeno od Plant & Soil Sciences eLibrary, pristupljeno 18. srpnja 2016.

Ipak, činjenica da se fosfati u tlu brzo vežu nije nužno negativno svojstvo. Kao posljedica taloženja, fosfati se ispiru u vrlo maloj mjeri i kroz dulji vremenski period pa tako smanjuju potencijalni rizik od zagađivanja podzemnih voda. (Ludwick, 1998).

Razlozi prostorne varijabilnosti fosfora u tlu su:

Zbijenost tla - Kako je fosfor slabo pokretan u tlu, korijen biljke mora biti zdrav te svakodnevno aktivno istraživati nova područja kako bi se adekvatno opskrbio fosforom. Sve što bi to spriječavalo, a ponajviše zbijenost tla, smanjit će usvajanje fosfora, čak i u tlima s visokim udjelom fosfora (Spectrum Analytic Inc., 2016).

Prozračenost tla - Neadekvatna prozračenost tla često je povezana sa udjelom gline u tlu, drenažom i zbijenošću. Većina kultiviranih biljaka zahtijeva kisik u atmosferi tla čiji nedostatak može smanjiti unos fosfora i do 50 % (Spectrum Analytic Inc., 2016).

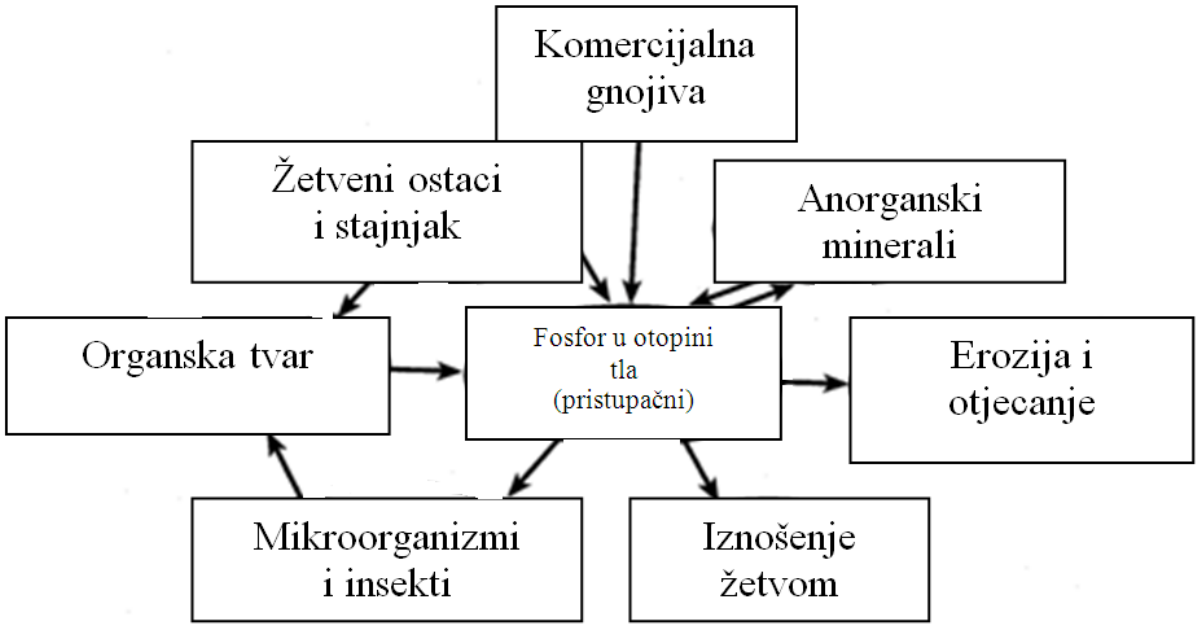
Vlažnost tla – Kako stres uzrokovan vlagom raste, dostupnost fosfora i njegovo usvajanje pada. Veće količine fosfora u tlu rezultiraju većim usvajanjem pri svim razinama vlažnosti. Ipak, kako vlažnost tla prekoračuje kapacitet polja, višak vode izbacuje potreban kisik iz tla što uzrokuje smanjenje usvajanja fosfora uslijed nedostatka kisika u tlu (Spectrum Analytic Inc., 2016)..

Temperatura tla – Kao što se u hladnim tlima smanjuje većina kemijskih i bioloških procesa, smanjuje se i usvajanje fosfora. To je razlog što mnogim tlima odgovara gnojenje u red. Kako s ljetom počinje zagrijavanje, usvajanje fosfora u tlo i biljke raste. Ipak, uslijed nedostatka fosfora početkom sezone može doći do trajnog gubitka prinosa (Spectrum Analytic Inc., 2016)..

Tekstura tla – Tla s manjom površinom čestica imaju i manji kapacitet izmjene kationa što pri analizi može dovesti do većeg postotka ekstrakcije ukupnog fosfora. Takva tla obično zadržavaju manje vode u bilo kojem vremenu što usporava difuziju fosfora u korijen. To dovodi do manjeg kapaciteta za otpuštanje fosfora u otopinu i zahtijeva proporcionalno veću količinu fosfora za jednaku opskrbu biljaka. Neki tipovi gline imaju veliki kapacitet za fiksaciju fosfora. Češće se nalaze u tropskim tlima i u tim slučajevima logično je očekivati veći kapacitet izmjene kationa da i proporcionalno veće količine fosfora za adekvatnu plodnost tla (Spectrum Analytic Inc., 2016).

Organska tvar - može sadržavati od 3 do 75 % ukupnog fosfora u tlu (Spectrum Analytic Inc.), odnosno u nekim tlima 50 % dostupnog fosfora (Plant & Soil Sciences eLibrary). Općenito, veća količina organske tvari rezultira većom fiksacijom željeza i aluminija, a time i manjom fiksacijom fosfora od strane tih elemenata koji postaje labilniji (dostupniji). Često je u tlima umjerenog pojasa udio fosfora u organskoj tvari relativno mali, a glavni izvor fosfora za biljke nalazi se u anorganskom obliku. Slika 7 prikazuje dotok i gubitak fosfora iz tla. Organski fosfor u obliku ostataka, stajnjaka ili iz organske tvari tla može značajno doprinijeti

količini fosfora u otopini tla. Kako dostupnost organskog fosfora ovisi o razgradnji organske tvari, temperatura i vlažnost tla također su važni faktori koji određuju koliko brzo će organski fosfor postati dostupan biljkama.



Slika 7. Procesi povezani s količinom fosfora u otopini tla.
Izvor: Prilagođeno od Plant & Soil Sciences eLibrary, pristupljeno 21. srpnja 2016.

Vrlo bitan faktor varijabilnosti pristupačnih hraniva u tlu, pa tako i fosfora, je antropogeni utjecaj. Gnojidbom i obradom tla čovjek mijenja fizikalna i kemijska svojstva tla s ciljem stvaranja povoljnog agroekosustava (Ruždjak, 2015).

Žetveni ostaci – Ugradnja velikih količina žetvenih ostataka može dovesti do imobilizacije dostupnog fosfora od strane mikroorganizama. Kako razgrađuju ostatke, rastu i razmnožavaju se i tako stvaraju svoje potrebe za dostupnim fosforom. Tijekom razgradnje ostataka, mikroorganizmi tla učinkovitiji su u kompeticiji s višim biljkama. Imobilizirani fosfor postepeno postaje dostupan kako razgradnja primiče kraju, mikroorganizmi ugibaju i recikliraju se. Tablica 5 prikazuje sadržaj fosfora u nekim ratarskim kulturama. Faktori kao temperatura, vlaga, pH, prozračenost i dostupnost drugih hraniva imaju direktan utjecaj na razinu mikrobne aktivnosti u tlu i razine imobilizacije i mineralizacije. Kako je ovaj ciklus prisutan u svim tlima ne smatra se uzrokom većih prilagodbi u gnojidbenim programima (Spectrum Analytic Inc., 2016).

Tablica 5. Sadržaj fosfora (g/kg) u zrnu, stabljici i oklasku kukuruza te zrnu i stabljici pšenice i soje

Kultura	Kukuruz			Pšenica		Soja	
	Zrno	Stabljika	Oklasak	Zrno	Stabljika	Zrno	Stabljika
Izvor	g/kg						
Ankerman i Large (2001)	3,43						
Binford i sur. (2010)	3,05						
Gaj (2010)					3,27-3,40		
Heckman i sur. (2003)	3,34						
Jane i sur. (2010)		0,63- 1,24	0,40 – 0,50				
Lander i sur. (1998)	2,68						
Mesić i sur. (2014, 2015)	2,11-3,65	0,44-0,93		2,72-4,36	2,25-5,44	6,67-7,34	3,89-5,02
Reid (1998)	2,81-3,43						
Wang i sur., (2010)				3,9-5,5			
Xiao i sur. (2010)				3,1-3,6	0,5-0,8		
Zublena (1991)	2,11						

4.3. Određivanje prostorne varijabilnosti

Geostatistika je metodologija za analizu prostorno koreliranih podataka. Glavno obilježje je upotreba variograma ili sličnih tehnika za kvantificiranje i modeliranje prostorne korelacije podataka. Uključuje različite tehnike poput kriginga, koje vizualiziraju određeni prostorni korelacijski model. Pojam se također odnosi na granu primijenjene statistike koja se bavi fenomenom koji varira u dvo- ili tro-dimenzionalnom prostoru. Geostatistika se bavi procjenom svojstava koji mogu biti fizički kontinuirani (stoga ne mogu biti uistinu slučajne varijable), ali su suviše varijabilna da ih se opiše deterministčkim načinom; ona nudi način opisivanja prostornog kontinuiteta koji je esencijalno obilježje mnogih prirodnih fenomena. Prilagođena je klasičnim regresijskim tehnikama da iskoristi ovaj kontinuitet za interpolaciju i ekstrapolaciju fizikalnih mjerenja koristeći koncepte korelacije i vjerojatnosti. Kriging je interpolacijska metoda temeljena na ponovljenome izračunu težinskih koeficijenata i srednjih vrijednosti podataka. Konačne vrijednosti težinskih koeficijenata ovise samo o udaljenostima mjerenih vrijednosti od točke procjene, a ne i od samih mjerenih vrijednosti. Izračunati težinski koeficijenti dodijeljeni kontrolnim točkama (podacima) minimiziraju varijancu procjene. Dobivena varijanca naziva se još i varijancom kriginga, a izračunata je kao funkcija variogramskoga modela. (Malvić i Vrbanac, 2013). Kriging kao statistička metoda procjene

imenovana je prema južnoafričkom inženjeru Krigeu (1951) koji ju je prvi upotrijebio i opisao prilikom procjene koncetracije rudače u ležištima zlata. Zatim je vremenom uslijedio daljnji teoretski razvoj metode, najvećim dijelom u francuskih znanstvenika, na primjer Matheron (1965). Procjena krigingom se temelji na upotrebi postojećih (tzv. kontrolne točke) čiji je utjecaj na procjenu izražen odgovarajućim težinskim koeficijentima. Pod izrazom „kontrolne točke“ u naftnoj geologiji uglavnom se podrazumijevaju lokacije bušotina s pripadajućim izmjerenim vrijednostima. Procjena načinjena krigingom podrazumijeva da su zadovoljeni određeni kriteriji. Prema njima procjena mora biti nepristrana te načinjena tako da je varijanca razlike između stvarnih i procjenjenih vrijednosti u odabranim točkama najmanja moguća. To se naziva još i varijanca kriginga. Nakon završetka procjene na odabranom gridu algoritam kriginga također računa predviđenu i stvarnu grešku procjene. Te vrijednosti se mogu usporediti s mjerenom vrijednošću na kontrolnoj točki koja je upotrijebljena kao ulazni podatak. Na taj način se određuje pouzdanost procjene te kvaliteta odabranog prostornog modela.

Prilikom procjene vrijednosti krigingom svakome podatku uključenom u postupak dodijeljen je određeni težinski koeficijent (λ) kojim je procjenjen njegov utjecaj na ukupni račun. Odnosi između postojećih vrijednosti i točke u kojoj se ona procjenjuje izražavaju se vrijednostima kovarijance ili variograma. Na taj način su određene zavisnosti i utjecaji pojedine lokacije obzirom na njezinu udaljenost od točke čija se vrijednost procjenjuje. Osnovna pravila kojima su definirane jednadžbe kriginga su sljedeća:

1) Veličina i oblik područja (broj točaka grida) za koje se radi procjena vrijednosti određeni su izrazom $C(Z_k, Z_k)$, odnosno kovarijancom između vrijednosti izračunate krigingom sa samom sobom;

2) Udaljenost između točke koja se procjenjuje (“k”) te kontrolne točke “i” određena je kovarijancom $C(Z_k, Z_i)$;

3) Raspored i međusobna udaljenost dviju kontrolnih točaka “i” i “j” predstavljena je vrijednošću kovarijance $C(Z_i, Z_j)$;

4) Kvaliteta procjene težinskih koeficijenata ovisi o načinjenom variogramskom modelu. U pravilu model s većim brojem kontrolnih točaka, većim dosegom, manjim odstupanjem i bez anizotropije imat će puno veću pouzdanost kod procjene težinskih koeficijenata.

Iz gornjih odnosa proizlazi nekoliko elementarnih pravila koja se vezuju uz algoritam kriginga. Vidljivo je kako se međusobni odnosi između kontrolnih i točaka procjene definiraju preko kovarijanci. Uz kovarijance moguće je upotrijebljavati sličan “alat”, odnosno

semivariogramske krivulje kojima se također definira prostorna zavisnost podataka. U oba slučaja težinski koeficijent vezan uz pojedinu lokaciju postaje samo mjera njezine udaljenosti od točke procjene, a ne i stvarne vrijednosti podatka na toj lokaciji. Porast vrijednosti kovarijance ili semivariograma ukazuje na porast "reda" ili pouzdanosti procjene, odnosno veća vrijednost dobivena za neki par pokazuje da je i međusobni utjecaj tih točaka veći. Dodatnu kvalitetu procjeni će dati što pravilniji raspored kontrolnih točaka. U svakom slučaju kriging je svrstan među statističke interpolacijske tehnike označene "BLUE". Prevedeno s engleskoga to bi značilo najbolji linearni nepristrani procjenjitelj (Best Linear Unbiased Estimators).

Princip rada kriginga najjednostavnije je prikazati nizom jednadžbi kojima je definiran. Krigingom se procjenjuje vrijednosti regionalizirane varijable na odabranoj lokaciji (Zk), a na temelju postojećih okolnih vrijednosti (Zi). Svakoj od tih postojećih vrijednosti pridružen je odgovarajući težinski koeficijent (λi), a način njihova proračuna je najzahtjevniji dio algoritma kriginga. Vrijednost regionalizirane i slučajne geološke varijable može se definirati kao: $Z_i = Z(x_i)$ gdje je x_i točka u kojoj je očitana vrijednost. Vrijednost varijable procijenjene krigingom na temelju n okolnih kontrolnih točaka je:

$$Z_k = \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \times Z_i$$

gdje su: λ_i - težinski koeficijenti (weights) za svaku lokaciju i

Z_i - okolne poznate vrijednosti, tzv. kontrolne točke (control points)

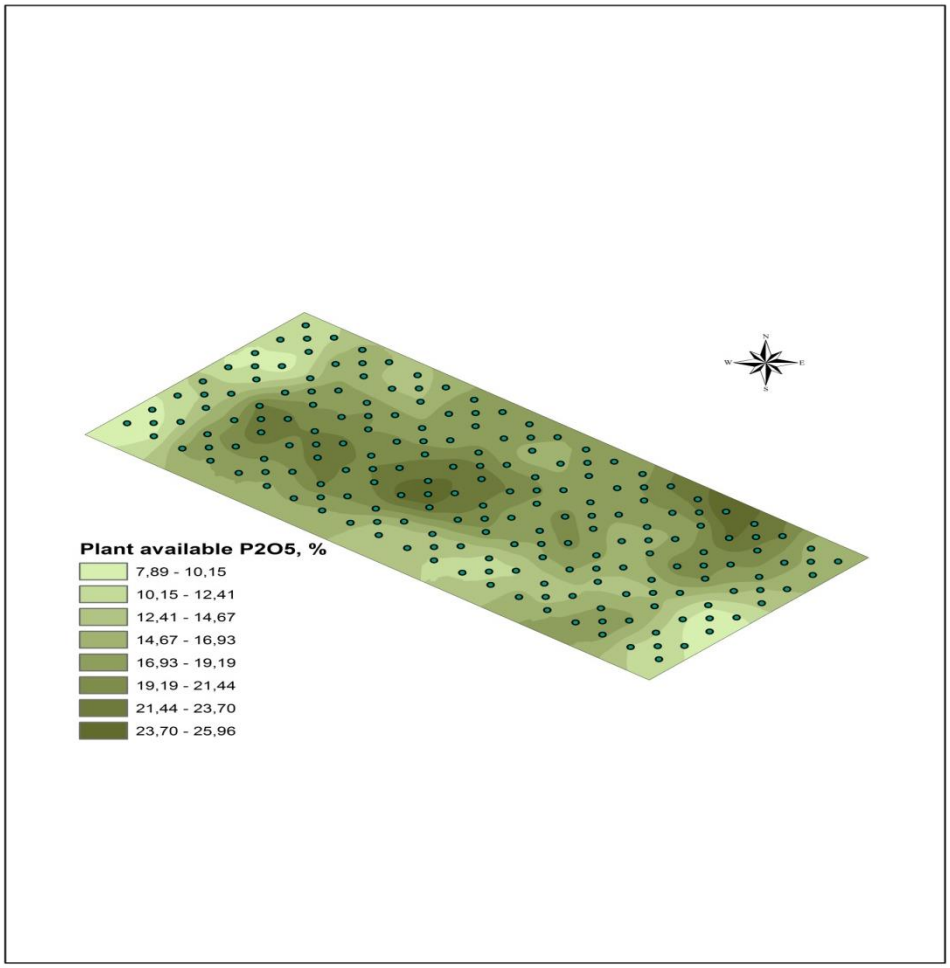
Z_k - vrijednost procjenjena krigingom

Sljedeći korak izračuna kriginga usmjeren je na procjenu odgovarajućih težinskih koeficijenata te na kraju na procjenu same vrijednosti Z_k. Do tih vrijednosti se dolazi rješavanjem sustava linearnih jednadžbi kriginga. Takvo znanje je neophodno za razumijevanje metode kriging, odnosno najefikasniju primjenu različitih tehnika te metode.

U istraživanju iz 2014., Bogunović i sur. navode da uporaba geostatističkih metoda predstavlja značajan napredak u opisivanju i praćenju prostorne varijabilnosti svojstava tla. Odabirom interpolacijskih metoda moguće je proizvesti predikacijske karte značajne točnosti, te smanjiti potreban broj uzoraka za opisivanje i determinaciju nekog tla. Na primjeru prikupljenih neporušenih uzoraka s eksperimentalnog polja „Potok 2" u Popovači, geostatističkom obradom podataka i odabirom običnog kriginga kao interpolacijskog modela

izrađene su prostorne karte za pojedina fizikalna svojstva pseudogleja na zaravni. U radu se prikazuje primjenjivost tehnike obični kriging za karakterizaciju prostorne varijacije fizikalnih svojstava tla na bazi 48 neporušenih uzoraka (0-20 cm) prikupljenih s površine 2,8 ha poljoprivrednog zemljišta na kojemu prevladava pseudoglej na zaravni, jako antropogenizirani. Istraživanje ukazuje na korisnost geostatističkih tehnika analiza prostornih distribucija pojedinih fizikalnih svojstava tla. Utvrđeni rezultati u obliku predikcijskih karata i njihovih pridruženih varijanci, ukazuju na mogućnost korištenja geostatističkih analiza za razvoj i provedbu daljnjeg korištenja zemljišta i planovima za očuvanje tla u istraživanom području.

Kako za fizikalna, ove metode moguće je korisiti i za kemijska svojstva tla. Mesić i sur., 2014. koristili su ove metode za prikaz pH tla, ukupnog sadržaja dušika i ugljika te pristupačnog fosfora i kalija na pokusnoj parceli „Potok“ u Popovači. Slika 8 prikazuje kartu sadržaja biljci pristupačnog fosfora.



Slika 8. Prostorna karta sadržaja biljci pristupačnog fosfora.
Izvor: Mesić i sur., 2014

5. FOSFOR U BILJCI

Fosfor je jedno od 17 esencijalnih hraniva za rast biljaka (Bielski, 1973, Raghothama, 1999). Njegove funkcije ne može zamijeniti niti jedno drugo hranivo i adekvatna ishrana fosforom nužna je za oprimalni rast i razmnožavanje. Fosfor spada u glavna hraniva što znači da je često u nedostatku pri uzgoju usjeva koji ga trebaju u relativno velikim količinama. Ukupna koncentracija fosfora u usjevima općenito varira od 0,1 do 0,5 % (Sultenfuss i Doyle, 1999) .

5.1. Usvajanje i transport fosfora

Fosfor ulazi u biljku kroz korijenove dlačice, vrh korijena i vanjski sloj stanica korijena. Usvajanje je također olakšano mikoriznim gljivicama koji rastu u zajednici s korijenom mnogih usjeva. Prima se najviše kao ortofosfatni ion ($H_2PO_4^-$), ali ponekad i kao sekundarni ortofosfat (HPO_4^{2-}) koji raste s porastom pH tla.

Jednom kada uđe u korijen, fosfor se može tamo skladištiti ili transportiratu u gornje dijelove biljke. Kroz različite kemijske reakcije ugrađuje se u organske komponente, uključujući nukleinske kiseline (DNA i RNA), fosfoproteine, fosfolipide, šećerne fosfate, enzime i fosfatne spojeve bogate energijom, kao npr. adenozin trifosfat (ATP). U ovim organskom oblicima, kao i u anorganskon fosfatnom ionu, fosfor se kreće kroz biljku gdje postaje dostupan za daljnje reakcije (Sultenfuss i Doyle, 1999).

5.2. Energijske reakcije u biljci

Ove reakcije vrše vitalnu ulogu u gotovo svakom procesu koji uključuje izmjenu energije. Visokoenergetski fosfat, kao dio adenozin difosfata (ADP) i ATP, izvor je energije koja pokreće mnoštvo kemijskih reakcija u biljci. Kada ADP i ATP prenesu visokoenergetski fosfat u druge molekule (proces se naziva fosforilacija), čine temelj za odvijanje mnogih esencijalnih procesa (Sultenfuss i Doyle, 1999).

5.3. Fotosinteza i respiracija

Fosfor ima centralnu ulogu u procesima fotosinteze i respiracije. Oba procesa su vrlo složena. Krebsov ciklus drugi je korak u respiraciji, procesu unutar kojeg biljke proizvode energiju potrebnu za život i rast. Spojevi koji sadrže fosfor poput NAD, NADH, ADP i ATP ključni su dijelovi Krebsovog ciklusa (Sultenfuss i Doyle, 1999).

5.4. Transfer gena

Fosfor je vitalna komponenta tvari koje tvore gene i kromosome, a time i esencijalni dio procesa prijenosa genetskog koda s jedne generacije na iduću, stvarajući „kopiju“ svih aspekata rasta i razvoja biljke.

Dovoljna opskrba fosforom pri stvaranju novih stanica esencijalna je za razvoj novih stanica i transfer genetskog koda iz jedne stanice u drugu. Velike količine fosfora nalaze se u sjemenu i plodovima koji su, pretpostavlja se, esencijalni za stvaranje i razvoj sjemena. Fosfor je, također, komponenta soli fitinske kiseline - fitina, glavnog oblika u kojem se fosfor skladišti u sjemenu. Najčešće su to soli s magnezijem, ali mogu biti i s kalijem, cinkom i željezom (Pevalek-Kozlina, 2003). Oko 50 % ukupnog fosfora u sjemenu leguminoza i 60 do 70 % u zrnu žitarica nalazi se u obliku fitina ili vrlo sličnih spojeva. Nedovoljna opskrba fosforom može dovesti do smanjenja veličine, broja sjemena te njihove sposobnosti za život (Sultenfuss i Doyle, 1999).

5.5. Transport hraniva

Biljne stanice mogu akumulirati hraniva u mnogo većim koncentracijama od onih u otopini tla koja ih okružuje. To omogućuje korijenu da privuče hraniva iz otopine tvari gdje se one nalaze u vrlo malim koncentracijama. Kretanje hraniva unutar biljke uvelike ovisi o transportu kroz stanične membrane koji zahtijeva energiju kako bi se odupro sili osmoze. Pri tome se, opet, uključuju ATP i ostali visokoenergetski spojevi fosfora otkuda se izvlači energija (Sultenfuss i Doyle, 1999).

5.6. Nedostatak i suvišak fosfora

Nedostatak fosfora vrlo je česta pojava, a prvi simptomi su kržljav rast biljaka, dulje i rjeđe korijenje (Slika 9), tamnozelena boja lišća, lišće može biti deformirano sa manjim nekrotičnim pjegama (Taiz i Zeiger, 2002), lišće kasni u razvoju, a starije lišće žuti i odumire (Pevalek-Kozlina, 2003). Tamnozelena boja lišća prikazana na slici 10 u prvoj fazi deficita fosfora povezana je s prestankom rasta lišća uz gotovo normalnu sintezu klorofila (Vukadinović i Lončarić, 1997). Slično kao i kod nedostatka dušika, kod nekih biljaka dolazi do sinteze antocijana koji biljci daju purpurno obojenje, što je rezultat dužeg nedostatka fosfora (Taiz i Zeiger, 2002).

Fosfor se brzo premješta u biljci iz manje aktivnih tkiva i organa u mlađe i vitalnije dijelove. Kod jače izraženog nedostatka fosfora, korijenov sustav je slabije razvijen, cvatnja i zrioba plodova su odgođeni, smanjena je tvorba proteina uz povišen sadržaj amida i nizak sadržaj vitamina. Općenito, nedostatak biljci pristupačnog fosfora rezultira smanjenom kvalitetom (hranidbena vrijednost) i kvantitetom (prinos) poljoprivrednih proizvoda (Vukadinović i Lončarić, 1997).



Slika 9. Prikaz slabijeg razvoja korijenovog sustava uslijed nedostatka fosfora
Izvor: IPNI, pristupljeno 20. srpnja 2016.



Slika 10. List kukuruza uslijed nedostatka fosfora.
Izvor: IPNI, pristupljeno 20. srpnja 2016.

Suvišak fosfora u prirodnim uvjetima relativno je rijetka pojava, a događa se samo u uvjetima kada koncentracija fosfora u suhoj tvari prijeđe 1 %. Simptomi suviška fosfora su usporen rast, tamne pjege na lišću koje se šire prema bazi lista te na kraju dolazi do opadanja lišća. Veće količine fosfora ubrzavaju metabolizam, dovode do skraćivanja vegetacije, prijevremene cvatnje i starenja biljaka. Ubrzan rast i razvoj biljaka rezultira skraćivanjem etapa organogeneze što pogoduje postrnim usjevima, ali kod glavnog usjeva može skratiti period tvorbe plodova ili nalijevanja zrna (Vukadinović i Lončarić, 1997).

6. ZAKLJUČAK

Fosfor je element iz dušikove grupe u periodnom sustavu elemenata, u tlu potječe iz minerala kao što su fosforit i apatit, a nalazi se i u sastavu biljne i životinjske materije. Raspoloživost fosfora usko je povezana s procesima sorpcije i desorpcije na koje utječu mineralni sastav tla i količina gline. Faktori koji utječu na dostupnost fosfora u tlu su: ispuštanje, taloženje i otapanje fosfora, fiksacija, količina fosfora u otopini tla, fizikalni faktori koji utječu na transformaciju fosfora u tlu te gubitci fosfora ispiranjem, otjecanjem i erozijom.Najčešće metode određivanja fosfora u tlu su: AL metoda, AA-EDTA metoda i metoda po Olsenu.

Razlozi prostorne varijabilnosti ponajviše ovise o agrotehničkim operacijama kojima se mijenjaju pojedina svojstva tla. Kemijska svojstva tla, a posebno pH vrijednost uvelike utječu na pristupačnost fosfora biljci. Gnojidba je također mjera kojom se može poboljšati, ali i negativno utjecati na pristupačnost uslijed nestručnog obavljanja. U današnje vrijeme geostatistika se često koristi za izražavanje prostornih varijabli okoliša, a takav pristup uključuje primjereno uzorkovanje kroz interpolacijske tehnike koje omogućuju otkrivanje vrijednosti pojedinih svojstava tala na neuzorkovanom području pomoću određenog broja uzoraka. Kriging je najčešća statistička metoda procjene, a temelji se na upotrebi postojećih podataka na kontrolnim točkama kojima su dodjeljeni odgovarajući težinski koeficijenti.

.

7. LITERATURA

1. Ankerman D. and Large R. (2001), Agronomy handbook : Soil and plant analysis. A & L, Agricultural Laboratories, Modesto, CA, SAD

2. Benton, J. J. (2001), Laboratory guide for conducting soil tests and plant analysis. CRC Press LLC. USA. http://dx.doi.org/10.1201/9781420025293

3. Bogunović, I. i sur. (2014), Soil compaction under different tillage system on Stagnic Luvisols. Agriculturae Conspectus Scientificus. 79/1: 57-63.

4. Brady, N.C., Weil, R.R. (2004), Elements of the Nature and Properties of Soils 2nd ed. Pearson Education Ltd., New Jersey

5. Buol S.W. i sur. (1989), Soil genesis and classification. Iowa State Univ. Press, Ames

6. Busman i sur. (2002), The nature of phosphorus in soils, University of Minnesota, Minneapolis, SAD

7. Cordell i sur. (2009), The story of phosphorus: Global food security and food for thought, Global Environmental Change 19: 292–305.

8. Đurđević, B. (2014), Praktikum iz ishrane bilja, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Osijek

9. Egner, H. i sur. (1960), Untersuchungenuber die chemischeBodenanalysealsGrundlage fur die Beurteilung des Nahrstoffzustandes der Boden II. ChemischeExtractionsmetodenzu Phosphor- und Kaliumbestimmung. K. Lantbr. Hogsk.Annlr. W.R. 1960, 26, 199-215.

10. FAO (2015), World fertilizer trends and outlook to 2018, FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, Rim, 2015

11. Filipović, I., Lipanović, S. (1987), Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb

12. Gaj, R. (2010), Effects of different phosphorus and potassium fertilization on contents and uptake of macronutrients (N, P, K, Ca, Mg) in winter wheat, Journal of Central European Agriculture, 2014, 15(4): 169-187.

13. Heckman, J.R. (2003), Nutrient removal by corn grain harvest.Agron. J. 95:587–591.

14. Heffer, P., Prud'homme, M. (2008), Medium-Term Outlook for Global Fertilizer Demand, Supply and Trade 2008-2012. 76th IFA Annual Conference Vienna (Austria), 19-21 May 2008.

15. Hein, L., Leemans, R. (2012), The impact of first-generation biofuels on the depletion of the global phosphorus reserve. Ambio 41: 341-349.

16. International Organization for Standardization (1994), ISO 11263:1994(E), First edition 1994-12-01, Geneve, Switzerland

17. Jenny H. (1941), Factors of soil formation: a system of quantitative pedology. New York (NY): McGraw Hill.

18. Krige, D. (1951), A statistical approach to some mine valuation and allied problems on the Witwatersrand. Unpublished Master's Thesis, University of the Witwatersrand

19. Lakänen, E., Ervio. R. (1971.): A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils. Acta Agr. Fenn. 123: 223-232.

20. Lander, C.H. i sur. (1998), Nutrients available from livestock manure relative to crop growth requirements, Resource Assessment and Strategic Planning Working Paper 98-1, . USDA Natural Resour. Con- Boca Raton, FL. serv. Serv., Washington, DC

21. Liu, Z. i sur. (2013), Spatial patterns of soil total nitrogen and soil total phosphorus across the entire Loess Plateau region of China, Geoderma 197-198 (2013) 67–78.

22. Lončarić, Z., Vukadinović, V. (1997), Ishrana bilja, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Osijek

23. Ludwick, A. E., (1998), Phosphorus Mobility in Perspective, Potash & Phosphate Institute (PPI) [online], http://www.extension.umn.edu/agriculture/nutrientmanagement/phosphorus/the-nature-of-phosphorus, pristupljeno 15. srpnja 2016.

24. MacDonald G.K., i sur. (2011). Agronomic phosphorus imbalances across the world's croplands. Proceedings of the National Academy of Sciences, 108: 3086-3091

25. Mallarino, A.P. & Wittry, D.J. (2004), Efficacy of Grid and Zone Soil Sampling Approaches for Site-Specific Assessment of Phosphorus, Potassium, pH, and Organic Matter, Precision Agriculture (2004) 5: 131

26. Malvić. T., Vrbanac, B. (2013), Geomatematički pojmovnik, Math.e 23 (2013), Zagreb

27. McKenzie, R.H. i sur. (2003), Yield benefit of phosphorus fertilizer for wheat, barley and canola in Alberta, Better Crops 87: 15-17.

28. Matheron, G., (1965), Les Variables Régionalisées et leur Estimation, Masson, Paris

29. Mesić, M. i sur. (2014),Spatial variation of soil nutrients on sandy-loam soil, Soil & tillage research (0167-1987) 144 (2014); 174-183

30. Mutavdžić Pavlović, D. (2010), Fizikalna i kemijska svojstva tla i njihovo određivanje, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za analitičku kemiju, interna skripta, Zagreb

31. Pandurić, N. (2009), Usporedba AL i AA-EDTA metode ekstrakcije fosfora iz uzoraka tla, diplomski rad

32. Pevalek-Kozlina, B. (2003), Fiziologija bilja. Profil International, Zagreb

33. Plant & Soil Sciences eLibrary, 2016http://passel.unl.edu/pages/informationmodule.php?idinformationmodule=1130447043&topicorder=2, pristupljeno 18. srpnja 2016.

34. Poljoprivredni fakultet u Osijeku (2016), http://ishranabilja.com.hr/literatura/ishrana_bilja/P.pdf, pristupljeno 20. srpnja 2016.

35. Popović, B. (2009), Usporedba metoda za određivanje pristupačnosti fosfora u tlu, Poljoprivreda 16 (2010): 78.

36. Potter i sur. (2006), Model Simulation of Soil Loss, Nutrient Loss, and Change in Soil Organic Carbon Associated with Crop Production, The U.S. Department of Agriculture (USDA), Washington D.C.

37. Reid, K. (1998), Soil fertility handbook. Publ. 611. Ministry of Agric., Food, and Rural Affairs, Fert. Inst. of Ontario, Toronto, ON, Canada

38. Rezaei S.A., Gilkes R.J. (2005), The effects of landscape attributes and plant community on soil chemical properties in rangelands. Geoderma, 125: 167–176.

39. Richards, I.R., Dawson, D.J. (2008), Phosphorus imports, exports, fluxes and sinks in Europe. Proceedings 638, International Fertilizer Society, York, UK: 1-28.

40. Roger i sur. (2013), Spatial variability of soil phosphorus in the Fribourg canton, Switzerland, Geoderma 217–218 (2014): 26–36.

41. Rosegrant, M.R., Ringler i sur. (2009), Agriculture and food security under global change: Prospects for 2025/2050, International Food Policy Research Institute, Washington, D.C.

42. Ruždjak, M. (2015), Uvjeti varijabilnosti biljci pristupačnog kalija u tlu, diplomski rad

43. Schüller H. (1969), Die CAL-Methode, eine neue Methode zur Bestimmung des pflanzenverfügbaren Phosphors im Boden. Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde, 123: 48–63.

44. Spectrum Analytic Inc., http://www.spectrumanalytic.com/support/library/ff/P_Basics.htm, pristupljeno 21. srpnja 2016.

45. Sultenfuss, J. H., Doyle, W. J. (1999), Functions of Phosphorus in Plants, Better Crops 83/1: 6-7.

46. Škorić, A. (1982), Priručnik za pedološka istraživanja, Fakultet poljoprivrednih znanosti, Zagreb

47. Taiz, L. and Zeiger, E. (2002), Plant physiology, Sinauer Associates, Sunderland, MA, SAD

48. Thun, R. i sur. (1955), Die Untersuchung von Boden, Volume 1 of Handbuch der landwirtschaftlichen Versuchs und Untersuchungsmethodik. Neumann Verlag. Radelbeul und Berlin, Deutschland. 271p

49. Torbett, C.J. i sur. (2007). "Perceived Importance of Precision Farming Technologies in Improving Phosphorous and Potassium Efficiency in Cotton Production." Precision Agriculture 8(3): 127-137.

50. University of Hawai'i (2016), http://www.ctahr.hawaii.edu/mauisoil/c_nutrients02.aspx, pristupljeno 20. srpnja 2016.

51. Vukadinović, V., Vukadinović, V. (2011), Ishrana bilja. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku. Poljoprivredni fakultet u Osijeku. 442.

52. Wang, Y. i sur. (2009), Spatial variability of soil total nitrogen and soil total phosphorus under different land uses in a small watershed on the Loess Plateau, China, Geoderma 150 (2009): 141–149.

53. Zgorelec, Ž. i sur., (2013), Leached phosphorus measured in drainage water trough a field experiment with varying nitrogen rates, Journal of Environmental Protection and Ecology 14, No 2, 463-467 (2013)

54. Zingore, S. i sur. (2007), Variable grain legume yields, responses to phosphorus and rotational effects on maize across soil fertility gradients on African smallholder farms, Nutr Cycl Agroecosyst (2008) 80: 1–18.

55. Zublena, J. (1991), Nitrogen and phosphorus rates for starter fertilizers. In Proceedings of the Starter Fertilizer for Crops in the Southeast Conference. PPI/ FAR Tech. Bulletin 1991-1, Potash & Phosphate Institute, Atlanta, GA: 12-13.

8. ŽIVOTOPIS AUTORA

Martin Feller rođen je 11. srpnja 1987. u Zagrebu gdje je završio osnovnu školu i gimnaziju. 2009. godine upisao je Agronomski fakultet, smjer Agroekologija te 2012. pod mentorstvom prof. dr. sc Marije Bujan stječe akademski naziv Sveučilišni prvostupnik inženjer agroekologije. Iste godine upisao je diplomski studij Agroekologija – mikrobna biotehnologija u poljoprivredi.

Uz studij agronomije pohađa i solo pjevanje u Glazbenoj Školi Vatroslava Lisinskog te nakon mature 2012. godine, 2014. upisuje Muzičku akademiju u Zagrebu. Stalni je vanjski suradnik Zbora HRT-a, a surađuje i s HNK u Zagrebu i Ansamblom LADO.

Izjava o autorstvu rada

Ovime potvrđujem da sam osobno napisao rad:

UZROCI VARIJABILNOSTI SADRŽAJA BILJCI PRISTUPAČNOG FOSFORA U TLU

i da sam njegov autor.

Svi dijelovi rada, nalazi ili ideje koje su u radu citirane ili se temelje na drugim izvorima (bilo da su u pitanju mrežni izvori, udžbenici, knjige, znanstveni, stručni ili popularni članci) u radu su jasno označeni kao takvi te adekvatno navedeni u popisu literature.

Ime i prezime: Martin Feller

Datum: 26. rujna 2016.