

ЦРНОГОРСКА АКАДЕМИЈА НАУКА И УМЈЕТНОСТИ  
ГЛАСНИК ОДЈЕЉЕЊА ПРИРОДНИХ НАУКА, 16, 2005.

ЧЕРНОГОРСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК И ИСКУССТВ  
ГЛАСНИК ОТДЕЛЕНИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК, 16, 2005

THE MONTENEGRIN ACADEMY OF SCIENCES AND ARTS  
GLASNIK OF THE SECTION OF NATURAL SCIENCES, 16, 2005.

---

UDK 631.483 : 546.18

*A. Topalović,<sup>1</sup> P. Pfendt,<sup>2</sup> N. Perović,<sup>3</sup> L. Pfendt<sup>4</sup>*

## FOSFOR U ZEMLJIŠTU: MEHANIZMI OSLOBAĐANJA U ZEMLJIŠNI RASTVOR I USVAJANJE OD STRANE BILJKE

## SOIL PHOSPHORUS: MECHANISMS OF ITS RELEASE INTO SOIL SOLUTION AND ITS UPTAKE BY PLANT

### *Izvod*

S obzirom na značaj fosfora u ishrani biljaka, u radu je dat detaljniji uvid u mehanizme oslobađanja fosfora u zemljišni rastvor sa osvrtom na usvajanje fosfora od strane biljke. Takođe je dat pregled faktora od kojih zavisi sadržaj pristupačnog fosfora.

**Ključne riječi:** pristupačni fosfor, zemljišni rastvor, biljka, oslobađanje fosfora, usvajanje

### *Abstract*

Given the importance of phosphorus in nourishment of plants, this paper presents a detailed insight into mechanisms of phosphorus release into soil solution together with phosphorus uptake by plant. It also com-

---

<sup>1</sup> Ana Topalović, dipl. inž., Biotehnički institut, Podgorica

<sup>2</sup> Prof. dr Petar Pfendt, Hemijski fakultet, Beograd.

<sup>3</sup> Dr Natalija Perović, Biotehnički institut, Podgorica

<sup>4</sup> Prof. dr Lidija Pfendt, Hemijski fakultet, Beograd.

prises the review of factors that the content of available phosphorus depends on.

**Key words:** available phosphorus, soil solution, plant, phosphorus release, uptake

## UVOD

Fosfor je jedan od najznačajnijih hranljivih elemenata biljaka, čija količina može biti ograničavajući faktor u poljoprivrednoj proizvodnji. Značaj fosfora za razvoj biljaka uočio je njemački hemičar Liebig još sredinom XIX vijeka. Ukupni fosfor u zemljištu se nalazi u obliku neorganskih i organskih fosfornih jedinjenja, koja su samo malim dijelom slobodna. Najvećim dijelom su adsorbovana ili su ugrađena u raznim neorganskim i organskim sastojcima zemljišta. Intenzivna i vrlo detaljna istraživanja do danas su pokazala da je među mnogobrojnim oblicima fosfora u zemljištu, od ključnog značaja za razvoj biljaka frakcija koja je nazvana pristupačni fosfor.

Zahvaljujući velikoj hemijskoj reaktivnosti, fosfor je u zemljištu identifikovan u više od 170 minerala. Fosforna jedinjenja u zemljištu su uglavnom veoma stabilna i slabo rastvorljiva. S obzirom na veoma nisku rastvorljivost fosfornih jedinjenja kao i na težnju prelaska u čvrstu fazu, koncentracija slobodnog fosfora u zemljišnom rastvoru je po pravilu niska. To znači da je i količina fosfora koja je neposredno dostupna biljci takođe mala i često ne zadovoljava njene potrebe.

Imajući u vidu značaj P u ishrani biljaka, cilj ovog rada je da se pruži doprinos u razumijevanju mehanizama oslobađanja fosfora u zemljišni rastvor. U radu je dat i pregled faktora od kojih zavisi sadržaj pristupačnog fosfora sa osvrtom na usvajanje pojedinih oblika fosfora od strane biljke. Kao takav on predstavlja uvod u kompleksna istraživanja hemijske prirode pristupačnog fosfora u krečnjačkom zemljištu Čemovskog polja.

## FOSFORNA JEDINJENJA U ZEMLJIŠTU I NJIHOVA RASPODJELA

Fosforna jedinjenja su veoma rasprostranjena u prirodi, ali se po pravilu nalaze u vrlo niskoj koncentraciji, što važi i za njihov sadržaj u zemljištu. Biljke stalno „crpe” fosfor iz fosfornog rezervoara zemljišta pretvarajući ga dijelom u organska fosforna jedinjenja u kojima je

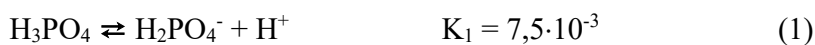
ortofosfatni anjon sastavni dio organskog jedinjenja. Na sličan način se ponašaju i mikroorganizmi zemljišta (bakterije, alge, gljivice, streptomicete itd.) i usljed toga i oni sadrže neorganska i organska fosforna jedinjenja,  $P_{\text{neorg}}$  i  $P_{\text{org}}$ . Po završetku životnog ciklusa nekog organizma nastupa mikrobiološka razgradnja ostataka biomase i u nastavku se dio transformisane organske supstance humifikuje a dio se mineralizuje. Tokom razgradnje organskih ostataka oslobađaju se ortofosfatni joni, a intermedijerno i prostija organska fosforna jedinjenja (Emsley, 1980). Sve to privremeno prelazi u zemljišni rastvor. Zavisno od uslova u zemljištu, oslobođeni fosfor je ponovo na raspolaganju biljkama i mikroorganizmima.

Unošenjem neorganskih vještačkih đubriva, fosforni rezervoar zemljišta se obogaćuje sa  $P_{\text{neorg}}$ , a unošenjem stajskog đubriva se fosforni rezervoar obogaćuje istovremeno sa  $P_{\text{neorg}}$  i  $P_{\text{org}}$ .

Kao rezultat hemijskih osobina fosfornih jedinjenja, zatim, sastava zemljišta i fizičko-hemijskih uslova koji vladaju u njemu, u vodenoj fazi, tzv. zemljišnom rastvoru nalazi se vrlo mala količina neorganskih i organskih fosfornih jedinjenja. Glavni dio fosfornog rezervoara zemljišta čini fosfor u definisanim čvrstim fazama ili fosfor asociiran sa čvrstim fazama. Prema tome, najgrublja slika raspodjele ukupnog fosfora pokazuje sljedeće:

**a) Fosfor u zemljišnom rastvoru.** Male količine neorganskog P u obliku ortofosfatnih anjona – koliko dozvoljavaju proizvodi rastvorljivosti teško rastvorljivih ortofosfata Ca, Mg, Al, Fe i Mn kao i sorpcione ravnoteže (vidjeti niže), nalaze se u zemljišnom rastvoru. Pored navedenog  $P_{\text{neorg}}$ , u zemljišnom rastvoru se nalazi i mala količina  $P_{\text{org}}$ , tj. organskih fosfornih jedinjenja, kao što su fosforni estri, fosforni alkoholi, fosforni šećeri i fosfati vezani za fulvokiseline. Količina fosfora koja se nalazi u zemljišnom rastvoru vrlo je bitna jer, kako će biti pokazano, taj fosfor je uglavnom neposredno usvojiv od strane biljaka i mikroorganizama. Prema tome, to je neposredno pristupačni fosfor.

U zemljišnom rastvoru se uspostavljaju ravnoteže disocijacije fosforne kiseline:



Kao što se vidi, ukupna količina fosfata u zemljišnom rastvoru se raspodjeljuje na pojedine jonske vrste u zavisnosti od pH zemljišta, što je prikazano u tabeli 1.

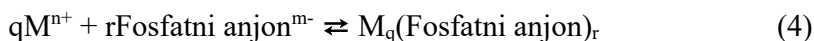
Tabela 1. Sadržaj ortofosfata (%) u vodi pri različitim pH (Emsley, 1980)  
Table 1. The content of orthophosphates (%) in water at different pH

pH	5	6	7	8	9
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	vrlo malo				
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	99	94	61	14	2
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	6	39	86	98
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	vrlo malo				

Svaka promjena pH u zemljištu, bez obzira da li je izazvana prirodnim putem (stvaranje raznih kiselina, jonska izmjena H<sup>+</sup> ili OH<sup>-</sup> jona), ili agrotehničkim mjerama (na primjer, dodavanje kreča ili krečnjaka), izaziva preraspodjelu fosfatnih anjona.

**b) Ravnoteže fosfatnih anjona sa čvrstim fosfatnim fazama.** Ortofosfatni anjoni, pored toga što zadovoljavaju međusobne pH-zavisne ravnoteže unutar zemljišnog rastvora (tačka a), oni stoje u ravnoteži i sa svojim čvrstim, teško rastvorljivim solima. Sem toga, stoje u ravnoteži i sa svojom sorbovanom frakcijom na najraznovrsnijim čvrstim fazama (vidjeti pod c).

Taložne ravnoteže (4) između nekog fosfatnog anjona u rastvoru sa njegovim čvrstim fazama, kao što su razni fosfati Ca, Fe, Al, Mg itd., određena je proizvodom rastvorljivosti datog fosfata (4a):



$$P_{\text{rastv}} = [M^{n+}]^q \cdot [\text{Fosfatni anjon}^{m-}]^r \quad (4a)$$

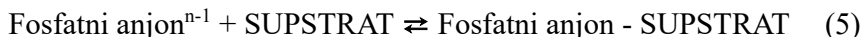
Većina ortofosfata metala, naročito sa tercijarnim fosfatnim jonom, ima vrlo male proizvode rastvorljivosti (reda veličine od 10<sup>-20</sup> do 10<sup>-110</sup>), prema tome i vrlo malu rastvorljivost, tj. koncentraciju u zemljišnom rastvoru. Tako, na primjer, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ima proizvod rastvorljivosti P<sub>rastv</sub> = [Ca<sup>2+</sup>]<sup>3</sup> · [PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>]<sup>2</sup> = 2,0 · 10<sup>-29</sup>. Kad bi ovo jedinjenje bilo suspendovano u čistoj vodi, koncentracija fosfora u rastvoru iznosila bi 2,14 · 10<sup>-6</sup> mol/l ili 66,4 μg/l.

Stvarne koncentracije  $P_{\text{neorg}}$  u zemljišnom rastvoru kao rezultat zadovoljavanja sve tri pomenute ravnoteže (tačke a-c) za različita zemljišta variraju u širokim granicama, od ispod  $10^{-7}$  do preko  $10^{-5}$  mol/l (0,003 do 0,3 ppm, ili 3,1 do 310  $\mu\text{g/l}$ ) (Russell, 1961).

Zemljišni rastvor zbog ograničenja nametnutih pomenutim ravnotežama, sadrži često više  $P_{\text{org}}$  od  $P_{\text{neorg}}$ . Međutim, za razliku od  $P_{\text{neorg}}$  organski fosfor u zemljišnom rastvoru biljke uglavnom ne preuzimaju direktno, vjerovatno zbog njegove koloidne prirode. Glavni dio ove frakcije  $P_{\text{org}}$  je asociran sa ćelijama mikroorganizama (Hannapel *et al.* 1964).

Svaka promjena anjonskog dijela taložnih ravnoteža (4) (na primjer, „trošenje” fosfatnih jona iz zemljišnog rastvora od strane biljaka ili mikroorganizama, ili dodavanje fosfornih đubriva), kao i promjene kationskog dijela (promjena koncentracije Ca, Fe, Al i Mg prirodnim procesima ili antropogenim dejstvom), izazvaće pomjeranje ravnoteže, tj. promjenu koncentracije ukupnog fosfora u zemljišnom rastvoru. Istovremeno se pomjeraju i ravnoteže 1-3, tj. mijenja se odnos između koncentracija pojedinih fosfatnih jona. Sve to zajedno znači da je došlo do promjene ukupne količine pristupačnog fosfora u zemljišnom rastvoru kao i do promjene količine pojedinih vrsta pristupačnog fosfora.

**c) Fosfor u adsorpcionim ravnotežama i okludovani P.** Kao što je pomenuto, fosfatni joni i organska fosforna jedinjenja u zemljišnom rastvoru u principu mogu da stoje u ravnoteži sa svojom frakcijom koja je sorbovana na raznim sastojcima zemljišta, kao što su oksidi i hidroksidi Fe(III) i Al, karbonati, hidroksidi Mg, čvrste fosfatne faze (tačka b), huminske supstance i silikati.



Sorbovana frakcija fosfora predstavlja nedovoljno definisani dio fosfornog rezervoara zemljišta, jer su fosfatni anjoni vezani za svoje supstrate raznovrsnim mehanizmima kao što su fizička adsorpcija, jonska izmjena, građenje fosfatnih jedinjenja reakcijom sa površinom supstrata (na primjer, građenje  $\text{FePO}_4$  na površini  $\text{Fe(OH)}_3$ , građenje  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  na površini  $\text{CaCO}_3$ , ili građenje nekog od složenih kompleksa tipa silikat-organska supstanca-metalni jon-fosfatni anjon (Boers i De Bles, 1991). Samo se neki od ovih načina vezivanja fosfora mogu selektivno utvrditi. Isto tako, samo u nekim slučajevima se mogu pouzdano

razlikovati ovakvi sorbovani oblici od okludovanih oblika, na primjer, kad je fosfatni anjon nestehiometrijski vezan unutar neke čvrste faze, kao što su oksidi i hidroksidi Fe (III) i Al, ili huminske supstance.

Dok se ravnoteže unutar zemljišnog rastvora (1-3) ili taložne ravnoteže (4) uspostavljaju praktično trenutno pri svakoj promjeni koncentracije fosfatnih jona, dotle je za uspostavljanje sorpcionih ravnoteža (5) potrebno znatno više vremena, jer ti procesi zavise od difuzionih procesa – koji zavise od sadržaja vlage i od agrotehničkih mjera koji imaju kao efekat miješanje zemljišta (oranje, kopanje i sl.).

### USVAJANJE FOSFORA OD STRANE BILJKE

Fosfat koji se nalazi slobodan u zemljišnom rastvoru, dijelom će biti usvojen od strane biljaka i mikroorganizama, a djelom će doći do stvaranja teško rastvorljivih fosfata Ca, Mg, Al, Fe i Mn, a dio može biti ugrađen u huminski kompleks.

Biljke mogu usvajati  $\text{HPO}_4^{2-}$  iako obično ne tako lako kao  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Zastupljenost primarnog i sekundarnog ortofosfatnog jona u zemljišnom rastvoru zavisi od pH vrijednosti (tabela 1).

Apsorpcija fosfata od strane biljaka još uvijek je nedovoljno jasan proces. Primjenom radioaktivnog fosfora ( $^{32}\text{P}$ ) ustanovljeno je da ortofosfat podliježe procesu esterifikacije da bi se apsorbovao preko korijena biljke (Loughman, 1978). Biljke mogu preuzimati ortofosfat iz zemljišnog rastvora i preko gljivica, koje žive u simbiozi sa korijenom biljke (Li *et al.*, 1977).

Neke biljke su se tokom procesa evolucije adaptirale na niske koncentracije pristupačnog P i imaju dobar rast čak i pri koncentraciji ortofosfata nižoj od  $10^{-6}\text{M}$ . U stvari, brzina oslobađanja P iz njegovih teško rastvornih soli ili iz adsorptivnog kompleksa je važnija za biljku od aktualne koncentracije neposredno pristupačnog P. Da bi se ostvario optimalan rast biljke, brzina oslobađanja fosfata iz čvrste faze zemljišta, mora biti najmanje jednaka brzini usvajanja fosfata preko korijena (vidjeti odjeljak 5).

Količina fosfora koju biljka usvaja je specifična s aspekta vremena, fizičko-hemijskih uslova u zemljištu i vrste biljke.

Prisustvo jona gvožđa i aluminijuma u zemljišnom rastvoru, u velikoj mjeri ometa usvajanje P. Tako je u nekim zemljištima, sa nižim pH ili stepenom zaštićenosti izmjenljivog kompleksa baznim katjonima,

uočen veći odgovor biljke na primijenjena đubriva, iako je količina pristupačnog P, određena uobičajenim metodama, bila značajno velika (Birch, 1953). Na osnovu savremenih agrohemijskih saznanja, ova naizgled paradoksalna pojava, može se objasniti hemijskim reakcijama koje se odvijaju u zemljišnom rastvoru. Naime, kalcizacijom, tj. povišenjem pH, snižava se koncentracija Fe(III) odnosno Al jona u zemljišnom rastvoru zbog stvaranja hidroksida ili aluminata. Pri takvim uslovima, novooslobođeni fosfatni joni koji ulaze u zemljišni rastvor ne bivaju više taloženi (4, 4a), kao  $\text{FePO}_4$  odnosno  $\text{AlPO}_4$ , već stoje na raspolaganju biljkama.

Pri kalcizaciji je u velikom broju slučajeva evidentirano povećano usvajanje P od strane biljke. Osim toga, dodatkom kreča zemljištu se obično intenzivira razlaganje organske supstance, približavanjem reakcije zemljišta neutralnoj. Takođe se omogućava bolji rast korijena biljke, vjerovatno zbog uticaja na strukturu zemljišta, jer se kalcizacijom obično poboljšava vodni, vazdušni i toplotni režim zemljišta.

Rast biljke je često u značajnoj statističkoj korelaciji sa frakcijom rastvorljivih oblika neorganskog i organskog P (Turner i Lambert, 1985), što znači da biljka direktno ili indirektno usvaja nešto od ovih oblika. U nekim krečnjačkim zemljištima pod zasalom kukuruza, nađeno je da P asociiran sa Fe i saloidni P (slobodni i izmjenjivački vezani fosfati) kontrolišu pristupačnost P tj. količinu koju biljka preuzima iz zemljišnog rastvora (Vig *et al.*, 2000). Na osnovu prinosa pšenice u slabo kiselom zemljištu, Smith (1965) je zaključio da je Al-fosfat glavni izvor fosfata.

Ispitujući pristupačni P u zemljištima, koja potiču od krečnjačke i nekrečnjačke matične stijene, Hanley (1962) je istakao da biljke preferencijalno usvajaju Al-fosfat, da je Fe-fosfat značajno, a Ca-fosfat samo malo učestvovao u ishrani biljaka.

## MEHANIZMI OSLOBAĐANJA FOSFORA U ZEMLJIŠNI RASTVOR

Razmatranja u prethodnim odjeljcima pokazuju da su od ključnog značaja za rast biljaka sastav zemljišnog rastvora i faktori koji pomjeranjem ravnoteža 1-5 omogućavaju dopunjavanje zemljišnog rastvora fosfatnim jonima, tj. obezbjeđivanje pristupačnog fosfora. Stoga je bitno poznavati mehanizme po kojima u nekom zemljištu može da teče proces obezbjeđivanja fosfatnih jona u zemljišnom rastvoru.

U literaturi se vrlo često pojam pristupačnog fosfora koristi u označavanju količine P koja se nalazi u zemljišnom rastvoru i koju biljka usvaja tokom svog životnog ciklusa, ali i frakcije fosfatnih vrsta u zemljištu koju biljka pri datim ekohemijskim uslovima može da preuzima iz fosfornog rezervoara zemljišta.

Prema tome, za biljku je od posebnog značaja sadržaj pristupačnog fosfora, kako onog neposredno pristupačnog koji se nalazi u zemljišnom rastvoru, tako i onog potencijalno pristupačnog koji će u okviru biogeo-hemijskog ciklusa da pređe u zemljišni rastvor.

Neposredno pristupačni fosfor predstavljaju neorganski oblici P u zemljišnom rastvoru, skoro isključivo kao ortofosfati.

Jednoznačnu i opštevažeću definiciju pristupačnog fosfora nije moguće dati, što proizilazi i iz posmatranih ravnoteža. Tako, u većini zemljišta najvažniji oblici potencijalno pristupačnog P su organski, dok su neorganski oblici različiti od ortofosfata uglavnom nepristupačni. Kod velikog broja obrađivanih zemljišta organski P je od malog neposrednog značaja za biljku. Usljed odvijanja mikrobiološke razgradnje organskih jedinjenja fosfora, tzv.  $P_{org}$  postepeno biva pretvoren u ortofosfatne jone. Zato Friend i Birch (1960) ističu da je sadržaj organskog P značajan za predviđanje pristupačnog fosfora. S tim u vezi neki istraživači smatraju da je sadržaj organskog fosfora važan samo u zemljištima tople klimatske zone (Eid *et al.* 1951) ili zemljištima sa pH preko 5,5 jer u kiselijim zemljištima mineralizacija teče sporije (Semb i Uhlen, 1954).

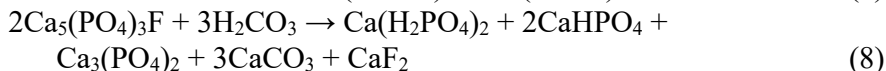
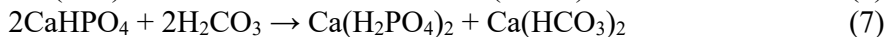
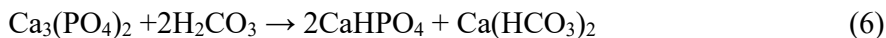
Potencijalno pristupačni neorganski P teži da se akumulira u najstabilnijem obliku za date uslove u zemljištu. Tako će u krečnjačkom zemljištu potencijalno pristupačni neorganski P biti u obliku jedinjenja rastvorljivih u kiselinama, a u kiselom zemljištu biće pretežno u adsorbovanom obliku.

U nastavku biće razmatrani pojedini mehanizmi oslobađanja ortofosfata u zemljišni rastvor.

#### **a) Rastvaranje teško rastvorljivih fosfata pod uticajem kiselina.**

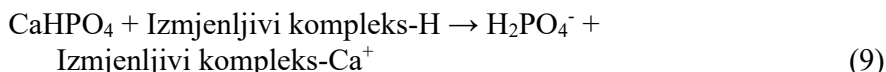
Uticajem zemljišnih kiselina, nastalih tokom procesa mineralizacije ili kao izlučevine korijena biljke, gljivica i bakterija u rizosferi (ugljena, mravlja, sirćetna, oksalna, vinska, limunska itd.) povećava se koncentracija pristupačnog fosfora. Tako se i fosforiti i apatiti postepeno razlažu na sljedeći način:





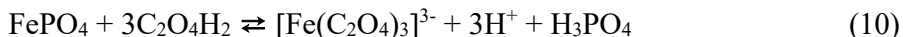
Pristupačnost teško rastvorljivih fosfata zavisi i od veličine njegovih čestica i strukture. Na primjer, kristalni apatiti se znatno teže rastvaraju i manje su pristupačni od amorfnih apatita.

**b) Rastvaranje teško rastvorljivih fosfata pod uticajem supstitucione kiselosti zemljišta.** Rastvaranje takvih fosfata se ostvaruje i pod uticajem supstitucione kiselosti zemljišta, koju predstavljaju  $\text{H}^+$  joni adsorbovani na površini izmjenljivog kompleksa zemljišta.



Pored toga, djelovanjem nitrifikatora i sulfifikatora nastaju azotna i sumporna kiselina, koje rastvaraju fosfate u zemljištu. Iz tog razloga, neki istraživači predlažu primjenu stabilizovanog otpadnog mulja, koji sadrži bakterije koje oksiduju redukovane oblike sumpora, na primjer *Thiobacilli*, u kombinaciji sa sumporom i stijenskim apatitom kao djubrivom (Cantin *et al.*, 1999).

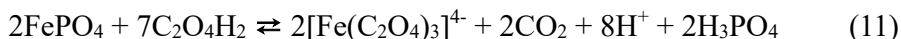
**c) Rastvaranje teško rastvorljivih fosfata Fe(III) i Al stvaranjem stabilnih kompleksa sa katjonom.** Osim efekta rastvaranja, neke organske kiseline će preko svojih anjona (oksalatni, citratni i tartaratni) stvarati helatna jedinjenja velike stabilnosti sa Fe (III)-jonima i Al-jonima, oslobađajući fosfate adsorbovane na površini Fe- i Al-oksida i hidroksida. Na primjer, sa oksalnom kiselinom:



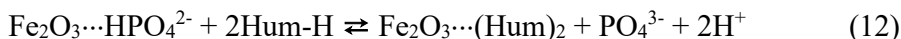
Tako su Ae *et al.* (1990) pokazali da grašak može rastvoriti Fe-fosfat zahvaljujući lučenju helatirajućih organskih kiselina preko korijena. Pored toga, korijenske ćelije mrkve koje proizvode velike količine limunske kiseline, koriste  $\text{AlPO}_4$  kao izvor fosfora (Koyama *et al.*, 1990).

**d) Oslobađanje fosfatnog anjona redukcijom Fe (III)-fosfata ili – supstrata pomoću organskih kiselina.** Organski anjoni osim kao

helatirajući agensi mogu imati i redukujuće dejstvo (Gardner *et al.*, 1983) pretvarajući teško rastvorljive oblike fosfornih jedinjenja (Fe(III)-fosfate i hidrokside/oksidi) u rastvorljivije. Na primjer, redukcija Fe(III) sa oksalnom kiselinom:



**e) Oslobođanje adsorbovanog fosfora kompetitivnom zamjenom.** Oslobođanje adsorbovanog P može biti posljedica kompeticione zamjene organske supstance sorbovane na površini koloidnih čestica seskvioksida, ali i izmjene fosfata sa silikatnim anjonom (Tan, 1982), na primjer, reakcione šeme:



Proučavajući adsorpciju P kod krečnjačkih zemljišta, Holford i Mattingly (1975) pretpostavljaju da bi P koji je adsorbovan na mjestima niske energije na površini  $\text{CaCO}_3$ , bio brže oslobođen u zemljišni rastvor u odnosu na fosfat adsorbovan hidratisanim oksidima Fe(III). Ova studija je pokazala da su procesi sorpcije i desorpcije P funkcija površine krečnjačkih čestica. U skladu sa tim konceptom su i rezultati analize oblika P u zemljištu prije i poslije ekstrakcije sa 0,01M  $\text{CaCl}_2$  i vodom. Naime, primjenom nuklearne magnetne rezonance (NMR) je utvrđeno da ova frakcija pristupačnog P predstavlja kombinaciju rastvorljivog i slabo adsorbovanog P, najviše u obliku  $\text{CaHPO}_4$  i  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (McDowell *et al.*, 2002).

**f) Oslobođanje fosfatnog jona iz  $\text{FePO}_4$  zamjenom sa hidroksilnom grupom.** Uticaj povećanja pH na oslobođanje fosfora u zemljišni rastvor se dovodi u vezu sa kompetitivnom zamjenom fosfatnog sa hidroksilnim anjonom (Russell, 1961). Zato je kalcizacija, kao jedna od agrotehničkih mjera "popravke" kiselih zemljišta, od posebnog značaja za njihov fosforni status.

**g) Oslobođanje fosfatnog jona redukcijom Fe(III).** U zemljištima sa niskim oksidacionim potencijalom, neki oblici fosfora koji se inače smatraju nepristupačnim, na primjer Fe(III)-fosfat, može postati pristupačan, jer prelazi u rastvorljiviji Fe(II)-fosfat (Gasser, 1956). To

može da bude posljedica dejstva sulfat - redukujućih bakterija, koje proizvode H<sub>2</sub>S.

**h) Oslobađanje fosfatnog jona mineralizacijom organske supstance.** Fosfor u zemljišnoj organskoj supstanci može da bude vezan na više načina. Najznačajniji je fosfor koji je vezan u obliku ortofosfata: esterifikovan, kao što je slučaj kod mnogih huminskih supstanci i fosfolipida, zatim sorbovan u obliku složenih kompleksa (Boers i De Bles, 1991), ali i kao okludovan u organskoj supstanci.

Važni faktori koji utiču na mineralizaciju organske supstance su: Eh, vlažnost zemljišta, temperatura i pH. Smanjenjem vlažnosti odnosno povećavanjem Eh, stvaraju se pogodni uslovi za povećano aerobno razlaganje organske supstance zemljišta (Miller *et al.*, 2001). Takođe, povišenje temperature izaziva povećanu razgradnju. S druge strane, povišenje pH vrijednosti kod kiselih zemljišta će omogućiti oslobađanje fosfata sorbovanih na hidratisanim oksidima i time povećati aktivnost mikroorganizama. Kod alkalnih zemljišta, snižavanjem pH će se osloboditi fosfati iz Ca-fosfata, što će izazvati intenzivniju mineralizaciju organskog P.

Posebno značajnu ulogu u procesu mineralizacije organskog P u zemljištu imaju enzimi fitaza i fosfataza, koje proizvode mikroorganizmi, gljivice i korijen biljke. Tako se pod uticajem enzima fitaze razlaže fitin, preko fitinske kiseline i inozitol-fosfata, do ortofosfatnog jona. Na ishod razlaganja fitina i njegovih derivata utiče reakcija zemljišta. U kiselim zemljištima fitin može stvarati nerastvorljive i stabilne Fe- i Al-fitate, koji su otporni na defosforilizaciju. U alkalnim i krečnim zemljištima, kao i pri kalcizaciji kiselih zemljišta, može doći do stvaranja umjereno labilnih Ca-soli fitinske kiseline, koje se brže mineralizuju (He i Li, 1987; Rashid i Leonard, 1973).

Aktivnost fosfataze zavisi od vrste biljke (Helal, 1990) i naročito je izražena u rizosferi mladih i višegodišnjih biljaka (Burns *et al.*, 1989; Fox i Comerford, 1992). Kroehler i Linkins (1988) naglašavaju da količina neorganskog fosfora proizvedenog enzimatskom hidrolizom organskog P može da obezbijedi čak do 65% godišnjih potreba nekih biljaka. Dakle, dejstvom enzima fosfataze, nukleoprotein će se defosforilizovati uz oslobađanje fosfata. Fosfataza ubrzava hidrolizu fosfatnih estara, koja inače traje stotinama godina.



Enzimatska aktivnost zavisi i od osobina i sastava zemljišta. Na primjer, sorpcijom enzima na površini minerala gline, oksida i huminskih supstanci slabi njihova aktivnost (Nannipieri *et al.*, 1988).

U mnogim zemljištima je organska supstanca odgovorna za vezivanje fosfora. Mineralizacija organske supstance nema kao obavezni rezultat stvaranje trajno pristupačnog fosfora, već često dolazi do neposredne imobilizacije rastvorljivog P njegovim usvajanjem od strane mikroorganizama. Stepenn mineralizacije i imobilizacije fosfora zavisi od odnosa C/P u organskoj supstanci. Ukoliko je taj odnos viši od 300, favorizovana je imobilizacija (Black i Goring, 1953), jer je koncentracija pristupačnog P manja od potreba mikroorganizama koji obavljaju razlaganje organske supstance. Suprotno, ako je C/P manji od 200 dolazi do prevodjenja u pristupačni oblik. Odnos C/P u organskoj supstanci opada sa smanjenjem veličine čestica (Makarov *et al.*, 2003), što bi značilo da je sadržaj organskog P obično veći u zemljištima sa većom količinom frakcija gline i praha.

Pri razlaganju zrele organske supstance, sav pristupačni neorganski P može biti pretvoren u organski-mikrobiološki P (Birch, 1961). Dodavanjem mineralnog P zemljištu povećava se brzina razlaganja organske supstance uz oslobađanje P vezanog za nju (McCall *et al.*, 1956).

Generalno gledano, na osnovu analiza dijagrama rastvorljivosti zajedno sa podacima o fracionisanju P, može se zaključiti da oblici P prisutni u zemljišnom rastvoru ili podložni da budu oslobođeni u zemljišni rastvor, predstavljaju zapravo kombinacije fosfata asociiranih sa Al, Fe i Ca (McDowell i Sharpley, 2003).

Kako je pokazano, koncentracija pristupačnog P u zemljišnom rastvoru je kontrolisana ravnotežom između zemljišnog sorptivnog sistema, zemljišnog rastvora i precipitovanih P jedinjenja. Kao rezultat usvajanja od strane biljaka, koncentracija P u zemljišnom rastvoru naglo opada, dok raste nakon primjene naročito u vodi rastvorljivih fosfornih đubriva. Tako ukoliko je koncentracija P u zemljišnom rastvoru mala, fosfor će se desorbovati iz sorptivnog sistema zemljišta do stepena koji odgovara rastvorljivosti najmanje stabilnog jedinjenja (Sparks, 1999). S druge strane, kada se u zemljište unosi višak P, sorptivni sistem će postajati više zasićen fosforom, sve do tačke kada počinje taloženje teško rastvorljivih jedinjenja (Larsen, 1967). Mnogi radovi su pokazali da je kinetika oslobađanja P različita u zavisnosti od tipa zemljišta (Garcia-Rodeja i Gil-Sotres, 1997; Sharpley, 1983). Zbog poteškoća u

razlikovanju procesa rastvaranja od procesa desorpcije, ne može se tačno reći koji od ova dva procesa kontroliše brzinu oslobađanja P. Zato se kinetika oslobađanja P definiše kao proces kombinovanog dejstva rastvaranja i desorpcije.

Desorpcija može biti dominantan proces u obogaćivanju zemljišnog rastvora fosforom u slučaju neutralnih i alkalnih zemljišta i u ranim fazama rasta biljke, dok u kasnijim fazama rasta, rastvaranje mineralnog P predstavlja glavni proces (Holford, 1997).

Kod kiselih planinskih zemljišta, za koja je karakteristična akumulacija organske supstance i organskog P, brzina mineralizacije organskog P određuje pristupačnost P kako navode Makarov *et al.* (1997).

Pokušaj prevazilaženja problema u definisanju pristupačnog fosfora bilo je uvođenje fosfatnog potencijala zemljišta. Schofield-ov fosfatni potencijal je, u stvari, negativni logaritam aktiviteta monokalcijum fosfata u rastvoru (Schofield, 1955; Wild, 1964). Prednost uvođenja fosfatnog potencijala zemljišta ogleda se u tome što ovaj parametar predstavlja izvjesnu mjeru intenziteta sa kojim zemljište drži najlakše izmjenljive fosfate. Međutim, utvrđeno je da je fosfatni potencijal koristan da opiše rastvorljivost zemljišnog P, ali ne i za predviđanje pristupačnosti (Wild, 1964). Russell (1961) naglašava da je u određenim kiselim zemljištima potencijal Al- i Fe-fosfata važniji od potencijala Ca-fosfata.

Fosfatni status zemljišta određivan u laboratoriji ili staklenoj bašti, mora biti prihvaćen sa velikim oprezom, čak i u regionima sa umjerenom klimom. Naime, kao što se vidi iz priloženog, količina pristupačnog fosfora zavisi od velikog broja faktora koji utiču na prikazane ravnoteže, zatim zavisi od vrste biljaka, agrotehničkih mjera, ali i od zapremine zemljišta koja je zauzeta korijenovim sistemom biljke, jer korijen biljke preko svojih izlučevina jako utiče na zemljišni rastvor. Pored toga, zemljište sadrži razgradivu organsku supstancu u kojoj se takođe nalazi potencijalno pristupačni P, a koja nije uniformno raspoređena.

## LITERATURA

- Ae, N., Arihara, J., Okada, K., Yoshihara, T. and Johansen, C. (1990): Phosphorus uptake by Pigeon Pea and its role in cropping systems of the Indian subcontinent, *Science*, 248, 477-480.

- Birch, H.F. (1953): *J. agric. Sci.*, 42, 229 i 329; cit. po Hesse.
- Birch, H.F. (1961): *Pl. Soil*, 15, 347; cit. po Hesse.
- Black, C.A. and Goring, C.A. I. (1953): U: Pierre and Norman (Eds), *Soil and Fertilizer Phosphorus*, Academic, N.Y.
- Boers, P. and De Bles, F. (1991): Ion concentrations in interstitial water as indicator for phosphorus release processes and reactions, *Wat. Res.*, 25, 591-598.
- Burns, R.G., Alstrom, S., Burton, C.C. and Darnall, A.M. (1989): Cyanogenic microbes and phosphatase enzymes in the rhizosphere: properties and prospects for manipulation, U: Vancura, V. and Kung F. (Eds.) *Interrelationships between Microorganisms and Plants in Soil*, *Developments in Soil Science*, 18, Elsevier, 191-199.
- Cantin, P., Karam, A. and Guay, R.(1999): Solubilization of phosphorus from apatite by sulfuric acid produced from the microbiological oxidation of sulfur, U: Berthelin, et al. (Ed), *Effect of Mineral-Organic-Microorganism Interaction on Soil and Freshwater Environments*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 247-252.
- Eid, M.T., Black. C.A. and Kempthorne, O. (1951): *Soil Sci.*, 71, 361; cit. po Hesse.
- Emsley, J. (1980): *The Phosphorus Cycle*, U: Hutzinger, O. (Ed.), *The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 1. Part A, Springer-Verlag, Berlin, 147-167.
- Fox, T.R. and Comerford, N.B. (1992): Rhizosphere phosphatase activity and phosphatase hydrolyzable organic phosphorus in two forested spodosols, *Soil Biol. Biochem.*, 24, 579-583.
- Friend, M.T. and Birch, H.F. (1960): *J. agric. Sci.*, 54, 341; cit. po Hesse.
- Garcia-Rodeja, I. and Gil-Sotres, F. (1997): Prediction of parameters describing phosphorus-desorption kinetics in soils of Galicia (Northwest Spain), *J. Environ. Qual.*, 26, 1363-1369.
- Gardner, W.K., Barber, D.A. and Parberry, D.G. (1983): The acquisition of phosphorus by *Lupinus albus* L. III. The probable mechanism by which phosphorus movement in the soil/root interface is enhanced, *Plant and Soil*, 70, 107-124.
- Gasser, J.K.R. (1956): VI Congr. int. Sci. Soil Rapp. C., 479; cit. po Hesse.
- Hanley, K. (1962): *Irish J. agric. Res.*, 1, 192; cit. po Hesse.
- Hannapel, R.J., Fuller, W. H. and Fox, R.H. (1964): *Soil Sci.*, 97, 421; cit. po Hesse.
- He, T. and Li, S. (1987): On the fractionation of organic phosphorus in soil by Bowman-Cole's method, *Acta Pedol. Sin.*, 24 (2), 152-159.
- Helal, H.M. (1990): Varietal differences in root phosphatase activity as related to the utilization of organic phosphates, *Plant and Soil*, 123, 161-163.
- Hesse, P.R. (1971): *A Textbook of Soil Chemical Analysis*, Chemical Publishing Co., Inc., New York, 255-300.

- Holford, I.C.R. (1997): Soil phosphorus: its measurement, and its uptake by plants, *Aust. J. Soil Res.*, 35, 227-239.
- Holford, I.C.R. and Mattingly, G.E.G. (1975): The high- and low-energy phosphate adsorbing surfaces in calcareous soils, *J. Soil Sci.*, 26, 407-417.
- Koyama, H., Ojima, K. and Yamaya, T. (1990): Utilization of anhydrous aluminum phosphate as a sole source of phosphate by a selected carrot cell line, *Plant Cell Physiol.*, 31, 173-177.
- Kroehler, C.J. and Linkins, A.E. (1988): The root surface phosphatases of *Eriophorum vaginatum*: Effects of temperature, pH, substrate concentration and inorganic phosphate, *Plant and Soil*, 105, 3-10.
- Larsen, S. (1967): Soil phosphorus. *Adv. Agron.* 19, 151-210.
- Li, X.L., George, E., Marschner, H. and Zhang, J., L. (1977): Phosphorus acquisition from compacted soil by hyphae of a mycorrhizal fungus associated with the red clover (*Trifolium pratense*), *Can. J. Bot.*, 75, 723-729.
- Loughman, B.C. (1978): Metabolic factors and the utilization of phosphorus by plants, U: Phosphorus in the Environment, Ciba Foundation Symposium 57, Amsterdam, 155.
- Makarov, M.I., Haumaier, L., Zech, W. and Malysheva, T.I. (2003): Organic phosphorus compounds in particle-size fractions of mountain soils in the northwestern Caucasus, *Geoderma*, 118, 101-114.
- Makarov, M.I., Malysheva, T.I., Haumaier, L., Alt, H.G. and Zech, W. (1997): The forms of phosphorus in humic and fulvic acids of a toposequence of alpine soils in northern Caucasus, *Geoderma*, 80, 61-73.
- McCall, W.W., Davis, J.F. and Lawton, K. (1956): *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, 20, 81; cit. po Hesse.
- McDowell, R.W. and Sharpley, A.N. (2003): Phosphorus solubility and release kinetics as a function of soil test P concentration, *Geoderma*, 112, 143-154.
- McDowell, R.W., Condron, L.M., Mahieu, N., Brookes, P.C., Poulton, P.R. and Sharpley, A.N. (2002): Analysis of potentially mobile phosphorus in arable soils using solid state nuclear magnetic resonance, *J. Environ. Qual.*, 31, 450-456.
- Miller, A.J., Schuur, E.A.G. and Chadwick, O.A. (2001): Redox control of phosphorus pools in Hawaiian montane forest soils, *Geoderma*, 102, 219-237.
- Nannipieri, P., Ceccanti, B. and Binachi, D. (1988): Characterization of humus-phosphatase complexes extracted from soil, *Soil. Biol. Biochem.*, 20, 683-691.
- Rashid, M.A. and Leonard, J.D. (1973): Modifications in the solubility and precipitation behaviour of various metals as a result of their interaction with sedimentary humic acid, *Chem. Geol.*, 11, 89-97.
- Russell, E.W. (1961): *Soil Conditions and Plant Growth*, 9<sup>th</sup> edn., Longmans, 483-487.

- Schofield, R.K. (1955): *Soil Fertil*, 18, 373; cit. po Hesse.
- Semb, G. and Uhlen, G. (1954): *Acta agric. scand.*, 5, 44; cit. po Hesse.
- Sharpley, A.N. (1983): Effect of soil properties on the kinetics of phosphorus desorption, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47, 462-467.
- Smith, A.N. (1965): *Pl. Soil.*, 22, 314; cit. po Hesse.
- Sparks, D.L. (1999): Kinetics and Mechanisms of Chemical Reactions at the Soil Mineral/Water Interface, U: Sparks, D.L. (Ed.), *Soil Physical Chemistry*, 2<sup>nd</sup> edition CRC Press, Boca Raton FL, 135-191.
- Tan, H.K. (1982): *Principles of Soil Chemistry*, New York and Basel, 172-178.
- Turner, J. and Lambert, M.J. (1985): Soil P forms and related tree growth in a long-term *Pinus radiata* phosphate fertilizer trial, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 16, 275-288.
- Vig, A.C., Yash-Pal, Saroa, G.S., and Bahl, G.S. (2000): Forms of P and efficacy of different soil test for P extractability in calcareous soil, *J. Ind. Soc. Soil Sci.*, 48, 527-532.
- Wild, A. (1964): *Nature, Lond.*, 203, 326; cit. po Hesse.

*A. Topalović, P. Pfendt, N. Perović, L. Pfendt*

## SOIL PHOSPHORUS: MECHANISMS OF ITS RELEASE INTO SOIL SOLUTION AND ITS UPTAKE BY PLANT

### *Summary*

Phosphorus is one of the most important nutrients for plants the content of which can be a limiting factor in agricultural production. Among the numerous P forms in soil, the one of special importance for plant is the content of available P, both as that directly available in soil solution and as that potentially available which comes into soil solution during the biogeochemical cycle. The inorganic forms of phosphorus in soil solution, almost exclusively as orthophosphates, present directly available P. The release of phosphate ion into soil solution is achieved by dissolution of slightly soluble phosphates, competitive exchange of adsorbed phosphates, reduction of some slightly soluble phosphates, such as by the mineralization of organic matter. The plants and microorganisms uptake some quantity of released orthophosphate ions and the rest comes into pH-dependent equilibria such as into equilibria with its solid slightly soluble salts and sorbed fraction on the various solid phases.