

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

---

Ravlić, Marija

Master's thesis / Diplomski rad

2010

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of agriculture / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Poljoprivredni fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:151:525694>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-29**



Sveučilište Josipa Jurja  
Strossmayera u Osijeku

**Fakultet  
agrobiotehničkih  
znanosti Osijek**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Agrobiotechnical Sciences Osijek - Repository of the Faculty of Agrobiotechnical Sciences Osijek](#)



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

Marija Ravlić, absolvent

Sveučilišni diplomski studij Bilinogojstvo

smjer: Ishrana bilja i tloznanstvo

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

Diplomski rad

Osijek, 2010.

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

Marija Ravlić, absolvent

Sveučilišni diplomski studij Bilinogojstvo

smjer: Ishrana bilja i tloznanstvo

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

Diplomski rad

Osijek, 2010.

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

Marija Ravlić, absolvent

Sveučilišni diplomski studij Bilinogojstvo

smjer: Ishrana bilja i tloznanstvo

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

Diplomski rad

Povjerenstvo za obranu diplomskog rada:

Doc. dr. sc. Kruno Karalić, predsjednik

Doc. dr. sc. Brigita Popović, voditelj

Prof. dr. sc. Zdenko Lončarić, član

Osijek, 2010.



## Sadržaj

1.	Uvod	1
1.1.	Cilj istraživanja	4
2.	Pregled literature	5
3.	Materijal i metode	14
3.1.	Poljski pokus	14
3.2.	Uzorkovanje tla i biljnog materijala	18
3.3.	Analize tla	18
3.3.1.	pH reakcija tla	18
3.3.2.	Sadržaj humusa u tlu	19
3.3.3.	Koncentracija AL - pristupačnog fosfora i kalija	19
3.3.4.	Hidrolitička kiselost	19
3.3.5.	Određivanje sadržaja karbonata u tlu	20
3.3.6.	Određivanje sadržaja teških metala u tlu, razaranje tla zlatotopkom (mikrovalna tehnika)	20
3.3.7.	EDTA metoda ekstrakcije teških metala u tlu	20
3.4.	Analize biljne tvari	21
3.5.	Statistička obrada podataka	21
4.	Rezultati	22
4.1.	Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na kemijska svojstva luvisola i regosola	22
4.2.	Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na prinos pšenice	32
4.3.	Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na koncentraciju Zn i Cd u pšenici	33
4.3.1.	Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na koncentraciju Zn u listu i zrnu pšenice	34
4.3.1.1.	Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na koncentraciju Zn u listu pšenice	35
4.3.1.2.	Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na koncentraciju Zn u zrnu pšenice	35
4.3.2.	Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na koncentraciju Cd u listu i zrnu pšenice	36
4.3.2.1.	Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na koncentraciju Cd u listu pšenice	36

4.3.2.2.	Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na koncentraciju Cd u zrnu pšenice	38
5.	Rasprava	39
5.1.	Promjena kemijskih svojstava tla	39
5.1.1.	Promjena vrijednosti pH reakcije luvisola	39
5.1.2.	Utjecaj kalcizacije na hidrolitičku kiselost i zasićenost luvisola bazama	40
5.1.3.	Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na raspoloživi fosfor u tlu (AL-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	41
5.1.4.	Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na raspoloživi kalij u tlu (AL-K <sub>2</sub> O)	42
5.1.5.	Ukupne i raspoložive koncentracije Zn i Cd u tlu	44
5.1.6.	Utjecaj kalcizacije na promjene Zn i Cd u tlu	45
5.1.7.	Utjecaj mineralne gnojidbe na promjene Zn i Cd u tlu	46
5.2.	Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na prinos pšenice	47
5.3.	Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na koncentraciju Zn i Cd u listu i zrnu pšenice	49
5.3.1.	Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na promjenu koncentracije Zn u listu i zrnu pšenice	50
5.3.2.	Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na promjenu koncentracije Cd u listu i zrnu pšenice	52
6.	Zaključak	54
7.	Literatura	57
8.	Sažetak	67
9.	Summary	68

## 1. Uvod

Teški metali predstavljaju skupinu metala s gustoćom većom od  $5.0 \text{ g cm}^{-3}$ . Željezo (Fe), mangan (Mn), cink (Zn), bakar (Cu), molibden (Mo) i nikal (Ni) teški su metali koje svrstavamo u skupinu elemenata esencijalnih za biljke. Kobalt (Co) je teški metal koristan za biljke, dok krom (Cr), kadmij (Cd), živa (Hg) i olovo (Pb) pripadaju skupini nekorisnih i toksičnih elemenata (Sanità di Toppi i Gabbrielli, 1999., Vukadinović i Lončarić, 1998.).

Porijeklo teških metala u tlu može biti geogeno i antropogeno. Geogeno podrijetlo podrazumijeva dospijevanje teških metala u tlo trošenjem matične stijene, a količina elemenata ovisi o stijeni od koje je poteklo tlo (He et al., 2005.). Antropogeni inputi teških metala u tlo povećali su se tijekom posljednjeg stoljeća zbog poljoprivrede i industrije. Mineralna i organska gnojiva te različite kemikalije (fungicidi, herbicidi) mogu biti značajni izvori teških metala, a posebice je značajno unošenje Cd u tlo, kao pratitelja fosfatnih gnojiva i upotreba gradskog kanalizacijskog mulja koji sadrži različite metale. Učestalo navodnjavanje otpadnim vodama također doprinosi akumulaciji u tlu. Teški metali u agroekosustav dospijevaju i suhim (atmosferskim) te mokrim depozicijama. Izvori su rudnici, tvornice željeza i čelika, topionice i rafinerije metala, gradske palionice smeća, promet, izgaranje fosilnih goriva i općenito industrija (Romić i Romić, 2003., He et al., 2005., Chatterjee i Dube, 2006.).

Oblici teških metala u tlu mogu se podijeliti na topive, izmjenjive, sorbirane, okside, karbonate, sulfide, organski vezane i rezidualne (Adriano, 2001.). Topivi i izmjenjivi oblici smatraju se bioraspoloživim, oksidi, karbonati i organski vezani oblici mogu biti potencijalno bioraspoloživi, dok su rezidualni oblici većinom neraspoloživi biljkama i mikroorganizmima (He et al., 2005.). Većina Zn u tlu nalazi se u obliku nedostupnom biljkama (Zn neizmjenjivo sorbiran na čestice gline i u obliku netopivih metalnih oksida). Zn može biti izmjenjivo vezan na čestice tla, a mala količina Zn otopini tla je u obliku slobodnih iona  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{ZnOH}^+$  te organski vezanog Zn (Schulte, 2004., Alloway, 2008.). Cd je u antropogenim tlima skoro isključivo prisutan kao dvovalentni kation  $\text{Cd}^{2+}$  i vezan u organskim i anorganskim ( $\text{CdCl}_n^{2-n}$ ,  $\text{CdSO}_4^0$ ,  $\text{CdHCO}_3^+$ ) spojevima (Stacey et al., 2010.).



Teški metali imaju veliki značaj za biljke i druge žive organizme. Osim što su neki od njih esencijalni i potrebni za normalno funkcioniranje organizma, mnogi su toksični i imaju negativan utjecaj kako na biljke tako i na ljude.

Cink je esencijalan element za biljke i njegova fiziološka uloga je opsežna i značajna. Sastavni je dio mnogih enzima, utječe na metabolizam mnogih tvari (ugljikohidrata i proteina), sudjeluje u biosintezi DNA i RNA te sintezi proteina i auksina. Smatra se da igra kritičnu fiziološku ulogu u strukturi i funkciji biomembrana. Nedostatak Zn kod biljaka uzrokuje međuzilnu klorozu lišća, razvoj sitnog lišća te skraćenje internodija. Iako esencijalan element, Zn u velikim količinama može biti toksičan, međutim takva pojava je rijetka. Povećane količine Zn u tlu javljaju se u područjima onečišćenim industrijom, te zbog primjene velike količine organskih gnojiva i kanalizacijskog mulja bogatih Zn. Simptomi toksičnosti Zn u biljkama očituju se u smanjenom rastu, sitnim listovima s crvenkastomrkim pjegama, te smanjenim korijenom (Vukadinović i Lončarić, 1998., Alloway, 2008.).

Kadmij je element općenito nekoristan za biljke i jedan od najtoksičnijih elemenata. Potencijalan je inhibitor fotosinteze, utječe na strukturu stanične stjenke (degradacija), smanjuje količinu klorofila, povećava disanje i oštećuje mitohondrije, uzrokuje oksidativni stres i drugo. Simptomi povećane količine Cd u biljkama očituju se u klorozu i nekrozi lišća te smanjenju rasta biljaka (Sanità di Toppi i Gabbrielli, 1999., Chatterjee i Dube, 2006.).

Biljke mogu toksičnost teških metala izbjegavati na nekoliko načina: regulacijom usvajanja metalnih iona na razini korijena, mehanizmima koji održavaju razinu metalnih iona u netoksičnim oblicima (kompartimentalizacija, detoksifikacija) te u krajnjem slučaju pri jako velikoj koncentraciji metala u stanici upotrebom oksidirajućih detoksifikacijskih mehanizama. Neke biljke mogu hiperakumulirati teške metale odnosno akumulirati ih u vrlo velikim količinama. Ovakve se biljke mogu upotrijebiti za fitoremedijaciju odnosno čišćenje kontaminiranih tala (Briat i Lebrun, 1999., Sanità di Toppi i Gabbrielli, 1999., Clemens et al., 2002.).

Osim za biljke, Zn je esencijalan i za životinje i ljude. U zrnu pšenice je najviše koncentriran u klici, dok ga najmanje ima u endospermu (Nelson, 1985.), pa zbog mljevenja može doći do značajnog smanjenja njegovog sadržaja, i do 71% (Lorenz et al., 1980.).

Nedostatak Zn u prehrani vrlo je čest u svijetu, posebice u onim dijelovima u kojima je prehrana bazirana isključivo na žitaricama. Stoga je koncentracija Zn u zrnu i njezina bioraspoloživost od velikog značaja (Alloway, 2008.). Nedostatak Zn ima niz negativnih posljedica, od zaostalosti u rastu, dermatoloških promjena, mentalne letargije, problema s imunitetom, te kognitivnim i motoričkim razvojem (Prasad, 1983., Black, 1998., Hambidge, 2000.). S druge strane, toksičnost Zn je vrlo rijetka, međutim može izazvati mučninu, epigastričnu bol, letargiju, umor (Fosmire, 1990.). Kadmij je za ljude toksičan čak i u vrlo malim količinama, ima kancerogeni efekt, a može uzrokovati oštećenje i disfunkciju bubrega, bolesti kostiju, poremećaje respiratornog sustava i slično (Ellinder i Järup, 1996., Chatterjee i Dube, 2006.).

Mineralna i organska gnojiva te kondicioniranje značajno utječu na količinu i dostupnost Zn i Cd u tlu. Upotreba fosfatnih gnojiva može dovesti do imobilizacije Zn i Cd, budući da fosfor može na njih djelovati antagonistički. S druge strane, fosfatna gnojiva mogu sadržavati veće količine Cd što može povećati njegovu koncentraciju u tlu (Bolan et al., 2003.). Primjena dušičnih gnojiva isto utječe na dostupnost Zn i Cd. Gnojiva kao što je amonijev sulfat dovodi do zakišeljavanja tla, a s time i s većom dostupnosti Zn i Cd. Organska gnojiva mogu sadržavati velike količine organski vezanog Zn, te se njihovom primjenom povećava njegova koncentracija u tlu. Upotreba gradskog kanalizacijskog mulja i gradskog komposta također je značajan izvor Zn i Cd. Kalcizacija općenito utječe na povećanje pH vrijednosti tla te stoga smanjuje dostupnost Zn i Cd (Alloway, 2008.).

Biljne vrste razlikuju se s obzirom na osjetljivost prema nedostatku Zn, na mogućnost usvajanja Zn i Cd te na njihovu koncentraciju u biljci. Pojedine biljke osjetljivije su od drugih na nedostatak Zn, kao što su npr. lan, riža i kukuruz. S druge strane pšenica dobro podnosi nedostatak Zn, ali postoje značajne razlike među vrstama, pa je tako durum pšenica podložnija nedostatku Zn u odnosu na meku. Postoje i značajne razlike među kultivarima (Alloway, 2008.). Usvajanje Zn i Cd i njihova koncentracija u biljci i pojedinim biljnim dijelovima također ovisi o biljnoj vrsti. Dikotiledone vrste kao što je lan mogu akumulirati veće količine Cd od monokotiledonih vrsta kao durum pšenica zbog razlike u transportnim putovima metala. U slučaju lana Cd se više kreće simpplastnim putem, dok se u durum pšenici više koristi apoplastni put. Budući da Cd mora proći veći broj plazmatskim membrana, biljka na taj način kontrolira translokaciju u jestive dijelove (Jiao et al., 2004.).

Zbog mogućeg štetnog djelovanja teških metala propisane su njihove maksimalne dopuštene koncentracije u tlu, gnojivima i hrani. Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja štetnim tvarima poljoprivredno se tlo smatra zagađenim ukoliko sadrži više od 1 mg Cd i 200 mg Zn po kg tla lakše teksture, odnosno više od 2 mg Cd i 300 mg Zn po kg tla teže teksture, dok najviše dozvoljene količine Cd i Zn u gradskom mulju i kompostu od gradskog mulja i otpada ne smiju prelaziti 10 mg Cd i 2000 mg Zn po kg suhe tvari (NN, 1991.). Pravilnikom o toksinima, metalima, metaloidima te drugim štetnim tvarima koje se mogu nalaziti u hrani propisana je maksimalna dopuštena količina Cd u pšeničnim zrnima do 0,2 mg kg<sup>-1</sup> (NN, 2003.,2004.). Pravilnik o ekološkoj proizvodnji u uzgoju bilja i u proizvodnji biljnih proizvoda propisuje graničnu vrijednost sadržaja Cd i Zn tlu i organskim gnojivima koja se mogu rabiti za ekološku proizvodnju na 0,8 mg Cd i 150 mg Zn po kg zrakosuhog tla. Količine Cd u sirovom fosfatu i aluminijalkacijfosfatu ne smiju prelaziti 90 mg kg<sup>-1</sup> P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (NN, 2001.). Prema uredbi Komisije Europskih zajednica (The Commission of the European Communities) maksimalna razina Cd u zrnu pšenice ne smije prijeći 0,2 mg kg<sup>-1</sup> svježe mase (Official Journal of the European Communities, 2001.).

Pšenica je jedna od najznačajnijih žitarica uzgajana u cijelom svijetu. Površine pod pšenicom u 2010. godine broje oko 220 milijuna hektara, a ukupni svjetski prinos oko 645 milijuna tona. Prosječan prinos po hektaru iznosi 2.9 tona (USDA, 2010.). U Republici Hrvatskog 2009. godine površine pod pšenicom iznosile su 180 tisuća ha, ukupna proizvodnja 936 tisuća tona, a prinos po ha 5,2 tone. Za 2010. godinu površine se procjenjuju na 140 tisuća ha, a očekivani prinos od 650 tisuća tona, odnosno 4,6 t ha<sup>-1</sup> (www.dzs.hr).

### **1.1. Cilj istraživanja**

Cilj istraživanja bio je utvrditi utjecaj kalcizacije i mineralne gnojidbe fosforom na koncentraciju ukupnih i raspoloživih Zn i Cd u tlu, na koncentraciju u listu pšenice tijekom vegetacije, na ukupnu koncentraciju Zn i Cd u zrnu pšenice, te na odnos Zn i Cd u listu i zrnu pšenice.

## 2. Pregled literature

Količina teških metala u tlu, odnosno Zn i Cd ovisi prvenstveno o vrsti matične stijene od koje je tlo nastalo. Veće koncentracije Zn i Cd nalaze se u sedimentnim stijenama npr. neki crni škriljevci mogu sadržavati više od 200 mg Cd po kg, a Zn se u većim količinama nalazi i u bazaltnim magmatskim stijenama (He et al., 2005.). Osim o matičnoj stijeni, količina ovisi i tipu i teksturi tla, organskoj tvari i antropogenim inputima u tlo (gnojiva, kemikalije, industrija).

Ukupna količina Zn u tlu varira od 10 do 300 mg kg<sup>-1</sup> (Sillanpää, 1972.), a Cd u nezagađenim tlima od 0,01 do 2 mg kg<sup>-1</sup> (Adriano, 2001.).

Mermut et al. (1996.) su ispitivanjem 13 različitih tala u Kanadi utvrdili sadržaj Zn i Cd. Količine Zn varirale su od 41 do 128 mg kg<sup>-1</sup>, a Cd od 0,20 do 0,87 mg kg<sup>-1</sup>. Količina Zn i Cd u tlu povećavala se sa sadržajem gline. Istovremeno, povećana količina Cd u pojedinim tlima se objašnjava upotrebom fosfatnih gnojiva s većim količinama Cd (2,5 – 6,29 mg kg<sup>-1</sup>).

Romić i Romić (2003.) istraživali su utjecaj urbanizacije i industrijalizacije na akumulaciju teških metala u poljoprivrednim tlima u okolici Zagreba. Koncentracije Zn varirale su od 15,2 do 277 mg kg<sup>-1</sup>, s time da su najveće vrijednosti pokazali uzorci uzeti s područja u blizini zračne luke i glavnog industrijskog područja. Koncentracije Cd iznosile su od 0,25 do 3,85 mg kg<sup>-1</sup>, pa je 20% uzoraka imalo koncentraciju veću od 1 mg kg<sup>-1</sup>.

Jung (2008.) istražuje koncentraciju teških metala u tlu i njihovo usvajanje na području u blizini rudnika bakra. Koncentracija Cd iznosila je u prosjeku 4,4 mg kg<sup>-1</sup>, a Zn prosječno 419 mg kg<sup>-1</sup> u tlu u blizini rudnika, dok su koncentracije na kontroli iznosile prosječno 0,9 mg Cd kg<sup>-1</sup> te 97 mg Zn kg<sup>-1</sup> tla. Koncentracija se metala općenito smanjivala udaljavanjem od područja u blizini rudnika.

U istraživanju Jia et al. (2010.) utvrđena je kontaminacija teškim metalima na kultiviranim tlima u Kini zbog dugotrajnih poljoprivrednih aktivnosti (upotreba P gnojiva (posebice u slučaju Cd), irigacija vodom koja sadrži povećane količine teških metala, fertilizacije), iako su količine u sigurnim granicama zbog visoke pH vrijednosti i niske količine organske tvari tla. Ispitivanjem zrna pšenice i kukuruza utvrđene su povećane količine Cd u zrnu pšenice. Povećane količine Zn utvrđene su u zrnu pšenice uzgajane na tlu koje je navodnjavano

vodom iz lokalne rijeke. Količina teških metala u tlu nije se razlikovala između tala gnojjenih organskim i mineralnim gnojivima.

Prema Menchu (1998.) svake godine u tlo dospije oko  $2,7 \text{ g Cd ha}^{-1}$  u obliku atmosferskih depozicija,  $2 - 6,8 \text{ g Cd ha}^{-1}$  dospijeva u tlo putem fosfornih gnojiva, te oko  $3,2 \text{ g Cd ha}^{-1}$  putem organskih gnojiva.

Od ukupne količine metala u tlu, samo mali dio je raspoloživ biljkama, a na raspoloživost utječu pH tla, organska tvar, tekstura tla, raspoloživost fosfora, agrotehničke mjere, salinitet tla i sama biljka.

Dvořák et al. (2003.) utvrdili su da se najveća količina Zn u tlu nalazi u rezidualnom obliku (80-86%), a najmanja u izmjenjivom (0,4-4,9%). Ostatak Zn vezan je za Fe-Mn okside (1,4-10,9%) ili tvori komplekse s organskom tvari (3,9-16,25%).

Milivojević et al. (2005.) ispitivali su raspoloživost Zn na vertisolu. Zn u rezidualnom obliku na obradivim površinama odnosno livadama bio je zastupljen 74,9% odnosno 69%, vezan za Fe-Mn okside 17,5% odnosno 22,2%, organski vezan 5,3%, sorbirani i karbonatni 0,1 – 3,1%, dok je izmjenjivi bio zastupljen s manje od 0,1%. Izmjenjivi i sorbirani oblik Zn povećavao se smanjenjem pH vrijednosti i glinenih čestica u tlu.

Regmi et al. (2010.) ispitivali su oblike i raspoloživost Zn u uvjetima biološke i konvencionalne proizvodnje. Iako je veća koncentracija ukupnog i raspoloživog Zn utvrđena u tlu pod biološkom proizvodnjom, u oba slučaja više od 80% Zn bilo je u rezidualnom obliku, odnosno neraspoloživo biljkama. Količina Cd u rezidualnom obliku zastupljena je s 54-62,1%, organski vezanog 4.1-10.8%, dok izmjenjivi Cd čini 7.3 – 18%. Ostatak se nalazi u obliku Mn-Fe oksida (Kizilkaya i Aşkin 2002.).

Prema Bose i Bhattacharyya (2008.) ukupna i bioraspoloživa količina teških metala u tlu povećala se primjenom industrijskog mulja, a smanjivala prilikom kalcizacije. Količina pojedinih metala razlikovala se među dva tretirana tla. Količina bioraspoloživog Zn kretala se od 9.9 – 21% od ukupne količine Zn, a Cd od 4.9 do 12.7% od ukupne količine Cd u tlima tretirana muljem.

U otopini četiri kisela i četiri karbonatna tla Bingham (1979.) je utvrdio da se približno 50% Cd nalazi u obliku slobodnih  $\text{Cd}^{2+}$  iona, dok je ostatak u obliku kompleksa Cd s Cl, sulfatima i fulvatima.

Prema Ok et al. (2004.) u prirodno kontaminiranim tlima većina je Cd nedostupna biljkama, dok je u umjetno kontaminiranim tlima više od 70% Cd raspoloživo.

Količinu Zn u tlu i njegovo usvajanje ispitivali su Ngole i Ekosse (2009.). Od četiri ispitivana tla, najveća količina Zn i to  $116,8 \text{ mg kg}^{-1}$  određena je u vertisolu s približno 29% gline, dok je arenosol s 1,75% gline imao tek  $9,6 \text{ mg kg}^{-1}\text{Zn}$ . Isto tako, koncentracije usvojenog Zn u špinatu bile su najmanje na vertisolu, a najveće na arenosolu, što upućuje na to da tip i tekstura tla igraju veliku ulogu u sadržaju i raspoloživosti Zn.

Na raspoloživost Zn i Cd značajno utječe pH reakcija tla. Ukupna koncentracija Zn i slobodnih  $\text{Zn}^{2+}$  iona smanjuje se povećanjem pH od 5 do 7.5 (Sanders, 1983.). Williams i David (1976.) potvrđuju utjecaj povišenja pH na smanjenje usvajanja Cd. Prema Binghamu (1979.) pH tla je dominantan faktor koji utječe raspoloživost Cd.

Mineralna gnojidba fosforom utječe na prinos usjeva, usvajanje fosfora te pristupačnost fosfora i drugih elemenata u tlu. Dodavanjem velikih količina fosfora žitaricama ( $24,6 \text{ kg ha}^{-1}$ ) Müller et al. (1986.) utvrdili su povećanje prinosa od 7% te povećanje raspoloživog fosfora za 11%. Manje količine fosfora nisu imale pozitivan učinak na prinos i raspoloživi fosfor. Povećana količina AL ekstrahiranog fosfora u tlu ovisila je o razini mineralne gnojidbe.

Iako su i P i Zn esencijalni elementi za biljke, u određenim okolnostima mogu djelovati antagonistički jedan na drugoga, što može dovesti do smanjenja prinosa, bilo zbog nedostatka P bilo Zn. Do antagonizma najčešće dolazi kada je jedan od elemenata prisutan u velikoj količini. Najčešće pri prekomjernoj aplikaciji P dolazi do nedostatka Zn u biljnim tkivima, no moguć je i nedostatak P pri prekomjernoj aplikaciji Zn, iako rijetko. Primjerice, Ranjha et al. (2001.) utvrdili su smanjenu količinu P u slami i zrnu riže prilikom aplikacije  $\text{ZnSO}_4$ . Mjesto interakcije P i Zn primarno je korijen biljke (Khan i Zende, 1977.), gdje povećana koncentracija P uzrokuje vezanje Zn u stanicama korijena i onemogućuje njegov transport u listove.

Dwivedi et al. (1975.) utvrdili su nedostatak Zn u kukuruзу pri aplikaciji velike količine P. Koncentracija Zn znatno je povećana u korijenu i nodijima, a smanjena u listovima i internodijima. Utjecaj aplikacije povećanih doza fosfora na količinu suhe tvari te koncentracije P i Zn u izdancima u durum pšenici i kukuruзу uzgajanim na karbonatnom tlu ispitivali su i Kizilgoz i Sakin (2010.). Rezultati pokazuju značajno smanjenje suhe tvari, posebice kod kukuruза koje je iznosilo 23%. Koncentracija P u izdancima se povećavala, dok se koncentracija Zn smanjila i to kod pšenice za 75%, a kod kukuruза za 82% pri najvećim dozama fosfora.

Oseni (2009.) u pokusu sa sirkom i graškom također utvrđuje smanjeno usvajanje Zn pri količinama P do 60 kg ha<sup>-1</sup>. Güneş et al. (1999.) utvrdili su smanjenje usvajanja i koncentracije Zn u paprici pri velikim dozama P. Smanjenje je bilo još izraženije pri povećanom salinitetu tla. Jiao et al. (2004.) utvrdili su da aplikacija fosfata koji ne sadrže Cd povećavaju koncentraciju Cd u lanu i durum pšenici, a istodobno smanjuju koncentraciju Zn u istim biljnim tkivima, zbog interakcije P i Zn. S druge strane, aplikacija P zajedno s Zn smanjuje koncentraciju i akumulaciju Cd, što upućuje na kompeticiju među Zn i Cd za usvajanje i translokaciju u biljci.

Kalcizacija tla značajno mijenja njegova svojstva što se prvenstveno očituje u povećanju pH vrijednosti tla i povećanju prinosa usjeva (Lončarić et al., 2006., 2007.a,b), a utječe i na usvajanje i koncentraciju teških metala.

Kovačević et al. (2009.) u pokusu s kalcizacijom ustanovili su povećanje pH s 3,89 na 7,72 odnosno s 3,45 na 6,87 na dva različita lokaliteta. Mesić (2001.) i Kisić et al. (2002.) također utvrđuju povećanje vrijednosti pH reakcije tla i smanjenje hidrolitičkog aciditeta pri upotrebi različitih kalcizacijskih sredstava. Andrišić et al. (2009.) utvrdili su povećanje pH vrijednosti tla prilikom kalcizacije (od pH 3,88 do 4,59) te neutralizaciju 1,02 cmol kg<sup>-1</sup> hidrolitičke kiselosti tla (16% ukupne Hy). Kalcizacija je također utjecala na povećanje pristupačnosti Al-P u tlu za 25 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup>. Povećanje pH i pristupačnog fosfora prilikom kalcizacije utvrdili su i Adetunji i Bamiro (1994.), te Anetor i Akinrinde (2007.)

Budući da kalcizacija dovodi do povećanja pH vrijednosti i CEC-a, koncentracija lakopristupačnog kalija se smanjuje (Magdoff i Bartlett, 1980.). Kalcizacija je prema Rastiji et al. (2009.) utjecala na smanjenje koncentracije lakopristupačnog kalija na kalciziranim površinama (15,49) u odnosu na kontrolu (16,92).

Povećanje pH vrijednosti prilikom kalcizacije utvrdili su i Ćurko i Špicnagel (2009.). Najveće povećanje utvrđeno je nakon žetve zobi, i to pri primjeni  $10 \text{ t ha}^{-1}$  vapnenog materijala, te je pH iznosila 6,59 u odnosu na kontrolu bez kalcizacije gdje je pH bila 3,99. Prinos zobi također je povećan na površinama kalciziranim s  $10 \text{ t ha}^{-1}$  vapnenog materijala ( $3,38 \text{ t ha}^{-1}$ ) u odnosu na kontrolu ( $1,41 \text{ t ha}^{-1}$ ).

Prema Kisić et al. (2004.) kalcizacija i mineralna gnojidba utječu na povećanje prinosa pšenice i kukuruza. Prinos pšenice na kontrolnim površinama u prvoj i drugoj godini pokusa iznosio je  $1,99$  i  $2,05 \text{ t ha}^{-1}$ , dok je prinos prilikom pojačane gnojidbe i više rate kalcizacije iznosio u prvoj i drugoj godini  $5,85$  i  $5,48 \text{ t ha}^{-1}$ .

Prema Kovačević et al. (2009.) prilikom kalcizacije došlo je do smanjenja mobilne frakcije Zn sa  $1,52$  (kontrola) na  $0,64$  (tretman  $90 \text{ t ha}^{-1}$  karbokalka). Kalcizacija je također utjecala na smanjenje pristupačnosti Zn na tretmanu s  $60 \text{ t ha}^{-1}$  karbokalka ( $1,22 \text{ mg Zn kg}^{-1}$ ) u odnosu na kontrolu ( $5,30 \text{ mg Zn kg}^{-1}$ ).

Tlustoš et al. (2006.) ispitivali su utjecaj kalcizacije na usvajanje Cd, Zn i Pb i njihovu koncentraciju u slami i zrnu jare pšenice uzgajane na kontaminiranom tlu. Osim što se pH tla s  $5,7$  povećala na  $7,0$  (upotrebom CaO) odnosno  $7,3$  (upotrebom  $\text{CaCO}_3$ ), količina ekstrahiranih metala s  $\text{CaCl}_2$  smanjila se  $53\%$  odnosno  $43\%$  za Cd,  $19\%$  odnosno  $21\%$  za Pb i  $78\%$  odnosno  $82\%$  za Zn prilikom primjene CaO odnosno  $\text{CaCO}_3$ . Smanjenjem raspoloživosti metala u tlu, smanjila se i njihova koncentracija u slami i zrnu pšenice, a prinos zrna je povećan za  $23\%$  odnosno  $53\%$ .

Lalljee i Facknath (2001.) utvrdili su smanjenje raspoložive količine Zn u kalciziranom tlu pri povećanju pH za  $35\%$ , te koncentracije Zn u gomoljima dva varijeteta krumpira za  $29.9\%$  odnosno  $21.9\%$ .

Prema Binghamu (1979.) količina Cd u zrnu pšenice uzgajane na kalciziranom tlu smanjena je za oko  $50\%$ .

Hooda i Alloway (1996.) potvrdili su smanjenje koncentracija Cd, Ni i Zn u mrkvi i špinatu uzgajanim na kalciziranom tlu prethodno tretiranim kanalizacijskim muljem. Smanjenje Cd, Zn i Ni u jaroj pšenici kalcizacijom utvrdili su i Lübben i Sauerbeck (1991.).



Bose i Bhattacharyya (2008.) također su utvrdili smanjenje koncentracija teških metala u klijancima pšenice prilikom kalcizacije, dok se dodavanjem mulja koncentracija povećavala.

Durn et al. (1993.) ispitivali su koncentracije teških metala u materijalima za kalcifikaciju iz sjeverozapadne Hrvatske i mogući utjecaj kalcifikacije na dopustivi sadržaj teških metala u obradivom tlu. Uzorci su analizirani kako bi se utvrdile količine Fe, Mn, Pb, Cu, Zn, Cd i Co. Osim Cd koji je utvrđen u višim količinama i smatra se prilično mobilnim i biološki dostupnim, sve ostale koncentracije teških metala su bile niže od tolerantnih vrijednosti.

Utjecaj interakcije kalcizacije i gnojidbe fosforom na prinos i usvajanje elemenata ispitivali su Fageria et al. (1995.). Koncentracija Zn u riži i pšenici smanjivala se kalcizacijom, odnosno povećavanjem pH, međutim, zajedničkom kalcizacijom i gnojidbom P došlo je do značajnog povećanja koncentracije Zn.

Slanost tla i nedostatak Zn u tlu također utječu na raspoloživost i usvajanje Cd i Zn. Prema Khoshgoftar et al. (2004.) povećanjem saliniteta aplikacijom NaCl, koncentracija Cd u tlu i izdancima pšenice se povećala, dok se koncentracija Zn u izdancima smanjila za oko 36%.

Aplikacijom povećane količine mineralnih gnojiva dolazi do smanjenja pH vrijednosti. Arsova (1995.) je pri povećanoj gnojidbi utvrdila smanjenje pH vrijednosti od 5,9 na negnojnim površinama do 5,2 na gnojnim površinama (NPK). Rastija et al. (2009.) također utvrđuju smanjenje pH vrijednosti na površinama na kojima je mineralna gnojidba primijenjena skupa s kalcizacijom (pH 4,41 i 4,62) u odnosu na kalcizirane površine bez gnojidbe (pH 4,89).

Andrišić et al. (2009.) utvrdili su povećanje pristupačnog fosfora prilikom mineralne gnojidbe i to 36 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup>. Anetor i Akinrinde (2007.) su također utvrdili povećanje pristupačnog fosfora na tretmanima gnojenim mineralnim i organskim gnojivima, sa ili bez kalcizacije. Rastija et al. (2009.) utvrdili su povećanu opskrbljenost fosforom u tlima s pojačanom gnojidbom (za više od 10 mg 100g<sup>-1</sup> P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) te najviši sadržaj biljci pristupačnog fosfora na površinama s pojačanom gnojidbom i kalcizacijom (21,93 mg 100g<sup>-1</sup>). U pokusu su također utvrđene značajno veće koncentracije lakopristupačnog K<sub>2</sub>O i to na površinama s kalcizacijom i pojačanom gnojidbom (28,55), samo s gnojidbom (25,78) i kalcizacijom i gnojidbom (23,38) u odnosu na kontrolu (16,92) i kalciziranu površinu (15,49).

Aplikacija organskih gnojiva, komposta, kanalizacijskog mulja, gradskog otpada i komposta od gradskog otpada mjere su za popravku svojstava tla i mogu utjecati na raspoloživost teških metala. Primjerice, koncentracija Zn u špinatu povećana je upotrebom kanalizacijskog mulja, kao i njegova svježa masa i to za 31%. Također je povećan i raspoloživi P, sadržaj organske tvari, ukupan N i CEC (Ngole i Ekosse, 2009.).

Shuman et al. (2002.) su pokusom dokazali da upotreba komposta smanjuje fitotoksičnost Cd i njegovu koncentraciju u biljkama, zbog povećanja površine i broja sorptivnih mjesta. S druge strane, njihova uporaba može utjecati na povećanu akumulaciju teških metala u tlu i biljkama.

Tijekom četiri godine primjene komposta od gradskog otpada u količinama od 40 i 80 t ha<sup>-1</sup> godišnje, Ayari et al. (2010.) utvrdili su povećanje koncentracija Cd, Cr, Ni, Pb, Cu i Zn. Povećanje je bilo veće u tlima na kojima je primijenjena veća doza komposta, pa se primjerice koncentracija Cd u odnosu na kontrolu nakon 4 godine povećala 130%, odnosno s 1,06 na 2,51 mg kg<sup>-1</sup> tla. Pšenica uzgajana na tlu tretiranom kompostom također je pokazala veće usvajanje i translokaciju metala, iako su koncentracije u zrnu bile ispod štetne razine.

Biljne se vrste prema osjetljivosti na nedostatak Zn značajno razlikuju. U visoko osjetljive vrste ubrajamo grah, kukuruz, luk, sirak, slatki kukuruz, u srednje ječam, sudansku travu, krumpir, šećernu repu, ciklu, soju, salatu, rajčicu, dok su nisko osjetljive vrste pšenica, zob, raž, djetelina, lucerna, mrkva, šparoge, grašak, metvica (Martens i Westerman, 1991.). Durum pšenica osjetljivija je od meke pšenice na nedostatak Zn, posebice na tlima siromašnima Zn (Köleli et al., 2004.). Koncentracija Zn u pšenici (Škrbić i Čupić, 2005.) kreće se od 21,5 do 26,1 mg kg<sup>-1</sup>.

Isto tako, biljne se vrste razlikuju u svojoj toleranciji prema Cd. Špinat, soja i salata pokazale su se visoko osjetljivima, dok su riža, blitva, kupus, tikvice i rajčica među tolerantnim vrstama. Pšenica pripada među srednje tolerantne vrste (Bingham, 1979.).

Općenito se biljne vrste i kultivari razlikuju u svojoj sposobnosti da usvajaju i translociraju Cd u jestive dijelove biljke. Suncokret, lan i durum pšenica prirodno imaju veće količine Cd u zrnu od ostalih znatih kultura. Li et al. (1997.) utvrdili su značajne varijacije u količini Cd u zrnu 30 linija durum pšenice. Koncentracije su varirale od 0,11 do 0,34 mg Cd kg<sup>-1</sup>

suhe tvari. Velik raspon koncentracije Cd utvrđen je i u 74 linije lana, od 0,14 do 1,37 mg Cd kg<sup>-1</sup> suhe tvari. Prema Adams et al. (2004.) pšenica akumulira značajno veće koncentracije Cd od ječma. Prosječna koncentracija u pšenici iznosila je 0,077 mg Cd kg<sup>-1</sup>, dok je ječam sadržavao prosječno 0,019 mg Cd kg<sup>-1</sup>.

Škrbić i Čupić (2005.) proveli su istraživanje s ciljem određivanja koncentracije Cd u zrnu meke pšenice uzgajane u svim regijama Srbije. Prosječne koncentracije varirale su od 0,015 do 0,047 mg Cd kg<sup>-1</sup>.

Prema nekim autorima (Zook et al. 1970., Köleli et al., 2004.) durum pšenica akumulira veće količine Cd u zrnu, međutim, Greger i Löfstedt (2004.) nisu pronašli značajne razlike među količinama Cd u zrnu ozime i jare meke te durum pšenice, iako su značajne razlike pronađene među kultivarima durum pšenice.

Količina Cd u zrnu značajno ovisi o svojstvima tala. Mench et al. (1997.) ispitivali su raspoloživost Cd pšenici na pet različitih tala. Koncentracije u zrnu znatno su varirale, od 0,015 do 0,146 mg Cd kg<sup>-1</sup> suhe tvari. Ukupna količina Cd u tlu i pH utječu na koncentraciju u zrnu (Nan et al., 2002., Adams et al. 2004.), kao i organski vezan Cd i organski N (Garrett et al., 1998.).

Zn u tlu značajno utječe na usvajanje i koncentraciju Cd u pšenici. Aplikacija Zn može povećati ili smanjiti akumulaciju Cd. Dudka et al. (1994.) utvrdili su da vrlo velike koncentracije Zn u tlu povećavaju usvajanje Cd. S druge strane Zhu et al. (2003.) dokazali su da dodavanje Zn smanjuje koncentraciju Cd u izdancima, a Jiao et al. (2004.) akumulaciju Cd u zrnu.

Prema Ciešliński et al. (1998.) količina organskih kiselina male molekularne težine koje korijen pušta u tlo u pozitivnoj je korelaciji s akumuliranim Cd u biljci. Od dva kultivara durum pšenice, kultivar koji je akumulirao više Cd proizveo je ukupnu veću količinu organskih kiselina u rizosferi. Količina akumuliranog Cd u korijenu durum pšenice ovisi i o njegovoj morfologiji, odnosno veća površina korijena rezultira u većoj akumulaciji (Berkelaar i Hale, 2000.).

Koncentracija Cd u zrnu ovisi osim o količini koju biljka usvoji korijenom, i o translokaciji iz korijena u izdanke te iz izdanaka u zrno (Greger i Löfstedt, 2004.).

Hart et al. (1998.) istraživali su proces vezanja, usvajanja i translokacije Cd u klijancima meke i durum pšenice. Akumulacija Cd u korijenu bila je veća kod meke pšenice što se objašnjava većim apoplastnim vezanjem Cd. Također, translokacija Cd iz korijena u izdanke bila je veća kod meke pšenice. Ovi podatci ukazuju da, budući da durum pšenice imaju inače veću koncentraciju Cd u zrnu, osim kretanja ksilemom postoje i drugi mehanizmi koji doprinose povećanoj akumulaciji Cd.

Herren i Feller (1997.) utvrdili su smanjenu akumulaciju Cd u zrnu izdanaka pšenice s uništenim floemom, što upućuje na kretanje dijela Cd tim putem. Istodobno, pokus je pokazao utjecaj Zn na translokaciju Cd. Samo pri većim koncentracijama Zn došlo je do inhibiranja translokacije Cd floemom.

Ispitivanjem dvije bliske izogenetske linije durum pšenice koje se razlikuju u sposobnosti akumuliranja Cd u zrnu, Hariss i Taylor (2001.) zaključili su da je remobilizacija Cd iz listova i stabljike dijelom odgovorna za akumulaciju u zrnu. Eksport Cd iz zastavice snažno je bio usmjeren prema zrnu.

Istraživanje koncentracije teških metala (Cd, Cr, Fe, Ni i Pb) u zrnu, krupici i tijestu durum pšenice (Cubadda et al., 2005.) pokazalo je da je mljevenje ključan proces za smanjenje ovih elemenata u durum pšenici. Prosječno smanjenje Cd iznosilo je oko 32%, dok je smanjenje drugih elemenata bilo veće (Cr – 65%, Fe – 68%, Ni – 61%, Pb – 50%). Međutim, tijekom čitavog procesa utvrđeno je da se koncentracija pojedinih teških metala (najviše Pb) može i povećati uslijed njihovog otpuštanja iz opreme, zbog povećane količine metala u vodi tijekom pripreme tijesta, sušenja i sl.

### 3. Materijal i metode

#### 3.1. Poljski pokus

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

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

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

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

Tablica 1. Provedeni tretmani kalcizacije i gnojidbe

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

Veličina svake parcelice pokusa (ukupno 36 parcelice) bila je 70 m<sup>2</sup> (7 m × 10 m). Na pokusu je u proljeće 2003. provedena kalcizacija prema prikazanim tretmanima (Tablica 1.) s 10 ili 20 t ha<sup>-1</sup> karbokalka.

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

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

Karbokalk je ravnomjerno ručno raspodijeljen po površini pokusnih parcelica, te inkorporiran na dubinu do 30 cm. Suvišnu kiselost tla neutralizira se s 344 g Ca kg<sup>-1</sup> i 10,9 g Mg kg<sup>-1</sup> karbokalka, koji predstavlja sredstvo za kalcizaciju nastalo kao nusproizvod u Tvornici šećera Osijek tijekom prerade šećerne repe. Laboratorijske analize uzoraka karbokalka provedene su u laboratorijima Zavoda za agroekologiju Poljoprivrednog fakulteta u Osijeku i u agrokemijskom laboratoriju Research Institute for Soil Science and Agrochemistry (RISSAC), Budimpešta. Uzorci karbokalka su pripremljeni razaranjem u zlatotopci (ISO, 1995.), a koncentracije elemenata (Tablica 2.) su izmjerene uporabom ICP-OES. Na temelju koncentracije Ca i Mg utvrđena je vrijednost kalcij-karbonat ekvivalenta (CCE) karbokalka 90.5%. Također je pomoću CCE i veličine čestica utvrđeno da je efektivna neutralizacijska vrijednost karbokalka 69.1%.

Tablica 2. Koncentracije elemenata utvrđene u uzorcima karbokalka

Element	g kg <sup>-1</sup>	Element	mg kg <sup>-1</sup>
<b>Al</b>	3,620	<b>B</b>	6,275
<b>Ca</b>	344,300	<b>Cd</b>	<b>0,276</b>
<b>K</b>	1,390	<b>Co</b>	0,762
<b>Mg</b>	10,945	<b>Cr</b>	6,630
<b>Na</b>	0,276	<b>Cu</b>	19,350
<b>P</b>	4,653	<b>Fe</b>	2770,000
<b>S</b>	2,660	<b>Mn</b>	151,500
		<b>Mo</b>	0,216
<b>organski C</b>	36,700	<b>Ni</b>	3,115
<b>ukupni N</b>	3,750	<b>Pb</b>	1,390
<b>NH<sub>4</sub>-N</b>	0,0192	<b>Sn</b>	0,179
<b>NO<sub>3</sub>-N</b>	0,0069	<b>Zn</b>	<b>38,450</b>

U proljeće 2003. godine nakon kalcizacije provedena je mineralna gnojidba za kupus kao prvi usjev u nizu, tijekom 2004. uzgajan je kukuruz, a u sezoni 2004/2005. ozima pšenica. Gnojidbeni tretmani sa standardnom gnojdbom koja uključuje 150 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ha<sup>-1</sup> i 300 kg K<sub>2</sub>O ha<sup>-1</sup>, te s dvostrukom dozom fosfora postavljeni su različitim kombinacijama pojedinačnih i kompleksnih gnojiva (Tablica 3). Dvostruka gnojidba fosforom postavljena je zbog utvrđivanja utjecaja kalcizacije na pristupačnost fosfora u tlu.

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

gnojivo	2003. kupus		2004. kukuruz		2004/05. pšenica	
	NPK	NP <sub>2</sub> K	NPK	NP <sub>2</sub> K	NPK	NP <sub>2</sub> K
<b>6:18:36</b>	834	834	-	-	-	-
<b>7:20:30</b>	-	-	750	750	500	500
<b>KCl (60%)</b>	-	-	125	125	250	250
<b>Tripleks</b>	-	333	-	333	112	112
<b>Urea</b>	-	-	104	104	140	140
<b>KAN</b>	555	555	370	370	370	370
<b>N</b>	200	200	200	200	200	200
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	150	300	150	300	150	300
<b>K<sub>2</sub>O</b>	300	300	300	300	300	300

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



### 3.2. Uzorkovanje tla i biljnog materijala

Svaka parcelica pokusa uzorkovana je sondom za uzimanje uzoraka tla na dubini 0-30 cm prije provođenja kalcizacije i prve gnojidbe, te nakon berbe (žetve) svakog usjeva tijekom 3 uzastopne vegetacije.

Za potrebe ovoga rada korišteni su uzorci tla uzorkovani prije provedbe kalcizacije (proljeće 2003. godine), prije gnojidbe za uzgoj pšenice (2004.), te u ljeto 2005. godine nakon žetve pšenice. Za potrebe ovog istraživanja ukupno je analizirano 108 uzoraka tla prikupljenih tijekom tri navedene godine.

Uzorci biljnog materijala pšenice sorte Kruna prikupljeni su tijekom vegetacije i u žetvi. List pšenice uzorkovan je u cvatnji, a zrno u berbi. Ukupno je uzeto 72 uzorka lista zastavičara i 72 uzorka zrna pšenice.

### 3.3. Analize tla

Analiza pH reakcije tla provedena je u 1:5 (v/v) suspenziji tla u vodi i 1 M KCl otopini prema metodi ISO 10390 (ISO, 1994a). Organska tvar tla je determinirana bikarbonatnom metodom propisanom ISO 14235 (ISO, 1998.), a P i K ekstrahirani su amonij- laktat (AL metodom) metodom prema Egner-Riehm-Domingu (Egner et al., 1960.). Budući da je regosol alkalne reakcije, fosfor iz tla je ekstrahiran metodom po Olsenu, propisanom ISO 11263 (ISO, 1994b) pomoću  $\text{NaHCO}_3$  otopine. Koncentracija fosfora u ekstraktu tla određena je spektrofotometrijski plavom metodom, a koncentracija kalija izmjerena je direktno očitavanjem na AAS-u. Hidrolitička kiselost određena je ekstrakcijom pomoću Na-acetata, a koncentracija lako pristupačnog fosfora i kalija određena je amonij-laktat ekstrakcijom (Egner et al., 1960.).

#### 3.3.1. pH reakcija tla

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

### 3.3.2. Sadržaj humusa u tlu

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

Sadržaj humusa u uzorcima određen je bikromatnom metodom (ISO 14235, 1998.) koja predstavlja mokro spaljivanje organske tvari tla kalijevim bikromatom. Koncentracija humusa u uzorcima određena je spektrofotometrijski.

### 3.3.3. Koncentracija AL - pristupačnog fosfora i kalija

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

### 3.3.4. Hidrolitička kiselost

Hidrolitička kiselost ( $H_y$ ) tla određena je ekstrakcijom tla s Na-acetatom. Uslijed ekstrakcije djelovanjem Na-acetata dolazi do zamjene  $H^+$  i  $Al^{3+}$  iona s adsorpcijskog kompleksa tla s alkalnim ionom Na iz Na – acetata, prema propisu ISO 10693 (ISO, 1994.). Nastaje octena kiselina čija se količina utvrđuje titracijom. Hidrolitička kiselost izražava se u mmol/100 g tla, a izračunava pomoću formule:

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

gdje je:

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

k..... faktor lužine

1,75.... faktor za korekciju radi nezamijenjenih H<sup>+</sup> iona

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

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

### **3.3.5. Određivanje sadržaja karbonata u tlu**

Sadržaj karbonata u tlu je određen volumetrijskom metodom (ISO 10693, 1995.) mjerenjem volumena CO<sub>2</sub> koji se iz karbonata tla razvija djelovanjem klorovodične kiseline.

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

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

### **3.3.7. EDTA metoda ekstrakcije teških metala u tlu**

Za ekstrakcijsku metodu pomoću EDTA otopine odvagano je 10 g zrakosuhog uzorka u plastičnu bočicu oko 200 ml. Uzorak je preliven pomoću pipete s 20 ml EDTA otopine (smjesa 1 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i 0,01 M EDTA čija je pH vrijednost pripremljena pomoću HCl ili NH<sub>4</sub>OH na

8,6). Uzorci su mućkani 30 minuta na rotacijskoj mućkalici i zatim profiltrirani kroz filter papir “plava traka” u epruvete. Iz ekstrakta je direktno određena koncentracija mikroelemenata na AAS-u ili ICP-OES-u.

### **3.4. Analize biljne tvari**

Uzorci biljne tvari (zrno i listovi pšenice) pripremljeni su za mjerenje koncentracije mikroelemenata razaranjem mokrim postupkom, tj. razaranjem dušičnom kiselinom mikrovalnom tehnikom. U teflonsku kivetu odvagano je 1 g suhog uzorka biljne tvari i preliiven s 9 ml 65%  $\text{HNO}_3$  i 2 ml 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Nakon razaranja u mikrovalnoj pećnici, otopina uzorak profiltrirana je kroz dvostruki naborani filter papir u tikvice volumena 50 ml. Otopina uzorak nadopunjena je do mjerne oznake na odmjerne tikvici destiliranom vodom.

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

### **3.5. Statistička obrada podataka**

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

## 4. Rezultati

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

Kalcizacija luvisola provedena 2003. godine (Tablica 4.) značajno je utjecala na promjenu vrijednosti pH reakcije tla. Na pokusnim površinama prije postavljanja pokusa, odnosno prije kalcizacije i gnojidbe, nije bilo statistički značajne razlike među vrijednostima pH reakcije tla. Vrijednosti supstitucijske kiselosti uzoraka ( $pH_{KCl}$ ) bile su se u rasponu od 4,00 – 4,05, dok je raspon trenutne kiselosti uzoraka ( $pH_{H_2O}$ ) iznosio od 5,18 – 5,36.

Tablica 4. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na pH reakciju luvisola

	tretmani kalcizacije			tretmani gnojidbe		
	(0)	(Ca1)	(Ca2)	(0)	(P1)	(P2)
	kontrola	10 t/ha	20 t/ha	kontrola	NPK	NP2K
$pH_{KCl}$ 2003. prije kalcizacije	4,01 ns	4,01	4,03	4,00 ns	4,01	4,05
$pH_{KCl}$ 2004. prije pšenice	4,23a	5,47b	6,17c	6,02ns	5,85	5,73
$pH_{KCl}$ 2005. nakon pšenice	4,16c	5,04b	6,00a	5,22 ns	5,01	4,97
$pH_{H_2O}$ 2003. prije kalcizacije	5,18 ns	5,27	5,36	5,18 ns	5,31	5,32
$pH_{H_2O}$ 2004. prije pšenice	4,88a	6,14b	6,95c	6,71 ns	6,65	6,40
$pH_{H_2O}$ 2005. nakon pšenice	5,47c	6,19b	6,72a	6,15 ns	6,14	6,09

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

ns = not significant = razlike nisu statistički značajne

Kalcizacija prije pšenice (2004.) značajno je utjecala na promjenu vrijednosti pH reakcije tla (Tablica 4.), budući da je nakon vegetacije kupusa i kukuruza, a prije postavljanja pokusa sa pšenicom, najniži pH utvrđen na nekalciziranim površinama luvisola ( $\text{pH}_{\text{KCl}}$  4,23 i  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  4,88). Viša pH vrijednost utvrđena je na površinama kalciziranim s  $10 \text{ t ha}^{-1}$  karbokalka ( $\text{pH}_{\text{KCl}}$  5,47 i  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  6,14), dok je najveći utjecaj kalcizacije zabilježen na tretmanu s  $20 \text{ t ha}^{-1}$  karbokalka ( $\text{pH}_{\text{KCl}}$  6,17 i  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  6,95).

Također, i nakon žetve pšenice (2005.) zabilježen je značajan utjecaj kalcizacije, odnosno došlo je do nove promjene pH vrijednosti tla (Tablica 4.). Najnižu pH vrijednost i dalje su imale nekalcizirane površine ( $\text{pH}_{\text{KCl}}$  4,16 i  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  5,47), dok je porast pH utvrđen na površinama kalciziranim s  $10 \text{ t ha}^{-1}$  karbokalka ( $\text{pH}_{\text{KCl}}$  5,04 i  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  6,19) te na površinama kalciziranim s  $20 \text{ t ha}^{-1}$  karbokalka ( $\text{pH}_{\text{KCl}}$  6,00 i  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  6,72). Isto tako, utvrđena je i statistički značajna razlika između tretmana kalcizacije, prije i nakon pšenice, odnosno različite količine karbokalka različito su utjecale na povećanje pH.

Mineralna gnojidba nije statistički značajno utjecala na promjenu pH reakcije tla ni prije ni nakon pšenice (Tablica 4.). Međutim, najniža pH reakcija, u obje godine, utvrđena je na površinama s najintenzivnijom gnojadbom ( $\text{pH}_{\text{KCl}}$  5,73 i 4,97), a najviša na kontrolnim površinama ( $\text{pH}_{\text{KCl}}$  6,02 i 5,22).

Oba tretmana kalcizacije ( $10$  i  $20 \text{ t karbokalka ha}^{-1}$ ) značajno su utjecala na smanjenje hidrolitičke kiselosti tla (Tablica 5.) s tim da je najniža hidrolitička kiselost utvrđena nakon pšenice (2005.) na tretmanu dvostruke kalcizacije (0,86).

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

	<b>Hy</b> cmol (+) kg <sup>-1</sup>			<b>BS</b> (%)		
	(0)	(Ca1)	(Ca2)	(0)	(Ca1)	(Ca2)
	kontrola	10 t/ha	20 t/ha	kontrola	10 t/ha	20 t/ha
2004. prije pšenice	4,25 <b>a</b>	2,01 <b>b</b>	0,94 <b>c</b>	54,9 <b>c</b>	69,4 <b>b</b>	83,5 <b>a</b>
2005. nakon pšenice	4,47 <b>a</b>	2,95 <b>b</b>	0,86 <b>c</b>	52,2 <b>c</b>	66,3 <b>b</b>	89,6 <b>a</b>

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

Smanjenjem je hidrolitičke kiselosti luvisola očekivano došlo do povećane zasićenosti adsorpcijskog kompleksa tla bazama (Tablica 5.), pa je najviša zasićenost tla bazama (89,6 %) utvrđena na površinama gdje je primijenjena najveća količina karbokalka.

Prije provođenja kalcizacije (2003.) na ispitivanim površinama nije utvrđena statistički značajna razlika između vrijednosti pristupačnog fosfora u tlu (Tablica 6.). Nisu utvrđene ni statistički značajne razlike među vrijednostima pristupačnog fosfora na luvisolu i regosolu.

Kalcizacija je značajno utjecala na povećanje raspoloživog fosfora u tlu prije pšenice (2004.), pa je raspoloživost fosfora na kalciziranim površinama iznosila 25,21 i 24,41 mg 100g<sup>-1</sup>. Nešto niža raspoloživost utvrđena je na kontrolnom tretmanu (22,80 mg 100g<sup>-1</sup>), dok je najniža raspoloživost utvrđena na regosolu (19,28 mg 100g<sup>-1</sup>) (Tablica 6.).

Nakon pšenice (2005.) najveća raspoloživost fosfora utvrđena je na površinama kalciziranim s 20 t ha<sup>-1</sup> karbokalka, dok je nešto niža bila na površinama kalciziranim s 10 t ha<sup>-1</sup> karbokalka. Statistički značajno niže vrijednosti raspoloživog fosfora utvrđene su na kontrolnim površinama (21,0 mg 100g<sup>-1</sup>) te na regosolu (19,4 mg 100g<sup>-1</sup>).

Tablica 6. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na raspoloživi fosfor u tlu (AL-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

	tretmani kalcizacije				tretmani gnojidbe		
	(0)	(Ca1)	(Ca2)	regosol	(0)	(P1)	(P2)
	kontrola	10 t/ha	20 t/ha		kontrola	NPK	NP2K
2003. prije kalcizacije	20,2 ns	21,1	21,6	22,4	20,7 ns	20,5	21,2
2004. prije pšenice	22,80 <b>ab</b>	25,21 <b>a</b>	24,41 <b>a</b>	19,28 <b>b</b>	20,71 <b>a</b>	22,56 <b>b</b>	25,51 <b>c</b>
2005. nakon pšenice	21,0 <b>b</b>	24,2 <b>ab</b>	26,7 <b>a</b>	19,4 <b>b</b>	18,3 <b>c</b>	23,1 <b>b</b>	27,1 <b>a</b>

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

ns = not significant = razlike nisu statistički značajne

Pored kalcizacije, i mineralna gnojidba imala je očekivano značajni utjecaj na povećanje raspoloživosti fosfora u tlu (Tablica 6.). Prije pšenice (2004.) utvrđena je statistički značajna razlika između pristupačnog fosfora na kontroli (20,71 mg 100g<sup>-1</sup>), na tretmanu s jednostrukom dozom fosfora (22,56 mg 100g<sup>-1</sup>), te na tretmanu s dvostrukom dozom fosfora (25,51 mg 100g<sup>-1</sup>). Isto tako, statistički značajne razlike između kontrole i pojedinih gnojidbenih tretmana (P1 i P2) utvrđene su i nakon žetve pšenice (2005.) pri čemu je posebno značajno povećanje sadržaja fosfora na gnojidbenim tretmanima u odnosu na godinu prije (**P1** 22,56 mg 100g<sup>-1</sup> na 23,10 mg 100g<sup>-1</sup>, **P2** 25,51 mg 100g<sup>-1</sup> na 27,10 mg 100g<sup>-1</sup>) (Tablica 6.), dok je na kontroli zabilježeno smanjenje raspoloživosti fosfora te je utvrđen najniži sadržaj fosfora uopće (18,3 mg 100g<sup>-1</sup>).

Kalcizacija nije značajno utjecala na raspoloživost kalija u tlu (Tablica 7.) te nije bilo statistički značajne razlike između kontrolne površine i kalciziranih luvisola prije sjetve (2004.) i nakon pšenice (2005.). Jedina statistički značajna razlika utvrđena je između regosola, kontrole i kalciziranog luvisola u obje godine pri čemu je raspoloživost kalija na regosolu (od 12,1 do 13,67 mg 100g<sup>-1</sup>) bila znatno niža u odnosu na kontrolu i kalcizirani luvisol. Također, nakon pšenice (2005.) utvrđen je najniži sadržaj kalija uopće, i to na regosolu (12,1 mg 100g<sup>-1</sup>) koji je bio niži i od početne utvrđene vrijednosti kalija 2003. godine prije postavljanja pokusa (13,4 mg 100g<sup>-1</sup>).



Tablica 7. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na raspoloživi kalij u tlu (AL-K<sub>2</sub>O)

	tretmani kalcizacije				tretmani gnojidbe		
	(0)	(Ca1)	(Ca2)	regosol	(0)	(P1)	(P2)
	kontrola	10 t/ha	20 t/ha		kontrola	NPK	NP2K
2003. prije kalcizacije	19,1 $\mathbf{a}$	21,0 $\mathbf{a}$	21,3 $\mathbf{a}$	13,4 $\mathbf{b}$	18,4 ns	18,2	19,1
2004. prije pšenice	21,15 $\mathbf{a}$	22,73 $\mathbf{a}$	20,75 $\mathbf{a}$	13,67 $\mathbf{b}$	16,04 $\mathbf{b}$	21,20 $\mathbf{a}$	21,56 $\mathbf{a}$
2005. nakon pšenice	22,0 $\mathbf{a}$	22,1 $\mathbf{a}$	20,7 $\mathbf{a}$	12,1 $\mathbf{b}$	13,2 $\mathbf{b}$	21,6 $\mathbf{a}$	22,8 $\mathbf{a}$

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

ns = not significant = razlike nisu statistički značajne

Raspoloživost kalija prije postavljanja gnojidbenih pokusa (2003.) bila je gotovo ista na svim površinama (Tablica 7.), ali je već prije pšenice (2004.) utvrđena statistički značajna razlika između kontrole i gnojidbenih tretmana pri čemu je očekivano došlo do povećanja raspoloživosti kalija na gnojidbenim tretmanima (**P1** 18,20 na 21,20 mg 100g<sup>-1</sup> i **P2** 19,1 na 21,56 mg 100g<sup>-1</sup>), dok je raspoloživost kalija smanjena na kontroli (18,40 na 16,04 mg 100g<sup>-1</sup>). Iduće godine, nakon pšenice (2005.) taj trend se nastavlja i utvrđen je daljnji značajan utjecaj gnojidbe na povećanje kalija u tlu (Tablica 7.). Za razliku od fosfora ovdje nije utvrđena statistički značajna razlika između gnojidbenih tretmana, ni prije ni nakon pšenice, dakle različite doze gnojiva podjednako su utjecale na povećanje raspoloživosti kalija.

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

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

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

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

ns = not significant = razlike nisu statistički značajne

Koncentracija ukupnog Zn i Cd prije kalcizacije (2003.) bila je značajno niža na distričnom luvisolu ( $62,2$  i  $0,25 \text{ mg kg}^{-1}$ ) u odnosu na karbonatni regosol ( $69,3$  i  $0,43 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (Tablica 8.). Za razliku od ukupnih količina Zn, raspoložive količine Zn bile su značajno više na distričnom luvisolu ( $0,84 \text{ mg kg}^{-1}$ ) u odnosu na karbonatni regosol ( $0,73 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Raspoložive količine Cd bile su također veće u distričnom luvisolu ( $0,064 \text{ mg kg}^{-1}$ ), međutim nisu se značajno razlikovale od raspoloživih količina Cd na karbonatnom regosolu ( $0,055 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Postotak raspoloživih koncentracija Zn i Cd ekstrahiranih EDTA otopinom od njihovih ukupnih koncentracija bio je značajno veći na distričnom luvisolu ( $1,35$  i  $25,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ) u odnosu na karbonatni regosol ( $1,05$  i  $12,8 \text{ mg kg}^{-1}$ ), iako karbonatni regosol ima veću ukupnu koncentraciju Zn i Cd (Tablica 8.).

Tablica 9. Utjecaj kalcizacije distričnog luvisola na ukupne (AR) i raspoložive (EDTA) koncentracije ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) Zn i Cd na luvisolu i regosolu prije pokusa pšenice (2004.)

Kalcizacija luvisola	Ukupno ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) (AR)		Raspoloživo ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) (EDTA)	
	Zn	Cd	Zn	Cd
(0) Bez kalcizacije	59,822 <b>b</b>	0,289 <b>b</b>	1,048 <b>a</b>	0,066 <b>a</b>
(Ca) Kalcizacija	61,400 <b>b</b>	0,270 <b>b</b>	0,926 <b>ab</b>	0,052 <b>ab</b>
(2 Ca) Dvostruka kalcizacija	65,867 <b>ab</b>	0,262 <b>b</b>	0,852 <b>bc</b>	0,058 <b>ab</b>
Karbonatni regosol	71,022 <b>a</b>	0,440 <b>a</b>	0,738 <b>c</b>	0,051 <b>b</b>

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

ns = not significant = razlike nisu statistički značajne

Kalcizacija distričnog luvisola prije pokusa pšenice (2005.) nije imala značajan utjecaj na ukupne (AR) koncentracije Zn i Cd (Tablica 9.). Međutim, statistički je značajna razlika ukupne količine Zn na karbonatnom regosolu ( $71,022 \text{ mg kg}^{-1}$ ) u odnosu na ukupne količine Zn na nekalciziranom luvisolu ( $59,822 \text{ mg kg}^{-1}$ ) i luvisolu kalciziranom s 10 t/ha karbokalka ( $61,400 \text{ mg kg}^{-1}$ ), dok nema statistički značajne razlike između ukupnih koncentracija Zn na karbonatnom regosolu i luvisolu kalciziranom s 20 t/ha karbokalka ( $65,867 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Statistički je značajna razlika između koncentracija Cd na luvisolu ( $0,289 - 0,262 \text{ mg kg}^{-1}$ ) u odnosu na ukupne količine Cd na karbonatnom regosolu ( $0,440 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Na raspoloživost Zn statistički je značajno utjecala samo dvostruka kalcizacija ( $0,852 \text{ mg kg}^{-1}$ ) u odnosu na tretman bez kalcizacije ( $1,048 \text{ mg kg}^{-1}$ ), dok nema statistički značajnih razlika između tretmana s dvostrukom kalcizacijom u odnosu na jednostruku kalcizaciju ( $0,926 \text{ mg kg}^{-1}$ ), te između tretmana jednostruke kalcizacije u odnosu na tretman bez kalcizacije (Tablica 9.). Raspoloživost Zn na karbonatnom regosolu ( $0,738 \text{ mg kg}^{-1}$ ) statistički je značajno niža u odnosu na tretman bez kalcizacije i tretman s jednostrukom kalcizacijom. Kalcizacija nije imala utjecaj na raspoloživost Cd i kretala se u rasponu od  $0,058$  do  $0,066 \text{ mg kg}^{-1}$ . Raspoložive koncentracije

Cd na karbonatnom regosolu ( $0,051 \text{ mg kg}^{-1}$ ) statistički su značajne samo u odnosu na tretman bez kalcizacije ( $0,066 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (Tablica 9.).

Tablica 10. Utjecaj gnojidbe na ukupne (AR) i raspoložive (EDTA) koncentracije ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) Zn i Cd u tlu prije pokusa pšenice (2004.)

Gnojidbeni tretmani	Ukupno ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) (AR)		Raspoloživo ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) (EDTA)	
	Zn	Cd	Zn	Cd
(0) Bez gnojidbe	63,167ns	0,281ns	0,840ns	0,059ns
(NPK) Jednostruka P gnojidba	63,125	0,307	0,890	0,052
(NP2K) Dvostruka P gnojidba	66,842	0,358	0,942	0,059

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

ns = not significant = razlike nisu statistički značajne

Mineralna gnojidba prije pokusa pšenice (2004.) nije imala statistički značajan utjecaj na ukupne (AR) i raspoložive (EDTA) koncentracije Zn i Cd (Tablica 10.). Koncentracije ukupnog Zn kretale su se od 63,125 do 66,842  $\text{mg kg}^{-1}$ , dok su se koncentracije raspoloživog Zn povećavale s gnojidbom i kretale od 0,840 do 0,942  $\text{mg kg}^{-1}$ . Koncentracije ukupnog Cd povećavale su se s gnojidbom i kretale se od 0,281 do 0,358  $\text{mg kg}^{-1}$ . Najveća koncentracija ukupnog Cd utvrđena je na tretmanu s dvostrukom gnojidbom fosforom, iako nije statistički značajna. Koncentracije raspoloživog Cd kretale su se od 0,52 do 0,59  $\text{mg kg}^{-1}$  i nije bilo statistički značajnih razlika među tretmanima (Tablica 10.).

Kalcizacija distričnog luvisola (Tablica 11.) nije imala značajnog utjecaja na ukupne (AR) i raspoložive (EDTA) koncentracije Zn i Cd utvrđene nakon pšenice (2005.). Ukupne količine Zn na luvisolu bile su u rasponu od 62,8 do 63,0  $\text{mg kg}^{-1}$ . Međutim, utvrđena je značajna razlika između ukupnih količina Zn na karbonatnom regosolu ( $70,3 \text{ mg kg}^{-1}$ ) u odnosu na tretmane luvisola, odnosno ukupna količina Zn veća je i nakon kalcizacije luvisola. Ukupne

količine Cd na luvisolu također se nisu međusobno značajno razlikovale (0,29 – 0,34 mg kg<sup>-1</sup>), dok se ukupna količina Cd na karbonatnom regosolu (0,53 mg kg<sup>-1</sup>) značajno razlikovala od količina na luvisolu i bila veća i nakon provedene kalcizacije luvisola.

Tablica 11. Utjecaj kalcizacije distričnog luvisola na ukupne (AR) i raspoložive (EDTA) koncentracije (mg kg<sup>-1</sup>) Zn i Cd nakon pšenice (2005.)

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

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

ns = not significant = razlike nisu statistički značajne

Raspoložive količine Zn i Cd nakon pšenice (2005.) nisu se značajno razlikovale na luvisolu i regosolu. Raspon vrijednosti Zn na luvisolu iznosio je od 0,89 mg kg<sup>-1</sup> na regosolu do 1,37 mg kg<sup>-1</sup> na nekalciziranom luvisolu, dok je raspon vrijednosti Cd na luvisolu i regosolu iznosio je od 0,59 do 0,068 mg kg<sup>-1</sup> (Tablica 11.).

Mineralna gnojidba (Tablica 12.) nije imala statistički značajnog utjecaja na ukupne koncentracije Zn i Cd, te na raspoloživost Zn nakon pšenice (2005.), iako su se količine ukupnog Zn i Cd, te raspoloživog Zn povećale. Međutim, mineralna gnojidba imala je statistički značajan utjecaj na raspoložive količine Cd. Gnojidba je utjecala na povećanje raspoloživog Cd u tretmanu sa standardnom gnojidbom (NPK), te na još veće povećanje pri gnojidbi s dvostrukom količinom fosfora (NP2K), međutim, statistički značajne razlike utvrđene su samo između

tretmana bez gnojidbe ( $0,059 \text{ mg kg}^{-1}\text{Cd}$ ) i tretmana s dvostrukom količinom fosfora ( $0,067 \text{ mg kg}^{-1}\text{Cd}$ ).

Tablica 12. Utjecaj gnojidbe na ukupne (AR) i raspoložive (EDTA) koncentracije ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) Zn i Cd nakon pšenice (2005.)

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

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

ns = not significant = razlike nisu statistički značajne

#### 4.2. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na prinos pšenice

Na različito kalciziranim površinama distričnog luvisola prinos zrna pšenice iznosio je prosječno od 4757 do 5455 kg ha<sup>-1</sup>, dok je na karbonatnom regosolu utvrđen prosječno najmanji prinos zrna od 4418 kg ha<sup>-1</sup> (Tablica 13.). Između kalciziranog luvisola i regosola utvrđene su statistički značajne razlike u prinosu, posebice na tretmanu s 20 t karbokalka ha<sup>-1</sup>. Između različito kalciziranih tretmana nije bilo statistički značajnih razlika u prinosu pšenice.

Mineralna gnojidba statistički je značajno utjecala na prosječan prinos pšenice, odnosno mineralna gnojidba povećala je prinos (Tablica 13.) na oba gnojidbena tretmana (6106 kg ha<sup>-1</sup> i 6515 kg ha<sup>-1</sup>) u odnosu na tretman bez gnojidbe (2019 kg/ha). Međutim, razlike između prosječnih prinosa ostvarenih na površinama s jednostrukom i dvostrukom gnojidbom nisu se statistički bitno razlikovale .

Tablica 13. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na prinos zrna pšenice (kg ha<sup>-1</sup>)

gnojidba	distrični luvisol			regosol	prosjek
	(0)	(Ca1)	(Ca2)		
	kontrola	10 t ha <sup>-1</sup>	20 t ha <sup>-1</sup>		
(0) kontrola	1689,5	1983,5	2352,1	2051,8	<b>2019a</b>
(P1) 140:150:300	6054,5	6079,9	6891,5	5398,4	<b>6106b</b>
(P2) 140:300:300	6527,7	6606,1	7122,6	5803,5	<b>6515b</b>
Prosjek	<b>4757ab</b>	<b>4890ab</b>	<b>5455b</b>	<b>4418a</b>	

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

### 4.3. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na koncentraciju Zn i Cd u pšenici

Usporedbom prosječnih koncentracija Zn u listu i zrnu pšenice, na svim tretmanima, utvrđena je veća koncentracija Zn u zrnu pšenice ( $66,514 \text{ mg kg}^{-1}$ ) nego u listu ( $23,735 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (Tablica 14.). Razlike između koncentracija statistički su značajne jednako kao i razlike između koncentracije Cd u listu ( $0,068 \text{ mg kg}^{-1}$ ) i koncentracije Cd u zrnu ( $0,146 \text{ mg kg}^{-1}$ ) pšenice.

Tablica 14. Usporedba koncentracije Zn i Cd ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) u listu i zrnu (prosjek za sve tretmane pokusa)

Dijelovi pšenice	$\text{mg kg}^{-1}$		Relativni udio u odnosu na list		Odnos
	Zn	Cd	Zn	Cd	Zn/Cd
List	23,735 <sup>b</sup>	0,068 <sup>b</sup>	100	100	349,98
Zrno	66,514 <sup>a</sup>	0,146 <sup>a</sup>	280	215	346,56

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

Relativni udio Zn u odnosu na list u zrnu pšenice je 280, dok je relativni udio Cd u odnosu na list u zrnu pšenice 215 (Tablica 14.).

Odnosi Zn i Cd u zrnu i listu (349,98 i 346,56) vrlo su slični, što ukazuje na opravdanost uzorkovanja lista zastavičara tijekom vegetacije pšenice kao pokazatelja translokacije Cd.



### 4.3.1. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na koncentraciju Zn u listu i zrnu pšenice

Kalcizacija i gnojidba različito su utjecale na promjenu koncentracije Zn ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) u listu i zrnu pšenice (Tablica 15.)

Tablica 15. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na koncentraciju Zn ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) u listu i zrnu pšenice

LIST PŠENICE	Gnojidba			
Kalcizacija	kontrola	NPK	NP2K	Prosjek
(0) Bez kalcizacije	19,21A b	23,008A ab	26,526A a	<b>22,914a</b>
(Ca) Kalcizacija	21,23A			
(2 Ca) Dvostruka kalcizacija	21,45A a	23,885A a	22,739A a	<b>22,690a</b>
Karbonatni regosol	37,95A a	20,948A a	20,415A a	<b>26,436a</b>
Prosjek	<b>26,200A</b>	<b>22,164A</b>	<b>23,227A</b>	
ZRNO PŠENICE	Gnojidba			
Kalcizacija				
(0) Bez kalcizacije	52,950A a	37,799A a	38,245A a	<b>42,998a</b>
(Ca) Kalcizacija	48,043A a	32,333A b	28,700BC b	<b>36,359b</b>
(2 Ca) Dvostruka kalcizacija	56,245A a	34,262A b	36,100AB b	<b>42,202a</b>
Karbonatni regosol	22,941B a	21,209B a	19,600C a	<b>21,250c</b>
Prosjek	<b>45,045A</b>	<b>31,401B</b>	<b>30,661B</b>	

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

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

#### 4.3.1.1. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na koncentraciju Zn u listu pšenice

Kalcizacija je promatrajući prosječne vrijednosti Zn smanjila njegovu koncentraciju u listu (Tablica 15.). Iako je u tretmanu bez kalcizacije prosječna vrijednost Zn u listu 22,914 mg kg<sup>-1</sup>, a u tretmanu dvostruke kalcizacije 22,690 mg kg<sup>-1</sup>, razlika među njima nije statistički značajna. Prosječna vrijednost Zn u listu na karbonatnom regosolu (26,436 mg kg<sup>-1</sup>) bila je viša od obje vrijednosti na luvisolu.

Koncentracija Zn u listu na tretmanu bez kalcizacije i gnojidbe (19,21 mg kg<sup>-1</sup>) bila je statistički značajno niža od koncentracije Zn na tretmanu s dvostrukom kalcizacijom i bez gnojidbe (21,45 mg kg<sup>-1</sup>). S druge strane, koncentracija Zn u tretmanu bez kalcizacije i s jednostrukom gnojidbom fosforom (23,008 mg kg<sup>-1</sup>) bila je znatno viša nego kod tretmana s dvostrukom kalcizacijom i jednostrukom gnojidbom fosforom.

Gnojidba nije statistički značajno utjecala na prosječne koncentracije Zn u listu pšenice (Tablica 15.), iako se za razliku od kontrole (26,200 mg kg<sup>-1</sup>) koncentracija smanjila pri gnojidbi s jednostrukom (22,164 mg kg<sup>-1</sup>) i dvostrukom količinom fosfora (20,415 mg kg<sup>-1</sup>). Međutim, na tretmanima bez kalcizacije utjecaj dvostruke gnojidbe fosforom (26,526 mg kg<sup>-1</sup>) statistički je bio značajan u odnosu na kontrolu bez kalcizacije (19,21 mg kg<sup>-1</sup>). Negnojeni regosol imao je najveću koncentraciju Zn u listu (37,95 mg kg<sup>-1</sup>), a koncentracija se smanjivala na gnojenim tretmanima (20,948 i 22,739 mg kg<sup>-1</sup>).

#### 4.3.1.2. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na koncentraciju Zn u zrnu pšenice

Kalcizacija je značajno utjecala na prosječne koncentracije Zn u zrnu pšenice (Tablica 15.). Najviše prosječne vrijednosti Zn utvrđene su na tretmanu bez kalcizacije (42,998 mg kg<sup>-1</sup>), a nešto niže na tretmanu s dvostrukom kalcizacijom (42,202 mg kg<sup>-1</sup>). Na tretmanu jednostruke kalcizacije utvrđena je statistički značajno niža prosječna koncentracija Zn (36,359 mg kg<sup>-1</sup>). Prosječna koncentracija Zn na regosolu (21,250 mg kg<sup>-1</sup>) bila je značajno niža od svih prosječnih koncentracija na luvisolima.

Kalcizacija nije utjecala značajno na koncentraciju Zn u zrnu bez gnojidbe, dok su na gnojidbenim tretmanima i jednostruka i dvostruka kalcizacija značajno utjecala na smanjenje koncentracije Zn u odnosu na kontrole (Tablica 15.).

Gnojidba je značajno utjecala na prosječne koncentracije Zn u zrnu (Tablica 15.). I jednostruka i dvostruka gnojidba imale su značajno nižu koncentraciju Zn (31,401 i 30,661 mg kg<sup>-1</sup>) u odnosu na kontrolu (45,045 mg kg<sup>-1</sup>). Dvostruka gnojidba značajno je utjecala na smanjenje koncentracije Zn u tretmanu s jednostrukom kalcizacijom (28,700 mg kg<sup>-1</sup>) u odnosu na kontrolu i dvostruku kalcizaciju.

Na karbonatnom regosolu značajno smanjenje koncentracije Zn utvrđeno je samo pri dvostrukoj gnojidbi (19,600 mg kg<sup>-1</sup>).

#### **4.3.2. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na koncentraciju Cd u listu i zrnu pšenice**

Tretmani gnojidbe i kalcizacije imali su različit utjecaj na promjenu koncentracije Cd u listu i zrnu pšenice (Tablica 16.).

##### **4.3.2.1. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na koncentraciju Cd u listu pšenice**

Općenito, kalcizacija i gnojidba nisu značajno utjecale na smanjenje prosječne koncentracije Cd u listu (Tablica 16.). Međutim, prosječna koncentracija Cd u listu smanjila se dvostrukom kalcizacijom (0,087 mg kg<sup>-1</sup>) u odnosu na tretman bez kalcizacije (0,110 mg kg<sup>-1</sup>). Karbonatni regosol imao je statistički značajno nižu koncentraciju Cd u listu (0,012 mg kg<sup>-1</sup>) u odnosu na tretmane na luvisolu.

Nije bilo statistički značajnih razlika među tretmanima bez kalcizacije i gnojidbe (0,08 mg kg<sup>-1</sup>) i s obje kalcizacije bez gnojidbe (0,06 i 0,07 mg kg<sup>-1</sup>). Kod oba gnojidbena tretmana dvostruka kalcizacija utjecala je na smanjenje koncentracije Cd u listu (0,096 i 0,096 mg kg<sup>-1</sup>) u odnosu na kontrolu (0,127 i 0,122 mg kg<sup>-1</sup>), međutim razlike nisu statistički značajne (Tablica 16.).

Mineralna gnojidba nije značajno utjecala na prosječnu koncentraciju Cd u listu (Tablica 16.), iako je vidljivo povećanje koncentracije na oba gnojidbena tretmana (0,078 i 0,078 mg kg<sup>-1</sup>) u odnosu na kontrolu (0,053 mg kg<sup>-1</sup>). Na tretmanima luvisola, mineralna gnojidba je povećala koncentraciju Cd, iako razlike nisu statistički značajne. Međutim, dvostruka gnojidba fosforom na regosolu značajno je utjecala na povećanje koncentracije Cd (0,015 mg kg<sup>-1</sup>) u odnosu na jednostruku gnojidbu i kontrolu (0,010 i 0,009 mg kg<sup>-1</sup>).

Tablica 16. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na koncentraciju Cd ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) u listu i zrnu pšenice

LIST PŠENICE	Gnojidba			
Kalcizacija	kontrola	NPK	NP2K	Prosjek
(0) Bez kalcizacije	0,08A ns	0,127A ns	0,122A ns	<b>0,110a</b>
(Ca) Kalcizacija	0,06A			
(2 Ca) Dvostruka kalcizacija	0,07A ns	0,096A ns	0,096A ns	<b>0,087a</b>
Karbonatni regosol	0,009B ns	0,010B ns	0,015A ns	<b>0,012b</b>
Prosjek	<b>0,053A</b>	<b>0,078A</b>	<b>0,078A</b>	
ZRNO PŠENICE	Gnojidba			
Kalcizacija	kontrola	NPK	NP2K	Prosjek
(0) Bez kalcizacije	0,105A b	0,166A ns	0,165A ns	<b>0,145a</b>
(Ca) Kalcizacija	0,078AB a	0,102B ns	0,093B ns	<b>0,091c</b>
(2 Ca) Dvostruka kalcizacija	0,066B b	0,145A ns	0,158A ns	<b>0,123b</b>
Karbonatni regosol	0,034C a	0,053C ns	0,056B ns	<b>0,048d</b>
Prosjek	<b>0,071B</b>	<b>0,116A</b>	<b>0,118A</b>	

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

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

#### 4.3.2.2. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na koncentraciju Cd u zrnu pšenice

Kalcizacija je značajno utjecala na prosječnu koncentraciju Cd u zrnu pšenice (Tablica 16.). Najveća prosječna koncentracija Cd utvrđena je na površinama bez kalcizacije ( $0,145 \text{ mg kg}^{-1}$ ), nešto niža na dvostruko kalciziranim površinama ( $0,123 \text{ mg kg}^{-1}$ ), a najniža na jednostruko kalciziranim površinama ( $0,091 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Prosječna koncentracija Cd na karbonatnom regosolu bila je značajno niža od svih kalcizacijskih tretmana na luvisolu ( $0,048 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Kalcizacija na gnojidbenim površinama nije pokazala statistički značajne razlike među kalcizacijskim tretmanima.

Mineralna gnojidba imala je značajan utjecaj na prosječnu koncentraciju Cd u zrnu pšenice (Tablica 16.). Oba tretmana gnojidbe povećala su prosječne koncentraciju Cd ( $0,116$  i  $0,118 \text{ mg kg}^{-1}$ ) u odnosu na kontrolu ( $0,071 \text{ mg kg}^{-1}$ ), ali se nisu statistički bitno razlikovale. Isto tako, kod kontrole i jednostruke kalcizacije nije utvrđen značajni utjecaj gnojidbe na koncentraciju Cd u zrnu, dok je pri dvostrukoj kalcizaciji i jednostruka i dvostruka gnojidba fosforom značajno utjecala na povećanje koncentracije Cd u zrnu ( $0,145$  i  $0,158 \text{ mg kg}^{-1}$ ) u odnosu na negnojeni tretman ( $0,66 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Mineralna gnojidba regosola rezultirala je u značajnom povećanju Cd ( $0,056 \text{ mg kg}^{-1}$ ) na površinama gnojenim dvostrukom količinom fosfora.

## 5. Rasprava

### 5.1. Promjena kemijskih svojstava tla

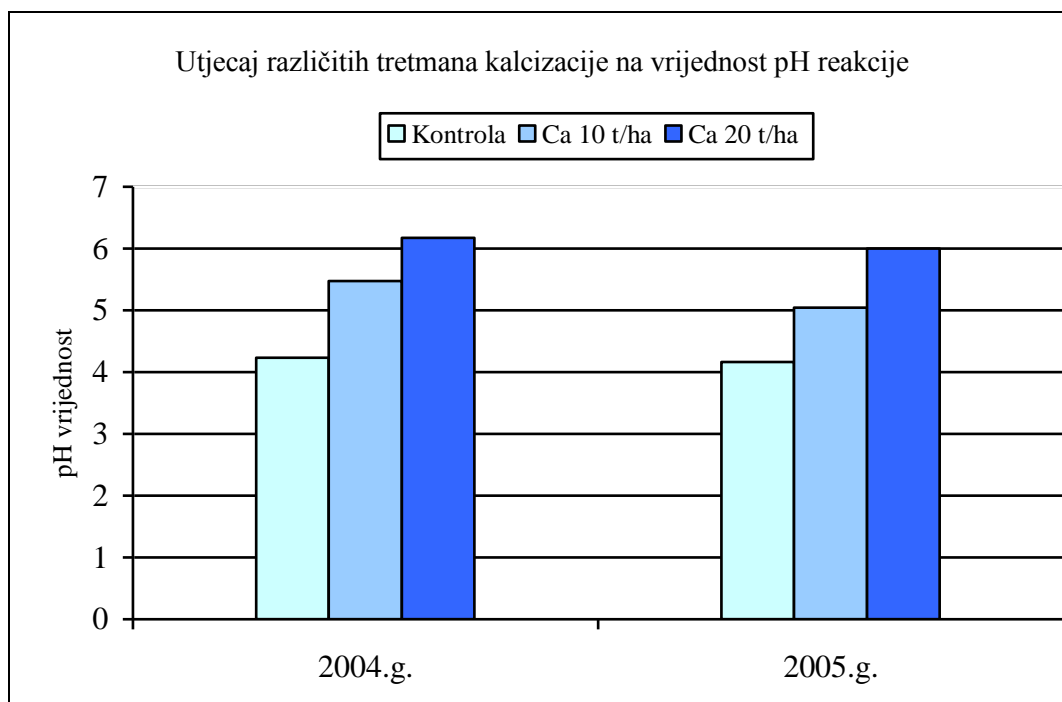
Kalcizacija karbokalkom i mineralna gnojidba različito su utjecale na kemijska svojstva luvisola kao što su: pH, hidrolitička kiselost i zasićenost tla bazama, raspoloživi fosfor i kalij u tlu, te ukupni i EDTA Zn i Cd u tlu.

#### 5.1.1. Promjena vrijednosti pH reakcije luvisola

Primjena kalcizacije na pokusnim površinama luvisola utjecala je značajno na povišenje pH vrijednosti tla, odnosno dovela je do neutralizacije suvišne kiselosti (Tablica 4.). Povećanjem doze karbokalka došlo je do povećanja vrijednosti pH reakcije tla. Najniža pH vrijednost prije pšenice (2004.) utvrđena je na nekalciziranim površinama luvisola, pa je najniža vrijednost supstitucijske kiselosti ( $\text{pH}_{\text{KCl}}$ ) iznosila 4,23, a trenutne kiselosti ( $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ ) 4,88. Najviša vrijednost pH reakcije utvrđena je na površinama luvisola kalciziranim s  $20 \text{ t ha}^{-1}$  karbokalka, pri čemu je najviša vrijednost supstitucijske kiselosti ( $\text{pH}_{\text{KCl}}$ ) iznosila 6,17, a trenutne ( $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ ) 6,95. Također, kalcizacija je utjecala i na promjenu vrijednosti pH reakcije nakon pšenice (2005.), gdje su najniže vrijednosti supstitucijske i trenutne kiselosti utvrđene na nekalciziranim površinama luvisola ( $\text{pH}_{\text{KCl}}$  4,16 i  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  5,47), a najviše na dvostruko kalciziranim površinama ( $\text{pH}_{\text{KCl}}$  6,00 i  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  6,72). Nakon pšenice (2005.) sve su zabilježene supstitucijske kiselosti na svim tretmanima kalcizacije bile nešto niže od supstitucijskih kiselosti prije pšenice (2004.) (Grafikon 1.). Ovakvi rezultati u skladu s brojim istraživanjima provedenim u ovom području pa tako Mesić (2001.) proučavanjem utjecaja različitih vapnenih materijala na korekciju suvišne kiselosti distričnog luvisola utvrđuje povećanje pH reakcije, a ta veća vrijednost pH postignuta je s uporabom većih količina materijala za kalcizaciju. Kovačević et al. (2009.) u pokusu s kalcizacijom ustanovili su povećanje pH s 3,89 na 7,72 odnosno s 3,45 na 6,87 na dva različita lokaliteta. I drugi autori (Lončarić et al., 2007., Andrišić et al., 2009., Ćurko i Špicnagel, 2009.) utvrdili su povećanje vrijednosti pH pri uporabi različitih kalcizacijskih sredstava.

Mineralna gnojidba nije značajno utjecala na promjenu vrijednosti pH reakcije. Međutim, za razliku od negnojene kontrole, na tretmanima gnojenim jednostrukom i dvostrukom dozom fosfora došlo je do smanjenja pH vrijednosti. Zakišeljavanje tla pri mineralnoj gnojidbi utvrdila je i Arsova (1995.) u pokusu gdje je pri povećanoj gnojidbi došlo do smanjenja pH vrijednosti od

5,9 na negnojnim površinama do 5,2 na gnojnim površinama (NPK). Rastija et al. (2009.) također utvrđuju smanjenje pH vrijednosti na površinama na kojima je mineralna gnojidba primijenjena skupa s kalcizacijom u odnosu na kalcizirane površine bez gnojidbe.



Grafikon 1. Utjecaj različitih tretmana kalcizacije na vrijednosti pH reakcije

### 5.1.2. Utjecaj kalcizacije na hidrolitičku kiselost i zasićenost luvisola bazama

Budući da kalcizacija utječe na povišenje vrijednosti pH reakcije tla, utječe i na smanjenje hidrolitičke kiselosti (Tablica 5.). Primjenom 10 t ha<sup>-1</sup> karbokalka hidrolitička je kiselost iznosila 2,01 cmol (+) kg<sup>-1</sup>, dok je nakon primjenjenosti 20 t ha<sup>-1</sup> karbokalka iznosila 0,94 cmol (+) kg<sup>-1</sup>. Najveća hidrolitička kiselost utvrđena je na kontrolnim površinama na kojima nije primijenjena kalcizacija i iznosila je 4,25. Hidrolitička kiselost utvrđena nakon pšenice (2005.) na kontrolnim površinama i površinama s jednostrukom kalcizacijom (4,47 i 2,95) povećala se u odnosu na kiselost prije pšenice, dok je hidrolitička kiselost pri dvostrukoj kalcizaciji bila manja (0,86) u odnosu na kiselost prije pšenice (0,94). Mesić (2001.) u svojem istraživanju, također,

utvrđuje da primjena različitih vapnenih materijala, posebice u višim dozama dovodi do smanjenja hidrolitičke kiselosti. Isto tako, nakon kulture dolazi do njenog ponovnog povećanja, međutim pri dostatnoj količini kalcizacijskog sredstva ona i dalje opada. Kisić et al. (2002.) također utvrđuju smanjenje hidrolitičke kiselosti pri kalcizaciji kalcijevim karbonatom. Andrišić et al. (2009.) utvrdili su povećanje pH vrijednosti tla prilikom kalcizacije i neutralizaciju 1,02 cmol (+) kg<sup>-1</sup> hidrolitičke kiselosti tla.

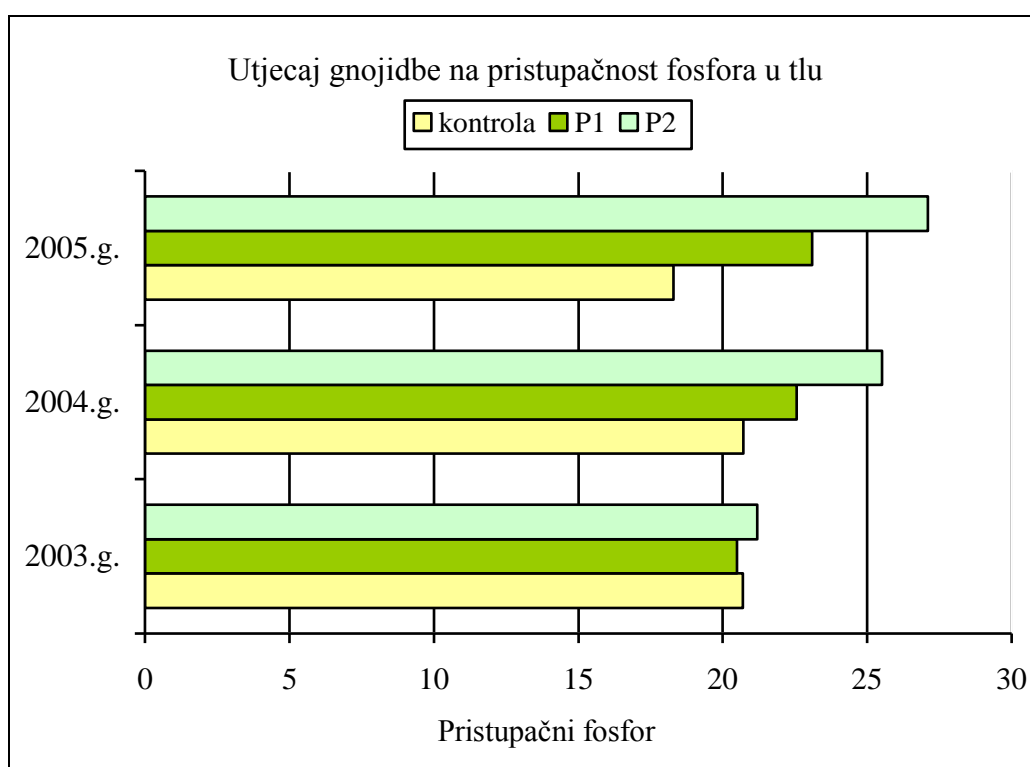
Snizavanjem hidrolitičke kiselosti, došlo je do povećanja zasićenosti tla bazama (Tablica 5.). Najveća zasićenost utvrđena je na površinama s dvostrukom kalcizacijom i iznosila je 89,6%, nešto manja na površinama s jednostrukom kalcizacijom (66,3%), a najmanja na kontrolnoj površini bez kalcizacije (52,2%). Prema Mesiću (2001.) zasićenje tla bazama na kalcizacijskim tretmanima iznosilo je i do 73,6% u odnosu na kontrolu koja je iznosila 25,5%. Kisić et al (2002.) također navode povećanje zasićenosti tla bazama u različitim kalcizacijskim tretmanima i do 88,4%.

### **5.1.3. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na raspoloživi fosfor u tlu (AL-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)**

I kalcizacija i mineralna gnojidba utjecale su na raspoloživost fosfora u tlu (Tablica 6.). Kalcizacija je značajno povećala pristupačnost fosfora u tlu, posebice pri većim dozama. Prije kalcizacije pristupačnost fosfora na regosolu je bila najveća (22,4 mg 100g<sup>-1</sup>), iako ne značajno u odnosu na luvisole, međutim nakon pšenice, pristupačnost se na regosolu značajno smanjila (19,4 mg 100g<sup>-1</sup>) u odnosu na tretman s dvostrukom kalcizacijom (26,7 mg 100g<sup>-1</sup>). Na jednostruko kalciziranom luvisolu pristupačnost je također bila veća (24,2 mg 100g<sup>-1</sup>) u odnosu na kontrolu (21,0 mg 100g<sup>-1</sup>) i regosol (19,4 mg 100g<sup>-1</sup>). Očekivano, mineralna gnojidba značajno je utjecala na povećanje pristupačnosti fosfora (Grafikon 2.), a najveća pristupačnost utvrđena je pri dvostrukoj gnojidbi fosforom (25,51 i 27,1 mg 100g<sup>-1</sup>). U ovom slučaju utvrđena je viša raspoloživost fosfora nakon pšenice (2005.) nego godinu prije što nije u skladu s uobičajenom dinamikom hraniva u tlu s obzirom da pšenica kao biljna vrsta koristi dosta fosfora tijekom vegetacije. Međutim, primjenjene, visoke doze fosfora od 300 kg ha<sup>-1</sup>, ne samo da su osigurale dostatne količine tijekom vegetacije pšenice, već su i dovele do povećanja raspoloživog fosfora u tlu nakon žetve.



Povećanje pH i pristupačnog fosfora prilikom kalcizacije utvrdili su Adetunji i Bamiro (1994.), te Anetor i Akinrinde (2007.) Andrišić et al. (2009.) navode povećanje pristupačnosti AL-P u tlu za  $25 \text{ mg P}_2\text{O}_5 \text{ kg}^{-1}$  prilikom kalcizacije i  $36 \text{ mg P}_2\text{O}_5 \text{ kg}^{-1}$  prilikom mineralne gnojidbe. Dodavanjem velikih količina fosfora žitaricama ( $24,6 \text{ kg ha}^{-1}$ ) Müller et al. (1986.) utvrdili su povećanje povećanje raspoloživog fosfora za 11%. Prema istraživanju Kisić et al. (2002.) dvostruka gnojidba ( $\text{N}_2\text{P}_2\text{K}_2$ ) utjecala je na veću pristupačnost fosfora ( $4,03 \text{ mg } 100\text{g}^{-1}$ ) u odnosu na jednostruku (NPK) ( $2,85 \text{ mg } 100\text{g}^{-1}$ ), iako razlike nisu značajne.

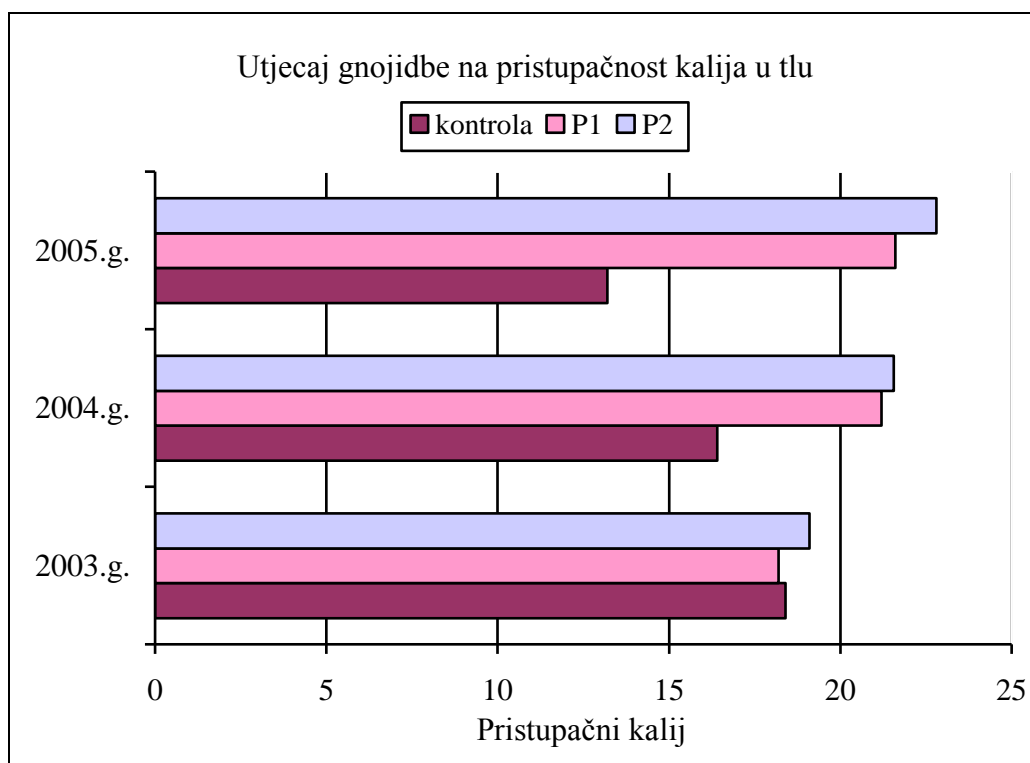


Grafikon 2. Utjecaj gnojidbe na pristupačnost fosfora u tlu ( $\text{mg P}_2\text{O}_5 \text{ } 100\text{g}^{-1}$ )

#### 5.1.4. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na raspoloživi kalij u tlu (AL-K<sub>2</sub>O)

Kalcizacija luvisola nije značajno utjecala na raspoloživost kalija, iako se raspoloživost nezatno smanjila primjenom dvostruke kalcizacije, što je za očekivati budući da kalcizacija dovodi do povećanja pH vrijednosti i CEC-a, a time se koncentracija lakopristupačnog kalija

smanjuje (Magdoff i Bartlett, 1980.). Najniža raspoloživost utvrđena je na regosolu u svim godinama u odnosu na različito kalcizirane tretmane luvisola, budući da je pH vrijednost regosola bila znatno viša (7,14) od distričnog luvisola čak i pri najvećoj dozi kalcizacije (6,00). Do istih rezultata došli su i Rastija et al. (2009.) gdje navode smanjenje koncentracije lakopristupačnog kalija na kalciziranim površinama (15,49 mg 100g<sup>-1</sup>) u odnosu na kontrolu (16,92 mg 100g<sup>-1</sup>).



Grafikon 3. Utjecaj gnojidbe na pristupačnost kalija u tlu (mg K<sub>2</sub>O 100g<sup>-1</sup>)

Mineralna gnojidba značajno je povećala raspoloživost kalija u odnosu na kontrolu, a obje doze gnojiva podjednako su utjecale na raspoloživost kalija (Tablica 7.). Vidljivo je značajano smanjenje pristupačnosti kalija na kontroli nakon pšenice (13,2 mg 100g<sup>-1</sup>) u odnosu na početno stanje 2003. godine, dok se u gnojidbenim tretmanima pristupačnost značajno povećala u odnosu na početno stanje (Grafikon 3.). Obzirom na bilancu kalija u tlu ovakvo stanje u potpunosti je očekivano jer pšenica pri osom iznosi dio hraniva koji na kontroli nije bio

nadomješten gnojdbom. Rastija et al (2009.) su također utvrdili značajno veće koncentracije lakopristupačnog  $K_2O$  na gnojenim površinama ( $25,78 \text{ mg } 100\text{g}^{-1}$ ) u odnosu na kontrolu ( $16,92 \text{ mg } 100\text{g}^{-1}$ ).

#### 5.1.5. Ukupne i raspoložive koncentracije Zn i Cd u tlu

Ukupna količina Zn i Cd značajno se razlikovala između distričnog luvisola i karbonatnog regosola, pri čemu je karbonatni regosol imao značajno veću koncentraciju Zn i Cd u odnosu na distrični luvisol (Tablica 8.). Količina teških metala u tlu ovisi o različitim prirodnim ili antropogenim utjecajima (He et al., 2005.), a karbonatni je regosol nastao 1986. godine iskopavanjem melioracijskih kanala pri čemu je karbonatni supstrat deponiran po proizvodnoj površini.

Sillanpää (1972.) navodi da ukupna količina Zn u tlu varira od 10 do  $300 \text{ mg kg}^{-1}$ , dok je koncentracija Cd prema Adriano (2001.) u nezagađenim tlima od  $0,01$  do  $2 \text{ mg kg}^{-1}$ . Vidljivo je da su koncentracije Zn i Cd na oba tla u tom rasponu, te također ne prelaze dozvoljene granice propisane Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta (NN, 1991.). Mermut et al. (1996.) navode slične rezultate. Ispitivanjem 13 različitih tala u Kanadi utvrdili su ukupne količine Zn u rasponima od 41 do  $128 \text{ mg kg}^{-1}$ , a Cd od  $0,20$  do  $0,87 \text{ mg kg}^{-1}$ . Povećane koncentracije Zn i Cd u tlu neki su autori zabilježili ispitivanjem tla u blizini velikih gradova (Romić i Romić, 2003.), rudnika bakra (Jung, 2008.), te na područjima s intenzivnom poljoprivredom (Jia et al., 2010.) i na površinama na kojima je primjenjen kompost od gradskog otpada (Ayari et al., 2010.).

Raspoloživost Zn i Cd bila je viša u distričnom luvisolu, nego na karbonatnom regosolu, pa je očito da je na smanjenu raspoloživost utjecala viša vrijednost pH reakcije. Prema Sanders-u (1983.) količina slobodnih  $Zn^{2+}$  iona smanjuje se povećanjem pH od 5 do 7.5, a Bingham (1979.) navodi pH tla kao dominantan faktor koji utječe na smanjenje raspoloživosti Cd prilikom povećanja vrijednosti pH reakcije. Milivojević et al. (2005.) u pokusu utvrđuju povećanje raspoloživosti Zn pri smanjivanju pH.

Postotak raspoloživih koncentracija Zn i Cd ekstrahiranih EDTA otopinom od njihovih ukupnih koncentracija bio je značajno veći na distričnom luvisolu. Većina Zn bila je neraspoločiva biljkama što se slaže s podacima u istraživanjima Dvořák et al. (2003.), Milivojević et al. (2005.) i Regmi et al. (2010.). Postotak raspoloživog Cd bio je veći od

raspoloživog Zn. Kizilkaya i Aşkin, (2002.) navode da je do 62,1% Cd u rezidualnom obliku, a u istraživanju Bose i Bhattacharyya (2008.) količina raspoloživog Cd kretala od 4.9 do 12.7% od ukupne količine Cd u tlu.

#### 5.1.6. Utjecaj kalcizacije na promjene Zn i Cd u tlu

Kalcizacija distričnog luvisola nije značajno utjecala na promjenu ukupne količine Zn i Cd utvrđene prije pokusa pšenice (2004.) i nakon pokusa pšenice (2005.), što dovodi do zaključka da povećanje pH vrijednosti nema utjecaja na ukupnu koncentraciju teških metala u tlu (Tablica 9.). Mitsios et al. (2005.) navode iste rezultate. Ukupna količina Zn i Cd utvrđena na regosolu značajno je viša od ukupnih količina na svim kalcizacijskim tretmanima luvisola.

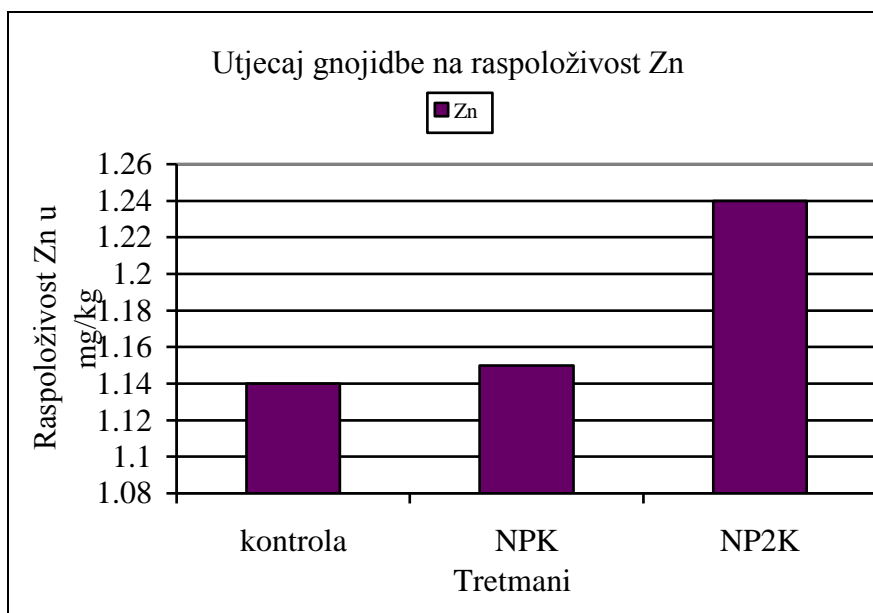
Raspoloživost Zn na površinama kalciziranim s 20 t ha<sup>-1</sup> karbokalka značajno je smanjena u odnosu na raspoloživost na tretmanu bez kalcizacije. Raspoloživost na karbonatnom regosolu bila je manja od raspoloživosti na svim tretmanima na luvisolu. Raspoloživost Cd također se, iako ne značajno, smanjila u odnosu na kontrolu i to podjednako na površinama tretiranim jednostrukom i dvostrukom količinom karbokalka, a najniža raspoloživost utvrđena je na karbonatnom regosolu. Dobiveni rezultati bili su očekivani, jer je kalcizacija luvisola podigla pH i tako smanjila raspoloživost Zn i Cd, a u skladu su i s rezultatima koje navode drugi istraživači. Primjerice, Lalljee i Facknath (2001.) utvrdili su smanjenje raspoložive količine Zn u kalciziranom tlu pri povećanju pH za 35%. Tlustoš et al. (2006.) ispitivanjem utjecaja kalcizacije na usvajanje Cd, Zn i Pb utvrdili su osim povećanja pH tla s 5,7 na 7,0 (CaO) odnosno 7,3 (CaCO<sub>3</sub>), smanjenje ekstrahiranih metala s CaCl<sub>2</sub> na 53% odnosno 43% za Cd, 19% odnosno 21% za Pb i 78% odnosno 82% za Zn prilikom primjene CaO odnosno CaCO<sub>3</sub>. Prema Kovačević et al. (2009.) prilikom kalcizacije s 90 t ha<sup>-1</sup> karbokalka došlo je do smanjenja mobilne frakcije Zn sa 1,52 (kontrola) na 0,64.

Ukupne količine Zn i Cd nakon pšenice (2005.) na luvisolu neovisno o kalcizaciji nisu se razlikovale, dok su ukupne količine na regosolu bile značajno više u odnosu na luvisol (Tablica 11.). Raspoloživost Zn i Cd nije se značajno razlikovala među tretmanima na luvisolu, a isto tako ni u odnosu na raspoloživost na regosolu. Mogući razlog ovakvih rezultata može biti i unošenje dodatnog Zn i Cd u tlo putem karbokalka. Naime, karbokalk je sadržavao 38,45 mg Zn kg<sup>-1</sup> i 0,267 mg Cd kg<sup>-1</sup>. Durn et al. (1993.) ispitivali su koncentracije teških metala (Fe, Mn, Pb, Cu,

Zn, Cd i Co) u materijalima za kalcifikaciju iz sjeverozapadne Hrvatske i mogući utjecaj kalcifikacije na dopustivi sadržaj teških metala u obradivom tlu. Iako su, osim Cd, sve ostale koncentracije teških metala bile niže od tolerantih vrijednosti, ipak se putem kalcizacije unosi njihova određena količina u tlo. Isto tako, uspoređujući raspoloživost oba metala prije i nakon pokusa pšenice, može se uočiti povećanje raspoloživosti nakon pšenice i na luvisolima i na regosolima, vjerojatno zbog smanjenja vrijednosti pH reakcije tla, odnosno zakišeljavanja.

### 5.1.7. Utjecaj mineralne gnojidbe na promjene Zn i Cd u tlu

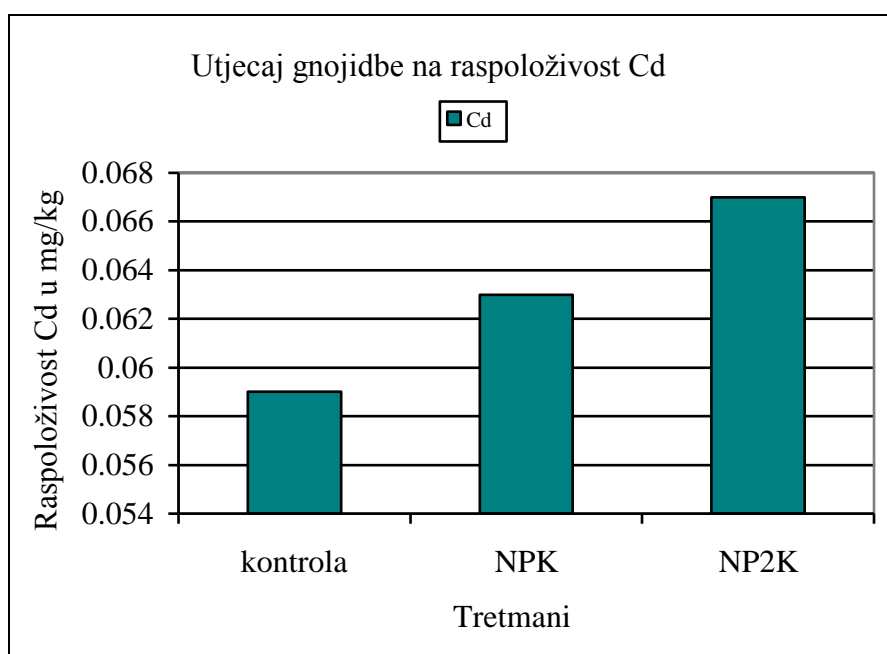
Mineralna gnojidba nije imala značajan utjecaj na promjenu ukupnih i raspoloživih koncentracija Zn i Cd u tlu utvrđenih prije pokusa pšenice (2004.) (Tablica 10.). Međutim, ukupne i raspoložive koncentracija Zn i Cd bile su najveće na površinama na kojima je primjenjena dvostruka P gnojidba.



Grafikon 4. Utjecaj gnojidbe na raspoloživost Zn nakon pšenice 2005.

Mineralna gnojidba nije imala značajan učinak na ukupnu koncentraciju Zn i Cd nakon pšenice (2005.) (Tablica 12.), niti na raspoložive koncentracije Zn, iako je vidljivo povećanje na

tretmanu s dvostrukom gnojidbom fosforom (Grafikon 4.). Statistički je značajno povećanje raspoložive koncentracije Cd na tretmanu s dvostrukom gnojidbom fosforom u odnosu na kontrolu (Grafikon 5.). Vidljivo je i povećanje raspoložive koncentracije Cd na tretmanu s jednostrukom gnojidbom fosforom. Oba rezultata su očekivana, posebice povećanje Cd uporabom dvostruke doze fosfora jer su analizom uzoraka tripleksa utvrđene značajne količine Zn ( $3172 \text{ mg kg}^{-1}$ ) i Cd ( $12,1 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Mermut et al. (1996.) povećanu količinu Cd u pojedinim tlima u Kanadi objašnjavaju upotrebom fosfatnih gnojiva s većim količinama Cd ( $2,5 - 6,29 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Mench (1998.) navodi da svake godine u tlo dospije od  $2 - 6,8 \text{ g Cd ha}^{-1}$  putem fosfornih gnojiva. Prema Jia et al. (2010.) jedan od razloga za kontaminacija teškim metalima na kultiviranim tlima u Kini je dugotrajna uporaba fosfornih gnojiva.

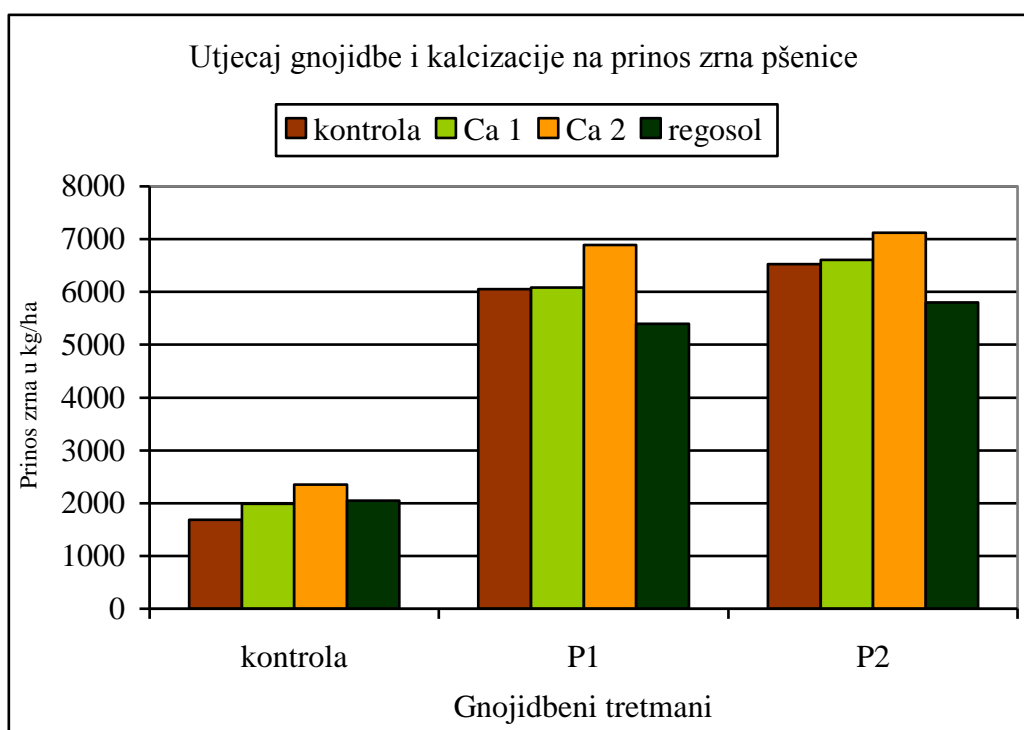


Grafikon 5. Utjecaj gnojidbe na raspoloživost Cd nakon pšenice (2005.)

## 5.2. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na prinos pšenice

Kalcizacija je značajno utjecala na povećanje prosječnog prinosa na luvisolu samo na tretmanu gdje je primjenjeno  $20 \text{ t ha}^{-1}$  u odnosu na kontrolu. Najniži prosječni prinos ostvaren je

na regosolu ( $4418 \text{ kg ha}^{-1}$ ). Pšenica je kultura kojoj odgovaraju blago kisela tla pa je očekivano najveći prinos i bez gnojidbe bio na dvostruko kalciziranom luvisolu kojemu je kalcizacijom pH podignuta na 6,17. Čak je i prinos na regosolu bez gnojidbe bio viši u odnosu na jednostruko kalciziran luvisol i kontrolu čije su pH vrijednosti bile ispod 5,5. Mineralna gnojidba rezultirala je značajnim povećanjem prinosa u odnosu na kontrolu, budući da dobra opskrbljenost fosforom utječe na bolji rast korijena, pojačava busanje, povećava težinu klasova i zrna bez porasta težine nadzemnog dijela (Vukadinović i Lončarić, 1998.), iako se jednostruka i dvostruka gnojidba nisu međusobno razlikovale. Najveći prinos ostvaren je prilikom dvostruke kalcizacije i mineralne gnojidbe s dvostrukom dozom fosfora (Grafikon 6.).



Grafikon 6. Utjecaj gnojidbe i kalcizacije na prinos zrna pšenice

Povećanje prinosa pšenice uslijed kalcizacije utvrdili su Kovačević et al. (2005.), iako povećanje nije bilo statistički značajno. Mesić (2001.) utvrdio značajno povećanje prinosa pšenice na različito kalciziranim tretmanima bez gnojidbe u odnosu na kontrolu, a veća doza

sredstva za kalcizaciju uvjetovala je i značajno veći prinos. Kisić et al. (2004.) navode da kalcizacija i mineralna gnojidba utječu na povećanje prinosa pšenice i kukuruza. Prinos pšenice na kontrolnim površinama u prvoj i drugoj godini pokusa iznosio je 1,99 i 2,05 t ha<sup>-1</sup>, dok je prinos prilikom pojačane gnojidbe i više rate kalcizacije iznosio u prvoj i drugoj godini 5,85 i 5,48 t ha<sup>-1</sup>.

### 5.3. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na koncentraciju Zn i Cd u listu i zrnu pšenice

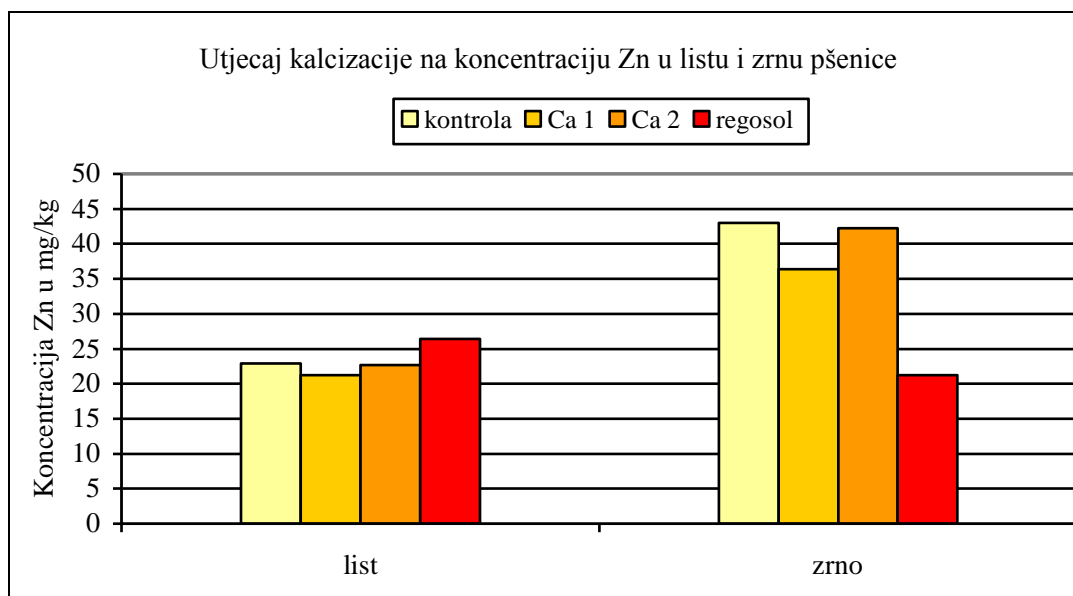
Analizom biljnog tkiva utvrđene su značajne razlike u koncentraciji Zn i Cd u listu i zrnu pšenice (Tablica 14.). Zrno pšenice sadržavalo je značajno veće koncentracije Zn i Cd u odnosu na list. Koncentracija Cd u zrnu ovisi osim o količini koju biljka usvoji korijenom, i o translokaciji iz korijena u izdanke te iz izdanaka u zrno (Greger i Löfstedt, 2004.). Hariss i Taylor (2001.) zaključili su da je remobilizacija Cd iz listova i stabljike dijelom odgovorna za akumulaciju u zrnu. U njihovom istraživanju koncentracija Cd u zrnu znatno je bila viša od koncentracije u listu. Herren i Feller (1997.) utvrdili su smanjenu akumulaciju Cd u zrnu izdanaka pšenice s uništenim floemom, što upućuje na kretanje dijela Cd tim putem.

Prosječna koncentracija Zn u zrnu pšenice iznosila je 66,514 mg kg<sup>-1</sup>, te 0,146 mg Cd kg<sup>-1</sup>. Prosječna koncentracija Cd u zrnu pšenice u istraživanju Adams et al. (2004.) iznosila je 0,077 mg kg<sup>-1</sup>. Koncentracija Cd u zrnu niža je od maksimalne dopuštene količine propisane Pravilnikom o toksinima, metalima, metaloidima te drugim štetnim tvarima koje se mogu nalaziti u hrani (NN, 2003.,2004.) i uredbe Komisije Europskih zajednica (Official Journal of the European Communities, 2001.), a koja iznosi 0,2 mg Cd kg<sup>-1</sup>. Isto tako koncentracija Zn u zrnu bila je viša nego koncentracija u listu (Tablica 14.) međutim za razliku od Cd ovakva situacija je povoljna jer je Zn neophodan element u ishrani ljudi i razvoj novih sorti žitarica ide u pravcu stvaranja sorti koje što bolje akumuliraju Zn u endosperm zrna. Ovom problematikom bavili su se brojni israživači poput Nelsona koji još 1985. utvrđuje kako je Zn u zrnu pšenice najviše koncentriran u klici, a najmanje ga ima u endospermu, te zbog mljevenja može doći do značajnog smanjenja njegovog sadržaja, i do 71% (Lorenz et al., 1980.). Povećanje sadržaja Zn u zrnu pšenice putem oplemenjivanja istraživali su mnogi autori, primjerice Welch et al. (2005.) i McDonald et al. (2001.). Rengel (2007.) navodi da je razumijevanje regulacije usvajanja i transporta Zn te njegova uloga u metabolizmu ključna kako bi se putem biotehnologije povećala akumulacija Zn u jestive dijelove biljaka.



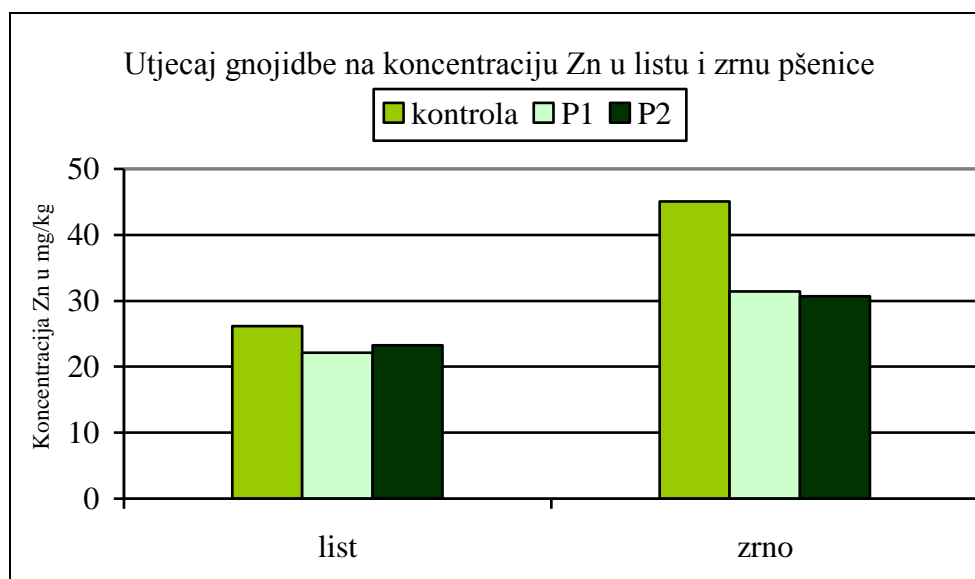
### 5.3.1. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na promjenu koncentracije Zn u listu i zrnu pšenice

Kalcizacija nije značajno utjecala na smanjenje prosječne količine Zn u listu pšenice (Tablica 15.), međutim koncentracija je ipak smanjena, što je očekivano, budući da se pristupačnost Zn smanjuje povećanjem pH. Koncentracija u listu se povećala na tretmanu s dvostrukom kalcizacijom i bez gnojidbe u odnosu na kontrolu, a uzrok takvom rezultatu vjerojatno je unos dodatne količine Zn putem karbokalka. Koncentracija Zn u listu pšenice uzgajane na regosolu nije se značajno razlikovala od koncentracija u listu pšenice uzgajane na luvisolima. Prosječna koncentracija Zn u zrnu pšenice smanjena je upotrebom jednostruke doze karbokalka, međutim, dvostruka kalcizacija nije utjecala na smanjenje u zrnu, što se također može objasniti dodatnim unošenjem Zn u tlo putem karbokalka. Najniža koncentracija u zrnu utvrđena je na pšenici uzgajanoj na regosolu, budući da je i pristupačnost na regosolu niža od pristupačnosti utvrđene na luvisolima (Grafikon 7.). Smanjenje koncentracije Zn uslijed kalcizacije potvrdili su mnogi autori (Lübber i Sauerbeck, 1991., Hooda i Alloway, 1996., Bose i Bhattacharyya, 2008.).



Grafikon 7. Utjecaj kalcizacije na koncentraciju Zn u listu i zrnu pšenice

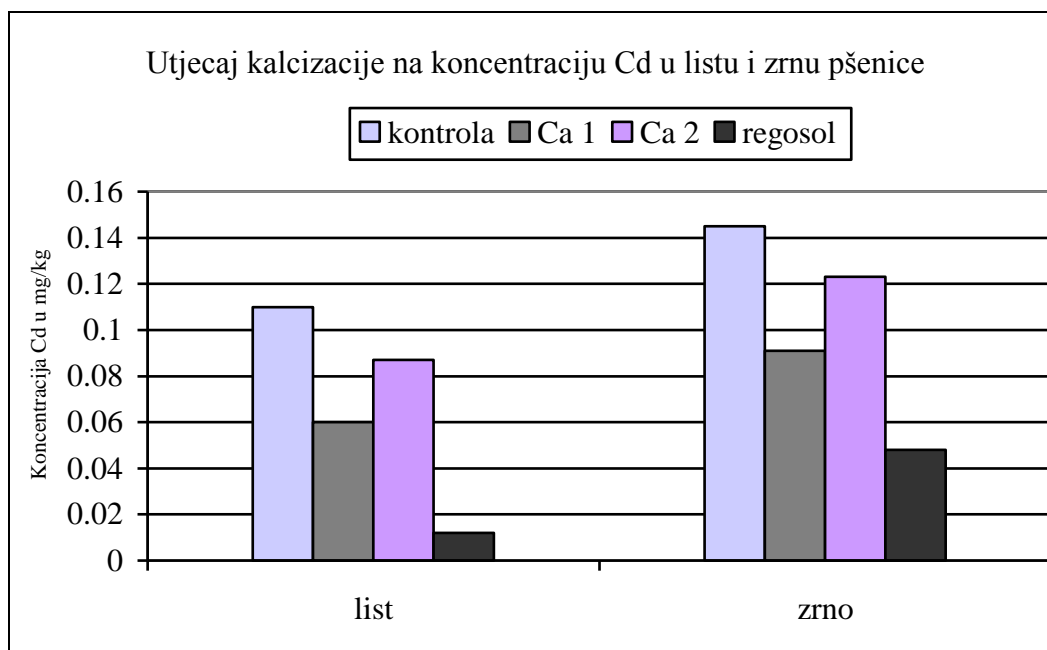
Gnojidba nije značajno utjecala na smanjenje Zn u listu na luvisolima i regosolu, ali je do smanjenja ipak došlo, dok je značajno utjecala na smanjenje koncentracije Zn u zrnu pšenice (Grafikon 8.). Smanjenje Zn u listu i zrnu pšenice može se objasniti antagonističkim djelovanjem Zn i P, do kojeg dolazi ukoliko je jedan od elemenata prisutan u većoj količini, najčešće fosfor. Mjesto interakcije P i Zn primarno je korijen biljke (Khan i Zende, 1977.), gdje povećana koncentracija P uzrokuje vezanje Zn u stanicama korijena i onemogućuje njegov transport u listove. Osim kod pšenice, smanjeno usvajanje Zn uslijed povećanih količina fosfora utvrdili su na drugim kulturama i Kizilgoz i Sakin (2010.), Oseni (2009.), Güneş et al. (1999.), Dwivedi et al. (1975.). Isto tako, iako su primjenom superfosfata u tlo unešene dodatne količine Zn one nisu utjecale na povećanje koncentracije Zn ni u listu ni u zrnu pšenice odnosno unešene količine vjerojatno nisu bile dovoljnije za neutralizaciju antagonističkog djelovanja fosfora.



Grafikon 8. Utjecaj gnojidbe na koncentraciju Zn u listu i zrnu pšenice

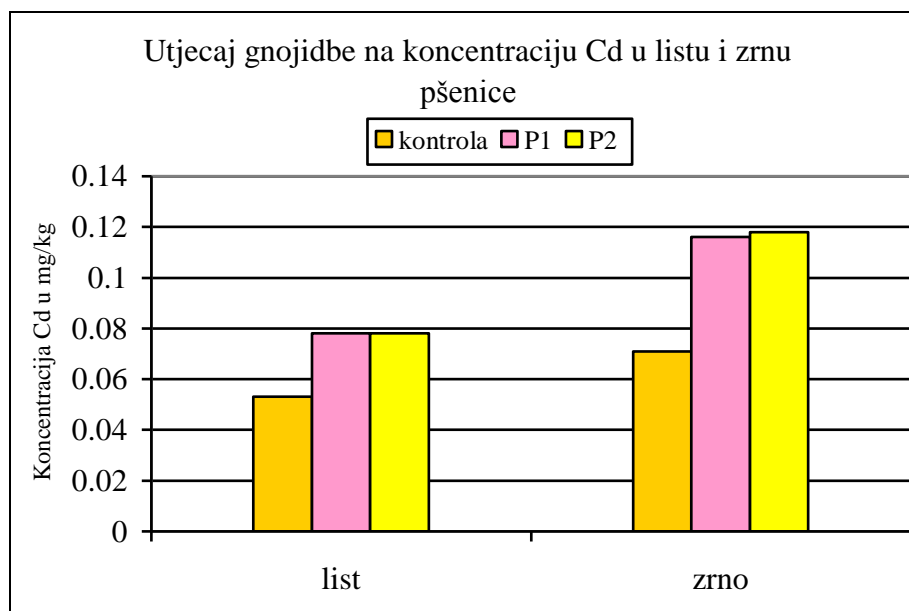
### 5.3.2. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na promjenu koncentracije Cd u listu i zrnu pšenice

Kalcizacija nije značajno utjecala na koncentraciju Cd u listu pšenice, iako se pri dvostrukoj kalcizaciji količina Cd smanjila, zbog povećanja pH vrijednosti koja utječe na smanjenje raspoloživosti Cd. Značajno je manja koncentracija Cd utvrđena u listu pšenice uzgajane na regosolu, zbog smanjene pristupačnosti Cd. Statistički značajne razlike utvrđene su pri ispitivanju koncentracije Cd u zrnu među svim tretmanima kalcizacije na luvisolu, te u odnosu na regosol (Grafikon 9.). Vidljivo je smanjenje koncentracije kao posljedica djelovanja karbokalka na povećanje pH vrijednosti, iako je pri dvostrukoj kalcizaciji koncentracija bila viša u odnosu na jednostruku, vjerojatno kao posljedica dodatnog unošenja Cd u tlo putem karbokalka. Tlustoš et al. (2006.) navode da primjena kalcizacije utječe na smanjenje raspoloživosti metala u tlu, a i njihove koncentracije u slami i zrnu pšenice. Bose i Bhattacharyya (2008.) i Lübben i Sauerbeck (1991.) također dolaze do istih rezultata.



Grafikon 9. Utjecaj kalcizacije na koncentraciju Cd u listu i zrnu pšenice

Mineralna gnojidba nije imala značajan utjecaj na povećanje koncentracije Cd u listu pšenice, međutim, u odnosu na kontrolu oba gnojidbena tretmana imala su prosječno veću koncentraciju Cd u listu. Povećanje koncentracije Cd u zrnu primjenom jednostruke i dvostruke gnojidbe fosforom značajno je u odnosu na kontrolu, a najveće koncentracije su utvrđene na gnojidbenim tretmanima bez kalcizacije. Pšenica uzgajana na regosolu imala je znatno manju koncentraciju od zrna s luvisola, ali se koncentracija Cd s gnojidbom također povećavala (Grafikon 10.). Dobiveni rezultati su očekivani, s obzirom na primjenu tripleksa u kojem je utvrđeno  $12,1 \text{ mg kg}^{-1}$  Cd. I ostali autori utvrdili su da primjena organskih i mineralnih gnojiva ili kanalizacijskog mulja i komposta od gradskog otpada koja sadrže značajnije količine teških metala utječu na njihovu povećanu koncentraciju u biljci (Ayari et al., 2010., Jia et al., 2010.). Jiao et al. (2004.) navode da je koncentracija Cd u zrnu pšenice smanjena prilikom uporabe fosfatnih gnojiva u kombinaciji s  $\text{ZnSO}_4$ , što upućuje na kompeticiju među Zn i Cd, te se ovakva mjera može iskoristiti pri uzgoju pšenice na površinama na kojima postoji opasnost od povećanog usvajanja Cd. To je posebno korisno u situaciji kada se oba dva elementa u tlu nalaze u većoj količini jer je tada i kompeticija Zn i Cd više izražena, dok u tlima s manjom koncentracijom Zn i Cd anatagonizma najčešće nema.



Grafikon 10. Utjecaj gnojidbe na koncentraciju Cd u listu i zrnu pšenice

## 6. Zaključak

Istraživanje je provedeno u svrhu ispitivanja utjecaja kalcizacije i mineralne gnojidbe na promjenu kemijskih osobina tla, prinosa pšenice, te koncentracije Zn i Cd u listu i zrnu pšenice.

Na osnovu dobivenih rezultata možemo zaključiti da:

### A. kalcizacija i mineralna gnojidba utječu na promjenu kemijskih svojstava tla:

- ❖ kalcizacija značajno utječe na povišenje pH vrijednosti tla
- ❖ mineralna gnojidba nema značajnog utjecaja na promjenu pH, međutim dolazi do njenog neznatnog snižavanja
- ❖ kalcizacija utječe na smanjenje hidrolitičke kiselosti te povećava zasićenost tla bazama
- ❖ kalcizacija pri većoj dozi utječe pozitivno na raspoloživost fosfora u tlu
- ❖ mineralna gnojidba s dvostrukom dozom fosfora značajno povećava raspoloživost fosfora u tlu
- ❖ kalcizacija nije značajno utjecala na raspoloživost kalija u tlu
- ❖ mineralna gnojidba značajno povećava raspoloživost kalija u tlu
- ❖ koncentracije Zn i Cd u tlu u ne prelaze maksimalno propisane vrijednosti za poljoprivredno tlo
- ❖ ukupne koncentracije Zn i Cd u karbonatnom regosolu bile su veće od ukupnih koncentracija na distričnom luvisolu
- ❖ raspoložive koncentracije Zn i Cd bile su veće na distričnom luvisolu, što dovodi do zaključka da je raspoloživost veća u tlima s nižom vrijednosti pH
- ❖ postotak raspoloživih koncentracija Zn u odnosu na ukupne je vrlo nizak, dok je postotak raspoloživih koncentracija Cd u odnosu na ukupne viši

- ❖ kalcizacija nije imala značajnog utjecaja na promjenu ukupne količine Zn i Cd u tlu
- ❖ kalcizacija je značajno utjecala na smanjenje raspoložive količine Zn prije pokusa pšenice, dok nakon pšenice nije bilo značajne razlike u raspoloživosti među tretmanima
- ❖ kalcizacija nije značajno utjecala na raspoloživost Cd prije i nakon pšenice
- ❖ mineralna gnojidba prije pokusa pšenice nije značajno utjecala na ukupne količine Zn i Cd u tlu, te na raspoloživost Zn, dok je dvostruka gnojidba fosforom značajno utjecala na raspoloživost Cd

#### **B. utjecaj kalcizacije i gnojidbe na prinos zrna pšenice:**

- ❖ kalcizacija je utjecala na povećanje prinosa pšenice pri primjeni 20 t ha<sup>-1</sup> karbokalka
- ❖ mineralna gnojidba utjecala je značajno na povećanje prinosa pšenice
- ❖ najveći prinos ostvaren je pri dvostrukoj kalcizaciji i gnojidbi s dvostrukom dozom fosfora

#### **C. koncentracija i odnos Zn i Cd u listu i zrnu pšenice:**

- ❖ zrno pšenice sadrži značajno veće količine Zn i Cd u odnosu na list
- ❖ relativni udio Zn u odnosu na list u zrnu pšenice je 150, dok je relativni udio Cd u odnosu na list u zrnu pšenice 149
- ❖ odnosi Zn i Cd u zrnu i listu su vrlo slični (349,98 i 346,56)

#### **D. utjecaj kalcizacije i gnojidbe na koncentraciju Zn u listu i zrnu pšenice:**

- ❖ kalcizacija i mineralna gnojidba ne utječu značajno na koncentraciju Zn u listu pšenice

- ❖ kalcizacija može smanjiti ili nemati utjecaja na sadržaj Zn u zrnu pšenice ovisno o primjenjenoj dozi i sastavu karbokalka
- ❖ mineralna gnojidba značajno je utjecala na smanjenje koncentracije Zn u zrnu pšenice unatoč kemijskom sastavu primjenjenog superfaosfata

**E. utjecaj kalcizacije i gnojidbe na koncentraciju Cd u listu i zrnu pšenice:**

- ❖ kalcizacija i mineralna gnojidba ne utječu značajno na koncentraciju Cd u listu pšenice
- ❖ kalcizacija je značajno utjecala na smanjenje koncentracije Cd u zrnu pšenice, dok je mineralna gnojidba utjecala značajano na njegovo povećanje

## 7. Popis literature

1. Adams, M.L., Zhao, F.J., McGarth, S.P., Nicholson, F.A., Chambers, B.J. (2004.): Predicting Cadmium Concentrations in Wheath and Barley Grain Using Soil Properties. *J. Environ. Qual.* 33:532-541
2. Adetunji, M.T., Bamiro, F.O. (1994.): Effect of lime on soil properties, N nutrition and nutrient uptake of maize in some Nigerian soils. *African Crop Science Journal*, 2(2): 183-187
3. Adriano, D.C. (2001): *Trace Elements in Terrestrial Environments*. Springer Verlag, New York, USA
4. Alloway, B.J. (2008.): *Zinc in Soils and Crop Nutrition*. Second Edition, published by IZA and IFA, Brussels, Belgium and Paris, France
5. Andrišić, M., Lončarić, Z., Šeput, M., Komesarović, B., Rašić, D., Klaic, D. (2009.): Utjecaj kalcizacije i organske gnojidbe na prinos soje. *Agroekologija i ekološka poljoprivreda*. 44. hrvatski i 4. međunarodni simpozij agronoma.
6. Anetor, M.O. , Akirinde, E.A. (2007): Lime effectiveness of some fertilizers in a tropical acid alfisol. *Journal of Central European Agriculture*, 8(1): 17-24
7. Arsova, A. (1995.): Effect of fertilizer application and soil pH on the acidic and sorption properties of maize leaves and stems. *Bulg. J. Plant. Physiol.* 21(1): 52-57
8. Ayari, F., Hamdi, H., Jedidi, N., Gharbi, N., Kossai, R. (2010.): Heavy metal distribution in soil and plant in municipal solid waste compost amended soils. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 7 (3), 465-472
9. Berkelaar, E., Hale, B. (2000.): The relationship between root morphology and cadmium accumulation in seedlings of two durum wheat cultivars. *Can. J. Bot.* 78(3): 381-387
10. Bingham, F.T. (1979.): Bioavailability of Cd to Food Crops in Relation to Heavy Metal Content of Sludge-Amended Soil. *Environmental Health Perspectives*, 28:39-43
11. Black, M.M. (1998): Zinc deficiency and child development. *Am J Clin Nutr* 1998;68(suppl):464S-9S



12. Bolan, N.S., Adriano, D.C., Naidu, R. (2003.): Role of phosphorus in (Im)mobilization and bioavailability of heavy metals in the soil-plant system. *Rev Environ Contam Toxicol.* 2003;177:1-44
13. Bose, S., Bhattacharyya, A.K. (2008.): Heavy metal accumulation in wheat plant grown in soil amended with industrial sludge. *Chemosphere* 70: 1264 – 1272
14. Briat J.F., Lebrun, M. (1999.): Plant responses to metal toxicity. *C.R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la vie / Life Sciences* 1999. 322, 43-54
15. Chatterjee, C., Dube, B.K. (2006.): Cadmium – A Metal – An Enigma: An Overview. U: Nafees A. Khan i Samiullah (ur.) *Cadmium Toxicity and Tolerance in Plants*. Narosa Publishing House, New Delhi, India
16. Cieśliński, G., Van Rees, K.C.J., Szmigielska, A.M., Krishnamurti, G.S.R., Huang, P.M. (1998.): Low-molecular-weight organic acids in rhizosphere soils of durum wheat and their effect on cadmium bioaccumulation. *Plant and Soil*, 203: 109-117
17. Clemens, S., Palmgren, M.G., Krämer, U. (2002): A long way ahead: understanding and engineering plant metal accumulation. *TRENDS in Plant Science* Vol.7 No.7
18. COMMISSION REGULATION (EC) No 466/2001 of 8 March setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. *Official Journal of the European Communities* L 77/1 – 13 16.3.2001
19. Cubadda, F., Raggi, A., Marconi, E. (2005.): Effects of processing on five selected metals in the durum wheat food chain. *Microchemical Journal* 79: 97-102
20. Ćurko, J., Špicnagel, A.M. (2009.): Učinkovitost vapnenca (Agrocal granule Ca) na promjenu pH vrijednosti distričnog smeđeg tla Ličkog polja i na prinos zobi (*Avena sativa* L.). *Agroekologija i ekološka poljoprivreda*. 44. hrvatski i 4. međunarodni simpozij agronoma.
21. Dwivedi, R.S., Randhawa, N.S., Bansal, R.L. (1975): Phosphorus-zinc interaction I. Sites of immobilization of zinc in maize at high level of phosphorus. *Plant and Soil* 43, 639-648

22. Dvořák, P., Tlustoš, P., Szàková, J., Černý, Balík, J. (2003): Distribution of soil fractions of zinc and its uptake by potatoes, maize, wheat and barley after soil amendment by sludge and inorganic Zn salt. *Plant Soil Environ.*, 49, 2003 (5): 203-212
23. Dudka, S., Piotrowska, M., Chlopecka, A. (1994.): effect of elevated concentrations of Cd and Zn in soil on spring wheat yield and the metal contents of the plants. *Water, Air and Soil Pollution* 76: 333-341
24. Durn, G, Palinkaš, L.A., Miko, S., Bašić, F., Grgić-Kapelj, S (1993.): Heavy Metals in Liming Materials from NW Croatia: Possible Effect of Liming on Permissible Contents of Heavy Metals in Arable Soil. *Geol. Croat.* 46(1): 145 - 155
25. Egner, H., Riehm, H., Domingo, W.R. (1960): Untersuchung 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
26. Ellinder, C.J., Järup, L. (1996.): Cadmium Exposure and Health Risks: Recent Findings. *Ambio Vol. 25 No. 5., Aug 1996*
27. Fageria, N.K., Zimmermann, F.J.P, Baligar, V.C. (1995.): Lime and phosphorus interactions on growth and nutrient uptake by upland rice, wheat, common bean, and corn in an Oxisol. *Journal of Plant Nutrition*, 18: 11, 2519-2532
28. Fosmire, G.J. (1990): Zinc Toxicity. *American Journal of Clinical Nutrition*, 51: 225-227
29. Garrett, R.G., MacLaurin, A.I., Gawalko, E.J., Tkachuk, R., Hall, G.E.M. (1998.): A prediction model for estimating the cadmium content of durum wheat from soil chemistry. *Journal of Geochemical Exploration* 64: 101-110
30. Greger, M., Löfstedt, M. (2004.): Comparison of Uptake and Distribution of Cadmium in Different Cultivars of Bread and Durum Wheat. *Crop Sci.* 44:501-507
31. Güneş, A., İnal, A., Alpaslan, M., Çikili, Y. (1999.): Effects of Salinity on Phosphorus Induced Zinc Deficiency in Pepper (*Capsicum annuum* L.) Plants. *Tr. J. of Agriculture and Forestry* 23:459-464

32. Hambidge, M. (2000.): Human Zinc Deficiency. *Journal of Nutrition*, 130:1344S-1349S
33. Harris, N.S., Taylor, G.J. (2001.): Remobilization of cadmium in maturing shoots of near isogenic lines of durum wheat that differ in grain cadmium accumulation. *Journal of Experimental Botany*, 52 (360): 1473-1481
34. Hart, J.J., Welch, R.M., Norvell, W.A., Sullivan, L.A., Kochian, L.V. (1998): Characterization of Cadmium Binding, Uptake, and Translocation in Intact Seedlings of Bread and Durum Wheat Cultivars. *Plant. Physiol.* 116: 1413-1420
35. He, Z.L., Yang, X.E., Stoffella, P.J. (2005.): Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 19 (2005) 125-140
36. Herren, T., Feller, U. (1997.): Transport of Cadmium via Xylem and Phloem in Maturing Wheath Shoots: Comparison with the Translocation of Zinc, Strontium and Rubidium. *Annals of Botany* 80: 623-628
37. Hooda, P.S., Alloway, B.J. (1996.): The effect of liming on heavy metal concentration in wheat, carrots and spinach grown on previously sludge-applied soils. *The Journal of Agricultural Science*, 127:289-294
38. International Organization for Standardization (1995.): Soil quality – Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation. 14235:1998
39. International Organization for Standardization (1995.a): Soil quality – Determination of carbonate content – Volumetric method. ISO 10693:1995
40. International Organization for Standardization (1995.b): Soil quality – Extraxtion of trace elements soluble in aqua regia. ISO 11466:1995
41. International Organization for Standardization (1994.a): Soil quality – Determination of pH. ISO 10390:1994
42. International Organization for Standardization (1994.b): Soil quality – Determination of phosphorus – Spectrometric determination of phosphorus soluble in sodium hydrogen carbonate solution. ISO 11263:1994

43. Jia, L., Wang, W., Li, Y., Yang, L. (2010.): Heavy Metals in Soil and Crops of an Intensively Farmed Area: A Case Study in Yucheng City, Shandong Province, China. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 7: 395-412
44. Jiao, Y., Grant, C.A., Bailey, L.D. (2004.): Effects of phosphorus and zinc fertilizer on cadmium uptake and distribution in flax and durum wheat. *J Sci Food Agric* 84:777-785
45. Jung, M.C. (2008): Heavy Metal Concentrations in Soils and Factors Affecting Metal Uptake by Plants in the Vicinity of a Korean Cu-W Mine. *Sensors*, 8: 2413-2423
46. Khan A.A., Zende, G.K. (1977.): The site for Zn-P Interactions in plants. *Plant and Soil* 46, 259-262
47. Kisić, I., Mesić, M., Bašić, F., Butorac, A., Vađić, Ž. (2004.): The effect of Liming and Fertilization on Yields of Maize and Winter Wheat. *Agriculturae Conspectus Scientificus*, 69 (2-3): 51-57
48. Kisić, I., Bašić, F., Mesić, M., Butorac, A. (2002.): Učinkovitost kalcifikacije i gnojidbe na kemijske značajke tla i prinos zrna kukuruza i ozime pšenice. *Agriculturae Conspectus Scientificus*, 67(1): 25-33
49. Kizilkaya, R., Aşkin, T. (2002.): Influence on cadmium fractions on microbiological properties in bafra soils. *Archives of Agronomy and Soil Science*, Vol. 48, (3):263-272
50. Kizilgoz, I., Sakin, E. (2010.): The effects of increased phosphorus application on shoot dry matter, shoot P and Zn concentrations in wheat (*Triticum durum* L.) and maize (*Zea mays* L.) grown in calcareous soil. *Afr. J. Biotechnol.* 9 (36): 5893-5896
51. Kohoshgoftar, A.H., Shariatmadari, H., Karimian, N., Kalbasi, M., van der Zee, S.E.A.T.M, Parker, D.R. (2004.): Salinity and Zinc Application Effects on Phytoavailability of Cadmium and Zinc. *Soil Sci. Am. J.* 68:1885-1889
52. Köleli, N., Eker, S., Cakmak, I. (2004.): Effect of zinc fertilization on cadmium toxicity in durum and bread wheat grown in zinc-deficient soil. *Environmental Pollution* 131: 453-459

53. Kovačević, V., Lončarić, Z., Rastija, M., Antunović, M. (2009.): Utjecaj kalcizacije na stanje mobilne frakcije mangana, cinka i željeza u tlu. *Acta biologica Iugoslavica – serija A: Zemljište i biljka*. 58(2): 73-79
54. Kovačević, V., Lončarić, Z., Šimić, D., Šimić, Z. (2005.): Influences of liming on soil fertility in the Eastern Croatia. Fifteenth International Plant Nutrition Colloquium. Plant nutrition for food security, human and Environmental protection. Beijing, China
55. Lalljee, B., Facknath, S. (2001.): Effect of lime on nutrient content of soils, yield and nutrient content of potato and infestation by leafminers. AMAS. Food and Agricultural Research Council, Réduit, Mauritius (<http://www.gov.mu/portal/sites/ncb/moa/farc/amas2001/pdf/s44.pdf>) 16.10.2010.
56. Li, Y.M., Chaney, R.L., Schneiter, A.A., Miller, J.F., Elias, E.M., Hammond, J.J. (1997.): Screening for low grain cadmium phenotypes in sunflower, durum wheat and flax. *Euphytica*, 94: 23-30
57. Lončarić, Z., Rastija, D., Karalić, K., Popović, B., Đurđević, B., Engler, M. (2007.a): Mineralna gnojidba fosforom i kalcizacija: II. Promjene kemijskih osobina tla. 42. hrvatski i 2. međunarodni simpozij agronoma. Zbornik radova. Pospišil, M. (ur.). Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu. 76-80
58. Lončarić, Z., Popović, B., Karalić, K., Rastija, D., Engler, M. (2007.b): Phosphorus fertilization and liming impact on soil properties. *Cereal Research Communications*. 35 (2): 733-736
59. Lončarić, Z., Rastija, D., Karalić, K., Popović, B. (2006): Mineral fertilization and liming impact on maize and wheat yield. *Cereal Research Communications*. 34 (1): 717-720
60. Lorenz, K., Loewe, R., Weadon, D., Wolf, W. (1980.): Natural Levels of Nutrients in Commercially Milled Wheat Flours. III. Mineral Analysis. *Cereal Chem*. 51(1): 65-69
61. Lübben, S., Sauerbeck, D. (1991.): The uptake and distribution of heavy metals by spring wheat. *Water, Air, and Soil Pollution*, 57-58: 239-247

62. Magdoff, F.R., Bartlett, R.J. (1980): Effect of liming Acid Soils on Potassium Availability. *Soil Science*. 129(1): 12-14
63. Martens, D.C., Westerman, D.T. (1991.): Fertilizer Applications for Correcting Micronutrient Deficiencies. U: Mortvedt, J.J., Cox, F.R., Schuman, L.M., Welch, R.M. (ur.) *Micronutrients in Agriculture*. Book Series No. 4, Soil Science Society of America, Madison, Wisc. 549-592
64. McDonald, G.K., Graham, R.D., Lloyd, J., Lewis, J., Lonegran, P., Khabas – Saberi, H. (2001.): Breeding for Improved Zinc and Manganese Efficiency in Wheath and Barley. *Proceedings of 10th Agronomy Conference, Australia*.
65. Mench, M.J. (1998): Cadmium availability to plants in relation to major long-term changes in agronomy systems. *Agriculture, Ecosystem and Environment* 67 : 175-187
66. Mench, M., Baize, D., Mocquot, B. (1997.): Cadmium availability to wheat in five soil series from the Yonne district, Burgundy, France. *Environmental Pollution*, 95 (1): 93-103
67. Mermut, A.R., Jain, J.C., Song, L., Kerrich, R., Kozak, L., Jana, S. (1996): Trace Element Concentrations of Selected Soils and Fertilizers in Saskatchewan, Canada. *J. Environ. Qual.* 25:845-853
68. Mesić, M. (2001.): Korekcija suviše kiselosti tla različitim vapnenim materijalima. *Agriculturae Conspectus Scientificus*, 66(2): 75-93
69. Milivojević, J., Jakovljević, M., Jelić, M. (2005.): Distribution and plant availability of zinc in Serbian smonitza fractions. *Savremena poljoprivreda 2005.*, vol.54, br. 3-4, str. 363-368
70. Mitsios, I.K., Golia, E.E., Tsadilas, C.D. (2005): Heavy Metal Concentrations in Soils and Irrigation Waters in Thessaly Region, Central Greece. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 36(4-6): 487-501
71. Müller, S., Hagemann, O., Ansoerge, H. (1986): The effect of various phosphorus fertilizers on yields, phosphorus uptake by plants and conversion of phosphorus fertilizer in long-term experiments on different soils. *Fertilizer Research* 10: 231-236

72. Nan, Z., Zhao, C., Li, J., Chen, F., Sun, W. (2002.): Relations between soil properties and selected heavy metal concentrations in spring wheat (*Triticum aestivum* L.) grown in contaminated soils. *Water, Air, and Soil Pollution* 133: 205-213
73. Nelson, J.H. (1985.): Wheat: Its processing and utilization. *The American Journal of Clinical Nutrition* 41: 1070-1076
74. Ngole, V.M., Ekosse, G.E. (2009.): Zinc uptake by vegetables: Effects of soil type and sewage sludge. *Afr. J. Biotechnol.* 8 (22): 6258-6266
75. NN (2003.,2004.) : Pravilnik o toksinima, metalima, metaloidima te drugim štetnim tvarima koje se mogu nalaziti u hrani. *Narodne novine* 117/03, 130/03, 48/04
76. NN (2001.): Pravilnik o ekološkoj proizvodnji u uzgoju bilja i u proizvodnji biljnih proizvoda. *Narodne novine* 12/01
77. NN (1991.): Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja štetnim tvarima. *Narodne novine* 34/91
78. Oseni, T.O. (2009.): Growth and Zinc Uptake of Sorghum and Cowpea in Response to Phosphorus and Zinc Fertilization. *World Journal of Agricultural Sciences* 5 (6): 670-674
79. Ok, Y.S., Lee, H., Jung, J., Song, H., Chung, N., Lim, S., Kim., J.G. (2004.): Chemical Characterization and Bioavailability of Cadmium in Artificially and Naturally Contaminated Soils. *Agric. Chem. Biotechnol.* 47(3), 143-146
80. Prasad, A.S. (1983.): Zinc deficiency in human subjects. *Prog Clin Biol Res.* 1983;129;1-33
81. Ranjha, A.M., Ahmed, I., Iqbal, M., Ahmed, M.J. (2001.): Rice Response to Applied Phosphorus, Zinc and Farmyard Manure. *Int. J. Agri. Biol., Vol. 3, No. 2*
82. Rastija, D., Lončarić, Z., Škripek, Ž., Japundžić-Palenkić, B., Varoščić, A. (2009): Utjecaj kalcijacije i gnojidbe na promjene kemijskih svojstava tla i prinos kukuruza. *Agroekologija i ekološka poljoprivreda.* 44. hrvatski i 4. međunarodni simpozij agronoma.
83. Regmi, B., Rengel, Z., Shaberi-Khabaz, H. (2010): Fractionation and distribution of zinc in soils of biologically and conventionally managed farming systems, Western Australia. 19th

World Congress of Soil Science, Soil Solutions for Changing the World (<http://www.iuss.org/19th%20WCSS/symposium/pdf/0591.pdf>) 14.9.2010.

84. Rengel, Z. (2007.): Role of Zinc in Plant Physiology. Improving crop production and human health, Zinc Crops 2007, Turkey. ([http://www.zinc-crops.org/ZnCrops2007/page\\_session\\_4.htm](http://www.zinc-crops.org/ZnCrops2007/page_session_4.htm)) 24.10.2010.

85. Romić, M., Romić, D. (2003): Heavy metals distribution in agricultural topsoils in urban area. *Environmental Geology* (2003) 43:795-805

86. Sanders, J.R. (1983.): The effect of pH on the total and free ionic concentrations of manganese, zinc and cobalt in soil solution. *European Journal of Soil Science*, 34: 315-323

87. Sanità di Toppi, L., Gabbriellini, R. (1999.): Response to cadmium in higher plants. *Environmental and Experimental Botany* 41 (1999) 105-130

88. Schulte, E.E. (2004): Soil and Applied Zinc. Understanding Plant Nutrients. A2528. (<http://www.soils.wisc.edu/extension/pubs/A2528.pdf>) 13.09.2010.

89. Shuman, L.M., Dudka, S., Das, K. (2002.): Cadmium forms and plant availability in compost-amended soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 33 (5,6): 737-748

90. Sillanpää, M. (1972.): Trace elements in soils and agriculture. FAO, Rome

91. Stacey, S.P., McLaughlin, M.J., Hettiarachchi, G.M. (2010): Fertilizer-Borne Trace Element Contaminants in Soils. U: Hooda, P.S. (ur.) Trace elements in soils. John Wiley & Sons Ltd, United Kingdom 135-154

92. Škrbić, B., Čupić, S. (2005.): Toxic and essential elements in soft wheat grain cultivated in Serbia. *Eur Food Res Technol*, 221:361-366

93. Tlustoš, P., Szàková, J., Kořínek, K., Pavlíková, D., Hanč, A, Balík, J. (2006): The effect of liming on cadmium, lead, and zinc uptake reduction by spring wheat grown in contaminated soil. *Plant Soil Environ.*, 52 (1): 16-24

94. Vukadinović, V., Bertić, B. (1989.): Praktikum iz agrokemije i ishrane bilja, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek



95. Vukadinović, V., Lončarić, Z. (1998.): Ishrana bilja. Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek
96. Welch, R.M., House, W.A., Ortiz-Monasterio, I., Cheng, Z. (2005.): Potential for Improving Bioavailable Zinc in Wheat Grain (*Triticum* Species) through Plant Breeding. J. Agric. Food Chem. 53(6): 2176 - 2180
97. Williams, C.H., David, D.J. (1976.): The Accumulation in Soil of Cadmium Residues From Phosphate Fertilizers and Their Effect on the Cadmium Content of Plants. Soil Science 121 (2):86-93
98. Zhu, Y.G., Zhao, Z.Q., Li, H.Y., Smith, S.E., Smith, F.A. (2003.): Effect of Zinc-Cadmium Interactions on the Uptake of Zinc and Cadmium by Winter Wheath (*Triticum aestivum*) Grown in Pot Culture. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 71: 1289-1296
99. Zook, E.G., Green, F.E., Morris, E.R. (1970.): Nutrient composition of selected wheats and wheat products. VI. Distribution of manganese, copper, nickel, zinc, magnesium, lead, tin, cadmium, chromium, and selenium as determined by atomic absorption spectroscopy and colorimetry. Cereal Chem 47: 720-731

## Internet stranice:

1. <http://www.ers.usda.gov/data/wheat/YBtable03.asp> 16.9.2010.
2. [http://www.dzs.hr/Hrv\\_Eng/publication/2010/01-01-14\\_01\\_2010.htm](http://www.dzs.hr/Hrv_Eng/publication/2010/01-01-14_01_2010.htm) 16.9.2010.
3. [http://www.dzs.hr/Hrv\\_Eng/publication/2010/01-01-16\\_01\\_2010.htm](http://www.dzs.hr/Hrv_Eng/publication/2010/01-01-16_01_2010.htm) 16.9.2010.

## 8. Sažetak

Cilj istraživanja bio je utvrditi utjecaj kalcizacije i mineralne gnojidbe fosforom na koncentraciju ukupnih i raspoloživih količina Zn i Cd u tlu, na koncentraciju u listu pšenice tijekom vegetacije, na ukupnu koncentraciju Zn i Cd u zrnu pšenice, te na odnos Zn i Cd u listu i zrnu pšenice. Poljski pokusi postavljeni su 2003. godine na dva različita tipa tla, distričnom luvisolu i karbonatnom regosolu. Kalcizacija distričnog luvisola provedena je u tri razine: bez kalcizacije, 10, te 20 t ha<sup>-1</sup> karbokalka. Mineralna gnojidba provedena je svake godine u tri razine: bez gnojidbe, standardna (140-200:150:300) i dvostruka gnojidba fosforom (140-200:300:300) za usjeve u plodoredu: kupus, kukuruz, pšenica. Ukupno je analizirano 108 uzorka tla, 36 prije provođenja kalcizacije (proljeće 2003.) i 36 prije gnojidbe za pšenicu (2004.), te 36 nakon žetve pšenice (2005.). ICP-OES-om je nakon mikrovalne digestije utvrđena koncentracija Zn i Cd u 72 uzorka pšenice prikupljenih tijekom vegetacije (36 list) i nakon žetve (36 zrno). Koncentracije ukupnog Zn i Cd veće su u karbonatnom regosolu nego u luvisolu, a raspoloživog Cd i Zn veće su u kiselijem tlu. Analizom tla nije utvrđen značajan utjecaj kalcizacije i gnojidbe na koncentracije ukupnih Zn i Cd, a jedino je utvrđeno značajno povećanje Cd ekstrahiranog s EDTA kao posljedica provedene gnojidbe. Koncentracija Cd i Zn veća je u zrnu nego u listu pšenice, ali su odnosi Zn i Cd u zrnu i listu vrlo slični (349,98 i 346,56). Mineralna gnojidba i kalcizacija nisu znatno utjecale na koncentraciju Zn u listu pšenice, ali je mineralna gnojidba značajno smanjila koncentraciju Zn u zrnu pšenice. Nasuprot tome, povećana gnojidba fosforom rezultirala je povećanjem koncentracije Cd u zrnu, dok je kalcizacija značajno utjecala na njegovo smanjenje. Sve utvrđene koncentracije Zn i Cd bile su u dopuštenim koncentracijama, odnosno ispod koncentracija propisanih Pravilnikom.

## 9. Summary

The research goal was to determine the influence of liming and mineral phosphorus fertilization on the total and available concentration of Zn and Cd in the soil, the concentration in the wheat leaf during vegetation, the total concentration of Zn and Cd in the wheat grain, and on the relationship between Zn and Cd in the leaf and wheat grain. Field experiments were setup in 2003. on two different types of soils, distric luvisol and calcaric regosol. The liming of distric luvisol was administered on three levels: without liming, 10, and 20 t ha<sup>-1</sup> of carbocalk. The mineral fertilization was administered each year on three levels: without fertilization, standard fertilization (140-200:150:300) and double phosphorus fertilization (140-200:300:300) for crops in crop rotation: cabbage, corn, wheat. In total, 108 soil samples were analyzed, of which 36 before liming (spring of 2003.), 36 before fertilization for wheat (2004.), and 36 after harvesting the wheat (2005.). Using ICP-OES after microwave digestion, concentrations of Zn and Cd were established in 72 wheat samples collected during vegetation (36 in the leaf) and after harvest (36 in the grain). Concentrations of total Zn and Cd are higher in calcaric regosol as opposed to the luvisol, and the concentrations of available Zn and Cd are higher in more acidic soil. Soil analysis did not determine any noteworthy effect of liming and fertilization on the total concentrations of Zn and Cd, but there was a notable increase of EDTA extractable Cd as a result of fertilization. The concentration of Zn and Cd is higher in the wheat grain as opposed to the leaf, but the relations of Zn and Cd in the grain and leaf are similar (349,98 and 346,56). Mineral fertilization and liming did not notably effect the concentration of Zn in the wheat leaf, but mineral fertilization however notably reduced the concentration of Zn in wheat grain. Unlike this, increased phosphorus fertilization resulted in an increase in the concentration of Cd in the grain, while the liming process notably affected its decrease. All noted concentrations of Zn and Cd were in allowed measurements according to the Regulations guidebook.

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište J. J. Strossmayera

Poljoprivredni fakultet u Osijeku

Diplomski rad

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

Marija Ravlić

### **Sažetak** (do 250 riječi)

Cilj istraživanja bio je utvrditi utjecaj kalcizacije i mineralne gnojidbe fosforom na koncentraciju ukupnih i raspoloživih količina Zn i Cd u tlu, na koncentraciju u listu pšenice tijekom vegetacije, na ukupnu koncentraciju Zn i Cd u zrnu pšenice, te na odnos Zn i Cd u listu i zrnu pšenice. Poljski pokusi postavljeni su 2003. godine na dva različita tipa tla, distričnom luvisolu i karbonatnom regosolu. Kalcizacija distričnog luvisola provedena je u tri razine: bez kalcizacije, 10, te 20 t ha<sup>-1</sup> karbokalka. Mineralna gnojidba provedena je svake godine u tri razine: bez gnojidbe, standardna (140-200:150:300) i dvostruka gnojidba fosforom (140-200:300:300) za usjeve u plodoredu: kupus, kukuruz, pšenica. Ukupno je analizirano 108 uzorka tla, 36 prije provođenja kalcizacije (proljeće 2003.) i 36 prije gnojidbe za pšenicu (2004.), te 36 nakon žetve pšenice (2005.). ICP-OES-om je nakon mikrovalne digestije utvrđena koncentracija Zn i Cd u 72 uzorka pšenice prikupljenih tijekom vegetacije (36 list) i nakon žetve (36 zrno). Koncentracije ukupnog Zn i Cd veće su u karbonatnom regosolu nego u luvisolu, a raspoloživog Cd i Zn veće su u kiselijem tlu. Analizom tla nije utvrđen značajan utjecaj kalcizacije i gnojidbe na koncentracije ukupnih Zn i Cd, a jedino je utvrđeno značajno povećanje Cd ekstrahiranog s EDTA kao posljedica provedene gnojidbe. Koncentracija Cd i Zn veća je u zrnu nego u listu pšenice, ali su odnosi Zn i Cd u zrnu i listu vrlo slični (349,98 i 346,56). Mineralna gnojidba i kalcizacija nisu znatno utjecale na koncentraciju Zn u listu pšenice, ali je mineralna gnojidba značajno smanjila koncentraciju Zn u zrnu pšenice. Nasuprot tome, povećana gnojidba fosforom

rezulirala je povećanjem koncentracije Cd u zrnu, dok je kalcizacija značajno utjecala na njegovo smanjenje. Sve utvrđene koncentracije Zn i Cd bile su u dopuštenim koncentracijama, odnosno ispod koncentracija propisanih Pravilnikom.

**Ključne riječi:** kalcizacija, gnojidba, cink, kadmij, pšenica

**Summary** (up to 250 words)

The research goal was to determine the influence of liming and mineral phosphorus fertilization on the total and available concentration of Zn and Cd in the soil, the concentration in the wheat leaf during vegetation, the total concentration of Zn and Cd in the wheat grain, and on the relationship between Zn and Cd in the leaf and wheat grain. Field experiments were setup in 2003. on two different types of soils, distric luvisol and calcaric regosol. The liming of distric luvisol was administered on three levels: without liming, 10, and 20 t ha<sup>-1</sup> of carbocalk. The mineral fertilization was administered each year on three levels: without fertilization, standard fertilization (140-200:150:300) and double phosphorus fertilization (140-200:300:300) for crops in crop rotation: cabbage, corn, wheat. In total, 108 soil samples were analyzed, of which 36 before liming (spring of 2003.), 36 before fertilization for wheat (2004.), and 36 after harvesting the wheat (2005.). Using ICP-OES after microwave digestion, concentrations of Zn and Cd were established in 72 wheat samples collected during vegetation (36 in the leaf) and after harvest (36 in the grain). Concentrations of total Zn and Cd are higher in calcaric regosol as opposed to the luvisol, and the concentrations of available Zn and Cd are higher in more acidic soil. Soil analysis did not determine any noteworthy effect of liming and fertilization on the total concentrations of Zn and Cd, but there was a notable increase of EDTA extractable Cd as a result of fertilization. The concentration of Zn and Cd is higher in the wheat grain as opposed to the leaf, but the relations of Zn and Cd in the grain and leaf are similar (349,98 and 346,56). Mineral fertilization and liming did not notably effect the concentration of Zn in the wheat leaf, but mineral fertilization however notably reduced the concentration of Zn in wheat grain. Unlike this, increased phosphorus fertilization resulted in an increase in the concentration of Cd in the grain, while the liming process notably affected its decrease. All noted concentrations of Zn and Cd were in allowed measurements according to the Regulations guidebook.

**Keywords:** liming, fertilization, zinc, cadmium, wheat