

## Jesu li nanognojiva budućnost gnojidbe?

Prof. dr. sc. Vladimir Vukadinović

Poljoprivreda je najvažniji dio globalnog gospodarstva jer proizvodi i osigurava hranu, ali je istovremeno poljoprivredno zemljište, posebice plodno, sve oskudniji resurs zbog eksponencijalnog porasta broja stanovnika, sve jačeg industrijskog i komunalnog onečišćenja, krčenja šuma, erozije, širenja pustinja (dezertifikacije), učinka klimatskih promjena i dr. Stoga je neophodno brzo poboljšati efikasnost gnojiva i gnojidbe kako bi se povećala proizvodnja hrane na postojećem poljoprivrednom zemljištu, ali uz što manji štetan utjecaj na okoliš.

Gnojiva su esencijalni faktori rasta, razvoja i postizanja visokog prinosa poljoprivredne proizvodnje, ali zbog njihove relativno niske agronomске učinkovitost uzrokovane *biotskim* (biljnim) i *abiotiskim* (vanjskim) utjecajima, kao što su gubici povezani s ispiranjem, volatilizacijom, denitrifikacijom, fiksacijom (kemijskom, fizikalnom i biološkom), retrogradacijom do netopivih i biljkama nepristupačnih spojeva uzrok su velikog broja problema i konačno nedovoljne proizvodnje hrane. Prosječno se gnojidbom ne iskoristi i/ili izgubi u okoliš 80-90 % fosfornih te 40-70 % dušičnih i kalijevih gnojiva što često dovodi do primjene visokih doza uz ekološke probleme, odnosno zagađenje voda, zraka i hrane uzrokujući ozbiljne prijetnje zdravlju ljudi i stoke.

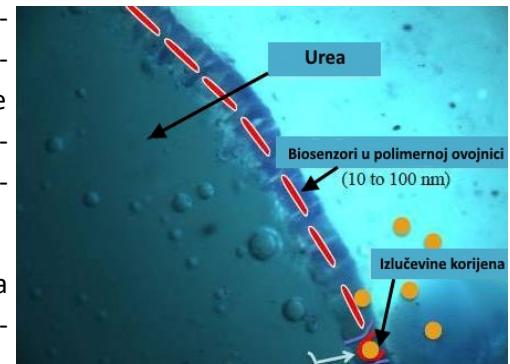
Standardne strategije i tehnologije gnojidbe tla često nisu dovoljno učinkovite zbog imobilizacije hraniva iz tla i velikih gubitaka gubitaka hranjivih tvari ispiranjem ili isparavanjem te su trenutno velika očekivanja temeljena na brzom napretkom bionanotehnologije koja nudi niz novih mogućnosti za prevladavanje ovih izazova. Svakako, treba jasno naglasiti da postoji još niz neriješenih problema u razvoju i primjeni bionanotehnologije počevši od fizikalno-kemijska svojstva i formulacija nanočestica, osobito u folijarnoj primjeni, zatim nepostojanju regulacije i kontrole usvajanja pa sve do ugradnje hranjivih tvari u biomasu. Naime, folijarna gnojida nudi atraktivnu dopunska strategiju jer zaobilazi nepovoljne procese u tlu, no provedba je često otežana slabim prodorom kroz lisne barijere, oštećenjem lišća i ograničenom sposobnošću prijenosa i mobilnosti hranjivih tvari, kako kod uobičajenih folijarnih sprejeva, tako i primjeni nano čestica.

Primjena nano tehnologije u proizvodnji gnojiva je novi i vrlo inovativni pristup koji omogućuje kontrolirano oslobođenja hranjivih tvari u tlu, čime se postiže pravovremeno i ravnomjerno snabdijevanje biljaka hranivima u duljem vremenskom periodu. Takve mogućnosti povećavaju njihovu agronomsku učinkovitost u odnosu na konvencionalna mineralna gnojiva, smanjuju potrebnu količinu aktivne tvari, djeluju u duljem periodu i kad su hraniva biljkama najpotrebnija te se izbjegava ili pak znatno umanjuje onečišćenje vodnih resursa i zraka.

Hranjive tvari u nanognojivima mogu biti *inkapsulirana* (omotana tankim zaštitnim filmom) i izmjenjivo vezana različitim nano poroznim materijalima (Slika 1.), a mogu sadržavati osim makroelemenata, mikroelemente, bakterije, gljivice, pesticide, biljne hormone i druge potrebne tvari. Također, nanognojiva mogu biti u

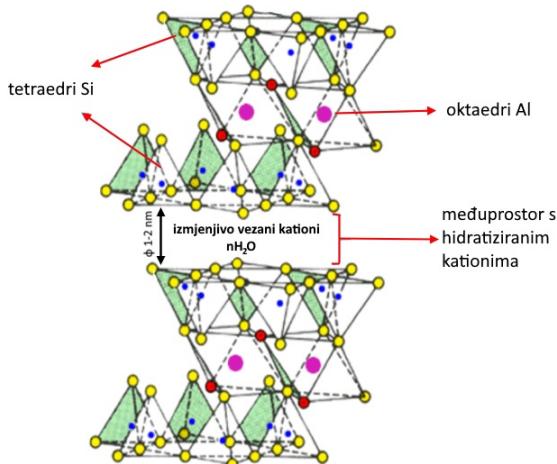
vidu emulzija za folijarnu primjenu, mogu uključivati ugljikove nanocijevčice (alotropska su modifikacija ugljika čiji su atomi u strukturi pčelinjeg saća) koje lako prodiru u sjeme i utječu na njegovu bolju klijavost kao i brži porast klijanaca i mladih biljaka. Inkapsulacija korisnih mikroorganizama može povećati dostupnost u zoni korijena N, P i K iz rezervnih, trenutno nepristupačnih hraniva, čime se poboljšava rast biljaka. Na temelju potreba biljaka za hranjivim tvarima, nanognojiva se trenutno dijele u tri glavne kategorije: (a) nanoporozni materijali (Slika 2.), (b) nanognojiva s nano veličinom čestica i (c) gnojiva obložena (inkapsulirana) nano veličinom čestica (Slika 1.).

Nanočestice mogu biti različitog podrijetla, a vrlo često se koriste jeftiniji prirodni minerali (npr. *nanogline*, odnosno aluminijevi silikati u višeslojnim česticama veličine ~10 nm), nusproizvodi mehaničkih ili industrij-



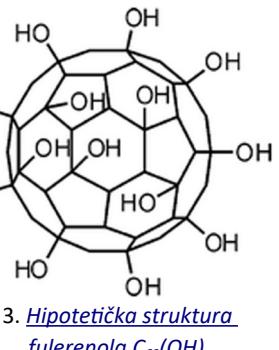
Slika 1. Smart nano gnojivo koje otpušta ureu pod utjecajem korijenskih izljučevina

skih procesa izgaranja i isparavanja različitih materijala i dr. Npr., minerali *hidroksiapatita* ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) imaju visok omjer površine i volumena te mogu vezati na sebe veliku količinu elemenata ishrane kao i drugih tvari jer posjeduju izvrsnu biokompatibilnost. *Nanohibridi hidroksiapatita s ureom* (nanoinkapsulirana gnojiva) izvrsna su kao „*sporo tekući izvor dušika*”, zatim termoplastični škrob/urea koji također sporije otpušta ureu uz smanjeno isparavanje amonijaka ( $\text{NH}_3$ ) u usporedbi s čistom ureom itd.



Slika 2. Model građe montmorilonita  
okompatibilnost i netoksičnost, a inkapsulirane mogu ispuštati hranjive tvari na zahtjev biljaka, što može ublažiti onečišćenje tla teškim metalima, zaslanjivanje tla kao i stres biljaka uzrovanog sušom.

*Nanogline* čine čestice slojevitih mineralnih alumosilikata, npr. montmoriloniti, bentoniti, kaoliniti i dr., a obećavajući atraktivna klase su organsko-anorganski hibridi s primjenom u poljoprivredi i medicini. Nanogline su prirodan i jeftini nanomaterijal te se često koriste, a dijele se na *anionske* (npr. nosači za *fosfate, nitrate i borate*) i *kationske nosače* (npr. *montmoriloniti, zeoliti i kaolini*) hranjivih tvari. Imaju izvanredna svojstva, koja uključuju velike površine (Slika 2.), mezoporozne strukture, bi-



Slika 3. Hipotetička struktura fulerenola  $\text{C}_{60}(\text{OH})_x$

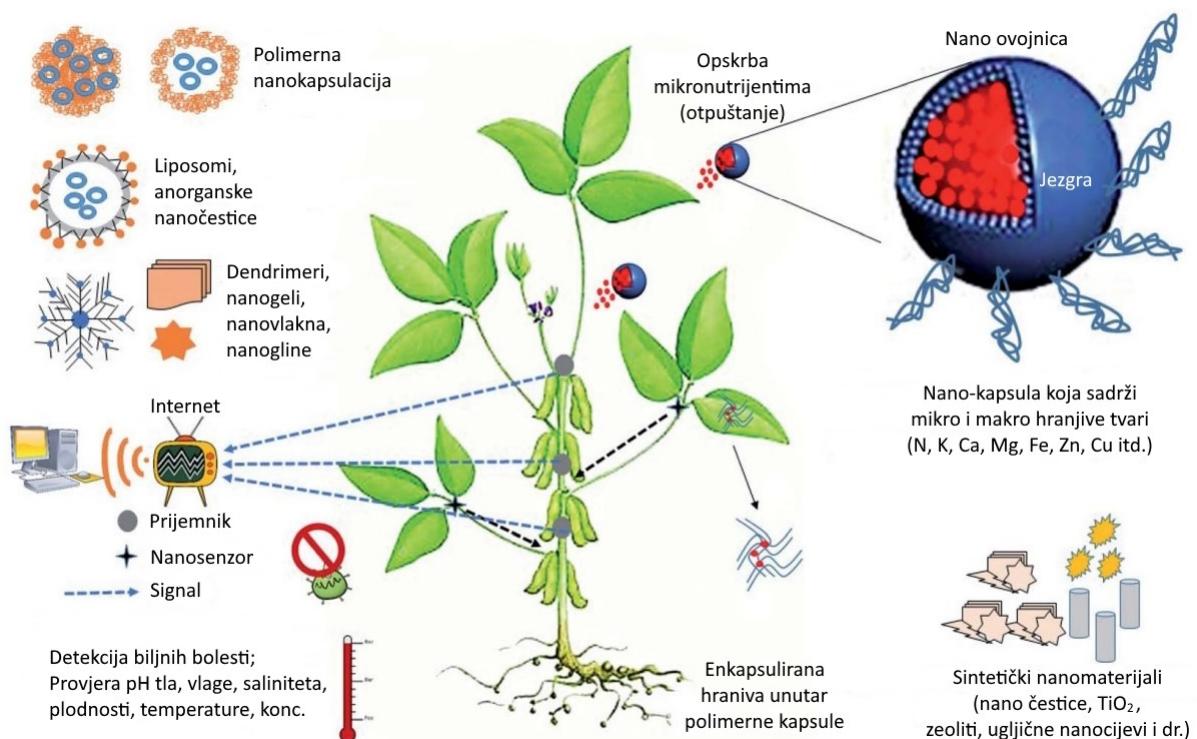
čuju velike površine (Slika 2.), mezoporozne strukture, bi-

Nanomaterijali na bazi ugljika kao što su fulereni (treća alotropska modifikacija ugljika uz dijamant i grafit, (Slika 3.) su organska tvar s kuglastim šupljim molekulama, ugljikove nanočestice i ugljikove nanocijevi imaju ulogu regulatora biljnog rasta. Kao nanomaterijali česti su prirodni polimeri kao što je *hitozan* (linearni polisaharid koji se najčešće proizvodi iz ljuški rakova tretiranih s  $\text{NaOH}$ ), koji su biorazgradivi i poljoprivredno benigni nosači. *Hitozan* je perspektivan agrokemijski nosač zbog svojih polimernih i izvrsnih kationskih svojstava jer se može vezati i na negativno nabijene molekule ili polimere. Istraživanja su pokazala da nanognojiva tipa hitozan+NPK pospešuju unos hranjivih tvari, fotosintezu i rast prinos pšenice, kao i rast i kvalitetu drugih biljaka (npr. ječma, kave i rajčice).

Suvremena nanognojiva mogu kontrolirano (u određeno vrijeme, polako ili brzo ili pod utjecajem promjene pH tla, vlage, korijenskih izlučevina, temperature itd.) oslobađati hranjive tvari i tako ubrzati rast biljaka znatnije od konvencionalnih gnojivima te se ubrzano razvijaju nova i pametna nanognojiva za primjenu preko korijena ili folijarno. Premda se već duže vrijeme folijarnih gnojiva vrlo često smatraju učinkovitim načinom gnojidbe, uglavnom zbog agresivne reklame proizvođača, takav stav i način primjene hraniva realno ima i niz nedostataka. Potrebno je naglasiti kako su mnoga folijarna gnojiva korisna, ali ne kao osnovni izvor hranjivih elemenata, već samo u korekciji deficita hraniva tijekom vegetacije. Naime, njihova primjena nije često opravdana kod većine usjeva zbog slabog učinka suviše male količine aktivne tvari koja se može bez štete primijeniti preko lista, nemogućnosti primjene u visokim usjevima bez štete po njih, ali i visoke cijene. Osim toga, biljke ne mogu ograničiti usvajanje većine elemenata, a samo neki elementi ishrane se lako i brzo usvajaju listom i premještaju floemom *descedentno* (*bazipetalno*), odnosno prema dolje. Mnogi elementi ishrane se teško usvajaju preko lista zbog prekrivenosti lišća i plodova *kutikulom* (mrtva lipoidna membrana iznad *epiderme*) koja najčešće sadrži *kutin s ugrađenim epikutikularnim voskovima* zbog kojih kapljice otopine skliznu s lista/ploda pa je potrebno primjenjivati tvari za bolje prianjanje otopine uz list i brže usvajanje (*surfaktanti, tenzini, penetratori, aktivatori, humektanti* i drugi aditivi). Zatim, visoka koncentracije folijarnog spreja može oštetiti list (česte su opekotine) te je nemoguće obaviti prihranu s većim dozama elemenata ishrane, pa čak i kad se primjenjuje višekratna folijarna gnojidba. Neki elementi ishrane, prvenstveno Ca,

B i Mn, vrlo se ograničeno premještaju ili slabo (npr. S, Cu, Fe, Zn, Mo) od lista prema donjim organima biljke (*bazipetalno*), dok se „prema gore“ (*ascendentno* ili *akropetalno*) većina elemenata u biljkama dobro premešta. Zbog toga je usvajanje nanognojiva preko lista teško predvidjeti i ovisi prvo o prolasku kroz površinu lista, zatim o otapanju unutar tkiva i prijenosu po *apoplastu* (prividno slobodan prostor korijena) i/ili *simplastu* (unutarnji prostor stanice) do provodnog sistema, odnosno do mesta ugradnje.

Nabrojeni su samo neki od problema vezanih uz folijarnu gnojidbu koje bi trebala riješiti primjena nanognojiva što je nerealno očekivati u narednih 10-20 god. Naime, morfologija i anatomija različitih biljaka je veoma heterogena, unutar biljaka ima više različito propusnih barijera, od slabo propusne *kutikule* (hidrofobni zaštitni sloj na površini lista), *plazmodezmi* (sustav pora u celuloznoj građi stanične stijenke) staničnih stijenki, *plazmaleme* (plazmatična membrana koja odvaja stanicu od vanjske sredine), *endoderme* (s nepropusnim *Kasparijevim pojasmom* suberiniziranih staničnih zidova), transport *vaskularnim sustavom* (ksilem i floem) također sadrži prepreke i dr. *Stoga je folijarna gnojidba zapravo prihrana jer ne može zadovoljiti ukupne potrebe biljaka* te se u praksi se najčešće mora više puta ponavljati da bi se uspješno podržao razvoj biljaka, a to je vrlo skupo i moguće samo u visoko profitabilnoj proizvodnji voća i povrća te posve i neodrživo u proizvodnji hrane usjevima.



Slika 4. *Uloga različitih nanomaterijala kao agrokemikalija u povećanju produktivnosti usjeva i osiguravanju održivih poljoprivrednih praksi*

Osim u proizvodnji efikasnijih gnojiva, nanotehnologija se može primijeniti u proizvodnji drugih agrokemika- lija, posebice pesticida čije se djelovanje može kontrolirati tako da se zadrže na mjestu gdje im je učinak najveći, bez ispiranja i onečišćenja podzemnih voda ili tako proizvedene hrane (Slika 4.). *Nanotehnologija je primjenjiva u prijenosu i uređivanju dijelova genoma u kreiranju novih kultivara otpornih na bolesti i štetnike, naravno uz provjeru sigurne primjene, bez štetnih posljedica na okoliš i zdravlje ljudi*. Nanoformulacije pesticida omogućavaju sporo i ciljano oslobođanje aktivne tvari te je tako omogućeno da se s manjom dozom postiže visok uspjeh u zaštiti usjeva. Također, *feromoni* (signalne molekule) immobilizirani u nanogelu, imaju dugotrajan i visok učinak u odbijanju štetnih insekata, posebno u voćnjacima.

## **Sažetak**

Nanotehnologija je polje koje se veoma brzo razvija i ima potencijal revolucionirati prehrambene sustave, ali objektivno, ona zahtjeva puno znanja, složenu visoku tehnologiju (tzv. *nanoinžinjering*) u proizvodnji i primjeni. Dugoročno promatrano, slabo razvijene poljoprivrede i društva, kojima akutno nedostaje dovoljno hrane, nemaju potreban ekonomski niti znanstveni potencijal za primjenu bilo kakve moderne agrotehnike. Njima je prioritet i glavni cilj osigurati dovoljno jeftine hrane, bez obzira na onečišćenje okoliša (za koje su najodgovornije visoko razvijene zemlje).

Najveća prednost nanotehnologije je mala veličina čestica što omogućuje ravnomjeran raspored u primjeni nanognojiva i nanopesticida, kao i otpuštanje agrokemikalija u duljem vremenskom periodu pa se, zbog manjih gubitaka, mogu primjenjivati mnogo niže doze aktivne tvari, ali s većim učinkom u odnosu na primjenu konvencionalnih gnojiva i pesticida. Međutim, ključno je za širu primjenu nanotehnologije u proizvodnji hrane naglasiti kako su trenutno slabo poznate interakcije nanočestica s biološkim sustavima (ljudima, životinjama i biljkama) pa ih je potrebno prije njihove masovne primjene mnogo bolje istražiti. Naime, već sada je poznato kako su različite nanočestice u visokim koncentracijama štetne za rast biljaka, što najviše ovisi od veličine njihovih čestica.

Nanočestice mogu zbog male veličine, ali i novih, neprovjerenih proizvodnih kemijskih i fizikalnih postupaka, dublje prodrijeti u biološke sustave i predstavljati veliku potencijalnu opasnost jer je njihova toksičnost još uvijek nedovoljno istražena i nedovoljno poznata te je njihova *nanotoksičnost* izvor opravdane zabrinutosti, kako za zdravlje ljudi, tako i za okoliš. Također, trenutačno još nigdje ne postoji odgovarajuće zakonodavstvo niti sustav upravljanja rizikom za praćenje opasnosti od upotrebe nanognojiva. Osim toga, znatno viša cijena nanognojiva i nanopesticida u usporedbi s konvencionalnim agrokemikalijama te činjenica da ne postoji standardizacija, niti standardne formulacije za primjenu nanoagrokemikalije rezultira u istraživanjima vrlo različitim učincima na iste biljke u različitim agroekološkim područjima.

S druge strane, globalni manjak hrane sve napućenije Zemlje, kao i njezina visoka cijena, zahtjevaju učinkovita inovativna rješenja za daljnje intenziviranje poljoprivrede u odnosu na sadašnju konvencionalnu gnojidbu, a uvođenje nanotehnologije možda trasira put stvaranju novih strategija gnojidbe. Trenutačno je očito kako većina znanstvenih radova prenaglašava važnost agrokemijsku važnost nanognojiva jer tek manji broj studija jasno predstavlja značajne eksperimentalne dokaze o superiornosti nanognojiva nad konvencionalnim gnojivima, a s druge strane mnoga istraživanja ne pokazuju nikakvu ili tek malu prednost, osobito folijarne nanofertilizacije.

Osijek, 15. siječnja 2023. god.