

SVEUČILIŠTE J. J. STROSSMAYERA U OSIJEKU
POLJOPRIVREDNI FAKULTET U OSIJEKU

Ivana Varga, apsolvent

Sveučilišni diplomski studij Bilinogojstvo

smjer: Ishrana bilja i tloznanstvo

**Utjecaj kalcizacije i gnojidbe fosforom na koncentraciju
Zn i Cd u listu i zrnu soje**

Diplomski rad

Osijek, 2010.

SVEUČILIŠTE J. J. STROSSMAYERA U OSIJEKU
POLJOPRIVREDNI FAKULTET U OSIJEKU

Ivana Varga, apsolvent

Sveučilišni diplomski studij Bilinogojstvo

smjer: Ishrana bilja i tloznanstvo

**Utjecaj kalcizacije i gnojidbe fosforom na koncentraciju
Zn i Cd u listu i zrnu soje**

Diplomski rad

Osijek, 2010.

SVEUČILIŠTE J. J. STROSSMAYERA U OSIJEKU
POLJOPRIVREDNI FAKULTET U OSIJEKU

Ivana Varga, apsolvent
Sveučilišni diplomski studij Bilinogojstvo
smjer: Ishrana bilja i tloznanstvo

Utjecaj kalcizacije i gnojidbe fosforom na koncentraciju
Zn i Cd u listu i zrnu soje

Diplomski rad

Povjerenstvo za obranu diplomskog rada:
Doc. dr. sc. Krunoslav Karalić, predsjednik
Prof. dr. sc. Zdenko Lončarić, voditelj
Doc. dr. sc. Brigita Popović, član

Osijek, 2010.

Posebnu zahvalu upućujem voditelju, cijenjenom prof. dr. sc. Zdenku Lončariću na ukazanom povjerenju, danoj podršci tijekom studiranja, strpljenju, vremenu, savjetima i svestranoj pomoći prilikom pisanja ovog rada.

Zahvaljujem i članovima Povjerenstva, doc. dr. sc. Krunoslavu Karaliću i doc. dr. sc. Brigiti Popović na sugestijama i pomoći pri pisanju rada.

Također zahvaljujem i svim djelatnicima Zavoda za agroekologiju Poljoprivrednog fakulteta u Osijeku.

Dragi roditelji, Maja, Dora i Vikice, hvala vam na svemu, no posebnu zahvalnost dugujem majci Tanji na neizmjernoj pomoći prilikom pisanja, jer bez njenih sugestija ne bi uspjela privesti ovo kraju.

Veliko hvala svim dragim prijateljicama na razumijevanju i potpori, a pogotovo kolegici Mariji Ravlić na prekrasnim trenucima, poticanju i podupiranju tijekom studiranja i pisanja ovog rada.

I naravno, Dino hvala i tebi.

Ivana Varga

Sadržaj

1. Uvod.....	1
Cilj istraživanja	6
2. Pregled literature	7
3. Materijal i metode	16
3.1. Poljski pokus	16
3.2. Uzorkovanje biljnog materijala	18
3.3. Analize tla	19
3.3.1. pH reakcija tla	19
3.3.2. Sadržaj humusa u tlu	19
3.3.3. Koncentracija AL - pristupačnog fosfora i kalija	20
3.3.4. Hidrolitička kiselost	20
3.3.5. Određivanje sadržaja karbonata u tlu	21
3.3.6. Određivanje sadržaja teških metala u tlu, razaranje tla zlatotopkom (mikrovalna tehnika)	21
3.3.7. EDTA metoda ekstrakcije teških metala u tlu	21
3.4. Analize biljne tvari	21
3.5. Statistička obrada podataka	22
4. Rezultati	23
4.1. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na kemijska svojstva luvisola i regosola.....	23
4.2. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na prinos soje	28
4.3. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na koncentraciju Zn i Cd u soji	29
4.3.1. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na koncentraciju Zn u listu, stabljici i zrnu soje	30
4.3.2. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na koncentraciju Cd u listu, stabljici i zrnu soje	33
5. Rasprava	36
5.1. Promjene kemijskih svojstava tla	36
5.1.1. Promjena vrijednosti pH reakcije luvisola	36
5.1.2. Promjena hidrolitičke kiselosti i zasićenosti luvisola bazama	36
5.1.3. Promjena koncentracije pristupačnog fosfora i kalija u tlu	37

5.1.4. Promjena ukupne i raspoložive koncentracije Zn i Cd	38
5.1.5. Utjecaj kalcizacije na promjenu koncentracije Zn i Cd u tlu	39
5.1.6. Utjecaj gnojidbe na promjenu koncentracije Zn i Cd u tlu	39
5.2. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na prinos soje	40
5.3. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na koncentraciju Zn i Cd u soji	41
5.3.1. Promjene koncentraciju Zn u listu, stabljici i zrnu soje	42
5.3.2. Promjene koncentraciju Cd u listu, stabljici i zrnu soje	44
6. Zaključak	47
7. Popis literature	50
8. Sažetak	58
9. Summary	59

1. Uvod

Biljna hraniva su hranjive tvari, tj. kemijski elementi, koji se prema značaju za ishranu biljaka dijele na potrebne (esencijalne), korisne, nekorisne i toksične elemente. Skupinu esencijalnih elemenata čini 17 elemenata: C, O, H, N, P, K, S, Ca, Mg, Fe, B, Zn, Cu, Mo, Cl i Ni. Korisni elementi su: Co, Na, Si, Al, Se, V, Ti, La i Ce. Toksični elementi u ishrani biljaka su: Cr, Cd, U, Hg, Pb, As i dr. (Vukadinović i Lončarić, 1997.).

Česta je podjela mineralnih elemenata ishrane na nemetale (N, P, S, Cl i B) i metale (alkalijski, zemnoalkalijski i teški metali) (Vukadinović i Lončarić, 1997.).

Teški metali su kemijski elementi čija je gustoća veća od 5 kg dm^{-3} , a zbog niskih koncentracija (mg kg^{-1} ili manje), često se koristi naziv „elementi u tragovima“. U skupinu teških metala, koji se nalaze u pedosferi ubrajamo: Fe, Mn, Zn, Cu, Mo, Ni, Co, Pb, Hg i Cd. Teške metale u ishrani bilja dijelimo na esencijalne, korisne i toksične. Esencijalnim mikroelementima pripadaju: Fe, Mn, Zn, Cu, Mo i Ni. Kobalt nije neophodan, već je koristan biljkama, ali i životinjama i ljudima. Toksični teški metali su Ni, Pb, Hg i Cd (Vukadinović i Lončarić, 1997.; He i sur., 2005.; Schulin i sur., 2010.).

Esencijalni mikroelementi su neophodni za ishranu bilja isto kao i makroelementi, no njihova količina u tlu je vrlo mala, te često dolazi do njihovog nedostatka ili suviška. Biljke usvajaju teške metale u kationskom obliku (npr. Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}) i u obliku kelata (Fe-kelati, Mn-kelati, Zn-kelati i dr.) (Vukadinović i Lončarić, 1997.).

Teški metali u tlu ostaju kao produkt trošenja minerala. Povećana koncentracija teških metala u tlu, antropogenog podrijetla, potječe velikim dijelom od različitih kemijskih sredstava (herbicidi, fungicidi, insekticidi i dr.), koja se koriste u poljoprivredi. Teški metali potječu i iz industrije, energetske postrojenja (termoelektrane i nuklearne elektrane), zatim deponija jalovine u rudarstvu, smeća i ostalih otpadaka iz urbanih područja te od prometa i nesreća u industriji i transportu (Škorić, 1991.). Provedena su brojna istraživanja radi utvrđivanja kontaminiranosti tla i voda (Halamić i sur., 2003.; Ivezić i sur., 2009.; Pan i sur., 2010.; Hecl i Tóth, 2009.; i dr.) namirnica (Angelova i sur., 2003.; Harrison, 2001.; Okoronkwo i sur., 2005.; Shute i Macfie, 2006.; Simmons i sur. 2003.; i dr.) teškim metalima.

Cink i kadmij su sastavni elementi zemljine kore i uvijek se javljaju u kombinaciji. Kemijski su vrlo slični, pripadaju 12. skupini elemenata periodnog sustava (skupina cinka), Cd je toksičan, a Zn esencijalan element za organizme. Iako je cink esencijalan element, zbog previsoke koncentracije u tlu i okolini mogu biti toksične količine cinka u namirnicama. Zbog važnosti cinka kao esencijalnog elementa za ljudski organizam, ali i zbog mogućnosti kontaminacije hrane u svijetu postoji organizacija (International Zinc Association, (IZA), koja se između ostalog bavi proučavanjem utjecaja cinka na okoliš, hranu i zdravlje ljudi. U svijetu se redovito održavaju simpoziji i kongresi koji se bave tom problematikom (Symposium on Trace elements and health, Helsinki 2007.; Zinc crops, Istanbul 2007.; Zinc in Improving Crop Production and Human Health, India, 2009.; Internacional Zinc Conference, SAD 2008.; China Internacional Lead and Zinc Conference, China 2008.; Lead – Zinc Symposium, Vancouver 2010. i dr.).

Cink u tlu potječe iz primarnih i sekundarnih minerala. Bazične stijene imaju manji, a kisele viši postotak Zn. Sfalerit (Zn, FeS) je prirodni mineral koji sadrži 67% cinka. Ostali minerali koji sadrže veće količine cinka su smitsonit (ZnCO_3 , 52%), willemite (Zn_2SiO_4 , 59%) i hemimorfit ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 54%) (<http://www.australianminesatlas.gov.au>). Biljke usvajaju Zn u obliku Zn^{2+} , ZnCl^+ , $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ i u obliku Zn- kelata. Tlo prosječno sadrži 5 do 20 mg kg^{-1} cinka. Pristupačnost Zn biljkama veća je u tlima niže pH reakcije, a niska temperatura i povećan sadržaj fosfora u tlu snižavaju njegovu pristupačnost. Teška i glinovita tla često imaju manjak Zn. Budući da se veže na adsorpcijski kompleks tla, u vodenoj fazi tla Zn ima vrlo malo.

U biljkama je koncentracija Zn niska, a ovisno o biljnoj vrsti može biti 0,6 do 83 mg/kg . Cink je slabo pokretan u biljci, a nalazi se uvijek u Zn^{2+} obliku. Obzirom na fiziološke funkcije, cink ima značajnu ulogu u građi enzima (dehidrogenaze, karboanhidraze i dr.), u biosintezi RNA i DNA, sintezi proteina, auksina i dr. Kritična granica Zn u stanicama listova je 15 do 30 mg kg^{-1} , dok je kritična granica suviška 200 do 500 mg kg^{-1} . Manjak cinka se ogleda u međuzilnoj klorozi lišća, smanjenim listovima i skraćenim internodijima, pri čemu biljka ima oblik rozete. Do suviška cinka u tlu može doći na kiselim tlima i tlima koja su u blizini rudišta. Na listovima se mogu uočiti crvenkaste pjege, biljke su nižeg rasta i imaju manji korijen (Vukadinović i Lončarić, 1997.).

U normalnoj ljudskoj prehrani dnevno se unosi od 10 do 15 mg cinka. U tijelu ima 1,3 do 2,3 g cinka, koji se uglavnom nalazi u stanicama. Cink ima značajnu ulogu u organizmu kod proizvodnje i izlučivanja inzulina u gušterači, ubrzava zacjeljivanje rana, smanjuje apsorpciju i taloženje toksičnih teških metala u tijelu (Pb i Cd), potreban je za rast i razvoj novih stanica i dr. Manjak cinka u organizmu može dovesti do gubitaka osjeta okusa i mirisa, slabijeg teka, pojačanog ispadanja kose, bijelih točkica na noktima, kožnih upala, smanjene produkcije inzulina, smetnji u funkciji jajnika i testisa, što se može negativno odraziti na plodnost (Divković, 2008.). Toksična dnevna količina Zn je 2g (Vukadinović i Lončarić, 1997.).

Namirnice bogate cinkom su žitarice (posebno raž), pšenične klice, suncokretove, bučine sjemenke, mahunarke (soja, grašak, mahune, grah, leća), povrće (prokula, kupus, brokula, karfiol), mlijeko i mliječni proizvodi, jaja, meso, riba i morski plodovi (Divković, 2008.).

Kadmij je dvovalentni teški metal, Cd^{2+} i pripada skupini toksičnih teških metala. Zemljina kora prosječno sadrži 0,15 do 0,20 ppm kadmija (Fleischer i sur., 1974.). Pristupačnost Cd ovisi o pH tla i o sadržaju ostalih kationa u tlu (Wang i sur., 2006.). Godišnje se izgaranjem ugljena i raznih ulja u atmosferu oslobode tisuće tone Cd, a sadrže ga i mnoge otpadne tvorničke vode. Prilikom prerade cinka, olova i bakra, kadmij se oslobađa kao nusproizvod. Znatne količine Cd dolaze u okoliš kao otpad prilikom proizvodnje Cd-Ni baterija (Chaney, 2010.). Kadmij je jedan od kancerogenih elemenata u dimu cigareta. Pojedina mineralna gnojiva, najčešće fosforna, sadrže Cd, kao i organska gnojiva dobivena iz kanalizacijskog mulja. Stalnjak prosječno sadrži 10 do 20 ppm Zn. (Vukadinović i Lončarić, 1997.).

Posebno, u organizmu Cd može zamijeniti Zn kod nekih enzima i time mijenja kemijski sastav enzima i njegovu katalitičku aktivnost. Osim što negativno utječe na nekoliko važnih enzima, također može uzrokovati uništenje crvenih krvnih stanica, osteomalaciju („itai-itai“ bolest) i oštećenja bubrega (Okoronkwo i sur., 2005.). U Japanu (područje Jinzū rijeke i grada Toyama) su tijekom 1940.-ih godina zabilježena trovanja Cd („itai-itai“ bolest), uzrokovana višegodišnjim korištenjem zagađene riječne vode, za navodnjavanje rižinih polja, ali i za vodu

za piće i ribolov (Chaney, 2010.; Alloway, 2001.). Osim u Japanu, kasnije su u Kini, Korei i na Tajlandu pronađene površine, koje su služile za uzgoj riže, sa vrlo visokim količinama Cd (Chaney, 2010. prema Tsuchiya, 1978.). Cink i kadmij se akumuliraju u biljke kroz korijenove dlačice i putem specifičnih transportnih proteina dolaze u ostale biljne organe (Chaney, 2010.). Kod biljaka Cd inhibira fotosustav II, sintezu ATP-a, neke enzime Calvinova ciklusa (Chatterje i Dube, 2006. prema El-Shinitinaway, 1999.), sintezu klorofila i karotenoida (Chatterje i Dube, 2006. prema Dubey, 1997.).

U Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja, teški metali i potencijalno toksični elementi (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb i Zn), svrstavaju su u onečišćivače poljoprivrednog zemljišta (NN br. 32., 2010.). Maksimalna dopuštena količina (MDK) Cd u pjeskovitom tlu je 0,0 do 0,5 mg kg⁻¹, a Zn 0 do 60 mg kg⁻¹. U praškasto - ilovastom tlu MDK Cd je 0,5 do 1,0 mg kg⁻¹, dok je Zn dopušteno 60-150 mg kg⁻¹. Tla glinovite teksture imaju MDK Cd 1,0-2,0 mg kg⁻¹, a Zn 150-200 mg kg⁻¹ (NN br. 32., 2010.).

Pristupačnost teških metala ovisi i o pH vrijednosti tla. Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja, za teške metale Cd, Zn i Ni, ukoliko je pH vrijednost glinovitog tla manja od 6, tada se primjenjuje granična vrijednost propisana za tlo praškasto - ilovaste teksture, a ukoliko je pH praškasto – ilovastog tla manja od 6, primjenjuje se granična vrijednost, odnosno MDK, propisana za pjeskovita tla (NN br. 32., 2010.).

Prema Direktivi Europske komisije, maksimalna koncentracija Cd u namirnicama namijenjenim za prehranu ljudi, navodi se najmanja dopuštena maksimalna koncentracija od 0,05 mg kg⁻¹ za voće, povrće i neke proizvode animalnog podrijetla, te najviša dopuštena maksimalna koncentracija od 1,0 mg kg⁻¹ za neke animalne proizvode. Najveća dopuštena razina Cd u soji kao namirnici je 0,2 mg kg⁻¹ (Commission regulation, 2001.).

Soja je u usporedbi s drugim jednogodišnjim ratarskim kulturama najveći proizvođač proteina po jedinici površine. Količina bjelančevina u zrnu soje, ovisno o genotipu varira od 30 do 50%. Prema aminokiselinskom sastavu proteini u soji su najslabiji proteinima animalnog podrijetla. (Vratarić i Sudarić, 2008.).

Prema FAO statističkim podacima iz 2008. godine soja je svijetu uzgajana na 96 870 395 hektara, te se nakon pšenice, kukuruza i riže nalazi na 4. mjestu po veličini uzgajanih površina u svijetu (<http://faostat.fao.org>). Prema tim podacima glavni proizvođači soje po veličini površina su: SAD (oko 30 mil. ha), zatim Brazil (oko 21 mil. ha) Argentina (oko 16 mil. ha), Indija (oko 9,5 mil. ha), Kina (oko 9 mil. ha) i dr. U našoj zemlji prema podacima Državnog zavoda za statistiku, požnjevena površina soje 2008. godine iznosila je 35 789 ha, uz prosječan prinos od 3 t/ha (Statistički ljetopis 2009.).

Soja uspijeva na mnogim tipovima tala, no najbolje joj odgovaraju duboka prozračna tla, bogata humusom, dobrih vodozračnih odnosa i s pH vrijednošću od 7,0.

Cilj istraživanja

Cilj ovog istraživanja je utvrditi utjecaj kalcizacije i mineralne gnojidbe fosforom na:

1. koncentraciju ukupnih i raspoloživih Zn i Cd u tlu
2. koncentraciju Zn i Cd u listu soje tijekom vegetacije
3. ukupnu koncentraciju Zn i Cd u zrnu soje
4. odnos Zn i Cd u listu i zrnu soje.

2. Pregled literature

Mnoga istraživanja se provode u cilju određivanja sadržaja teških metala u tlima te što i kako utječe na njihovu akumulaciju u biljkama. Posebna pozornost pridaje se toksičnim teškim metalima.

Halamić i sur. (2003.) ispitivali su uzorke tla s područja Sjeverozapadne Hrvatske, u dolini rijeke Save i Drave. Laboratorijskom analizom utvrdili su povišene koncentracije teških metala As, Cd, Pb, i Zn, uglavnom antropogenog podrijetla (zbog povećanog prometa, industrije papira, farmaceutske industrije i dr.). Uzorci tla su sadržavali od 0,4 do 9,4 mg kg⁻¹ Cd. Više od 95% uzoraka je imalo koncentraciju Cd manju od maksimalno dopuštene koncentracije prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN br. 32., 2010.). Povišene koncentracije Cd nađene su u uzorcima tla prikupljenih sa Žumberka, Medvednice i Kalnika, no te koncentracije su prirodnog podrijetla, dok je povišena koncentracija Cd u uzorcima iz doline rijeke Drave posljedica rudarskih aktivnosti u uzvodnom toku rijeke. Prema njihovim analizama oko 10% uzoraka je imalo koncentraciju Zn višu od 300 mg kg⁻¹, što je više od maksimalno dopuštene koncentracije i to u uzorcima prikupljenim u dolini rijeke Save i Drave. Jedan od razloga povišene koncentracije teških metala u dolinama rijeka je taloženje čestica metala u tlo tijekom poplava, dok je manji dio uzrokovan uporabom pesticida, a povećana koncentracija Zn i višegodišnjom uporabom mineralnih gnojiva.

Zagađenost obradivog tla teškim metalima je veliki problem u razvijenim zemljama, budući da se time smanjuju obradive površine. Jedan od načina sanacije onečišćenih tala je fitoekstrakcija, odnosno sadnja biljaka koje akumuliraju teške metale iz tla.

Biljke rodova *Alyssum* spp. i *Thlaspi* spp. se najčešće koriste kao bioakumulatori Zn iz tla te mogu sadržavati više od 1% Zn u suhoj tvari (Kos i sur., 2003. prema Baker i Walker, 1997.).

Wang i sur. (2006.) u svojim istraživanjima ispitali su utjecaj pH vrijednosti tla na unos Cd i Zn u biljnu vrstu *Thlaspi caerulescens*, koja je prirodni hiperakumulator Zn iz tla, jer za

svoj razvoj treba visoke količine Zn, a u suhoj tvari korijena može sadržavati i do 3% Zn. Pokuse su postavili u blizini bivše tvornice za preradu cinka u gradu Palmerton u Pensilvaniji. Uzorci tla prikupljeni su iz površinskog horizonta sa različite udaljenosti od tvornice (1,4 i 4,5 km). Prema rezultatima ispitivanja najveća koncentracija teških metala u izdancima biljke *Thlaspi caerulescens* bila je pri pH vrijednosti 5,27. Niže pH vrijednosti su uvelike povećale ekstrakciju Al, Cd, Mn i Zn iz tla u biljke, zato što se pri nižoj pH vrijednosti povećava njihova pristupačnost. Koncentracija Cd u izdancima biljaka bila je veća pri nižim pH vrijednostima, dok koncentracija Cd u korijenu nije imala značajne promjene ovisno o pH.

Akumulacija teških metala u biljci ovisi o biljnoj vrsti i sorti, svojstvima tla, pH vrijednosti, organskoj tvari, kationskom izmjenjivačkom kompleksu i dr. Glavni faktori koji utječu na akumulaciju Zn i Cd su biljna vrsta, pristupačni oblici Zn i Cd u tlu, omjer Cd:Zn, pH tla, sadržaj klorida u tlu, sadržaj Mn i Fe oksida, organske tvari, N i P gnojiva, plodosmjena i prethodni usjev (Chaney, 2010.). Smanjenjem pH vrijednosti tla povećava se pristupačnost teških metala (Lončarić i sur., 2010.; Lončarić i sur., 2008. b; Tack, 2010.; He i sur., 2005.). Topivost, a time i toksičnost Cd, Zn, Pb, Ni i Cu je povećana kod pH vrijednosti nižih od 6,0 (Miller i Miller, 2000.; Hecl i Tóth, 2009.; Chatterje i Dube, 2006.).

Lončarić i sur. (2010.) ispitivali su sadržaj teških metala u tlima istočnog dijela Hrvatske. Ukupan sadržaj Zn u tlu (60 uzoraka), ekstrakcijom zlatotopkom bio je prosječno 70 mg kg^{-1} Zn, dok je biljci pristupačan Zn, ekstrakcijom pomoću EDTA, prosječno bio $2,4 \text{ mg kg}^{-1}$. Ivezić i sur. (2009.) analizom 74 uzoraka tla istočne Hrvatske utvrdili su koncentracije Cd, te navode da tla prosječno sadrže $0,03 \text{ } \mu\text{g/l}$ Cd.

Huang sur. (1997.) prema rezultatima istraživanja navode da aplikacija EDTA u tlo povećava raspoloživost teških metala, zbog formiranja vodotopivih kompleksa teških metala i kelata.

Lončarić i sur. (2008.) ispitivanjem koncentracija teških metala u tlima kontinentalnog dijela Hrvatske, navode da je koncentracija pristupačnih i ukupnih teških metala u tlu uvelike ovisna o pH vrijednosti tla, te da je pristupačnost teških metala (Fe, Mn, Zn, Cu, Ni i Cd) veća u kiselim tlima u odnosu na karbonatna tla (EDTA i HCl ekstrakcijama).

Lončarić i sur. (2008.) su usporedbom ekstrakcijskih metoda određivanja ukupnih i biljkama pristupačnih mikroelemenata utvrdili da pH reakcija tla ima vrlo značajan utjecaj na biljkama pristupačnu frakciju mikroelemenata, u odnosu na ukupan sadržaj mikroelemenata u tlu. Najviša koncentracija pristupačnih mikroelemenata utvrđena je za Fe, zatim Mn, značajno niža za Cu i Zn, a najniža za Ni, pri čemu je odnos pristupačne i ukupne frakcije bio pod snažnim utjecajem pH vrijednosti tla. Analizirani mikroelementi rezultirali su višim koncentracijama biljkama pristupačnih hraniva u kiselim tlima u odnosu na karbonatna tla.

Prema istraživanju Blake i Goulding (2002.) su najizrazitije ispiranje mikroelemenata i toksičnih metala (Mn, Zn, Cu, Ni i Pb) utvrdili kod kiselih tala s pH vrijednošću nižom od 4. Mn i Cd su najpokretljiviji, ovisno o pH vrijednosti, te su izraženu pokretljivost pokazali kod kiselog tla s pH 5,5 do 6, zatim slijede Zn, Ni i Cu pri pH 5 do 5,5, dok Pb nije pokretljivo do ispod pH 4.

Sajwani i sur. (1996.) prema rezultatima istraživanja navode da unos teških metala u biljku ovisi o biljnoj vrsti, a različito se akumuliraju i u biljne dijelove. Biljne vrste iz porodice leguminoza apsorbiraju veće količine Cd iz tla u korijen, nego što apsorbiraju u stabljiku i mahune.

Cataldo i sur. (1981.) navode da se najveće količine Cd akumuliraju u korijenu, dok se od ukupne količine akumuliranog Cd u korijenu 2% nalazi u listovima, a 8% u sjemenu. Teški metali imaju negativan utjecaj na rast i razvoj leguminoza, te se ne preporuča njihov uzgoj na onečišćenim područjima (Angelova i sur., 2003. prema Chizzola, 1997.). Visoke koncentracije Cd (100 mg kg^{-1}) i Zn (2000 mg kg^{-1}) u tlu reduciraju rast biljaka i smanjuju visinu biljke (Shute i Macfie, 2006.).

Pristupačnost Cd i Zn je povećana u tlima sa niskom pH vrijednošću (Heckman i sur., 1987.). Sumpor u tlu može dovesti do sniženja pH vrijednosti, a značajno povećava mobilnost Cd i Zn (Wang i sur., 2006.). Na unos Cd u biljku utječe pH tla, salinitet, koncentracija Zn, kationski izmjenjivački kompleks tla, sadržaj organske tvari u tlu, tekstura tla i koncentracija Cd u tlu (Adriano, 2001.). Dodavanjem Zn u tlo u koncentraciji od 5 do 50 ppm, povećava se koncentracija Cd u izdancima soje, a količina Zn iznad 50 ppm smanjuje unos Cd u biljku (Adriano, 2001. prema Haghiri, 1974.).

Povećana koncentracija organske tvari u tlu, a time i organskih kiselina dovodi do povećane akumulacije Cd u žitarice, što znači da postoji interakcija između Cd i organskih kiselina te organski vezanog Cd, koji je u takvom obliku mobilan i lakše pristupačan biljkama (Tlustoš i sur., 2006.). Povećana mobilnost cinka u tlima sa visokom koncentracijom karbonata može se objasniti formiranjem labilnih kompleksa cinka i fulvinske kiseline, te njihove ugradnje u organsku tvar tla (Tlustoš i sur., 2006. prema Brown i sur., 1997.).

Shute i Mcfie (2006.) svom istraživanju navode da unos kombinacije Zn i Cd u visokoj koncentraciji u tlo dovodi do smanjenog unosa Zn i povećanog unosa Cd. Prvi razlog povećanog unosa Cd u odnosu na Zn je taj što kombinacija Zn i Cd u tlu dovodi do povećane bioraspoloživosti Cd i smanjene bioraspoloživosti Zn, a drugi je taj što prenositelj Zn i Cd u membrane korijenovih dlačica ima veći afinitet prema Cd nego što ima prema Zn.

Kos i sur. (2003.) ispitivali su utjecaj dodavanja kelata u tlo (EDTA i njezini strukturni analozi). U svom istraživanju ispitali su utjecaj dodavanja 5 mmol kg⁻¹ EDTA u tlo na povećanje unosa Pb, Zn i Cd kod 14 različitih vrsta biljaka, uključujući i tri vrste porodice leguminoza, crvena djetelina (*Trifolium pratense* L.), bijela djetelina (*Trifolium repens* L.) i lucerna (*Medicago sativa* L.). Analizom suhe tvari biljaka sa parcelica kojima je dodano 5 mmol kg⁻¹ EDTA, dobili su povećane koncentracije teških metala u odnosu na kontrolu (0 mmol kg⁻¹ EDTA).

U Hrvatskoj najčešća metoda ekstrakcije biljci pristupačnih teških metala iz tla je metoda pomoću EDTA, dok se ukupan sadržaj teških metala u tlu određuje metodom pomoću zlatotopke (Lončarić i sur., 2010.).

Smolders i McLaughlin (1996.) u svom istraživanju utvrđuju da Cl u tlu stvara različite komplekse sa Cd²⁺ u obliku CdCl²⁻ⁿ (CdCl⁺, (CdCl₂)⁰) i time povećava topivost Cd kao i unos Cd u biljku, direktno ili difuzijom.

Chein i sur. (2003.) su postavili pokus na ultisolu (kiselo tlo, pH 5,2) sa P i K gnojivima u količini 400 mg kg⁻¹ i P i K, u tri različite varijante gnojidbe. Primarni superfosfat, korišten u dvije varijante gnojidbe sadržavao 32 mg kg⁻¹ Cd. Ispitivane kulture bile su riža (*Oryza*

sativa L.), soja (*Glycine max* (L.) Merr.) i divlje proso (*Brachiaria decumbens* Stapf.). Varijantna gnojidbe s primarnim superfosatom (Cd 32 mg kg⁻¹) rezultirala je većim sadržajem Cd u stabljici i korijenu, nego u zrnu soje (zrno 0,54 mg kg⁻¹, stabljika 1,66 mg kg⁻¹ i korijen 1,34 mg kg⁻¹).

Jedna od implikacija djelovanja Cl na unos Cd u biljke je ta da ako se KCl granulira sa fosfornim gnojivima, koja sadrže manje količine Cd, dolazi do povećane apsorpcije Cd u biljke, zbog stvaranja kompleksa Cl-Cd, nego što je to slučaj sa miješanim fosfornim i kalijevim gnojivima (Chien i sur., 2003.).

Analizom biljnog materijala 90 dana starih biljaka soje, Cataldo i sur. (1981.) su 21. dan nakon dodavanja 1,0 μM CdCl₂, utvrdili da se najviša koncentracija Cd nalazi u korijenu, u odnosu na stabljiku, listove i zrno.

Haq i Mallarino (2000.) ispitivali su utjecaj folijarne gnojidbe miješanim gnojivom NPK (u omjerima 3:8:15, 10:4:8 i 8:0:7) u ranoj vegetativnoj fazi razvoja na povećanje prinosa. Ispitivanja su pokazala da folijarna gnojidba u ranim vegetativnim stadijima razvoja na većini ispitivanih lokacija nema većeg utjecaja na povećanje prinosa.

Prema Elsheikh i sur. (2009.) inokulacija soje sojevima *Bradyrhizobium* bakterija (TAL 377 i Isolate-2) je imala utjecaja na povećanje sadržaja proteina, masnoća i minerala (Ca, Cu, Fe, K, Mn, Mg, Na, Co, i Zn) u sjemenu, a primjena ogranskog pilećeg gnojiva smanjila je sadržaj ugljikohidrata u sjemenu.

Prema istraživanjima Angelova i sur. (2003.) od ispitivanih leguminoza soja ima najveću tendenciju apsorpcije teških metala iz tla. Pokusi su provedeni u blizini tvornice obojenih metala (Non-Ferrous-Metal Works, NFMW), pokraj Plovdiva u Bugarskoj. Na onečišćenim površinama je posijana soja (*Glycine max* (L.) Merr), grah (*Phaseolus vulgaris* L.), grašak (*Pisum sativum* L.), leća (*Lens culinaris* Med.) i slanutak (*Cicer arietinum* L.). Kulture su posijane na različitim udaljenostima (0,1 do 15 km) od tvornice, tj. izvora onečišćenja, a za laboratorijske analize uzeti su uzorci tla, korijena, stabljike, listova i sjemena, te ispitivani na koncentraciju Pb, Cu, Zn i Cd. Nakon analize biljnih dijelova, došli su do zaključka da od ispitivanih leguminoza soja najviše akumulira teške metale, i to u

korijen, zatim u listove, sjeme i najmanje u stabljiku. Od svih teških metala, Cd se kod svih ispitivanih leguminoza najviše akumulirao u sjeme. Osim toga, ispitivali su i akumulaciju teških metala u leguminoze te došli do zaključka da se teški metali različito akumuliraju u leguminoze i to redom $Zn > Cu > Pb > Cd$.

Do manjaka Zn kod soje vjerojatno dolazi u tlima sa visokim pH i sa većom količinom P i malo organske tvari. Dušik pogoduje apsorpciji cinka, dok ju željezo sprječava (Vratarić i Sudarić, 2008.).

Prema istraživanju Shute i Macfie (2006.) povećana koncentracija Cd u tlu od 60 mg kg^{-1} negativno utječe na rast soje (sorta S03-W4), te su biljke bile kraće za 40% u odnosu na kontrolu, dok je povećana koncentracija Zn od 2000 mg kg^{-1} reducirala rast biljaka za 55% u odnosu na kontrolu. Analizom biljnog materijala, najveća koncentracija Cd bila je u korijenu, zatim u stabljici i listovima, dok je najmanja koncentracija nađena u mahunama i sjemenu soje. U tlima koja su sadržavala niske koncentracije Cd (0,5, 3,2 i 5,8 mg kg^{-1}), ali u kombinaciji sa Zn (67,4, 107,8 i 127,5 mg kg^{-1}) utvrđene su najviše koncentracije Cd u sjemenu, zbog prisustva Zn u tlu.

Simmons i sur. (2003.) navode da je pH tla glavni faktor koji utječe na mobilnost Cd, te je mobilnost Cd, a time i akumulacija u soji i riži bila viša u tlima kisele reakcije. Nadalje navode da unošenje $CaCO_3$ u kisela tla, koja sadrže veće koncentracije Cd, dovodi do smanjene bioraspoloživosti Cd, zato što se Ca^{2+} zamjenjuje sa Cd^{2+} na površinskom sloju kalcita, te se ostatak Cd^{2+} u otopini tla taloži kao $CdCO_3$. Za uzgoj soje na tlima niže pH reakcije navode da je potrebno provesti kalcizaciju s $CaCO_3$ materijalima, jer se time smanjuje biljkama pristupačan Cd. Koncentracija Cd u soji u je prema njihovim analizama bila viša u stabljikama u usporedbi s koncentraciji u zrnu, dok je koncentracija Zn bila viša u zrnu u odnosu na stabljiku.

Rose i sur. (1981.) ispitivali su utjecaj folijarne gnojidbe zinkom ($ZnSO_4 \times 7 H_2O$) na povećanje prinosa kod četiri kultivara soje (Lee, Forrest, Bragg i Dodds) u New South Walesu. Prihrana cinkom (prije cvatnje soje) dovela je do povećanja prinosa kod sve četiri ispitivane sorte, biljke su bile višeg rasta, većeg sadržaja ulja u zrnu (kod dvije sorte), a u listovima je bio povećan sadržaj cinka i smanjen sadržaj fosfora.

Prilikom ispitivanja gnojidbe Zn na povećanje prinosa, Moraghan i sur. (2005.) utvrdili su da gnojidba karbonatnog tla sa ZnSO_4 ima utjecaj na povećanje prinosa kod tri genotipa soje (BS-8920H, MK 1009 HP i EX9228N).

Dabić i sur. (2009.) na temelju rezultata ispitivanja navode da je najveće povećanje prinosa soje utvrđeno na pokusnim površinama na kojima je provedena mineralna gnojidba od 60 kg N ha^{-1} i $40 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$, uz inokulaciju sjemena kvržičnim bakterijama (*Bradyrhizobium japonicum*) i mikoriznim gljivama (*Glomus* spp.), gdje je prinos bio 45% veći u odnosu na prinos s kontrolnih površina.

Rodriguez i sur. (2008.) su u svojim istraživanjima o utjecaju mineralne i organske gnojidbe na zakiseljavanje tla i povećanje vrijednosti hidrolitičke kiselosti tla, utvrdili povećanje hidrolitičke kiselosti tla u poljskim uvjetima. Kao uzrok povećanja hidrolitičke kiselosti tla, navode da mineralna dušična gnojiva u tlu tijekom procesa hidrolize i nitrifikacije, oslobađaju H^+ ione. Primjena organskih gnojiva također djeluje na povećanje kiselosti tla, zbog oslobađanja H^+ iona mineralizacijom organskog C, N i S iz organskih gnojiva.

Caries i sur. (2000.) su istraživali učinke površinske aplikacije vapnenog materijala (0, 2, 4 i 6 t ha^{-1}) na usvajanje hraniva i prinos soje. Kalcizacije je provedena u oraničnom sloju do 20 cm dubine s ciljem povećanja stupnja zasićenosti tla bazama do 50, 70 i 90%. Površinskom aplikacijom vapnenog materijala povećane su koncentracije P i Mg, a smanjene koncentracije Zn i Mn u biljnoj tvari bez značajnog učinka na prinos zrna soje.

Moreira i sur. (2001.) su poljskim pokusima ispitivali učinak kalcizacije na kiselost tla, pristupačnost hraniva u tlu i prinose kukuruza i soje. Tijekom trogodišnjeg pokusa, najviša doza kalcizacije rezultirala je povećanjem pH vrijednosti i sadržaja Ca u sloju tla dubine od 10 do 20 cm, kao i povećanjem koncentracije Mg i stupnja zasićenosti tla bazama u sloju tla od 10 do 20 cm, te u sloju od 20 do 30 cm. Na lokalitetu sa šestogodišnjim periodom kultivacije uz aplikaciju najviše doze vapnenog materijala, povećala se pH vrijednost, kao i koncentracije Ca i Mg u sloju tla dubine od 10 do 20 cm. Kalcizacija je rezultirala smanjenjem izmjenjivog Al i povećanjem stupnja zasićenosti tla bazama, te povećanjem

koncentracije Ca i Mg u sloju tla dubine od 20 do 30 cm. Primjena kalcizacije nije utjecala na sadržaj N, P, K i S u listovima soje.

Barber (1984.) navodi kako se suvišna kiselost tla smanjuje aplikacijom vapnenih materijala (živo vapno, hidratizirano vapno, mekani i tvrdi vapnenac, lapor te različiti nusproizvodi poput drozge i sličnih materijala). Također navodi da se za kalcizaciju mogu koristiti svi materijali koji sadrže kalcijeve i magnezijeve ione.

Aitken i sur. (1995.) su tijekom petogodišnjih poljskih pokusa procjenjivali laboratorijske metode (titracija s kalcij-hidroksidom, SMP jednostruka puferna metoda, SMP dvostruka puferna metoda, Yuan dvostruka puferna metoda, Mehlich jednostruka puferna metoda) za proračun potrebe u kalcizaciji. Pri tome je utvrđena potreba u kalcizaciji za postizanje pH vrijednosti 5,5 potrebno je 0,4 do 7 t $\text{CaCO}_3 \text{ ha}^{-1}$, a za postizanje pH tla 6,5 potrebno je 1,6 do 12,4 t $\text{CaCO}_3 \text{ ha}^{-1}$.

Haynes i Naidu (1998.) navode da se mineralnom gnojdbom povećava prinos usjeva, budući da se jedan dio organske tvari se vraća u tlo, što povećava i mikrobiološku aktivnost tla.

Rastija i sur. (2010.) su postavili poljski pokus u istočnom dijelu Hrvatske, tijekom četiri godine, na tlu kisele reakcije, radi utvrđivanja djelovanja kalcizacije karbokalkom (0, 15, 30, 45, 60 i 90 t ha^{-1}) na promjenu pH vrijednosti tla. Nakon četvrte godine primjene najviših doza karbokalka (90 t ha^{-1}), dobili značajnu promjenu kisele reakcije tla $\text{pH}_{(\text{KCl})}$ 3,8 (kontrola) u slabo alkalnu reakciju, $\text{pH}_{(\text{KCl})}$ 7,30. Značajno povećanje raspoloživog fosfora u tlu dobili su primjenom 30 t ha^{-1} karbokalka, te se povećanjem doze karbokalka povećavala koncentracija raspoloživog fosfora u tlu.

Mesić i sur. (2003.) su kalcizacijom s 10 i 20 t ha^{-1} CaCO_3 , utvrdili povećanje vrijednosti pH reakcije tla, te je zabilježena povezanost povećanja pH reakcije tla s promjenom vrijednosti hidrolitičke kiselosti i stupnja zasićenosti tla bazama.

Rastija i sur. (2008.) su tijekom dvije godine poljskog pokusa kalcizacije i mineralne gnojdbе, na području istočne Hrvatske, utvrdili da je kalcizacija utjecala na povećanje pH

vrijednosti tla, a time i na vrijednost hidrolitičke kiselosti i stupnja zasićenosti tla bazama. Kombinacija kalcizacije i mineralne gnojidbe rezultirala je nižom pH vrijednošću tla tijekom druge godine istraživanja.

3. Materijal i metode

3.1. Poljski pokus

U blizini sela Rakitovica, u okolici Donjeg Miholjca izabrana su dva lokaliteta na kojima su prema fizikalnim i kemijskim svojstvima determinirana dva različita tipa tla:

1. distrični luvisol (praškasto ilovasto lesivirano tlo)
2. karbonatni regosol (praškasto ilovasti regosol).

Karbonatni regosol nastao je 1986. godine iskopavanjem melioracijskih kanala pri čemu je karbonatni supstrat deponiran po proizvodnoj površini.

Analize tla za postavljanje poljskog pokusa provedene su u proljeće 2003. godine, te je na temelju rezultata postavljen pokus sa 4 tretmana kalcizacije i 3 gnojidbena tretmana (Tablica 1.) s tri ponavljanja prema prikazanoj shemi (Slika 1.).

Tablica 1. Provedeni tretmani kalcizacije i gnojidbe

(A) Kalcizacija	(B) Gnojidba	N:P ₂ O ₅ :K ₂ O
(A1) bez kalcizacije (Luvisol)	(B1) bez gnojidbe	0:0:0
(A2) 10 t ha ⁻¹ karbokalka (Luvisol)	(B2) standardna gnojidba	140-200:150:300
(A3) 20 t ha ⁻¹ karbokalka (Luvisol)	(B3) dvostruka gnojidba fosforom	140-200:300:300
(A4) kalcizacija 1986. (Regosol)		

Veličina svake parcelice pokusa (ukupno 36 parcelice) bila je 70 m² (7 m × 10 m). Na pokusu je u proljeće 2003. provedena kalcizacija prema prikazanim tretmanima (Tablica 1.) s 10 ili 20 t ha⁻¹ karbokalka.

B1	B3	B1	B1
A1 - B2	A2 - B1	A3 - B2	A4 - B2
B3	B2	B3	B3
B1	B3	B1	B2
A3 - B2	A1 - B1	A2 - B2	A4 - B1
B3	B2	B3	B3
B1	B3	B1	B1
A2 - B2	A3 - B1	A1 - B2	A4 - B2
B3	B2	B3	B3

Slika 1. Shema kalcizacijskih i gnojidbenih tretmana na luvisolu i regosolu

Karbokalk je ravnomjerno ručno raspodjeljen po površini pokusnih parcelica, te inkorporiran na dubinu do 30 cm. Suvišna kiselost tla neutralizirana je s 344 g Ca kg⁻¹ i 10,9 g Mg kg⁻¹ karbokalka, pri čemu karbokalk predstavlja sredstvo za kalcizaciju dobiveno kao nuzproizvod u tvornici šećera „Kandit Premier“ u Osijeku tijekom prerade šećerne repe. Laboratorijske analize uzoraka karbokalka provedene su u laboratorijima Zavoda za agroekologiju Poljoprivrednog fakulteta u Osijeku i u agrokemijskom laboratoriju Research Institute for Soil Science and Agrochemistry (RISSAC), Budimpešta. Uzorci karbokalka pripremljeni su razarenjem u zlatotopci (ISO, 1995.), a koncentracije elemenata (Tablica 2.) izmjerene su uporabom ICP-OES. Na temelju koncentracije Ca i Mg utvrđena je vrijednost kalcij-karbonat ekvivalenta (CCE) karbokalka 90.5%. Također je pomoću CCE i veličine čestica utvrđeno da je efektivna neutralizacijska vrijednost karbokalka 69.1%.

Tablica 2. Koncentracije elemenata utvrđene u uzorcima karbokalka

Element	g kg ⁻¹	Element	mg kg ⁻¹
Al	3,620	B	6,275
Ca	344,300	Cd	0,276
K	1,390	Co	0,762
Mg	10,945	Cr	6,630
Na	0,276	Cu	19,350
P	4,653	Fe	2770,000
S	2,660	Mn	151,500
		Mo	0,216
organski C	36,700	Ni	3,115
ukupni N	3,750	Pb	1,390
NH₄-N	0,0192	Sn	0,179
NO₃-N	0,0069	Zn	38,450

U proljeće 2003. godine nakon kalcizacije provedena je mineralna gnojdba za kupus kao prvi usjev u nizu, tijekom 2004. uzgajan je kukuruz, a u sezoni 2004/2005. ozima pšenica. Pokusne površine su nakon pšenice u jesen 2005. gnojene za soju koja je uzgajana 2006. godine. Gnojdbeni tretmani sa standardnom gnojidom koja uključuje 150 kg P₂O₅ ha⁻¹ i 300 kg K₂O ha⁻¹, te s dvostrukom dozom fosfora postavljeni su različitim kombinacijama

pojedinačnih i kompleksnih gnojiva (Tablica 3.). Dvostruka gnojidba fosforom postavljena je zbog utvrđivanja utjecaja kalcizacije na pristupačnost fosfora u tlu.

Tablica 3. Količine pojedinačnih i kompleksnih mineralnih gnojiva, te sumarne količine aktivne tvari u gnojidbama od 2003. do 2006. godine

gnojivo	2003. kupus		2004. kukuruz		2004/05. pšenica		2006. soja	
	NPK	NP2K	NPK	NP2K	NPK	NP2K	NPK	NP2K
6:18:36	834	834	-	-	-	-	-	-
7:20:30	-	-	750	750	500	500	500	500
KCl (60%)	-	-	125	125	250	250	250	250
Tripleks	-	333	-	333	112	444	112	444
Urea	-	-	104	104	140	140	75	75
KAN	555	555	370	370	370	370	260	260
N	200	200	200	200	200	200	140	140
P₂O₅	150	300	150	300	150	300	150	300
K₂O	300	300	300	300	300	300	300	300

U laboratorijima Zavoda za agroekologiju Poljoprivrednog fakulteta u Osijeku i Research Institute for Soil Science and Agrochemistry (RISSAC), analizirani su uzorci tripleksa u kojima je utvrđena značajna količina Zn (3172 mg kg⁻¹), Fe (1986 mg kg⁻¹), Cr (1838 mg kg⁻¹), Mn (34,3 mg kg⁻¹), Ni (26,74 mg kg⁻¹), Cd (12,1 mg kg⁻¹), Mo (6,107 mg kg⁻¹), Pb (2,54 mg kg⁻¹) i Co (0,728 mg kg⁻¹).

3.2. Uzorkovanje tla i biljnog materijala

Svaka je parcelica pokusa uzorkovana sondom za uzimanje uzoraka tla na dubini 0-30 cm prije provođenja kalcizacije i prve gnojidbe, te nakon berbe (žetve) svakog usjeva tijekom 4 uzastopne vegetacije.

Za potrebe ovoga rada korišteni su uzorci tla uzorkovani prije provedbe kalcizacije (proljeće 2003. godine), te u ljeto 2005. godine nakon žetve pšenice, a prije gnojidbe za uzgoj

soje. U obje je navedene godine prikupljeno po 36 uzoraka tla, te je za potrebe ovog istraživanja ukupno analizirano 72 uzorka tla.

Uzorci biljnog materijala soje prikupljeni su tijekom vegetacije i u žetvi. U vrijeme cvjetanja soje prikupljen je uzorak najmlađih fiziološki zrelih listova soje na svakoj pokusnoj parcelici (36 uzoraka). Tijekom žetve soje prikupljeni su uzorci zrna soje (36 uzoraka) i stabljike soje (36 uzoraka) sa svake pokusne parcelice. Ukupno je za potrebe ovog istraživanja analizirano 108 uzoraka soje.

3.3. Analize tla

Analiza pH reakcije tla provedena je u 1:5 (v/v) suspenziji tla u vodi i 1 M KCl otopini prema metodi ISO 10390 (ISO, 1994a). Organska tvar tla je determinirana bikarbonatnom metodom propisanom ISO 14235 (ISO, 1998.), a P i K ekstrahirani su amonij- laktat (AL metodom) metodom prema Egner-Riehm-Domingu (Egner i sur., 1960.). Budući da je regosol alkalne reakcije, fosfor iz tla je ekstrahiran metodom po Olsenu, propisanom ISO 11263 (ISO, 1994b) pomoću NaHCO_3 otopine. Koncentracija fosfora u ekstraktu tla određena je spektrofotometrijski plavom metodom, a koncentracija kalija izmjerena je direktno očitavanjem na AAS-u. Hidrolitička kiselost određena je ekstrakcijom pomoću Na-acetata, a koncentracija lako pristupačnog fosfora i kalija određena je amonij-laktat ekstrakcijom (Egner et al., 1960.).

3.3.1. pH reakcija tla

Negativan logaritam aktivnih H^+ iona u otopini tla ili u vodi predstavlja pH vrijednost, koja je jedan od najvažnijih pokazatelja kemijskih svojstava tla važnih za ishranu bilja. pH vrijednost utječe na biološka, kemijska i fizikalna svojstva tla. pH vrijednost uzoraka tla određena je elektrometrijskim mjerenjem pomoću pH-metra (ISO 10390, 1994.). Aktivna kiselost određena je u suspenziji tla s destiliranom vodom, a izmjenjiva kiselost u 1M KCl otopini.

3.3.2. Sadržaj humusa u tlu

Humus u tlu utječe na niz kemijskih i fizikalnih svojstava. Humus, osim što je izvor biljnih hraniva, osnovni je činitelj strukture tla, tako da povoljno utječe na retenciju vode, sprječava eroziju, olakšava kretanje vode i zraka u tlu i dr.

Sadržaj humusa u uzorcima određen je bikromatnom metodom (ISO 14235, 1994.) koja predstavlja mokro spaljivanje organske tvari tla kalijevim bikromatom. Koncentracija humusa u uzorcima određena je spektrofotometrijski.

3.3.3. Koncentracija AL - pristupačnog fosfora i kalija

Lakopristupačni P i K u tlu određeni su prema Egner-Riehm-Domingu AL metodom (Egner i sur., 1960.) ekstrakcijom tla s amonij laktatom. Koncentracije biljkama pristupačnog kalija utvrđene su direktno iz ekstrakta tla emisijskom tehnikom na AAS-u. Fosfor određen prema AL metodi odnosi se na frakciju topivu u vodi i u slabim kiselinama. Takav fosfor je najznačajniji za ishranu bilja. Fosfor je određen plavom metodom, a njegova koncentracija je izmjerena spektrofotometrijski. Dobiveni rezultati ukazuju na količinu hraniva koja je biljci pristupačna i izražavaju se u mg P_2O_5 i K_2O na $100g^{-1}$ tla (Vukadinović i Bertić, 1989.).

3.3.4. Hidrolitička kiselost

Hidrolitička kiselost (H_y) tla određena je ekstrakcijom tla s Na-acetatom. Uslijed ekstrakcije djelovanjem Na-acetata dolazi do zamjene H^+ i Al^{3+} iona s adsorpcijskog kompleksa tla s alkalnim ionom Na iz Na-acetata, prema propisu ISO 10693 (ISO, 1994.). Nastaje octena kiselina čija se količina utvrđuje titracijom. Hidrolitička kiselost izražava se u $cmol\ kg^{-1}$ tla, a izračunava pomoću formule:

$$H_y = \frac{a \times k \times 10 \times 1,75}{m}$$

gdje je:

a..... utrošak 0,1 N NaOH kod titracije

k..... faktor lužine

1,75.... faktor za korekciju radi nezamjenjenih H^+ iona

m..... alikvotna masa tla (g tla sadržani u ml odpipetiranog filtrata)

Iznos hidrolitičke kiselosti tla koristi se za izračunavanje kapaciteta adsorpcije kationa, stupnja zasićenosti tla alkalijama te određivanja potrebe za kalcizacijom (Vukadinović i Bertić, 1989.).

3.3.5. Određivanje sadržaja karbonata u tlu

Sadržaj karbonata u tlu je određen volumetrijskom metodom (ISO 10693, 1995.) mjerenjem volumena CO₂ koji se iz karbonata tla razvija djelovanjem klorovodične kiseline.

3.3.6. Određivanje sadržaja teških metala u tlu, razaranje tla zlatotopkom (mikrovalna tehnika)

Uzorci tla razoreni su prema slijedećem postupku (ISO 11466, 1995.): 0.5 g zrakosuhog tla u teflonskoj kiveti preliveno je s 12 ml svježe pripremljene zlatotopke (1/3 HNO₃ + 2/3 HCl). Nakon razaranja ekstrahirani uzorci tla su filtrirani u tikvice volumena 100 ml koje su potom dopunjene destiliranom vodom do mjerne oznake. Koncentracije teških metala mjerene su iz ekstrakata tla na ICP-OES-u.

3.3.7. EDTA metoda ekstrakcije teških metala u tlu

Za ekstrakcijsku metodu pomoću EDTA otopine odvagano je 10 g zrakosuhog uzorka u plastičnu bočicu oko 200 ml. Uzorak je preliven pomoću pipete s 20 ml EDTA otopine (smjesa 1 M (NH₄)₂CO₃ i 0,01 M EDTA čija je pH vrijednost pripremljena pomoću HCl ili NH₄OH na 8,6). Uzorci su mučkani 30 minuta na rotacijskoj mućkalici i zatim profiltrirani kroz filter papir “plava traka” u epruvete. Iz ekstrakta je direktno određena koncentracija mikroelemenata na AAS-u ili ICP-OES-u.

3.4. Analize biljne tvari

Uzorci biljne tvari (zrno, listovi i stabljike soje) pripremljeni su za mjerenje koncentracije mikroelemenata razaranjem mokrim postupkom, tj. razaranjem dušičnom kiselinom mikrovalnom tehnikom. U teflonsku kivetu odvagan je 1 g suhog uzorka biljne

tvori i prelijeva s 9 ml 65% HNO_3 i 2 ml 30% H_2O_2 . Nakon razaranja u mikrovalnoj pećnici, otopina uzoraka profiltrirana je kroz dvostruki naborani filter papir u tikvice volumena 50 ml. Otopina uzoraka nadopunjena je do mjerne oznake na odmjernoj tikvici destiliranom vodom.

Koncentracije Zn i Cd u otopinama biljnih uzoraka tla utvrđene su direktnim mjerenjem apsorpcijskom tehnikom na ICP-OES.

3.5. Statistička obrada podataka

Statistička analiza podataka provedena je analizom varijance koristeći Microsoft Excel i SAS for Windows 9.1.3 (SAS Institute Inc., Cary, NC, USA).

4. Rezultati

4.1. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na kemijska svojstva luvisola i regosola

Kalcizacija luvisola provedena 2003. godine značajno je utjecala na promjenu pH reakcije tla (Tablica 4.). Prije postavljanja pokusa nije postojala statistički značajna razlika između vrijednosti pH reakcija na pokusnim površinama koje su naknadno kalcizirane, tj. gnojene različitim gnojidbenim tretmanima. Raspon trenutne kiselosti uzoraka luvisola ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$) prije postavljanja pokusa iznosio je 5,18-5,36, a još uži je bio raspon supstitucijske kiselosti tla (pH_{KCl}) prije kalcizacije 4,00-4,05.

Međutim, kalcizacija je očekivano značajno utjecala na promjenu pH reakcije tla jer je nakon tri vegetacije (kupus, kukuruz i pšenica), a prije postavljanja pokusa sa uzgojem soje, najniža kiselost utvrđena na nekalciziranim pokusnim površinama luvisola (pH_{KCl} 4,16 i $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ 5,47), značajno je viša pH reakcija na površinama kalciziranim s 10 t ha^{-1} karbokalka (pH_{KCl} 5,04 i $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ 6,19), a još viša na površinama kalciziranim s 20 t ha^{-1} karbokalka (pH_{KCl} 6,00 i $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ 6,72).

Tablica 4. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na pH reakciju luvisola

	tretmani kalcizacije			tretmani gnojidbe		
	(0) kontrola	(Ca1) 10 t/ha	(Ca2) 20 t/ha	(0) kontrola	(P1) NPK	(P2) NP2K
pH_{KCl} 2003. prije kalcizacije	4,01 ns	4,01	4,03	4,00 ns	4,01	4,05
pH_{KCl} 2005. prije soje	4,16 c	5,04 b	6,00 a	5,22 ns	5,01	4,97
$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ 2003. prije kalcizacije	5,18 ns	5,27	5,36	5,18 ns	5,31	5,32
$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ 2005. prije soje	5,47 c	6,19 b	6,72 a	6,15 ns	6,14	6,09

razlike između vrijednosti u redu koje sadrže istu slovnú oznaku nisu statistički značajne (razina 99%)

ns = not significant = razlike nisu statistički značajne

Mineralna gnojidba nije statistički značajno utjecala na promjenu pH reakcije tla (Tablica 4.) iako je najniža pH reakcija utvrđena na površinama s najintenzivnijom gnojidbom (pH_{KCl} 4,97), a najviša na kontrolnim površinama bez gnojidbe (pH_{KCl} 5,22).

Provedena kalcizacija luvisola značajno je utjecala na smanjenje hidrolitičke kiselosti tla (Tablica 5.) prije sadnje soje (2005.). Nakon kalcizacije s 10 t ha⁻¹, hidrolitička kiselost se značajno smanjila (2,95) u odnosu na nekalcizirane pokusne površine luvisola (4,47), a još više se smanjila nakon kalcizacije s 20 t ha⁻¹ karbokalka (0,86).

Tablica 5. Utjecaj kalcizacije na hidrolitičku kiselost i zasićenost luvisola bazama (BS)

	Hy cmol (+) kg ⁻¹			BS (%)		
	(0)	(Ca1)	(Ca2)	(0)	(Ca1)	(Ca2)
	kontrola	10 t/ha	20 t/ha	kontrola	10 t/ha	20 t/ha
2005. prije soje	4,47 a	2,95 b	0,86 c	52,2 c	66,3 b	89,6 a

razlike između vrijednosti u redu koje sadrže istu slovnu oznaku nisu statistički značajne (razina 99%)

Smanjenjem hidrolitičke kiselosti luvisola, očekivano je došlo do povećane zasićenosti adsorpcijskog kompleksa tla bazama (Tablica 5.), te je najviša zasićenost tla bazama (89,6 %) bila na površinama s najvišom količinom karbokalka.

U ispitivanim tlama prije provođenja kalcizacije (2003.) nije postojala statistički značajna razlika u raspoloživosti fosfora na pokusnim površinama na kojima je kasnije izvršena kalcizacija i mineralna gnojidba (Tablica 6.). Čak je i prosječna opskrbljenost regosola bila u istoj razini statističke značajnosti sa svim analiziranim površinama luvisola.

Tablica 6. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na raspoloživi fosfor u tlu (AL-P₂O₅)

	tretmani kalcizacije				tretmani gnojidbe		
	(0)	(Ca1)	(Ca2)	regosol	(0)	(P1)	(P2)
	kontrola	10 t/ha	20 t/ha		kontrola	NPK	NP2K
2003. prije kalcizacije	20,2 ns	21,1	21,6	22,4	20,7 ns	20,5	21,2
2005. prije soje	21,0 b	24,2 ab	26,7 a	19,4 b	18,3 c	23,1 b	27,1 a

razlike između vrijednosti u redu koje sadrže istu slovnu oznaku nisu statistički značajne (razina 99%)

ns = not significant = razlike nisu statistički značajne

Količina raspoloživog fosfora u tlu na kontrolnom je tretmanu (bez gnojidbe) prije pokusa sa sojom (2005.) bila 2,4 mg 100g⁻¹ niža nego prije kalcizacije i prve gnojidbe (18,3 u odnosu na 20,7). S druge strane, početna je raspoloživost fosfora statistički vrlo značajno povećana tretmanima mineralne gnojidbe, manje jednostrukom dozom fosfora (tretman NPK, 23,1 mg 100g⁻¹), a još više gnojidbom s dvostrukom dozom fosfora (tretman NP2K, 27,1 mg

100g⁻¹). Kalcizacija je rezultirala povećanjem raspoloživosti fosfora u tlu, te je najviša raspoloživost fosfora bila nakon kalcizacije s 20 t ha⁻¹ (26,7). Statistički značajno veća raspoloživost fosfora prije sjetve soje (2005.) bila je na tretmanima kalcizacije s 10 t ha⁻¹ (24,2) u odnosu na nekalcizirane pokusne površine luvisola (kontrola) i površine karbonatnog regosola (Tablica 6.). Između površina nekalciziranog luvisola i karbonatnog regosola nije postojala statistički značajna razlika raspoloživog fosfora u tlu.

Kalcizacija nije imala statistički značajnog utjecaja na raspoloživost kalija (Tablica 7.). Međutim, raspoloživost kalija u regosolu bila je statistički vrlo značajno niža u odnosu na sve pokusne površine luvisola, kako prije kalcizacije, tako i nakon kalcizacije. Prije kalcizacije i prve gnojidbe pokusne su parcelice bile ujednačeno opskrbljene raspoloživim kalijem, ali su gnojidbeni tretmani tijekom tri vegetacije do pred sjetvu soje (2005.) rezultirali značajnim povećanjem raspoloživosti kalija u tlu (21,6 i 22,8) u odnosu na kontrolni tretman bez gnojidbe (13,2). Na kontrolnom je tretmanu raspoloživost kalija smanjena za 5,2 mg 100g⁻¹ u odnosu na početnu raspoloživost kalija.

Tablica 7. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na raspoloživi kalij u tlu (AL-K₂O)

	tretmani kalcizacije				tretmani gnojidbe		
	(0)	(Ca1)	(Ca2)	regosol	(0)	(P1)	(P2)
	kontrola	10 t/ha	20 t/ha		kontrola	NPK	NP2K
2003. prije kalcizacije	19,1 a	21,0 a	21,3 a	13,4 b	18,4 ns	18,2	19,1
2005. prije soje	22,0 a	22,1 a	20,7 a	12,1 b	13,2 b	21,6 a	22,8 a

razlike između vrijednosti u redu koje sadrže istu slovnju oznaku nisu statistički značajne (razina 99%)
ns = not significant = razlike nisu statistički značajne

Analizom pokusnih površina prije kalcizacije ustanovljena je ukupna koncentracija Zn i Cd na svim pokusnim parcelicama (razaranje sa zlatotopkom, AR), te koncentracija Zn i Cd ekstrahiranih EDTA otopinom (Tablica 8.). Ekstrakcija EDTA otopinom koristi se radi utvrđivanja pristupačnosti mikroelemenata biljkama, te su stoga koncentracije utvrđene EDTA ekstrakcijom označene kao raspoložive koncentracije Zn i Cd.

Tablica 8. Ukupne (AR) i raspoložive (EDTA) koncentracije (mg kg^{-1}) Zn i Cd prije kalcizacije (2003.)

	Ukupno (mg kg^{-1}) (AR)		Raspoloživo (mg kg^{-1}) (EDTA)		(EDTA/AR) $\times$ 100 (%)	
	Zn	Cd	Zn	Cd	Zn	Cd
Distrični luvisol	62,2 b	0,25 b	0,84 a	0,064 ns	1,35 a	25,6 a
Karbonatni regosol	69,3 a	0,43 a	0,73 b	0,055 ns	1,05 b	12,8 b

razlike između vrijednosti u kolonama koje sadrže istu slovnu oznaku nisu statistički značajne (razina 99%)
ns = not significant = razlike nisu statistički značajne

Koncentracija ukupnog Zn i Cd značajno je viša u karbonatnom regosolu (69,3 i 0,43 mg kg^{-1}) u odnosu na distrični luvisol (62,2 i 0,25). Za razliku od ukupne količine Zn u tlu, raspoložive količine Zn su značajno veće u distričnom luvisolu (0,84) u odnosu na karbonatni regosol (0,73). Količina raspoloživog Cd u tlu također je viša u distričnom luvisolu (0,064) u odnosu na karbonatni regosol (0,055), no ta razlika nije statistički značajna (Tablica 8.).

Postotak raspoloživih koncentracija od ukupnih koncentracija Zn i Cd značajno je veći u distričnom luvisolu (1,35 i 25,6) nego u karbonatnom regosolu. Iako karbonatni regosol ima veću ukupnu koncentraciju Zn i Cd, veća je koncentracija Zn i Cd ekstrahirana EDTA otopinom u distričnom luvisolu (Tablica 8.).

Kalcizacija distričnog luvisola nije imala značajnog utjecaja na ukupne (AR) i raspoložive (EDTA) koncentracije Zn i Cd (Tablica 9.). Ukupne koncentracije Zn u luvisolu prije sjetve soje bile su u rasponu 62,8 do 63,0 mg kg^{-1} , dok su koncentracije Cd bile 0,29 do 0,34 mg kg^{-1} . Karbonatni regosol je imao statistički značajno višu ukupnu koncentraciju Zn (70,3) i Cd (0,53) u odnosu na pokusne površine luvisola. Ukupna koncentracija Zn i Cd i nakon kalcizacije luvisola bila je niža u odnosu na karbonatni regosol.

Raspon raspoloživih koncentracija Cd prije sjetve soje na različito kalciziranim površinama luvisola i na regosolu bio je 0,059 do 0,068 mg kg^{-1} , a razlike između tala i kalcizacijskih tretmana nisu bile statistički značajne. Nešto je širi bio raspon raspoloživih koncentracija Zn (Tablica 9.) koji se kretao od 0,89 mg kg^{-1} na regosolu do 1,37 mg kg^{-1} na nekalciziranom luvisolu, ali statističke značajnosti tih razlika nisu utvrđene.

Tablica 9. Utjecaj kalcizacije distričnog luvisola na ukupne (AR) i raspoložive (EDTA) koncentracije (mg kg^{-1}) Zn i Cd na luvisolu i regosolu prije pokusa soje (2005.)

	Ukupno (mg kg^{-1}) (AR)		Raspoloživo (mg kg^{-1}) (EDTA)	
	Zn	Cd	Zn	Cd
Kalcizacija luvisola				
(0) Bez kalcizacije	62,8 b	0,29 b	1,37 ns	0,068 ns
(Ca) Kalcizacija	65,0 b	0,30 b	1,14	0,065
(2 Ca) Dvostruka kalcizacija	63,0 b	0,34 b	1,30	0,059
Karbonatni regosol	70,3 a	0,53 a	0,89	0,062

razlike između vrijednosti u kolonama koje sadrže istu slovnu oznaku nisu statistički značajne (razina 99%)
ns = not significant = razlike nisu statistički značajne

Mineralna gnojidba nije imala statistički značajnog utjecaja na ukupnu koncentraciju Zn i Cd, kao niti na raspoloživi Zn (Tablica 10.), iako je mineralna gnojidba rezultirala povećanjem i ukupnog i raspoloživog Zn, ali su razlike vrlo male. Međutim, mineralna je gnojidba statistički vrlo značajno utjecala na povećanje koncentracije Cd ekstrahiranog EDTA otopinom. Iako je utvrđeno povećanje raspoloživog Cd standardnom gnojidbom (NPK) u odnosu na kontrolu bez gnojidbe, te gnojidom s dvostrukom količinom fosfora (NP2K) u odnosu na standardnu gnojidbu, statistički su značajne razlike samo između negnojenog tretmana i tretmana s dvostrukom količinom fosfora.

Tablica 10. Utjecaj gnojidbe na ukupne (AR) i raspoložive (EDTA) koncentracije (mg kg^{-1}) Zn i Cd u tlu prije pokusa soje (2005.)

	Ukupno (mg kg^{-1}) (AR)		Raspoloživo (mg kg^{-1}) (EDTA)	
	Zn	Cd	Zn	Cd
Gnojidbeni tretmani				
(0) Bez gnojidbe	64,9 ns	0,37ns	1,14 ns	0,059 b
(NPK) Jednostruka P gnojidba	65,3	0,34	1,15	0,063 ab
(NP2K) Dvostruka P gnojidba	65,6	0,39	1,24	0,067 a

razlike između vrijednosti u kolonama koje sadrže istu slovnu oznaku nisu statistički značajne (razina 99%)
ns = not significant = razlike nisu statistički značajne

4.2. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na prinos soje

Prinos zrna soje na različito kalciziranim pokusnim površinama distričnog luvisola je prosječno bio 3,4 do 3,9 t ha⁻¹ (Tablica 11.), dok je prosječno najmanji prinos zrna soje utvrđen na površinama karbonatnog regosola (2,1). Pri tome su razlike prinosa na regosolu statsitički značajno manje od svih prinosa na luvisolu bez obzira na kalcizacijske tretmane među kojima nije bilo statistički značajnih razlika.

Tablica 11. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na prinos zrna soje (t/ha)

gnojidba	distrični luvisol			regosol	prosjeak
	(0) kontrola	(Ca1) 10 t/ha	(Ca2) 20 t/ha		
(0) kontrola	2,7 b	2,8 b	3,5 b	1,5 b	2,7 b
(P1) 140:150:300	3,7 a	4,0 a	3,6 b	2,6 a	3,5 a
(P2) 140:300:300	3,8 a	4,1 a	4,4 a	2,2 a	3,6 a
Prosjeak	3,4 A	3,6 A	3,9 A	2,1 B	

razlike između vrijednosti u koloni ili redu koje sadrže istu slovnju oznaku nisu statistički značajne (razina 99%)

Prosječan učinak gnojidbe na povećanje prinosa statistički je vrlo značajan, pri čemu je značajana razlika oba gnojidbena tretmana u odnosu na kontrolu bez gnojidbe, a razlika između standardne gnojidbe i gnojidbe s dvostrukom dozom fosfora nije statistički značajna (Tablica 11.).

Takav je učinak gnojidbe utvrđen i analizom prinosa na regosolu, te na nekalciziranom luvisolu i na luvisolu kalciziranom s 10 t ha⁻¹ karbokalka. Jedina je posebnost učinka gnojidbe na površinama luvisola kalciziranog dvostrukom dozom od 20 t ha⁻¹ karbokalka, gdje je na negnojnim površinama postignut prinos soje gotovo isti prinosu na površinama sa standardnom gnojidbom, a statistički značajnim porastom prinosa rezultirala je gnojidba s dvostrukom količinom fosfora (Tablica 11.).

4.3. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na koncentraciju Zn i Cd u soji

Usporedbom prosječnih koncentracija Zn u listu stabljici i zrnu soje na svim pokusnim parcelicama, utvrđena je najveća koncentracija Zn u listu (44,1 mg kg⁻¹), nešto niža u zrnu (40,5), a prosječno čak 5 puta niža u stabljici (8,6) soje (Tablica 12.). Pri tome su sve navedene koncentracije statistički vrlo značajno različite.

Između koncentracije Cd u listu (0,156) i koncentracije Cd u zrnu soje (0,141) nema statistički značajnih razlika, no koncentracija Cd u stabljici (0,251) statistički je značajno veća.

Tablica 12. Usporedba koncentracije Zn i Cd (mg kg⁻¹) u listu, stabljici i zrnu (prosjek za sve tretmane pokusa)

Dijelovi soje	mg kg ⁻¹		Relativni udio u odnosu na list		Odnos
	Zn	Cd	Zn	Cd	Zn/Cd
List	44,1 a	0,156 b	100	100	283
Stabljika	8,6 c	0,251 a	20	161	34
Zrno	40,5 b	0,141 b	92	90	287

razlike između vrijednosti u kolonama koje sadrže istu slovnu oznaku nisu statistički značajne (razina 99%)

Relativni udio Zn u odnosu na list u zrnu je soje visok (92), dok je u stabljici vrlo nizak i iznosi svega 20 %. Za razliku od Zn, Cd je najviše bilo u stabljici, te je relativna koncentracija Cd u stabljici u odnosu na list čak 161, dok je u zrnu udio Cd 90 %, što je vrlo blizu relativnom udjelu Zn u zrnu.

Odnosi Zn i Cd također su vrlo slični u listu i zrnu (283 do 287), dok je u stabljici Zn/Cd odnos vrlo nizak i iznosi samo 34.

4.3.1. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na koncentraciju Zn u listu, stabljici i zrnu soje

Tretmani kalcizacije i gnojidbe različito su utjecali na promjenu koncentracije Zn (mg kg⁻¹) u listu, stabljici i zrnu soje (Tablica 13.)

Tablica 13. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na koncentraciju Zn (mg kg⁻¹) u listu, stabljici i zrnu soje

LIST SOJE	Gnojidba			
Kalcizacija	kontrola	NPK	NP2K	Prosjek
(0) Bez kalcizacije	54,7	53,8 a	49,3	52,6 a
(Ca) Kalcizacija	46,2	49,6 ab	48,7	48,2 a
(2 Ca) Dvostruka kalcizacija	39,6	39,8 ab	37,2	38,8 b
Karbonatni regosol	40,0	34,1 b	36,5	36,8 b
Prosjek	45,1	44,3	42,9	44,1
STABLJICA SOJE	Gnojidba			
Kalcizacija	kontrola	NPK	NP2K	Prosjek
(0) Bez kalcizacije	9,6	10,3 ab	8,2 ab	9,4 ab
(Ca) Kalcizacija	11,4	10,5 a	9,3 a	10,4 a
(2 Ca) Dvostruka kalcizacija	8,3	7,3 bc	5,5 b	7,0 c
Karbonatni regosol	10,1 A	6,3 B c	6,8 B ab	7,7 bc
Prosjek	9,8 A	8,6 AB	7,4 B	8,6
ZRNO SOJE	Gnojidba			
Kalcizacija	kontrola	NPK	NP2K	Prosjek
(0) Bez kalcizacije	42,2 ab	42,0	40,4	41,5 ab
(Ca) Kalcizacija	39,9 ab	41,2	38,4	39,8 bc
(2 Ca) Dvostruka kalcizacija	36,3 b	37,3	36,4	36,7 c
Karbonatni regosol	46,0 a	41,8	44,6	44,1 a
Prosjek	41,1	40,6	39,9	40,5

abc - razlike između vrijednosti u kolonama (kalcizacijski tretmani) koje sadrže isto malo slovo nisu statistički značajne (razina 95%)

ABC - razlike između vrijednosti u redovima (gnojidbeni tretmani) koje sadrže isto veliko slovo nisu statistički značajne (razina 95%)

Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na koncentraciju **Zn** u listu soje

Generalni učinak kalcizacije je smanjenje koncentracije Zn u listu soje. Analizom utjecaja jednostruke i dvostruke kalcizacijske doze, te regosola u odnosu na nekalcizirani kiseli luvisol, utvrđen je pad koncentracije Zn u listu soje u nizu kontrola bez kalcizacije – jednostruka kalcizacija – dvostruka kalcizacija – regosol. Dakle, najviša je koncentracija Zn u listu soje utvrđena na nekalciziranim površinama luvisola, a najniža na regosolu. Pri tome je utvrđena statistički značajna razlika učinka dvostruke i jednostruke kalcizacije, a nisu značajne razlike tretmana bez kalcizacije u odnosu na jednostruku kalcizaciju, te regosola u odnosu na dvostruku kalcizaciju. Slično je utvrđeno i usporedbom učinka kalcizacije na tretmanima gnojenim standardnom gnojidbom (NPK), a na tretmanima bez gnojidbe, te na tretmanima s dvostrukom gnojidbom fosforom, trend smanjenja koncentracije Zn je isti, ali bez statistički značajnih razlika.

Gnojidba, za razliku od kalcizacijskih tretmana, nije statistički značajno utjecala na koncentraciju Zn u listu soje, iako je prosječno najniža koncentracija Zn utvrđena uz najvišu dozu fosfora.

Prosječna koncentracija Zn u listu soje neovisno o tretmanima gnojidbe i kalcizacije bila je 44,1 mg kg⁻¹, a kretala se od 34,1 na standardno gnojenom regosolu do 54,7 na negnojenom nekalciziranom luvisolu.

Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na koncentraciju **Zn** u stabljici soje

Kalcizacija je imala sličan učinak i na koncentraciju Zn u stabljici soje, jer su prosječno najniže koncentracije utvrđene na površinama bez kalcizacije i uz nižu kalcizacijsku dozu, a između ta dva tretmana nije bilo statistički značajne razlike. Također, statistički značajno niža koncentracija Zn utvrđena je na tretmanima dvostruke kalcizacije i regosola, među kojima također nije bilo značajne razlike. Međutim, za razliku od lista, najniža koncentracija Zn utvrđena je na tretmanima dvostruke kalcizacije, a najviša na tretmanima jednostruke kalcizacije.

Također, utvrđena je vrlo značajna interakcija između gnojidbe i kalcizacije budući je učinak kalcizacije različit na različitim gnojidbenim tretmanima. Tako je najniža koncentracija Zn uz standardnu gnojidbu utvrđena na regosolu, a uz dvostruku gnojidbu fosforom na luvissolu uz tretman dvostruke kalcizacije. Na tretmanima bez gnojidbe učinak različitih tretmana kalcizacije na koncentraciju Zn u stabljici nije bio statistički značajan.

Međutim, prosječan učinak gnojidbe na koncentraciju Zn u stabljici soje bio je vrlo značajan, jer je intenziviranje gnojidbe fosforom smanjilo koncentraciju Zn u soji. Statistički značajno smanjenje koncentracije Zn u stabljici soje utvrđeno je između tretmana bez gnojidbe i tretmana s dvostrukom gnojidbom fosfora. Tretman standardne gnojidbe rezultirao je koncentracijom Zn koja je bila niža od kontrolne bez gnojidbe i viša od dvostruke gnojidbe fosforom, ali razlike nisu statistički značajne.

Prosječna koncentracija Zn u stabljici, neovisno o tretmanima gnojidbe i kalcizacije bila je 8,6 mg kg⁻¹. Najniža je koncentracija utvrđena nakon dvostruke kalcizacije i dvostruke gnojidbe fosforom, a najveća na negnojenoj površini nakon jednostruke kalcizacije.

Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na koncentraciju Zn u zrnu soje

Najniža koncentracija Zn u zrnu soje utvrđena je na tretmanu dvostruke kalcizacije luvissola, kako prosječno tako i na svakom pojedinom gnojidbenom tretmanu. Ipak, ta je razlika potvrđena samo na kontrolnom gnojidbenom tretmanu, te u prosjeku za sve uzorke. Smanjenje kalcizacije od dvostruke preko jednostruke do izostanka kalcizacije, rezultiralo je porastom koncentracije Zn u zrnu soje na svim gnojidbenim tretmanima. Najviša je koncentracija Zn u zrnu soje utvrđena na regosolu, ali ta koncentracija ni u jednom slučaju nije bila statistički značajno veća od koncentracija utvrđenih u zrnu soje na nekalciziranom luvissolu.

Gnojidba nije statistički značajno utjecala na promjenu koncentracije Zn u zrnu soje, iako je standardna gnojidba rezultirala nižom koncentracijom Zn u odnosu na kontrolni tretman bez gnojidbe, a gnojidba dvostrukom količinom fosfora još nižom koncentracijom (Tablica 13.).

Prosječna koncentracija Zn u zrnu soje, neovisno o tretmanima gnojidbe i kalcizacije bila je 40,5 mg kg⁻¹. Najviša je koncentracija utvrđena na negnojnim površinama na regosolu, a najniža na negnojnim površinama dvostruko kalciziranog luvisola.

4.3.2. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na koncentraciju Cd u listu, stabljici i zrnu soje

Tretmani gnojidbe i kalcizacije imali su različit utjecaj na promjenu koncentracije Cd u listu, stabljici i zrnu soje (Tablica 14.).

Tablica 14. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na koncentraciju Cd (mg kg⁻¹) u listu, stabljici i zrnu soje

LIST SOJE	Gnojidba			
Kalcizacija	kontrola	NPK	NP2K	Prosjek
(0) Bez kalcizacije	0,235 B a	0,298 A a	0,237 B a	0,257 a
(Ca) Kalcizacija	0,139 B ab	0,221 A ab	0,270 A a	0,210 a
(2 Ca) Dvostruka kalcizacija	0,090 B bc	0,142 A bc	0,160 A a	0,131 b
Karbonatni regosol	0,025 c	0,025 c	0,030 b	0,027 c
Prosjek	0,122 B	0,172 A	0,174 A	0,156
STABLIKA SOJE	Gnojidba			
Kalcizacija	kontrola	NPK	NP2K	Prosjek
(0) Bez kalcizacije	0,359 B a	0,445 A a	0,464 A a	0,423 a
(Ca) Kalcizacija	0,252 B ab	0,360 A ab	0,369 A ab	0,327 a
(2 Ca) Dvostruka kalcizacija	0,200 ab	0,197 bc	0,187 bc	0,195 b
Karbonatni regosol	0,057 b	0,050 c	0,071 c	0,060 c
Prosjek	0,217 B	0,264 A	0,273 A	0,251
ZRNO SOJE	Gnojidba			
Kalcizacija	kontrola	NPK	NP2K	Prosjek
(0) Bez kalcizacije	0,199 B a	0,275 A a	0,282 A a	0,252 a
(Ca) Kalcizacija	0,113 B b	0,213 A ab	0,240 A a	0,189 ab
(2 Ca) Dvostruka kalcizacija	0,092 B b	0,131 AB b	0,160 A a	0,128 b
Karbonatni regosol	0,007 c	0,010 c	0,005 b	0,007 c
Prosjek	0,103 B	0,157 A	0,163 A	0,141

abc - razlike između vrijednosti u kolonama (kalcizacijski tretmani) koje sadrže isto malo slovo nisu statistički značajne (razina 95%)

ABC - razlike između vrijednosti u redovima (gnojdbeni tretmani) koje sadrže isto veliko slovo nisu statistički značajne (razina 95%)

Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na koncentraciju **Cd** u listu soje

Generalni učinak kalcizacije je smanjenje koncentracije Cd u listu soje, a suprotan je učinak provedene gnojidbe koja je rezultirala povećanjem koncentracije Cd (Tablica 14.).

Kalcizacija je statistički značajno smanjila koncentraciju Cd u listu soje, ali samo dvostruka doza kalcizacije u odnosu na tretmane kontrole bez kalcizacije i jednostruke kalcizacije između kojih nije bilo značajnih razlika. Također, koncentracija Cd u listu soje na regosolu bila je statistički vrlo značajno niža u odnosu na sve kalcizacijske tretmane na luvisolu. Kalcizacija je vrlo sličan učinak imala i na svim gnojidbenim tretmanima, trend je uvijek isti, najviša koncentracija Cd na nekalciziranim površinama luvisola, slijedi pad uslijed kalcizacije, a najniže su koncentracije Cd u uzorcima lista soje na regosolu. Međutim, statističke značajnosti utjecaja kalcizacije različite su na različitim gnojidbenim tretmanima.

Gnojidba je također vrlo značajno utjecala na koncentraciju Cd u listu soje, pri čemu nije bilo razlike između standardne gnojidbe i dvostruke gnojidbe fosforom, ali su obje gnojidbe rezultirale statistički značajnim povećanjem koncentracije Cd u listu soje u odnosu na kontrolu bez gnojidbe. Navedeni učinak gnojidbe utvrđen je samo na luvioslu, dok na regosolu gnojidba nije imala značajan učinak na koncentraciju Cd u listu soje.

Prosječna koncentracija Cd u listu soje, neovisno o tretmanima gnojidbe i kalcizacije bila je $0,156 \text{ mg kg}^{-1}$. Najniža je koncentracija utvrđena na negnojnom regosolu (0,025), a najviša na standardno gnojnim površinama nekalciziranog luvisola.

Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na koncentraciju **Cd** u stabljici soje

U svim je uzorcima u stabljici soje utvrđena viša koncentracija Cd nego u listu, jasan je i statistički vrlo značajan utjecaj kalcizacije na pad koncentracije Cd, te suprotan učinak standardne i dvostruke gnojidbe fosforom.

Najniža je koncentracija Cd utvrđena u stabljici soje uzgajane na regosolu, bez obzira na gnojidbeni tretman, prosječno je statistički značajno veća koncentracija Cd utvrđena i uz dvostruku kalcizaciju, a smanjenje kalcizacijske doze rezultiralo je dopunskim statistički

značajnim povećanjem koncentracije Cd u stabljici soje. Konačno, najveća je koncentracija neovisno o gnojidbenom tretmanu utvrđena u uzorcima soje s površina nekalciziranog luvisola, ali koncentracije nisu bile značajno niže od uzoraka s jednostruko kalciziranih površina. Standardna gnojidba i dvostruka gnojidba fosforom statistički su značajno utjecali na povećanje koncentracije Cd u odnosu na tretman bez gnojidbe u prosjeku za sve tretmane kalcizacije, te na nekalciziranom i jednostruko kalciziranom luvisolu. Navedeni je učinak gnojidbe izostao na dvostruko kalciziranom luvisolu i na regosolu.

Koncentracija Cd u stabljici soje, neovisno o različitim tretmanima gnojidbe i kalcizacije prosječno je $0,251 \text{ mg kg}^{-1}$. Najniža koncentracija Cd utvrđena je u stabljici soje na regosolu, a najviša na nekalciziranom luvisolu uz dvostruku gnojidbu fosforom.

Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na koncentraciju **Cd** u zrnu soje

Kalcizacija je statistički vrlo značajno utjecala na pad koncentracije Cd u zrnu soje, što je utvrđeno prosječno za uzorke svih gnojidbenih tretmana (Tablica 13.), te za kontrolne tretmane bez gnojidbe i uz standardnu gnojidbu. Još je značajniji utjecaj na smanjenje koncentracije Cd u zrnu soje imao uzgoj soje na regosolu u odnosu na sve tretmane kalcizacije na luvisolu.

Gnojidba je također vrlo značajno utjecala na promjenu koncentracije Cd u zrnu soje, ali su standardna gnojidba i gnojidba dvostrukim dozama fosfora jednako utjecali na statistički značajno povećanje koncentracije Cd u odnosu na kontrolu bez gnojidbe. Potvrđena je statistička značajnost takvog učinka na luvisolu bez kalcizacije, na luvisolu s jednostrukom kalcizacijom, nešto je manja značajnost na luvisolu s dvostrukom kalcizacijom, a uopće nema razlika na regosolu.

Prosječna koncentracija Cd u zrnu u uzorcima, neovisno o tretmanima gnojidbe i kalcizacije bila je $0,141 \text{ mg kg}^{-1}$. Najniže su koncentracije utvrđene na regosolu, a najviša na nekalciziranom luvisolu uz dvostruku gnojidbu fosforom.

5. Rasprava

5.1. Promjene kemijskih svojstava tla

Kemijska svojstva distričnog luvisola su se mijenjala ovisno o tretmanima mineralne gnojidbe i kalcizacije karbokalkom. Rezultati istraživanja pokazali su očekivanu promjenu reakcije luvisola utjecajem kalcizacije karbokalkom i mineralnom gnojadbom.

5.1.1. Promjena vrijednosti pH reakcije luvisola

Primjena karbokalka na pokusnim površinama luvisola utjecala je na neutralizaciju suvišne kiselosti tla. Povećanjem doze karbokalka, očekivano se i povećavala vrijednost pH reakcije tla, odnosno smanjivala kiselost luvisola. Prema očekivanju, najniža pH vrijednost utvrđena je na pokusnim površinama luvisola koje nisu kalcizirane, te je najniža vrijednost supstitucijske kiselosti (pH_{KCl}) iznosila 4,16, a najniža vrijednost trenutne kiselosti ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$) iznosila je 5,47. Najviša pH vrijednost je očekivano bila na pokusnim površinama kalcizacije s 20 t ha^{-1} karbokalka, te supstitucijska kiselost (pH_{KCl}) iznosila 6,00, a najniža vrijednost trenutne kiselosti ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$) iznosila je 6,72. Povećanje pH vrijednosti kiselog tla, također su poljskim pokusom aplikacije karbokalka, utvrdili Rastija i sur. (2008.) i to primjenom 10 t ha^{-1} karbokalka. Rastija i sur. (2010.) primjenom karbokalka dobili su značajnu promjenu pH reakcije tla iz vrlo kisele u blago alkalnu, dok je dolomit utjecao na povećanje pH reakcije kod viših doza aplikacije. Povećanje pH vrijednosti tla ovisno o kalcizacijskim tretmanima utvrdili su Mesić i sur. (2003.), Bowszys i sur. (2005.) i Hylander (1995.).

Mineralna gnojidba imala je suprotan učinak na promjenu pH vrijednosti tla od kalcizacije, tj. dovela je do dodatnog zakiseljavanja luvisola. Iako je zabilježeno povećanje kiselosti tla, ono nije bilo statistički značajno.

5.1.2. Promjena hidrolitičke kiselosti i zasićenosti luvisola bazama

Kalcizacija utječe na promjenu pH vrijednosti tla, a time i na promjenu vrijednosti hidrolitičke kiselosti i stupnja zasićenosti tla bazama. Sukladno s promjenom pH vrijednosti

luvisola, primjenom kalcizacije 10 i 20 t ha⁻¹ karbokalka, došlo je i do promjene hidrolitičke kiselosti, čija vrijednost opada povećanjem doze kalcizacije karbokalkom. Hidrolitička kiselost se očekivano smanjivala jednostrukom aplikacijom karbokalka od 10 t ha⁻¹, a još više dvostrukom aplikacijom od 20 t ha⁻¹ karbokalka. Najvišu hidrolitičku kiselost imale su površine luvisola na kojima nije provedena kalcizacija, te vrijednost hidrolitičke kiselosti iznosi 4,47 cmol(+)kg⁻¹, dok je ona najmanja kod dvostruke doze karbokalka i iznosi 0,86 cmol(+)kg⁻¹. U skladu s očekivanim snižavanjem hidrolitičke kiselosti primjenom veće doze karbokalka, povećala se zasićenost tla bazama, te je ona najviša kod dvostruke kalcizacije, a najniža na pokusnim površinama luvisola bez primjene karbokalka. Caries i sur. (2000.), Moreira i sur. (2001.) su također utvrdili povećanje stupnja zasićenosti tla bazama ispitivanjem utjecaja primjene vapnenog materijala na povećanje zasićenosti tla bazama. Mesić i sur. (2003.) su primjenom različitih doza kalcizacije, od 10 i 20 t ha⁻¹ kalcijevog karbonata utvrdili povećanje pH vrijednosti tla, koje je rezultiralo i promjenom vrijednosti hidrolitičke kiselosti. Rastija i sur. (2008.) u svojim istraživanjima navode da primjena 10 t ha⁻¹ karbokalka utječe na povećanje pH vrijednosti, a time i na promjenu hidrolitičke kiselosti, koja se povećanjem pH tla smanjuje.

5.1.3. Promjena koncentracije pristupačnog fosfora i kalija u tlu

Promjene u koncentraciji biljkama raspoloživog fosfora i kalija u tlu, su pod vidljivim utjecajem primjene kalcizacije i mineralne gnojidbe. Prije provedbe kalcizacije na pokusnim površinama luvisola nije bilo veće razlike raspoloživog fosfora, dok je na regosolu raspoloživost fosfora bila najveća (Tablica 6.). Prije sjetve soje vidljivo je povećanje raspoloživog fosfora u tlu povećanjem doze karbokalka, te su tretmani jednostruke i dvostruke kalcizacije očekivano povećali pristupačni fosfor u tlu. Prema tome, može se zaključiti da se količina pristupačnog fosfora u tlu povećava neutralizacijom kiselosti tla. U neutralnim i alkalnim tlima prevladavaju Ca-fosfati koji su lakše topljivi od fosfatnih kompleksa koji se stvaraju u kiselim tlima, stoga je i veća raspoloživost fosfora u neutralnim i alkalnim tlima. Takve zaključke iznose i Rahman i sur. (2002.) svojim navodom da umjerenim povećanjem reakcije tla dolazi do povećanja pristupačnosti fosfora. Rastija i sur. (2008.) su u svojim istraživanjima u prvoj godini pokusa, primjenom 10 t ha⁻¹ karbokalka također dobili povećanje koncentracije pristupačnog fosfora, ovisno o kalcizaciji.

Utvrđen je i očekivani utjecaj standardne mineralne gnojidbe (NPK) i dvostruke gnojidbe fosforom (NP2K) na povećanje koncentracije pristupačnog fosfora u tlu, koja je rasla s povećanjem doze fosfora dodanog mineralnom gnojidbom (Tablica 6.).

Pristupačnost kalija u tlu se nije znatno razlikovala ovisno o kalcizaciji karbokalkom, a najnižu raspoloživost kalija imale su pokusne površine regosola. Tretmani mineralne gnojidbe su očekivano utjecali na porast koncentracije pristupačnog kalija, te je ona bila najveća kod dvostruke gnojidbe fosforom, a najmanja na kontrolnim površinama bez gnojidbe (Tablica 7.). Lončarić i sur. (2007. c) su također utvrdili da P i K mineralna gnojidba utječe na povećanje količine pristupačnog kalija i fosfora u tlu.

5.1.4. Promjena ukupne i raspoložive koncentracije Zn i Cd

Karbonatni regosol je blago alkalno tlo siromašno hranjivim tvarima. Ukupna koncentracija cinka i kadmija u karbonatnom regosolu bila je značajno viša nego u distričnom luvisolu, neovisno o tretmanima kalcizacije. Viša ukupna koncentracija teških metala u oraničnom sloju može biti posljedica biogeoloških procesa ili rezultat ljudske djelatnosti, pri čemu dolazi do premještanja tla iz dubljih slojeva u oranični sloj, kao što je i utvrđeno analizom uzoraka tla karbonatnog regosola.

Nasuprot tome, raspoloživa koncentracija cinka i kadmija očekivano je manja u karbonatnom regosolu nego u distričnom luvisolu, budući da se smanjenjem kiselosti tla smanjuje i mobilnost teških metala. U svom istraživanju Heckman i sur. (1987.) također navode da je raspoloživost Cd i Zn povećana u tlima niže pH vrijednosti.

Izmjerene koncentracije raspoloživog Cd i Zn u ispitivanim tlima bile su više u distričnom luvisolu, nego u karbonatnom regosolu. To je u skladu s ispitivanjima Lončarića i sur. (2008.a), koji navode da je pristupačnost teških metala veća u kiselim tlima u odnosu na karbonatna tla. Omjer između koncentracije raspoloživog i ukupnog Zn i Cd u tlima također je pod izrazitim utjecajem pH tla, tako da je omjer bio viši u luvisolu, nego u karbonatnom regosolu.

Izmjerene koncentracije Zn i Cd u tlu su bile niže od dopuštenih koncentracija Zn i Cd u tlu propisanih Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 32/2010.).

5.1.5. Utjecaj kalcizacije na promjenu koncentracije Zn i Cd u tlu

Kalcizacija distričnog luvisola s 10 t ha^{-1} i s 20 t ha^{-1} nije imala značajnog utjecaja na ukupnu koncentraciju Cd i Zn, što je u skladu s očekivanjem, te sukladno s ispitivanjima Lončarića i sur. (2008. a) koji su naveli da promjena pH tla nema utjecaja na ukupnu koncentraciju teških metala u tlu. Ukupna koncentracija Zn i Cd bila je znatno viša na površinama karbonatnog regosola, u odnosu na ukupne koncentracije distričnog luvisola bez obzira na tretmane kalcizacije.

Nasuprot tome, kalcizacija distričnog luvisola nije dovela do očekivanog smanjenja raspoložive koncentracije Zn i Cd (Tablica 9.). Ipak, kalcizacija je vrlo slabo utjecala na smanjenje koncentracije raspoloživog Cd u luvisolu, ali značajnost te razlike nije statistički potvrđena. Izostanak utjecaja kalcizacije na smanjenje raspoloživosti Zn može se objasniti i činjenicom da je u karbokalku utvrđeno $38,45 \text{ mg Zn kg}^{-1}$, te je kalcizacijom ukupno inkorporirano u tlo $384,5$ i 769 g Zn ha^{-1} što je moglo imati utjecaja na količinu Zn ekstrahiranu EDTA metodom. Koncentracija raspoloživog Zn bila je niža u karbonatnom regosolu nego u distričnom luvisolu bez obzira na kalcizacijske tretmane, dok se koncentracija raspoloživog Cd u regosolu i luvisolu nije značajno razlikovala.

5.1.6. Utjecaj gnojidbe na promjenu koncentracije Zn i Cd u tlu

Standardna (NPK) i dvostruka gnojidba fosforom (NP2K) nije imala značajnog utjecaja na promjenu ukupne koncentracije Zn i Cd u tlu, iako je ukupna koncentracija i Zn i Cd u tlu bila najviša nakon primjene dvostruke doze fosfora mineralnom gnojidbom (Tablica 10.). Raspoložive koncentracije Zn u tlu nisu se značajno mijenjale gnojidbom, dok su se raspoložive koncentracije Cd očekivano povećale gnojidbom, tj. povećanjem doze fosfora u mineralnom gnojivu, budući da fosforna mineralna gnojiva sadrže određene koncentracije Cd. S obzirom na provedenu gnojidbu (Tablica 3.) i koncentracije Zn (3172 mg kg^{-1}) i Cd ($12,1 \text{ mg kg}^{-1}$) u tripleksu, na tretmanu standardne gnojidbe (NPK) ukupno je do sjetve soje u tlo aplicirano $710,5 \text{ g Zn ha}^{-1}$ ($3172 \text{ mg kg}^{-1} \times 224 \text{ kg ha}^{-1}$), a na tretmanu dvostruke gnojidbe

fosforom (NP2K) čak 4929 g Zn ha⁻¹ (3172 mg kg⁻¹ × 1554 kg ha⁻¹). Međutim, EDTA ekstrakcijom Zn iz uzoraka tla nije utvrđeno statistički značajno povećanje raspoloživog Zn (Tablica 10.), iako je utvrđeno povećanje raspoloživog Zn u odnosu na kontrolu bez gnojidbe skoro 9 % (1,24 prema 1,14 mg kg⁻¹).

Standardnom (NPK) je gnojidbom do sjetve soje u tlo aplicirano ukupno 2,71 g Cd ha⁻¹ (12,1 mg kg⁻¹ × 224 kg ha⁻¹), a dvostrukom gnojidbom fosforom (NP2K) aplicirano je 18,80 g Cd ha⁻¹ (12,1 mg kg⁻¹ × 1554 kg ha⁻¹). Analizom tla utvrđeno je povećanje EDTA ekstrahiranog Cd, a statistički je značajna razlika utvrđena samo između tretmana s dvostrukom gnojidbom fosforom i kontrolnog tretmana bez gnojidbe (Tablica 10.).

5.2. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na prinos soje

Primjenjena standardna (NPK 140:150:300) i dvostruka gnojidba fosforom (NP2K 140:300:300,) očekivano je utjecala na povećanje prinosa zrna soje u odnosu na kontrolne površine koje nisu gnojene. Povećana gnojidba fosforom (NP2K tretman) nije rezultirala dodatnim povećanjem prinosa zrna soje u odnosu na standardnu gnojidbu (NPK tretman) vjerojatno zbog dva razloga:

1. dušik je kao glavni prinosotvorni element u oba gnojidbena tretmana dodan u istoj količini (140 kg N ha⁻¹),
2. na navedenim je tretmanima tlo vrlo bogato opskrbljeno fosforom, te s aspekta postizanja visokih prinosa nije ni bilo potrebe dodavati povećane doze fosfora.

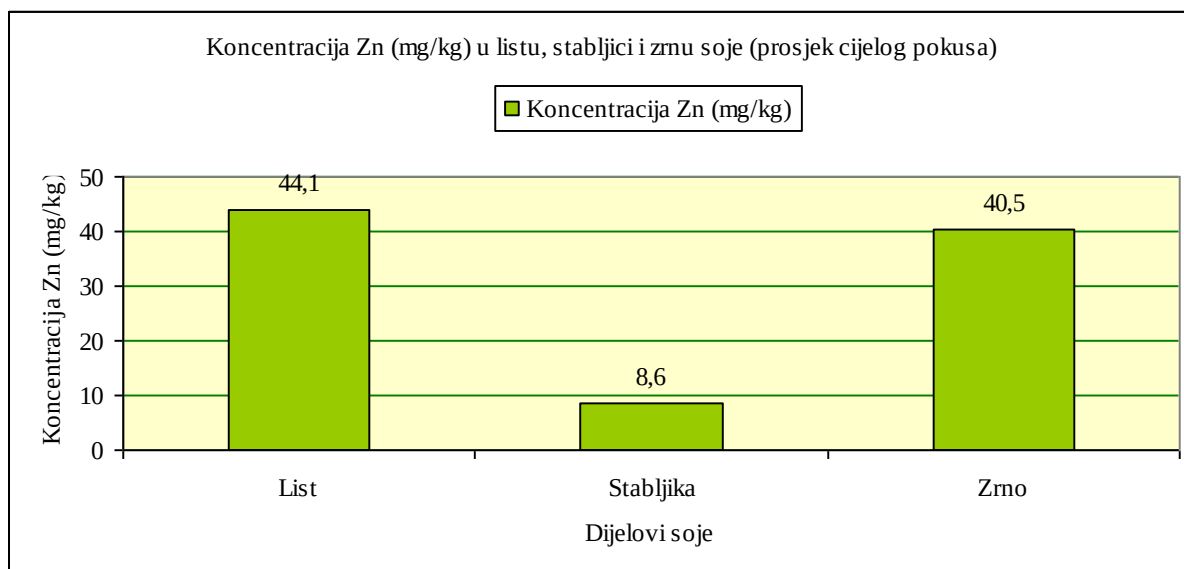
Kalcizacija je očekivano povećala prinos zrna soje, budući da viši sadržaj Ca utječe preko promjene pH vrijednost tla na povećanje raspoloživosti hranjivih elemenata u tlu, te je i prinos zrna soje ha⁻¹ veći na površinama kalciziranim s 10 i 20 t ha⁻¹. Međutim, to je povećanje najizraženije na površinama bez gnojidbe, dok prosječno povećanje prinosa na svim gnojidbenim tretmanima pokusa nije statistički značajno povećano djelovanjem provedenih kalcizacijskih tretmana (Tablica 11).

Prinos na regosolu bio je znatno niži u odnosu na prinos na luvisolu, što je očekivano s obzirom na to da je karbonatni regosol tlo slabije plodnosti u odnosu na distrični luvisol, a gnojidba je značajno povećala prinos i na regosolu u odnosu na kontrolu bez gnojidbe.

Haynes i Naidu (1998.) utvrđuju da mineralnom gnojdbom dolazi do povećanja prinosa, budući da se povećava organska tvar u tlu, što pozitivno utječe na prinos.

5.3. Utjecaj kalcizacije i gnojdbi na koncentraciju **Zn** i **Cd** u soji

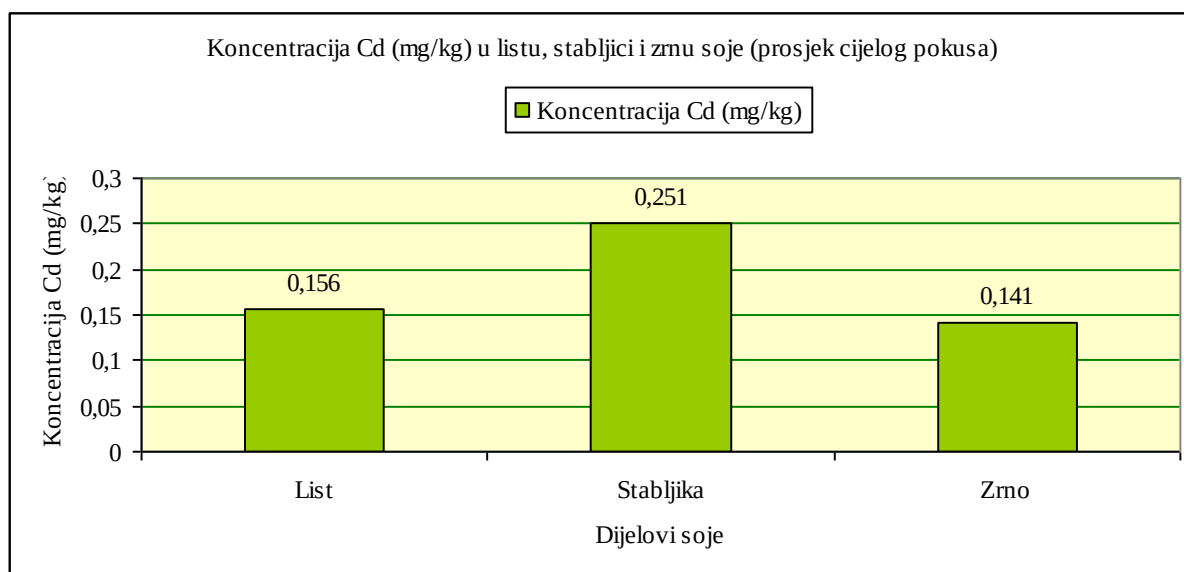
Rezultati analize biljnog materijala pokazali su različitost u koncentracijama Zn i Cd u pojedinim biljnim dijelovima. Najviše Zn sadržavali su listovi, zatim zrno, a najmanje koncentracije Zn izmjerene su u uzorcima stabljike (Grafikon 1.). Angelova i sur. (2003.) su ispitivanjem koncentracija Zn u pojedinim dijelovima soje, uzgajane na onečišćenom tlu, deducirali iste zaključke, prema kojima se kod soje Zn najviše akumulira u listove, zatim zrno i stabljiku.



Grafikon 1. Koncentracija Zn u listu, stabljici i zrnu soje (prosjeak cijelog pokusa)

Analizom sadržaja Cd u pojedinim dijelovima soje utvrđena je najviša koncentracija Cd u stabljici, zatim u listu, a najmanja u zrnu (Grafikon 2.). Prosječna koncentracija Cd u zrnu od $0,141 \text{ mg kg}^{-1}$ je ispod maksimalno dopuštene koncentracije u zrnu određene prema Direktivi Europske komisije (Commission regulation (EC) No 466/2001), prema kojoj je maksimalna dopuštena koncentracija Cd u zrnu $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$.

Shute i Macfie (2006.) su analizom biljnih dijelova soje uzgajane na tlu povećane koncentracije Cd (60 mg kg^{-1}) dobili najviše koncentracije Cd u korijenu, zatim u stabljici i listovima, dok je zrno sadržavalo najniže koncentracije Cd.



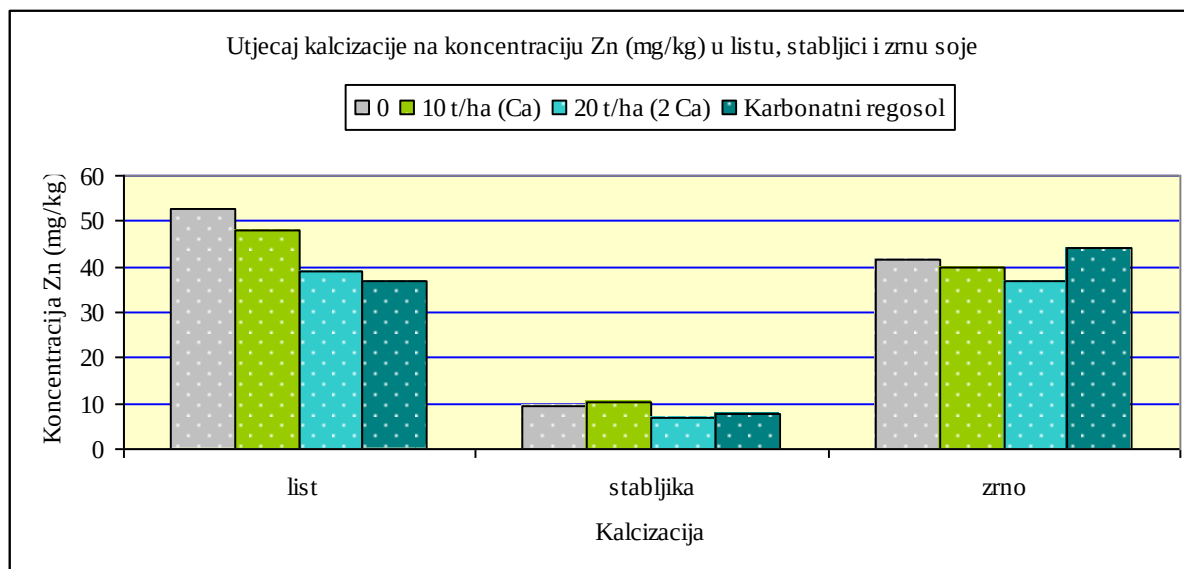
Grafikon 2. Koncentracija Cd u listu stabljici i znu soje (prosjeak cijelog pokusa)

5.3.1. Promjene koncentraciju **Zn** u listu, stabljici i znu soje

Utjecajem tretmana kalcizacije očekivano se smanjila koncentracija Zn u listovima i znu soje, te je koncentracija značajno smanjena aplikacijom 20 t ha^{-1} karbokalka u odnosu na koncentracije Zn u listu i znu kod uzoraka nekalciziranih površina luvisola (Grafikon 3.). Razlog smanjenja koncentracije Zn u listu i znu, aplikacijom karbokalka, je taj što se kalcizacijom neutralizirala suvišna kiselost tla, a budući da je raspoloživost Zn u ovisnosti o pH tla, povećanjem pH vrijednosti, smanjila se koncentracija biljci raspoloživog Zn, te je time i niža prosječna koncentracija u listu i znu. Uzorci lista soje sa površina karbonatnog regosola su očekivano imali najnižu koncentraciju Zn u listu, budući da je već ranije analizom uzoraka tla utvrđeno da je raspoloživost Zn niža na pokusnim površinama regosola u odnosu na površina luvisola. Ipak, koncentracija Zn u znu na regosolu bila je viša u odnosu na koncentraciju Zn u znu s luvisola, te se može uočiti značajno veća akumulacija Zn u znu na regosolu u odnosu na kalcizirane tretmane luvisola, iako je raspoloživost Zn utvrđena EDTA metodom suprotna.

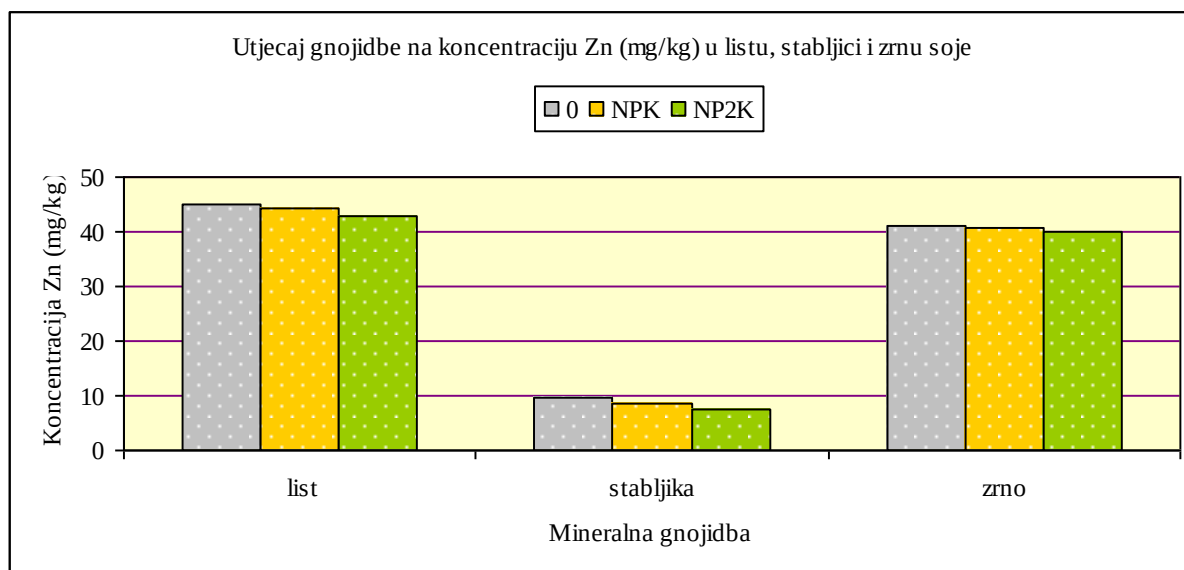
Utjecaj kalcizacije na koncentraciju Zn u stabljici je očekivan, iako nije bilo značajnih razlika između kontrolnog tretmana bez kalcizacije i niže doze kalcizacije, te je tek dvostruka

doza kalcizacije (20 t ha^{-1}) rezultirala očekivanim smanjenjem koncentracije Zn u stabljici soje (Grafikon 3.).



Grafikon 3. Utjecaj kalcizacije na koncentraciju Zn u listu, stabljici i znu soje

Standardna mineralna gnojidba (NPK 140:150:300) i dvostruka gnojidba fosforom (NP2K 140:300:300) očekivano su smanjili koncentraciju Zn u dijelovima soje (Grafikon 4.), što je u skladu s dosadašnjim spoznajama da fosfor smanjuje usvajanje i koncentraciju Zn.

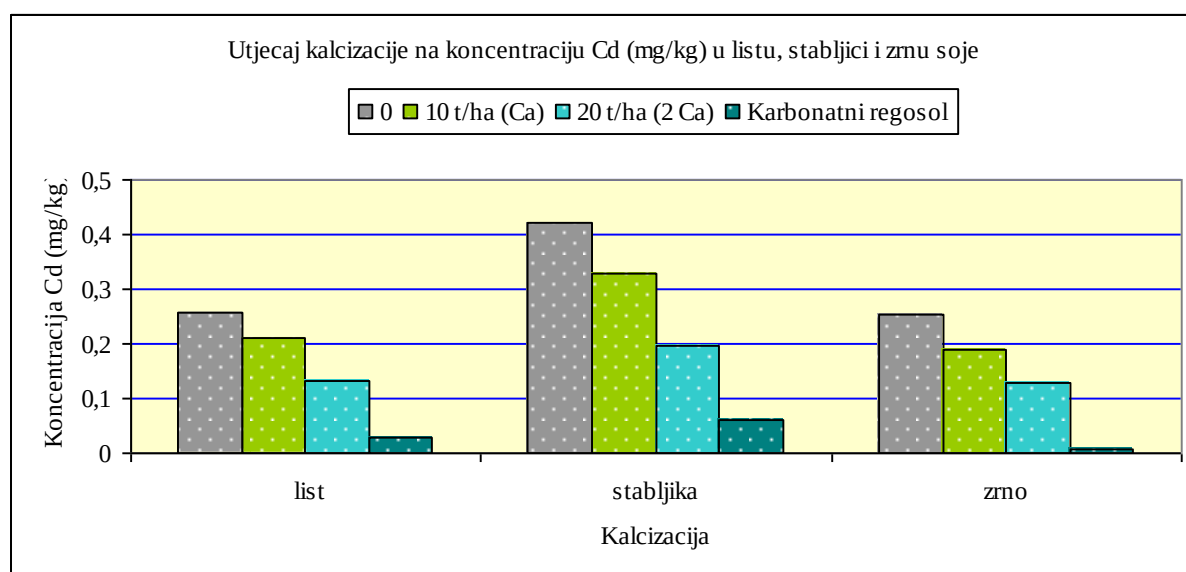


Grafikon 4. Utjecaj gnojidbe na koncentraciju Zn u listu, stabljici i znu soje

5.3.2. Promjene koncentraciju **Cd** u listu, stabljici i zrnu soje

Analizom biljnih dijelova utvrđeno je da kalcizacija očekivano smanjuje koncentraciju Cd u listovima, stabljici i u zrnu soje, te je koncentracija značajno smanjena aplikacijom 20 t ha⁻¹ karbokalka u odnosu na koncentracije Cd u listu s uzoraka nekalciziranih površina luvisola (Grafikon 5.). Budući da se kalcizacijom neutralizirala suvišna kiselost tla i povećala pH vrijednosti tla, došlo je do smanjenja raspoloživosti Cd, što je utjecalo i na unos Cd u biljku.

Uzorci lista, stabljike i zrna soje s površina karbonatnog regosola su imali očekivano najnižu koncentraciju Cd, budući da je karbonatni regosol slabo alkalno tlo, a poznato je da je raspoloživost teških metala smanjena u tlima alkalne reakcije.

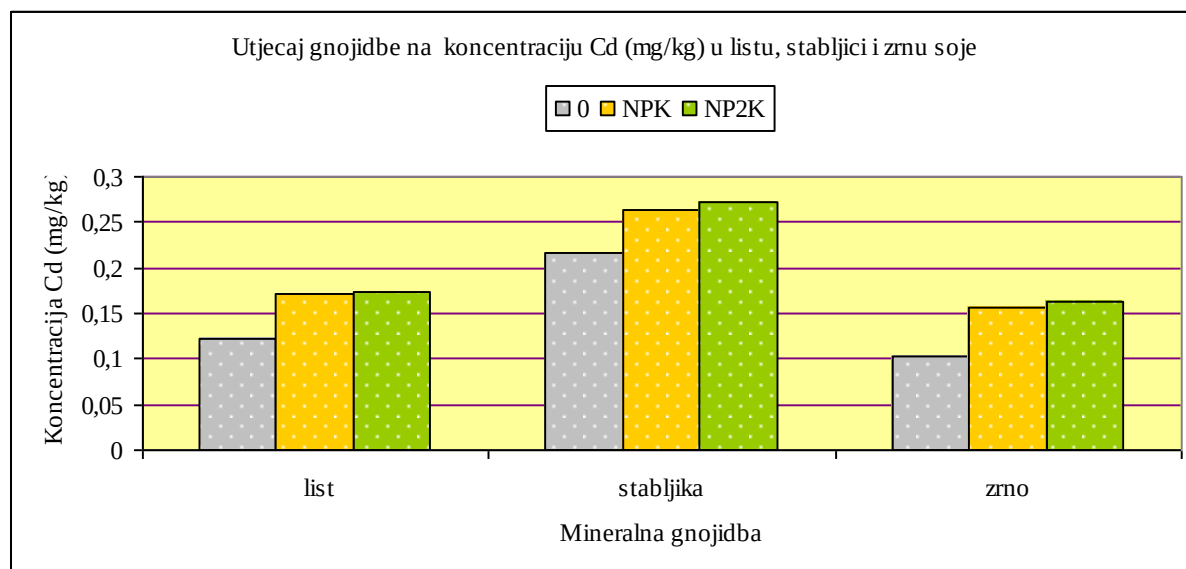


Grafikon 5. Utjecaj kalcizacije na koncentraciju Cd u listu, stabljici i zrnu soje

Analizom zrna najviša koncentracija Cd je utvrđena kod uzoraka s pokusnih površina luvisola bez kalcizacije te iznosi 0,252 mg kg⁻¹, što je više od maksimalno dozvoljene koncentracije Cd u zrnu soje prema Direktivi Europske komisije (Commission regulation (EC) No 466/2001), u kojoj je navedena maksimalna dopuštena koncentracija Cd u zrnu soje 0,200 mg kg⁻¹. Prema tome, potrebno je provesti kalcizaciju kiselih tala, budući da doze od 10 t ha⁻¹ karbokalka znatno smanjuju pristupačnost Cd, a time i koncentracije u zrnu. Pokusom je utvrđeno značajno smanjenje koncentracije Cd u zrnu za 25% kod jednostruke kalcizacije

luvisola. Pri dvostrukoj kalcizaciji luvisola sa 20 t ha⁻¹ karbokalka smanjenje koncentracije Cd u zrnu bilo je još značajnije i iznosilo je čak 49%, što ukazuje na izuzetni značaj kalcizacije na smanjenje akumulacije Cd u zrnu soje.

Standardna mineralna gnojidba (NPK 140:150:300) i dvostruka gnojidba fosforom (NP2K 140:300:300) očekivano su povisili sadržaj Cd u listovima, stabljici i zrnu soje (Grafikon 6.), budući da je poznato da pojedina mineralna fosforna gnojiva sadrže određene količine Cd (Vukadinović i Lončarić, 1997.), pa se povećanjem doze fosfora, može povećati i količina Cd u tlu, što može utjecati na povećanje koncentracije Cd u biljci. Chein i sur. (2003.) u svom istraživanju navode da je gnojidba fosfornim gnojivom 32 mg kg⁻¹ Cd rezultirala većim sadržajem Cd u stabljici i korijenu, nego u zrnu soje.



Grafikon 6. Utjecaj gnojidbe na koncentraciju Cd u listu, stabljici i zrnu soje

Utjecaj provedene gnojidbe na koncentraciju Cd u dijelovima soje je očit i statistički značajan (Tablica 14.). Pomnožimo li koncentraciju Cd utvrđenu u zrnu soje s ostvarenim prinosima na pojedinim gnojidbenim tretmanima, dobit ćemo podatak da je na negnojnim kontrolnim tretmanima prinosom soje odnešeno samo 278 mg Cd ha⁻¹ (2,7 t ha⁻¹ × 0,103 mg kg⁻¹). Istovremeno je na standardno gnojnim površinama ostvaren nešto veći prinos koji je rezultirao odnošenjem većih količina, 550 mg Cd ha⁻¹ (3,5 t ha⁻¹ × 0,157 mg kg⁻¹), a na površinama gnojnim dvostrukim dozama fosfora odnešeno je još više, 587 mg Cd ha⁻¹ (3,6 t ha⁻¹ × 0,163 mg kg⁻¹).

Iako su sve količine zrnom odnešenog Cd vrlo male i iznose manje od 1 g Cd ha⁻¹, jasno je da je vrlo značajno koliko Cd se u tlo unosi mineralnom gnojdbom jer maksimalno dozvoljena količina Cd u prinosu zrna soje 4 t ha⁻¹ iznosi svega 800 mg Cd. Istovremeno, gnojdbom s npr. 90 kg P₂O₅ ha⁻¹ tripleksom kakav je korišten u ovom pokusu (12,1 mg Cd kg⁻¹), u tlo se unosi 2420 mg Cd ha⁻¹ (200 kg tripleksa ha⁻¹ × 12,1 mg Cd kg⁻¹).

6. Zaključak

Ovim istraživanjem ispitivan je utjecaj kalcizacije i mineralne gnojidbe fosforom na promjene koncentracije ukupnih i raspoloživih Zn i Cd u tlu, te koncentracije Zn i Cd u listu soje tijekom vegetacije, na ukupnu koncentraciju Zn i Cd u stabljici i zrnju soje.

Na temelju provedenih ispitivanja može se utvrditi nekoliko osnovnih zaključaka:

1. kalcizacija i mineralna gnojidba utječu na kemijska svojstva tla i pristupačnost hraniva,
2. mineralna gnojidba i plodnost tla utječu na prinos soje,
3. distribucija, koncentracija i odnos Zn i Cd u dijelovima soje vrlo su različiti,
4. kalcizacija i mineralna gnojidba fosforom značajno utječu na koncentraciju Zn i Cd u dijelovima soje, te mogu utjecati na smanjenje ili povećanje koncentracije Cd ispod ili iznad dozvoljene koncentracije.

Detaljniji prikaz upućuje na višestruke zaključke u okviru pojedinih gore navedenih osnovnih zaključaka:

1. Utjecaj kalcizacije i mineralne gnojidbe na kemijska svojstva tla:
 - kalcizacija značajno povišuje pH reakciju tla, a mineralna gnojidba nema značajnog utjecaja na promjenu pH reakcije
 - kalcizacija smanjuje vrijednost hidrolitičke kiselosti tla i istovremeno povećava zasićenost tla bazama
 - optimalna kalcizacija (20 t ha⁻¹ karbokalka u ovom istraživanju) značajno povećava količinu raspoloživog fosfora u tlu (27 %)
 - povećanje mineralne gnojidbe fosforom proporcionalno povećava količinu raspoloživog fosfora u tlu
 - kalcizacija nema značajnog utjecaja na raspoloživost kalija u tlu
 - uzgoj usjeva bez gnojidbe rezultira niskim prinosom, ali i smanjenjem raspoloživog fosfora (11,6 %) i kalija (28,3 %) nakon tri vegetacije bez gnojidbe

- ukupne koncentracije Zn i Cd u karbonatnom regosolu veće su nego u luvisolu, što je u skladu s biogeološkim podrijetlom karbonatnog regosola
- koncentracija raspoloživog Cd i Zn viša je u kiselijem tlu (tlo niže pH reakcije)
- kalcizacija nije imala značajnog utjecaja na ukupnu, niti na raspoloživu koncentraciju Zn i Cd u distričnom luvisolu
- mineralna gnojidba nije imala značajnog utjecaja na promjene ukupne i raspoložive koncentracije Zn u tlu
- povećanje doze fosfora u mineralnom gnojivu nema utjecaja na koncentraciju ukupnog Cd u tlu, no ima utjecaja na povećanje raspoloživog Cd u tlu, vjerojatno jer je u tlu raspoloživo svega 12-25% ukupne koncentracije Cd, a gnojidbom se dodaje lakotopivi pristupačni Cd

2. Mineralna gnojidba i plodnost tla utječu na prinos soje:

- kalcizacija karbokalkom nije utjecala na povećanje prinosa soje, dok je mineralna gnojidba rezultirala povećanjem prinosa u odnosu na negnojeni tretman
- prinos zrna soje bio je veći na površinama distričnog luvisola, u odnosu na prinos zrna na karbonatnom regosolu

3. Distribucija, koncentracija i odnos Zn i Cd u dijelovima soje vrlo su različiti:

- akumulacija Zn najveća je u listu soje, dok je akumulacija Cd najveća u stabljici soje
- koncentracija Zn u zrnu soje na razini je 92 % koncentracije Zn u listu, a koncentracija Cd u zrnu soje na razini 90 % koncentracije u listu, te se koncentracija Zn i Cd u zrnu soje može vrlo uspješno predvidjeti u vrijeme cvatnje soje
- odnos Zn/Cd u listu i zrnu soje vrlo je sličan (prosječno 285), a u stabljici je 9 puta niži

4. Kalcizacija i mineralna gnojidba fosforom značajno utječu na koncentraciju Zn i Cd u dijelovima soje, te mogu utjecati na smanjenje ili povećanje koncentracije Cd ispod ili iznad dozvoljene koncentracije:

- gnojidbom s 200 kg tripleksa ha^{-1} ($90 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$) koji sadrži 12,1 mg Cd kg^{-1} , u tlo se unosi 2420 mg Cd ha^{-1} , tj. 3 puta više Cd nego što soja smije sadržavati u prinosu od 4 t ha^{-1} ,
- kalcizacija smanjuje koncentracije Zn i Cd u listu, stabljici i zrnu soje,
- povećanje doze fosfora mineralnom gnojidbom smanjilo je koncentraciju Zn u listu (5 %), stabljici (24 %) i zrnu (3 %) soje,
- povećana gnojidba tripleksom rezultirala je porastom koncentracije Cd u listu (43 %), stabljici (26 %) i zrnu (58 %) soje,
- neutralizacija kiselosti izrazito kiselih tala kalcizacijom do slabo kisele reakcije smanjuje koncentraciju Cd u zrnu soje prosječno 49 %,
- kisela i nedovoljno kalcizirana tripleksom gnojena tla rezultiraju koncentracijom Cd iznad dozvoljena 0,2 mg Cd kg^{-1} , a dostatna kalcizacija održava koncentraciju Cd ispod praga i na površinama prekomjerno gnojenim tripleksom.

7. Popis literature

1. Adriano, D.C. (2001.): Cadmium. U: Adriano, D.C. (ur.): Trace Elements in Terrestrial Environments. Springer-Verlag, New York. 264-314.
2. Alloway, B.J. (2001.): Soil Pollution and Land Contamination. U: Harrison, R.M. (ur.): Pollution: Causes Effects and Control. Fourth Edition. The Royal Society of Chemistry. 352-377.
3. Andrašić, M., Lončarić, Z., Šeput, M., Komesarović, B., Rašić, D., Klaić, D. (2009.): Utjecaj kalcizacije, mineralne i organske gnojidbe na prinos soje. 44. hrvatski i 4. međunarodni simpozij agronoma. Opatija. (<http://sa.pfos.hr/sa2009/radovi/pdf/sazeci/s01-003.pdf>, 01.10.2010.).
4. Angelova, V., Ivanova, R., Ivanov, K. (2003.): Accumulation of heavy metals in leguminous crops (bean, soybean, peas, lentils and gram). Journal of Environmental Protection and Ecology 4: 778-795.
5. Aitken, R.L., Moody, P.W., Dickson, T. (1995.): Field calibration of lime requirement soil tests, Plant-soil interactions at low pH: principles and management. Proceedings of the Third International Symposium, Brisbane, Queensland, Australia, 479-484; 25 ref.
6. Barber, S.A. (1984.): Liming materials and practices. U: Adams, F. (ur.): Soil acidity and liming. American Society of Agronomy, Inc., Madison, WI. 171-209.
7. Blake, L., Goulding, K.W.T. (2002.): Effects of atmospheric deposition, soil pH and acidification on heavy metal contents in soils and vegetation of semi-natural ecosystems at Rothamsted Experimental Station, UK, Plant and Soil 240 (2): 235-251.

8. Bowszys, T., Ruszkowski, K., Bobrzecka, D., Wierzbowska, J. (2005): The effects of liming and complete fertilizers application on soil pH and content of some heavy metals in soil. *Journal of Elementology*, 10(1): 33-40.
9. Caires, E.F., Fonseca, A.F. (2000.): Soybean nutrient uptake as a function of liming surface application, under a no-tillage system. *Bragantia*, 59(2): 213-220.
10. Cataldo, D.A., Garland, T.R., Wildung, R.E. (1981.): Cadmium Distribution and Chemical Fate in Soybean Plants. *Plant Physiology* 68: 835-839.
11. Chatterjee and Dube B.K. (2006.): Cadmium- A Metal- An Enigma: An Overview. U: Khan N. A. and Samiullah (ur.): *Cadmium Toxicity and Tolerance in Plants*. Narosa Publishing House. New Delhi. 159-177.
12. Chaney, R.L. (2010.): Cadmium and Zinc. U: Hooda P. S. (ur.): *Trace Elements in Soils*. A John Wiley and Sons, Ltd., Publication. United Kingdom. 409-439.
13. Chien, S.H., Carmona, G., Prochnow, L.I., Austin, E.R. (2003.): Cadmium Availability from Granulated and Bulk- Blended Phosphate-Potassium Fertilizers. *Journal of Environmental Quality* 32:1911-1914.
14. Commission regulation (EC) No 466/2001, setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs (2001.). *Official Journal of the European Communities*, L 77/1.
15. Dabić, K., Kristek, S., Kristek, A., Antunović, M., Brkić, S. (2009.): Prinos i kvaliteta zrna soje u ovisnosti od gnojidbe dušikom i inokulacije sjemena kvržičnim bakterijama i mikoriznim gljivama. 44. hrvatski i 4. međunarodni simpozij agronoma. Opatija.
16. Divković, S. (2008.): Svi prirodni izvori cinka i njegova važnost za organizam. *Zdrav život, obiteljski časopis o zdravlju*. 58 – Nada. (<http://www.zdrav-zivot.com.hr> 03.07.2010.).

17. Egner, H., Riehm, H., Domingo, W.R. (1960.): Untersuchungen über die chemische Bodenanalyse als Grundlage für die Beurteilung des Nährstoffzustandes der Boden II. Chemische Extraktionsmethoden zu Phosphor- und Kaliumbestimmung. K. Lantbr. Hogsk. Annlr. W.R. 26. 199-215.
18. Elshaikh, E.A.E., Salih, S.M., Elhussein, A.A., Babiker, E.E. (2009.): Effects of intercropping, Bradyrhizobium inoculation and chicken manure fertilisation on the chemical composition and physical characteristics of soybean seed. Food Chemistry 112: 690-694.
19. Fleischer, M., Sarofim, A.F., Fassett, D.W., Hammond, P., Shacklette, H.T., Nisbet, I.C.T., Epstein, S. (1974.): Environmental Impact of Cadmuim: A Review by the Panel on Hazardous Trace Substances. Environmental Health Perspectives. 253-323.
20. Food and Agriculture Organization of the United Nations. FAO Statistics Division 2010. (<http://faostat.fao.org> 26.08.2010.).
21. Halamić, J., Galović, L., Šparica, M. (2003.): Heavy Metal (As, Cd, Cu, Hg, Pb and Zn) Distribution in Topsoil Developed on Alluvial Sediments of the Drava and Sava Rivers in NW Croatia. Geologia Croatica 56 (2).
22. Haynes, R.J. and Naidu R. (1998.): Influence of lime, fertilizer and manure applications on soil organic matter content and soil physical conditions: a review. Nutrient Cycling in Agroecosystems 51 (2): 123-137.
23. He, Z.L., Yang, X.E. and Stoffellab, P. J. (2005.): Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology 19:125-140.
24. Heckman, J.R., Angle, J.S. and Chaney, R.L. (1987.): Residual Effects of Sewage Sludge on Soybean: I. Accumulation of Heavy Metals. Journal of Environmental Quality 16: 113-117.

25. Hecl, J., Tóth, Š. (2009.): Effect of fertilizers and sorbents applied to the soil on heavy metal transfer from the soil. *Electric Journal of Polish Agricultural Universities* 12.
26. Huang, J.W., Chen, J., Berti, W.R., Cunningham, S.D. (1997.): Phytoremediation of Lead-Contaminated Soils: Role of Synthetic Chelates in Lead Phytoextraction. *Environmental Science & Technology*. 31 (3): 800–805.
27. Haq, M.U. and Mallarino, A.P. (2000.): Soybean Yield and Nutrient Composition as Affected by Early Season Foliar Fertilization. *Agronomy Journal* 92:16-24.
28. Internacional Organization for Standardization (1994.a): Soil quality - Determination of pH. ISO 10390:1994.
29. Internacional Organization for Standardization (1994.b): Soil quality - Determination of phosphorus - Spectrometric determination of phosphorus soluble in sodium hydrogen carbonate solution. ISO 11263:1994.
30. Internacional Organization for Standardization (1998.): Soil quality - Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation. ISO 14235:1998.
31. Ivezić, V., Almås, A.R., Lončarić, Z., Singh, B.R. (2009.): Distribution of water extractable heavy metals (Cd, Co, Mn and Mo) in the topsoil of Osijek-Baranja Country (Eastern Croatia). *Internacional Plant Nutrition Colloquium*. University of California. Paper 1329.
32. Kos, B., Gračman, H., Leštan, D. (2003.): Phytoextraction of lead, zinc and cadmium from soil by selected plants. *Plant, Soil and Environment*, 49 (12): 548-553.
33. Lončarić, Z., Popović, B., Karalić, K., Rastija, D., Engler, M. (2007.a): Phosphorus fertilization and liming impact on soil. VI. Alps-Adria Scientific Workshop. Austria.

34. Lončarić, Z., Popović, B., Karalić, K., Engler, M., Jug, I. (2007.b): Mineralna gnojidba fosforom i kalcizacija: I. Utjecaj na prinos kupusa i iznošenje fosfora. 42. hrvatski i 2. međunarodni simpozij agronoma. Zbornik radova. Pospišil, M. (ur.). Zagreb. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu. 377-381.
35. Lončarić, Z., Rastija, D., Karalić, K., Popović, B., Đurđević, B., Engler, M. (2007.c): Mineralna gnojidba fosforom i kalcizacija: II. Promjene kemijskih osobina tla. 42. hrvatski i 2. međunarodni simpozij agronoma. Zbornik radova. Pospišil, M. (ur.). Zagreb. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu. 76-80.
36. Lončarić, Z., Karalić, K., Popović, B., Rastija, D., Vukobratović, M. (2008.): Total and plant available micronutrients in acidic and calcareous soils in continental part of Croatia. *Cereal Research Communications*. 36:331-334.
37. Lončarić, Z., Popović, B., Karalić, K., Rékási, M., Kovačević, V. (2010.): Regression model for prediction availability of essential heavy metals in soils. 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World. Australia. 92-95.
38. Miller, D. M., Miller, W.P. (2000.): Land application of wastes. U: Summer, M.E. (ur.): *Handbook of soil science*. USA. 217-246.
39. Mesić, M., Bašić, F., Kisić, I., Butorac, A. (2003.): Effect of liming on the chemical properties of Dystric Cambisols. U: Skiba S., Drewnik M., Kacprzak A. (ur.): *Gleba w srodowisku – Soil in the enviroment*. Krakow: Institut Geografii i Gospodarki Przestrzennej Uniwersytetu Jagiellonskiego. 133 – 133.
40. Moraghan, J.T., Helms, T.C. (2005.): Seed Zinc of Soybean as an Indicator of Zinc Status of the Mother Plant. *Journal of Plant Nutrition* 28: 161 – 171.
41. Moreira, S.G., Kiehl, J.C., Prochnow, L.I., Pauletti, V. (2001.): Liming in the direct sowing system and effects on soil acidity, nutrient availability and maize and soyabean productivity. *Revista Brasileira de Ciencia do Solo*, 25(1): 71-81.

42. Narodne novine br. 32 (2010.): Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja. 12.03.2010., ([http://narodne-novine.nn.hr/ 01.07.2010.](http://narodne-novine.nn.hr/01.07.2010.)).
43. Okoronkwo, N.E., Igwe, J.C., Onwuchekwa, E.C. (2005.): Risk and health implications of polluted soils for crop production. *African Journal of Biotechnology* 4 (13): 1521-1524.
44. Pan, J., Plant, J.A., Voulvoulis, N., Oates, C.J., Ihlenfeld, C. (2010.): Cadmium levels in Europe: implications for human health. *Environmental Geochemistry and Health* 32:1-12.
45. Rahman, M.A., Meisner, C.A., Duxbury, J.M., Lauren, J., Hossain, A.B.S. (2002.): Yield response and change in soil nutrient availability by application of lime, fertilizer and micronutrients in acidic soil in a rice-white cropping system. 17th WCSS. Thailand. 14-21.
46. Rastija, D., Lončarić, Z., Karalić, K., Bensa, A. (2008): Liming and fertilization impact on nutrient status in acid soil. *Cereal Research Communications*. 36:339-342.
47. Rastija, M., Kovačević, V., Rastija, D., Ragályi, P., Andrić, L. (2010.): Liming impacts on soil chemical properties. 45. hrvatski i 5. međunarodni simpozij agronoma. Opatija.
48. Republika Hrvatska - Državni zavod za statistiku. Statistički ljetopis 2009. <http://www.dzs.hr/> 31.07.2010.
49. Rodrigez, M.B., Godeas, A., Lavado, R.S. (2008.): Soil Acidity Changes in Bulk Soil and maize Rhizosphere in Response to Nitrogen Fertilization. *Communications in soil science and plant analysis*. 39 (17 – 18): 2597 – 2607.
50. Rose, I.A., Felton, W.L., Banks, L.W. (1981.): Responses of four soybean varieties to foliar zinc fertilizer. *Australian Journal of Experimental Agriculture and Animal Husbandry* 21(109):236 – 240.

51. Sajwani, K.S., Ornes, W.H, Youngblood, T.V., Alva, A.K. (1996.): Uptake of soil applied cadmium, nickel and selenium by bush beans. *Water, Air, & Soil Pollution* 91:209-217.
52. Schulin, R., Johnson, A., Frossard, E. (2010.): Trace Element-Deficient Soils. U: Hooda, P.S. (ur.): Trace Elements in Soils. A John Wiley and Sons, Ltd., Publication. United Kingdom. 175-197.
53. Shute, T., Macfie, S.M. (2006.): Cadmium and zinc accumulation in soybean: A treat to food safety? *Science of the Total Enviroment* 371:63-73.
54. Simmons, R.W., Pongsakul, P., Chaney, R.L., Saiyasitpanich, D., Klinphoklap, S., Nobuntou, W. (2003.): The relative exclusion of zinc and iron from rice grain in relation to rice grain cadmium as compared to soybean: Implications for human health. *Plant and Soil* 257:163-170.
55. Smolders, E. and McLaughlin, M.J. (1996.): Chloride Increases Cadmium Uptake in Swiss Chard in a Resin-buffered Nutrient Solution. *Soil Science Society of America*. 60:1443-1447.
56. Škorić, A. (1991.): Sastav i svojstva tla. Fakultet poljoprivrednih znanosti Sveučilišta u Zagrebu.
57. Tack, F.M.G. (2010.): Trace Elements: General Soil Chelistry Principles and Processes. U: Hooda, P. S. (ur.): Trace Elements in Soils. A John Wiley and Sons, Ltd., Publication. United Kingdom. 9-38.
58. Teodorović, B., Lončarić, Z., Karalić K., Popović, B., Rékási, M., Filep, T., Engler, M., Kerovec, D. (2009.): Teški metali u kiselim i karbonatnim tlima istočne hrvatske. 44. hrvatski i 4. međunarodni simpozij agronoma. Opatija.

59. Tlustoš, P., Száková, J., Kořínek, K., Pavlíková, D., Hanč, A., Balík, J. (2006.): The effects of liming on cadmium, lead, and zinc uptake reduction by spring wheat grown in contaminated soil. *Plant, Soil and Environment* 52. (1):16-24.
60. Vratarić, M., Sudarić, A. (2008.): Soja, *Glycine max* (L.) Merr. Poljoprivredni institut Osijek, Osijek.
61. Vukadinović, V., Bertić, B. (1989.): Praktikum iz ishrane bilja i agrokemije. Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek.
62. Vukadinović, V., Lončarić, Z. (1997.): Ishrana bilja. Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek.
63. Wang, A.S., Scott Angle, J., Chaney, R.L., Delorme, T.A., Reeves, R.D. (2006.): Soil pH effects on uptake of Cd and Zn by *Thlaspi caerulescens*. *Plant and Soil*. 281:325-337.

Ostale internet stranice:

<http://www.lenntech.com/periodic/elements/cd.htm> 28.08.2010.

http://www.australianminesatlas.gov.au/education/fact_sheets/zinc.jsp 28.07.2010.

8. Sažetak

Utjecaj kalcizacije i gnojidbe fosforom na koncentraciju Zn i Cd u listu i zrnu soje

Ovim istraživanjem ispitivan je utjecaj kalcizacije i mineralne gnojidbe fosforom na koncentracije ukupnih i raspoloživih Zn i Cd u tlu, koncentracije Zn i Cd, te njihov odnos u listu i zrnu soje.

Poljski pokusi postavljeni su 2003. godine na dva različita tipa tla, distričnom luvisolu i karbonatnom regosolu. Kalcizacija distričnog luvisola je provedena u tri varijante: bez kalcizacije, 10 i 20 t ha⁻¹ karbokalka. Mineralna gnojidba oba tipa tla provedena je svake godine u tri varijante: bez gnojidbe, standardna (140-200:150:300, NPK) i dvostruka gnojidba fosforom (140-200:300:300, NP2K) za usjeve u plodoredu: kupus, kukuruz, pšenica, te soja koja je uzgajana u četvrtoj vegetaciji nakon kalcizacije.

Ukupno je analizirano 72 uzorka tla, 36 prije provođenja kalcizacije (proljeće 2003.) i 36 prije gnojidbe za soju (2005.). Mikrovalnom digestijom i pomoću ICP-OES utvrđena je koncentracija Zn i Cd u 108 uzoraka biljnog materijala soje (list, stabljika i zrno) prikupljenih tijekom vegetacije i u žetvi.

Odnos Zn/Cd u listu i zrnu soje je oko 285, a u stabljici je 9 puta niži. Kalcizacija je rezultirala smanjenjem koncentracije Zn i Cd u listu i zrnu soje. Mineralna gnojidba vrlo je malo smanjila koncentraciju Zn u listu (5%) i zrnu (3%) soje. Nasuprot tome, povećanje gnojidbe tripleksom rezultiralo je povećanjem koncentracije Cd u listu (43%) i zrnu (58%) soje. Kisela i nedovoljno kalcizirana tripleksom gnojena tla rezultirala su koncentracijom Cd iznad dozvoljena 0,2 mg Cd kg⁻¹ zrna soje. Najznačajniji utjecaj kalcizacija je imala na smanjenje koncentracije Cd u zrnu soje za 49 %, tj. ispod dozvoljenog praga.

Ključne riječi: mineralna gnojidba, kalcizacija, cink, kadmij, soja

9. Summary

Influence of liming and phosphorus fertilization on concentration of Zn and Cd in soybean leaf and grain

This research assayed influence of liming and mineral phosphorus fertilization on total and available Zn and Cd concentration in soil, concentrations of Zn and Cd, and their relationship in soybean leaves and grain.

This experiment was conducted in field conditions in a year 2003. Experimental soil types were dystic luvisol and calcareous regosol. There were three different liming treatments on dystic luvisol: without liming (0), 10 (Ca) and 20 (2 Ca) t ha⁻¹ of carbocalk. In each year of crop rotation (cabbage, maize, wheat and soybean in 4th vegetation after liming) mineral fertilization of both soil types was conducted in three treatments: without fertilization (0), standard fertilization (140-200:150:300, NPK) and double phosphorus fertilization (140-200:300:300, NP2K).

There were 72 soil samples collected, 36 before liming (spring, 2003) and 36 before fertilization for planting soybean (2005). Using ICP-OES after microwave digestion, Zn and Cd concentrations were determined in 108 samples of soybean plant material (leaf, stem and grain) collected during growing and harvesting.

In soybean leaf and grain Zn/Cd ratio was about 285, while in stem it was 9 times lower. This study shows that liming decreases concentrations of Zn and Cd in soybean leaves and grain. Fertilization slightly reduced concentration of Zn in soybean leaves (5%) and grain (3%). This is in direct contrast with increasing doses of triplex which has increased Cd concentration in soybean leaves (43%) and grain (58%). Triplex fertilization and low liming doses in acid soils resulted with soybean grain concentration of Cd above the permitted value of 0.2 mg Cd kg⁻¹. The most significant effect of liming was the reduction of Cd concentration in soybean grain by 49%, i. e. below the threshold.

Keywords: liming, mineral fertilization, zinc, cadmium, soybean

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište J. J. Strossmayera

Poljoprivredni fakultet u Osijeku

Diplomski rad

Utjecaj kalcizacije i gnojidbe fosforom na koncentraciju Zn i Cd u listu i zrnu soje

Ivana Varga

Sažetak (do 250 riječi)

Ovim istraživanjem ispitivan je utjecaj kalcizacije i mineralne gnojidbe fosforom na koncentracije ukupnih i raspoloživih Zn i Cd u tlu, koncentracije Zn i Cd, te njihov odnos u listu i zrnu soje.

Poljski pokusi postavljeni su 2003. godine na dva različita tipa tla, distričnom luvisolu i karbonatnom regosolu. Kalcizacija distričnog luvisola je provedena u tri varijante: bez kalcizacije, 10 i 20 t ha⁻¹ karbokalka. Mineralna gnojidba oba tipa tla provedena je svake godine u tri varijante: bez gnojidbe, standardna (140-200:150:300, NPK) i dvostruka gnojidba fosforom (140-200:300:300, NP2K) za usjeve u plodoredu: kupus, kukuruz, pšenica, te soja koja je uzgajana u četvrtoj vegetaciji nakon kalcizacije.

Ukupno je analizirano 72 uzorka tla, 36 prije provođenja kalcizacije (proljeće 2003.) i 36 prije gnojidbe za soju (2005.). Mikrovalnom digestijom i pomoću ICP-OES utvrđena je koncentracija Zn i Cd u 108 uzoraka biljnog materijala soje (list, stabljika i zrno) prikupljenih tijekom vegetacije i u žetvi.

Odnos Zn/Cd u listu i zrnu soje je oko 285, a u stabljici je 9 puta niži. Kalcizacija je rezultirala smanjenjem koncentracije Zn i Cd u listu i zrnu soje. Mineralna gnojidba vrlo je malo smanjila koncentraciju Zn u listu (5%) i zrnu (3%) soje. Nasuprot tome, povećanje gnojidbe tripleksom rezultiralo je povećanjem koncentracije Cd u listu (43%) i zrnu (58%) soje. Kisela i nedovoljno kalcizirana tripleksom gnojena tla rezultirala su koncentracijom Cd

iznad dozvoljena 0,2 mg Cd kg⁻¹ zrna soje. Najznačajniji utjecaj kalcizacija je imala na smanjenje koncentracije Cd u zrnu soje za 49 %, tj. ispod dozvoljenog praga.

Ključne riječi: mineralna gnojdba, kalcizacija, cink, kadmij, soja

Summary (up to 250 words)

This research assayed influence of liming and mineral phosphorus fertilization on total and available Zn and Cd concentration in soil, concentrations of Zn and Cd and their relationship in soybean leaves and grain.

This experiment was conducted in field conditions in year 2003. Experimental soil types were dystic luvisol and calcareous regosol. There were three different liming treatments on dystic luvisol: without liming (0), 10 (Ca) and 20 (2 Ca) t ha⁻¹ of carbocalk. In each year of crop rotation (cabbage, maize, wheat and soybean in 4th vegetation after liming) mineral fertilization of both soil types was conducted in three treatments: without fertilization (0), standard fertilization (140-200:150:300, NPK) and double phosphorus fertilization (140-200:300:300, NP2K).

There were 72 soil samples collected, 36 before liming (spring, 2003) and 36 before fertilization for planting soybean (2005). Using ICP-OES after microwave digestion, Zn and Cd concentrations were determined in 108 samples of soybean plant material (leaf, stem and grain) collected during growing and harvesting.

In soybean leaf and grain Zn/Cd ratio was about 285, while in stem it was 9 times lower. This study shows that liming decreases concentrations of Zn and Cd in soybean leaves and grain. Fertilization slightly reduced concentration of Zn in soybean leaves (5%) and grain (3%). This is in direct contrast with increasing doses of triplex which has increased Cd concentration in soybean leaves (43%) and grain (58%). Triplex fertilization and low liming doses in acid soils resulted with soybean grain concentration of Cd above the permitted value of 0.2 mg Cd kg⁻¹. The most significant effect of liming was the reduction of Cd concentration in soybean grain by 49%, i. e. below the threshold.

Keywords: liming, mineral fertilization, zinc, cadmium, soybean