

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA
POLJOPRIVREDNI FAKULTET U OSIJEKU

Paula Gavranović, apsolvent

Diplomski studij Bilinogojstvo

Smjera Ishrana bilja i tloznanstvo

MODEL USPOREDBE RAZLIČITIH METODA EKSTRAKCIJE KALIJA U
TLIMA ISTOČNE SLAVONIJE

Diplomski rad

Osijek, 2016.

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA
POLJOPRIVREDNI FAKULTET U OSIJEKU

Paula Gavranović, apsolvent

Diplomski studij Bilinogojstvo

Smjera Ishrana bilja i tloznanstvo

**MODEL USPOREDBE RAZLIČITIH METODA EKSTRAKCIJE KALIJA U
TLIMA ISTOČNE SLAVONIJE**

Diplomski rad

Povjerenstvo za ocjenu i obranu diplomskog rada:

1. dr. sc. Vladimir Zebec, predsjednik
2. izv. prof. sc. Brigita Popović, mentor
3. doc.dr. sc. Vladimir Ivezić, član

Osijek, 2016.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. PREGLED LITERATURE	3
3. MATERIJAL I METODE	6
3.1. ANALIZA OSNOVNIH SVOJSTAVA	6
3.1.1. pH reakcija	6
3.1.2. Određivanje sadržaja organske tvari (humusa)	6
3.1.3. Određivanje biljci pristupačnog kalija AL-K ₂ O	7
3.1.4. Određivanje karbonata u tlu	7
3.2. USPOREDNE METODE ZA ODREĐIVANJE PRISTUPAČNOG KALIJA U TLU	7
3.2.1. Određivanje pristupačnog kalija u tlu AL metodom	7
3.2.2. Određivanje pristupačnog kalija u tlu AA metodom	8
3.2.3. Određivanje pristupačnog kalija u tlu AA-EDTA metodom	8
3.2.4. Određivanje pristupačnog kalija u tlu BRAY metodom	9
4. REZULTATI	11
4.1. OSNOVNA KEMIJSKA SVOJSTVA ANALIZIRANIH UZORAKA	11
4.1.1. pH reakcija tla	12
4.1.2. Sadržaj humusa u tlu	13
4.2. Pristupačni kalij u tlu	13
4.2.1. Koncentracije kalija ekstrahirane AL metodom	13
4.2.2. Koncentracije kalija ekstrahirane AA-EDTA metodom	15
4.3. Korelacije koncentracija kalija utvrđenih AL i AA-EDTA metodom i modeli usporedbe	17
5. RASPRAVA	23
6. ZAKLJUČAK	25
7. LITERATURA	26
8. SAŽETAK	28
9. SUMMARY	29
10. POPIS TABLICA	30
11. POPIS GRAFIKONA	31
TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA	
BASIC DOCUMENTATION CARD	

1. UVOD

Kalij je alkalni metal koji ima veliku rasprostranjenost u prirodi. Kalij se labavo veže, pretežito na proteine, te ne ulazi u sastav organske tvari i ima vitalnu ulogu u uzgoju biljaka. U biljkama i tlu nalazi se samo kao jednovalentni kation (K^+) s redukcijskim svojstvima. Zbog visoke koncentracije u protoplazmi, kalij snažno utječe na hidratiziranost protoplazme te je modulator aktivnosti enzima. Zbog prethodno spomenute visoke koncentracije u protoplazmi, ima ključnu ulogu u metabolizmu dušika, procesima skladištenja rezervnih tvari, fotosintezi i floemskom transportu asimilata. Kalij ima značajnu ulogu u otpornosti biljaka na patogene te isto tako regulira sadržaj vode u biljkama i ima ključnu ulogu u adaptaciji biljaka na nepovoljne klimatske i zemljišne uvjete.

Kalij se oslobađa raspadanjem primarnih minerala (feldspati, liskuni i dr.) te se najvećim dijelom odmah veže na adsorpcijski kompleks tla. Time je opasnost od ispiranja iz tla i njegova pokretljivost vrlo mala.

Procesi sorpcije i desorpcije, kao i drugi kationi, utječu na raspoloživost kalija. Fiksacija izravno utječe na usvajanje kalija i učinak K – gnojidbe, a definira se kao pojava čvrstog vezivanja kalija na specifične lokacije nekih glinenih minerala. Između oblika kalija u tlu postoji stanje dinamičke ravnoteže gdje se samo mobilni kalij može smatrati potpuno pristupačnim za ishranu bilja. Za razliku od mobilnog, fiksirani kalij sporo nadoknađuje manjak u izmjenjivoj fazi. Istiskivanje drugih kationa s tijela sorpcije, od kojih su najznačajniji Mg^{+2} i Ca^{2+} , posljedica je sorpcije kalija. Sadržaj i sastav gline određuju intenzitet fiksacije. Fiksacija je jača u oraničnom sloju koji je podvrgnut naizmjeničnom sušenju i vlaženju.

Kalij se u tlima nalazi 0,2 – 3,0 %. Kalij se nalazi više u teškim glinastim tlima, dok su njegove organske rezerve vrlo male. Humus sadrži manje od 0,1 % kalija. Raspoloživost kalija vremenom opada jer je zapaženo da se nakon gnojidbe fiksira u međulamelarne prostore. Zbog toga prve u prvoj godini biljke pokazuju slabu reakciju na gnojidbu kalijem.

Uloga kalija može se podijeliti u dvije osnovne funkcije:

- Aktivacija enzima
- Regulacija permeabilnosti živih membrana

Kao već spomenuti aktivator enzima, kalij aktivira ili modulira rad 40-ak enzima. Budući da povećana opskrbljenost kalija povećava neto asimilaciju uz bržu sintezu rezervnih tvari (škrob, saharoza, lipidi, proteini), kalij poboljšava kakvoću uz povećanje prinosa.

Kalij ima osmoregulacijsko djelovanje te kao najznačajniji elektrolit živih tkiva neposredno utječe na održavanje turgora i regulaciju mehanizma rada puči. Kroz puči se evapotranspiracijom gubi 90 % vode, stoga one moraju biti otvorene veći dio vremena radi asimilacije CO₂. Abscisinska kiselina (ABA) sudjeluje u mehanizmu kontrole gubitka vode otvaranjem i zatvaranjem puči. Uz dovoljnu količinu vode i kisika u supstratu, usvajanje kalija funkcionira normalno.

Jedan od elemenata koji je po svojem djelovanju vrlo sličan kaliju je natrij, koji ga može djelomično zamijeniti u njegovim fiziološkim funkcijama. Iako sa svojim znatno većim promjerom u ionskom obliku od kalija, natrij ne utječe na aktivaciju enzima, on utječe na bolju hidratiziranost protoplazme.

Vodno – retencijski kapacitet lišća poboljšava se dobrom ishranom kalijem uz učinkovitije korištenje vode te kalij umanjuje posljedice suše.

Koncentracija kalija u mlađim biljkama je u pravilu viša. Iako se najveći dio usvoji do cvjetanja, često ga starije lišće sadrži ukupno više od mlađeg. Koncentracija kalija u biljkama doseže ponekad i 5 % na suhu tvar. U slučaju njegovog nedostatka, rast biljaka je usporen. Kako tada dolazi do njegovog brzog premještanja iz starijih u mlađe dijelove biljke, nedostatak kalija prvo se zapaža na mlađem lišću koje je manje veličine dok se rubna nekroza naknadno javlja kod starijeg lišća. (Vukadinović, V., 2011.)

Cilj rada

Cilj rada bio je definirati različite metode ekstrakcije kalija u tlima Slavonije te njihovom usporedbom odrediti korelacije i kreirati model predviđanja koncentracije kalija temeljem osnovnih svojstava tla i ostalih ekstrakcijskih metoda.

2. PREGLED LITERATURE

Albanese (2008.) napominje kako AA-EDTA metoda demonstrira kako su neki elementi, većinom antropogenog porijekla kod proučavanog područja (npr. Cd, Cu, Pb, Zn), lakše dostupni biološkom ciklusu i s time opasniji za ljudsko zdravlje nego drugi striktno geogenetskog porijekla.

Benton (1998.) navodi kako je najveći izazov u analizi tla odabrati ekstraktante koji će moći zadovoljiti nekoliko faktora: da mogu ekstrahirati što više elemenata kako bi se u potpunosti iskoristila prednost ICP-a i ostalih tehnika, te da su prihvatljivi za što veći raspon tala različitih karakteristika kao što je tekstura tla.

Indiati i sur. (2002.) iznose da je količina kalija koju biljka može apsorbirati dio kalija tla s kojom je relativno labavo povezana ili su to minerali tla.

Romer i sur. (1999.) zaključuju kako slični rezultati ekstrakcijskih metoda na temelju kojih se provede slična gnojidba, mogu rezultirati bitno različitim učinkom u gnojidbi pa je odgovarajući ekstraktant ključan za preciznost gnojidbene preporuke kalijem.

Magyar i sur. (2002.) istraživali su pet različitih metoda za utvrđivanje fosfora i kalija u tlu u dugogodišnjim pokusima u Mađarskoj. Među ostalim kao ekstraktante su koristili vodu, te acetat-laktat i došli do saznanja kako količina utvrđenog fosfora raste ovisno o ekstraktantima u nizu H₂O-P - acetat-laktat-K.

Kamprath i Watson (1980.) u svojim istraživanjima utvrdili su kako bi odgovarajući ekstraktant trebao izdvajati proporcionalni dio biljci pristupačnog kalija kod tala koja se razlikuju po drugim svojstvima; postupak bi trebao djelovati s razumnom točnošću i brzinom, i dobivene vrijednosti kalija bi trebale korelirati s rastom biljke kao reakcijom na brzinu apsorpcije kalija.

Barbagelata i Mallarino (2012.) istraživali su korelacije između zrakosuhih i vlažnih (svježih) uzoraka tla pri dokazivanju koncentracije kalija. Utvrdili su da je kalij ekstrahiran iz zrakosuhnog uzorka bio veći nego iz vlažnog uzorka u prosijeku od 1,92 puta. Odnos zrakosuhog prema vlažnom uzorku smanjuje se eksponencijalno s porastom kalija u

uzorku ($R^2=0,77$), te raste linearno s česticama gline, organskom tvari, KIK-om i omjerom Ca+Mg/K ($r^2=0,15-0,32$).

Zajedničke procedure koje se koriste u različitim laboratorijima uključuju Bray 1, Mehlich, a svaka ekstrakcija odvaja kalij tla specifičnim mehanizmima povezanim s različitim frakcijama kalija tla (*Smith et al.*, 1982.).

Popp i Gransee (2005.) istraživali su utjecaj gnojidbe kalijem na ratarske kulture. Istraživanjem su utvrdili da gnojidba kalijem povećava usvajanje dušika kod tritikalea s 57% na kontrolnom tretmanu do čak 85% na tretmanu gdje je dušična gnojidba kombinirana sa 150 kg K_2O /ha. Isti autori (*prema Orloviusu 2004.*) navode kako povećana gnojidba kalijem značajno smanjuje pojavu pepelnice na ozimom ječmu u odnosu na tretmane gdje je izostala gnojidba kalijem.

Neyroud i Lischer (2003.) došli su do zaključka da se količina ekstrahiranog kalija smanjuje u nizu $K_{total} > K_{oxal} > KAL > KMe_3 > > K_{AA-EDTA} > KH_2O > KCO_2 > KCaCl_2$. Iako su sve metode reagirale na isti način na dodavanje povećane količine kalija u nekoliko pokusa, postojale su bitne razlike između rezultata dobivenih različitim metodama.

Dostupnost kalija biljci može biti privremeno smanjena i zbog procesa fiksacije koji nisu jednako izraženi na svim tlama. Kod minerala ilita i vermikulita fiksacija kalija moguća je u vlažnim i aridnim uvjetima (*Conradie i Saayman, 1989*). Isti autori navode da količina kalija u biljci može biti smanjena i uslijed interakcija s drugim elementima, a to se prvenstveno odnosi na kalcij i magnezij. Nedostatci kalija vidljivi su najčešće početkom ljetnog perioda (*Christensen i sur., 1990*) i češći su u suhim klimatima (*Pearson i Goheen, 1998*).

Lončarić i sur. (2009) istraživali su dinamiku kalija na dva tipa tla i pri tome su se koristili različitim ekstraktivnim metodama. Uspoređene analize rezultirale su značajnom korelacijom između kalija ekstrahiranog AL, AA i AA-EDTA otopinama. Generalno, koncentracije K ekstrahirane AA metodom niže su nego koncentracije ekstrahirane AL i AA-EDTA metodama, koje su vrlo slične iako ponekad AA-EDTA metoda rezultira nešto većim vrijednostima. Najniže koncentracije ekstrahirane AA metodom mogu biti povezane

s kraćim vremenom ekstrakcije, a najviše koncentracije ekstrahirane AA-EDTA metodom mogu biti rezultat dodatnog centrifugiranja u usporedbi s dužim vremenom ekstrakcije kod AL metode. Izmjenjivi K u tlu ekstrahiran s bilo kojom od ovih metoda može služiti za predviđanje koncentracije K koje će ekstrahirati preostale dvije metode. Stoga metoda ekstrakcije s AA ili AA-EDTA može biti korištena za preporuku gnojidbe jednako učinkovito kao i AL metoda.

3. MATERIJAL I METODE

3.1. ANALIZA OSNOVNIH SVOJSTAVA

Na uzorcima tala uzetih s ratarskih površina istočne Slavonije (na različitim lokalitetima: Donji Miholjac, Rakitovica, Badlješina, Zelčin) na dubini od 0-30 cm provedene su laboratorijske analize osnovnih kemijskih svojstava tla: pH tla (ISO 10390, 1994.), sadržaj humusa u tlu bikromatnom metodom (ISO 14235, 1994.), koncentracija AL-pristupačnog kalija (Egner et al., 1960.), te analize dopunskih svojstava tla: određivanje sadržaja karbonata u tlu (ISO 10693, 1995.). Prosječni uzorci tla za osnovni set uzimani su s različitih ratarskih površina kontinentalnog dijela Hrvatske. Svaki uzorak težio je 0,5-1 kg, sačinjen od 20-25 dobro izmiješanih pojedinačnih uzoraka ravnomjerno uzetih s proizvodne površine. Raspored uzimanja pojedinačnih uzoraka bio je dijagonalan uz ravnomjerne razmake, do dubine oraničnog sloja tla (0-30 cm).

3.1.1. pH reakcija

Reakcija tla, izražena kao pH vrijednost, pokazatelj je niza agrokemijskih svojstava tla važnih za ishranu bilja. Jedinica pH vrijednosti predstavlja negativan logaritam aktiviteta H^+ te kao jedno od temeljnih svojstava tla kontrolira kemijska, biološka i fizikalna svojstva tla (*Vukadinović, i Lončarić, 1998.*).

pH vrijednost uzoraka tla određena je pH-metrom, dakle elektrometrijski (ISO 10390, 1994.) u suspenziji tla u omjeru 1:10 (w/v) s destiliranom vodom (aktualna kiselost) i u 1 mol dm^{-3} KCl (supstitucijska kiselost) na pH metru Iskra MA 5730.

3.1.2. Određivanje sadržaja organske tvari (humusa)

Humus u tlu utječe na vrlo značajna kemijska i fizikalna svojstva tla, kao što su struktura, kapacitet za vodu, sorpcija iona, sadržaj neophodnih elemenata itd. Sadržaj humusa u tlu određen je bikromatnom metodom (*ISO 14235, 1994.*) koja predstavlja mokro spaljivanje organske tvari tla kalijevim bikromatom. Koncentracija organskog ugljika u uzorcima određena je spektrofotometrijski na spektrofotometru Varian Cary 50, a zatim je preračunata na sadržaj humusa koeficijentom 1,724.

3.1.3. Određivanje biljci pristupačnog kalija AL-K₂O

Lakopristupačni fosfor i kalij u tlu određeni su prema Egner-Riehm-Domingu AL metodom (Egner *et al.*, 1960.) ekstrakcijom tla s amonij laktatom. Kalij određen prema AL metodi odnosi se na frakciju topivu u vodi, te u slabim kiselinama koja je najznačajnija za ishranu bilja. Nakon ekstrakcije kalija iz uzorka tla Al otopinom, koncentracija kalija u ekstraktu određena je plavom metodom na sljedeći način:

Od bistrog filtrata tla otpipetirano je 10 ml u odmjernu tikvicu od 100 ml, dodano 9 ml 4 moldm⁻³ H₂SO₄ (213,2 ml konc. H₂SO₄ /1000 ml) i dopunjeno destiliranom vodom do pola tikvice. Tikvice se zatim zagrijavaju na vodenoj kupelji, doda se 10 ml 1,44 % amonij molibdata (1,44 g/100 ml) i 2 ml 2,5 % askorbinske kiseline (2,5 g/100 ml). Tikvice se drže još pola sata na vodenoj kupelji radi razvijanja kompleksa plave boje. Paralelno je proveden isti postupak tijekom pripreme serije standardnih otopina, ali je umjesto filtrata u odmjerne tikvice pipetirano po 10 ml svakog radnog standarda. Tako priređeni standardi odgovaraju količini od 0,100, 200, 300, 400, 500 i 800 mg P₂O₅ kg⁻¹ tla. Ohlađene tikvice nadopunjene su do oznake destiliranom vodom. Serija standarda i uzorci mjereni su spektrofotometrijom na 680 nm pri čemu su standardi korišteni za kalibraciju spektrofotometra koji pomoću softvera WinLAB izračunava količinu kalija u filtratima uzoraka tla, a izražava se u mg P₂O₅ kg⁻¹.

3.1.4. Određivanje karbonata u tlu

Sadržaj karbonata u tlu određen je volumetrijskom metodom (ISO 10693, 1995.) mjerenjem volumena CO₂ koji se iz karbonata tla razvija djelovanjem 10 % HCl (klorovodične kiseline).

3.2. USPOREDNE METODE ZA ODREĐIVANJE PRISTUPAČNOG KALIJA U TLU

Na istom setu uzoraka provedene su i različite metode ekstrakcije kalija

3.2.1. Određivanje pristupačnog kalija u tlu AL metodom

Pristupačni kalij u tlu određen je AL metodom (K_{AL}) prema Egner-Riehm-Domingu (Egner *et al.*, 1960.) ekstrakcijom tla s amonij laktatom pH vrijednosti 3,75 (kao i pristupačni kalij). Pristupačne količine kalija utvrđene su direktno iz ekstrakta tla

emisijskom tehnikom i rezultati se izražavaju u mg K₂O/100 g tla. Vrijednosti pristupačnog kalija dobivene AL metodom izražene su i kao mg K kg⁻¹ kako bi bile usporedive sa rezultatima drugih ekstraktivnih metoda. Za konstruiranje kalibracijskog dijagrama za kalij koristile su se iste standardne otopine kao i za kalij, a njihove koncentracije odgovaraju količinama od 0, 1, 5, 10, 20, 30, 40 i 50 mg K₂O/100 g tla.. Za interpretaciju rezultata pristupačnog kalija AL metodom korištene su granične vrijednosti prema Lončariću (2005.) prikazane u Tablici 1.

Tablica 1. Granične vrijednosti sadržaja kalija (K₂O) u tlu određene AL metodom (Lončarić, 2005.)

Interpretacija	Rezultat (mg 100g ⁻¹ tla)		
	Lako (<20 % gline)	Srednje (20-27 % gline)	Teško(>27 % gline)
vrlo niska	<6	<8	<10
niska	6-12	8-15	10-16
dobra	12-25	15-28	16-32
visoka	25-35	28-40	32-45
vrlo visoka	>35	>40	>45

3.2.2. Određivanje pristupačnog kalija u tlu AA metodom

Koncentracija pristupačnog kalija utvrđena je metodom ekstrakcije tla s 1 M amonijevim acetatom (K_{AA}) uz trostruko centrifugiranje tla (Jones, 2001.). Metoda je provedena na sljedeći način: 10 g tla preliveno je s 50 ml otopine za ekstrakciju, te mućkano na rotacijskoj mućkalici 30 minuta, nakon toga uzorci su centrifugirani 5 minuta te je supernatant profiltriran u odmjernu tikvicu od 100 ml. Postupak je ponovljen još dva puta dodavanjem 20 ml ekstrakcijskog sredstva te su odmjerene tikvice nadopunjene do oznake od 100 ml. Koncentracija K dobivena je supstitucijom s NH₄⁺ kationom iz otopine amonijevog acetata, te se zatim određuje koncentracija u otopini mjerenjem na atomskom adsorpcijskom spektrofotometru Perkin Elmer Analyst 200 emisijom tehnikom na valnoj duljini 404,4 nm. Utvrđene koncentracije kalija izražene su kao mg K kg⁻¹ tla.

3.2.3. Određivanje pristupačnog kalija u tlu AA-EDTA metodom

Ekstrakcija pristupačnog kalija u tlu AA-EDTA metodom (K_{AAEDTA}) provedena je pomoću otopine kojoj je pH podešena na 4.6. Otopinu čini smjesa 0.02 M EDTA (etilen-diamino-

tetraoctena kiselina), 0.5 M amonijevog acetata i 0.5 M octene kiseline.. Koristi se za utvrđivanje biljci pristupačnih hraniva (makro i mikroelemenata), kao i za utvrđivanje potencijalno toksičnih elemenata. Ekstrakcija je provedena prema sljedećem postupku (*Lakänen and Ervio, 1971.*): 4 g zrakosuhog tla odvagano je u bočice volumena 100 ml i preliveno s 20 ml ekstrakcijske otopine. Uzorci su mučkani 1h te su zatim centrifugirani na 4000 okretaja tijekom 10 min. Koncentracija kalija izmjerena je emisijskom tehnikom pomoću atomskog apsorpcijskog spektrofotometra (AAS) direktno u ekstraktu tla. Utvrđene koncentracije kalija izražene su kao mg K kg⁻¹ tla.

3.2.4. Određivanje pristupačnog kalija u tlu BRAY metodom

Bray metoda (K_{BRAY}) koristi se za određivanje raznih elemenata a ponajviše za određivanje pristupačnog kalija na kiselim tlima s malim udjelom gline. Provodi se na sljedeći način (*Benton, 2001.*): 2 g zrakosuhog tla odvagano je u bočice od 50 ml i preliveno s 20 ml otopine za ekstrakciju čiji je pH podešen na 2,6 (30 ml 1 M amonij fluorida i 50 ml 0,5 M HCl/1000 ml). Uzorci su mučkani na rotacijskoj mučkalici 5 minuta te filtrirani u Elermmayer tikvice volumena 100 ml. Iz prikupljenog filtrata, kalij je određen emisijskom tehnikom na valnoj duljini 404,4 nm te je rezultat izražen u mg K kg⁻¹.

Tablica 2. Usporedba ekstraktanata, pH reakcije ekstraktanta, odnosa tla i ekstraktanta i vremena ekstrakcije korištenih metoda za određivanje pristupačnog kalija

Metoda	Ekstraktant	pH ekstraktanta	Odnos tlo-ekstraktant	Vrijeme ekstrakcije	ISO norma/Izvor
K_{AL}	0,1 M mliječ.kis.+ 0,4 M CH ₃ COOH +0,1 M NH ₄ OH	3,75	1:20	120 minuta mućkanja	<i>Egner et al., 1960.</i>
K_{AA}	1M CH ₃ COONH ₄	7,00	1:5	3x30 min. mućkanja 3x5min.centrifuga	<i>Schollenberger and Simon, 1945</i>
K_{AAEDTA}	0,5 M NH ₄ OAc + 0,02 M EDTA + 0,5 M CH ₃ COOH	4,65	1:5	60 min. mućkanja 10min.centrifuga	<i>Lakenen and Ervio, 1971.</i>
K_{BRAY}	NH ₄ F + HCl	2,6	1:10	5 min mućkanja	<i>Benton, 2001.</i>

4. REZULTATI

S obzirom na veliki broj podataka u ovom su radu za usporedbu metoda za određivanje kalija u tlu kao i za izradu gnojidbenih modela uzeti u obzir samo podaci za AL i AAEDTA metodu.

Pri tome je značajno istaknuti da su osnovni kriteriji za odabir ove dvije metode bili sljedeći:

- AL metoda najzastupljenija metoda za analizu kalija u Hrvatskoj, a istovremeno se koristi i za ekstrakciju kalija, tj. metoda omogućuje paralelnu analizu kalija i kalija iz iste otopine nakon ekstrakcije.

-AA-EDTA metoda se u analitičke svrhe gotovo uopće ne koristi u Hrvatskoj, ali se koristi u drugim europskim zemljama. Prednost je ove metode što se otopina dobivena ekstrakcijom ne koristi za paralelno mjerenje koncentracije samo fosfora i kalija, već se uobičajeno mjere i mikroelementi i toksični teški metali.

4.1. OSNOVNA KEMIJSKA SVOJSTVA ANALIZIRANIH UZORAKA

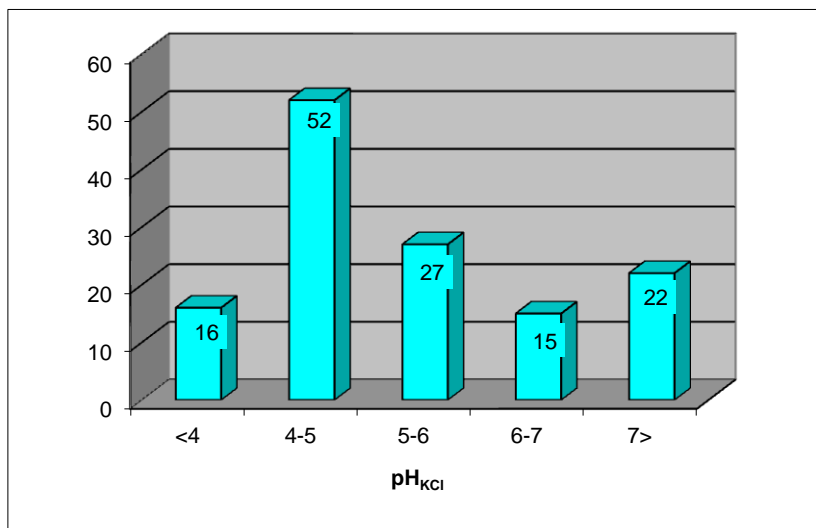
Osnovna kemijska svojstva analiziranih uzoraka prikazana su u tablici 3. gdje su vidljive značajne razlike između dobivenih maksimalnih i minimalnih vrijednosti kod svih svojstava što upućuje na veliku heterogenost analiziranih uzoraka tla.

Tablica 3. Minimum, maksimum i prosjek osnovnih kemijskih svojstava tla

	pH_{H2O}	pH_{KCl}	Humus (%)
Min	4,40	3,48	1,18
Max	8,51	7,73	3,87
prosjek	6,22	5,26	2,14
st. dev.	1,10	1,31	0,63

4.1.1. pH reakcija tla

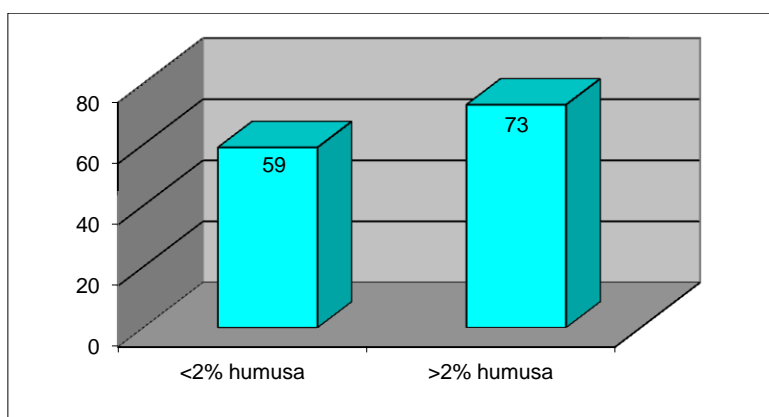
Prosječna pH vrijednost (pH_{KCl}) analiziranih uzoraka tla iznosi 5.26. Prema maksimalnim i minimalnim dobivenim vrijednostima (Tablica 3.) uzorci tla nalaze se u rangu od izrazito kiselih do slabo alkalnih tala (*Vukadinović i Bertić, 1989.*). Grupi izrazito kiselih tala pripada 16 uzoraka (12.12%), jako kiselim tlima 52 uzoraka (39.40%), dok 27 uzoraka pripada umjereno kiselim tlima (20.45%), 15 slabo kiselim (11.36%), te slabo alkalnim tlima 22 uzoraka (16.67%). Distribucija uzoraka prema kategorijama kiselosti prikazana je na grafikonu 1.



Grafikon 1. Distribucija analiziranih uzoraka prema kategorijama kiselosti (pH_{KCl})

4.1.2. Sadržaj humusa u tlu

Prema utvrđenim minimalnim i maksimalnim vrijednostima sadržaja humusa (Tablica 3.), uzorci tla svrstani su u kategorije slabo humoznih i dosta humoznih tala (prema Gračaninu). 59 uzoraka (44.7%) su slabo humozna, dosta humoznih uzoraka je 73 (55.3%). Distribucija uzoraka tla prema sadržaju humusa u dvije kategorije (<2% sadržaja humusa i >2% sadržaja humusa) prikazana je grafikonom 2.



Grafikon 2. Broj uzoraka prema sadržaju humusa

4.2. Pristupačni kalij u tlu

4.2.1. Koncentracije kalija ekstrahirane AL metodom

Koncentracije K izmjerene nakon ekstrakcije tla AL otopinom kretale su se od 24,5 do 368 mg K₂O kg⁻¹ tla (Tablica 4.). Također, značajne su razlike koncentracije K na istraživanim lokalitetima gnojidbenih i kalcizacijskih pokusa. Vrijednosti koncentracije K u tlu u rasponu su od jako siromašnih do ekstremno visokih.

Na pokusu broj 1 u Donjem Miholjcu utvrđene su koncentracije kalija koje su se protezale u razredima opskrbljenosti od dobre opskrbljenosti (130,00 mg kg⁻¹) do ekstremno visoke opskrbljenosti (323,00 mg kg⁻¹). Ukupno je bilo 35 uzoraka, od 16 uzoraka ispod pH vrijednosti 6, 8 uzoraka (50%) je dobro opskrbljeno kalijem, 7 uzoraka (43.7,%) je visoko

opskrbljeno, a 1 uzorak (6,25%) je ekstremno visoko opskrbljen. Ispod pH 6 je bilo 19 uzoraka, od kojih je 2 uzorka (10,53%) siromašno opskrbljeno, 13 uzoraka (68,42%) dobro opskrbljeno, a 4 uzorka (21,05%) visoko opskrbljeno kalijem.

Na pokusu broj 2 koji obuhvaća 10 različitih lokaliteta utvrđene su koncentracije kalija u vrijednostima od jako siromašno opskrbljenih tala ($46,00 \text{ mg kg}^{-1}$) do visoko opskrbljenih tala ($245,00 \text{ mg kg}^{-1}$). Na ovom lokalitetu smo imali ukupno 39 uzoraka, od kojih je 38 uzoraka ispod pH vrijednosti 6, i to 2 uzorka (5,26%) u razredu jako siromašno opskrbljenih, 25 uzoraka (65,79%) siromašno opskrbljenih 9 uzoraka (23,68%) dobro opskrbljenih, i 2 uzorka (5,26%) visoko opskrbljena. Ispod pH 6 je bio samo 1 uzorak (100%) u razredu siromašno opskrbljenih tala.

Na pokusu broj 3 (Rakitovica) utvrđene su koncentracije kalija u vrijednostima od $118,00 \text{ mg kg}^{-1}$ do $368,00 \text{ mg kg}^{-1}$, dakle od kalijem siromašno opskrbljenih do ekstremno visoko opskrbljenih tala. Na ovom lokalitetu je bilo 30 uzoraka. Ispod pH 6 je 16 uzoraka od kojih 1 uzorak (6,25%) u razredu siromašno opskrbljenih kalijem, 7 uzoraka (43,75%) je dobro opskrbljenih, 6 uzoraka (37,50%) visoko opskrbljenih i 2 uzorka (12,50%) ekstremno visoko opskrbljenih. S pH vrijednostima nižim od 6 bilo je 14 uzoraka i to 6 uzoraka (42,86%) siromašno opskrbljenih, 5 uzoraka (35,71%) dobro opskrbljenih, te 3 uzorka (21,43%) visoko opskrbljena kalijem.

Na pokusu broj 4 u Badljevinu utvrđene su koncentracije kalija u vrijednostima od $24,50 \text{ mg kg}^{-1}$ do $213,20 \text{ mg kg}^{-1}$, od jako siromašno opskrbljenih do visoko opskrbljenih tala. Na ovom lokalitetu je bilo 15 uzoraka, i svi su imali pH vrijednost nižu od 6. Tri uzorka (20,00%) su u razredu jako siromašno opskrbljenih tala, 4 uzorka (26,67%) siromašno opskrbljenih, 7 uzoraka (46,67%) dobro opskrbljenih, i 1 uzorak (6,66%) je visoko opskrbljen.

Na pokusu broj 5 (zapadna Slavonija) utvrđene su koncentracije kalija u vrijednostima od siromašno opskrbljenih tala ($51,00 \text{ mg kg}^{-1}$) do dobro opskrbljenih tala ($146,00 \text{ mg kg}^{-1}$). Na ovom lokalitetu je analizirano 6 uzoraka i svi su bili ispod pH 6. Četiri uzorka (66,67%)

je u razredu siromašno opskrbljenih tala, a 2 uzorka (33,33%) u razredu dobro opskrbljenih tala.

Na pokusu broj 6 u Zelčinu utvrđene su koncentracije kalija u vrijednostima od 50,00 mg kg⁻¹ do 93,00 mg kg⁻¹. Na ovom lokalitetu je bilo 7 uzoraka, ispod pH 6 je bilo 4 uzorka, i to sva 4 u razredu siromašno opskrbljenih tala. Iznad pH 6 je bilo 3 uzorka tla u razredu jako siromašno opskrbljenih tala.

Od ukupno 132 uzorka čak 95 je bilo s pH vrijednosti ispod 6, a od tih uzoraka, 5 uzoraka (5,26%) je u razredu jako siromašno opskrbljenih tala, 35 (36,84%) u razredu siromašno opskrbljenih tala, 35 (36,84%) dobro opskrbljenih tala, 17 uzoraka (17,89%) visoko opskrbljenih tala, te 3 uzorka (3,16%) s ekstremno visokom koncentracijom kalija. Reakcija tla iznad pH 6 utvrđena je u 37 uzoraka, 1 uzorak (2,70%) je u razredu kalijem jako siromašno opskrbljenih tala, 11 uzoraka (29,73%) je u razredu siromašno opskrbljenih tala, 18 uzoraka (48,65%) je u razredu dobro opskrbljenih tala, i 7 uzoraka (18,92%) je u razredu visoko opskrbljenih tala kalijem.

Tablica 4. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti koncentracija kalija AL metodom izražene u mg kg⁻¹

	Pokus 1	Pokus 2	Pokus 3	Pokus 4	Pokus 5	Pokus 6	Svi uzorci
Min	130,00	46,00	118,00	24,50	51,00	50,00	24,50
Max	323,00	245,00	368,00	213,20	146,00	93,00	368,00
prosjeak	215,00	111,26	220,17	117,79	103,17	71,00	161,64
st. dev.	47,00	51,21	62,62	62,70	40,02	15,26	76,13

4.2.2. Koncentracije kalija ekstrahirane AA-EDTA metodom

Koncentracije kalija izmjerene nakon ekstrakcije tla AA-EDTA metodom kretale su se od 29,00 do 321,00 mg K₂O kg⁻¹ tla (Tablica 5.). Utvrđene su značajne razlike u koncentraciji kalija na istraživanim lokalitetima gnojidbenih i kalcizacijskih pokusa. Dobivene

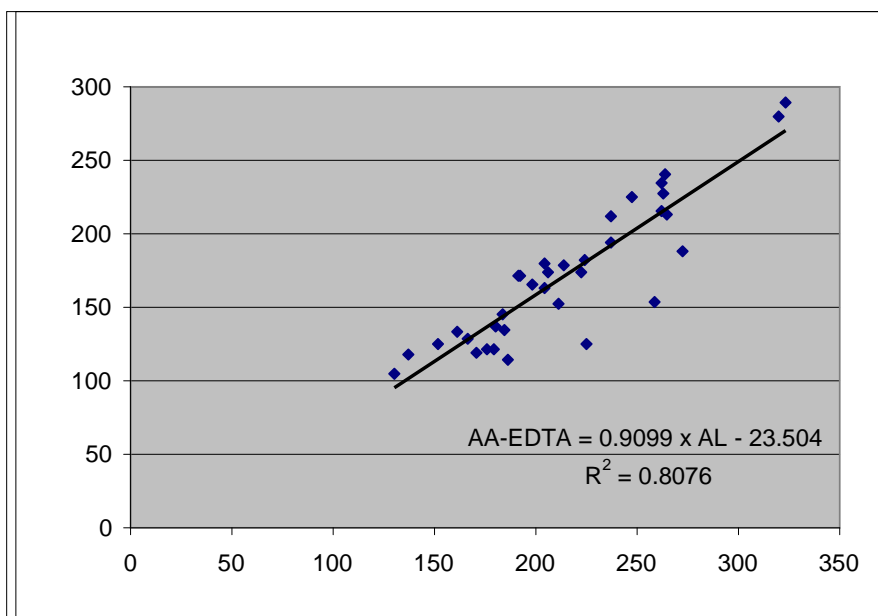
koncentracije su u prosjeku niže od onih dobivenih prema AL-metodi, osim na pokusima broj 2 i 5 koji su postavljeni na različitim lokalitetima.

Tablica 5. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti koncentracija kalija AA-EDTA metodom izražene u mg kg⁻¹

	Pokus 1	Pokus 2	Pokus 3	Pokus 4	Pokus 5	Pokus 6	Svi uzorci
Min	105,00	71,22	98,00	29,00	73,74	53,00	29,00
Max	289,00	272,51	321,00	148,00	218,24	82,00	321,00
prosjeak	172,00	139,56	185,40	86,20	122,93	63,86	147,67
st. dev.	48,00	44,42	58,09	40,56	52,96	14,65	59,42

4.3. Korelacije koncentracija kalija utvrđenih AL i AA-EDTA metodom i modeli usporedbe

Na lokalitetu u Donjem Miholjcu (Grafikon 3) analizirano je ukupno 35 uzoraka i u svim su uzorcima rezultati AA-EDTA ekstrakcije znatno niži (prosječno 20 %) nego rezultati AL ekstrakcije uz statistički vrlo značajnu korelaciju ($r=0,90^{**}$).



Grafikon 3. Usporedba AL i AA-EDTA metode na lokalitetu Donji Miholjac

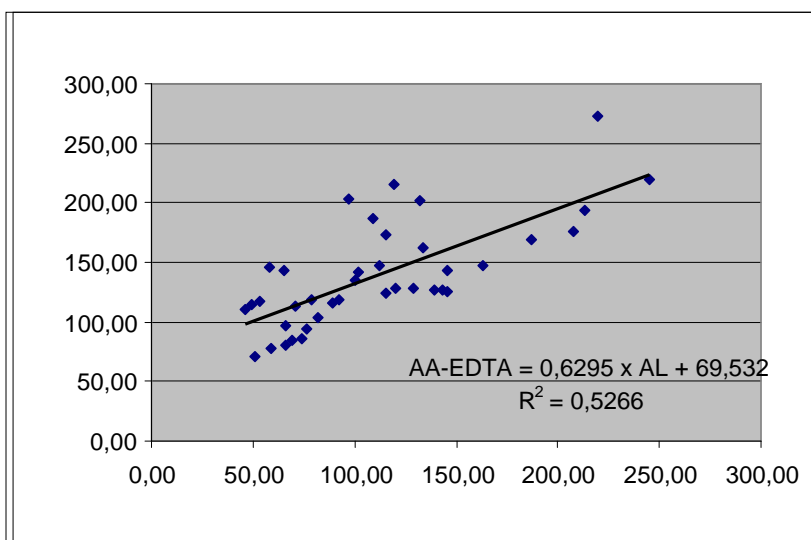
Jednadžba izračuna rezultata AA-EDTA ekstrakcije na temelju rezultata AL ekstrakcije na ovom je pokusu:

$$\text{mg AA-EDTA K}_2\text{O kg}^{-1} = 0,91 \times \text{mg AL K}_2\text{O kg}^{-1} - 23,5.$$

Izračun ekstrahiranog kalija AA-EDTA metodom ovim modelom za pokus u Donjem Miholjcu odstupa od stvarnih analitičkih vrijednosti prosječno 8,96 % ($15,4 \text{ mg kg}^{-1}$).

Na pokusu broj 2 analizirano je 39 uzoraka i u svim su uzorcima rezultati AA-EDTA ekstrakcije znatno viši (prosječno 20,3%) nego rezultati AL ekstrakcije uz statistički nešto nižu, ali ipak vrlo značajnu korelaciju ($r=0,73^{**}$). Jednadžba izračuna rezultata AA-EDTA ekstrakcije na temelju rezultata AL ekstrakcije (Grafikon 4):

$$\text{mg AA-EDTA K}_2\text{O kg}^{-1} = 0,63 \times \text{mg AL K}_2\text{O kg}^{-1} + 69,53.$$



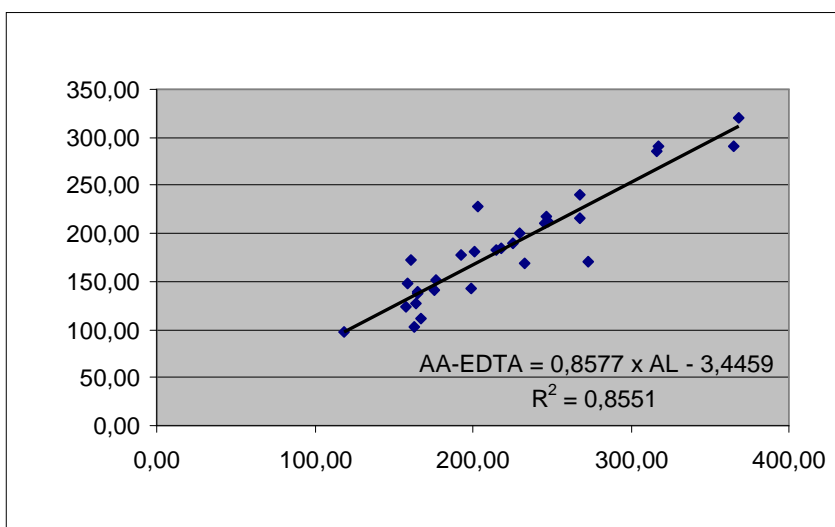
Grafikon 4. Usporedba AL i AA-EDTA metode na pokusima na 10 različitih lokaliteta

Izračun ekstrahiranog kalija AA-EDTA metodom ovim modelom za pokus na 10 različitih lokaliteta u Slavoniji i Baranji odstupa od stvarnih analitičkih vrijednosti prosječno 17,5 % (24,4 mg kg⁻¹).

Na pokusu broj 3 u Rakitovici analizirano je ukupno 30 uzoraka i u svim uzorcima su rezultati AA-EDTA ekstrakcije znatno niži (prosječno 15,8%) nego rezultati AL ekstrakcije uz statistički vrlo značajnu korelaciju ($r=0,92^{**}$). Jednadžba izračuna rezultata AA-EDTA ekstrakcije na temelju rezultata AL ekstrakcije u Rakitovici:

$$\text{mg AA-EDTA K}_2\text{O kg}^{-1} = 0,86 \times \text{mg AL K}_2\text{O kg}^{-1} - 3,45.$$

Izračun ekstrahiranog kalija AA-EDTA metodom ovim modelom za pokus u Rakitovici odstupa od stvarnih analitičkih vrijednosti prosječno 8,25 % (15,3 mg kg⁻¹).

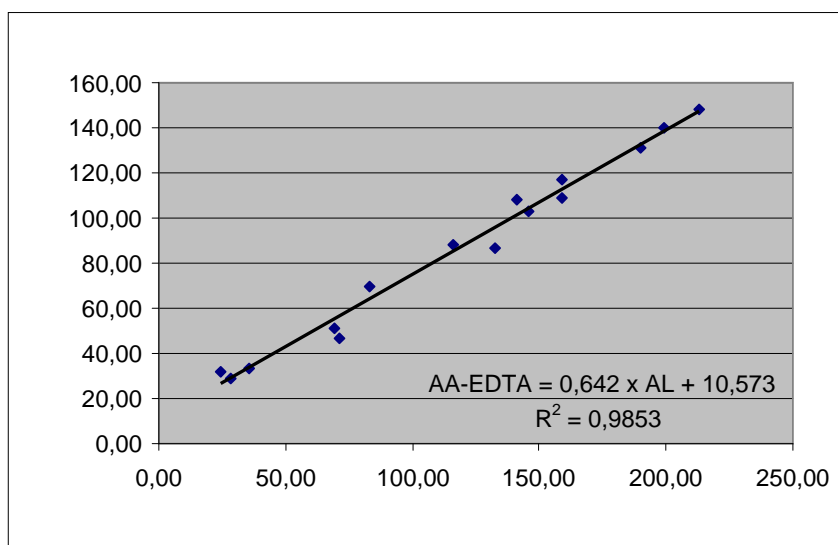


Grafikon 5. Usporedba AL i AA-EDTA metode na pokusima na 10 različitih lokaliteta

Na pokusu broj 4 u Badljevini analizirano je ukupno 15 uzoraka i u svim su uzorcima rezultati AA-EDTA ekstrakcije znatno niži (prosječno 26,8%) nego rezultati AL ekstrakcije (Grafikon 6.) uz statistički jako značajnu korelaciju ($r=0,99^{**}$). Jednadžba izračuna rezultata AA-EDTA ekstrakcije na temelju rezultata AL ekstrakcije na ovom je pokusu:

$$\text{mg AA-EDTA K}_2\text{O kg}^{-1} = 0,64 \times \text{mg AL K}_2\text{O kg}^{-1} + 10,57.$$

Izračun ekstrahiranog kalija AA-EDTA metodom ovim modelom za pokus u Badljevini odstupa od stvarnih analitičkih vrijednosti prosječno 4,41 % ($3,8 \text{ mg kg}^{-1}$).



Grafikon 6. Usporedba AL i AA-EDTA metode na pokusu u Badljevini

Na pokusu broj 5 na različitim lokalitetima u zapadnoj Slavoniji analizirano je ukupno 6 uzoraka i u svim su uzorcima rezultati AA-EDTA ekstrakcije viši (prosječno 16,1%) nego rezultati AL ekstrakcije uz statistički ne toliko značajnu korelaciju ($r=0,63^*$). Jednadžba izračuna rezultata AA-EDTA ekstrakcije na temelju rezultata AL ekstrakcije na ovom je pokusu:

$$\text{mg AA-EDTA K}_2\text{O kg}^{-1} = 0,84 \times \text{mg AL K}_2\text{O kg}^{-1} + 36,45.$$

Procjena ekstrahiranog kalija AA-EDTA metodom za pokusu u zapadnoj Slavoniji odstupa od stvarnih analitičkih vrijednosti prosječno 22,36 % (27,5 mg kg⁻¹).

Na pokusu broj 6 u Zelčinu analizirano je ukupno 7 uzoraka i u svim su uzorcima rezultati AA-EDTA ekstrakcije niži (prosječno 10,1%) nego rezultati AL ekstrakcije uz statistički vrlo značajnu korelaciju ($r=0,87^{**}$). Jednadžba izračuna rezultata AA-EDTA ekstrakcije na temelju rezultata AL ekstrakcije na ovom je pokusu:

$$\text{mg AA-EDTA K}_2\text{O kg}^{-1} = 0,71 \times \text{mg AL K}_2\text{O kg}^{-1} + 13,32.$$

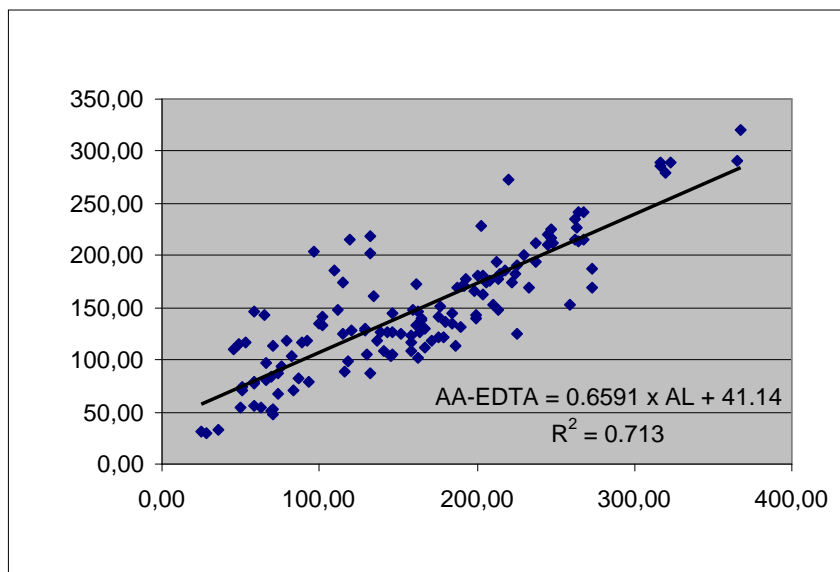
Procjena ekstrahiranog kalija AA-EDTA metodom ovim modelom za pokus u Zelčinu odstupa od stvarnih analitičkih vrijednosti prosječno 6,95 % (4,4 mg kg⁻¹).

Statističkom analizom svih uzoraka bez obzira na pokus i lokalitet (ukupno 132 uzorka), dobiveni rezultati AA-EDTA ekstrakcije su nešto niži (prosječno 8,6%) nego rezultati AL ekstrakcije uz statistički vrlo značajnu korelaciju ($r=0,84^{**}$). Jednadžba izračuna rezultata

AA-EDTA ekstrakcije na temelju rezultata AL ekstrakcije na svim uzorcima je (Grafikon 7.):

$$\text{mg AA-EDTA K}_2\text{O kg}^{-1} = 0,66 \times \text{mg AL K}_2\text{O kg}^{-1} + 41,14.$$

Izračun ekstrahiranog kalija AA-EDTA metodom na temelju rezultata AL metode za sve analizirane uzorke odstupa od stvarnih analitičkih vrijednosti prosječno 16,34 % ($24,1 \text{ mgK}_2\text{O kg}^{-1}$).



Grafikon 7. Usporedba AL i AA-EDTA metode na svim analiziranim uzorcima

Radi konačne usporedbe AL i AA-EDTA metode najvažniji podaci navedeni u prethodnim poglavljima sumarno su prikazani u tablici 6. Dakle, AL metodom ekstrahiraju se prosječno veće količine kalija nego AA-EDTA metodom, a odstupanje modela za izračun AA-EDTA vrijednosti od stvarnih analitičkih vrijednosti na osnovi samo AL vrijednosti bez obzira na lokalitet, vrstu pokusa i pH vrijednost tla je 16,3%.

Tablica 6. Prosječne vrijednosti K₂O ekstrahirane AL i AA-EDTA metodom, odnos AA-EDTA i AL, te odstupanje modela za različite kategorije tala

kategorija	broj uzoraka	AL mg K ₂ O kg ⁻¹	AA-EDTA mg K ₂ O kg ⁻¹	AA-EDTA /AL	odstupanje modela		koeficijent korelacije (r)
					%	mg kg ⁻¹	
svi uzorci	132	161,6	147,7	0,91	16,34	24,0	0,84**
pH _{KCl} <6	95	147,4	140,9	0,96	18,13	25,5	0,83**
pH _{KCl} >6	37	198,3	165,1	0,83	10,60	17,5	0,90**
prosjek					15,73	23,3	

5. RASPRAVA

Usporedba rezultata AL i AA-EDTA ekstrakcije kalija po pokusima pokazala je različitost budući su na 4 pokusa više vrijednosti utvrđene AL metodom, a na dva pokusa su više vrijednosti utvrđene AA-EDTA metodom.

Na pokusu broj 1 (Donji Miholjac, prosječni $pH_{KCl} = 5.86$) koncentracije kalija izmjerene AL metodom bile su u prosjeku 214,55 mg kg^{-1} K_2O , dok su koncentracije izmjerene AA-EDTA metodom iznosile 171,71 mg kg^{-1} K_2O , dakle koncentracije dobivene AL metodom su za 20 % veće.

Na pokusu broj 2 (Slavonija i Baranja, prosječni $pH_{KCl} = 4.58$) koncentracije kalija izmjerene AL metodom bile su prosječno 111,26 mg kg^{-1} K_2O , a koncentracije izmjerene AA-EDTA metodom su iznosile 139,56 mg kg^{-1} K_2O što znači da su koncentracije dobivene AA-EDTA metodom bile za 20,3 % veće od onih dobivenih AL metodom.

Na pokusu broj 3 (Rakitovica, prosječni $pH_{KCl} = 5.86$) koncentracije kalija izmjerene AL metodom bile su prosječno 220,17 mg K_2O kg^{-1} , a koncentracije izmjerene AA-EDTA metodom su iznosile 185,40 mg K_2O kg^{-1} što znači da su koncentracije dobivene AL metodom veće za prosječno 15,8 %.

Na pokusu broj 4 (Badljevina, prosječni $pH_{KCl} = 4.29$) koncentracije kalija izmjerene AL metodom bile su prosječno 117,79 mg kg^{-1} K_2O , a koncentracije izmjerene AA-EDTA metodom bile su u prosjeku 86,20 mg kg^{-1} K_2O što znači da su koncentracije izmjerene AL metodom veće za 26,8 %.

Na pokusu broj 5 (zapadna Slavonija, prosječni $pH_{KCl} = 4.89$) koncentracije K izmjerene AL metodom bile su prosječno 103,17 mg kg^{-1} K_2O , dok su koncentracije izmjerene AA-EDTA metodom bile prosječno 122,93 mg kg^{-1} K_2O što pokazuje da su koncentracije izmjerene AA-EDTA metodom bile prosječno veće za 16,1 %.

Na pokusu broj 6 (Zelčin, prosječni $pH_{KCl} = 5.83$) koncentracije kalija izmjerene AL metodom bile su prosječno 71,00 mg kg^{-1} K_2O a koncentracije izmjerene AA-EDTA metodom su iznosile 63,86 mg kg^{-1} K_2O , dakle koncentracije izmjerene AL metodom su bile prosječno veće za 10,1 %.

Analizom svih uzoraka neovisno o lokalitetu i pokusu, vrijednosti kalija izmjerene AL metodom bile su prosječno 161,64 mg kg^{-1} K_2O , a vrijednosti dobivene AA-EDTA metodom

prosječno 147,67 mg kg⁻¹ K₂O. Dakle dobivene koncentracije kalija ekstrahirane AL metodom su prosječno veće za 8,64 %. Iz ovih rezultata je vidljivo da postoje veće razlike između ove dvije metode po pojedinim lokalitetima, dok su razlike za sve uzorke ukupno značajno manje.

Usporedba dviju ekstraktivnih metoda omogućuje procjenu rezultata jedne metode na temelju analitičkih rezultata druge metode. Tako je relativno jednostavno kreirati regresijski model kojim možemo procijeniti količinu kalija ekstrahiranu AA-EDTA metodom na temelju rezultata AL metode. Međutim, rezultat AL metode nije dovoljan pokazatelj različitosti svojstava tla koja utječu na ekstrakciju kalija AA-EDTA metodom, te je i regresijski model različit na različitim istraživanim pokusima, tj. lokalitetima.

Dobiveni rezultati podudaraju se s rezultatima koje su dobili Lončarić i sur. (2009) koji su istraživali su dinamiku kalija na dva tipa tla i pri tome su se koristili različitim ekstraktivnim metodama. Uspoređene analize rezultirale su značajnom korelacijom između kalija ekstrahiranog AL, AA i AA-EDTA otopinama.

Generalno, koncentracije K ekstrahirane AA metodom niže su nego koncentracije ekstrahirane AL i AA-EDTA metodama, koje su vrlo slične iako ponekad AA-EDTA metoda rezultira nešto većim vrijednostima. Najniže koncentracije ekstrahirane AA metodom mogu biti povezane s kraćim vremenom ekstrakcije, a najviše koncentracije ekstrahirane AA-EDTA metodom mogu biti rezultat dodatnog centrifugiranja u usporedbi s dužim vremenom ekstrakcije kod AL metode. Izmjenjivi K u tlu ekstrahirani s bilo kojom od ovih metoda može služiti za predviđanje koncentracije K koje će ekstrahirati preostale dvije metode. Stoga metoda ekstrakcije s AA ili AA-EDTA može biti korištena za preporuku gnojidbe jednako učinkovito kao i AL metoda.

6. ZAKLJUČAK

1. Rezultati dviju analiziranih metoda ekstrakcije kalija iz uzoraka tla, AL i AA-EDTA metoda, usporedivi su, te se statistički pouzdano može analitički rezultat jedne metode preračunati u procjenu rezultata druge metode.
2. Ekstrakcija kalija AA-EDTA metodom rezultira nižim vrijednostima u odnosu na ekstrakciju AL metodom prosječno 91% za sva tla u rasponu pH_{KCl} 3,5-7,7.
3. Kompjutorski model izračuna (prognoze) koncentracije kalija ekstraktabilnog AA-EDTA metodom na temelju rezultata AL metode, odstupa od stvarnih analitičkih vrijednosti prosječno 16,3% bez obzira na pH vrijednost tla.
4. Različiti odnosi rezultata AA-EDTA i AL metoda na različitim pokusima i lokalitetima upućuju na zaključak da je model osjetljiv i na druga svojstva tla, što može omogućiti kreiranje još osjetljivijih i preciznijih modela uz dopunska istraživanja.
5. AA-EDTA metoda može se sa sigurnošću koristiti za izradu preporuka gnojidbe kalijem, a pri tome se mogu koristiti iskustva gnojidbenih preporuka, provedenih gnojidbi i ostvarenih prinosa na temelju rezultata AL metode.

7. LITERATURA

1. Benton, J.J., 1998., 'Soil test methods: Past, present and future use of soil extractants.', 29. 1543-1552., Commun. Soil. Sci. Plant anal.
2. Benton, J.J., 2001., 'Extractable Phosphorus in Laboratory guide for conducting soil tests and plant analysis', 62-73, CRC Press LCC.
3. Conradie, W.J., Saayman, D., 1989., 'Effect of Long Term Nitrogen, Phosphorus and Potassium Fertilization on Chenin Blanc Vines', 40; 85-90., I. Nutrient Demand and VinePerformance, Am. J. Enol. Vitic.
4. Christensen, P.L., Boggero, J., Bianchi, M., 1990., 'Comparative Leaf Tissue Analysis of Potassium Deficiency and Disorder Resembling Potassium Deficiency in Thompson Seedless Grapevines', 41; 77-83., Am. J. Enol. Vitic.
5. 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.
6. HRN ISO14235:1994, 'Kakvoća tla -- Određivanje organskog ugljika sulfokromnom oksidacijom', Hrvatski zavod za norme, Zagreb.
7. Indiati, R., Neri, U., Magyar, M. , Csatho, P., 2002., 'Effect of time, fertilizer phosphorus sources, and fertilization systems on phosphorus extractability of two soils from Hungary', 33: 545-560., Communications in Soil Science and Plant Analysis.
8. International Standard Organisation. (1994.): Soil quality – Determination of pH. ISO 10390: 1994(E).
9. Jones, J.B. (2001.): Laboratory guide for conducting soil tests and plant analysis. CRC Press LLC. Boca Raton. Florida.USA.
10. Kamprath, E.J. , Watson, M.E., 1980., 'Conventional soil and tissue tests for assessing the phosphorus status of soils', In The Role of Phosphorus in Agriculture.

-
11. Lakanen, E., Ervio. R. (1971.): A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils. *Acta Agr. Fenn.* 123, 223-232.
 12. Lončarić, Z., Popović, B., Engler, M., Karalić, K., Rastija, D. , Teodorović, B., 2009., 'Four-Year Dynamic of Potassium on Two Sites Interpreted by Different Soil Tests', Volume 40, Numbers 1-6, pp.854-870, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*
 13. Lončarić, Z., 2005., 'Agrokemija', Praktikum za studente, Poljoprivredni fakultet , Osijek
 14. Pearson, R.C. , Goheen, A.C., 1998., 'Compendium of Grape Diseases.', The American Phytopathological Society, USA
 15. Popp, T., Gransee, A., 2005., 'Long-term potassium balance on field, farm and country levels,', AUP-IMPHOS-IPI Field Day and Seminar, Bierglinek.
 16. Romer, W., Wulf, F., Classen, N., 1999., 'Auswirkungen einer zehnjährigen differenzierten P-Düngung auf zwei Sandboden und die Aussagefähigkeit der DL-methode.', 52. 287-295., Tagung der DGP, Halle
 17. Schollenberger, C.J., Simon, R.H., 1945., 'Determination of exchange capacity and exchangeable bases in soils-ammonium acetate method', 59:13-24, *Soil Sci.*
 18. Vukadinović, V., Bertić, B. (1989.): Praktikum iz ishrane bilja i agrokemije. Poljoprivredni fakultet u Osijeku.
 19. Vukadinović, V., Lončarić, Z. (1998.): Ishrana bilja, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek.
 20. Vukadinović, V., Vukadinović, V. (2011.) Ishrana bilja. Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek

8. SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je definirati različite metode ekstrakcije kalija u tlima Slavonije te njihovom usporedbom odrediti korelacije i kreirati model predviđanja koncentracije kalija temeljem osnovnih svojstava tla i ostalih ekstrakcijskih metoda. Na uzorcima tala uzetih s ratarskih površina istočne Slavonije (na različitim lokalitetima: Donji Miholjac, Rakitovica, Badljevina, Zelčin) na dubini od 0-30 cm provedene su laboratorijske analize osnovnih kemijskih svojstava tla: pH tla, sadržaj humusa u tlu bikromatnom metodom, koncentracija AL-pristupačnog kalija, te analize dopunskih svojstava tla: određivanje sadržaja karbonata u tlu. Od metoda koje su se koristile: AL metoda, AA metoda, AA-EDTA metoda, Bray metoda, u obzir su se uzeli samo rezultati AL i AA-EDTA metode zbog brojnosti rezultata. Ovim dvjema metodama izvedeni su neki od sljedećih zaključaka: ekstrakcija kalija AA-EDTA metodom rezultira nižim vrijednostima u odnosu na ekstrakciju AL metodom prosječno 91% za sva tla u rasponu pH_{KCl} 3,5-7,7. Različiti odnosi rezultata AA-EDTA i AL metoda na različitim pokusima i lokalitetima upućuju na zaključak da je model osjetljiv i na druga svojstva tla, što može omogućiti kreiranje još osjetljivijih i preciznijih modela uz dopunska istraživanja. AA-EDTA metoda može se sa sigurnošću koristiti za izradu preporuka gnojidbe kalijem, a pri tome se mogu koristiti iskustva gnojidbenih preporuka, provedenih gnojidbi i ostvarenih prinosa na temelju rezultata AL metode.

9. SUMMARY

The aim of this paper was to define different methods of potassium extraction in Slavonija soils. Also, the correlations between different methods were determined and predictive modeling of potassium concentration was created based on basic soil characteristics and other extraction methods. In the soil samples taken from the field area of Eastern Slavonija (on different localities: Donji Miholjac, Rakitovica, Badljevina, Zelčin) at a depth of 0-30 cm laboratory analysis of the basic chemical properties of the soil were carried out: soil pH, humus content in the soil with dichromate method, concentration of AL-accessible potassium and the additional analysis of soil properties: the determination of the carbonate content in the soil. From the methods which have been used: AL, AA, AA-EDTA, Bray, because of large number of informations, only AL and AA-EDTA methods have been considered in further investigation. Within these two methods, the following conclusions have been given: potassium extraction with AA-EDTA method has lower values according to extraction with AL method, on average 91% for all soils in the range of pH_{KCl} 3,5-7,7. Further, pH reaction of soil significantly affects the ratio of AL and AA-EDTA extracted. Different ratio of the results of AA-EDTA and AL methods in different trials and localities suggest that the model is sensitive on other soil properties as well, which can enable the creation of more sensitive and accurate models with additional research. AA-EDTA method can be safely used for making fertilizer potassium recommendations.

10. POPIS TABLICA

Tablica 1. Granične vrijednosti sadržaja kalija (K_2O) u tlu određene al metodom	8
Tablica 2. Usporedba ekstraktanta, pH reakcije ekstraktanta, odnosa tla i ekstraktanta i vremena ekstrakcije korištenih metoda za određivanje pristupačnog kalija.....	10
Tablica 3. Minimum, maksimum i prosjek osnovnih kemijskih svojstava tla	11
Tablica 4. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti koncentracija kalija AL metodom izražene u mg kg ⁻¹	15
Tablica 5. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti koncentracija kalija AA-EDTA metodom izražene u mg kg ⁻¹	16
Tablica 6. Prosječne vrijednosti P_2O_5 ekstrahirane AL i AA-EDTA metodom, odnos AA-EDTA i AL, te odstupanje modela za različite kategorije tala	22

11. POPIS GRAFIKONA

Grafikon 1. Distribucija analiziranih uzoraka prema kategorijama kiselosti (pHKCl) ..	12
Grafikon 2. Broj uzoraka prema sadržaju humusa	13
Grafikon 3. Usporedba AL i AA-EDTA metode na lokalitetu Donji Miholjac	17
Grafikon 4. Usporedba AL i AA-EDTA metode na pokusima na 10 različitih lokaliteta.....	18
Grafikon 5. Usporedba AL i AA-EDTA metode na pokusima na 10 različitih lokaliteta.....	19
Grafikon 6. Usporedba AL i AA-EDTA metode na pokusu u Badljevini.....	20
Grafikon 7. Usporedba AL i AA-EDTA metode na svim analiziranim uzorcima	21

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Poljoprivredni fakultet
Bilinogojstvo, Ishrana bilja i Tloznanstvo

Diplomski rad

Model usporedbe različitih metoda ekstrakcije kalija u tlima istočne Slavonije

Paula Gavranović

Sažetak: Cilj ovog rada bio je definirati različite metode ekstrakcije kalija u tlima Slavonije te njihovom usporedbom odrediti korelacije i kreirati model predviđanja koncentracije kalija temeljem osnovnih svojstava tla i ostalih ekstrakcijskih metoda. Na uzorcima tala uzetih s ratarskih površina istočne Slavonije (na različitim lokalitetima: Donji Miholjac, Rakitovica, Badlješina, Zelčin) na dubini od 0-30 cm provedene su laboratorijske analize osnovnih kemijskih svojstava tla: pH tla, sadržaj humusa u tlu bikromatnom metodom, koncentracija AL-pristupačnog kalija, te analize dopunskih svojstava tla: određivanje sadržaja karbonata u tlu. Od metoda koje su se koristile: AL metoda, AA metoda, AAEDTA metoda, Bray metoda, u obzir su se uzeli samo rezultati AL i AA-EDTA metode zbog brojnosti rezultata. Ovim dvjema metodama izvedeni su neki od sljedećih zaključaka: ekstrakcija kalija AA-EDTA metodom rezultira nižim vrijednostima u odnosu na ekstrakciju AL metodom prosječno 91% za sva tla u rasponu pH_{KCl} 3,5-7,7. Različiti odnosi rezultata AA-EDTA i AL metoda na različitim pokusima i lokalitetima upućuju na zaključak da je model osjetljiv i na druga svojstva tla, što može omogućiti kreiranje još osjetljivijih i preciznijih modela uz dopunska istraživanja. AA-EDTA metoda može se sa sigurnošću koristiti za izradu preporuka gnojidbe kalijem, a pri tome se mogu koristiti iskustva gnojidbenih preporuka, provedenih gnojidbi i ostvarenih prinosa na temelju rezultata AL metode.

Rad je izrađen: Zavod za agroekologiju Poljoprivredni fakultet u Osijeku

Mentor: doc. dr. sc. Brigita Popović

Broj stranica: 29

Broj tablica: 6

Broj literaturnih navoda: 20

Jezik izvornika: hrvatski

Ključne riječi: usporedba metoda, kalij, tlo, model

Datum obrane:

Stručno povjerenstvo za obranu:

1. dr. sc. Vladimir Zebec, predsjednik
2. doc. dr. sc. Brigita Popović, mentor
3. doc.dr. sc. Vladimir Ivezić, član

Rad je pohranjen u: Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb i Sveučilištu u Osijeku, Kralja Petra Svačića 1d.

BASIC DODOCUMENTATION CARD

University Josip Juraj Strossmayer Osijek
Faculty of Agriculture in Osijek
Plant Production, Plant Nutrition and Soil Science

Graduate thesis

Comparations Model for different potassium extraction methods in eastern Slavonia soils

Paula Gavranović

Summary: The aim of this paper was to define different methods of potassium extraction in Slavonija soils. Also, the correlations between different methods were determined and predictive modeling of potassium concentration was created based on basic soil characteristics and other extraction methods. In the soil samples taken from the field area of Eastern Slavonija (on different localities: Donji Miholjac, Rakitovica, Badljevin, Zelčin) at a depth of 0-30 cm laboratory analysis of the basic chemical properties of the soil were carried out: soil pH, humus content in the soil with dichromate method, concentration of AL-accessible potassium and the additional analysis of soil properties: the determination of the carbonate content in the soil. From the methods which have been used: AL, AA, AA-EDTA, Bray, because of large number of informations, only AL i AA-EDTA methods have been considered in further investigation. Within these two methods, the following conclusions have been given: potassium extraction with AA-EDTA method has lower values according to extraction with AL method, on average 91% for all soils in the range of pH_{KCl} 3,5-7,7. Further, pH reaction of soil significantly affects the ratio of AL and AA-EDTA extracted. Different ratio of the results of AA-EDTA i AL methods in different trials and localities suggest that the model is sensitive on other soil properties as well, which can enable the creation of more sensitive and accurate models with additional research. AA-EDTA method can be safely used for making fertilizer potassium recommendations.

Thesis performed at Department of agroecology Faculty of Agriculture in Osijek
Supervisor: Ph.D. Brigita Popović, professor assistant

Number of pages: 29

Number of tables: 6

Number of references: 20

Original in: Croatian

Key words: method comparison, potassium, soil, models

Date of the thesis defense:

Reviewers:

1. Ph.D. Vladimir Zebec
2. Ph.D. Brigita Popović, mentor
3. Ph.D. Vladimir Ivezić

Thesis deposited in: National and University Library, Hrvatske bratske zajednice bb and University of Osijek, Kralja Petra Svačića 1d