

## Prijeti li u skoroj budućnosti nestašica fosfornih gnojiva?

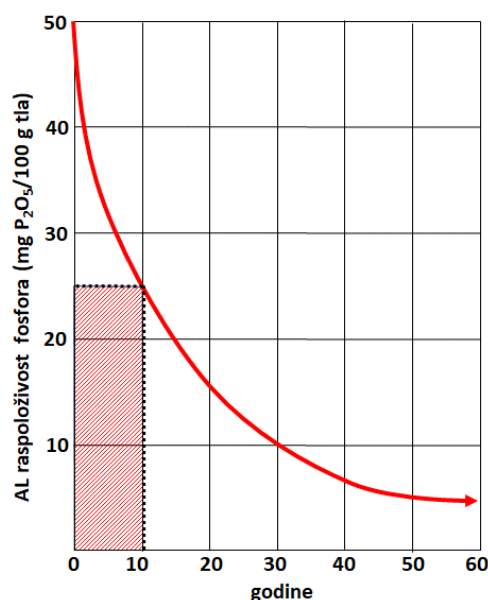
Prof. dr. sc. Vladimir Vukadinović

Fosfor (P) je esencijalni kemijski element potreban svim živim organizmima, neophodan je u prometu tvari kao i energije, gradi vitalnih spojeva i reprodukciji, odnosno nasljeđivanju. Zbog velikih potreba biljaka za fosforom, odmah je iza potrebe biljaka u dušiku i kaliju pa se svrstava u ishrani bilja zajedno s dušikom (N) i kalijem (K) u primarne, ili glavne makroelemente .

Biljke zahtijevaju najveće količine fosfora u dva vremenska razdoblja vegetacije. Prvi maksimum P potrebe je rano, tijekom brzog porasta korijena, a drugi u trenutku prijelaza iz vegetativne u generativnu (reproduktivnu) fazu (cvjetanje/oplodnja). Budući se fosfor unesen u tlo gnojidbom brzo kemijski veže gradeći slabo topljive, odnosno teško usvojive oblike (tzv. kemijske fiksacija), podjednako u kiseloj kao i alkalnoj sredini. Osim što se njegova bioraspoloživost (usvojivost) u tlu brzo smanjuje, posebno uz niže temperature tla, fosfor se neznatno premješta po dubini profila tla, svega 2-3 cm godišnje. Zbog toga plitko, ili površinski primijenjen P ostaje na površini tla tijekom vegetacije što sprječava rast korijena u dubinu pa u sušnim razdobljima biljke trpe nedostatak vode i hraniva te je najbolje primijeniti ga pod osnovnu ili duboku obradu kako bi se rasporedio cijelom dubinom oraničnog sloja. Izuzetak su laka pjeskovita tla u kojima je pokretljivost fosfora znatno veća i gdje je podložan gubicima ispiranjem. Naime, primjena fosfora u osnovnoj gnojidbi (pred duboku obradu tla) je najčešći način raspodjele fosfora (barem u RH) u prostor koji prožima korijenov sustav (*rizosfera*). Također, vrlo je učinkovita primjena fosfor zajedno sa sjetvom, ali tada samo u trake (pored i/ili ispod sjemena pazeći da ne dođe do solnog stresa), a nikad po površini tla (omaške). Za efikasno sprječavanje kemijske fiksacije fosfora (tzv. *retrogradacija P*) u kiselim tlima, kao i sprječavanje toksičnosti aluminija (Al), najčešće je dovoljno kalcizacijom „podići“ pH na 5,5, ili još bolje, povećati zasićenost KIK-a bazama na  $\geq 50\%$ .

Svjetski resursi za proizvodnju fosfornih gnojiva su u odnosu na dušična i kalijeva gnojiva vrlo mali te je na globalnoj razini nužno koristiti fosfor efikasnije kako bi se očuvali resursi, a istovremeno zadržala i povećala poljoprivredna produktivnost. Budući da

najveća ljudska populacija živi u nerazvijenim zemljama, potrebno je povećati upotrebu P gnojiva u većini zemalja u razvoju kako bi se osigurala dostatna količina hrane za rastuću populaciju. Naime, tla niske bioraspoloživosti fosfora, ne samo da daju ekonomski neprihvatljive prinose, već se i drugi inputi, posebice primjene dušika, koriste manje učinkovito. Također, u mnogim je razvijenim zemljama došlo do pada upotrebe P-gnojiva, dijelom iz financijskih razloga, a dijelom i zbog sve većeg recikliranja P kroz organska gnojiva. U tlima dobro opskrbljenim fosforom, znatno iznad odgovarajuće kritične vrijednosti (kritična razina raspoloživosti hranjivim tvarima je granica iznad koje usjev ne reagira povećanjem prinosa na primjenu gnojiva, ali kvaliteta proizvoda može biti viša), također postoji potreba za učinkovitijim korištenjem P-gnojiva te se njegova primjena može prekinuti ili smanjiti na određeno vrijeme sve dok se povišena P-raspoloživost ne smanji (Slika 1.). Predugo korištenje rezervi tla ne bi trebalo nastaviti ispod kritične koncentracije fosfora u tlu ako se žele dobiti financijski održivi prinosi koji od Zelene revolucije neprestano rastu (Slika 2.). Mogućnost poboljšanja učinkovitosti P-gnojiva uključuje uređenje tla, odnosno povećanje njegove plodnosti kroz poboljšanje kemijskih, fizikalnih i bioloških svojstava (npr. smanjenje gubitaka ispiranjem i erozijom, uređenje vodno-zračnih odnosa, uklanjanje pH i drugih nepovoljnih čimbenika, pravilna rotacija usjeva, adekvatna obrada i sprječavanje zbijanja tla uz uvođenje siderata i organske gnojidbe i dr.).



Slika 1. Tipična krivulja pada AL- $P_2O_5$  bez njegove primjene

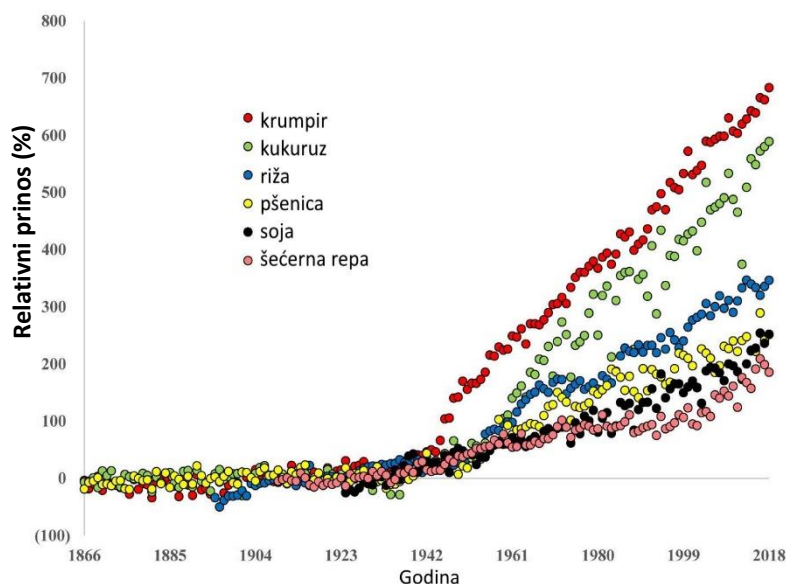
Potrebno je naglasiti kako u odnosu na gnojidbu ostalim biogenim elementima najviše zabrinjava primjena fosfora [zbož brzine iskorištavanja ovaq limitiranog resursa](#). Od davnina se u biljnoj proizvodnji kao gnojivo koristilo prirodne resurse poput organskog gnoja, biljnih ostataka i drugih organskih materijala, a njemački istraživač [Justus von Liebig \(1803.-1873.\)](#), [utemeljitelj Zakona minimuma i Mineralne teorije ishrane bilja](#) proizvodio je *superfosfat* otapanjem kostiju u sumpornoj kiselini i tako je fosfor učinio dostupnijim biljkama. Ipak, proizvodnja *superfosfata* ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4$ ) vrlo brzo je bila limitirana nedostatkom kostiju te je već 1847. god. započelo vađenje fosfora iz stijena i danas su fosfati ([fosforiti sedimentnog i apatiti magmatskog podrijetla](#)) osnovna sirovina za proizvodnju P gnojiva. [Glavna rudna ležišta fosfata su u SAD, Kini, Maroku \(~50 %\) i Rusiji](#). Mineralna fosforna gnojiva danas se uglavnom proizvode obradom kamenih fosfata kiselinom ili termički, čime se razgrađuju netopljivi ili teško topljivi *tercijarni fosfati* ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ;  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ;  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{H}(\text{OH})_2$  i dr.) do *primarnih* (vodotopljivi;  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ) i *sekundarnih fosfata* (topljivi u slabim kiselinama;  $\text{CaHPO}_4$ ). Dakle, [prerada sirovih fosfata u fosfatna gnojiva](#) sastoji se u kemijskom prevođenju netopljivih oblika u biljci pristupačne oblike fosfora, a prerada sirovine izvodi se na tri osnovna načina:

1. elektrokemijsko dobivanje elementarnog fosfora i njegova prerada u soli (koristi se u zemljama koje posjeduju dovoljno električne energije),
2. razlaganje sirovih fosfata jakim mineralnim kiselinama (najčešći postupak) i
3. termička prerada sirovih fosfata ili drugih ruda koje sadrže dovoljno fosfora (nusproizvodi u čeličanama).

Prema kemijskom obliku fosforne komponente gnojiva se dijele na:

- a) *mljevene sirove fosfate* (fosforitno brašno, kao što su *Hyperfos*, *Mikrofos*, *Pelofos* i dr.),
- b) *primarne kalcijeve fosfate* (kalcijevi dihidrogenfosfati, npr. superfosfat i tripleks),
- c) *sekundarne kalcijeve fosfate* (kalcijevi hidrogenfosfati, npr. precipitat) i
- d) *topljene i termofosfate* (npr. *Tomasovo brašno*, *Rhenania fosfat* i dr.).

[Premda je fosfor kemijski element po zastupljenosti u zemljinoj koru 11.](#), ipak je on veoma limitirani resurs (ukupne rezerve procijenjene su na 163.000 milijuna tona), jer mu je koncentracija u mnogim stijenama niska pa su njegove ekonomski isplative rezerve relativno skromne. Najnovije procjene smatraju da će rezerve fosfata biti dostatne za svega narednih 50 - 100 god. Naravno, ograničeni resursi sirovih fosfata ubrzano podižu cijenu topljivih fosfornih gnojiva pa je razumljivo da raste interes za jeftinije alternative, posebice primjenu autohtonih niskokvalitetnih fosfata za izravnu primjenu u tlu. SAD trenutno iskopava najviše fosfat u svijetu,



Slika 2. [Prosječni godišnji prinos nekih usjeva u SAD u odnosu na prosjeke prije Zelene revolucije](#)

Tablica 1. [Utjecaj pH-reakcije tla na agronomsku efikasnost mineralnog gnojiva](#)

pH	N	P	K
	Agronomska efikasnost (%) u prvoj godini primjene		
7,0	70	30	60
6,0	63	15	60
5,5	52	15	45
5,0	38	10	30
4,5	21	8	21
<b>Uzrok manje efikasnosti</b>	Imobilizacija, volatilizacija, denitrifikacija i ispiranje	Kemijska fiksacija: Al-P, Fe-P i Ca-P	Fizička fiksacija unutar minerala gline

dok su Maroko i Kina na drugom i trećem mjestu, a pronađena su i nova značajna nalazišta u Australiji i Kanadi. Utvrđeno je da bogata nalazišta fosfata posjeduju još Mongolija i Peru, ali njihova eksploatacija može se očekivati tek u budućnosti. [Sirovi sedimentni fosfati koji imaju mikrokristalnu strukturu velike su komercijalne vrijednosti](#) jer se nakon usitnjavanja mogu izravno primijeniti kao gnojivo na slabo kiselim i kiselim, posebice jako kiselim tlima. Porastom kiselosti tla, nakon otapanja sirovih fosfata, nastaju vrlo teško, pa i nepristupačni fosfati željeza (Fe) i aluminijska (Al) pa [kalcizacija](#), ali i [fosfatizacija](#) (melioracijska gnojdba fosforom) kiselih tala, može znatno smanjiti raspoloživost željeza. Također, organska i humozna tla zbog [kelatizacije](#) (tvorba [organometalnih kompleksnih spojeva](#)) slobodnog željeza i aluminijska pokazuju veću efikasnost kod primjene sirovih fosfata (tzv. [humat efekt](#)).

[Na efikasnost gnojidbe mljevenim sirovim fosfatima značajno utječu biljne vrste i njihovi kultivari izlučivanjem nisko- \(fitosiderofore\) i visokomolekularnih korijenskih eksudata \(mucilage\)](#) od kojih su predominantne [organske kiseline](#), ali i velik broj drugih spojeva kao što su [aminokiseline](#), [šećeri](#), [polipeptidi](#), [ektoenzimi](#) i dr. Naime, izlučevine korijenja biljaka ([eksudati](#)) uzrokuju osim promjene pH u rizosferi i pomjeranje kationsko-anionske ravnoteže hraniva (najčešće  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  i  $Na^+$  u odnosu na  $NO_3^-$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $(SO_4)^{2-}$  i  $Cl^-$ ) što biljke pokušavaju neutralizirati izlučivanjem  $H^+$  ili  $OH^-/HCO_3^-$ . [Efikasne biljne vrste u iskorištavanju fosfora iz mljevenih sirovih fosfata su naročito heljda i uljana repica, ali unutar biljne vrste kultivari se mogu znatno razlikovati](#). Potrebno je naglasiti da [moderni kultivari uglavnom zahtijevaju veću količinu hraniva](#).

Kako je već naglašeno, [agronomska efikasnost](#) primjene fosfora je niska, između 5 - 30 % (Tablica 1.), u RH je to u prosjeku 10 - 15 % pa se i do 80 % P izgubi tijekom proizvodnje P-gnojiva, njihove primjene na poljima, u preradi i krajnjoj potrošnji hrane. [Činjenica je kako je učinkovitost upotrebe P-gnojiva u velikom broju poljoprivrednih sustava često puno veća nego što se prethodno mislilo](#), jer zbog niske [agronomske efikasnosti](#) gnojidbe fosforom poljoprivredni proizvođači često primjenjuju suviše visoke doze fosfora, [vrlo često „napamet“](#), odnosno bez kemijske analize tla, što nerijetko rezultira prevelikom ponudom fosfora nakon višegodišnje eksploatacije poljoprivrednih površina, povećava rizik od gubitka fosfora iz „[lakših tala](#)“ zbog erozije i ispiranja, te doprinosi [eutrofikaciji površinskih voda](#) (npr. [cvjetanje mora i slatkovodnih voda](#)), naravno uz ubrzano smanjivanje resursa sirovih fosfata iz kojih se P-gnojiva proizvode.

Zbog toga je nužno povećati recikliranje fosfora korištenjem žetvenih ostataka, stajskog gnoja, različitog organskog otpada, pepela, algi, otpada u proizvodnji i korištenju prehrambenih proizvoda itd., dakako uz dužan oprez zbog mogućeg onečišćenja okoliša. Naime, fosfor je esencijalni element (za sva živa bića), ali i značajan zagađivač, jer ljudskom aktivnošću u okoliš ode ~3 milijuna tona P godišnje. [Naravno da bi rješenja koja uključuju recikliranje fosfata iz kanalizacije gradova, stajskog gnoja i različitih vrsta organskog otpada, zatim kreiranje novih kultivara biljaka koje učinkovitije usvajaju P \(i druga hraniva\), ali redovna kemijska analiza tla \(uključujući pouzdanije metode\), zaustavilo prekomjernu primjenu gnojiva](#). Koliko je problem velik pokazuje odluka EU koja je još 2014. god. proglasila fosfat „kritičnom sirovinom“, odnosno ključnim resursom sa značajnim rizikom za opskrbu.

[Geološko podrijetlo fosfora je u fokusu suvremenih istraživanja zbog njegovog značaja za živi svijet na Zemlji i mogućnost da je P dospio sa značajnom količinom prebiotičkog materijala \(npr. P-O i P-N\) na Zemlju njenim sudarima s kometima u dalekoj prošlosti](#). Budući da postoje dokazi kako je spoj P-O nastao prije „rođenja“ našeg Sunca, moguće je da je fosfor naslijeđen iz natalnog okoliša Sunčevog sustava koji uključuje i masivne zvijezde.

Kako je fosfor postao biološki dostupan na planetama, a posebno na Zemlji prije 4 milijarde godina kad su nastali prvi živi organizmi? To je vrlo zanimljivo pitanje kojim se bave astrofizičari proučavajući kemijski sastav međuzvezdanog medija (ISM) kao roditeljskog molekularnog oblaka iz kojeg nastaju nove zvijezde i planeti, ali i istražujući različite kemijske spojeve u našem Sunčevom sustavu, objekata poput meteorita i kometa, koji su možda izvor [prebiotika](#) za našu ranu Zemlju.

Fosfor (P) je ključni biogeni element za sve žive organizme te ga neki agrokemičari smatraju važnijim i od dušika (N) jer su P-spojevi jedinstveni u stvaranju velikih biomolekula ekstremne strukturne stabilnosti i

funkcionalne reaktivnosti. Zatim, fosfor je ključna komponenta *deoksiribonukleinskih* (DNA) i *ribonukleinskih kiselina* (RNA), *fosfolipida* (strukturne komponente staničnih membrana) i molekule *adenosin trifosfat* (ATP) koja skladišti i transportira kemijsku energiju u metabolizmu energije i tvari, ključni katalizatori i kemijski pufer za nastanak nukleotida itd.

U Osijeku 18. siječnja 2020. god