



PRAKTIKUM IZ ISHRANE BILJA

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Poljoprivredni fakultet u Osijeku
Boris Đurđević

Osijek, 2014.

Doc. dr. sc. Boris Đurđević, Poljoprivredni fakultet u Osijeku

Praktikum iz ishrane bilja

Recenzenti:

Prof. dr. sc. Vladimir Vukadinović, Poljoprivredni fakultet u Osijeku

Prof. dr. sc. Tomislav Ćosić, Agronomski fakultet u Zagrebu

Prof. dr. sc. Blaženka Bertić, Poljoprivredni fakultet u Osijeku

Izv. prof. dr. sc. Irena Jug, Poljoprivredni fakultet u Osijeku

Izv. prof. dr. sc. Vesna Vukadinović, Poljoprivredni fakultet u Osijeku

Lektor:

Valerija Zubak, prof. hrvatskog jezika

Grafičko oblikovanje:

doc. dr. sc. Boris Đurđević

Urednik:

Darko Miklavčić

ISBN: 978-953-7871-30-7

Sadržaj:

1.	ANALIZA TLA	1
2.	UZORKOVANJE TLA.....	3
3.	UZORKOVANJE BILNOG MATERIJALA.....	10
4.	ODREĐIVANJE pH-VRIJEDNOSTI TLA	12
5.	UTVRĐIVANJE HIDROLITIČKE KISELOSTI TLA	15
6.	UTVRĐIVANJE SADRŽAJA KARBONATA U TLU KALCIMETROM PO SCHEIBLERU.....	18
7.	ODREĐIVANJE SADRŽAJA HUMUSA U TLU BIKROMATNOM METODOM	20
8.	ODREĐIVANJE LAKOPRISTUPAČNOG FOSFORA I KALIJA AL-METODOM	25
9.	ODREĐIVANJE LAKOPRISTUPAČNOG FOSFORA OLSENOVOM METODOM	30
10.	ODREĐIVANJE NITRATNOG DUŠIKA BRZOM TEST-METODOM.....	32
11.	ODREĐIVANJE NITRATNOG DUŠIKA PO RIEHMU	35
12.	ODREĐIVANJE AMONIJSKOG DUŠIKA PO NESSLERU.....	37
13.	ODREĐIVANJE PRISTUPAČNIH MIKROELEMENATA (Zn, Cu i Mn) U TLU - TRIWEILER-LINDSAYJEVA METODA POMOĆU EDTA	39
14.	ODREĐIVANJE PRISTUPAČNIH MIKROELEMENATA DTPA METODA - Cu, Zn, Mn i Fe	41
15.	BRZE KEMIJSKE METODE (HANNA INSTRUMENTS - HI)	43
16.	VEGETACIJSKI POKUSI.....	45
16.1.	Kalibracijski pokusi	46
16.2.	Vegetacijski pokus u Mitscherlichovim posudama	47
17.	ODREĐIVANJE PRISTUPAČNOG FOSFORA I KALIJA U TLU FIZIOLOŠKO-KEMIJSKOM METODOM PO NEUBAUER-SCHNEIDERU.....	51
18.	ELEMENTARNA ANALIZA BILJNE TVARI	54
19.	ANALIZA BILJNE TVARI (PRIPREMA OSNOVNE OTOPINE)	56
19.1.	Razaranje smjesom kiselina i vodikovim peroksidom	56
19.2.	Razaranje suhim postupkom	57
20.	ODREĐIVANJE DUŠIKA DESTILACIJOM (MIKRO-KJELDAHL).....	58
21.	SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE FOSFORA.....	60
22.	ODREĐIVANJE K, Ca, Mg i Na.....	62
23.	ODREĐIVANJE MIKROELEMENATA (Cu, Fe, Mn i Zn) U BILJNOM MATERIJALU.....	64
24.	PRIMJERI GNOJIDBENIH ZADATAKA.....	65
25.	TABLICE.....	68
26.	PRILOG.....	70
27.	LITERATURA.....	71

1. ANALIZA TLA

Za postizanje visokih prinosa ratarskim usjevima potrebna je kontinuirana opskrba hranjivim elementima. U visoko profitabilnoj biljnoj proizvodnji tlo je još uvijek nezamjenjivi resurs koji biljci osigurava većinu hranjivih tvari. Naravno, odnošenje dijela prinosa ratarskog bilja za potrebe ljudske ishrane pomiče ravnotežu u tlu, što rezultira snižavanjem sadržaja esencijalnih hraniva i padom prinosa, a vidljivo je tijekom vegetacije kroz simptome njihovog nedostatka. Intenziviranjem biljne proizvodnje ne opada samo sadržaj hraniva u tlu, već se može javiti i niz fizikalnih, kemijskih i bioloških promjena koje značajno utječu na rast i razvoj biljaka. Iz tog razloga veliki broj istraživača pa i samih proizvođača, zaokupljen je gnojidbom usjeva kao agrotehničkim, ekofiziološkim i agroekološkim problemom. Značajan je pomak u proizvodnji redovito provođenje analize tla na proizvodnim površinama. Neophodno je i kontinuirano precizno preračunavanje iznošenja i unošenja hraniva u tlo, kao i praćenje utjecaja gnojidbe na visinu prinosa. Takvim se pristupom greške, koje mogu nastati prilikom planiranja i proračuna gnojidbe, svode na minimum.

Tablica 1. Esencijalni elementi ishrane bilja

Element	Simbol	Raspoloživi oblik	Kategorija
Ugljik	C	CO ₂	Organski elementi koje biljke usvajaju iz zraka, vode i hranjivih tvari tla
Vodik	H	H ₂ O	
Kisik	O	O ₂	
Dušik	N	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺	Primarni makroelementi potrebni biljkama u većim količinama
Fosfor	P	H ₂ PO ₄ ⁻ , HPO ₄ ²⁻	
Kalij	K	K ⁺	
Kalcij	Ca	Ca ²⁺	Sekundarni makroelementi potrebni biljkama u manjim količinama
Magnezij	Mg	Mg ²⁺	
Sumpor	S	SO ₄ ²⁻ , SO ₃ ²⁻	
Bor	B	BO ₃ ³⁻ , H ₃ BO ₃	Mikroelementi potrebni biljkama u malim količinama
Klor	Cl	Cl ⁻	
Bakar	Cu	Cu ²⁺	
Željezo	Fe	Fe ²⁺ , Fe ³⁺	
Mangan	Mn	Mn ²⁺	
Molibden	Mo	MoO ₄ ²⁻	
Cink	Zn	Zn ²⁺	
Nikal	Ni	Ni ²⁺	

U sastav biljaka ulazi čitav niz elemenata koje one asimiliraju iz tla ili atmosfere (Tablica 1.). Korijen biogene elemente pretežno usvaja u obliku iona, a organske se tvari mogu usvajati i kao male molekule. Organska tvar tla ili unesena organska gnojiva prethodno se mikrobiološkim putem mineraliziraju (dezaminacija, amonifikacija, nitrifikacija, sulfurizacija, itd). Neki su biogeni elementi potrebni u malim količinama i u tlu ih ima dovoljno, dok je druge potrebno unositi gnojidbom. Kako biljke od neophodnih elemenata iz tla usvajaju velike

količine dušika, fosfora i kalija, na gnojidbu tim hranivima u agronomskoj se struci posvećuje najviše pažnje. Dakle, bez adekvatne gnojidbe usjeva utemeljene na analizi tla nema visokih i stabilnih prinosa, potrebne kvalitete proizvoda ni profitabilnosti.

2. UZORKOVANJE TLA

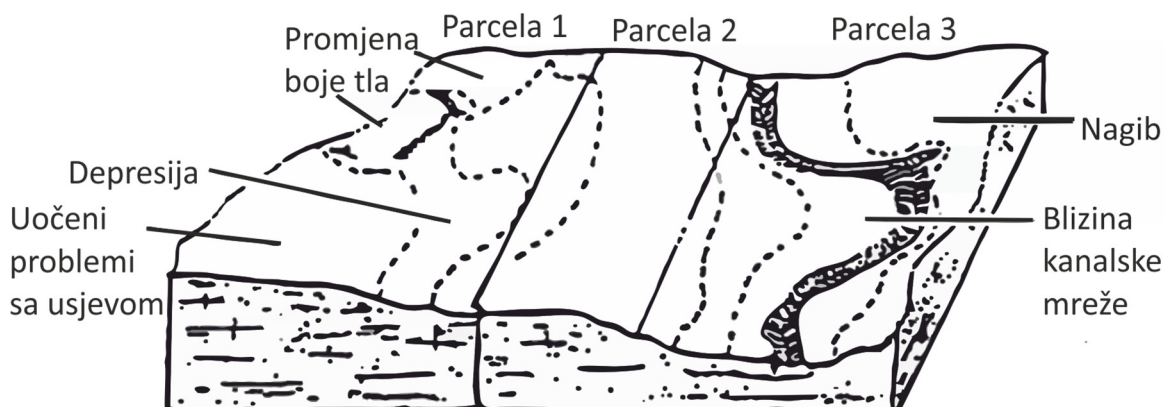
Rezultati kemijske analize presudno ovise o uzorku tla koji bi trebao predstavljati područje s kojeg je izuzet. Cilj je uzorkovanja tla pravilno uzeti reprezentativni uzorak te na temelju provedenih analiza procijeniti proizvodni potencijal određenog zemljišta. Za provedbu analize potrebna je količina od 0,5 do 1,0 kg tla, koja predstavlja parcelu na kojoj će se odvijati proizvodnja. Stoga je neophodno pravovremeno uzeti uzorke tla primjenom odgovarajuće metodologije jer minimalno 75 % grešaka analize nastaje uslijed nepravilnog uzorkovanja.

Uzorci tla uzimaju se uvijek nakon žetve ili berbe i nikada poslije provedene gnojidbe. Potrebno je izbjegavati vlažne i sušne periode jer tada uzet uzorak neće biti reprezentativan. Nemogućnost prodiranja sonde na zadanu dubinu uzorkovanja u sušnom periodu može imati za posljedicu grešku u rezultatima analize jer je koncentracija hraniva često viša bliže površini tla.

Prije uzorkovanja tla za analizu treba procijeniti homogenost, odnosno heterogenost proizvodne površine (Slika 1.). Heterogenost proizvodne površine vrlo se lako može utvrditi vizualnim pregledom terena.

Indikatori heterogenosti tla:


- različit mikoreljef (nagibi, ekspozicija, depresije, uzvišenja, kanali)
- neravnomjerna vodopropusnost (zadržavanje vode na dijelovima proizvodne površine)
- teksturna neujednačenost (različita zbijenost)
- razlike u boji (svjetlija ili tamnija površina uslijed različite vlažnosti, različit udio organske tvari, različita korovska vegetacija i dr.).



Slika 1. Heterogenost parcela

Alat za uzimanje uzoraka tla

Kod odabira alata za uzorkovanje, potrebno je obratiti pažnju na dvije stvari: alat mora imati mogućnost jednostavnog prodiranja na željenu dubinu uzorkovanja tla i obvezno, mogućnost izuzimanja uvijek jednakog volumena tla (Slika 2.). Najčešće se koriste različiti tipovi sonde:

Cilindrična agrokemijska sonda za uzorkovanje tala srednje teksture.	
Svrđlo je tip sonde s ograničenom primjenom i sve se češće koristi pri uzorkovanju za kontrolu plodnosti tla. Može biti pričvršćeno na bušilicu pa se tako izmiješa tlo po dubini uzorkovanja. Nije pogodno za teksturno laka tla.	

Slika 2. Tipovi sonde za uzorkovanje tla

Za uzimanje uzoraka tla koriste se i štihalice, noževi, lopatice i sličan alat, ali i hidrauličke sonde, samohodne ili priključene na traktor.

Dubina uzorkovanja

Dubina uzorkovanja za kontrolu plodnosti tla ovisi o vrsti biljne proizvodnje. U ratarskoj proizvodnji prosječna je dubina uzorkovanja od 0 do 30 cm. Uzorkovanje se prije zasnivanja trajnih nasada obavlja na dvije dubine: 0 - 30 i 30 - 60 cm. U povrćarskoj se proizvodnji na otvorenom uzorak uzima iz dvije dubine: 0 - 15 i 15 - 30 cm, a u plasteničkoj proizvodnji samo na dubini 0 - 25 cm. Neke metode analize tla zahtijevaju specifične dubine uzorkovanja. Na primjer, za N-min metodu određivanja količine amonijskog i nitratnog oblika dušika preporuča se uzimanje uzoraka iz tri dubine (0 - 30, 30 - 60 i 60 - 90 cm) zbog njegove velike varijabilnosti po dubini i brzog vertikalnog premještanja.

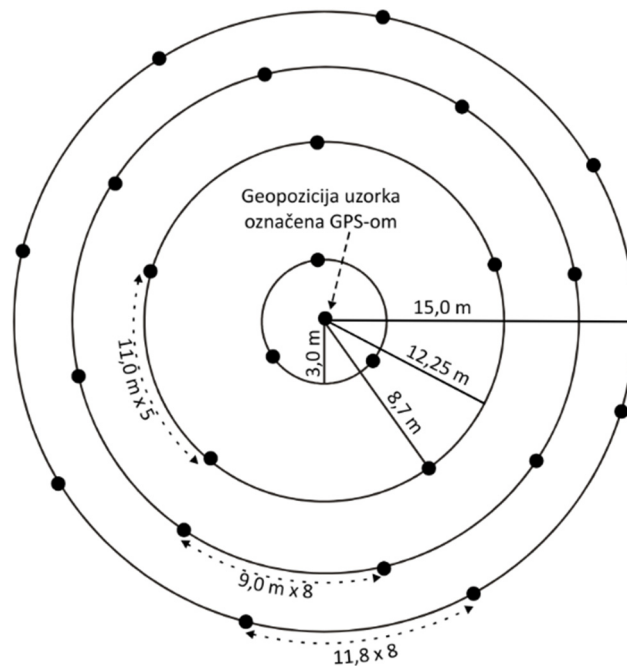
Metode uzimanja uzoraka tla

Najčešće korištene metode uzimanja uzoraka tla za provedbu kontrole plodnosti su:

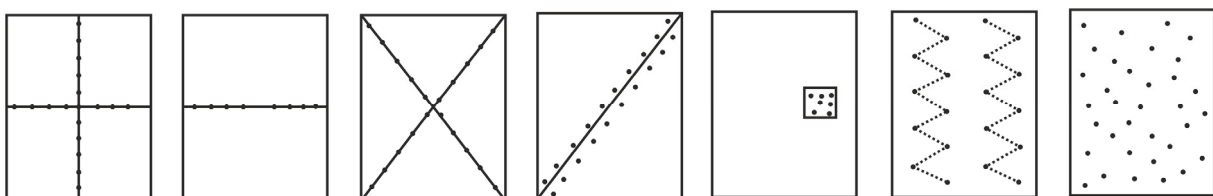
1. Metoda referentnog uzorka – pogodna za uzimanje uzoraka s većih površina.
2. Metoda uzorkovanja po shemi – detaljna analiza pojoprivrednih površina.

Metoda uzorkovanja po shemi (Slika 4.) najbolje može prikazati nedostatke, odnosno proizvodni potencijal određenog zemljišta. Međutim, često ovaj način nije financijski isplativ. Stoga se uglavnom koristi u znanstvene svrhe ili u situacijama kada proizvođač želi vrlo precizne rezultate analize. U kontroli plodnosti tla primjenjuje se metoda referentnog uzorka,

gdje je dovoljno uzeti jedan prosječni uzorak s homogene površine do 5 ha. Prosječni je uzorak mase 0,5 - 1,0 kg, a čini ga 20 - 25 dobro izmiješanih pojedinačnih uzoraka koji se uzimaju s proizvodne površine po zadanoj shemi (u krug ili križno) prikazanoj na Slici 3. Ukoliko je prosječni uzorak prevelik, treba ga četvrtanjem smanjiti na traženu masu (Slika 5.).



Slika 3. Način izuzimanja referentnog uzorka tla

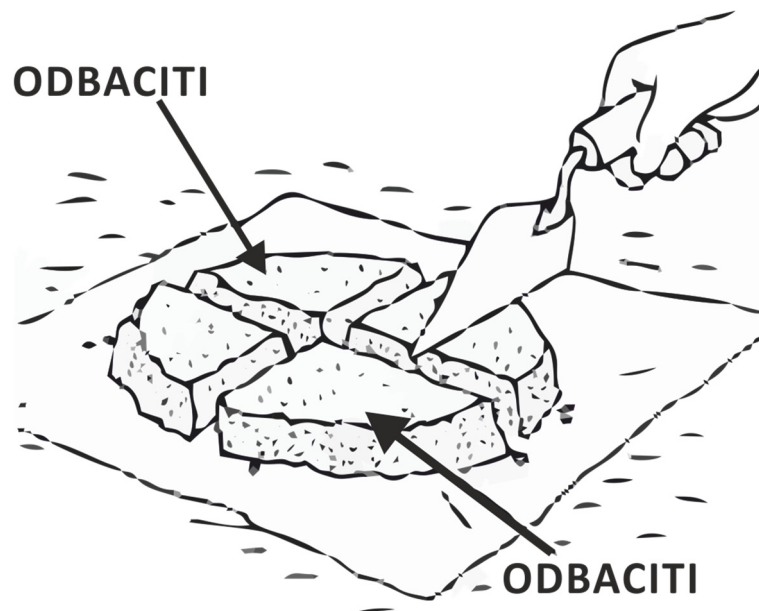


Slika 4. Uzorkovanje tla po shemi

Četvrtanje uzorka izvodi se na sljedeći način (Slika 5.):

1. cjelokupnu masu prosječnog uzorka dobro izmiješati
2. prenijeti na papir ili karton položen na ravnoj površini
3. formirati pravokutnik ili krug, kao što je prikazano na slici 5., ujednačene debljine
4. pravokutnik (krug) dijagonalno podijeliti na 4 trokuta
5. odbaciti dva nasuprotna trokuta
6. dva preostala trokuta čine prosječni uzorak smanjene mase.

Cjelokupni se postupak ponavlja do postizanja propisane mase uzorka (0,5 - 1,0 kg tla). Kod ovakvog načina uzimanja uzoraka obvezno je bilježenje zemljopisne širine i dužine središnje točke kruga ili križa, što omogućava stvaranje referentne točke stalnog motrenja kako bi se nakon određenog vremena (najčešće svake 3. godine) na istoj geografskoj poziciji mogao uzeti uzorak tla. Ovom metodologijom stvoreni su preduvjeti za utvrđivanje pozitivnog ili negativnog utjecaja gnojidbe na plodnost tla. Također, pomoću GIS-a (Geografski informacijski sustav) moguće je upravljati prostornim podacima i njima pridruženim svojstvima te ih u konačnici iskoristiti kao sofisticiranu pomoć za donošenje odluka o nužnim agrotehničkim zahvatima na proizvodnoj površini (npr. ravnanje terena, terasiranje). Svi podatci prikupljeni na terenu primjenom ovog sustava mogu se integrirati, spremati, uređivati, analizirati i prikazivati na geografskim kartama i različitim podlogama.



Slika 5. Postupak četvrtanja

Uzimanje uzoraka kod različite obrade tla

Obrada tla značajno utječe na distribuciju hraniva kroz slojeve. Tijekom obrade dolazi do premještanja i miješanja hraniva te često može doći do stvaranja slojeva u kojima je veća koncentracija hraniva. Zbog toga se prilikom uzorkovanja mora obratiti pažnja na sustav obrade tla:

a) Obrada tla plugom

Uporabom pluga u obradi tla hranjive se tvari ravnomjerno distribuiraju cijelom dubinom oranja. Uzorkovanje tla za kontrolu plodnosti obavlja se agrokemijskom sondom do dubine oranja (najčešće do 30 cm).

b) Obrada tla u trake (*strip tillage*)

Prilikom obrade tla u trake može doći do nakupljanja veće količine hraniva u određenim zonama, što je rijetka pojava jer je pri optimalnoj količini vlage u tlu povećana i distribucija hraniva. Uzorci se uzimaju na dubini 0 - 30 cm izbjegavajući redove (trake) u koje je bilo polagano gnojivo prošle vegetacijske godine.

c) Izostavljena obrada (*no-tillage*)

Kod višegodišnje primjene *no-till* sustava (izostavljena obrada) uočena je nepravilna distribucija hraniva, ali i značajne razlike u reakciji tla (ne dolazi do miješanja tla prilikom obrade). Za standardnu kemijsku analizu uzorci tla mogu se uzimati do 30 cm dubine, ali uz povećani oprez kako bi se izbjegle zone polaganja sjemena ili gnojiva prethodne vegetacijske godine. Nepravilna distribucija hraniva ne bi trebala značajno utjecati na usvajanje hraniva od strane uzgajanih biljnih vrsta, ali prilikom višegodišnje primjene izostavljene obrade i čestih sušnih razdoblja tijekom godine, mogu se javiti neki od simptoma deficita hraniva. Tada treba obaviti zasebno uzorkovanje tla na dubini 15 - 30 cm i izvršiti analizu (osobito provjeriti koncentraciju kalija i fosfora). Ako se utvrde nedostaci određenog hraniva na uzgajanoj biljnoj vrsti, tada treba hranivo položiti dublje ili izmiješati tlo (npr. oranjem).

Obilježavanje i evidencija uzoraka tla

Potrebno je trostruko obilježavanje uzoraka:

1. oznaka uzorka u vrećici
2. oznaka uzorka na vrećici
3. zapisnik s popisom uzoraka i skicom terena ili GPS karta.

Oznaka uzorka u vrećici (vodootporna kartica) sadrži sljedeće podatke: broj uzorka, oznaku parcele i podatke o vlasniku parcele.

Oznaka uzorka na vrećici pored broja uzorka, naziva parcele i njenog vlasnika, sadrži i podatke o dubini s koje je uzet uzorak, datum i ime uzorkivača.

Zapisnik s popisom uzoraka sadrži sljedeće podatke za sve uzorke:

- 1) broj uzorka
- 2) oznaka ili naziv parcele
- 3) vlasnik površine
- 4) dubina uzorkovanja

- 5) predusjev
- 6) prethodna gnojidba (ako je poznata)
- 7) planirani usjev ili nasad
- 8) datum i ime osobe koja je uzorkovala tlo (uzorkivača).

Ako se ne koristi GPS uređaj s pripadajućom kartom, potrebno je načiniti skicu terena koja sadrži konture rubova parcele, oznaku strana svijeta, dimenzije parcele, shemu uzimanja uzoraka (brojevi uzoraka) te opis reljefa (nagib, depresija, uzvisina, kanal, put i slično). Prilikom izlaska na teren mogu se koristiti već unaprijed pripremljeni obrasci za unošenje podataka s terena (Slika 6.).

Sušenje i mljevenje uzoraka tla

Dopremljeni se uzorci tla u agrokemijskom laboratoriju čiste od primjesa (kamenje, konkreције, korijenje, drvo, staklo, plastika), suše i usitnjavaju specijaliziranim mlinom za tlo. U slučaju kada uzorak sadrži skelet, utvrđuje se njegov udio u uzorku. Samljeveno se tlo prosijava kroz sito s okruglim otvorima promjera 2 mm. Duljina sušenja uzoraka ovisi o teksturi tla, trenutnoj vlažnosti tla, izboru načina sušenja itd. Sušenje se može obavljati u specijaliziranim sušarama s ventilacijom u kojima temperatura ne prelazi 50 °C. Takvim načinom uzorci su spremni za mljevenje u roku od 24 do 48 sati. Sušenje uzoraka na sobnoj temperaturi može trajati 3 do 5 puta duže.

Kontrola plodnosti na obiteljskim gospodarstvima

Oznaka uzorka:

Upiši tražene podatke u anketni list ili zaokruži odgovarajući broj

1) Prezime i ime:			
2) Mjesto i pošt. broj.:			
3) Ulica i broj:			
4) Oznaka kat. čestice:		5) Površina parcele (ha):	
6) Koordinate parcele (decim.):	N _____, _____ ° E _____, _____ °		
7) Planirani usjev:		8) Planirani prinos (t/ha):	
9) Predusjev i prinos predusjeva:	0) Izrazito nizak; 1) Ispod očekivanja 2) Očekivan 3) Visok; 4) Izrazito visok		
10) Žetveni ostaci:	1) zaorano: _____ (t/ha), 2) odnešeno 3) spaljeno		
11) Organska gnojidba (t/ha):	-----		
12) Vrsta organskog gnoja:	-----		
13) Broj godina od primjene:	0	1	2
			3
			4
14) Ekspozicija i nagib: (procjena uzorkovača)	0) bez nagiba	5) 5-10%, istok ili zapad	
	1) <5%, pretežno južno	6) 5-10%, pretežno sjev.	
	2) <5%, istok ili zapad	7) >10%, pretežno južno	
	3) <5%, pretežno sjev.	8) >10%, istok ili zapad	
	4) 5-10%, pretežno južno	9) >10%; pretežno sjev.	
15) Navodnjavanje:	0) suho ratarenje 1) prema proračunu 2) Samo kod pojave suše		
16) Uređenost zemljišta (procjena vlasnika parcele)	<u>Neuređeno:</u> 0) nikad ne leži voda 1) ponekad leži voda 2) često leži voda <u>Površinska odvodnja:</u> 3) nikad ne leži voda 4) ponekad leži voda 5) često leži voda <u>Drenaža:</u> 6) nikad ne leži voda 7) ponekad leži voda 8) često leži voda		
17) Biogenost tla (procjena vlasnika parcele)	<u>Razgradnja žetvenih ostataka:</u> 0) dobra 1) osrednja 2) loša		
18) Tekstura tla (procjena uzorkovača)	0) Lako pjeskovito	3) Glinasta ilovača	
	1) Lako ilovasto	4) Srednje teška glina	
	2) Ilovasto	5) Vrlo teška glina	
19) Agrotehnika: (procjena vlasnika parcele)	0) Osnovna gnojidba i obrada duboka (>=30 cm) 1) Osnovna gnojidba i obrada srednje duboka (20-30 cm) 2) Osnovna gnojidba i oranje plitko (<=20 cm) 3) Gnojidba i proljetno oranje: a) plitko b) srednje duboko 4) Osnovna gnojidba i tanjuranje a) jesen b) proljeće 5) "No till" i direktna sjetva: a) NPK b) gnojidba N		
20) Zaštita: (procjena vlasnika parcele)	0) Bez kemijskih sredstava 1) Integralna (ako treba i kemijska) 2) Kemijska - samo kurativna 3) Kemijska – preventivna i kurativna		
21) Osnovna gnojidba: (procjena vlasnika parcele)	0) prema preporuci 1) reducirana 2) samo N		

Podaci iz ovog listića neposredno utječu na efikasnost gnojidbe i točnost gnojidbene preporuke!

Datum uzorkovanja: _____ . _____ . 2009. Uzorak uzeo: _____

Vlasnik parcele: _____

Slika 6. Primjer anketnog listića za kontrolu plodnosti tla

3. UZORKOVANJE BILJNOG MATERIJALA

Nakon uzorkovanja tla često slijedi uzimanje uzoraka biljnog materijala, čijom se analizom mogu dobiti odgovori na niz pitanja vezanih uz visinu prinosa i status hranjivih tvari u biljci. Analizom tla utvrđuje se raspoloživost hraniva u tlu, a analiza biljnog materijala ukazuje na status hraniva u biljci. Količina i raspoloživost hraniva u tlu nisu jedini limitirajući čimbenici kod usvajanja hraniva od strane biljke jer koliko će hraniva biljka moći usvojiti ovisi i o količini vode u tlu, reakciji otopine tla, antagonističkim odnosima između pojedinih hraniva itd.

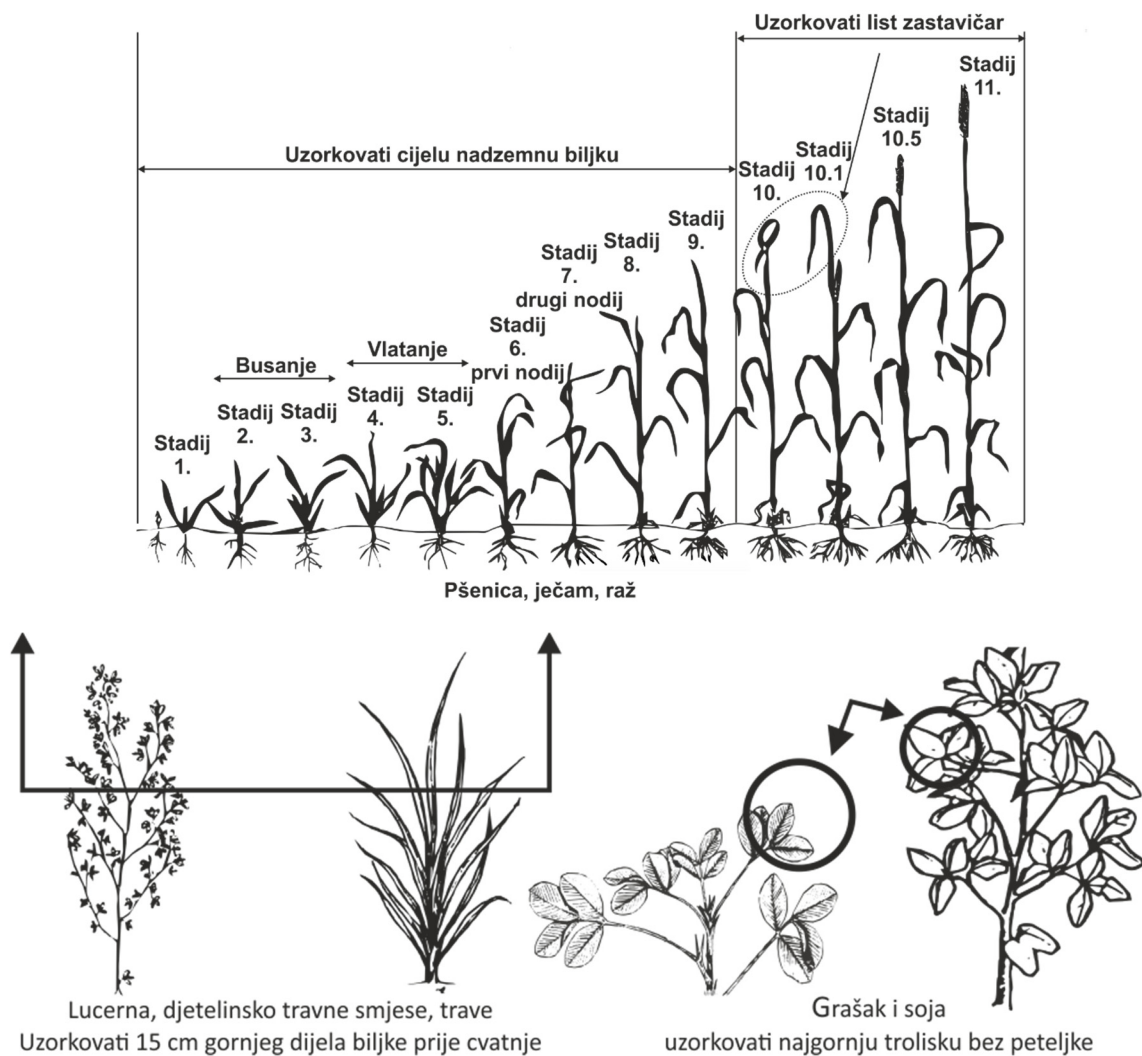
Prilikom uzimanja uzoraka biljnog materijala potrebno je obratiti pažnju na izgled biljaka. Ako je rast svih biljaka ujednačen, bez vidljivih razlika u boji i visini, potrebno je uzeti jedan uzorak s minimalno 10 slučajno odabranih dijelova proizvodne površine. Na površinama na kojima je uočen neujednačeni rast i razvoj biljke, uzorci tla uzimaju se i na dijelovima parcele gdje nisu uočene nepravilnosti u morfološkim svojstvima biljaka. Tako se mogu detektirati uzroci neujednačenosti rasta i razvoja biljaka. Uzorkovanje biljnog materijala obavlja se u određenim fazama razvoja uzimanjem dijela biljke (Tablica 2., Slika 7.).

Tablica 2. Uzorkovanje biljnog materijala ovisno o fazi razvoja biljaka

Nasad	Faza rasta	Uzorkovani dio biljke	Količina
Lucerna	početak cvatnje	cijela biljka iznad tla ili gornjih 15 cm	15 - 20 biljaka
Pšenica, Ječam, Raž	a) od 3. do 9. faze rasta po Feekes-u	cijela biljka iznad površine tla	30 - 40 biljaka
	b) 10. faza rasta po Feekes-u	list zastavičar	30 - 40 listova
Kukuruz (merkantilni, silažni i kokičar)	a) rani porast od 15 do 30 cm visine	cijela biljka iznad površine tla	15 - 20 biljaka
	b) metličanje	prvi potpuno razvijeni list ispod vrha rasta	10 - 15 listova
	c) početak svilanja do pojave smeđe svile	list ispod klipa	10 - 15 listova
Soja	a) rani porast	cijela biljka iznad površine tla	15 - 20 biljaka
	b) vegetativne faze rasta i rano nalijevanje zrna mahune	najmlađi potpuno razvijeni list bez peteljke	15 - 20 listova
Suncokret	a) rani porast	cijela biljka iznad površine tla	15 - 20 biljaka
	b) u vegetacijskoj fazi do potpune cvatnje	najmlađi potpuno razvijeni list bez peteljke	15 - 20 listova
Šećerna repa	a) rani porast	cijela biljka iznad površine tla	15 - 20 biljaka
	b) vegetativne faze rasta	najmlađi potpuno razvijeni list bez peteljke	10 - 20 listova

Transport biljnog materijala vrlo je osjetljiv postupak zbog moguće mikrobiološke i enzimatske aktivacije uslijed koje propada biljno tkivo, a analiza daje netočne informacije. Stoga se uzorci u najkraćem roku prenose u papirnatu prozračnu vrećicu do laboratorija. Prije stavljanja uzorka u vrećicu uklanjaju se ostaci tla i drugih materijala s biljke mekanim kistom. Listove ne treba prati, jer može doći do ispiranja nekih elemenata, kao što su K, Cl, Na i dr.

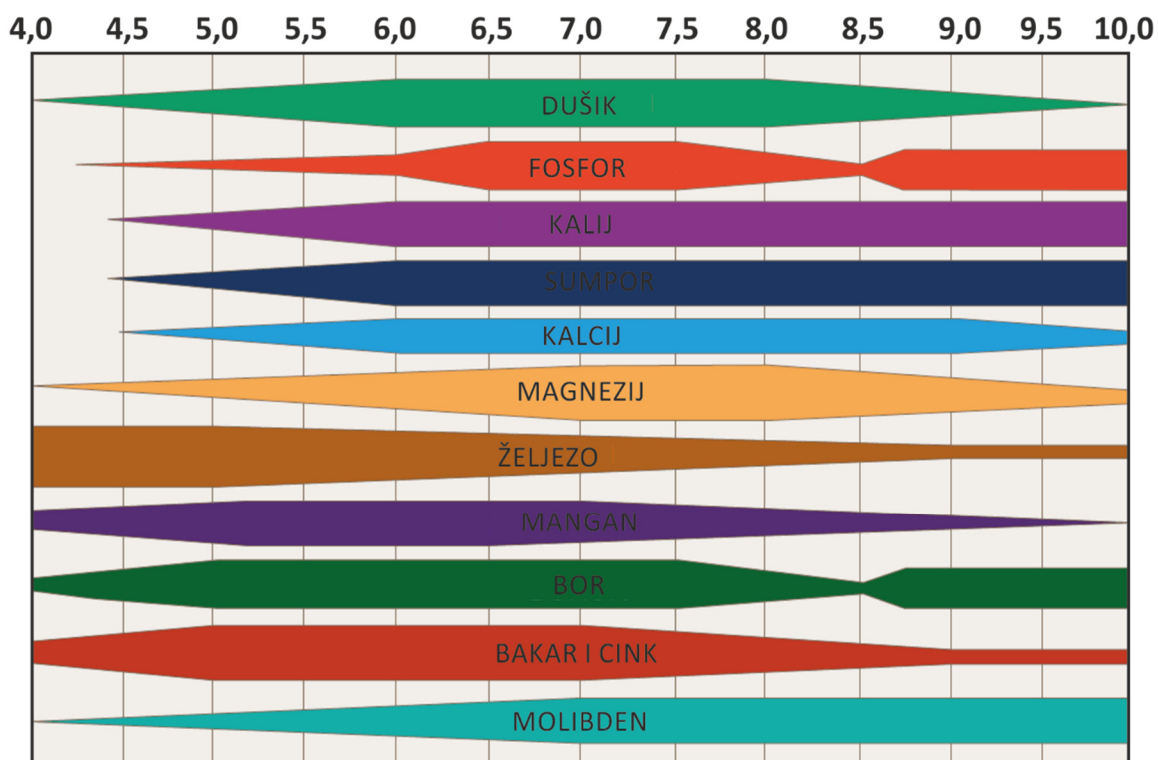
Sušenje biljne mase odvija se na 60 - 70 °C u dobro ventiliranom sušioniku otprilike 24 h. Tijekom prvih 30 min temperaturu je potrebno podići na 105 °C kako bi se zaustavila enzimatska aktivnost ako će se određivati šećeri, proteini i dr. Zatim se uzorci melju u specijaliziranim mlinovima sa sitima promjera 1 mm. Pri sušenju i mljevenju uzoraka biljnog materijala treba izbjegavati opremu koja sadrži istraživane elemente, kao što su: Pb, Cu, Cd, Al, Fe. Samljeveni i osušeni uzorci skladište se na suhim i tamnim mjestima, spremljeni u polietilenskim vrećicama. Pravilno uskladišteni uzorci mogu se čuvati do 10 godina i koristiti za analizu niza kemijskih elemenata: Al, B, Ca, Cl, Cu, Fe, K, Mg, Mn, N, Na, P, S, Zn, Se, Ti, Cr, Cd, Ni i dr.



Slika 7. Uzorkovanje biljnog materijala

4. ODREĐIVANJE pH-VRIJEDNOSTI TLA

pH-vrijednost tla indikator je kiselosti ili alkalnosti tla i ima značajan utjecaj na fizikalne, kemijske i biološke procese u tlu, ishranu biljaka i djelovanje gnojiva (Slika 8.). Neke biljne vrste mogu rasti i razvijati se u tlima različite reakcije, a za većinu je optimalna vrlo slabo alkalna ili vrlo slabo kisela reakcija tla (Tablica 4.).



Slika 8. Raspoloživost elemenata ishrane bilja s obzirom na pH-vrijednost tla

Mjerilo stanja kiselosti u tlu je aktivitet H^+ iona koji se izražava preko negativnog logaritma (baza 10) njegove koncentracije:

$$pH = - \log [H^+]$$

Mjerenje pH-vrijednosti može se vršiti na dva načina: elektrokemijski i kolorimetrijski. Elektrokemijsko mjerenje obavlja se pH-metrima koji mjere razliku u električnom potencijalu ovisnu o aktivitetu H^+ iona (Slika 9.).

Najčešće se u agrokemijskim laboratorijima mjere dvije vrste pH-vrijednosti: aktualna u H_2O i izmjenjiva (supstitucijska) u KCl-u. Aktualnu pH-vrijednost određuju slobodni ioni (najviše H^+ , Al^{3+} i OH^-) prisutni u tekućoj fazi tla. Oslobođanjem navedenih iona dolazi do njihove zamjene na adsorpcijskom kompleksu tla s topljivim organskim i mineralnim kiselinama ili kiselim solima te njihovom disocijacijom. Izmjenjiva pH-vrijednost određena je prisustvom H^+ iona, ali i dijelom Al^{3+} i Fe^{3+} iona koji ulaze u sastav otopine tla zamjenom neutralnim solima s adsorpcijskog kompleksa tla.



Slika 9. pH-metar

Laboratorijski pribor i kemikalije:

Materijal: uzorci zrakosuhog tla.

Pribor: pH-metar, čaše (100 ml), tehnička vaga, stakleni štapić, menzura.

Kemikalije: deionizirana voda, otopina KCl (mol dm^{-3} , pH otopine je 5,5 - 6,0).

Postupak:

Na tehničkoj vagi odvagati 10,0 g uzorka tla i prenijeti u čašu od 100 ml. Uzorak prelići s 25 ml deionizirane vode, odnosno 25 ml KCl (mol dm^{-3}), dobro promiješati staklenim štapićem i ostaviti stajati 20 - 30 minuta. Za to vrijeme uzorke nekoliko puta promiješati staklenim štapićem. Nakon toga vrši se mjerenje na pH-metru koji je kalibriran pufernim otopinama za pH (pH 4, pH 7 i pH 10).

Tumačenje rezultata:

Reakcija tla, izražena kao pH-vrijednost snažno utječe na raspoloživost hranjivih elemenata (Slika 8.) te na taj način direktno utječe na prinos i kakvoću usjeva. Nadalje, niska pH-vrijednost tla utječe na povećanu pokretljivost aluminija u tlu te uslijed toksičnih koncentracija i na rast biljnog korijena, odnosno raspoloživost hraniva. Također, s porastom pH iznad 7 (visok pH izaziva višak Ca i Mg, manjak K i smanjenu raspoloživost mikroelemenata) gotovo redovito dolazi do pojave kloroza.

Tablica 3. Ocjena reakcije tla (prema: Soil Survey Division Staff, 1993)

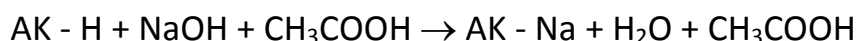
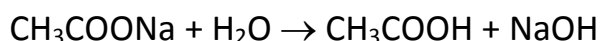
Reakcija tla	pH-vrijednost
ultra kisela	< 3,5
ekstremno kisela	3,5 - 4,4
izrazito kisela	4,5 - 5,0
jako kisela	5,1 - 5,5
umjereno kisela	5,6 - 6,0
slabo kisela	6,1 - 6,5
neutralna	6,6 - 7,3
slabo alkalna	7,4 - 7,8
umjereno alkalna	7,9 - 8,4
jako alkalna	8,5 - 9,0
izrazito alkalna	> 9,0

Tablica 4. Optimalne pH-vrijednosti tla za uzgoj pojedinih biljnih vrsta

pH	Biljna vrsta	pH	Biljna vrsta
4,5 - 5,0	Borovnica	7,0 - 8,0	Uljana repica
5,0 - 5,5	Krumpir	6,0 - 6,5	Kupus
5,5 - 6,5	Kukuruz	6,0 - 6,5	Rajčica
6,5 - 7,0	Ječam	6,0 - 6,5	Jagode
6,0 - 7,0	Pšenica	6,0 - 7,0	Mrkva
6,0 - 7,0	Soja	6,0 - 6,5	Salata
6,0 - 7,5	Suncokret	6,0 - 7,5	Šećerna repa

5. UTVRĐIVANJE HIDROLITIČKE KISELOSTI TLA

Reakcija tla indicira kemijsko stanje tla i utječe na niz fizikalno-kemijskih procesa koji određuju mogućnost uzgoja poljoprivrednih vrsta i njihov rast, djelovanje gnojiva, pristupačnost i dinamiku hraniva u tlu. Hidrolitička ili potencijalna kiselost tla aktivira se alkalnim hidrolitičkim solima Na-acetata ili Ca-acetata pri čemu dolazi do zamjene H^+ (i Al^{3+}) iona na adsorpcijskom kompleksu tla (AK-) s baznim ionima acetata i nastanka octene kiseline čija se količina utvrđuje titracijom:



Iznos hidrolitičke kiselosti tla (stupanj acidifikacije adsorpcijskog kompleksa tla) služi za izračunavanje kapaciteta adsorpcije kationa (T) i stupnja zasićenosti tla bazama (V), kao i za određivanje potrebnih količina kalcija za kalcizaciju. Jedna od najčešćih agrotehničkih mjera za podizanje pH-vrijednosti tla je kalcizacija. Međutim, problem niskih pH-vrijednosti ne može se riješiti jednostavno i brzo. Promjena od vrlo kisele reakcije do neutralne radikalno mijenja uvjete u tlu. Također, većina ekstremno kiselih tala degradirana su, niskog sadržaja humusa i loše teksture. Unošenje velikih količina kalcizacijskog materijala, može uzrokovati pad sadržaja organske tvari, slabiju pristupačnost mikroelemenata biljkama zbog slabljenja adsorpcijske sposobnosti ovakvih tala. Otuda se proračun potreba kalcizacije mora temeljiti na kemijskim analizama tla.

Laboratorijski pribor i kemikalije:

Materijal: uzorci zrakovitog tla.

Pribor: tehnička vaga, rotacijska mućkalica, boce za izmućkavanje (250 ml), bireta (50 ml), pipeta (25 ml), pribor za filtriranje, Erlenmayer-ove tikvice (100 ml), menzura (50 ml) i električni grijač.

Kemikalije: CH_3COONa ($mol\ dm^{-3}$), $NaOH$ ($0,1\ mol\ dm^{-3}$), fenolftalein.

Postupak:

Odvagati 20,0 g zrakosuhog tla i prelići s 50 ml Na-acetata u boci za izmućkavanje te mućkati na rotacijskoj mućkalici 1 sat. Dobivenu suspenziju tla profiltrirati dva puta kroz naborani filter papir. 25 ml bistrog ekstrakta prenijeti u Erlenmayerovu tikvicu, dodati 1 - 2 kapi fenolftaleina i zagrijati (radi uklanjanja CO₂). Vruću otopinu titrirati s NaOH do pojave ljubičaste boje.

Izračun i interpretacija rezultata:

Nakon provedene analize očitana vrijednost utroška NaOH za titraciju unosi se u formulu za izračunavanje hidrolitičke kiselosti tla:

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

a = utrošak NaOH (0,1 mol dm⁻³) za titraciju

k = faktor lužine

m = alikvotna masa tla (g tla sadržani u ml otpipetiranog filtrata)

1,75 = koeficijent (popravka za nezamijenjene H⁺ ione)

Hidrolitička kiselost izražena je u cmol⁽⁺⁾ kg⁻¹ tla (centimoli *naboja* po kilogramu tla). Kada je hidrolitička kiselost niža od 4 cmol⁽⁺⁾ kg⁻¹ nije potrebno provoditi mjeru popravka tla u vidu kalcizacije.

Za neutralizaciju jednog centimola *naboja* po kilogramu tla potrebno je ½ cmol Ca²⁺ (0,2 g Ca²⁺ kg⁻¹ tla) odnosno jedan centimol naboja (1 cmol⁽⁺⁾ Ca).

1 mol Ca = 40,0 g → 1 cmol Ca = 0,4 g → 1 cmol⁽⁺⁾ = 0,2 g

Primjeri zadataka:

Provedenom kemijskom analizom tla izmjerena je hidrolitička kiselost od Hk = 8 cmol⁽⁺⁾ kg⁻¹ tla. Cilj je spustiti hidrolitičku kiselost (nezasićenost adsorpcijskog kompleksa tla bazama) do 4 cmol⁽⁺⁾ kg⁻¹ tla koristeći CaCO₃ ili karbokalk (s 30 % Ca) do dubine 30 cm uz volumnu gustoću tla od 1,6 kg dm⁻³.

izmjerena Hk = 8 cmol⁽⁺⁾ kg⁻¹

ciljna Hk = 4 cmol⁽⁺⁾ kg⁻¹

d = 30 cm

ρ_v = 1,6 kg dm⁻³

kalcizacijski materijal: CaCO₃ (40 % Ca), karbokalk (30 % Ca)

a) *Izračun mase tla:*

$$300 \text{ dm}^3 \text{ m}^{-2} \times 1,6 \text{ kg dm}^{-3} \times 10\,000 \text{ m}^2 \text{ ha}^{-1} = 4\,800\,000 \text{ kg ha}^{-1} = 4,8 \times 10^6 \text{ kg ha}^{-1}$$

b) *Potrebe Ca za neutralizaciju:*

Potrebno je neutralizirati $8 - 4 = 4 \text{ cmol}^{(+)} \text{ kg}^{-1}$ (za neutralizaciju jednog centimola *naboja* po kilogramu tla potrebno je $1 \text{ cmol}^{(+)} \text{ Ca}$)

Za neutralizaciju $4 \text{ cmol}^{(+)} \text{ kg}^{-1}$ potrebno je:

$4 \text{ cmol}^{(+)} \text{ Ca}$ odnosno $0,8 \text{ g Ca}^{2+} \text{ kg}^{-1} \text{ tla} \rightarrow$

$$0,8 \text{ g Ca}^{2+} \text{ kg}^{-1} \text{ tla} \times 4,8 \times 10^6 \text{ kg ha}^{-1} = 3,6 \times 10^6 \text{ g Ca}^{2+} \text{ kg}^{-1} \text{ tla} = 3,6 \times 10^3 \text{ g Ca}^{2+} \text{ ha}^{-1} \text{ tla} = 3,6 \text{ t Ca}^{2+} \text{ ha}^{-1} \text{ tla}$$

c) *Pretvorba Ca u količinu CaO, CaCO₃ i karbokalka:*

$$3,6 \text{ t Ca ha}^{-1} = 3,6 \text{ t} \times 56 / 40 \text{ CaO ha}^{-1} = 5,04 \text{ t CaO ha}^{-1}$$

$$3,6 \text{ t Ca ha}^{-1} = 3,6 \text{ t} \times 100 / 40 \text{ CaCO}_3 \text{ ha}^{-1} = 9 \text{ t CaCO}_3 \text{ ha}^{-1}$$

$$3,6 \text{ t Ca ha}^{-1} = 3,6 \text{ t} \times 100 / 30 \text{ karbokalka ha}^{-1} = 12 \text{ t karbokalka ha}^{-1}$$

6. UTVRĐIVANJE SADRŽAJA KARBONATA U TLU KALCIMETROM PO SCHEIBLERU

Reakcija tla iznad pH 7,2 ukazuje na prisutnost karbonata u tlu. pH-vrijednosti iznad 8,5 ukazuju na povišenu koncentraciju Na⁺ iona (alkalizacija tala) u vidu karbonata i hidroksida. Brzom metodom uz pomoć 10 %-tne klorovodične kiseline može se utvrditi sadržaj karbonata u tlu, ali ne i objasniti njihovo porijeklo. Karbonati se uz pomoć klorovodične kiseline razaraju uz istovremeno otpuštanje ugljikovog dioksida, čiji se volumen mjeri kalcimetrom pri trenutnoj temperaturi i atmosferskom tlaku. Kemijski proces se može prikazati na sljedeći način:



Laboratorijski pribor i kemikalije:

Materijal: uzorci zrakosuhog tla.

Pribor: Kalcimetar (Slika 10.), epruvete (15 ml), Erlenmayerova tikvica s nastavkom za HCl (ili epruveta), pipeta.

Kemikalije: 10 %-tna HCl (277,77 ml 36 %-tne HCl razrijediti u 1 000 ml deionizirane vode.).

Napomena: Potrebno je osigurati radne uvjete (20 °C u prostoriji).

Postupak:

Izvagati 0,5 - 5,0 g tla u Erlenmayerovu tikvicu s nastavkom za HCl. Pipetirati 10 ml HCl-a (10 %-tni) u epruvetu ili nastavak u Erlenmayerovoj tikvici. Pažljivo spustiti epruvetu sa HCl-om u tikvicu (**a**). Postaviti ventil u položaj *otvoreno* i zatvoriti tikvicu. Spremnikom (**c**) pomoću klizača postaviti tekućinu u graduiranom cilindru (**b**) na nulu i postaviti ventil u položaj *zatvoreno*. Nagnuti tikvicu i prelići uzorak tla HCl-om. Kada reakcija otpočne potrebno je polagano spuštati spremnik (**c**) prateći pad tekućine u graduiranom cilindru. Kada se nivo stabilizira reakcija je završila, a volumen razvijenog CO₂ (V ml CO₂) očita se na graduiranom cilindru. Potrebno je zabilježiti točnu temperaturu i atmosferski tlak.

Izračun i interpretacija rezultata:

Rezultati se izražavaju u postocima, a za izračun se koristi sljedeća jednačba:

$$\text{CaCO}_3 \% = \frac{V \times M \times 2,28 \times 100}{1\,000 \times P}$$

V = volumen razvijenog CO₂ po uzorku

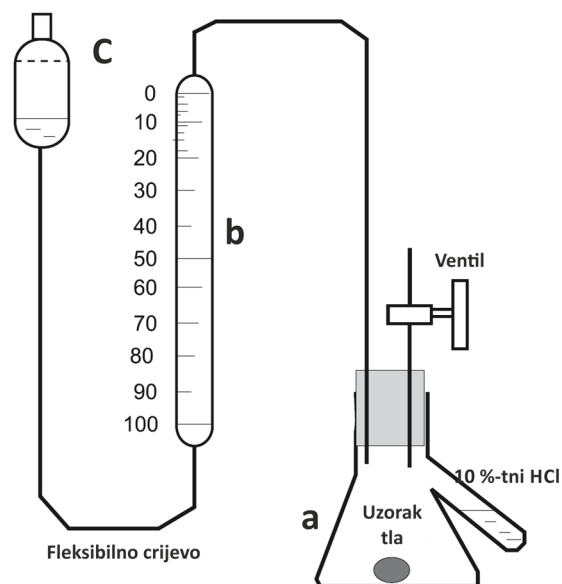
M = masa izražena u g dm⁻³ CO₂ pri određenim uvjetima temperature i atm. tlaka (Tablica 5)

P = masa uzorka u gramima

$$2,28 = \frac{\text{CaCO}_3}{\text{CO}_2} = \frac{100,09}{44,01}$$

Tablica 5. Masa u gramima po litri suhog CO₂ pri različitim temperaturama i atm. tlakovima.

°C	mm Hg						
	752	754	756	758	760	762	765
26	1,816	1,822	1,829	1,835	1,840	1,845	1,849
25	1,823	1,829	1,836	1,842	1,847	1,852	1,856
24	1,829	1,835	1,842	1,848	1,853	1,858	1,862
23	1,835	1,841	1,848	1,854	1,859	1,864	1,868
22	1,841	1,847	1,854	1,860	1,865	1,870	1,875
21	1,848	1,854	1,861	1,867	1,872	1,877	1,882
20	1,854	1,86	1,867	1,873	1,878	1,883	1,888
19	1,860	1,866	1,873	1,879	1,884	1,889	1,894



Slika 10. Kalcimetar po Scheibleru

7. ODREĐIVANJE SADRŽAJA HUMUSA U TLU BIKROMATNOM METODOM

Organska tvar tla i kakvoća humusa snažno utječu na mogućnost rasta biljaka kao i na procese tvorbe tla. Sadržaj humusa u tlu ukazuje na način gospodarenja zemljištem te se mijenja ovisno o intenzitetu njegovog korištenja i gospodarenju organskom tvari: zaoravanje ili spaljivanje žetvenih ostataka, primjena i količina organskog gnojiva, sideracija, rotacija usjeva, dubina i učestalost obrade i dr. (Slika 11.).

Metoda određivanja humusa zasniva se na mokrom spaljivanju organske tvari tla pomoću K-bikromata. Pri tome se odvija sljedeća reakcija:



Reakciju je moguće izmjeriti spektrofotometrijski jer se narančasta boja otopine (prisustvo Cr^{6+}) mijenja u zelenu (prisustvo Cr^{3+}). Ova promjena boje koristi se za spektrofotometrijsko određivanje organskog ugljika (valna duljina 585 nm).

Laboratorijski pribor i kemikalije:

Materijal: uzorci zrakosuhog tla.

Pribor: čaše (300 ml), menzure (50 i 100 ml), sušionik, spektrofotometar.

Kemikalije: $K_2Cr_2O_7$ (0,333 mol dm^{-3}), koncentrirana H_2SO_4 , dehidrirana glukoza (10 %-tna otopina).

Postupak:

Odvagati 1,0 g zrakosuhog tla u čašu od 300 ml. Uzorku dodati 30 ml otopine 0,333 mol dm^{-3} $K_2Cr_2O_7$ i 20 ml koncentrirane sulfatne kiseline. Ovako vruću smjesu odmah staviti u sušionik na temperaturu 98 - 100 °C tijekom 90 minuta, a nakon toga potrebno ih je ohladiti na sobnoj temperaturi. Nakon hlađenja dodati 80 ml deionizirane vode te ostaviti stajati 24 sata. Spektrofotometrijsko mjerenje obavlja se na 585 nm nakon pažljivog dekantiranja bistre otopine u mjerne kivete.

Priprema standarda:

Za pripremu standarda koristi se 10 %-tna otopina dehidrirane glukoze (odvagati 10 g dehidrirane glukoze na 100 ml deionizirane vode). Molekularna masa glukoze iznosi 180,156 g, u čemu je sadržano 72,06 g C. Tako 1 ml standardne otopine sadrži 39,99 (odnosno 40) mg C. Za izradu kalibracijske krivulje koriste se sljedeće količine standardne otopine, uz pripadajuće količine ugljika:

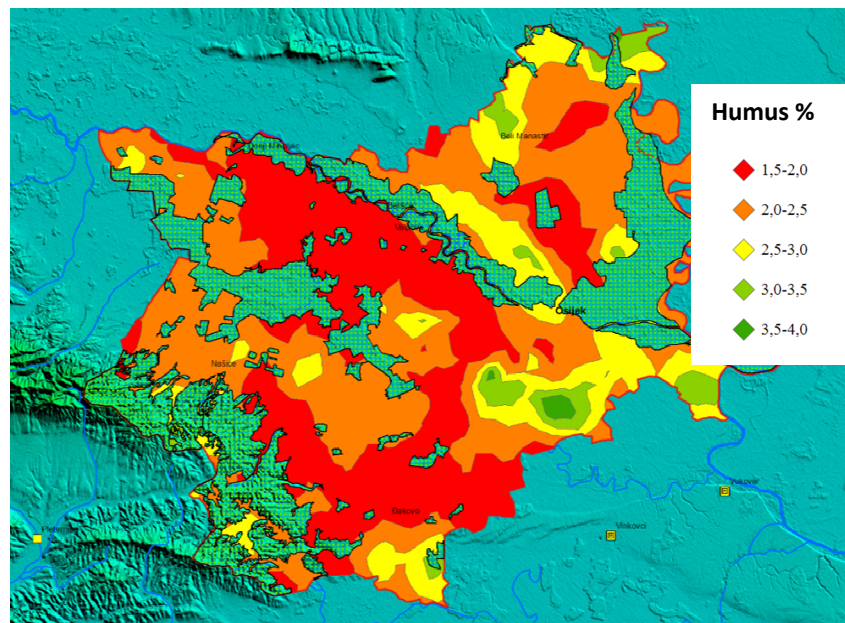
Tablica 6. Potrebne količine osnovne standardne otopine za pripremu standarda

ml 10 %-tne glukoze	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0	2,0
mg C	0	4,0	8,0	12,0	16	20	40,0	80,0

Standardi se obrađuju istovremeno i identično uzorcima tla. Na osnovu očitavanja standarda, konstruira se kalibracijska krivulja iz koje se izračuna količina C u uzorcima tla.

Izračun i interpretacija rezultata:

Izračunata količina C u mg odnosi se na 1 g tla (odvaga uzorka). Dobivene vrijednosti potrebno je prvo preračunati na % C u uzorku, a zatim na % humusa u tlu (Tablica 3.).



Slika 11. Predviđanje koncentracije humusa u tlu na području Osječko-baranjske županije

Tablica 7. Preračunavanje vrijednosti C_{org} u % humusa

Standard	C_{org} %	Humus %
0	0	0
0,1	0,4	0,69
0,2	0,8	1,38
0,3	1,2	2,07
0,4	1,6	2,76
0,5	2,0	3,44
1,0	4,0	6,88
2,0	8,0	13,76

Preračunavanje ugljika u humus: smatra se da humus u prosjeku sadrži 58 % C što znači da 1 % C odgovara sadržaju humusa 1,724 % ($100 / 58 = 1,724$). Na taj se način množenjem % C s faktorom 1,724 dobije sadržaj humusa u tlu (Tablica 7.).

Tablica 8. Granične vrijednosti za sadržaj humusa u tlu (prema: Gračanin, 1947)

Opskrbljenost tla humusom	% humusa
vrlo slabo humozno tlo	< 1
slabo humozno tlo	1 - 3
dosta humozno tlo	3 - 5
jako humozno tlo	5 - 10
vrlo jako humozno tlo	> 10

Primjeri zadataka:

1) Mineralizacija humusa

Analizom je utvrđeno da istraživano tlo sadrži 1,5 % humusa do 30 cm dubine uz volumnu gustoću od $1,5 \text{ kg dm}^{-3}$. Humus sadrži 5 % N, a godišnje se mineralizira 1 % ukupnog sadržaja humusa. Potrebno je izračunati godišnju količinu mineraliziranog dušika i izraziti je u kg N ha^{-1} nitratnom i amonijskom obliku.

humus = 1,5 %

dubina tla = 0 - 30 cm

$\rho_v = 1,5 \text{ kg dm}^{-3}$

sadržaj dušika u humusu = 5 %

godišnja mineralizacija = 1 %

a) Izračun mase tla:

$$300 \text{ dm}^3 \text{ m}^{-2} \times 1,5 \text{ kg dm}^{-3} \times 10\,000 \text{ m}^2 \text{ ha}^{-1} = 4\,500\,000 \text{ kg ha}^{-1} = 4,5 \times 10^6 \text{ kg ha}^{-1}$$

b) Izračun mase humusa po hektaru:

$$4\,500\,000 \text{ kg tla ha}^{-1} \times 1,5 / 100 = 67\,500 \text{ kg humusa ha}^{-1}$$

c) izračun količine dušika kojeg sadrži humus:

$$67\,500 \text{ kg humusa ha}^{-1} \times 5 / 100 = 3\,375 \text{ kg N ha}^{-1}$$

d) izračun pNmin = 1 % godišnje:

$$3\,375 \text{ kg N ha}^{-1} \times 1 / 100 = 33,75 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ godišnje}$$

e) $pN_{min} = 1\%$ godišnje izražena u nitratnom i amonijskom obliku:

$$33,75 \text{ kg N ha}^{-1} \times 62 / 14 = 149,46 \text{ kg NO}_3^- \text{ ha}^{-1} \text{ godišnje}$$

$$33,75 \text{ kg N ha}^{-1} \times 18 / 14 = 43,40 \text{ kg NH}_4^+ \text{ ha}^{-1} \text{ godišnje}$$

2) Sprečavanje dušične depresije

Koliko je potrebno dodati dušika (N kg ha^{-1}) za sprečavanje dušičnog manjka (N-depresije) nakon žetve uljane repice, ako je količina žetvenih ostataka $5,0 \text{ t ST ha}^{-1}$, uz koncentraciju $\text{N} = 0,75\%$ i $\text{C} = 35,0\%$?

100 kg žetvenih ostataka uljane repice sadrži približno 35 kg ugljika i 0,75 kg dušika.

U procesu mineralizacije iz slame mikroorganizmi asimiliraju oko 35 % C, pri čemu je njihova potreba za N oko 12 % na usvojenu količinu ugljika.

Proračunom dušičnog faktora kojim se množi količina žetvenih ostataka, procjenjuje se potrebna količina dušika za mineralizaciju.

a) Izračun količine C koje mikroorganizmi uzmu iz žetvenih ostataka

$$(35 \text{ kg C} \times 0,35) = 12,25 \text{ kg C } 100 \text{ kg}^{-1}$$

b) Izračun potrebe dušika za mikroorganizme

$$(12,25 \text{ kg C} \times 12\% \text{ N}) / 100 = 1,47 \text{ kg N}$$

c) Izračun dušičnog faktora

$$1,47 - 0,75 = 0,72 \text{ (dušični faktor)}$$

d) Izračun količine dušika za mineralizaciju

$$5 \text{ (t ha}^{-1} \text{ žet.ost.)} \times 10 \times 0,72 = 36 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ za mineralizaciju ili}$$

$$36 / 46 \times 100 = 78,3 \text{ kg uree ha}^{-1}$$

3) C : N odnos u tlu

Tijekom obrade u tlo je uneseno 2 560 kg svježih organske tvari, koja sadrži 55 % ugljika s C : N omjerom 20 : 1. Potrebno je odgovoriti hoće li prilikom dekompozicije organske tvari doći do smanjenja (imobilizacije) ili povećanja (mobilizacije) koncentracije dušika u tlu i koliko kilograma?

Količina unesene organske tvari = 2 560 kg

Sadržaj ugljika u organskoj tvari:

$$\text{C : N odnos} = 20 : 1$$

a) Izračun količine ugljika u organskoj tvari (OT)

$$2\,560 \text{ kg OT} \times 0,55 = 1\,408 \text{ kg C u OT}$$

b) Izračun količine dušika u OT

$$1\,408 / 20 = 70 \text{ kg N}$$

c) Izračun C i N potrebnih mikroorganizmima

Mikroorganizmi koriste 75 % C za energiju, a ostatak od 25 % za nove populacije. Nove populacije koriste dušik iz tla i iz dodane OT. Mikroorganizmi zahtijevaju približno 1 kg N za svakih 8 kg C. C : N omjer mikroorganizama je 8 : 1 (~ 12 %).

$1\,408 / 4 = 352 \text{ kg C za potrebe mikroorganizama} \rightarrow 352 \text{ kg} / 8 = 44 \text{ kg N za potrebe mikroorganizama (nove populacije)}$

d) Na kraju, mogu se usporediti dvije vrijednosti dušika. Svježa organska tvar sadrži 70 kg N, a mikroorganizmi za svoje potrebe koriste 44 kg N.

$$70 \text{ kg} - 44 \text{ kg} = 26 \text{ kg N}$$

Pozitivna bilanca pokazuje da dušika u organskoj tvari ima više od dušika potrebnog za razvoj mikroorganizama, a taj višak N bit će *otpušten* u tlo te će biti dostupan biljkama.

8. ODREĐIVANJE LAKOPRISTUPAČNOG FOSFORA I KALIJA AL-METODOM

Pojam lakopristupačnih hraniva nije moguće u potpunosti definirati s fizikalno-kemijskog aspekta pa se ova, kao i sve druge kemijske ekstrakcijske metode, mora kalibrirati kako bi se mogle utvrditi granične vrijednosti. Pod lakopristupačnim (biljkama raspoloživim) kalijem podrazumijeva se njegov vodotopivi i izmjenjivo sorbirani oblik, dok se lakopristupačnim fosforom smatraju oblici fosfora u tlu koji prelaze u različite otopine slabih kiselina, baza ili soli, odnosno pufera (Slika 12.). Nedostatak fosfora i kalija vrlo je česta pojava jer ih biljke iznose u velikim količinama pa je gnojidba kalijem i fosforom redovita agrotehnička mjera. Niska raspoloživost fosfora i kalija može jako utjecati na snižavanje prinosa, ali i kakvoću usjeva (Slika 13. i 14.). Fosfor može biti organski i anorganski vezan, a većina poljoprivrednih tala sadrži između 40 i 80 % anorganski vezanog fosfora i 20 - 60 % organski vezanog fosfora.

AL-metoda temelji se na ekstrakciji fosfora i kalija iz tla pufernom otopinom amonijevog laktata čiji je pH 3,75.

Laboratorijski pribor i kemikalije:

Materijal: uzorci zrakosuhog tla.

Pribor: plastične boce (500 ml) za izmućkavanje, rotacijska mućkalica, pribor za filtriranje, čaše (100 ml), pipete (graduirane i trbušaste 10 ml), menzura (100 ml), analitička i tehnička vaga, sušionik, AAS i spektrofotometar.

Kemikalije: 4 mol dm⁻³ H₂SO₄ (213,2 ml konc. H₂SO₄ / 1 000 ml deionizirane vode), 2,5 %-tna askorbinska kiselina (2,5 g / 100 ml deionizirane vode), amonij heptamolibdat (1,44 g / 100 ml deionizirane vode), KH₂PO₄ i KCl.

Postupak:

Odvagati 5,0 g zrakosuhog tla (na tehničkoj vagi) i prenijeti u plastične boce za izmućkavanje. Svaki uzorak prelići sa 100 ml ekstrakcijske AL-otopine (menzurom) i mućkati 2 sata na rotacijskoj mućkalici (na 20 °C kod 34 - 40 okretaja u minuti). Ekstrakt tla profiltrira se u čaše tako da se prva, mutna količina baci. Ako je filtrat i dalje mutan, mora se izbistriti dodatkom 0,5 g aktivnog ugljena i ponovnom filtracijom.

Priprema osnovnih standarda za P i K:

Odvagati 0,1917 g KH₂PO₄ (0,100 g P₂O₅ i 0,0663 g K₂O) i 0,0534 g KCl (0,0337 g K₂O), prenijeti u odmjernu tikvicu od 1 000 ml, otopiti u malo AL-otopine i nadopuniti do oznake istom otopinom.

To je zajednički osnovni standard za određivanje fosfora i kalija jer sadrži 0,1 mg P₂O₅ ml⁻¹ i 0,1 mg K₂O ml⁻¹.

Serijski radni standardi priprema se pipetiranjem po 0, 1, 5, 10, 20, 30, 40 i 50 ml osnovnog standarda u odmjerne tikvice od 200 ml i nadopuni do oznake s AL-otopinom.

Takvi standardi predstavljaju količinu od 0, 1, 5, 10, 20, 30, 40 i 50 mg P_2O_5 100 g⁻¹ tla i istu količinu K_2O .

Određivanje P plavom metodom:

Od bistrog filtrata otpipetirati 10 ml u odmjernu tikvicu od 100 ml. Dodati 9 ml 4 mol dm⁻³ H_2SO_4 (213,2 ml konc. H_2SO_4 / 1 000 ml deionizirane vode) i dopuniti deioniziranom vodom do polovine tikvice. Tikvice zagrijavati na vodenoj kupelji 15 minuta, a zatim dodati 10 ml 1,44 %-tnog amonijheptamolibdata (1,44 g / 100 ml deionizirane vode) i 2 ml 2,5 %-tne askorbinske kiseline (2,5 g / 100 ml deionizirane vode). Nastaviti sa zagrijavanjem tikvica (30 min) na vodenoj kupelji radi razvijanja kompleksa plave boje. Paralelno provoditi isti postupak tijekom pripreme serije standardnih otopina, ali umjesto filtrata tla u odmjerne tikvice pipetirati po 10 ml svakog radnog standarda. Tako priređeni standardi odgovaraju količini od 0, 1, 5, 10, 20, 30, 40 i 50 mg P_2O_5 100 g⁻¹ tla.

Nakon hlađenja, tikvice nadopuniti do oznake deioniziranom vodom. Serijska standarda i uzorci mjere se na spektrofotometru kod 680 nm pri čemu se standardi koriste za izradu kalibracijske krivulje pomoću koje se izračunava količina fosfora u uzorcima tla, a izražava se u mg P_2O_5 100g⁻¹ tla.

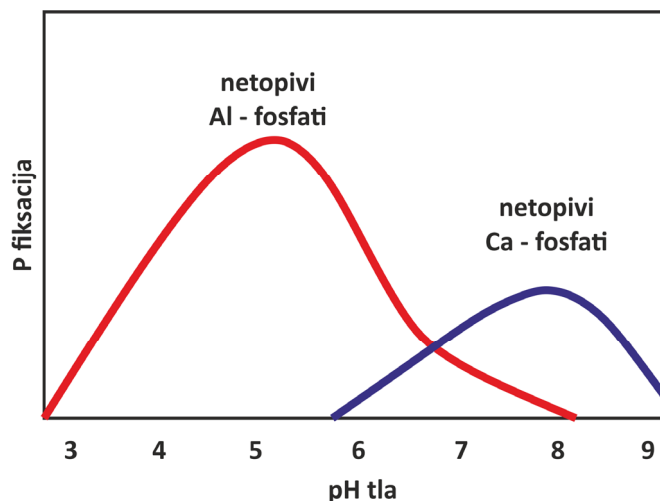
Određivanje koncentracije kalija:

Pristupačne količine kalija utvrđuju se direktno iz ekstrakta tla emisijom na AAS-u ili na plamenom-fotometru i izražavaju u mg K_2O 100g⁻¹ tla.

Za seriju standardnih otopina za kalij koriste se iste standardne otopine kao i za fosfor, a njihove koncentracije odgovaraju količinama od 0, 1, 5, 10, 20, 30, 40 i 50 mg K_2O 100g⁻¹ tla.

Interpretacija rezultata:

Za fosfor tla se često klasificiraju ovisno o vrijednosti pH (KCl) tako da su kod kiselih tala granični brojevi niži (Tablica 10.). Niska reakcija tla značajno utječe na raspoloživost i pokretljivost fosfata u tlu. Topivi fosfor u tlu reagira s glinom, željezom i aluminijskim spojevima, a fiksacijom pretvara se u slabije pristupačne oblike. Zbog toga, pokretljivost fosfora u tlu vrlo je mala i biljke uglavnom ne usvajaju više od 20 % dodanog fosfora nakon gnojidbe, tj. tijekom prve vegetacijske godine. U alkalnim tlima dolazi do vezanja fosfora s kalcijem i magnezijem uslijed čega nastaju teško raspoloživi spojevi fosfora (Slika 12., Tablica 9.).



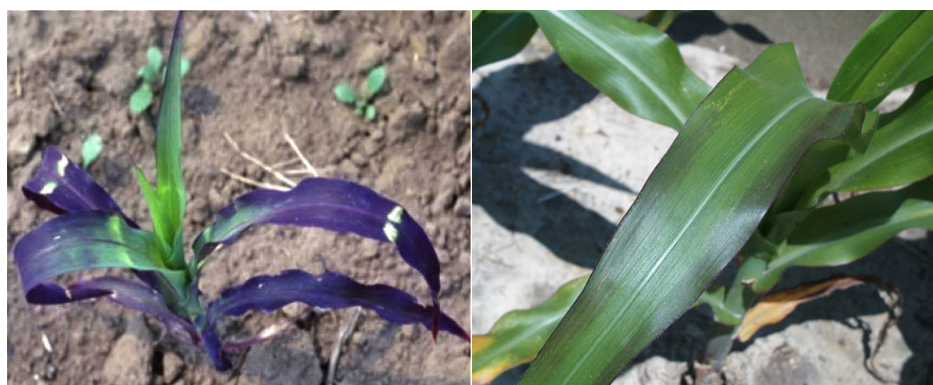
Slika 12. Raspoloživost fosfora (fiksacija) ovisno o pH-vrijednosti tla

Tablica 9. Oblici fosfora u tlu obzirom na reakciju tla

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

Tablica 10. Tablične vrijednosti opskrbljenosti tla fosforom s obzirom na pH tla (prema: Vukadinović i Vukadinović, 2011)

Fosfor P ₂ O ₅ 100 g ⁻¹		
Opskrbljenost tla	pH < 6	pH > 6
vrlo niska	< 8	< 5
niska	8 - 16	5 - 12
dobra	17 - 25	13 - 20
visoka	26 - 45	21 - 305
vrlo visoka	> 45	> 30



Slika 13. Nedostatak fosfora vidljiv na listu kukuruza (autor: Hanson, M. A.)

Tablica 11. Tablične vrijednosti opskrbljenosti tla kalijem obzirom na teksturu tla (prema: Vukadinović i Vukadinović, 2011)

Kalij mg K ₂ O 100 g ⁻¹ tla			
Opskrbljenost tla	Tekstura tla		
	lako	srednje	teško
vrlo niska	< 8	< 12	< 15
niska	8 - 15	12 - 19	15 - 24
dobra	16 - 25	20 - 30	25 - 35
visoka	26 - 35	31 - 45	36 - 60
vrlo visoka	> 35	> 45	> 60

Raspoloživost kalija čvrsto je povezana s procesima sorpcije i desorpcije, kao i fiksacije koji se odvijaju u tlu. Prilikom procjene raspoloživosti kalija najčešće se uzima u obzir mehanički sastav tla - teža tla jače fiksiraju K pa sa sadržajem gline rastu granične vrijednosti (Tablica 11.), a kod nekih klasifikacija i sadržaj humusa.

Samo se mobilni kalij može smatrati potpuno raspoloživ za usvajanje od strane biljaka, a između oblika kalija koji se nalazi u tlu postoji stanje dinamičke ravnoteže (Shema 1.).



Shema 1. Stanja dinamičke ravnoteže kalija (prema: Vukadinović i Vukadinović, 2011)



Slika 14. Nedostatak kalija na listu kukuruza (autori: Camberato, J. i Joern, B.)

Primjeri zadatka:

1) Izračun gnojidbe fosforom prema AL-metodi

AL-metodom utvrđeno je kako tlo sadrži 12 mg P₂O₅ 100 g⁻¹ tla. Koliko je potrebno superfosfata (kg ha⁻¹) kako bi raspoloživost fosfora porasla na 15 mg P₂O₅ 100g⁻¹ tla ako je volumna gustoća tla 1,45 kg dm⁻³, a dubina oraničnog sloja 30 cm?

a) Izračun mase tla

$$300 \text{ dm}^3 \text{ m}^{-2} \times 1,45 \text{ kg dm}^{-3} \times 10\,000 \text{ m}^2 \text{ ha}^{-1} = 4\,350\,000 \text{ kg ha}^{-1} = 4,35 \times 10^6 \text{ kg ha}^{-1}$$

b) Sadržaja fosfora u tlu uz 12 mg 100 g⁻¹

$$12 \times 10 \times 4\,350\,000 \times 10^{-6} = 522,0 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$$

c) Sadržaja fosfora u tlu uz 15 mg 100 g⁻¹

$$15 \times 10 \times 4\,350\,000 \times 10^{-6} = 652,5 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$$

d) Izračun količine koju je potrebno dodati gnojidbom

$$652,5 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1} - 522,0 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1} = 130,5 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$$

e) Izračun količine superfosfata s 18 % P₂O₅

$$(130,5 \times 100) / 18 = 725 \text{ kg ha}^{-1} \text{ superfosfata}$$

9. ODREĐIVANJE LAKOPRISTUPAČNOG FOSFORA OLSENOVOM METODOM

Olsenova metoda prihvaćena je u svijetu, a koristi se za mjerenje biljci raspoloživog fosfora u tlu. Originalno je razvijana za područje Sjeverne Amerike za analizu alkalnih tla.

Laboratorijski pribor i kemikalije:

Materijal: uzorci zrakosuhog tla.

Pribor: čaša 2 000 ml, čaše 500 ml, automatska pipeta, odmjerne tikvice od 500 ml, ekstrakcijska boca za izmućkavanje od 250 ml, treskalica, centrifuga, filter papir.

Kemikalije: deionizirana voda, $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaHCO}_3$, amonijev heptamolibdat $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4 \text{ H}_2\text{O}]$, kalijev antimon tartarat ($\text{KSbO} \times \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$), askorbinska kiselina ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8$), kalijev dihidrogen fosfat (KH_2PO_4), $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaHCO}_3$, $2,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Priprema reagensa A:

Otopiti 12,0 g amonijevog heptamolibdata $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4 \text{ H}_2\text{O}]$ u 250 ml deionizirane vode. Zatim odvojeno otopiti 0,2908 g kalijevog antimon tartarata ($\text{KSbO} \times \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$) u 100 ml deionizirane vode. Obje otopine dodati uz miješanje u čašu od 2 000 ml u kojoj se nalazi 1 000 ml hladne $2,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (139 ml $18 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ razrijeđeno na 1 000 ml deionizirane vode). Dobro promiješati, a dobivenu otopinu nadopuniti deioniziranom vodom do oznake. Ovako pripremljen reagens može se čuvati dulji period, a skladišti se na tamnom i hladnom mjestu u staklenim posudama (boraks).

Priprema bojanog reagensa B:

Otopiti 1,065 g askorbinske kiseline ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8$) u 200 ml reagensa A i dobro promiješati. Pripremiti količinu dovoljnu za seriju, jer reagens se ne može upotrebljavati za analizu nakon 24 h.

Priprema osnovnog standarda: 1 dm^{-3} sadrži 100,0 mg P

U odmjernu tikvicu od 500 ml rastopiti 0,2197 g kalijevog dihidrogen fosfata (KH_2PO_4 , prethodno osušenog na $130 \text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 2 h) u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaHCO}_3$ (pH 8,5). Dodati dvije kapi kloroforma (CHCl_3) zbog zaustavljanja biološke aktivnosti. Tako pripremljen osnovni standard može se čuvati na hladnom i tamnom mjestu 6 mjeseci.

Priprema radnih standarda:

Otpipetirati 100 ml osnovnog standarda i razrijediti do 500 ml sa $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaHCO}_3$ čiji je pH 8,5 u odmjernoj tikvici. Iz tako pripremljenog standarda otpipetirati 0, 5, 10, 15, 20, 25, 37,5, 50 u zasebne odmjerne tikvice od 500 ml i nadopuniti ih ekstrakcijskom otopinom (0,5

mol dm⁻³ NaHCO₃) što odgovara koncentraciji fosfora od 0, 4, 8, 12, 16, 20, 30, 40 mg P kg⁻¹ tla.

Postupak:

Izvagati na analitičkoj vagi 5,0 g zrakosuhoga tla u ekstrakcijsku bocu za izmućkavanje od 250 ml i dodati 100 ml ekstrakcijske otopine (0,5 mol dm⁻³ NaHCO₃ pri pH 8,5). Uzorke staviti na treskalicu 30 minuta. Nakon toga potrebno je brzo centrifugirati ili profiltrirati otopinu (kroz filter papir Whatman br. 42) kako bi dobili bistri filtrat. Otpipetirati 5 ml čistog filtrata u odmjernu tikvicu od 25 ml. Dodati 1 kap p-nitrofenol indikatora i umjeriti pH u tikvici na 5,0 koristeći otopinu 2,5 mol dm⁻³ H₂SO₄. Razrijediti deioniziranom vodom do 20 ml, promiješati i dodati 4,0 ml bojanog reagensa B, nadopuniti tikvicu deioniziranom vodom do 25 ml i dobro promiješati. Isto napraviti i sa serijom radnih standarda. Poslije 30 minuta stajanja mjeriti apsorbancu na spektrofotometru na 882 nm uz prethodno kalibriranje uređaja serijom radnih standarda.

10. ODREĐIVANJE NITRATNOG DUŠIKA BRZOM TEST-METODOM

Primijeniti optimalnu dozu dušika jedan je od najvećih izazova današnje poljoprivredne proizvodnje. Vrlo je važno dobro izbalansirati gnojidbu dušikom jer tako značajno možemo uštedjeti, ali i pozitivno djelovati na okoliš. Sadržaj se dušika u tlu mijenja. Zbog toga analizu nitrata u tlu treba gledati kao određeni prikaz u vremenu trenutnog statusa dušika u tlu. Potrebe biljaka za dušikom također se mijenjaju tijekom njihovog rasta i razvoja. Zbog te činjenice vrijeme uzorkovanja tla za analizu vrlo je važno za pravilnu interpretaciju rezultata. Nitratne testove potrebno je pravovremeno provoditi vodeći računa o dinamici i potrebama biljaka za nitratnim oblikom dušika (Tablica 12.).

Tablica 12. Vrijeme uzorkovanja tla za provedbu nitratnih testova, obzirom na razvoj biljnih vrsta

Usjev	Vrijeme uzorkovanja tla
Kukuruz	kada su biljke 15 do 25 cm visine
Kukuruz šećerac	
Ozima pšenica	u busanju i pred vlatanje
Šećerna repa	u proljeće prije sjetve i tijekom vegetacije (2 - 4 lista)
Salata	dva tjedna poslije presađivanja, kod direktne sjetve u fazi 2 - 4 lista
Bundeva	kada su vitice duge 25 cm
Krastavac	
Špinat	u fazi 4 - 6 listova
Krumpir	kada su biljke visine 25 cm
Rajčica	prije prvog plodonošenja i nakon 3 - 4 tjedna
Paprika	

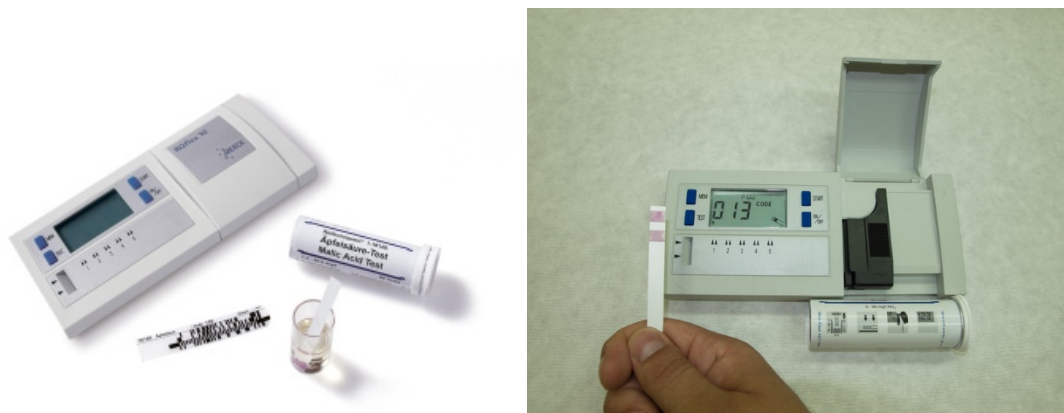
Laboratorijski pribor i kemikalije:

- Materijal: svježi uzorak tla (može stajati u hladnjaku maksimalno 24 sata).
Pribor: Reflectoquant (Slika 15.), Merckovi mjerni štapići, epruvete, čaše 100 ml.
Kemikalije: zasićena otopina NaCl (otopiti NaCl u deioniziranoj vodi do pojave taloga), otopina za ekstrakciju (40 ml zasićene otopine NaCl dopuniti s deioniziranom vodom do 1 000 ml) ili KCl.

Nitratni dušik tla (NO_3^-) ekstrahira se otopinom natrijevog klorida ili kalijevog klorida iz nativnog tla (svježi uzorak tla).

Dobiveni ekstrakt tla služi za mjerenje koncentracije nitrata uz pomoć specijaliziranog uređaja (npr. Reflectoquant). U ekstrakt uranja se štapić za nitratni test, a uređaj automatski očitava koncentraciju nitrata mjerenjem intenziteta boje koja se razvila na aktivnim reakcijskim površinama štapića za brzi nitratni test. Testne trakice imaju dvije reakcijske zone koje sadrže reagens za redukciju nitrata do nitrita i reakciju nitrita s Griessovim reagensom. U reakciji nitrata s reagensima testne trakice nitriti se reduciraju u nitrite koji reagiraju s Griessovim

reagensom gdje kao krajnji produkt nastaje azo-spoj crvenkaste boje određenog intenziteta. Rezultati na uređaju su izraženi u $\mu\text{g ml}^{-1}$.



Slika 15. Uređaj za mjerenje nitrata

Postupak:

U laboratorijsku čašu od 100 ml odvagati 25,0 g svježeg tla te prelići s 50 ml otopine NaCl ili KCl za ekstrakciju i ostaviti stajati 30 minuta uz povremeno miješanje.

Nakon toga uzorke je potrebno filtrirati kroz filter papir *plava traka* u epruvetu.

Pripremiti i kalibrirati uređaj za brzi nitratni test uz pomoć koda koji se nalazi u svakom pakiranju nitratnih štapića.

Pokrenuti postupak za mjerenje nitrata na uređaju i istovremeno u bistri filtrat uroniti štapić za brzi nitratni test (uređaj pri pokretanju počinje odbrojavati od 60 prema 0).

Izvaditi štapić iz ekstrakta nakon 2 - 5 sekundi i pričekati dok uređaj ne odbroji do 5.

Postaviti štapić u uređaj u predviđen položaj za očitavanje koncentracije nitrata.

Očitane koncentracije nitrata u $\mu\text{g ml}^{-1}$ potrebno je preračunati u $\text{mg NO}_3^- \text{ kg}^{-1}$ tla prema sljedećoj formuli:

$$\text{mg NO}_3^- \text{ kg}^{-1} = \text{očitavanje u } \mu\text{g ml}^{-1} \times \frac{\text{volumen ekstrakta u ml}}{\text{masa svježeg tla u g}}$$

Interpretacija rezultata :

Tablica 13. Interpretacija rezultata nitratnih testova (Prema: www.rce.rutgers.edu Bulletin E285 Soil Nitrate Testing as a Guide to Nitrogen Management for Vegetable Crops Joseph R. Heckman, Ph.D.)

mg NO ₃ ⁻ kg ⁻¹	Interpretacija
< 20	vrlo vjerojatno može se očekivati nedostatak dušika - prihrana neophodna
20 - 24	možda dovoljno za neke usjeve - potrebno je pratiti usjev i reagirati prihranom ako se zapaze nedostaci dušika
25 - 30	dovoljno dušika za većinu kultura - prihrana se većinom ne preporuča
31 - 50	prihrana dušikom nije potrebna
> 50	ukazuje na pretjeranu količinu dušika u tlu

Primjeri zadatka:

1) N-min test

Analizom je utvrđeno kako tlo s 22,5 % vlage sadrži 25 ppm nitrata. Koliko je to dušika u sloju do 30 cm dubine zrakosuhog tla čija je $\rho_v = 1,45 \text{ kg dm}^{-3}$?

a) Izračun mase tla

$300 \text{ dm}^3 \text{ m}^{-2} \times 1,45 \text{ kg dm}^{-3} \times 10\,000 \text{ m}^2 \text{ ha}^{-1} = 4\,350\,000 \text{ kg ha}^{-1} = 4,35 \times 10^6 \text{ kg ha}^{-1}$ uz vlažnost 22,5 %

$4,35 \times 10^6 \text{ kg ha}^{-1} - (4,35 \times 10^6 \text{ kg ha}^{-1} \times 22,5 / 100) = 3\,371\,250 \text{ kg ha}^{-1}$ zrakosuhog tla

b) Izračun količine kg NO₃ ha⁻¹

$3\,371\,250 \times 25 / 1\,000\,000 = 84,28 \text{ kg NO}_3 \text{ ha}^{-1}$

c) Potrebno je izraziti u N - NO₃ = NO₃ × 0,226, jer je 14 (N) / 62 (3 O) × 100 = 0,226

$84,28 \times 0,226 = 19,05 \text{ kg N - NO}_3 \text{ ha}^{-1}$

11. ODREĐIVANJE NITRATNOG DUŠIKA PO RIEHMU

Nitratni dušik tla (NO_3^-) ekstrahira se razrijeđenom otopinom natrijevog klorida iz nativnog tla. Nitratni ioni s difenilaminom grade kompleks plave boje, čiji je intenzitet proporcionalan koncentraciji nitrata u otopini. Količina nitrata izračuna se nakon mjerenja na spektrofotometru uz kalibriranje pomoću serije standarda.

Laboratorijski pribor i kemikalije:

- Materijal: uzorci svježeg tla (držati ih u hladnjaku najduže 24 sata).
- Pribor: čaše (10 ml), stakleni štapići, pribor za filtriranje, odmjerne tikvice (100 i 1 000 ml), pipete (2 i 5 ml), epruvete na stalku, spektrofotometar, analitička vaga.
- Kemikalije: ledena octena kiselina, zasićena otopina NaCl (otopiti NaCl u deioniziranoj vodi do pojave taloga), otopina za ekstrakciju (40 ml zasićene otopine NaCl dopuniti s deioniziranom vodom do 1 000 ml), otopina difenilamina (0,170 g difenilamina otopiti u 330 ml deionizirane vode, nadopuniti do 1 000 ml s konc. H_2SO_4 i čuvati u tamnoj boci), osnovni standard (0,163 g KNO_3 otopiti u 1000 ml deionizirane vode; 1 ml sadrži 0,1 mg NO_3^-).

Postupak:

U čašu od 100 ml odvagati 25,0 g nativnog tla (uzorci moraju biti svježiji) i preliterati s 50 ml otopine za ekstrakciju. Sadržaj čaše povremeno promiješati staklenim štapićem tijekom 30 min, a zatim filtrirati. 2 ml bistrog filtrata prenijeti pipetom u epruvetu (aliquot 1,0 g tla).

Pripremiti seriju standardnih otopina: u 8 odmjernih tikvica od 100 ml koje sadrže po 4 ml otopine za ekstrakciju dodati određenu količinu osnovnog standarda i nadopuniti ledenom octenom kiselinom do oznake.

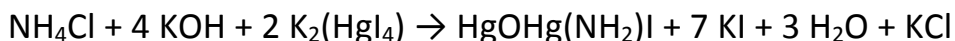
Tablica 14. Radni i osnovni standardi

Broj	ml osnovnog standarda	Koncentracija radnog standarda	
	100 ml ⁻¹	mg NO_3^- kg ⁻¹	mg NO_3^- 100 g ⁻¹
1	0	0	0
2	0,5	1	0,1
3	1,0	2	0,2
4	1,5	3	0,3
5	2,0	4	0,4
6	3,0	6	0,6
7	4,0	8	0,8
8	5,0	10	1,0

Radne standarde pripremiti tako da se u osam epruveta prenese po 2 ml standardnih otopina (Tablica 14.) i 5 ml otopine difenilamina. Priprema uzoraka za spektrofotometrijsko mjerenje istovjetna je pripremi radnih standarda. Na 2 ml ekstrakta tla dodati 5 ml otopine difenilamina, promućkati i ostaviti stajati 60 min uz povremeno mućkanje u posudi s hladnom vodom. Intenzitet plave boje utvrditi spektrofotometriranjem radnih standarda i uzoraka na 580 nm i očitati sadržaj nitrata.

13. ODREĐIVANJE AMONIJSKOG DUŠIKA PO NESSLERU

Amonijski oblik dušika nalazi se djelomično u vodenoj fazi tla, a većim dijelom je adsorbiran na koloide tla. Zbog te činjenice za ekstrakciju koristi se otopina KCl jer se K^+ zamjenjuje s NH_4^+ na površini koloida tla i unutar kristalne rešetke, ovisno o tipu sekundarnog minerala. Dokazivanje ovog kationa vrši se karakterističnom reakcijom s Nesslerovim reagensom uz razvijanje kompleksa žute boje po reakciji:



Laboratorijski pribor i kemikalije:

Materijal: uzorci svježeg tla.

Pribor: boce za izmućkavanje, menzura, lijevak, filter papir, pipete (2 i 10 ml), odmjerne tikvice od 50 ml, spektrofotometar.

Kemikalije: 0,1 mol dm^{-3} KCl, 25 %-tna otopina K-Na-tartarata, Nesslerov reagens, standardna otopina NH_4Cl (0,005 mg NH_4 ml^{-1}).

Postupak:

20,0 g svježeg tla mućkati sa 100 ml 0,1 mol dm^{-3} KCl-om tijekom 30 minuta. Suspenziju filtrirati kroz naborani filter papir. Od filtrata pipetom prenijeti 10 ml u odmjernu tikvicu od 50 ml, zatim dodati malo deionizirane vode, 2 ml K-Na-tartarata, 2 ml Nesslerovog reagensa i do oznake dopuniti deioniziranom vodom. Tikvice promućkati i ostaviti stajati. Istovremeno pripremiti seriju standarda od osnovne otopine. Pipetirati 0, 2, 5, 10 i 20 ml u odmjerne tikvice od 50 ml i izvršiti bojenje kao kod uzoraka (tablica 15.). Nakon 15 minuta razvijanja boje pristupiti spektrofotometrijskom mjerenju na 420 nm.

Tablica 15. Tablica standarda i preračunavanje rezultata

Broj standarda	ml osnovnog standarda	Koncentracija radnog standarda	
	50 ml^{-1}	mg NH_4^+ kg^{-1}	mg NH_4^+ 100 g^{-1}
1	0	0	0
2	2	5,0	0,50
3	5	12,5	1,25
4	10	25,0	2,50
5	15	37,5	3,75
6	20	50,0	5,00

Interpretacija rezultata:

Rezultati amonijskog dušika u tlu izračunavaju se iz kalibracijske krivulje standarda i preračunavaju na $\text{mg } 100 \text{ g}^{-1}$ tla na sljedeći način:

20 g tla ekstrahirano je sa 100 ml otopine, što znači da je 1 ml ekstrakta ekvivalentno s 0,2 g tla. Za daljnje mjerenje pipetirano je 10 ml filtrata, što odgovara $10 \times 0,2 = 2 \text{ g}$ tla. Množenjem s 50 dobiju se rezultati u $\text{mg } 100 \text{ g}^{-1}$ tla.

Ako je suma amonijskog dušika, preračunato u N, manja od 2 - 2,25 $\text{mg } 100 \text{ g}^{-1}$ tla, biljke su slabo opskrbljene dušikom, 2 - 3 $\text{mg } 100 \text{ g}^{-1}$ tla predstavlja srednju opskrbu, a 3 - 4 $\text{mg } 100 \text{ g}^{-1}$ tla, bogatu opskrbu dušikom.



Slika 16. Nedostatak dušika na listu kukuruza (autor: South Dakota State University)

14. ODREĐIVANJE PRISTUPAČNIH MIKROELEMENTATA (Zn, Cu i Mn) U TLU - TRIREWEILER-LINDSAYJEVA METODA POMOĆU EDTA

Ekstrakcija mikroelemenata iz tla ovom metodom prilagođena je primjeni atomske apsorpcijske spektrofotometrije (AAS). Pri tome se koristi blago alkalno sredstvo $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ i EDTA (komplekson III), čiji pH iznosi 8,6. U ionoizmjenjivačkoj reakciji s tлом NH_4^+ zamjenjuje lakopristupačne mikroelemente na adsorpcijskom kompleksu tla dok EDTA gradi stabilne komplekse s mikroelementima iz otopine.

Laboratorijski pribor i kemikalije:

Materijal: uzorci zrakosuhog tla.

Pribor: pastične boce (250 ml), mućkalica, pribor za filtriranje, filter papir *plava traka*, pipeta (20 ml), atomski apsorpcijski spektrofotometar (AAS), analitička vaga.

Kemikalije: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ mol dm^{-3} + EDTA 0,01 mol dm^{-3} (smjesa: pH 8,6 umjerena s HCl-om ili NH_4OH).

Postupak:

10,0 g tla prelići s 20 ml otopine za ekstrakciju i mućkati na rotacijskoj mućkalici 30 minuta. Suspenziju filtrirati kroz filter papir *plava traka*. U bistrom filtratu direktno odrediti Cu, Zn, Mn, Fe, Ni i dr.) atomskom apsorpcijskom spektrofotometrijom.

Priprema standarda:

Standardne se otopine pripremaju po uputama dobivenom uz AAS-aparat, s tim što se radni standardi razrjeđuju istom ekstrakcijskom otopinom kao i uzorci.

Radni standardi:

Zn i Cu: 0, 1, 5, 10, 15 i 20 $\mu\text{g ml}^{-1}$ Zn ili Cu

Radni standardi:

Mn i Fe: 0, 10, 20, 40, 60, 80 i 100 $\mu\text{g ml}^{-1}$ Mn ili Fe

Za tla koja su ekstremno siromašna ili bogata navedenim mikroelementima, serije standarda po potrebi se proširuju.

Interpretacija rezultata :

Rezultati pristupačnih mikroelemenata u tlu izražavaju se u mg kg^{-1} , odnosno ppm. Analiza se vrši iz otopine dobivene iz 10,0 g tla i 20 ml sredstva za ekstrakciju. Prema tome, 1 ml ekstrakta ekvivalentan je masi od 0,5 g tla. Dakle, koncentraciju mikroelemenata, dobivenu direktnim mjerenjem na AAS-u potrebno je pomnožiti s 2 za dobivanje rezultata izraženih u $\mu\text{g g}^{-1}$, odnosno mg kg^{-1} tla.

Tablica 16. Granične vrijednosti za pristupačne mikroelemente u tlu (prema : Trierweiler, J.F. i Lindsay, W.L., 1969)

Opskrbljenost	Mn mg kg^{-1}	Cu mg kg^{-1}	Zn mg kg^{-1}
Niska	< 30	< 1,0	< 1,5
Srednja	30 - 40	1 - 3,0	1,5 - 3,0
Visoka	> 40	> 3,0	> 3,0
Toksična	-	> 50	-

15. ODREĐIVANJE PRISTUPAČNIH MIKROELEMENATA DTPA METODA - Cu, Zn, Mn i Fe

Ekstrakcijska otopina koja sadrži kelatizirajuće sredstvo, kao što je dietilen triamin penta octena kiselina (DTPA), izdvaja katione adsorbirane od strane čvrste faze tla kao i katione u vodenoj otopini. Zbog navedenih činjenica metoda je vrlo raširena u svijetu, jer kemizmom simulira reakciju korijena, tj. dobiju se vrijednosti koncentracije mikroelemenata raspoloživih biljci.

Laboratorijski pribor i kemikalije:

Materijal: samljeveno zraku suho tlo.

Kemikalije: dietilentriamin penta octena kiselina (DTPA), kalcij klorid dihidrat ($\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$), trietanolamin [$\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_3$], 35 %-tna HCl, anhidridni magnezij sulfat, bakrena folija, cink (šipka), amonijum ferosulfat [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{FeSO}_4 \times 6 \text{H}_2\text{O}$].

Pribor: atomski apsorpcijski spektrofotometar (AAS), treskalica, boce za ekstrakciju 100 ml, lijevci, filter papir, odmjerna tikvica 1 000 ml, čaše 200 ml, teflonski ili polietilenski kontejner.

Postupak:

Priprema DTPA ekstrakcijske otopine:

Za pripremu DTPA ekstrakcijske otopine potrebno je odvojeno rastopiti, koristeći deioniziranu vodu, 1,97 g dietilentriamin penta octene kiseline (DTPA), 1,47 g kalcijevog klorida dihidrata ($\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$) i 14,92 g trietanolamina [$\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_3$] te nakon toga pomiješati otopine. Dodati u otopinu 6,8 g 35 %-tne HCl i razrijediti u ~ 990 ml deionizirane vode. Provjeriti pH otopine i umjeriti je na 7,3 ($\pm 0,05$) s razrijeđenom otopinom HCl-a ili trietanolaminom te nadopuniti do litre. Skladištiti otopinu u teflonskom ili polietilenskom kontejneru koji se nije ranije koristio za skladištenje navedenih kemikalija. Tako pripremljena otopina, ako je pravilno uskladištena (~ 4 °C u tamnoj prostoriji) ostaje stabilna oko tri mjeseca.

Priprema standardnih otopina:

Osnovni standard bakar: 1 ml sadrži 1 mg Cu

Očistiti pažljivo komad bakrene folije, izvagati precizno 1,000 g čistog metala u odmjernu tikvicu volumena 1 000 ml. Dodati 20 ml HNO_3 , otopiti bakrenu foliju te nadopuniti do 1 000 ml deioniziranom vodom.

Osnovni standard cink: 1 ml sadrži 1 mg Zn

Od očišćene cinkove šipke odvagati precizno 1,000 g, prenijeti u odmjernu tikvicu od 1 000 ml i otopiti s 20 ml HCl te nadopuniti do oznake deioniziranom vodom.

Osnovni standard magnezij: 1 ml sadrži 5 mg Mg

Izvagati 6,8712 g anhidridnog magnezijevog sulfata (dehidrirati magnezijev sulfat monohidrat ($\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$) na 200 °C u trajanju 4 sata) u odmjernu tikvicu od 500 ml. Otopiti s mješavinom vode i sulfatne kiseline (200 ml H_2O i 1 ml 18 M H_2SO_4) te nadopuniti do oznake deioniziranom vodom.

Osnovni standard željezo: 1 ml sadrži 5 mg Fe

Izvagati 17,5538 g amonijevog ferosulfata [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{FeSO}_4 \times 6 \text{H}_2\text{O}$] i prenijeti u odmjernu tikvicu od 500 ml. Otopiti s deioniziranom vodom u koju je potrebno dodati 1 ml 18 M H_2SO_4 te nadopuni do oznake.

Priprema miješanih standardnih otopina nižih koncentracija („slabiji standard“):

Otpipetirati 10 ml osnovnog standarda za Cu, 10 ml osnovnog standarda za Zn, 20 ml osnovnog standarda za Mn i 20 ml osnovnog standarda za Fe i razrijediti na 1 000 ml deioniziranom vodom. Takva otopina sadrži 10 mg dm^{-3} Cu i Zn i 100 mg dm^{-3} Mn i Fe.

Priprema miješanih standardnih otopina viših koncentracija („jači standard“):

Otpipetirati 40 ml osnovnog standarda za Cu, 40 ml osnovnog standarda za Zn, 200 ml osnovnog standarda za Mn, i 200 ml osnovnog standarda za Fe. Takva otopina sadrži 40 mg dm^{-3} Cu i Zn i 1 000 mg dm^{-3} Mn i Fe.

Postupak:

Izvagati 20,0 g tla u pripremljene boce za ekstrakciju. Preliti sve uzorke s 40 ml DTPA ekstrakcijske otopine, zatim ih staviti na treskalicu (200 rpm) u trajanju od 2 sata. Profiltrirati uzorke kroz filter papir (Watman br.2) i izvršiti analizu na AAS-u koristeći već pripremljene serije standarda.

Interpretacija rezultata :

Rezultati dobiveni mjerenjem na AAS-u se množe s faktorom 2 kako bi se rezultat mogao izraziti u mg kg^{-1} ili ppm.

Tablica 17. Granične vrijednosti za pristupačne mikroelemente u tlu (prema: Lindsay, W.L. i Norvell, W.A., 1978)

Opskrbljenost	Fe mg kg^{-1}	Zn mg kg^{-1}	Mn mg kg^{-1}	Cu mg kg^{-1}
Ekstremno niska		< 0,10		
Vrlo niska	< 2,19	0,10 - 0,18	> 0,33	< 0,05
Niska	2,19 - 3,19	0,18 - 0,22	0,33 - 0,66	0,05 - 0,10
Srednja	3,19 - 4,19	0,22 - 0,27	0,66 - 1,00	0,10 - 0,16
Visoka	> 4,19	> 0,27	> 1,00	> 0,16

16. BRZE KEMIJSKE METODE (HANNA INSTRUMENTS - HI)

Brze kemijske metode polukvantitativne su i daju orijentacijski (približan) rezultat. Na tržištu postoji niz različitih proizvođača kemijskih kitova koji služe za utvrđivanje sadržaja raspoloživih hraniva u tlu (Slika 17.).

Opis metode:

pH, fosfor (P_2O_5) i dušik (NO_3) u kemijskom se paketu određuju kolorimetrijski. Tijekom testa razvijaju se boje različitog intenziteta, ovisno o raspoloživosti hraniva. Očitavanje rezultata vrši se usporedbom razvijene boje u testnoj kiveti sa standardnom kartom boja. Pri tom je potrebno kartu boja postaviti iza izvora svjetlosti, a testnu kivetu odmaknuti ~ 2 cm od nje radi točnijeg rezultata. Ako je dobiveno očitavanje između dvije standardne boje rezultat se tumači kao srednja vrijednost (npr. srednje = niska raspoloživost). Očitavanjima može se razlikovati 8 razina raspoloživosti hraniva: ultra niska, vrlo niska, niska, srednje niska, srednja, srednje visoka, visoka i ultra visoka.

Određivanje kalija (K_2O) vrši se pomoću disperznog testa. Ako u nekom uzorku tla ima kalija može se zamijetiti određena razina zamućenosti otopine uz stvaranje plave boje koja omogućava lakše tumačenje rezultata. Kako bi se pravilno mogli iščitati rezultati potrebno je također stati tako da je izvor svjetlosti iza leđa. Potrebno je postaviti kartu za tumačenje rezultata uz kivetu tako da se prekrije tumač rezultata. Očitavanje treba početi od najniže vrijednosti (vrlo niska raspoloživost kalija) gledajući kroz kivetu sve dok se ne zamijeti bijela linija u sredini tumača rezultata. Rezultati se bilježe kao vrlo niska, niska, srednja i visoka raspoloživost kalija.

Postupak:

pH test

Napunite kivetu do oznake od 2,5 ml s HI 3896 pH indikatorom (koristite graduiranu karticu za mjerenje količine indikatora). Zatim dodajte šest malih žlica tla. Začepite kivetu i lagano mućkajte 1 minutu. Nakon toga odložite kivetu (koristite za odlaganje pripadajući stalak) i ostavite je 5 minuta da odstoji. Nakon toga usporedite razvijenu boju u kiveti sa kartom boja i očitajte pH-vrijednost tla.

Osnovna otopina za dušik (N), fosfor (P) i kalij (K)

Napunite kivetu do oznake od 7,5 ml s ekstrakcijskom otopinom HI3896. Dodajte devet malih žlica tla (ako se testira poljsko tlo) ili šest malih žlica tla (ako se testira vrtno tlo). Stavite poklopac i mućkajte lagano jednu minutu. Nakon toga odložite kivete i ostavite ih na stalku 5 minuta.

Dušik (NO_3)

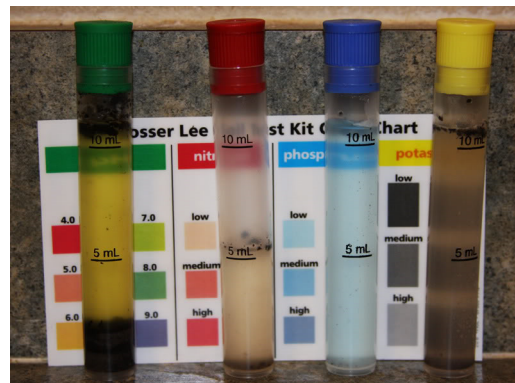
Otpipetirati 2,5 ml ekstrakta tla (paziti da se pipetom ne izuzme tlo) u čistu kivetu. Prije pipetiranja potrebno je stisnuti glavu pipete (ispustiti zrak iz pipete) da ne bi došlo do zamućenja ekstrakta. Dodati reagens HI3896-N i snažno mućkati kivetu 30 sekundi i ostaviti ju na stalku još dodatnih 30 sekundi. Uz pomoć karte boja usporediti razvijenu ružičastu boju i očitati vrijednost.

Fosfor (P_2O_5)

Otpipetirati 2,5 ml ekstrakta tla (paziti da se pipetom ne izuzme tlo) u čistu kivetu. Prije pipetiranja potrebno je stisnuti glavu pipete (ispustiti zrak iz pipete) da ne bi došlo do zamućenja ekstrakta. Dodati reagens HI3896-N i snažno mućkati kivetu 30 sekundi i ostaviti ju na stalku još dodatnih 30 sekundi. Uz pomoć karte boja usporediti razvijenu plavu boju i očitati vrijednost fosfora.

Kalij (K_2O)

Koristeći pipetu prenijeti u čistu kivetu 0,5 ml ekstrakt tla pazeći da se ne zahvati nataloženo tlo. Prije pipetiranja potrebno je stisnuti glavu pipete (ispustiti zrak iz pipete) da ne bi došlo do zamućenja ekstrakta. Dodati u kivetu do oznake 2,5ml otopinu za ekstrakciju (HI3896) i reagens HI3896-K. Snažno mućkati kivetu 30 sekundi do pojave plave boje. Nakon toga očitati rezultat postavljanjem karte za tumačenje rezultata uz kivetu tako da prekrije tumač rezultata. Očitavanje počinje od najniže vrijednosti (vrlo niska raspoloživost kalija) gledajući kroz kivetu sve dok se ne zamijeti bijela linija u sredini tumača rezultata.



Slika 17. Test brzim kemijskim metodama Hanna Instruments

17. VEGETACIJSKI POKUSI

Produktivnost biljaka ograničena je genetskim potencijalom vrste, sorte ili hibrida, naravno uz uključivanje i čimbenika sredine koji značajno utječe na navedenu produktivnost. Pri tome je visina prinosa ograničena čimbenikom u minimumu, a njegovo djelovanje je tim veće što su ostali čimbenici bliži optimumu. Krivulja prinosa raste kao funkcija svih čimbenika do veličine genetskog potencijala proporcionalno s prinosom koji nedostaje do maksimalnog. Rast prinosa iskazan je velikim brojem pravila ili *zakona* čiji je karakter najprije statistički jer vrijede upravo onoliko koliko se precizno može definirati djelovanje nekog čimbenika rasta, odnosno prinosa.



Slika 18. Vegetacijski pokus u plasteniku u posudama: lijevo kukuruz, desno pšenica (autor: Jug, I.)

Racionalna, ekonomski isplativa, primarna organska proizvodnja podrazumijeva primjenu gnojiva u količinama koje odgovaraju potrebama i stanju usjeva, plodnosti tla, profitabilnosti rada i uloženi sredstava, istovremeno vodeći računa o vremenskim uvjetima, okolišu i mogućem prinosu. U tome nam uvelike pomažu kemijske analize tla i biljke, jer procjenom količine hraniva koje biljka može usvojiti iz tla i uz potrebe hraniva kroz biljnu analizu, dobivamo informacije pomoću kojih možemo izračunati koliko je hraniva potrebno biljkama za postizanje određenih prinosa. Problem nije nimalo jednostavan, jer potrebna količina hraniva koju dajemo gnojidbom i njihov omjer variraju zavisno od biljne vrste, sorte ili hibrida, stadija razvoja i dinamike hraniva u tlu. Zbog svega navedenog, najpouzdanija metoda za određivanje stvarnih potreba za gnojidbom vegetacijski su pokusi. Ukoliko se vegetacijski pokusi provode dovoljno dugo uz znanstveni pristup, nudeći odgovore vezane uz primjenu gnojiva (kao što je utjecaj pojedinog elementa ili uzajamni utjecaj na visinu prinosa, kvalitetu usjeva i slično) tada se mogu koristiti za procjenu genetskog potencijala rodosti svake poljoprivredne biljne vrste (Slika 18.).

17.1. Kalibracijski pokusi

Primjena ekstrakcijskih kemijskih metoda analize tla, kao mjerila potreba u gnojidbi, zahtijeva njihovu kalibraciju jer se u praksi često događa da između ocjene opskrbljenosti tla hranivima i primjene gnojiva nema čvrste veze. Naravno, to ne znači kako je rezultat kemijske analize tla loš već uglavnom nije dobro protumačen. Stoga je zadatak kalibracije ustanoviti što za biljku znači utvrđen sadržaj hraniva nekom od kemijskih ekstrakcijskih metoda, ovisno o svojstvima tla i biljne vrste. Kalibracija se općenito svodi na utvrđivanje granica raspoloživosti nekog hraniva pri čemu se tlo svrstava u siromašno, srednje ili dobro opskrbljeno, a često i u više klasa opskrbljenosti. Također, mogu se koristiti i skor funkcije koje uzimaju u obzir efekte pojedinih indikatora plodnosti pa i dinamičkih (npr. utjecaj vlage i temperature na intenzitet N-mineralizacije). Skor funkcije predstavljene su različitim krivuljama, primjerice: sigmoidni oblik s gornjim ili donjim asimptotskim dijelom, Gaussova funkcija, polinomijalne, linearne, eksponencijalne i drugim tipovima funkcija koje mogu biti kombinirane međusobno ili u prostoru (3D funkcije). Formiranjem skor funkcija za određeno tlo ili grupu tala može se kvantificirati utjecaj indikatora za različite načine gospodarenja tlom.

Kalibracijski pokusi uglavnom omogućavaju ispravnu interpretaciju rezultata kemijske analize tla kao i utvrđivanje optimalne doze gnojiva. Ovisno o klasi opskrbljenosti tla hranivima, utvrđene su značajne korelacije između gnojidbe i visine prinosa (na tlima niske opskrbljenosti hranivima) kao i između količine pristupačnih hraniva u tlu i koncentracije tih elemenata u biljci (na tlima koja pripadaju klasi srednje i dobre opskrbljenosti pristupačnim hranivima). Mjerilo opskrbljenosti tla pristupačnim hranivim predstavljeno je količinom iznesenih biogenih elemenata te je stoga kalibracijske pokuse potrebno postavljati na različitim tipovima tala za svako proizvodno područje čime se povećava točnost rezultata.

Kalibracijski pokus može obuhvatiti više elemenata pri čemu se utvrđuje najpovoljnija količina i omjer hraniva. Na primjer, za glavne hranidbene elemente shema pokusa je najčešće:

Tablica 18. Primjer sheme kalibracijskog pokusa

1.	0	7.	$N_3P_2K_2$	13.	$N_2P_2K_3$
2.	N_2P_2	8.	$N_4P_2K_2$	14.	$N_2P_2K_4$
3.	N_2K_2	9.	$N_2P_1K_2$	15.	$N_3P_3K_2$
4.	P_2K_2	10.	$N_2P_3K_2$	16.	$N_3P_2K_3$
5.	$N_1P_2K_2$	11.	$N_2P_4K_2$	17.	$N_3P_3K_3$
6.	$N_2P_2K_2$	12.	$N_2P_2K_1$		

Rezultati prinosa, koncentracija i sadržaj hranjivih elemenata u prinosu i biljnim ostacima statistički se obrađuju, a na taj se način utvrđuje značajnost razlike između pojedinih gnojidbenih tretmana.

17.2. Vegetacijski pokus u Mitscherlichovim posudama

Čimbenici okoliša (biotski i abiotski) značajno utječu na visinu prinosa stoga je razvijena metoda uzgoja biljaka u kontroliranim uvjetima kako bi se utvrdio utjecaj pojedinih elemenata biljne ishrane na visinu prinosa anulirajući značajan utjecaj čimbenika okoliša. Vegetacijski pokusi u Mitscherlichovim posudama temelje se na uzgoju biljaka s gnojidbom po točno određenom planu omogućavajući utvrđivanje utjecaja svakog od istraživanih elemenata biljne ishrane kao i izračun potrebne gnojidbe.

Postupak:

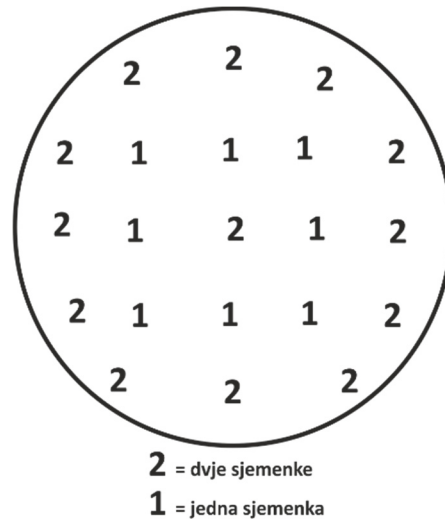
Pokus se postavlja u pet varijanti gnojidbe: 0, NP, NK, PK i NPK i najmanje četiri ponavljanja. Posuda površine 300 cm² (dubina 20 cm, promjer otvora dna 8 cm) napuni se suhim i usitnjenim tлом do 1 cm ispod vrha i izvaži. Zatim se od ukupne mase izdvoji 1/3 tla, a ostatak (2/3) se dopuni čistim kvarcnim pijeskom, prethodno opranim i osušenim na 105 °C. Tlo i pijesak dobro se izmiješaju u posebnoj posudi čime se postiže povoljan vodno-zračni režim. Ako je tlo kiselo, smjesi se doda 1,5 g CaCO₃.

Gnojidba se obavlja otopinama hraniva. Za gnojidbu dušikom priredi se otopina NH₄NO₃ tako da 15 ml sadrži 1,5 g N, za fosfor 40 ml otopine Ca(H₂PO₄)₂ sadrži 1,5 g P₂O₅ i za kalij 40 ml otopine K₂SO₄ sadrži 1,5 g K₂O. U svaki lonac dodaje se još 1 g MgSO₄ × 7 H₂O u 30 ml i 0,5 g NaCl u 10 ml otopine.

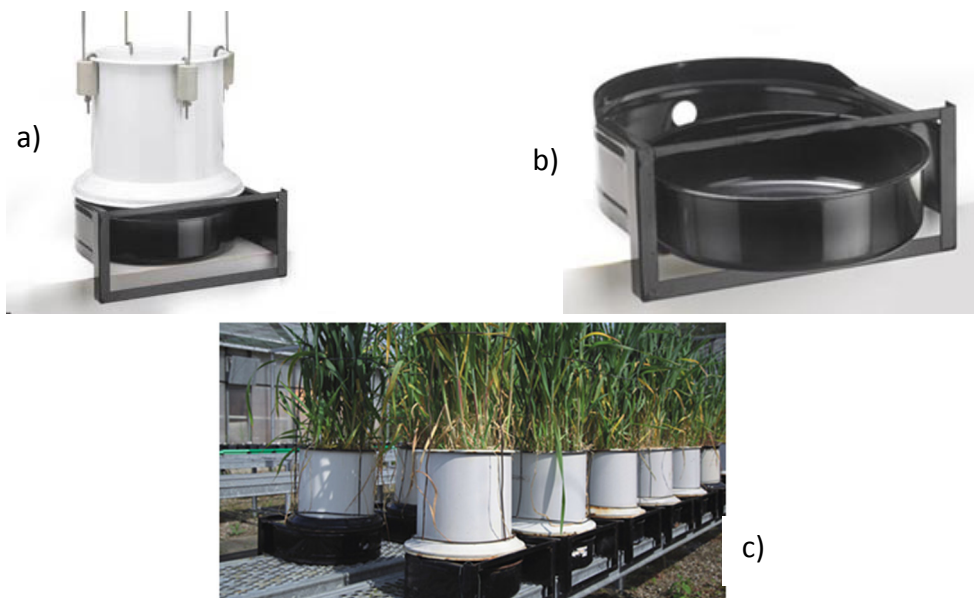
Navedeni volumen hranjivih otopina prenese se u menzuru i nadopuni do 500 ml deioniziranom vodom, što predstavlja gnojidbu za jednu posudu. Otopine N, P i K dodaju se prema shemi gnojidbe, dobro izmiješaju sa smjesom tla i pijeska i time pune posude. Donja polovina smjese u loncu dobro se sabije, a gornja ostavi rastresitom. Preko poravnate površine postavi se uzorak za sjetvu i zasije 34 sjemenke zobi (ili ječma, pšenice) na dubinu 2 cm (Slika 19.).

Nakon sjetve, površina se lagano pritisne zbog stvaranja kontakta sjemenki s tлом, poprska deioniziranom vodom, a posude se prenesu na predviđena mjesta, odnosno na stalke ispod kojih je posuda za skupljanje procijeđene tekućine. Svakog tjedna položaj posuda mijenja se zbog jednake osvjetljenosti. Do nicanja površina se svakodnevno prska vodom (zbog mogućeg stvaranja pokorice), a zatim doda deionizirane vode do popunjenja 30 % poljskog kapaciteta tla za vodu (PVK). Svakog narednog tjedna dodaje se vode kako bi se za 15 % povisio PVK. Tako se u vlatanju postigne puni PVK, a višak vode istječe u posude ispod Mitscherlichovih

lonca (Slika 20.). Procijeđena voda se, uz dodatak novih količina, svakodnevno vraća u lonce, a u slučaju visokih temperatura i dva puta dnevno. U vlatanju se na lonce postave držači koji sprečavaju polijeganje. Tjedan dana prije žetve prekida se zalijevanje. Žanje se na način da vlati budu odsječene tik uz površinu tla. Nakon toga na zraku se prosuše, sjeme se odvoji od slame i važe posebno. Dobiveni prinos množi se prvo s faktorom 3 – korekcija na razrjeđenje tla s pijeskom, a zatim s faktorom 2 – korekcija na dubinu korijena od 15 na 30 cm.



Slika 19. Raspored sjemenki



Slika 20. Vegetacijski pokus u Mitscherlich-ovim loncima : a - primjer Mitscherlichovog lonca; b - posuda za hvatanje procijeđene vode; c - primjer postavljenog pokusa sa zasijanom kulturom (autor: Katalin, S.)

Izračun i interpretacija rezultata:

Prosječan prinos svih posuda jedne gnojidbene varijante izražava se po hektaru (ha).

Primjer: Postignuti su prosječni prinosi zrna pšenice:

$$\mathbf{0 \text{ (kontrola)}} \quad 15,45 \text{ g} \times 3 \times 2 = 92,70 \text{ g} / 300 \text{ cm}^2 = \mathbf{3,090 \text{ t ha}^{-1}}$$

$$\mathbf{NP} \quad 28,21 \text{ g} \times 3 \times 2 = 169,26 \quad = \mathbf{5,642 \text{ t ha}^{-1}}$$

$$\mathbf{NK} \quad 24,96 \text{ g} \times 3 \times 2 = 149,75 \quad = \mathbf{4,992 \text{ t ha}^{-1}}$$

$$\mathbf{PK} \quad 18,30 \text{ g} \times 3 \times 2 = 109,80 \quad = \mathbf{3,630 \text{ t ha}^{-1}}$$

$$\mathbf{NPK} \quad 34,83 \text{ g} \times 3 \times 2 = 208,98 \quad = \mathbf{6,966 \text{ t ha}^{-1}}$$

Zatim se izračuna utjecaj svakog od glavnih hranidbenih elemenata na povećanje prinosa prema negnojenoj varijanti:

$$\mathbf{N} = ((\mathbf{NPK} + \mathbf{NP} + \mathbf{NK}) - (2 \mathbf{PK} + 0)) : 3 = \mathbf{2,397 \text{ t ha}^{-1}}$$

$$\mathbf{N} = \frac{(\mathbf{NPK} + \mathbf{NP} + \mathbf{NK}) - (2 \mathbf{PK} + 0)}{3} = \mathbf{2,397 \text{ t ha}^{-1}}$$

$$\mathbf{P_2O_5} = ((\mathbf{NPK} + \mathbf{NP} + \mathbf{PK}) - (2 \mathbf{NK} - 0)) : 3 = \mathbf{1,065 \text{ t ha}^{-1}}$$

$$\mathbf{K_2O} = ((\mathbf{NPK} + \mathbf{NK} + \mathbf{PK}) - (2 \mathbf{NP} + 0)) : 3 = \mathbf{0,415 \text{ t ha}^{-1}}$$

$$\mathbf{UKUPNO} = \mathbf{3,877 \text{ t ha}^{-1}}$$

Prema tome gnojidba dušikom povećala je prinos u odnosu na kontrolu (negnojenu varijantu) za 2,397; fosforom za 1,065 i kalijem za 0,415 t ha⁻¹. Prinose je potrebno izražavati u dt ha⁻¹ zbog korištenja originalnog načina izračunavanja potreba u gnojidbi prema Mitscherlichovoj jednadžbi:

$$\log (A - y) = \log A - cx$$

A = najveći postignuti prinos (NPK)

c = čimbenik djelovanja hraniva

x = količina hraniva dodana u gnojidbi

y = postignuti prinos kod doze x

Ako *a* predstavlja prinos koji se postiže bez gnojidbe nekim elementom, tada je *b* pristupačna količina hraniva u tlu pa se *b* izračunava:

$$b = (\log A - \log (A - a)) / c$$

Čimbenici djelovanja hraniva (c) prema Mitscherlichu su:

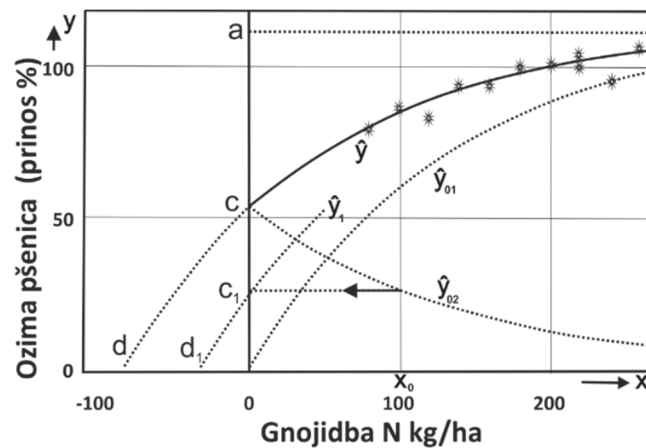
U kontroliranim uvjetima	U poljskim uvjetima
$c_N = 0,64$	$c_N = 0,2$
$c_P = 2,00$	$c_P = 0,6$
$c_K = 1,33$	$c_K = 0,4$

Potreba u gnojidbi računa se iz prosječnih prinosa postignutih u posudama:

$$bN = (\log 208,98 - \log (208,98 - 109,8)) : 0,64 = 0,506 \text{ g} \rightarrow 1,687 \text{ dt N ha}^{-1}$$

$$bP = (\log 208,98 - \log (208,98 - 149,75)) : 2,0 = 0,274 \text{ g} \rightarrow 0,913 \text{ dt P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$$

$$bK = (\log 208,98 - \log (208,98 - 169,26)) : 1,33 = 0,542 \text{ g} \rightarrow 1,807 \text{ dt K}_2\text{O ha}^{-1}$$



Slika 21. Mitscherlicova funkcija (porast prinosa pod utjecajem doze N) (prema: Schneeberger, H. 2009)

Za utvrđivanje potreba u gnojidbi koristi se najčešće jednačina:

$$y_m = y_p (1 - 10^{-Ki(X_0 + X_i)})$$

y_m = visina prinosa uz gnojidbu X_i

y_p = potencijalni prinos

K_i = čimbenik hraniva (za kukuruz $K_N = 0,008$, $K_P = 0,01$, $K_K = 0,015$)

X_0 = raspoloživa hraniva u tlu bez gnojidbe

X_i = gnojdbom dodana hraniva

Za praktičnu upotrebu koriste se i izvedene jednačine:

$$\log (y_p - y_m) / y_p = -K_i (X_0 + X_i)$$

$$X_0 + X_i = 1 / K_i \log (y_p / (y_p - y_m))$$

18. ODREĐIVANJE PRISTUPAČNOG FOSFORA I KALIJA U TLU FIZIOLOŠKO-KEMIJSKOM METODOM PO NEUBAUER- -SCHNEIDERU

Ovom metodom određuju se lakopristupačni fosfor i kalij preko iznošenja ovih elemenata iz tla biljčicama raži. U posebnim posudama pod optimalnim uvjetima uzgaja se veliki broj biljaka zasijanih u maloj količini tla, tako da se maksimalno iscrpljuju pristupačni P i K. Dva tjedna nakon sjetve biljke se uzimaju zajedno sa korijenom i određuje se sadržaj P i K u ukupnoj biljnoj masi. Pristupačna količina ovih elemenata izračuna se iz razlike ukupnog sadržaja i količine tih elemenata u sjemenu.

Laboratorijski pribor i kemikalije:

- Materijal: uzorci zrakosuhog i samljevenog tla, kremen ili kvarcni pijesak krupnoće ispod 0,5 i 0,5 - 1,0 mm, sjeme raži (sortno čisto, masa 1 000 zrna > 37 g).
- Pribor: staklene posude (2r = 11 - 12 cm; h = 7 cm), cjevčice za zalijevanje, staklene ploče za pokrivanje posuda s biljkama, kalup za sjetvu, analitička i tehnička vaga, sita za ispiranje, sušionik, porculanski lončići za žarenje, laboratorijska peć, odmjerne tikvice (50, 100, 500 i 1 000 ml), pribor za filtriranje, eksikator, spektrofotometar i pipete (1, 2 i 10 ml graduirana).
- Kemikalije: Na_2CO_3 (5 %-tna otopina), HNO_3 (33 %-tni), otopine amonijevog molibdata (5 %-tni), Na_2SO_3 (11 %-tni) i hidrokinona (0,5 %-tni).

Sjetva :

Prije sjetve priredi se kremen ili kvarcni pijesak sušenjem na zraku i sterilizacijom na 105 °C. Posude se isperu u 0,5 %-tnom natrijevom karbonatu, zatim vrućom, deioniziranom vodom i steriliziraju na 105 °C. U posude za sjetvu odvaži se 100 g apsolutno suhog tla, zatim doda 50 g krupnijeg pijeska koji se pomiješa s tlom, poravna i ravnomjerno kapaljkom (ili kap po kap) navlaži s 20 - 30 ml deionizirane vode. U drugoj posudi se 250 g sitnijeg pijeska izmiješa s toliko deionizirane vode da njena ukupna količina u posudi iznosi 80 ml (higroskopna voda + voda dodana u tlo s krupnijim pijeskom + voda dodana sitnijem pijesku). Oko 150 g sitnijeg pijeska prenese se na smjesu tla i krupnijeg pijeska, poravna i u sredinu stavi cjevčica za zalijevanje koja mora biti kraća od 7 cm (ne smije viriti izvan posude zbog stakla kojim se pokrivaju posude). Preko uzorka se zasije 100 sjemenki raži, prethodno izvaganih na analitičkoj vagi, s klicom prema dolje te se prekriju preostalom količinom sitnijeg pijeska vodeći računa da sjeme bude u dodiru s vlagom. Zasijane posude se izvažu, a podaci o masi, broju uzorka i datumu sjetve označe na etiketi uz posudu.

Uzgoj i žetva:

Zasijane posude premjestiti u prostoriju s difuznim svjetlom i stalnom temperaturom 18 - 22 °C ili u klima komoru. Posude je potrebno pokriti staklenim pločama koje se skidaju nakon četiri dana, odnosno kada biljčice dosegnu visinu posuda. U tom trenutku počinje zalijevanje biljaka svaki dan kroz cjevčicu predviđenu za to do označene početne mase na posudi. Tijekom uzgoja obavlja se promatranje biljaka. Korijen mora biti ravnomjerno razvijen i bijele boje (gledano odozdo). Gljivična oboljenja korijena zapažaju se kao smeđi pramenovi. Na površini pijeska mogu se pojaviti sitne pjege pljesni koje nisu značajne, dok je rano pojavljivanje pljesni na površini posude i korijenu opasno. Žetva se obavlja nakon 14 - 17 dana od sjetve. Minimalni broj normalno razvijenih biljaka je 94, te se posude s manjim brojem odbacuju. Biljke se vade tako da se udaranjem dlanom o stijenke posude odvoji tlo od posude i cjelokupna masa tla s biljkama prenese na sito. Pod mlazom tekuće vode ispire se zemlja i pijesak, odvoji nadzemni dio biljaka od korijena, ocijedi i dobro ispere deioniziranom vodom. Korijenov sistem ispire se iznad sita do potpunog uklanjanja pijeska, ispere deioniziranom vodom i priključi nadzemnom dijelu.

Određivanje fosfora i kalija :

Biljnu masu treba osušiti na 105 °C, izvagati i spaliti u lončićima za žarenje, prvo iznad plamenika (žarenjem), a zatim u laboratorijskoj peći na 500 °C najmanje jedan sat. Lončice je potrebno ohladiti u eksikatoru. Na ohlađeni pepeo treba dodati 10 ml 33 %-tnog HNO₃, promiješati sadržaj, pokriti lončice satnim staklima i ostaviti stajati 4 sata. Nakon toga, dodati 50 ml vrele deionizirane vode, otopinu kvantitativno profiltrirati u odmjerenu tikvicu od 100 ml, ohladiti i dopuniti do oznake deioniziranom vodom. Po istom postupku napraviti slijepu probu uzimajući 100 sjemenki prethodno izvaganih na analitičkoj vagi. Otopine služe za određivanje fosfora i kalija. Sadržaj kalija utvrđuje se mjerenjem na AAS-u pomoću standardnih otopina (poznate koncentracije). Fosfor se određuje spektrofotometrijski: od osnovne otopine pipetom se prenese 2 ml u odmjerenu tikvicu od 100 ml, doda oko 50 ml deionizirane vode, 5 ml 5 %-tnog amonijevog molibdata, 1 ml 11 %-tnog natrijevog sulfita i 1 ml 0,5 %-tnog hidrokinona. Tikvice nadopuniti do oznake deioniziranom vodom, promućkati i ostaviti stajati u mraku 1 sat. Intenzitet plave boje (fosfor-molibdenski kompleks) utvrđuje se na spektrofotometru pri 725 nm. Po istom postupku priredi se serija standardnih otopina dodajući otopine poznate koncentracije fosfora (vidi elementarnu analizu biljne tvari).

Koncentracija fosfora izračuna se na slijedeći način:

$$P \% = (S \times (100 / V) \times 0,01) / M$$

S = očitavanje sa spektrofotometra u $\mu\text{g P ml}^{-1}$

V = alikvotni volumen osnovne otopine u ml (2)

M = odvaga suhe biljne tvari u g

Izračun i interpretacija rezultata:

Određivanje pristupačne količine P i K po Neubauer-Schneiderovoj metodi često se koristi za kalibraciju kemijskih ekstrakcijskih metoda jer pokazuje stvarnu količinu hraniva koje biljke mogu usvojiti iz tla, naravno u idealnim laboratorijskim uvjetima.

Primjer izračunavanja:

Kemijskom analizom utvrđeno je da 3,853 g sjemena raži sadrži 26,56 mg P₂O₅ i 21,00 mg K₂O. Iskoristivost P iz sjemena je 89 %, a K 95%.

a) izračun količine P i K u biljkama koji potječu iz sjemena:

$$26,56 / 3,853 \times 0,89 = \mathbf{6,1350 \text{ mg P}_2\text{O}_5 \text{ g}^{-1} \text{ sjemena}}$$

$$21,00 / 3,853 \times 0,95 = \mathbf{5,1778 \text{ mg K}_2\text{O g}^{-1} \text{ sjemena}}$$

Ako je posijano 4,0060 g sjemena, a u ukupnoj biljnoj masi je utvrđeno 32,62 mg P₂O₅ i 35,86 mg K₂O, tada iz posijanog sjemena potječe:

$$6,1350 \times 4,006 = \mathbf{24,5768 \text{ mg P}_2\text{O}_5}$$

$$5,1778 \times 4,006 = \mathbf{20,7423 \text{ mg K}_2\text{O}}$$

b) izračun fiziološki pristupačna količina P i K:

Razlika između ukupne količine fosfora i kalija u suhoj tvari biljaka i u sjemenu predstavlja fiziološki pristupačnu količinu tih elemenata:

$$32,62 - 24,58 = \mathbf{8,04 \text{ mg P}_2\text{O}_5 \text{ 100 g}^{-1} \text{ tla}}$$

$$35,86 - 20,74 = \mathbf{15,12 \text{ mg K}_2\text{O 100 g}^{-1} \text{ tla}}$$

19. ELEMENTARNA ANALIZA BILJNE TVARI

Sposobnost biljke da usvoji hraniva iz tla povezana je s nizom čimbenika kao što su: raspoloživost hraniva u tlu, temperatura tla, struktura tla, vlaga tla, odnos hraniva u tlu, genetski potencijal biljke i dr. Provedenom kemijskom analizom tla ne mogu se točno obuhvatiti svi navedeni čimbenici koji utječu na procjenu proizvodnog kapaciteta nekog tla. Samo detaljnom analizom biljne tvari može se detektirati niska raspoloživost određenih elemenata ishrane bilja jer kada simptomi deficita nastupe (tj. vidljivi su) često je kasno, a pad prinosa i kvalitete poljoprivrednih proizvoda je neizbježan (tablica 19.).

Tablica 19. Okvirne koncentracije ili rasponi glavnih makro i mikro elemenata u potpuno razvijenom listu različitih biljnih vrsta (prema: Kalra, P. Y., 1998)

Esencijalni elementi	%		
	Deficit	Normalna	Prekomjerna
Dušik (N)	< 2,5	2,5 - 4,5	> 6,00
Fosfor (F)	< 0,15	0,20 - 0,75	> 1,00
Kalij (K)	< 1,00	1,5 - 5,50	> 6,00
Kalcij (Ca)	< 0,50	1,00 - 4,00	> 5,00
Magnezij (Mg)	< 0,20	0,25 - 1,00	> 1,50
Sumpor (S)	< 0,20	0,25 - 1,00	> 3,00
	mg kg ⁻¹		
Bor (B)	5 - 30	10 - 200	50 - 200
Klor (Cl)	< 100	100 - 500	500 - 1000
Bakar (Cu)	2 - 5	5 - 30	20 - 100
Željezo (Fe)	< 50	100 - 500	> 500
Mangan (Mn)	15 - 20	20 - 300	300 - 500
Molibden (Mo)	0,03 - 0,15	0,1 - 2,0	> 100
Cink (Zn)	10 - 20	27 - 100	100 - 400

Praktična korist elementarne analize biljne tvari:

1. utvrđivanje važnosti pojedinog elementa za rast i razvoj biljnih vrsta, objašnjenje ili procesa usko povezanih s gnojdbom (simbiotska fiksacija dušika)
2. determiniranje ili potvrda fenotipske reakcije deficita ili toksičnog djelovanja pojedinih elemenata
3. utvrđivanje optimalne ili minimalne koncentracije elemenata povezanih s optimalnim ili maksimalnim ekonomskim prinosom
4. utvrđivanje raspoloživosti hranjivih tvari i/ili raspoloživosti gnojdbom dodanih elemenata prilikom zanastvenog istraživanja
5. procjena i usporedba različitih proizvodnih područja, vinograda, voćnjaka, šuma i dr.
6. praćenje i determinacija deficita ili disbalansa hraniva u vinogradima, voćnjacima i drugim proizvodnim površinama kako bi se pravovremeno primijenile mjere popravke

7. utvrđivanje ukupnog iznošenja hraniva usjevom kako bi se mogla procijeniti potrebna količina hraniva po jedinici površine i odnošenje hraniva žetvom po jedinici prinosa
8. usporedba različitih kultivara, odnosno istraživanje djelovanja različitih načina apliciranja gnojiva uključujući i folijarnu gnojidbu.

20. ANALIZA BILJNE TVARI (PRIPREMA OSNOVNE OTOPINE)

20.1. Razaranje smjesom kiselina i vodikovim peroksidom

Kemijska analiza mineralnog dijela biljne tvari sastoji se iz oksidacije (razaranja ili spaljivanja) organske tvari, pripreme osnovne (matične) otopine i određivanja mineralnih elemenata.

Za agrokemijsku analizu biljne tvari dovoljno je pripremiti jednu matičnu otopinu, ali ako se traži veća preciznost dobivenih rezultata potrebno je, zbog različite koncentracije, posebno razarati organsku tvar (za određivanje mikroelemenata). Često je potrebno prirediti dvije osnovne otopine za makro i dvije za mikroelemente ukoliko se žele odrediti svi neophodni elementi za život biljaka.

Laboratorijski pribor i kemikalije:

Materijal: osušena i samljevena biljna tvar.

Pribor: kivete za razaranje, stalci s hvataljkama, pribor za filtriranje, odmjerne tikvice (100 ml), blok za razaranje biljne tvari (Slika 22), automatske pipete (5 ml) i analitička vaga.

Kemikalije: sulfatna kiselina (H_2SO_4) koja sadrži 4 % v/v perkloratne kiseline, vodikov peroksid (H_2O_2 , 28 - 30 %-tni).



Slika 22. Blok za razaranje biljne tvari s pripadajućim kivetama i odparivačem

Postupak:

Odvagati 0,5 g ili 1,0 g suhe biljne tvari ($\pm 0,001$ g) i prenijeti u kivetu za razaranje. Uzorku automatskom pipetom dodati 5 ml smjese kiselina i sačekati da biljna tvar upije kiselinu. Kivete postaviti u blok za razaranje te u svaku oprezno (u malim porcijama) dodati 5

ml vodikovog peroksida i zagrijavati. Reakcija spaljivanja često je burna zbog čega treba kontrolirati temperaturu jer ne smije prijeći 400 °C. Digestija traje 30 minuta, odnosno dok sadržaj ne postane bistar bez ostataka organske tvari. U suprotnom, kivete treba ohladiti, dodati novih 5 ml peroksida i ponoviti zagrijavanje. Hladan sadržaj kiveta razrijediti dodatkom oko 50 ml deionizirane vode (OPREZ: MOGUĆNOST PRSKANJA) i kvantitativno prenijeti, filtrirajući kroz naborani filter papir u odmjernu tikvicu od 100 ml. Nakon hlađenja, tikvice nadopuniti do oznake deioniziranom vodom, zatvoriti i spremi do kemijske analize. Iz osnovne otopine određuje se dušik destilacijom amonijaka, fosfor spektrofotometrijski jednom od molibdatskih metoda, a K, Ca, Mg i Na atomskom apsorpcijskom spektrofotometrijom. Za određivanje sumpora (S) koristi se HNO₃ za razaranje organske tvari.

20.2. Razaranje suhim postupkom

Laboratorijski pribor i kemikalije:

Materijal: osušena i samljevena biljna tvar.

Pribor: analitička vaga, keramičke ili vitrozil posudice za žarenje, laboratorijska peć, plinski plamenici, tronošci s keramičkim trokutima, pribor za filtriranje, odmjerne tikvice (25 ili 50 ml), stakleni štapići, vodena kupelj i laboratorijska kliješta.

Kemikalije: HCl (30 %-tni), NH₄NO₃ (kristalni).

Postupak:

Odvagati 2,0 ili 5,0 g suhe organske tvari ($\pm 0,001$ g) i prenijeti u posudicu za žarenje. Organska tvar pougljeni iznad otvorenog plamena (zbog mogućnosti samozapaljivanja u laboratorijskoj peći i gubitka dijela pepela). Lončić s uzorkom prenijeti u laboratorijsku peć na temperaturu 550 - 600 °C. Nakon postizanja zadane temperature spaljivanje traje 60 minuta. Pepeo mora biti svijetle boje bez ostataka organske tvari (tamnije mrlje). U suprotnom, u ohlađene lončice dodati nekoliko kristala amonijevog nitrata uz ponovno zagrijavanje. Ohlađeni pepeo preli s 10 ml HCl-a (30 %-tni), sadržaj promiješati staklenim štapićem i grijati posudice do ključanja na vodenoj kupelji. Dodati 10 ml deionizirane vode i sadržaj dobro promiješati staklenim štapićem. Otopinu kvantitativno prenijeti filtriranjem kroz *plavu traku* (kvantitativni filter papir najfinijeg poroziteta) u odmjerne tikvice. Tikvice je potrebno ostaviti kako bi se ohladile, a nakon toga ih dopuniti deioniziranom vodom do oznake. U osnovnoj otopini dobivenoj nakon suhog spaljivanja određuju se Fe, Mn, Zn, Cu, Co i Mo (i drugi elementi, npr. toksični metali) atomskom apsorpcijskom spektrofotometrijom, a bor spektrofotometrijski.

21. ODREĐIVANJE DUŠIKA DESTILACIJOM (MIKRO-KJELDAHL)

Određivanje dušika temelji se na razaranju smjesom kiselina pri čemu organska tvar oksidira do ugljikovog dioksida, a dušik koji se pri tom oslobodi u obliku amonijaka sa sulfatnom kiselinom gradi amonijev sulfat. Djelovanjem jake lužine amonijev se sulfat razlaže i amonijak predestilira u kiselinu poznate koncentracije. Iz utroška kiseline izračuna se količina dušika u uzorku.

Laboratorijski pribor i kemikalije:

- Materijal: osnovna otopina nakon razaranja organske tvari smjesom kiselina.
Pribor: Mikro-Kjeldahl aparatura za destilaciju amonijaka (Slika 23.), Erlenmayerove tikvice (100 ml), bireta, pipete (5 i 10 ml), menzura i plinski plamenik.
Kemikalije: sulfatna kiselina ($0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, poznatog faktora), NaOH ($0,02 \text{ mol dm}^{-3}$, poznatog faktora), NaOH (40 %-tni) i indikator tašir.

Postupak:

U Erlenmayerovu tikvicu (100 ml predložak za hvatanje amonijaka) prenijeti pipetom 10 ml H_2SO_4 ($0,01 \text{ mol dm}^{-3}$). U predložak dodati oko 20 ml deionizirane vode i nekoliko kapi tašir indikatora. Aparaturu za destilaciju zagrijati i nekoliko puta isprati vodom tako da se provjeri hermetičnost (povlačenje uzorka iz termos tikvice nakon prestanka zagrijavanja). U termos tikvicu kroz lijevak pipetom unijeti 5 ml (ili 10 ml) uzorka, uz zagrijavanje vode u tikvici koja služi kao generator pare. Prilikom stvaranja pare kraj hladila uroniti u kiselinu predložka. Odmah iza toga u termos tikvicu menzurom dodati 10 ml (ili 20) 40 %-tnog NaOH (OPREZ), isprati lijevak s 20-ak ml deionizirane vode i štipaljkom zatvoriti ulaz. Destiliranje traje najmanje 5 minuta od početka ključanja sadržaja termos tikvice. Po završetku destilacije, izvaditi kraj hladila iz kiseline u predložku, isprati ga deioniziranom vodom i ukloniti plamen ispod tikvice za proizvodnju pare. Spremnik u koji se povlači uzorak isprazniti nakon 2 - 3 destilacije. Suvišak kiseline u predložku utvrditi titracijom s NaOH ($0,02 \text{ mol dm}^{-3}$, poznatog faktora). Titracija je završena kad dođe do promjene boje iz ljubičaste u zelenu. Ako se pojavi zelena boja još tijekom destilacije tada se postupak ponavlja s više kiseline ili manjom količinom uzorka.

Izračun i interpretacija rezultata:

Koncentracija dušika u uzorku izračuna se prema formuli:

$$N \% = \frac{(a \times f_a - b \times f_b) \times 0,28 \times 100}{m}$$

a = ml H₂SO₄ (0,01 mol dm⁻³ u predlošku za hvatanje amonijaka)

f_a = faktor kiseline

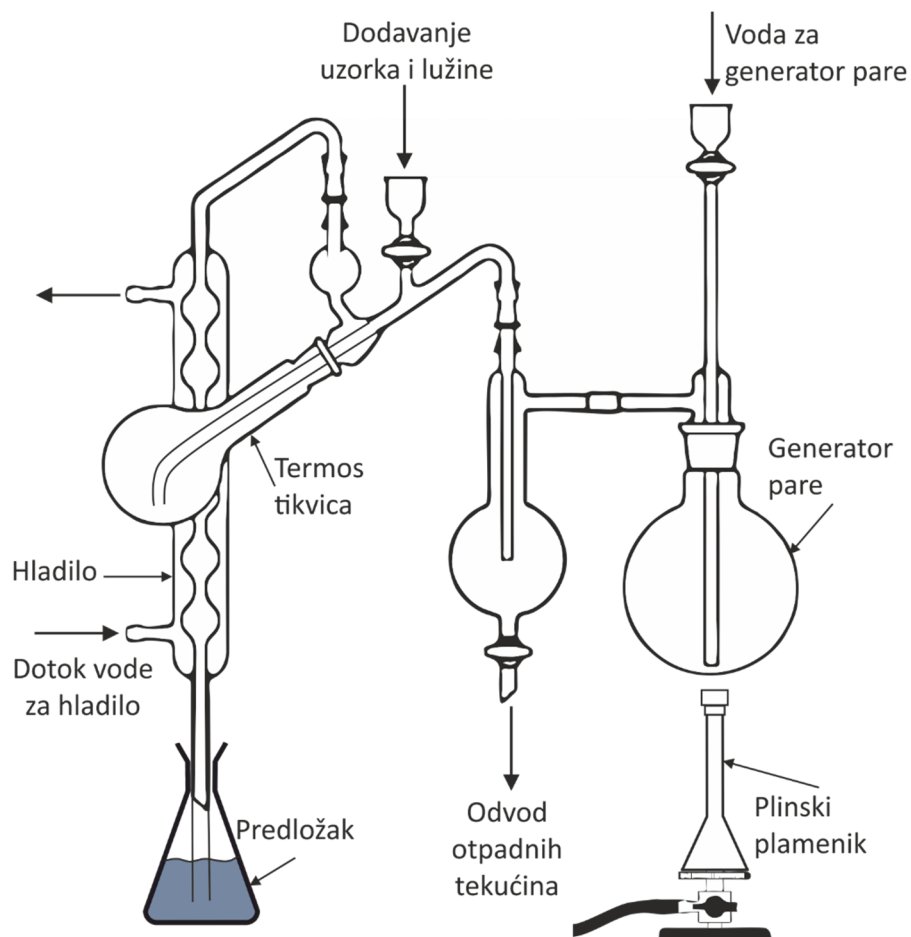
b = utrošak u ml NaOH (0,02 mol dm⁻³ za titraciju)

f_b = faktor lužine

m = alikvotna težina suhe tvari u mg

1 ml kiseline u predlošku veže 0,28 g N

Koncentracija sirovih proteina može se izračunati množenjem % N u suhoj tvari s faktorom (obično 6,25 ili 5,7 kod pšenice).



Slika 23. Mikro-Kjeldahl aparatura

22. SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE FOSFORA

Određivanje koncentracije fosfora zasniva se na izgradnji obojenog fosfor-molibdenskog kompleksa. Intenzitet razvijene boje utvrđuje se spektrofotometrom, a uz pomoć standardnih otopina (poznate koncentracije) kalibrira se spektrofotometar (uz formiranje kalibracijske krivulje) te se utvrdi koncentracija P u otopini.

Laboratorijski pribor i kemikalije:

Materijal: osnovna otopina dobivena razaranjem organske tvari smjesom kiselina.
Pribor: spektrofotometar (Slika 24), odmjerne tikvice (100 ml), pipete (1, 5 i 10 ml).
Kemikalije: amonijev molibdat (5 %-tni → 5 g $(\text{NH}_4)_6\text{MoMO}_{24} \times 4 \text{H}_2\text{O}$ otopi se u 80 ml deionizirane vode, doda 2,8 ml koncentrirane sulfatne kiseline i dopuni do 100 ml deioniziranom vodom), Na_2SO_3 (11 %-tni), hidrokinon (0,5 %-tni), osnovna otopina.

Postupak:

Prirediti seriju standardnih otopina tako što se u odmjerne tikvice od 100 ml pipetom prenese 0, 1, 2, 3, 4, 5 i 6 ml otopine osnovnog standarda za P (priprema osnovnog standarda za fosfor: 0,4394 g KH_2PO_4 otopiti u 1 000 ml deionizirane vode). U tikvice dodati približno 50 ml deionizirane vode i redom 5 ml amonijevog molibdata, 1 ml natrijevog sulfita i 1 ml hidrokinona i nadopuniti deioniziranom vodom do oznake. Uzorke prirediti po istom postupku, osim što se umjesto osnovnog standarda u tikvice pipetom unosi po 10 ml osnovne otopine. Boja se razvija jedan sat u mraku, a njen intenzitet utvrđuje uz pomoć spektrofotometra na 725 nm.

Izračun i interpretacija rezultata:

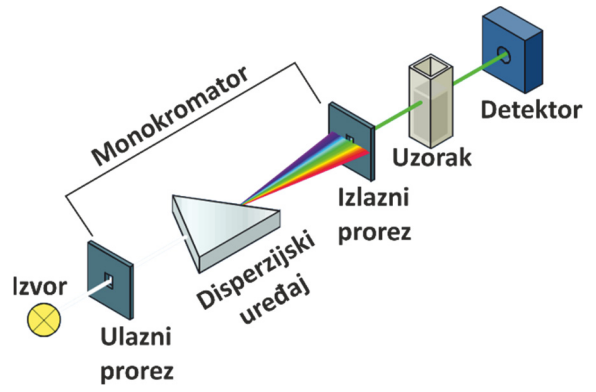
Prije mjerenja uzoraka potrebno je kalibrirati uređaj uz formiranje kalibracijske krivulje. Standardne otopine sadrže 0 - 6 $\mu\text{g P ml}^{-1}$. Nakon provedenog mjerenja rezultat se izračunava prema sljedećoj formuli, a izražava u postocima.

$$P \% = \frac{P \times \frac{100}{v} \times 10^{-2}}{m}$$

P = očitavanje uzorka na spektrofotometru, $\mu\text{g P ml}^{-1}$

v = ml osnovne otopine (aliquot)

m = odvaga organske tvari za pripremu osnovne otopine u g



Slika 24. Spektrofotometar i princip spektrofotometrije

23. ODREĐIVANJE K, Ca, Mg i Na

Alkalni i zemnoalkalni metali određuju se direktno iz osnovne otopine pomoću emisijske (plamene fotometrije) ili atomske apsorpcijske spektrofotometrije (AAS), a Mg samo AAS-om. Tehnika je upotrebljiva kod vrlo niskih koncentracija metala, a temelji se na mjerenju intenziteta zračenja (plamena fotometrija) ili apsorpcije karakteristične spektralne linije (AAS) nekog ekscitiranog elementa u plamenu.

Laboratorijski pribor i kemikalije:

- Materijal: osnovna otopina dobivena nakon razaranja organske tvari smjesom kiselina.
Pribor: plameni fotometar ili atomski apsorpcijski spektrofotometar (Slika 25), odmjerne tikvice (100 ml), pipeta (graduirana, 2 ml), vaga analitička, šuplje katodne cijevi za pojedine elemente i indikator papir.
Kemikalije: sulfatna kiselina (razrijeđena koncentracije 1 : 1 s deioniziranom vodom), KCl, NaCl.

Postupak:

Standardne otopine za elemente prirede se ovisno o njihovoj koncentraciji u osnovnoj otopini. Za određivanje kalija potrebno je odvagati 1,9067 g suhog KCl, dodati 50 ml deionizirane vode i 2,2 ml razrijeđene sulfatne kiseline te nadopuniti do 1 000 ml deioniziranom vodom. Istovremeno, od osnovnog standarda prirediti seriju standardnih otopina u odmjerne tikvice od 100 ml. Pipetom prenijeti po 0, 0,25, 0,50, 1,00, 1,50 i 2,00 ml osnovnog standarda, dodati u svaku oko 75 ml deionizirane vode i zakiseliti razrijeđenom H_2SO_4 (uz indikator papir). Tikvice nadopuniti deioniziranom vodom do oznake (tako pripremljeni standardi sadrže 25, 50, 100, 150 i 200 $\mu g K ml^{-1}$). Intenzitet emisije standardnih otopina za kalij mjeri se emisijom na 766,5 nm, formira se kalibracijska krivulja i mjere se emisije uzoraka izražene u $\mu g K ml^{-1}$. Kalcij, magnezij i natrij mjere se istim postupkom pri čemu se natrij i kalcij mjeri emisijskom tehnikom, a magnezij apsorpcijskom. Kod spektrofotometrijskih mjerenja potrebno je pripremiti *sljepu probu* koja sadrži sve kemikalije, ali bez osnovne otopine. Na taj način otklanja se greška uslijed nečistoće kemikalija.

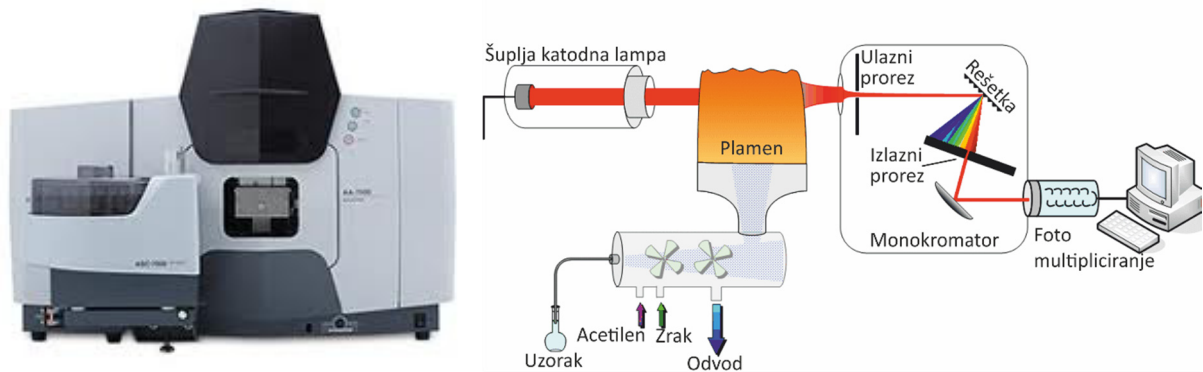
Izračun i interpretacija rezultata:

Koncentracija kalija u organskoj tvari izračuna se prema jednadžbi:

$$TK \% = \frac{AAS \times 10}{m}$$

AAS = očitavanje AAS-a u $\mu\text{g K ml}^{-1}$

m = količina suhe tvari u osnovnoj otopini (u mg)



Slika 25. Atomijski apsorpcijski spektrofotometer (AAS)

24. ODREĐIVANJE MIKROELEMENTATA (Cu, Fe, Mn i Zn) U BILJNOM MATERIJALU

Priprema biljnog materijala za ovu analizu može biti suhim ili mokrim spaljivanjem. U oba slučaja teški metali se prevode u topive soli i u ionskom obliku unose kao aerosol u atomski apsorpcijski spektrofotometar ili ICP spektroskopijom (Induktivno spregnuta plazma).

Mjerenje koncentracije mikroelemenata AAS-om:

Koncentracije mikroelemenata mjere se direktno iz otopine dobivene nakon suhog ili mokrog spaljivanja biljnog materijala uz odgovarajuće standarde. Radni standardi prave se iz osnovnih standardnih otopina, razrađivanjem koristeći ekstrakcijske otopine (Tablica 20.).

Tablica 20. Koncentracije standardnih otopina

Redni broj standarda	$\mu\text{g ml}^{-1}$			
	Cu	Fe	Mn	Zn
1.	0,01	0,5	0,2	0,1
2.	0,03	1,0	0,5	0,2
3.	0,05	1,5	0,7	0,4
4.	0,07	2,0	1,0	0,6
5.	0,09	2,5	1,5	0,8
6.	0,12	3,0	2,0	1,0

Izračun rezultata:

Rezultati određivanja mikroelemenata u biljnom materijalu izražavaju se u $\mu\text{g g}^{-1}$ prema suhoj tvari. Otopina za mjerenje dobivena je razrjeđivanjem 1 g ST (suhe tvari) na 100 ml, što znači da 1 ml sadrži 0,01 g ST. Množenjem očitane koncentracije elemenata sa 100 dobije se rezultat u $\mu\text{g g}^{-1}$, odnosno ppm. Rezultati se mogu izraziti i u $\text{mg } 100 \text{ g}^{-1}$ tako što se vrijednosti očitavanja na uređaju ($\mu\text{g ml}^{-1}$) množe s faktorom 10.

25. PRIMJERI GNOJIDBENIH ZADATAKA

1. Koliko je potrebno kg KAN (27 % N), tripleksa ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$; 45 % P_2O_5), KCl (60 % K_2O) i CaCO_3 (balasta) za 10 t miješanog gnojiva 7 : 10 : 15. Ako nema balasta, koja je najveća moguća koncentracija aktivne tvari pri istom omjeru hraniva?

$$\begin{aligned}(7 / 27) \times 10\,000 &= 2\,592 \text{ kg KAN} \\(10 / 45) \times 10\,000 &= 2\,222 \text{ kg tripleksa} \\(15 / 60) \times 10\,000 &= 2\,500 \text{ kg KCl} \\ \text{Ukupno} &= 7\,314 \text{ kg gnojiva} + 2\,686 \text{ kg balasta} \\10\,000 / 7\,314 &= 1,36 \text{ (faktor za najveću koncentraciju hraniva)} \\7 \times 1,36 &= 9,52 \text{ N} \\10 \times 1,36 &= 13,6 \text{ P}_2\text{O}_5 \\15 \times 1,36 &= 20,4 \text{ K}_2\text{O} \\ \text{Najviše} &= 43,52 \% \text{ aktivne tvari}\end{aligned}$$

2. Koliko je potrebno kg NH_4Cl (25 % N), precipitata ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$; 40 % P_2O_5), K_2SO_4 (50 % K_2O) i CaCO_3 (balast) za 7 t miješanog gnojiva formulacije 5 : 10 : 15. Ako nema balasta na raspolaganju, koja je najveća moguća koncentracija aktivne tvari pri istom omjeru hraniva?

$$\begin{aligned}(5 / 25) \times 7\,000 &= 1\,400 \text{ kg NH}_4\text{Cl} \\(10 / 40) \times 7\,000 &= 1\,750 \text{ kg CaHPO}_4 \\(15 / 50) \times 7\,000 &= 2\,100 \text{ kg K}_2\text{SO}_4 \\ \text{Ukupno} &= 5\,250 \text{ kg gnojiva} + 1\,750 \text{ kg balasta} \\7\,000 / 5\,250 &= 1,33 \text{ (faktor za najveću koncentraciju hraniva)} \\5 \times 1,33 &= 6,65 \% \text{ N} \\10 \times 1,33 &= 13,3 \% \text{ P}_2\text{O}_5 \\15 \times 1,33 &= 19,95 \% \text{ K}_2\text{O} \\ \text{Najviše} &= 40 \% \text{ aktivne tvari}\end{aligned}$$

3. Potrebno je površinu od 10 ha pognojiti dozom 120 : 80 : 150, tako da 50 % N bude primijenjeno u osnovnoj gnojidbi kao urea, preostalih 50 % N u prihrani kao KAN, P_2O_5 kao tripleks i K_2O kao 60 % KCl. Koliko je potrebno kg navedenih gnojiva?

$$\begin{aligned}(120 \times 50) / 100 &= 60 \text{ kg N u obliku uree i isto toliko KAN-a} \\((60 \times 100) / 46) \times 10 &= 1\,304 \text{ kg uree (CO (NH}_2)_2) \\((60 \times 100) / 27) \times 10 &= 2\,222 \text{ kg KAN-a (NH}_4\text{NO}_3 + \text{CaCO}_3) \\((80 \times 100) / 45) \times 10 &= 4\,444 \text{ kg tripleksa (Ca(H}_2\text{PO}_4)_2) \\((150 \times 100) / 60) \times 10 &= 2\,500 \text{ kg 60 \% KCl-a}\end{aligned}$$

4. Koliko je potrebno MAP-a, KAN-a i K_2SO_4 za gnojidbu 120 : 90 : 150?

$$\begin{aligned}(90 \times 100) / 48 &= 187 \text{ kg MAP čime je podmireno } 80 \text{ kg ha}^{-1} P_2O_5 \text{ i} \\(187 \times 11 \% N) / 100 &= 20,62 \text{ kg ha}^{-1} N. \text{ Preostala količina N izračuna se kao:} \\((160 - 18,37) \times 100) / 27 &= 368 \text{ kg ha}^{-1} \text{ KAN-a} \\ \text{Također potrebno je i } &= 300 \text{ kg ha}^{-1} K_2SO_4 ((150 \times 100) / 50)\end{aligned}$$

5. Za gnojidbu 150 : 120 : 80 raspolaže se kompleksnim gnojivom 10 : 30 : 20 i KAN-om. Koliko je potrebno gnojiva?

Izračun se započinje s elementom čija je aktivna tvar najveća (najveći broj u formulaciji):

$$\begin{aligned}(120 \times 100) / 30 &= 400 \text{ kg } 10:30:20 \\ \text{Čime je dano:} \\(400 \times 30) / 100 &= 120 \text{ kg } P_2O_5 \\(400 \times 10) / 100 &= 40 \text{ kg N i} \\(400 \times 20) / 100 &= 80 \text{ kg } K_2O \\ \text{Potrebno je još:} \\((150 - 40) \times 100) / 27 &= 407 \text{ kg KAN-a}\end{aligned}$$

6. Gnojidbom od 130 kg N ha^{-1} predviđeno je 50 % N u jesen u obliku UAN-a. Koliko treba primijeniti litara UAN-a po hektaru ako je volumni udio N u UAN-u 30 %, a njegova gustoća 1,3 kg dm^{-3} ?

$$\begin{aligned}(130 \times 50) / 100 &= 65,00 \text{ kg N u obliku UAN-a} \\(65 \times 100) / 30 &= 216,66 \text{ litara UAN ha}^{-1} \\216,66 / 1,3 &= 166,660 \text{ kg UAN ha}^{-1}\end{aligned}$$

7. Koliku je količinu KCl 60 % potrebno otopiti u 500 litara vode za 1 ha kako bi otopina imala koncentraciju od 2 % K_2O ?

Budući da 1 kg KCl u 500 dm^3 ima koncentraciju od 0,12 % ($1 / 500 \times 60 = 0,12$), a tražena koncentracija otopine je 2,0 %, potrebno je otopiti 16,66 kg KCl u 500 litara vode, odnosno folijarna gnojivna doza iznosi 10,0 kg $K_2O ha^{-1}$

Napomena: Folijarnom gnojidbom može se primijeniti vrlo ograničena doza aktivne tvari pa je takav vid gnojidbe rezerviran za mikroelemente, a makroelementi se mogu primjenjivati fertigacijom (gnojidba + navodnjavanje) ili kemigacijom (gnojidba + zaštita + navodnjavanje). Također, koncentracije otopine za folijarnu primjenu uglavnom su niže od 1 %, a primjena je ograničena na hladniji dio dana.

8. Koliko 400 litara UAN-a sadrži dušika ako je njegova gustoća $1,3 \text{ kg dm}^{-3}$ a, konc. 30 % N volumno?

Kako je zapremina u litrama \times gustoća tekućine = masa u kg, onda je masa 400 litara UAN-a = 520 kg ($400 \times 1,3 = 520$), a sadržaj dušika = 156 kg ($520 \times 30 / 100 = 156$).

9. Postignut je prinos od 7 t ha^{-1} pšenice uz vlagu od 18 %. Koliko je tim prinosom odneseno N, P_2O_5 , K_2O , Fe i Mn ako su u suhoj tvari (14 %) kemijskom analizom utvrđene sljedeće koncentracije elemenata: N = 2,15 %, P = 0,30 %, K = 1,20 %, Fe = 132 ppm i Mn = 72 ppm?

$$7\,000 - ((7\,000 \times (18-14)) / 100) = 6\,720 \text{ ST kg ha}^{-1}$$

$$(6\,720 \times 2,15) / 100 = 144,5 \text{ kg N}$$

$$(6\,720 \times 0,30) / 100 \times (142 / 62) = 46,2 \text{ kg P}_2\text{O}_5$$

$$(6\,720 \times 1,20) / 100 \times (94,2 / 78,2) = 90,2 \text{ kg K}_2\text{O}$$

$$(6\,720 \times 132) / 10^6 = 0,887 \text{ kg Fe}$$

$$(6\,720 \times 72) / 10^6 = 0,436 \text{ kg Mn}$$

10. Za elementarnu analizu uzeto je 1 g ST i razoreno smjesom kiselina i vodikovog peroksida u 100 ml osnovne otopine gdje je utvrđeno 8,0 ppm Ca i 3,50 ppm Fe. Koliko kg CaO i Fe_2O_3 sadrži prinos od t ha^{-1} ST?

$$8,0 \text{ ppm Ca} = 8,0 \mu\text{g ml}^{-1} = 800 \mu\text{g g}^{-1} \text{ ST} = 800 \text{ mg Ca kg}^{-1} \text{ ST}$$

$$800 \text{ mg} \times 6\,500 \text{ kg ST} = 5\,200\,000 \text{ mg, odnosno } 5,2 \text{ kg Ca ha}^{-1}$$

$$350 \text{ mg} \times 6\,500 \text{ kg ST} = 2\,275\,000 \text{ mg, odnosno } 2,275 \text{ kg Fe ha}^{-1}$$

$$5,2 \times (56,079 / 40,08) = 7,27 \text{ kg ha}^{-1} \text{ CaO}$$

$$2,275 \times (158,971 / 110,974) = 3,93 \text{ kg ha}^{-1} \text{ Fe}_2\text{O}_3$$

26. TABLICE

Tablica 21. Predmetci (prefiksi) mjernih jedinica

Faktor	Naziv	Simbol	Faktor	Naziv	Znak
10^1	deka	da	10^{-1}	deci	d
10^2	hekto	h	10^{-2}	centi	c
10^3	kilo	k	10^{-3}	mili	m
10^6	mega	M	10^{-6}	mikro	μ
10^9	giga	G	10^{-9}	nano	n
10^{12}	tera	T	10^{-12}	piko	p
10^{15}	peta	P	10^{-15}	femto	f
10^{18}	eksa	E	10^{-18}	ato	a
10^{21}	zeta	Z	10^{-21}	zepto	z
10^{24}	jota	Y	10^{-24}	jokto	y

Tablica 22. Popis kiselina

Naziv kiseline	Formula	
Perklorna	HClO ₄	JAKE KISELINE
Jodovodična	HI	
Bromovodična	HBr	
Sulfatna	H ₂ SO ₄	
Klorovodična	HCl	
Dušična	HNO ₃	
Fluorovodična	HF	
Oksalna (organska)	H ₂ C ₂ O ₄	SREDNJE JAKE KISELINE
Sumporasta (sulfitna)	H ₂ SO ₃	
Fosforna (fosfatna)	H ₃ PO ₄	
Dušična (nitratna)	HNO ₃	SLABE KISELINE
Metanska (mravlja)	HCOOH	
Benzojeva	C ₆ H ₅ COOH	
Etanska (octena)	CH ₃ COOH	
Ugljična (karbonatna)	H ₂ CO ₃	
Sumporovodična (sulfidna)	H ₂ S	
Hipoklorasta (hipokloritna)	HClO	
Cijanovodična (cijanidna)	HCN	

Tablica 23. Kiselo bazni indikatori

Uobičajeni naziv	Kemijski naziv	U kiselom	pH tranzicija	U baznom
timol plavi	timol sulfon ftalein	crvena	1,9 žuta	žuta
dinitrofenol	2,6 ili 2,4 dinitrofenol	bezbojna	3,1	žuta
metiloranž	dimetil amino azobenzen natrijev sulfonat	crvena	3,7 žuta	narančasta
bromofenol plavi	tetra bromo fenol sulfo ftalein	žuta	4,0 ljubičasta	svijetlo ljubičasta
bromkresol zeleni	tetra bromo m-kresol sulfo ftalein	žuta	4,6 zelena	plava
kloro fenol crveni	dikloro fenol sulfo ftalein	žuta	5,6 ružičasto-narančasta	ljubičasta
p-nitrofenol	p-nitro fenol	bezbojna	5,2	žuta
metil crveni	dimetil amino azobenzen o-kaboksilna kiselina	crvena	5,7 narančasta	žuta
bromokresol ljubičasti	dibromo o-kresol sulfo ftalein	žuta	6,2 ljubičasta	svijetlo ljubičasta
bromotimol plavi	dibromo timol sulfo ftalein	žuta	6,9 zelena	plava
fenol crveni	fenol sulfo ftalein	žuta	7,3 crveno-narančasta	svijetlo ljubičasta
m-kresol ljubičasti	m-kresol sulfo ftalein	žuta	8,3 narančasta	crvena
fenolftalein	fenolftalein	bezbojna	8,3 ružičasta	ružičasta
timol plavi	timol sulfo ftalein	žuta	8,9 ljubičasta	plavo ljubičasta
alizarin žuti	nitro benzen oazo salicilna kiselina	žuta	10,3 narančasta	crvena
Tašir indikator	3,7- dimetilamino-fenotiazin-5- klorid i dimetil amino azobenzen o-kaboksilna kiselina	plava	5,2 siva	zelena

27. PRILOG

PERIODNI SUSTAV ELEMENATA

<http://www.periodni.com/hr/>

PERIODA	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
SKUPINA	IA	IIA	IIIA	IIIA	IVB	VIB	VIB	VIB	VIB	VIB	VIB	VIB	IIIB	IIIB	IIIB	IIIB	IIIB	IIIB	VIIIA	
RELATIVNA ATOMSKA MASA (2)	SKUPINE IUPAC		SKUPINE CAS		SKUPINE CAS		SKUPINE CAS		SKUPINE CAS		SKUPINE CAS		SKUPINE CAS		SKUPINE CAS		SKUPINE CAS		SKUPINE CAS	
ATOMSKI BROJ	SKUPINE CAS		SKUPINE CAS		SKUPINE CAS		SKUPINE CAS		SKUPINE CAS		SKUPINE CAS		SKUPINE CAS		SKUPINE CAS		SKUPINE CAS		SKUPINE CAS	
SIMBOL	SKUPINE CAS		SKUPINE CAS		SKUPINE CAS		SKUPINE CAS		SKUPINE CAS		SKUPINE CAS		SKUPINE CAS		SKUPINE CAS		SKUPINE CAS		SKUPINE CAS	
NAZIV ELEMENTA (1)	SKUPINE CAS		SKUPINE CAS		SKUPINE CAS		SKUPINE CAS		SKUPINE CAS		SKUPINE CAS		SKUPINE CAS		SKUPINE CAS		SKUPINE CAS		SKUPINE CAS	
1	1.0079	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca
2	6.941	9.0122	6.941	9.0122	10.811	12.011	14.007	15.999	18.998	20.180	22.990	24.305	26.982	28.086	30.974	32.065	35.453	39.948	39.098	40.078
3	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	K	Ca
4	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
4	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	K	Ca
5	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
5	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	K	Ca
6	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56
6	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	K	Ca
7	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106
7	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	K	Ca

(1) Hrvatska nomenklatura anorganske kemije, ed. V. Simeon, Školska knjiga, Zagreb, 1996.

(2) Pure Appl. Chem., 81, No. 11, 2131-2166 (2009)
 Relativne atomske mase izražene su s pet značajnih znamenki. Za elemente koji nemaju stabilnih nuklida u zagradama je dan maseni broj najstabilnijeg izotopa. Izuzetak su torij, protaktinij i uranij koji imaju karakterističan izotopski sastav na Zemlji.

Copyright © 2012 Eni Generalitic

28. LITERATURA

Bashour, I. I., Sayegh, H. A. (2006): *Methods of Analysis for Soils of Arid and Semi-Arid Regions*. Food and Agriculture Organization of the United Nations Rome.

Đurđević, B. (2010): *Ekspertni model procjene pogodnosti zemljišta za usjeve*. Doktorska disertacija, Poljoprivredni fakultet u Osijeku.

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

Generalčić, E. (2014): *Periodni sustav elemenata*. Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu.

Gračanin, M. (1947): *Pedologija Fiziografija tala*. Poljoprivredni nakladni zavod, Zagreb.

Hall, R. (2008): *Soil essentials: managing your farm's primary asset*. National Library of Australia Cataloguing.

Hoskins, R. B. (1997): *Soil Testing Handbook for Professionals in Agriculture, Horticulture, Nutrient and Residuals Management*. Maine Forestry & Agricultural Experiment Station University of Maine.

ISO (International Organization for Standardization) 10693 (1995): *Soil quality – Determination of carbonate content – Volumetric method*.

Kalra, P. Y. (1998): *Handbook of Reference Methods for Plant Analysis*. CRC Press Taylor & Francis Group.

Lindsay, W.L., Norvell, W.A. (1978): *Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper*. Soil Sci. Soc. Amer. J. 42:421-428.

Pansu, M., Gautheyrou, J. (2006): *Handbook of Soil Analysis - Mineralogical, Organic and Inorganic Methods*. Springer Berlin Heidelberg New York

Rayment E. G., Lyons J. D. (2011): *Soil chemical methods – Australasia*. Csiro Publishing Collingwood, Australia.

Schneeberger, H. (2009): *Mitscherlich's Law: Sum of two exponential Processes; Conclusions*. Institute of Statistics, University of Erlangen-Nürnberg, Germany

Soil Survey Division Staff (1993): *"Soil survey manual. Chapter 3, selected chemical properties."*. Soil Conservation Service. U.S. Department of Agriculture Handbook 18.

Trierweiler, J.F., Lindsay, W.L. (1969): *EDTA-ammonium carbonate soil test for zinc*. Soil Science Society of America Proceedings 33, 49-54.

Vukadinović, V., Bertić, B. (1988): *Praktikum iz agrokemije i ishrane bilja*. Poljoprivredni fakultet Osijek.

Vukadinović, V., Vukadinović Vesna (2011): *Ishrana bilja*. Poljoprivredni fakultet, Osijek