

### »ŠTETNE PROMJENE BILJNIH HRANIVA U TLU«

Ako pod fiksacijom hraniva razumijemo općenito sposobnost tla da veže hraniva, onda je taj fenomen od fundamentalne važnosti za plodnost kulturnog tla. Na toj pojavi se temelji osnovna funkcija poljoprivrednog tla da bude posrednik vegetacijskih faktora, a u ovom slučaju omogućuje kulturnoj biljci opskrbljivanje hranivima.

U svakom tlu odigravaju se procesi u kojima fond biljnih hraniva podliježe stalnim promjenama. Pored mobilizacije hraniva, koja se vrši iz mineralne ili organske rezerve tla, unešena hraniva putem gnojidbe ili se isperu iz tla, ili se vežu u tlu.

Sorbirana ili fiksirana hraniva mogu prijeći u oblike, koji su biljci nepristupačni, pa u tom slučaju govorimo o *štetnoj promjeni hraniva*. Nas posebno interesira ova vrsta promjene, jer se ona negativno odražava na proces ishrane kulturnog bilja, snižuje koeficijent iskorištavanja primijenjenih gnojiva, a prema tome smanjuje i rentabilitet gnojidbe.

Ali u tlu postoji dinamično stanje, pa se jedan dio štetno fiksiranih hraniva opet aktivira tj. stavlja biljkama na raspolaganje, ukoliko hraniva nisu prešla u takav oblik iz kojeg normalnim pedodinamskim procesima više ne mogu biti iskorištena u biljnoj ishrani (npr. neki spojevi fosfora).

Vezivanje hraniva u kulturnom bilju vrši se :

1. vezanjem na adsorpcijski kompleks tla,
2. u korijenovom sistemu kulturnog bilja i korova,
3. u tijelu mikroorganizama tla.

U daljnjem izlaganju postaviti ćemo težište na vezanje hraniva na kompleks adsorpcije u tlu, ali ćemo se samo letimično zadržati na vezivanju hraniva po korijenju biljaka i mikroorganizama tla.

*Svakim uzgojem poljoprivrednih kultura dolazi do vezivanja ili fiksacije hraniva u korijenju*. Hraniva prelaze u organski oblik i kroz izvjesno vrijeme su sačuvana od ispiranja ili drugih negativnih promjena. Razgradnjom obamrlog korijenja i dalje mineralizacijom organske tvari, hraniva se stavljaju opet na raspolaganje biljkama. To je jedna od korisnih strana zelene gnojidbe.

*I korijenje korova veže hraniva*, ali se ta fiksacija mora smatrati štetnom, jer korovi, čija je snaga usvajanja hraniva u prosjeku viša od kulturnog bilja, oduzimaju mu biljna hraniva. Radi toga se smanjuje efekat gnojidbe i eo ipso je fertilizacija manje ekonomična. Zato eliminiranje korova iz kulture nema samo svrhu da se ukloni konkurent za vegetacijski prostor i vodu, već isto tako konkurent za hranu.

Općenito gledano, hraniva vezana u korijenovom sistemu korova nisu izgubljena, jer će procesom razgradnje ući u pedodinamske procese i jednim dijelom prijeći u fiziološki aktivni oblik.

*Fiksacija hraniva po mikroorganizmima tla* predstavlja poseban oblik, koji može — iako privremenog karaktera — osjetno štetiti rastu kultura. U određenim uvjetima, naime, bakterije tla vežu u svoja tijela gotovo čitavu raspoloživu količinu važnih biljnih hraniva. Po snazi usvajanja bakterija tla u prosjeku imaju prednost pred kulturnim biljem. U normalnim uvjetima fiksacija preko bakterija je poželjna, jer one korisno posreduju u ishrani poljoprivrednih kultura.

Ali posljedica toga procesa tla može biti da kultura u određenoj fazi razvoja ostane bez potrebne hrane. Tek nakon obamiranja, bakterije postaju u njima fiksirana hraniva dostupna kulturnom bilju. Ovaj fenomen nazvan je u literaturi kao

»depresija« u fondu nekog fiziološki aktivnog hraniva tla. U najvećoj mjeri, tako reći u pravilu, pojavljuje se u kulturnom tlu »dušična depresija«, ali može zahvatiti i druga hraniva.

U procesu poljoprivredne biljne proizvodnje dolazi do »dušične depresije«, ako se u tlo unose veće količine organskih tvari bogatih ugljičnim hidratima a siromašnim dušikom. Takav je upravo slučaj ako se zaorava slama strnih žitarica ili kukuruzovina, a može nastupiti u manjoj mjeri i pri unašanju u tlo slamnatog stajskog gnoja. Važan je ovdje tzv. C : N odnos. Da ne dođe do fiksacije dušika po bakterijama iz tla trebao bi taj odnos biti 15—20 : 1, a on je u slami 100—50 : 1. Ili prikazano na drugi način, u slami ima oko 0,5% u kukuruzovini 0,75% dušika, a trebao bi biti oko 1,5% kao što je to kod leguminoznih kultura.

Ako će trebati izvršiti zaoravanje slame strnih žitarica ili kukuruzovine, onda se obavezno moraju dati dušična gnojiva i to oko 0,7 kg čistog dušika na 100 kg slame (kukuruzovine) ili na 50 mtc slame (kukuruzovine) 40—60 kg čistog dušika na 1 ha.

Najpovoljniji oblici dušičnih gnojiva su oni, koji se lako ne ispiru iz tla, ne stvaraju reakciju tla nepovoljnu za rad bakterija razarača slame, ili nisu prikladni kao hrana za bakterije denitrifikatore. Kao najbolji smatra se vapneni dušik, zatim vapnenoamonijska salitra, manje su pogodna amonijska gnojiva, a nikako čiste salitre (kalcijeva ili natrijeva).

Dušična gnojiva mogu se dati kod zaoravanja slame (kukuruzovine), ali još bolje prije sjetve odnosno sadnje. Na taj način smo se uvelike osigurali od rizika da do časa početka života nove kulture ne ostane znatan dio dušika vezan u bakterijama. Samo sada pri »planiranju« gnojidbe dušikom mora se računati s manjom rezervom iz tla i utoliko povećati dozu dušika.

Kod unašanja nezrelog, odnosno slamnatog stajskog gnoja, ne dolazi u obzir dodavanje dušičnih gnojiva, jer je sam stajski gnoj izvor dušika, ali organski vezanog. Jedino treba povećati vremenski razmak između zaoravanja stajskog gnoja i sjetve (sadnje) i to tim više što je količina takvog gnoja veća, a tlo manje plodno. Naime, *plodno tlo ima daleko veću sposobnost brze razgradnje organske tvari od slabo plodnog*. Zato općenito vrijedi pravilo, da se prema stupnju plodnosti treba podesiti doza nezrelog stajskog gnoja ili slame (kukuruzovine) i što je tlo plodnije to je njegov kapacitet »probavljanja« nerazgradnute organske tvari veći. Fiksacija dušika preko bakterija denitrifikatora predstavlja potpuni gubitak dušika, a može biti kompenzirana procesom dušične bakterijske fiksacije, ali samo u povoljnim vodnozračnim prilikama tla.

#### VEZANJE HRANIVA NA ADSORPCIJSKI KOMPLEKS TLA

Radi daljnjeg boljeg razumijevanja prikazat ćemo ukratko »mehanizme« vezivanja hraniva na kompleks adsorpcije u kulturnom tlu.

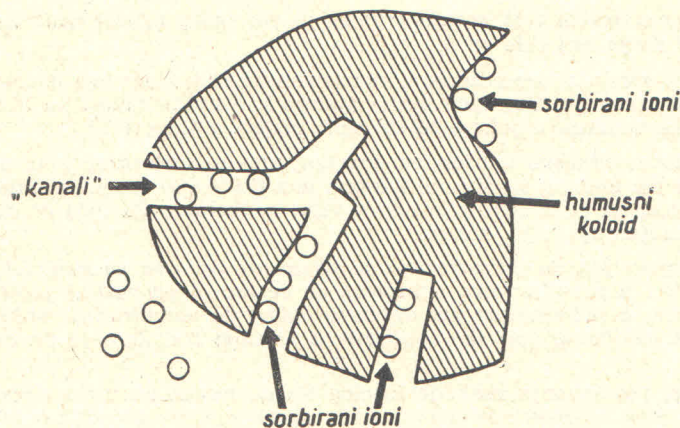
Hraniva odnosno ioni vežu se na mineralnu i na humusnu komponentu tla. Na teškim tlima glavna sorpcija se odnosi na minerale gline, a u humusnim i pjeskovitim na humusne koloide. Pjeskulje bez humusa — kao što je poznato — imaju vrlo slabu sorptivnu snagu.

Na minerale gline mogu se ioni vezati na površini mineralnih koloida ili u slobodnim prostorima između lamela. U drugom slučaju redovito dolazi do štetne fiksacije hraniva. O tome ćemo još govoriti u dijelu o štetnoj fiksaciji mikrohraniva.

Na huminske kiseline 80—90% zamjenjivih iona je prema P. SCHAEHTSCH-ABELU vezano intermicelarno, dakle, u »kanalima« koji se protežu poput spužve u humusu tla.

*Osnovno je, da se na humusne koloide ioni lako sorbiraju i lako desorbiraju što sa mineralima gline nije slučaj.*

Kada su humusni koloidi vlažni, »kanali« su toliko široki, da se vezani ioni lako zamjenjuju vodikovim ionima iz korijenja poljoprivrednih kultura. No, ako dođe do jačeg sušenja tla kanali se stisnu i ioni ostaju »blokirani« u njima. Tek nakon ponovnog vlaženja i hidratiranja može korijenje bilja desorbirati ione. Loši



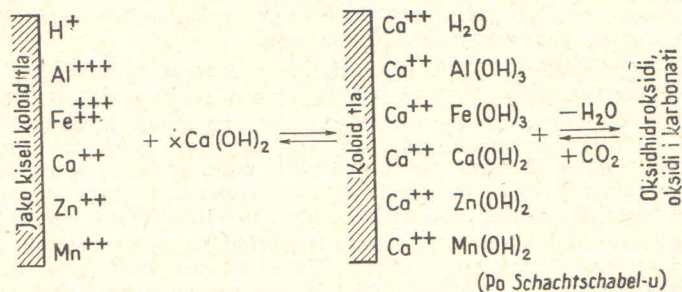
Sl. 1.

Oblici humusa trebaju duže vremena za proces hidratacije, pa to objašnjava loše posljedice sušnih godina na plodnost podzoliranih tala.

Za ishranu poljoprivrednih kultura važni su zamjenjivi ioni tla; oni stoje prema tekućoj fazi tla u dinamičnoj ravnoteži. Veći dio iona (biljnih hraniva) nalazi se vezan na koloide tla, a mali dio u otopini tla. Brzina uspostavljanja ravnoteže ovisna je, u prvom redu, o »mehanizmu« sorpcije, o tome da li se radi o vanjskom ili intramicelarnom vezivanju iona i o postizavanju koncentracije u otopini tla.

Ako se ioni gube zbog usvajanja od strane biološke komponente tla ili zbog pojave kemijskog taloženja, dolazi do uspostavljanja nove ravnoteže, a to znači da novi zamjenjivi ioni sa koloida moraju prijeći u tekuću fazu tla. Ovdje se radi zapravo o procesu difuzije.

Prema SCHAEHTSCHABELU, prikazat ćemo shematski stvaranje ravnoteže između nekih zamjenjivih iona i hidroksida kalcija u tlu:



Sl. 2.

### FIKSACIJA I SUPROTNO OSLOBAĐANJE HRANIVA OVIŠE UVELIKE O REAKCIJI TLA

S obzirom na reakciju tla, stanje povoljno za uzgoj poljoprivrednih kultura nalazi se u određenom intervalu skale pH. H. WETTER daje slijedeću klasifikaciju optimalne reakcije za pojedine kategorije tla prema teksturi:

Kategorija tla	Povoljna pH vrijednost
glinasto i ilovasto tlo	7,0
pjeskovita ilovača	6,5
ilovasta pjeskulja	6,0
pjeskulja s manje od 5% humusa (i ako nema dovoljno mangana)	5,5 — 6,0
pjeskulja sa 5—8% humusa	5,0

I dok kod teških tala gornja granica za pH može prijeći neutralnu tačku, za pjeskulje ne smije biti više od 6.

Viši pH općenito ima važnost u kulturnom tlu radi stvaranja povoljnijih oblika humusa i strukture tla. Humidna klima djeluje kao stalan faktor na sniženje pH tla i u takvim klimatskim uvjetima teško ćemo prijeći u tlu pH 7,5.

Gnojdbom odnosno unosenjem hraniva, vrši se sorbiranje iona na adsorpcijski kompleks tla. Sadržaj sorbiranih kationa je u tlu to viši što je i pH tla viši. Treba uočiti činjenicu, da se H-ioni vrlo dobro vežu na koloide tla i da se drugi ioni od njih lakše zamjenjuju, npr. kalcij.

Povišenjem pH, dakle, povećava se fiksiranje hraniva na kompleks adsorpcije tla, ali do pH 7 u pravilu nema opasnosti, da će zbog toga nastati poteškoće u primanju hraniva. S povećanjem pH općenito dolazi do »blokiranja« mikroelemenata; iznimku čini molibden, koji je »blokiran« u kiselom tlu. Zato se on aktivira kalcifikacijom.

Ako pri povišanju reakcije kiselog tla do neutralne tačke dođe do pojave nedostatka nekog od mikroelemenata, onda se prije može govoriti o tome, da se u takvom tlu ukupna zaliha dotičnog mikrohraniva nalazi u minimumu. Porastom pH tla mikroelementi prelaze u težetopive spojeve.

S obzirom na makrohraniva s porastom pH poboljšava se režim ishrane magnezijem, dok se za kalij pogoršava. Amonijak pri smanjenju kiselosti lakše podliježe mikrobiološkom procesu nitrifikacije čime se smanjuje njegovo fiksiranje na adsorpcijskom kompleksu tla. Fosfor zauzima poseban položaj među makrohranivima, jer ga bilje najbolje resorbira oko pH 6. Ispod ili iznad ove pH vrijednosti, smanjuje se usvojivost fosfora a povećava fiksiranje u tlu.

U alkaličnoj sredini počinje opet rasti pristupačnost mikrohraniva. Iznimku čini bakar, jer dosada nije bilo moguće utvrditi sigurnu korelaciju između reakcije tla i fiksiranja bakra.

U vezi reakcije tla i fiksiranja hraniva treba se dotaknuti pojave topivog i zamjenjivog aluminijuma u tlu. Već je prilično dobro proučen problem tzv. »oštećenja od kiselosti«, pa se smatra, da štetne posljedice od velike kiselosti nisu primarno uzrokovane velikom koncentracijom vodikovih iona, već više koncentracijom toksički djelujućih iona a na prvom mjestu aluminijuma.

Tako U. SCHWERTEMANN iznosi, da je na jednom vrlo kiselom tlu bilo 6,4, a na povapnjenom tlu samo 0,2 ppm\* pokretljivog ili topivog aluminijuma.

Važna je činjenica da su u mineralnom, pogotovo teškom tlu primarni alumosilikati, a zatim minerali gline gotovo neiscrpan rezervoar topivog i zamjenjivog aluminijuma. K tome treba pribrojiti male količine aluminijevih oksida i hidroksida, na čijim je velikim specifičnim površinama olakšano stvaranje pokretljivog aluminijuma. Škodljiva doza aluminijuma za biljke iznosi nekoliko ppm.

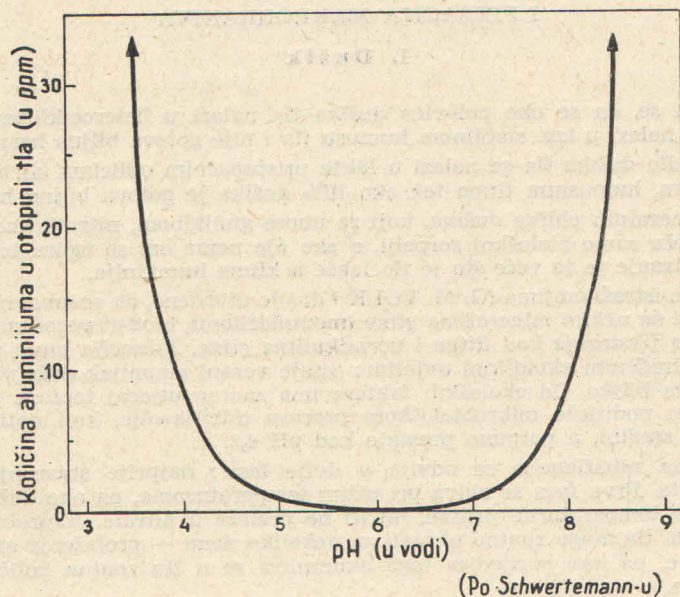
Pod utjecajem H-iona (zakiseljavanje tla) oslobađa se aluminijum iz hidroksilnih spojeva i prelazi u zamjenjivo stanje. Na slijedećem grafikonu, U. SCHWERTEMANNA, vidjet ćemo da je sadržaj pokretljivog aluminijuma izričito vezan na pH tla, te da se njegov aktivni oblik osjetno povećava u jako kiselom i jako lužnatom mediju :

Međutim ne možemo govoriti o kulturnom tlu, ako je pH vrlo nizak ili obrnuto visok. Redovitom gnojdbom, a pogotovo kalcifikacijom, smanjujemo količinu pokretljivog aluminijuma ispod praga toksičnosti za poljoprivredne kulture. Naravno, ona gnojiva koja zakiseljuju tlo mobiliziraju aluminijum, ali to ne znači da odmah moraju nastupiti i štetne posljedice za biljke.

Dokazano je, da se porastom aktivnog aluminijuma smanjuje razvoj korijenske mase, a čim se količina zamjenjivog aluminijuma smanji ispod 5 ppm štetni utjecaj se gubi i povećava rast korijenja.

Sa gledišta štetne promjene hraniva, najveća opasnost postoji u tlu od stvaranja vrlo teško topivih aluminijevih fosfata, pogotovo na mineralnim tlima. Na

\*) p. p. m. = 1 dio na milijun dijelova (vode).



Sl. 3.

humusnim tlima općenito ima manje aluminijuma, pa je i mogućnost stvaranja pokretnog aluminijuma i dalje aluminijumskih fosfata daleko manja. Koncentracija aluminijuma bit će to viša, što tlo sadrži više elektrolita.

Interesantna je činjenica da tek velika količina zamjenjivog Al djeluje na »blokiranje« bakra u tlu.

U nekim slučajevima fiksiranje hraniva može biti uvjetovano redokspotencijalom\* tla. Na primjer, količina zamjenjivog iona željeza i mangana nije uvjetovana samo reakcijom, već i redokspotencijalom tla.

Čim je redokspotencijal tla niži, mangan iz viševalentnih oblika (3 i 4) prelazi u dvovalentni, dakle, za bilje nepristupačan oblik.

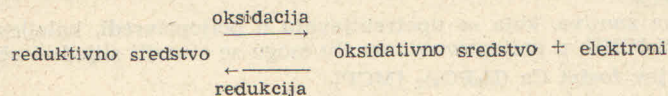
Zasićivanjem tla vodom, aktiviranjem mikroorganizama, koji vrše redukciju u tlu i nagomilavanjem reduciranih oblika razgradnje organske tvari, tlo dobiva reducirajuće osobine.

Na topivosti mangana može se lijepo uočiti veza između redokspotencijala tla i bilju pristupačnog mangana. Naime, u težem tlu se biljke ravnomjernije snabdijevaju manganom, jer u teškom tlu ima više vode, a manje zraka, pa se zbog toga stvaraju oblici ovog mikrohraniva sporijeg djelovanja, što može biti i povoljno.

#### ŠTETNE PROMJENE POJEDINIHRANIVA

U gnojidbi nas posebno interesira fiksacija pojedinih hraniva u tlu, a naročito štetna promjena, jer o njoj moramo voditi računa i određenim mjerama djelovati da se ova pojava smanji ili po mogućnosti eliminira.

\* Po E. WIBERGU ne može doći do oksidacije bez istodobne redukcije :



Onaj sistem, koji se oksidira daje elektrone, a onaj koji se reducira prima elektrone. Između ta dva sistema postoji napon — razlika potencijala. Mjeri se voltmetrom

## I FIKSACIJA MAKROHRANIVA

### 1. Dušik

Smatra se, da se oko polovica dušika tla nalazi u heterocikličkom\* obliku. Taj dušik se nalazi u tzv. stabilnom humusu tla i nije gotova biljna hrana.

Drugi dio dušika tla se nalazi u lakše pristupačnim oblicima, ali čak i u naročito plodnim, humusnim tlima tek oko 10% dušika je gotova biljna hrana.

Od mineralnih oblika dušika, koji se unose gnojidbom, nitrati, kao što je poznato, podliježu samo biološkoj sorpciji, a ako nje nema oni se ispiru iz obrađenog sloja tla. Ispiranje je to veće što je tlo lakše a klima humidnija.

Novijim istraživanjima (G. M. VOLK i dr.) je utvrđeno, da se amonijum ion može jako vezati na nekim mineralima gline (montmorilonit, biotitit, vermikulit). Naročito je izraženo fiksiranje kod ilitne i vermikulitne gline. Fiksacija može trajati više mjeseci. U određenim ekološkim uvjetima ostaje vezani amonijak duže vremena nepristupačan za biljke. Od ekoloških faktora ima znatan utjecaj toplina. Defiksirani amonijum ion podliježe mikrobiološkom procesu nitrifikacije, koji optimalno teče u neutralnoj sredini, a potpuno prestaje kod pH 4,2.

Globalna nitrifikacija se odvija u dvije faze: najprije stvaranjem nitrita, a zatim nitrata. Prva faza se zbiva pri nižim temperaturama, pa ako duže vremena vladaju takve temperaturne prilike, nitriti ne prelaze u nitrata. Naprotiv, povoljna toplina i vlaga tla mogu znatno ubrzati za nekoliko dana — prelaženje amonijum — iona u nitrata, pa kao posljedica toga akumulira se u tlu znatna količina gotove dušične hrane.

F. NIESCHLAG navodi da ukupna količina dušika varira na oranici od 1000—15.000 kg, a na travnjaku 2000—20.000 kg na 1 ha. Računa se, da se od toga iskoristi godišnje oko 1,5%. Na oraničnom tlu dobro opskrbljenom dušikom može se računati iz zalih tla sa oko 75 kg čistog dušika, a na tlu siromašnom dušikom samo sa oko 25 kg čistog dušika na 1 ha. Za travnjake vrijede dvostruke količine.

Na dubokim ilovačama može količina amonijum iona fiksiranog na minerale gline i huminske spojeve iznositi do 1/3, a u povoljnim klimatskim prilikama doći će do oslobađanja velike količine dušika. To je povoljno ako oslobađanje pada u vrijeme najaktivnije vegetacije samo ako višak dušične hrane, ne izazove neželjene posljedice, npr. polijeganje strnih žitarica. Sa druge strane fiksirani dušik opravdava primjenu lakotopivih dušičnih gnojiva za prihranjivanje kultura, ako trebaju dušičnu hranu, ali ne mogu doći do nje, jer je amonijum — ion čvrsto fiksiran i ne teče proces nitrifikacije.

Količine, koje tlo oslobađa i stavlja biljkama na raspolaganje, moraju biti ukalkulirane u gnojidbu dušikom, ali ovdje operiramo s jednom nepoznanicom tj. koliko će u dotičnoj godini kulture iz tla koristiti dušik. Zato je gnojidba dušikom najteža, pa nam često ispadne prema »planiranom« prinosu preniska ili previsoka. Naročito je loše previsoko doziranje dušika, jer ono znači rasipanje ovog skupog hraniva, a lako izaziva negativne posljedice na kulturama.

Vrijedi pravilo, da optimalnu dozu dušičnih gnojiva treba za svaki slučaj posebno utvrditi putem kontrole plodnosti tla, a to znači analizom i pokusom. Kod dušičnih gnojiva računamo s koeficijentom iskorištenja u rasponu 50—80%.

### 2. Fosfor

Kemijske promjene fosfatnih gnojiva su vrlo složene i do sada još nepotpuno objašnjene.

Fosforna gnojiva, koja se upotrebljavaju u poljoprivredi, kalcijevi su fosfati. Prema B. URLICHU, u poljoprivrednom tlu mogu se stvoriti slijedeći oblici fosfata:

- monokalcijev fosfat  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  [MCP]
- monokalcijev fosfat monohidrat  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

\*) prsten, koji u orto o položaju ima vezani dušik, sumpor ili kisik.

- dikalcijev fosfat  $\text{CaHPO}_4$  [DCP]
- dikalcijev fosfat dihidrat  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
- oktokalcijev fosfat  $\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [OCP]
- hidroksilapatit  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \text{OH}$  [HA]

*Kalcijevi fosfati su to manje topivi što u molekuli sadrže više kalcija :*

MCP > DCP > OCP > HA

*Pravac smanjenja topivosti fosfata*

Kemijska priroda svih navedenih fosfata nije jednako proučena i još je sporan oktokalcijev fosfat, pa ga neki uvrštavaju u hidroksilapatit. *A hidroksilapatit je jedan od najteže topivih kalcijevih fosfata. Najveći dio kalcijevih fosfata tla jesu apatiti. Oni imaju vrlo kompliciranu kristalnu građu.*

Kada se želi utvrditi prisutnost apatita prema tlaku, temperaturi i pH vrijednosti koji vladaju u tlu, onda se nikada ne dobije čisti hidroksilapatit, već se dobiju apatiti kod kojih su različite količine Ca-iona zamijenjene vodikovim ionima. Ove apatite nazivamo *defektni apatiti*, a njihov krajnji član je hidroksilapatit. U toj seriji je topivost fosfata to manja što se više približava hidroksilapatitu. *Prema tome, treba uočiti, da između oktokalcijevog fosfata i hidroksil apatita postoji čitav niz kalcijevih fosfata.*

Za praksu je važna spoznaja da su ovi fosfati metastabilni i da stalno teže prelazenju u teškotopive fosfate. Taj proces teče različitim tempom: tjednima ili mjesecima.

Naročitu opasnost u štetnoj fiksaciji fosfora u tlu predstavljaju *željezni i aluminijski fosfati*. Kao i u slučaju kalcijevih fosfata, pored jasno definiranih spojeva ima još dosta miješanih kristala različitog sastava i topivosti, o kojima pojmovi nisu jasni.

Kao predstavnike dobro poznatog kemijskog sastava navodimo željezni fosfat STRENGIT ( $\text{FePO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) i VARISCIT ( $\text{AlPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ). Ova dva spoja mogu se smatrati konačnim u seriji željeznih i aluminijskih fosfata, a svakako najteže topivim.

Promjene fosfata u tlu mogu biti — kao što smo vidjeli — vrlo različite, ali uglavnom teku u dva pravca: ili se stvaraju spojevi sve slabije pristupačnosti biljkama, ili se održava povoljna koncentracija  $\text{PO}_4$ -iona u otopini tla i biljke imaju na raspolaganju dovoljno fosforne hrane. Pri tome treba imati u vidu, da *stvaranje težetopivih kalcijevih fosfata ne treba smatrati apsolutno štetnom pojavom, jer se bilje može ravnomjernije koristiti ovim hranivom, naročito u odnosu na druga hraniva, a prema sposobnosti usvajanja fosfornih gnojiva učinak gnojidbe teče duže vremena.*

*Za primanje fosfatnih iona, dokazano je da se maksimalne koncentracije postiže oko neutralne tačke tekuće faze tla. Ako se kiselost tla povećava, stvaraju se vrlo teško topivi Fe i Al-fosfati, a time se znatno snižava koeficijent iskorištenja fosfornih gnojiva. Zato se vrlo kisela tla otkiseljuju, odnosno povisuje im se pH, obično kalcifikacijom.*

*Na temelju dosadašnjih ispitivanja može se uzeti da kulturne biljke mogu dobro koristiti sve kalcijeve fosfate do oktokalcijevog fosfata, a dalje u pravcu hidroksilapatita topivost naglo opada. Najgora je situacija ako se stvaraju željezni i aluminijski fosfati. Zato ove procese u poljoprivrednom tlu moramo spriječiti.*

Brojni pokusi (u raznim zemljama) s fosforom pokazali su, da se fosforna gnojiva iskorištavaju vrlo različito ovisno o većem broju faktora (klima, tlo, vrst kulture, zalihe fosfora u tlu, oblik fosfornih gnojiva, o plodoredu i dr.). Prema L. SCHMITTU na livadi se fosforna gnojiva iskorištavaju 30—40% godišnje, a u vrlo povoljnim prilikama i do 50%. Pšenica iskoristi oko 12%, ječam 15%, zob 19%, krumpir 20, mrkva 35%. Na nekim tlima (npr. crvenice) je iskorištenje fosfora vrlo nisko, ispod 10%.

### 3. Kalij

Općenito je poznato, da se kalij vrlo dobro veže u tlu na adsorpcijski kompleks tla — mineralni i humusni. Ali postoji znatna razlika u tome da li se kalijevi ioni vežu na mineralne ili organske koloide. Naime, kalij se ne samo vrlo dobro fiksira na minerale gline, već dolazi do štetne fiksacije, tako da ga biljke ne mogu koristiti. Naprotiv, na humusne koloide se kalij dobro fiksira a lako desorbira.

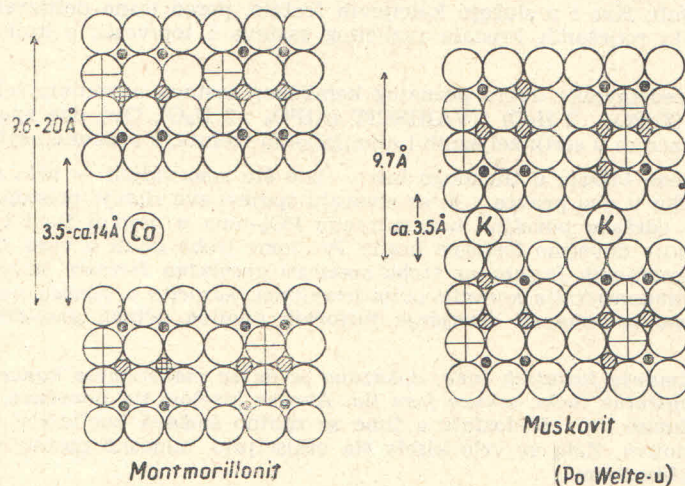
Pojedine skupine minerala gline prema svom mineraloškom sastavu različito se odnose na fiksaciju kalija. *Kaolitna grupa* (kaolinit, haloazit) slabo sorbira kalij, *montmorilonitna grupa* (montmorilonit, beidelit) jače, a *ilitna grupa* najjače. Razlike u fiksiranju u vezi su sa lamelarnom građom minerala gline.

Na crtežu vidimo shematski prikazanu građu montmorilonita i muskovita (tinjca):

Prema E. WELTE-u za fiksaciju kalija na minerale gline imaju utjecaja razmaci između slojeva u »paketiću« i višak naboja. U kaolinitu je razmak između elementarnih slojeva Si-tetraedra i Al-oktaedra samo 2,8 Å \*). To je tako malo da ne može doći do zamjene s atomima manje vrijednosti. Adsorpcija je vezana samo na slomljene veze na površini i mala je. To znači da nema ovdje ni govora o jakoj fiksaciji kalija.

*Montmorilonit* ima sposobnost zamjena Si sa Al u tetraedrima i Al sa Mg u oktaedrima. Ali zbog interkristalinskog bubrenja montmorilonitnih minerala, koji može iznositi do 20 i više Å, moguć je ulaz različitih kationa i molekula vode, a ovi za razliku s tetraedričnim i oktaedričnim vezanim kationima potpuno su zamjenjivi. Zato montmorilonitna grupa ne dolazi u obzir za jaču fiksaciju kalija.

Naprotiv, *tinjci* zbog poremetnje u valenciji uzrokovane jakom zamjenom Si sa Al mogu ugrađivati K-ione. Ovako ugrađeni kalijevi ioni su radi jakih heteropolarnih sila vezivanja teško zamjenjivi za razliku od K-iona koji se nalaze u sloj-



Sl. 4.

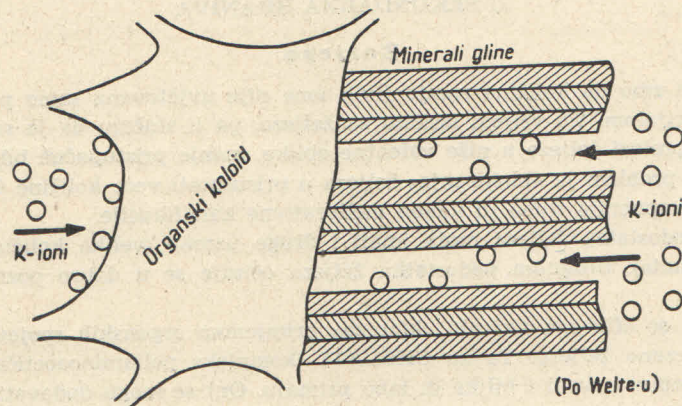
nim paketima montmorilonita i prolazno su vezani. K-ioni učvršćuju vezu u lamelarnim paketićima, pa se međuprostori ne mogu širiti.

Na tinjce vezani K-ioni vrlo sporo se oslobađaju i to procesom raspadanja minerala ili mehaničkog usitnjenja. Zato ovdje možemo govoriti o štetnoj fiksaciji kalija u punom smislu riječi. To isto vrijedi i za *ilite*, tinjcima slične minerale.

Zasićivanje tinjca kalijem je teoretski moguće, samo bi se u tom slučaju morale upotrebiti vrlo velike količine kalijevih gnojiva, daleko iznad ekonomske opravdanosti. Radi toga je bolji drugi put, tj. da se na *tlima s ilitnom grupom mi-*

\*) 1 Å (angstrom) = 1 = 10<sup>7</sup> cm. Minerali gline su kristalne građe.





Sl. 5.

nerala gline vrši obogaćivanje tla humusom (humizacija). U tom slučaju organski koloidi oblijepe paketiće glinenih minerala i na svojoj površini vrše vezivanje K-iona, sa koje se lako desorbiraju. Ovo prikazujemo shematski crtežom br. 5.

U širokom rasponu vezivanja kalija u tlu iz kalijevih gnojiva računamo s koeficijentom iskorištenja od 50—70%, izuzev slučajeve drastičnog štetnog fiksiranja kalija.

#### 4. Magnezij

Ovaj makroelement koriste kulture iz magnezijevih soli ili iz vezanih, ali zamjenjivih oblika magnezija.

Nedostatak magnezija najviše se javlja u kiselim tlima. Primanje tj. usvajanje magnezija ovisno je o antagonizmu iona, kao i o stanju vlage u tlu. Nadalje, ovisi o primjeni dušičnih gnojiva.

U tlu najčešće dolazi do antagonističkog djelovanja Mg i K-iona. Pojačanom gnojidbom kalijem potiskujemo ione magnezija. Zato se u tlu s malim sadržajem Mg, mora istovremeno gnojiti s ovim hranivom.

Također se javlja manji antagonizam između Mg i Ca. Idealnim se smatra odnos Mg : Ca kao 1 : 6,5. O tome treba voditi računa pri kalcifikaciji i zato je najbolje primjenjivati materijal u kojem ima Mg, npr. dolomitno brašno.

No povišenje pH tla izazvano kalcifikacijom ne mora značiti blokiranje magnezija, naročito ako se unosi kalij, jer je veći antagonizam Ca i K-iona, pa to djeluje povoljno na primanje Mg.

Opaženo je da u vlažnom tlu dolazi do prolaznog nedostatka Mg, a to je česti slučaj kod naših ozimina.

Što se tiče dušičnih gnojiva, nitrati djeluju povoljno na primanje magnezija, dak se  $\text{NH}_4$ -ion ponaša slično kaliju. Ali u slabo kiselom i neutralnom tlu, amonijum-ion brzo prelazi u nitrate čime se povećava primanje magnezija. I suprotno gnojidba amonijskim gnojivima u nepovoljnoj sredini za proces nitrifikacije može izazvati »blokiranje« magnezija i njegov nedostatak u ishrani kultura. Ovo se može desiti i u mokrom tlu.

Granične vrijednosti o opskrbljenosti tla magnezijem uzimaju se za njemačke prilike :

za pjeskulje	5 mg MgO/100 gr tla
za ilovače	7 mg MgO/100 gr tla
za gline i močvarna tla	12 mg MgO/100 gr tla

## II SEKUNDARNA HRANIVA

### Željezo

Vidjeli smo da količina zamjenjivih iona nije uvjetovana samo pH tla već i redokspotencijalom. To vrijedi izričito za željezo, pa u slučaju da je redokspotencijal nizak prelazi željezo u niže valentne oblike, manje pristupačne biljci.

Drugi problem je »blokiranje« željeza u prisutnosti veće količine Ca-iona, što se javlja u vapnenim tlima ili nakon meliorativne kalcifikacije.

Ali nedostatak željeza može imati i druge uzroke (velika količina fosfata i mikroelemenata). Simptom nedostatka željeza očituje se u dobro poznatoj pojavi »kloroze«.

Danas se efikasno uklanja »kloroza« primjenom organskih spojeva u čiju je molekulu vezano željezo. To su CHELATI (kompleks poliaminoacetične kiseline). Chelati su topivi u vodi i biljke ih lako primaju. Oni se mogu dodavati gnojivima, ali je bolje dati ih folijarno.

## III MIKROHRANIVA

Iz ranijih izlaganja mogli smo uočiti, da je primanje mikroelemenata u prvom redu ovisno o reakciji tla. *Što je pH tla viši, to se ravnoteža pomiče u pravcu stvaranja teškotopivih spojeva (hidroksida). Naprotiv, u jako kiselom tlu su znatne količine hraniva u zamjenjivom obliku i zato lakopristupačne biljkama; ona se nalaze u otopini tla.*

Ako se u otopini tla nađu veće količine lakopristupačnih mikroelemenata, oni prelaze prag toksičnosti i počinju djelovati na kulture štetno. To će se desiti upravo u kiselom tlu.

*U kiseloj sredini mogu se mikroelementi ispirati kao i makrohraniva.*

Povišavanjem pH dolazi do izlučivanja zamjenjivih iona mikroelemenata — kao što je naprijed rečeno — u obliku težetopivih hidroksida. Ali minimum topivosti hidroksida Cu, Zn i Mn je dosta nizak, pa zato ove elemente uzimamo u zamjenjivoj formi i u tlu slabo kisele reakcije.

Ne bi trebalo shvatiti da povišavanjem pH tla mora u svakom slučaju doći do stvaranja netopivih oblika mikrohraniva. Izlučivanjem vodikovih iona putem korijenja bilja, stvaraju se povoljniji uvjeti za primanje mikroelemenata. Osim toga spojevi mikrohraniva nisu u neutralnoj tački apsolutno netopivi, a potrebe za ovim hranivima su male, pa ne mora uvijek doći do pojave nedostatka.

### 1.) Bakar

Ovaj mikroelement se nalazi u tlu u obliku bazičnog karbonata, sulfida, u obliku teškotopivih humata i u zamjenjivoj formi.

Tlo jako dobro veže bakar i teško se u tlu dobre adsorpcije pojavljuje toksično djelovanje. Obično u kulturnom tlu nema nedostataka bakra, naprotiv može ga biti u izobilju. Moramo imati na umu, da se u tlo unose znatne količine bakra sredstvima za zaštitu bilja.

Ako u nekom tlu ima više od 2 ppm Cu nije potrebna posebna gnojidba. Inače se daju doze od 50—100 kg  $\text{CuSO}_4$  na 1 ha, a bakarne troske 300—500 kg/ha. Prednost ima Cu-troska radi polaganog oslobađanja bakra, pa ne može tako lako doći do štetnih pojava. Tretiranje se vrši putem tla, a sa  $\text{CuSO}_4$  i folijarno.

## 2.) Bor

U kulturnom tlu bor se nalazi u obliku turmalina, kalcijevog borata i kao sorbiran  $\text{BO}_3$ -ioni.

S porastom reakcije tla raste količina sorbiranih iona bora, a ovi su, slično  $\text{PO}_4$  sorbiranim ionima za biljke, teže odnosno teško pristupačni.

Povišenjem pH tla, a posebno iza meliorativne kalcifikacije, može doći do nedostatka bora, naročito ako su zalihe u tlu bile male.

Ako se utvrdi nedostatak bora, bilo bi opravdano pristupiti tretiranju tla borom, ali je tu potreban naročit oprez, jer je prag toksičnosti jako nizak. To vidimo iz ovih podataka: smatramo da je lako tlo dobro opskrbljeno borom ako ga sadrži 0,3 ppm, a teško tlo 0,6 ppm, a veća količina od 1,2 ppm može biti toksična!

Bor se daje gnojivima s makrohranivima (npr. dušičnim ili fosforim), a može se dati posebno folijarno.

## 3.) Mangan

O ovome mikroelementu se govorilo kod redokspotencijala. Ako tlo sadrži više od 7 mg MgO na 100 grama tla, može se smatrati vrlo dobro opskrbljenim, naravno ako je Mn u aktivnom obliku. Samo u dokazanom nedostatku pristupa se gnojidbi manganom.

Boljim se smatra folijarno tretiranje manganom od gnojidbe  $\text{MnSO}_4$  putem tla. Doza od 50—100 kg na 1 ha  $\text{MnSO}_4$  je vrlo skupa, a bolji efekat se postiže sa 10 kg  $\text{MnSO}_4$  na ha prskanjem usjeva.

## ZAKLJUČAK

Štetne primjene hraniva u poljoprivrednom tlu utječu negativno na ishranu kultura i djeluju depresivno na prinose. Uzroke tih fiksacija nauka je dijelom objasnila, iako postoji niz neriješenih problema, koje treba dalje proučavati u interesu poljoprivredne biljne proizvodnje.

Posebno je istaknuta uloga humusa kao faktora plodnosti tla i komponente tla, koja djelotvorno smanjuje štetne fiksacije hraniva i znatno olakšava ishranu kulturnog bilja.

Također je ukazano na značaj reakcije tla, te sistema mjera koje održava pH tla u granicama povoljnim za uzgoj poljoprivrednih kultura. Slabo kiselo i neutralno tlo ne dozvoljava aktiviranje štetnih procesa u tlu, naročito u pogledu pokretljivosti aluminijuma i »blokiranja« mikroelemenata.

Pravilnim izborom gnojiva i pravilnom primjenom izbjegavamo uvelike poremetnje u ishrani kultura. Moramo znati da biljke to lakše namiruju svoje potrebe u hranivima, što je njihov odnos u tlu bliži onom u biljnom organizmu. Takvu gnojidbu bi mogli nazvati harmoničnom.

Gnojidba uz ostale zahvate treba da teži stvaranju »idealnog kulturnog tla«. U takvom tlu, prema riječima P. SCHACHTSCHABELA, treba odnos hraniva biti takav, da dodavanjem jednog hraniva u velikoj dozi ne potisnemo drugi toliko u pesimum, da ta promjena izazove depresiju u prinosu.

Stetne fiksacije smanjuju koeficijent iskorištenja mineralnih gnojiva, naročito nekih (fosfor i kalij). Time je promašen efekat gnojidbe, pa ona postaje skupa odnosno nerentabilna. U našem izlaganju ukazali smo za svako hranivo posebno, što bi trebalo poduzeti da se fenomen štetne fiksacije predusretne, a ako to nije moguće, da se gubitak hraniva nastao štetnom fiksacijom kompenzira cjelokupnim sistemom gnojidbe i agrotehničkih zahvata.

#### L I T E R A T U R A

- Mihalić V.: »Opće ratarstvo« (u štampi), Zagreb 1962.
- Nieschlag F.: »Bevorratung und Nutzung des Stickstoffes im Boden« KUB, Heft 1/1962.
- Schachtschabel P.: »Der Nährstoffgehalt des idealen Boden« »Landwirtschaftliche Forschung«, 6. Sonderheft
- Schmitt L.: »Über Ausnutzung und Nachwirkung der Mineraldüngerphosphorsäure«, »Landwirtschaftliche Forschung« H. 14/1960.
- Schwertemann U.: »Über das lösliche und austauschbare Aluminium im Boden und seine Wirkung auf die Pflanze« »Landwirtschaftliche Forschung«, Heft 2/1961.
- Skorić A.: »Pedologija«, Zagreb 1960.
- Ulrich B.: »Die Umsetzung der Phosphatdüngemittel im Boden«, »Kali-Briefe«, Folge 12/1961.
- Vetter H.: »Kalkung«, Betriebswirtschaft M. i H. d. Landw. Kammer Schlesw.-Holst« N° 84/1961.
- Volk M. G.: »Najnovija shvaćanja o gnojidbi dušikom« (prijevod s engleskog), Osijek 1959.
- Welte E.: »Zur Frage der Kaliumfixierung im Boden« (u rukopisu), Hannover 1960.
- Wiberg E.: »Anorganska kemija« (prijevod), Zagreb 1952.