

Pametni sustavi praćenja onečišćenja dušikovim spojevima u okolišu

Topić, Mateo

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:130:960533>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-16**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Geotechnical Engineering - Theses and Dissertations](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

MATEO TOPIĆ

PAMETNI SUSTAVI PRAĆENJA ONEČIŠĆENJA DUŠIKOVIM
SPOJEVIMA U OKOLIŠU

ZAVRŠNI RAD

VARAŽDIN, 2020.

Sazivam članove ispitnog povjerenstva
za _____ u _____ sa
Obranu ovog rada kandidat će vršiti i pred
ispitnim povjerenstvom u Varaždinu
Varaždin, _____

Predsjednik
ispitnog povjerenstva:
izr. prof. dr. sc. Igor Petronić

Članovi povjerenstva

- 1) Doc. dr. sc. Ivana Grčić
- 2) Filip Dodigonić dipl. ing. geodetika
- 3) izr. prof. dr. sc. Igor Petronić
- 4) izr. prof. dr. sc. Hrvoje Meaški

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

MATEO TOPIĆ

PAMETNI SUSTAVI PRAĆENJA DUŠIKOVIH SPOJEVA U
OKOLIŠU

ZAVRŠNI RAD

KANDIDAT:

MATEO TOPIĆ



MENTOR:

DOC. DR.SC. IVANA GRČIĆ

VARAŽDIN, 2020.



Sveučilište u Zagrebu
Geotehnički fakultet



ZADATAK ZA ZAVRŠNI RAD

Pristupnik: MATEO TOPIĆ
Matični broj: 2841 - 2017./2018.

NASLOV ZAVRŠNOG RADA:

PAMETNI SUSTAVI PRAĆENJA ONEČIŠĆENJA DUŠIKOVIM
SPOJEVIMA U OKOLIŠU

Rad treba sadržati: 1. Uvod
2. Kruženje dušika u prirodi
3. Uloga dušika u biljkama
4. Kretanje dušika u tlu
5. Primjena gnojiva u poljoprivredi
6. Navodnjavanje
7. Primjena pametnih sustava
8. Zaključak

Pristupnik je dužan predati mentoru jedan uvezen primjerak završnog rada sa sažetkom. Vrijeme izrade završnog rada je od 45 do 90 dana.

Zadatak zadan: 10.03.2020.

Rok predaje: 03.09.2020.

Mentor:

Doc.dr.sc. Ivana Grčić

Neposredni voditelj:

Filip Dodigović, dipl.ing.geotehnik

Predsjednik Odbora za nastavu:

prof.dr.sc. Igor Petrović




IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom **PAMETNI SUSTAVI PRAĆENJA DUŠIKOVIH SPOJEVA U OKOLIŠU**, rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom **DOC.DR.SC. IVANE GRČIĆ**.

Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada te da nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem također, da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

U Varaždinu, 01.09.2020

MATEO TOPIĆ
(Ime i prezime)


(Vlastoručni potpis)

IZJAVA MENTORA O POSTOTKU SLIČNOSTI ZAVRŠNOG RADA S VEĆ OBJAVLJENIM RADOVIMA

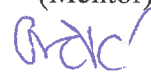
Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom:

PAMETNI SUSTAVI PRAĆENJA DUŠIKOVIH SPOJEVA U OKOLIŠU

pregledan anti-plagijat programskim paketom PlagScan te da postotak sličnosti cjelovitog završnog rada, s već objavljenim radovima, ne prelazi 20%, kao i da pojedinačni postotak sličnosti završnog rada sa svakom literaturnom referencom pojedinačno ne prelazi 5%.

U Varaždinu, 01.09.2020

DOC.DR.SC IVANA GRČIĆ
(Mentor)



(Vlastoručni potpis)

SAŽETAK

IME I PREZIME AUTORA: MATEO TOPIĆ

NASLOV RADA: Pametni sustavi praćenja dušikovih spojeva u okolišu

Cilj ovog rada je upoznati se s prednostima pametnih sustava u okviru praćenja i sprječavanja gubitaka dušika u okolišu. Trenutno ne postoji jeftini i jednostavno upotrebljivi način praćenja dušika koji je dostupan farmerima. Potrebne su laboratorija i terenska ispitivanja da bi se došlo do saznanja o količini dušika i stanju na polju. Primjenom pametnih sustava upotrebljavaju se senzori za praćenje više okolišnih elemenata koji zajedno omogućuju širi uvid u stanje polja, na temelju kojih se može isprogramirati jednostavno automatizirani sustav za navodnjavanje i gnojenje. Primjenom ovog sustava postiže se smanjenje i povećava se iskorištenje ne samo dušika nego i vode. Farmeru su podatci postupni u realnom vremenu koji ga čak mogu upozoriti i na razvoj bolesti usjeva. Povećava se održivi razvoj kroz smanjenje ispiranja dušika, smanjenje upotrebe vode, povećavanje kvalitete usjeva i na kraju ekonomske isplativosti kao bitnog elementa današnje poljoprivrede.

KLJUČNE RIJEČI: dušik, gnojivo, navodnjavanje, pametni sustavi, senzori

ABSTRACT

NAME AND SURNAME of the AUTHOR: MATEO TOPIĆ

TITLE: Smart systems for monitoring nitrogen species in the environment

The aim of this paper is to get insight into smart systems in terms of monitoring and preventing nitrogen loss in the environment. Currently, a cheap and easy-to-use way of monitoring nitrogen isn't available for farmers. They need laboratory and field testing to get insight into the amount of nitrogen and conditions on their fields. By implementing smart systems, which use different sensors for monitoring different environmental elements for acquiring a bigger picture of field conditions, we can program a simple automatic system for irrigation and fertilization. Smart systems achieve a reduction and an increase in nitrogen and water usage efficiency. Farmers get data in real time that can warn them of any diseases that develop in crops. There is an increase in sustainable development through a decrease in a leaching loss of nitrogen, decrease in water usage, increase in quality of crops and economic effectiveness as an important factor in today's agriculture.

KEYWORDS: nitrogen, fertilizer, irrigation, smart systems, sensors

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	KRUŽENJE DUŠIKA U PRIRODI.....	3
2.1.	PROCESI KRUŽENJA DUŠIKA	3
2.1.1.	PROCESI ULAZA DUŠIKA U EKOSUSTAV.....	4
2.1.2.	PROCESI IZLAZA DUŠIKA IZ EKOSUSTAVA	6
2.1.3.	TRANSPORT DUŠIKA UNUTAR EKOSUSTAVA	7
2.2.	CIKLUS DUŠIKA OD POČETKA PA DO KRAJA.....	7
3.	ULOGA DUŠIK U BILJKAMA	9
3.1.	PROCESI UNOSA DUŠIKA	9
3.1.1.	UNOS AMONIJA	10
3.1.2.	UNOS NITRATA	11
3.2.	FAKTORI KOJI UTJEČU NA UNOS	12
4.	KRETANJE DUŠIKA U TLU.....	14
4.1.	FAKTORI KOJI UTJEČU NA ISPIRANJE	15
5.	PRIMJENA GNOJIVA U POLJOPRIVREDI.....	18
5.1.	ZAŠTO GNOJITI?	18
5.2.	VRSTE GNOJIVA	19
5.3.	PRIMJENA GNOJIVA.....	20
6.	NAVODNJAVANJE	22
7.	PRIMJENA PAMETNIH SUSTAVA	24
7.1.	PRIKUPLJANJE I OBRADA PODATAKA	25
7.2.	FUNKCIONIRANJE SUSTAVA.....	27
8.	ZAKLJUČAK	29
9.	LITERATURA.....	30
	POPIS SLIKA	38
	POPIS TABLICA	39

1. UVOD

Prvih par stotina tisuća godina ljudske povijesti, ljudi su živjeli kao lualice skupljajući biljke i životinje kako bi preživjeli. No prije 10 ili 12 tisuća godina došlo je do jedne od najvažnijih revolucija u povijesti – nastanak poljoprivrede. Ni danas nije u potpunosti jasno zašto su ljudi odustali od traganja za hranom i načinom života na kojem su preživjeli 200 000 godina, no jedno je sigurno bez poljoprivrede ne bi bilo modernog čovječanstva. Ljudi su prije 12 tisuća godina živjeli na svim kontinentima osim na Antartici. Preživljavali su tražeći i skupljajući hranu raznim načinima koji su savršeno bili prilagođeni okolišu u kojem su se nalazili, od hladnog Arktika do pustoši Australije. Postojao je određeni stupanj razvoja tehnologije i učenja, no male zajednice i ograničena razmjena stečenih znanja među njima značila je spor rast i razvoj. Otkrićem novih tehnologija, koje su se krenule razvijati na različitim mjestima koja su bila nepovezana, omogućili su ljudima uzgoj vlastite hrane što je rezultiralo većom dostupnosti energije i resursa. Ta promjena povećala je brojnost i gustoću populacije čime su nastajala sela, a kasnije i gradovi. Takva brojnost i gustoća populacije nije bila moguća tijekom paleolitika jer su sakupljači i lovci trebali ogromne površine kako bi se uzdržali i podmirili svoje zahtjeve za hranom i energijom. S druge strane poljoprivreda je za istu površinu bila u mogućnosti uzdržati puno veći broj ljudi. Tamo gdje je usvojena poljoprivreda populacija je postajala gušća i tempo povijesnih promjena se ubrzao. Tamo gdje su ljudi nastavili skupljati hranu populacija je ostala mala i razbacana, a promjene su bile spore. Dokaz tome su nastanci prvih populacija na područjima Afro-euroazije, kasnije i na području Amerika, dok ih na području Australoazije skoro pa i nije bilo. Skupljači su bili dobri u traženju novih izvora energije tako što su se širili u nove okolišne niše. Farmeri su s druge strane prebivali na jednom mjestu što je zahtijevalo načine za iskorištavanje zemlje kako bi se postigla maksimalna energetska iskoristivost iz jednog mjesta. Sakupljači su živjeli od raznih vrsta biljaka i životinja koje su rezultat prirodne selekcije. Farmeri su ovisili o puno manjem broju vrsta i naučili su povećati svoje prinose putem umjetne selekcije i primjenom raznih tehnologija. Time se stvorila svojevrsna simbioza između ljudi i biljaka, što je za ljude rezultiralo kulturološkom, a za biljke genetskom promjenom. Taj odnos prevladao je do danas i omogućio je razvoj modernog čovječanstva. Od početaka poljoprivrede farmerima je cilj bio povećati prinose na razne načine. Zato se poljoprivreda modernizirala u korak sa ljudima te su se primjenjivala navodnjavanje, rotacija usjeva, gnojiva, a u moderno doba mehanizacija i automatizacija. Sve većim i

većim zahtjevima da se prehrani stanovništvo i poveća dobit dovelo je do nemara prema okolišu. Razni pesticidi, prekomjerna upotreba voda i gnojiva, a sve to bez znanstvene primjene doveli su do pogoršanja stanja u okolišu. Stoga je danas uz poljoprivredu potrebno povezati znanost i tehnologiju kako bi se postigli što veći prinosi uz što manju štetu po okoliš. U ovom radu razmotrit ćemo kako smanjiti utjecaj jednog od najvažnijih poljoprivrednih faktora – dušika, te kako primjenom tehnologija povećati njegovu iskoristivost i spriječiti ispiranje kroz tlo u podzemne vode.

2. KRUŽENJE DUŠIKA U PRIRODI

U litosferi, točnije u magmatskim stijenama, nalazi se čak 98% mase dušika (Tablica 1.). Dušik postoji u raznim oblicima kao što su magmatski nitridi željeza, titanija i drugih metala. Iako stijene sadrže skoro sav dušik na Zemlji one vrlo malo pridonose kruženju dušika u prirodi. U atmosferi se nalazi 1,9% mase dušika u molekularnom obliku N₂. Bez obzira na maleni postotak, tijekom milijuna godina atmosfera je bila glavni izvor dušika kao hranjiva. Neznatne količine dušika još nalaze se u biosferi, u oceanima kao otopljeni N₂ i na kopnu u mineralnom obliku (Tablica 1) [1].

Tablica 1. Biogeokemijska raspodjela N na Zemlji [1][2][3]

Izvori dušika	Ukupna masa dušika	Postotak ukupne mase dušika
Atmosferski N ₂	3,9 x 10 ⁹	1,9
N ₂ otopljen u oceanima	2,2 x 10 ⁷	0,01
Biosfera	2,4 x 10 ⁷	0,01
Litosfera		
Magmaške stijene	1,9 x 10 ¹¹	97,8
Sedimentne stijene	4,0 x 10 ⁸	0,2
Ukupna masa N	1.94 x 10 ¹¹	

2.1. PROCESI KRUŽENJA DUŠIKA

Ciklus kruženja dušika sastoji se od procesa dodataka i gubitaka dušika u/iz tla tj. ulaza i izlaza. Dodatci dušika u tlo događaju se putem mokrog i suhog uklanjanja te djelovanjem mikroorganizama koji pretvaraju N₂ iz atmosfere u oblike koje biljke mogu iskoristiti kao hranjiva. Taj proces naziva se fiksacija. Fiksacija se prirodnim putem događa i prilikom jakog grmljavinskog nevremena kada munje razbijaju jaku vezu između dušikovih atoma koji se, jednom razdvojeni, brzo vežu na atome kisika u atmosferi tvoreći NO₂. Fiksacija se također događa i nekim antropogenim radnjama kao što su sagorijevanje fosilnih goriva i industrijski procesi. Gubici dušika ostvaruju se kroz ispiranje NO₃⁻, eroziju i površinsko otjecanje, isparavanje amonija, kroz plinovite gubitke N₂ i N₂O te ugibanjem biljaka i životinja. Iz Tablica 2 vidljivo je da se najveći gubici događaju tijekom denitrifikacije te je zbog toga taj proces vrlo značajan u projektiranju ishrane i

navodnjavanja biljaka. Unutarnji ciklus kruženja događa se u sustavu biljka – tlo. Ostaci organskog dušika mikrobiološki se razlažu te nastaje NH_4^+ što označuje proces mineralizacije. Zatim se taj isti NH_4^+ oksidira pomoću mikroorganizama u NO_3^- u procesu nitrifikacije. Ta dva N oblika iskorištavaju mikroorganizmi, a dio koji ne iskoriste upijaju biljke i asimiliraju tijekom svog rasta kao izvor hrane. Organski N koji nastaje u biljkama dalje mogu iskoristiti životinje ili se može vratiti direktno u tlo prilikom ugibanja biljaka. U oba slučaja mjesto povratka dušika je tlo gdje se razgradnjom dušik vraća u mineralni oblik te ciklus može nastaviti dalje [1].

Tablica 2. Globalni tok dušika u i iz kopnene biosfere [1][4][5][6]

	Brzina dodavanja/gubljenja (Tg N god ⁻¹) (Tg = 10 ¹² grama)
Ulazi	
Mokro i suho uklanjanje ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$)	90- 200
Mokro i suho uklanjanje (NO_x)	30 – 80
Mokro i suho uklanjanje (organski N)	10 – 100
Atmosferska fiksacija (grmljavina)	0,5 – 30
Biološka fiksacija	100 – 200
Industrijska fiksacija	60
Izlazi	
Isparavanje amonija	36 – 250
Denitrifikacija ($\text{N}_2 + \text{N}_2\text{O}$)	40 – 350
Biogena proizvodnja NO_x	1 – 15
Izgaranje fosilnih goriva (NO_x)	10 – 20
Vatre (NO_x)	10 – 20
Ispiranje i otjecanje (neorgansko)	5 – 20
Ispiranje i otjecanje (organsko)	5 - 20

2.1.1. PROCESI ULAZA DUŠIKA U EKOSUSTAV

A. Suho i mokro uklanjanje

Ova dva procesa bitna su za redistribuciju N na kopnenom ekosustavu. Kod mokrog uklanjanja plinoviti N se iz atmosfere do tla kreće u oborinama, poglavito kiši i snijegu. Suho uklanjanje događa se gravitacijskim djelovanjem, molekularnom difuzijom i

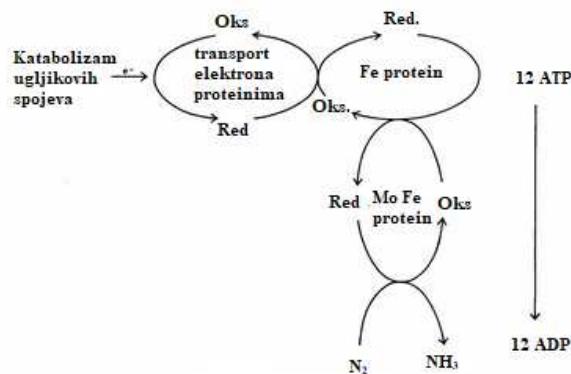
inercijom. Amonijak se u vodenoj pari u atmosferi ionizira u NH_4^+ te se formiraju aerosoli. Ti aerosoli se onda vraćaju na Zemlju pomoću mokrog i suhog taloženja.

U atmosferi emitirani NO se brzo oksidira do NO_2 pomoću atmosferskog ozona. Dio tog NO_2 prolazi hidrolizu čime nastaje HNO_3 . Kondenzacijom HNO_3 u spomenute aerosole uključuju se nitrati u atmosferu te dospijevaju na tlo navedenim procesima [1].

B. Biološka fiksacija dušika

Biološku fiksaciju dušika izvode isključivo prokariotski organizmi koji žive slobodno ili u simbiozi sa određenim biljkama. Za $\frac{1}{4}$ svjetske fiksacije N_2 zaslužna je bakterija *Rhizobium* u suradnji sa mahunarkama [2]. Ostatak proizvode razne bakterije i aktinobakterije.

Proces se odvija kada enzimi nitrogenaze reduciraju dinitrogen u amonijak, a djelovanje je prikazano na Slika 1. Tijekom fiksacije elektroni putuju od reducensa do MgATP-željezovog proteina kompleksa. Tako reducirani MgATP-željezov protein dalje utječe na redukciju Mo-Fe protein koji je na kraju zaslužan za redukciju N_2 . Reducirani N_2 dalje se otpušta u tlo prilikom mikrobiološke razgradnje [1].



Slika 1. Proces nitrogenaza sustava [1]

C. Industrijska fiksacija dušika

Industrijska fiksacija dušika primarno se izvodi Haber-Boschovim procesom. Vodik i dušik kombiniraju se u omjeru 3:1 na povišenoj temperaturi (300 do 500 °C) i tlaku od 400 do 1000 atm uz prisustvo katalizatora prema sljedećoj jednačbi:



Više od 80% dušičnog gnojiva koje se primjenjuje na poljoprivrednim poljima potiče iz industrijske fiksacije [1].

2.1.2. PROCESI IZLAZA DUŠIKA IZ EKOSUSTAVA

1. Plinoviti gubitci

Najobilniji oksid dušika u donjim slojevima atmosfere je N_2O , iako su NO i NO_2 mnogo važniji po pitanju zagađenja zraka jer oni igraju glavnu ulogu u stvaranju fotokemijskog smoga. No emisije N_2O u atmosferu uzrokuju degradaciju stratosferskog ozona koji upija štetna UV zračenja [7]. Glavni izvor emisija N_2O su mikroorganizmi. Anaerobne bakterije reduciraju NO_3^- , N_2O i N_2 dok N_2O otpuštaju aerobne nitrificirajuće bakterije, a zatim i oksidiraju NH_4^+ u NO_2^- . U moderno doba sve se više N_2O ispušta prilikom sagorijevanja fosilnih goriva [8]. Izvori NO_x u atmosferi formacije su NO i NO_2 koji nastaju sagorijevanjem i emisijom iz tla. Antropogeni izvori NO_x primarno su procesi sagorijevanja pri dovoljno visokim temperaturama da se oksidira atmosferski N_2 [9]. Još jedan izvor NO_x su gorenje šuma i vegetacije, a i direktne emisije iz tla koje se događaju prilikom kemodenitrifikacije. Volatizacija NH_3 s površine tla zahtjeva izvor slobodnog amonijaka pri površini tla. Podrijetlo tog amonijaka u tlu je NH_4^+ . Raspadanje aminokiselina, amida i proteina u uginulim biljkama i životinjama glavni je izvor NH_4^+ , a time i atmosferskog NH_3 [10].

2. Ispiranje

Mobilnost dva glavna oblike mineralnog dušika u tlu (NH_4^+ i NO_3^-) značajno se razlikuju. NH_4^+ teško se ispire jer ga zadržavaju čestice tla pomoću kationske izmjene, fiksacije glinom i brzog mikrobiološkog iskorištavanja. Isto tako NH_4^+ se brzo nitrificira u NO_3^- . Za razliku od NH_4^+ , mala je tendencija tla da se apsorbira na anion NO_3^- jer su koloidne čestice tla najčešće negativno nabijene. Zbog toga je NO_3^- podložan ispiranju u donje slojeve tla [1]. Dva glavna faktora u kontroliranju ispiranja NO_3^- svakako su količina vode koja protječe kroz profil tla i koncentracija nitrata u tlu u trenutku ispiranja. Količina ispranih nitrata povećana je nakon prirodnih ili antropoloških poremećaja u ekosustavu kao što su požari, žetva, gnojenje i oranje [11]. Tako je jedan od glavnih izvora ispiranja NO_3^- u vode sa poljoprivrednih površina kultura [12]. Pravovremeno gnojenje, tako da biljke postignu što veću iskoristivost, može biti jako važan način smanjenja gubitaka

dušika iz okoliša. Prema [13] gubitci NO_3^- iz okoliša najmanje su u stadiju kada biljke upijaju najviše dušika.

3. Erozija tla

Gubitci uzrokovani erozijom vjetra i vode prvenstveno ovise o biljnom pokrovu, topologiji, stabilnosti tla i intenzitetu vjetra i otjecanja [14]. Na mnogim pašnjacima i u šumama biljni je pokrov dovoljan da poništi efekte topografije, nestabilnosti tla i visokih intenziteta otjecanja te jakog vjetra. Zbog tog su gubitci erozijom zanemarivi u takvom ekosustavu [15][16]. Značajniji gubitci događaju se u prirodno aridnim i semiaridnim ekosustavima [17][18], te na poljoprivrednim poljima gdje je česta kultivacija [1].

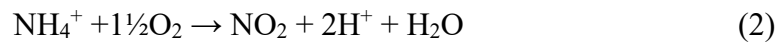
2.1.3. TRANSPORT DUŠIKA UNUTAR EKOSUSTAVA

Većina ekosustava oslanja se na tok dušika od tla do biljke i natrag u tlo te na konverziju dušika u oblike spremne za sljedeći ciklus rasta biljaka. Povratak u tlo primarno se događa kroz detritus – mrtvu organsku tvar. Detritus se sastoji uglavnom od ostataka biljaka, uginulih životinja te njihovog izmeta. Detritus se razlaže uz pomoć bakterija, gljiva, protozoa i beskičmenjaka. Tijekom razgradnje otpada događaju se dva procesa: 1.) mineralizacija hranjiva i 2.) formacija organskog materijala. Mineralizacija nastupa kada se anorganski oblici ispuštaju tijekom razgradnje. Zadnji stupanj mineralizacije u kojoj se jednostavni organski spojevi dušika metaboliziraju uz ispuštanje NH_4^+ zove se amonifikacija [1].

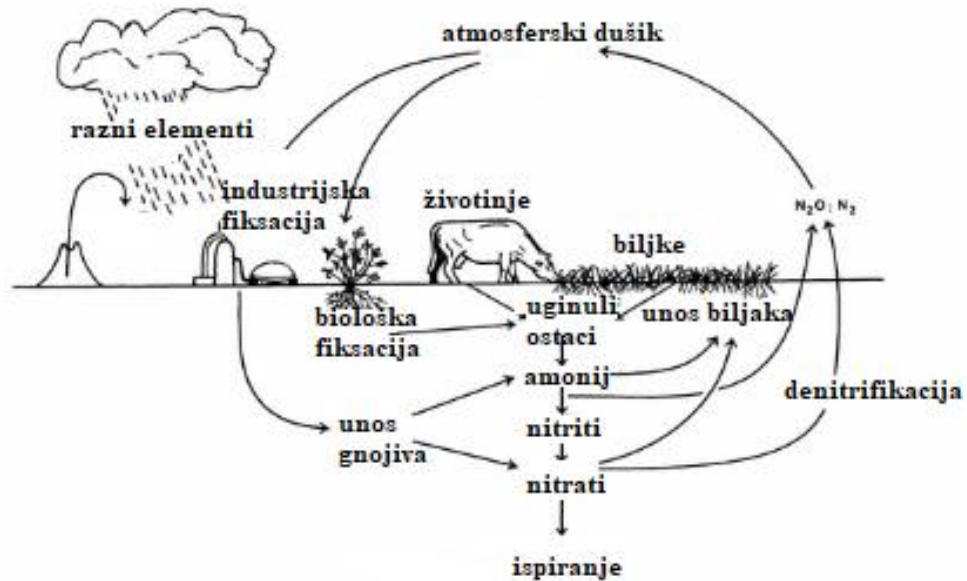
Nitrifikacija je biološka oksidacija amonijaka u nitrit i nitrat. U pravilu je izvode autotrofne bakterije koje energiju dobivaju isključivo oksidacijom NH_4^+ i NO_3^- . Najbitniji predstavnici tih bakterija su *Nitrosomonas*, *Nitrosolobus* i *Nitrospina* te *Nitrobacter* [1].

2.2. CIKLUS DUŠIKA OD POČETKA PA DO KRAJA

Slika 2 predstavlja kruženje dušika u cijelosti. Kruženje dušika započinje biološkom fiksacijom dušika za koju su najvećim dijelom zaslužne bakterije. One plinoviti dušik iz atmosfere pretvaraju u amonij uz pomoć enzima nitzogenaze te iz tog procesa dobivaju energiju. Istovremeno u ekosustav se uvodi amonij pomoću industrijske fiksacije kojom nastaje gnojivo. Zatim slijedi nitrifikacija gdje nitrificirajuće bakterije oksidiraju NH_4^+ iz tla do NO_3^- prema sljedećim jednadžbama:



Taj NO_3^- i dio NH_4^+ kojeg ne iskoriste mikroorganizmi iskorištavaju biljke te kroz proces asimilacije ugrađuju ga u organe tijekom rasta. Životinje se hrane biljkama i tako se dušik penje u hranidbenom lancu. Kada biljke i životinje uginu taj se dušik ponovo stavlja na raspolaganje bakterijama i razlagačima. Oni procesom amonifikacije razgrađuju amino kiseline iz uginulih ostataka te ih pretvaraju u nitrate i amonij koji se ponovo ispuštaju u tlo. Na kraju slijedi denitrifikacija u kojoj anaerobne bakterije pretvaraju nitrates u plinoviti dušik koji se vraća nazad u atmosferu čime se krug zatvara i cijeli proces kreće ispočetka [1].



Slika 2. Kruženje dušika u prirodi [1]

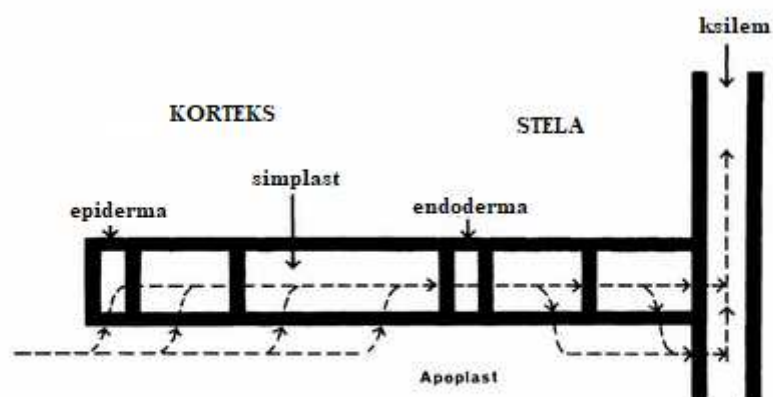
3. ULOGA DUŠIK U BILJKAMA

Dušik je sastavni dio bjelančevina i nukleinskih kiselina, klorofila, amida i amina, omogućuje rast te potrebnu energiju za razvoj. Poboljšava biološke procese kao što su apsorpcija, transport i izlučivanje. Povećava broj usjeva, površinu listova i kvalitetu hrane. Izgrađuje 1,5 do 5% suhe mase biljke, ovisno o starosti, vrsti i biljnom organu. U listovima i stabljikama oko 60% dušika nalazi se u enzimima ili proteinima, a ostatak je u slobodnim amino kiselinama [19].

Dominantan oblik dušika dostupan biljkama kao hranivo je NO_3^- pošto se NH_4^+ brzo nitrificira. Iskorištenje NO_3^- kod većih biljaka uključuje nekoliko procesa: unos, skladištenje, transport, redukcija i uklapanje u organsku formu.

3.1. PROCESI UNOSA DUŠIKA

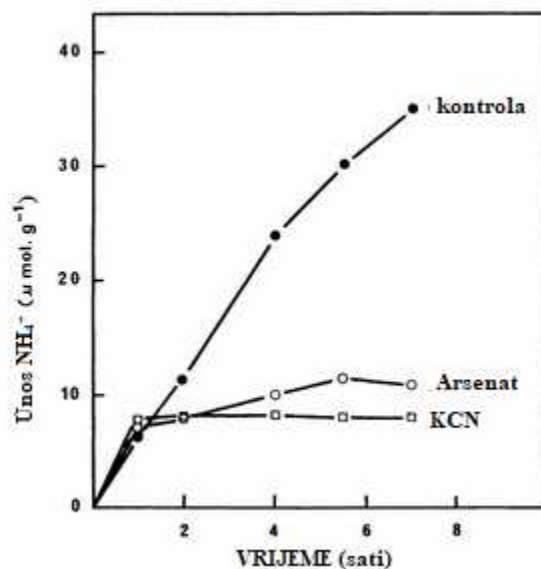
Više biljke zahtijevaju hranjiva direktno iz okruženja korijenja. Hranjiva koja će iskoristiti izdanci prvo moraju proći kroz korijenje prije nego uđu u ksilem (transportno tkivo) [20]. Prihvaćeni model transporta iona kroz korijen do ksilema prikazan je na Slika 3. Ioni difuzijom ulaze u epidermalne stanice čime kreće aktivni unos iona u staničnu membranu. Ioni se tada transportiraju preko korteksa, endodermisa i pericikla u simplast. Ioni se u staničnu membranu mogu apsorbirati i pasivnim putem [1]. Unos dušika uključuje period vrlo spore akumulacije nakon koje slijedni ubrzana linearna stopa akumulacije koja odgovara ubrzanom rastu biljke [21],[22].



Slika 3 Prikaz transporta iona kroz korijen do ksilema [1]

3.1.1. UNOS AMONIJA

Unos NH_4^+ može se okarakterizirati u dvije faze (Slika 4). Početna faza predstavlja pasivnu razmjenu/adsorpciju u negativno nabijenom prostoru korijena. Takav proces mogao bi biti važan kada biljka prelazi iz okoliša lišenog NH_4^+ iona u onaj koji sadrži okolni NH_4^+ , ali u procesu rasta taj je proces zanemariv [23]. Druga faza unosa osjetljiva je na nisku temperaturu i metaboličke inhibitore i predstavlja aktivnu apsorpciju NH_4^+ . Kinetika aktivnog unosa istražena je na brojnim vrstama biljaka i generalno se pojavljuju višefazni obrasci [24]–[26]. Koncentracije NH_4^+ iona u tlu kreću se u rasponu od 10 do 50 μM [27]. U cjelini, literatura ukazuje na sličnosti unosa između NH_4^+ iona i unosa drugih monovalentnih kationa, osobito K^+ [25], [28]. U nekim slučajevima unos ta dva iona je konkurentan što ukazuje na postojanje zajedničkog mehanizma unosa. Dokazi upućuju da je unos K^+ direktno vezan za ATP molekulu koja služi kao H^+/K^+ pumpa ili su u pitanju posebni nosioci koji simultano transportiraju protone pomoću ATP-a [29]–[33]. Postoji mogućnost da se pri visokom pH i pri reducirajućim uvjetima NH_4^+ apsorbira pomoću korijenja uglavnom kao NH_3 budući da se neutralna molekula NH_3 lako širi preko membrana stanice [34].

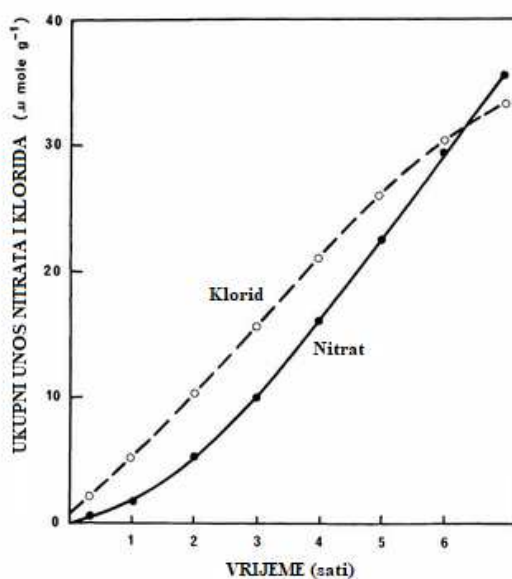


Slika 4 Unos i iskorištavanje dušika (pod utjecajem respiratornih inhibitora KCN i arsenata)

[1]

3.1.2. UNOS NITRATA

Unos nitrata, kod biljaka koje ga nemaju dovoljno, pokazuje fazu zaostajanja nakon koje slijedi ubrzano eksponencijalno povećanje unosa. S vremenom unos postaje linearan kao što je vidljivo na Slika 5. Ta faza zaostajanja uočena je kod mnogih biljnih vrsta [35]. Eksponencijalni unos čini se ovisan o unutrašnjoj koncentraciji NO_3^- . Unos NO_3^- energetski je zahtjevan proces i ograničen je RNA inhibitorima i sintezom proteina [36], [37] kao i inhibitorima respiratornih i oksidativnih fosforilacija [38]. Predložen je mehanizam prema kojem proteini, koji se nalaze u staničnoj membrani, na neki način posreduju unosu NO_3^- [35]. Aktivnost proteina pojačala bi se NO_3^- podlogom i cjelokupni proces unosa stoga bi se ubrzao kako se unutarnje koncentracije NO_3^- povećavaju. Iako, za sada je mehanizam unosa NO_3^- i dalje spekulativan. Općenito se smatra da je transport NO_3^- vezan za ATPazu [32],[35], premda je predložen i mehanizam anionske apsorpcije temeljen na gradijentu pH transmembrane [39]. Unos NO_3^- kod biljaka koje ga manjkaju induciran je kritičnom unutarnjom koncentracijom istog iona. Povećanje koncentracije NO_3^- u korijenju obično rezultira smanjenju unosa okolnog NO_3^- [40]. To upućuje na postojanje povratne veze kontrolnog mehanizma za aktivan unos NO_3^- . Doista, kod korijenja *Hordeum vulgare* (obični ječam) i *Daucus carota* (obična mrkva), neto pritičanje NO_3^- podvrgnuto je kontroli povratne veze međustaničnog NO_3^- [41], [42]. Poznato je da je neto unos NO_3^- kod biljaka razlika između aktivnog priljeva NO_3^- kroz staničnu membranu i pasivnog odljeva pomoću difuzije [40], [43].



Slika 5 Usporedba unosa Cl^- i NO_3^- iona kod sjemena kukuruza [1]

3.2. FAKTORI KOJI UTJEČU NA UNOS

Razni su faktori koji utječu na unos dušika u organizam biljaka među kojima su najbitniji sljedeći: potiskivanje nitrata amonijem, pH rizosfere, međudjelovanje iona, opskrba produktima fotosinteze, temperatura te mikorizalna zajednica [1].

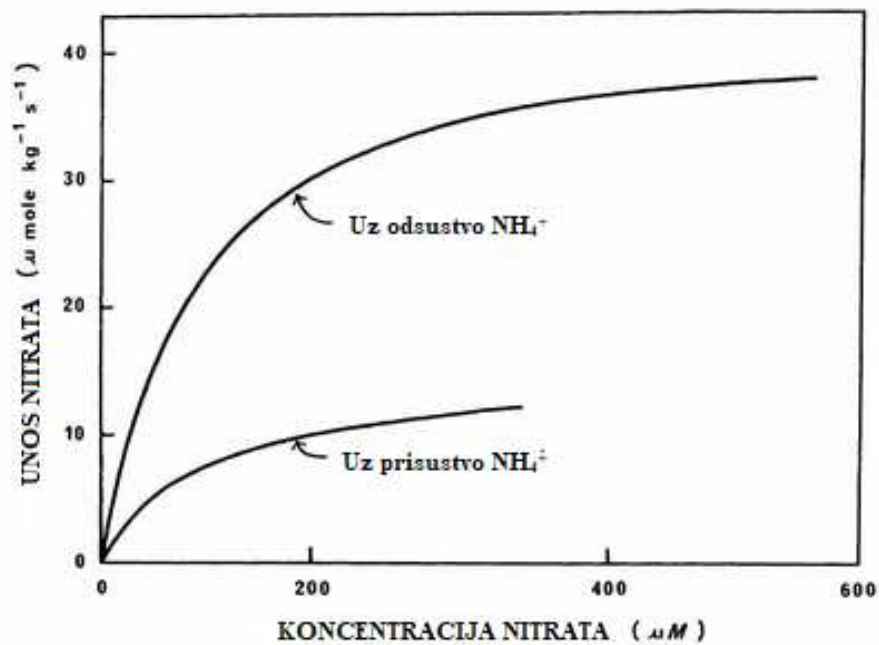
Prisutnost ili nedostatak NO_3^- nije pokazao utjecaj na brzinu unosa NH_4^+ iona [44], [45], ali je okolni NH_4^+ u tlu pokazao ograničavanje neto unosa NO_3^- kod mnogih biljnih vrsta [38], [46], [47]. Taj utjecaj jasno je prikazan na Slika 6. U većini slučajeva, NH_4^+ ima inhibitorni efekt na unos NO_3^- koji je neovisan od bilo kakvih efekata na aktivnost enzima reduktaze [38]. Uistinu, [38] pokazali su da ambijentalni NH_4^+ reducira unos NO_3^- kod kratkoročnih ispitivanja bez značajnih utjecaja na nitratnu reduktazu.

Aktivni unos kationa kroz stanične membrane korijenja uključuje aktivno lučenje OH^- ili HCO_3^- iona [23]. Ti procesi bitni su kako bi se održala elektroneutralnost budući da ne može doći do neto promjene naboja preko tlo-korijen granice. Kod unosa i iskorištavanja NH_4^+ iona biljka apsorbira više aniona tako da rast biljke rezultira ispuštanjem H^+ iona u rizosferu što može dovesti do smanjenja pH do 2.8 [48]. Slično su pokazali i pokusi [49]–[51] kod rasta biljaka u polju i u posudama gdje je došlo do smanjenja pH u blizini korijenja. Kada je NO_3^- glavni oblik unosa dušika, događa se suprotna stvar. Biljke apsorbiraju višak kationa dovodeći do istjecanja HCO_3^- ili OH^- iona što rezultira povećanjem pH u rizosferi [51], [52]. Efekti ishrane NH_4^+ i NO_3^- na pH rizosfere imaju loš utjecaj na odgovarajući ion. Na primjer, maksimalna apsorpcija NH_4^+ događa se kada je pH između 7 i 8, dok se kod NO_3^- pH maksimalne apsorpcije kreće između 4 i 5 [38], [53].

Nadmetanje među ionima tijekom procesa unosa i poboljšanje jednog iona drugim uobičajene su fiziološke pojave tijekom akumulacije kod biljaka [28]. Iako se dovoljno zna o utjecaju ishrane NH_4^+ i NO_3^- na unos drugih iona, manje je poznat utjecaj tih iona na unos NH_4^+ i NO_3^- . Općenito, NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} i K^+ međusobno se natječu tijekom akumulacije [54]. Unos NH_4^+ često rezultira velikom redukcijom unosa K^+ iona [55], [56]. Međutim, [57], [58] primijetili su da iako povećana koncentracija NH_4^+ iona inhibira unos K^+ , povećanje koncentracije K^+ nema efekt na unos NH_4^+ . U usporedbi s NO_3^- ishranom, ishrana NH_4^+ ionom rezultira povećanim unosom fosfata i sulfata [57]. NO_3^- ishrana uglavnom ima suprotan efekt. Nitrati potiču unos kationa, a inhibiraju unos aniona [54]. Iako je unos NO_3^- poseban proces koji nije u većoj mjeri pod utjecajem prisutnih anion (npr. Cl^- , Br^-), on često rezultira njihovim smanjenim unosom [57]. Kako se dušik

primarno unosi u većim količinama nego drugi elementi, izgledno je da će N oblici iona imati puno veći utjecaj na druge ione nego obrnuto.

Temperatura igra značajnu ulogu kod unosa dušika u organizam biljke. Poznato je da je unos NO_3^- puno više ometen pri nižim temperaturama za razliku od unosa NH_4^+ [59], [60]. [61] su otkrili da je apsorpcija NH_4^+ kod *Lactua sativa* (zelena salata) veća nego apsorpcija NO_3^- pri temperaturi od 8°C i postiže maksimum kod temperature od 25° u području korijena. Unos nitrata postaje veći od unosa NH_4^+ pri 23°C i povećava se sve do 35° [61].



Slika 6 Unos NO_3^- iona kod mladica riže kao funkcija koncentracije uz prisutnost i odsutnost NH_4^+ [1]

4. KRETANJE DUŠIKA U TLU

Organski dušik obično tvori 90% ukupne količine dušika u tlu i njegova mobilnost vrlo je mala. Amonij nastaje mineralizacijom organskog dušika, organskog materijala nastalog ugibanjem biljaka i životinja te gnojenjem. On se teško ispire:

1. zato što su ioni NH_4^+ zadržani u tlu procesima kationske izmjene
2. zato što organska tvar može fiksirati znatne količine NH_4^+
3. zato što se ga mikrobi mogu imobilizirati ili brzo nitrificirati u NO_3^-

S druge strane koloidne čestice tla imaju malu sklonost apsorpiranju NO_3^- jer su čestice tla uglavnom negativnog naboja. Stoga je nitrat podložan difuziji i transportu te ispiranju vodama u tlu [1]. Gubitci ispiranjem NO_3^- pojavljuju se kada je koncentracija iona velika i kada je silazna putanja vode povećana. Veličina takvih gubitaka ovisi o kiši, evaporaciji, tipu tla i biljnom pokrovu. Takvi gubitci očituju se i u ekonomskom smislu jer postaju faktor koji ograničava rast biljaka. Također imaju negativne posljedice po okoliš uzrokujući povećanu produktivnost površinskih voda, posebno jezera i estuarija. Eutrofikacija donosi mnoge nepoželjne promjene koje uključuju proliferaciju algi, smanjenje čistoće voda i osiromašenje otopljenog kisika na dnu voda [1].

U ovom poglavlju razmotrit će se kretanje i gubitci dušika procesom ispiranja. Treba naglasiti da se transport, a time i gubitci kroz tlo, odvijaju još erozijom, bilo vjetra bilo vode, te površinskim otjecanjem, no u usporedbi s ispiranjem manjeg su značaja. Ispiranje nitrata poseban je problem poljoprivrednih površina i najznačajniji je način gubitka dušika iz tla. Gubitci obično iznose od 2 do 100 kg N ha⁻¹ god⁻¹ [62], [63]. Primjena gnojiva, koja su potrebna za dobivanje visokih prinosa, često uzrokuje nagomilavanje nitrata i njihovo ispiranje. Kada se pretjerana i nestručna gnojidba kombinira sa prekomjernim navodnjavanjem dolazi do ispiranja nitrata, a time i gubitaka dušika. Zbog svog ekonomskog i ekološkog utjecaja, procesi ispiranja i faktori koji na njih utječu detaljno su istraženi [1].

Ako se pretpostavi da se voda nalazi u homogenom tlu gdje ne postoji interakcija između iona NO_3^- i tla, onda se kretanje NO_3^- može opisati kombinacijom ovih triju procesa: konvekcija, difuzija i disperzija. Konvekcija se odnosi na transport uzrokovan tečenjem vode. Voda i u njoj otopljene tvari kreću se zbog hidrauličkog gradijenta, a brzina ovisi o njegovoj veličini i hidrauličkoj propusnosti tla i može se opisati jednadžbom:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -U \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4)$$

Gdje je c koncentracija NO_3^- ($\mu\text{g ml}^{-1}$), t je vrijeme u danima, a U je prosječna brzina u porama (cm dan^{-1}); x = udaljenost u smjeru tečenja (cm) [1].

Kada je distribucija otopljenih tvari u tlu neravnomjerna dolazi do priljeva iz područja gdje je koncentracija tvari veća u područje gdje je koncentracija manja. Takvo kretanje naziva se difuzija i prikazano je sljedećom jednačinom:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (5)$$

Gdje je D_s = difuzijski koeficijent tla ($\text{cm}^2 \text{ dan}^{-1}$). Difuzija se događa samo tamo gdje volumen tla sadrži vodu te ovisi o zasićenosti. Prosječno kretanje NO_3^- iznosi 0.5 cm dan^{-1} [1]. Tečenje otopine kroz tlo uzrokuje miješanje i teži ravnomjernoj raspodjeli otopljenih tvari kroz proces hidrodinamičke disperzije. Hidrodinamička disperzija događa se jer je brzina toka unutar pojedinih pora nejednaka (tok je najveći u sredini pore), zbog varijacije u veličini čestica tla što uzrokuje različite brzine strujanja te zbog toga što putanja toka uvelike oscilira zbog različite zakrivljenosti pora [1]. Matematički, disperzija se može prikazati istom jednačinom kao i za difuziju (5). Zajednički efekti ovih kretanja mogu se sažeti u jednu zajedničku jednačinu:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = E \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - U \frac{\partial c}{\partial x} \quad (6)$$

Gdje E predstavlja disperzijski koeficijent, a jednak je umnošku difuzije i mehaničke disperzije (m = disperzivnost)

$$E = D_s + mU \quad (7)$$

Stoga vrijednost E ovisi o brzini toka i povećava se sa povećanjem U [64], [65].

4.1. FAKTORI KOJI UTJEČU NA ISPIRANJE

Varijacije u distribuciji oborina i evapotranspiraciji iz godine u godinu i sezone u sezonu utječu na režim ispiranja, no svejedno se mogu se izvući neki općeniti navodi:

- 1) Intenzitet i količina oborina važna je za određivanje režima i količine ispiranja [62]
- 2) Ljetne oborine najčešće budu jednake evapotranspiraciji pa je stoga ispiranje minimalno. No ispiranje se može dogoditi pod utjecajem jakih oborina, ali one ovise o vremenu i intenzitetu gnojenja [13]

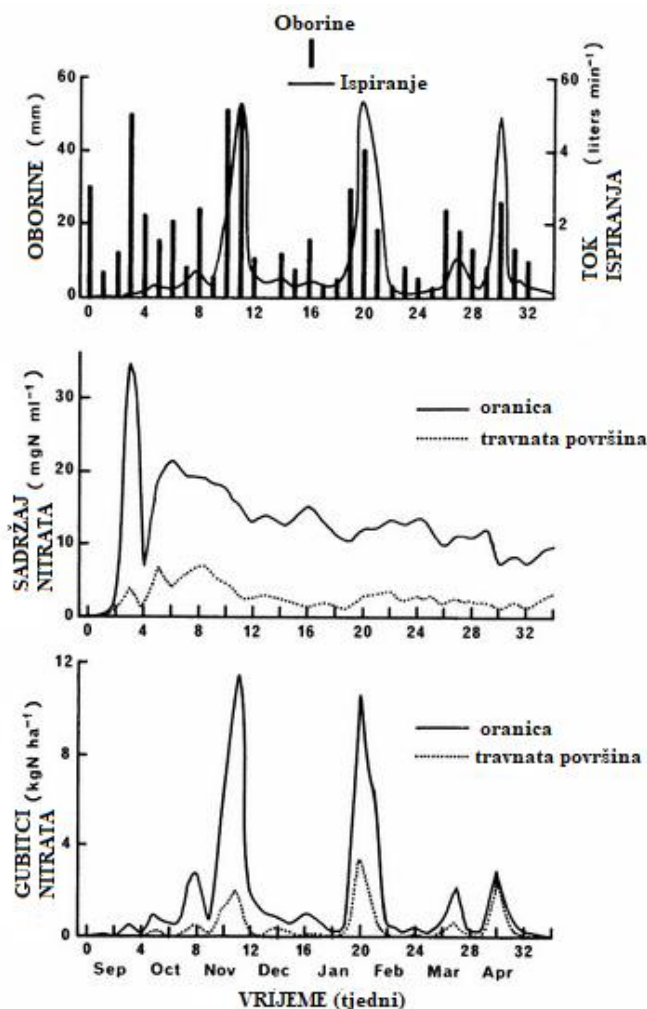
- 3) Jesenske oborine mogu isprati nitrata zaostale gnojenjem nakon žetve
- 4) Zimske oborine ispiru sve nitrata koji se nalaze u profilu tla jer je su količine oborina veće od evapotranspiracije, a unos dušika u biljke vrlo mali [66]. Iznimka je kada je tlo smrznuto [67]
- 5) Proljetne oborine određuju hoće li se svježe primijenjena gnojiva ili mineralizirani nitrati brzo isprati [66]
- 6) Suha ljeta mogu rezultirati nakupljanjem nitrata zbog lošeg unosa kod biljaka i značajno viših ispiranja tijekom zime [68]

Rezultati istraživanja [66] prikazani na Slika 7 demonstriraju kompleksan odnos između količina oborina i intenziteta ispiranja NO_3^- tijekom ljeta, jeseni, zime i proljeća. Nadalje imamo utjecaj svojstava tla. Kako je hidraulička vodljivost i mogućnost skladištenja vode direktno povezana sa njegovom strukturom i teksturom, gubitci NO_3^- biti će veći kod pjeskovitih tala nego što je to slučaj kod glinovitih tala. Brzina denitrifikacije će biti veća kod mokrih glina što nadalje može smanjiti gubitke ispiranjem [12], [69]. Značajne količine NO_3^- isprane sa njiva potječu od mineralizacije i nitrifikacije organskog dušika, a ne samo od primjene gnojiva [70]. Razmjer NO_3^- nastalog gnojenjem ili mineralizacijom organskog otpada značajno će se razlikovati u odnosu na okolišne uvjete, brzinu primjene N i načina gospodarenja usjevom. Točnije, obrada tla dovesti će do mineralizacije organskog N što može rezultirati naknadnim ispiranjem [12], [71]. Poljoprivredni ekosustavi kontinuirano su izloženi gubitcima [62] stoga je poljoprivredno gospodarenje od izrazitog značaja. Nedostatak vegetacije na poljoprivrednim površinama tijekom dijela godine ključan je faktor ispiranja sa proizvodnih polja. Kada su uvjeti povoljni za brzu mineralizaciju i nitrifikaciju velike količine NO_3^- akumulirat će se na površini tala na kojima nema vegetacije. Ako padnu velike količine oborina onda se taj nakupljeni NO_3^- neizbježno ispire.

Kako navodnjavanje povećava rast i razvoj biljka tako i povećava unos dušika u biljke. Radi toga, primjena optimalne količine vode tijekom navodnjavanja može smanjiti gubitke ispiranjem [72]. Hahne [73] je istraživanjem došao do uspješnog smanjena ispiranja gdje je gubitke sa 48% smanjio na 5% primjenom optimalne metode navodnjavanja i količine primijenjenog gnojiva. U Nebraski, Olson [74] je pripisao povećanje koncentracije NO_3^- u podzemnim vodama, za 24% kroz period od 10-godina na području koje se navodnjavalo. Metoda navodnjavanja može uvelike promijeniti

količinu ispiranja NO_3^- [15], stoga je bitno projektirati poljoprivredno polje s ciljem smanjenja utjecaja na okoliš.

Postoje razni dokazi da se NO_3^- iz gnojiva nakuplja u podzemnim vodama [75]. Kao što je već utvrđeno koncentracije nitrata u podzemnim vodama puno su veće na područjima na kojima se provodi intenzivno navodnjavanje [76], [77]. Ako se gnojenje primjenjuje u količinama koje ne prelaze potrebe biljke za dušikom onda je ispiranje nitrata neznatno [78], [79]. Količina ispranog NO_3^- općenito se povećava sa povećanjem iskorištenog gnojiva [80]. Bitan faktor koji utječe na ispiranje svakako je učinkovitost gnojiva. Jedna metoda za poboljšanje iskoristivosti je primjena u više navrata. Gerwin [81] je otkrio da razdvajanjem 179 kg N ha^{-1} u 4 odvojene aplikacije poboljšava oporavak dušika za 30 do 50% kod usjeva kukuruza, dok su Singh i Sekhon [82] zaključili da se povećanjem broja manjih primjena podložnost ispiranja NO_3^- smanjuje. Oblik primijenjenog dušika također igra ulogu kod ispiranja.



Slika 7 Sezonske promjene u oborinama, koncentracijama nitrata i ukupnom ispiranju sa oranica i travnatih površina [1]

5. PRIMJENA GNOJIVA U POLJOPRIVREDI

Gnojidba je najbitniji faktor produktivnosti tla i najvažniji izvor dušika. U odnosu na druge agrotehničke mjere (navodnjavanje, obrada, zaštita i dr.) zaslužna je za povećanje prihoda od ~ 50% [83]. Gnojidba rezultira povećanjem prirodne plodnosti tla, povećava vrijednost uloženog rada i nosi značajnu ekonomsku prednost. No primjena gnojiva mora biti prema potrebama, uzrastu i stanju usjeva jer svaki višak neusvojenog hranjiva predstavlja opasnost za okoliš, a posebno za onečišćenje podzemnih voda.

U biljni sastav ulazi niz elemenata koje biljke dobivaju iz tla, a kojih nema u dovoljnim količinama što se posebno odnosi na dušik, fosfor i kalij. Ti se elementi kruženjem obnavljaju prirodnim procesima, ali veliki dio gubi se žetvom, ispiranjem ili se promjeni u nepogodan oblik za ishranu biljaka. Ako se izostavi primjena gnojiva tj. ako se ta izgubljena hranjiva ne nadoknade, tlo gubi svoju plodnost i prinos opada. Učinkovita gnojidba temelji se na poznavanju plodnosti te primjeni agro i ekonomskih mjera u uzgoju biljaka. Takav pristup zahtjeva stvaranje sustava kontrole plodnosti tla koji uključuje prikupljanje svih relevantnih fizikalno – kemijskih podataka. Primjenom ovakvih sustava prinosi su viši, stabilniji i manje podložni promjenama što je ključ za ekonomsku dobit i zaštitu okoliša [83].

5.1. ZAŠTO GNOJITI?

Upotreba gnojiva rezultira visokim i stabilnim prinosom, osigurava dobit i isplativost rada, osigurava plodnost tla, otpornost biljke na bolesti i poboljšava kvalitetu hrane. No potrebno je postaviti ključno pitanje: Koliko gnojiva treba primijeniti da se osigura maksimalan prinos bez štete po okoliš? Naime usjev iskoristi samo dio hranjiva, a svaki suvišak završava u vodama gušći biljni i životinjski svijet pridonoseći tako globalnim klimatskim promjenama na Zemlji. Gnojivo će biti najučinkovitije kada se primjenjuje u potrebnoj količini i omjeru, na vrijeme i uz pravilan način primjene ovisno o raznim faktorima. Treba uzeti u obzir da se hranjiva usvajaju neravnomjerno tijekom rasta biljke te se razlikuju dva razdoblja:

- 1) Maksimalna potreba pojedinog hranjivog elementa u intenzivnom porastu vegetacije i formiranju sjemenki ili plodova
- 2) Kritično razdoblje (rani porast, razvitak, prelazak iz vegetativne u generativnu fazu)

Fosfor i kalij dobro je primijeniti u jesen radi homogenizacije, vremena i sprječavanja ispiranja iz tla. Veliki problem kod primjene P i K gnojiva u jesen je što na našem tržištu nema pojedinačnih gnojiva, a NP i NPK kombinacije sadrže previše dušika posebno u nitratnoj formi za koju znamo da se lako ispire. Tijekom zime isti problem susrećemo primjenom uree te UAN-a u jesen. Potrebno je, a i najvažnije, osigurati što veću učinkovitost dušika, a P i K primijeniti mineralnim gnojivima ako nedostaju. Veliki potencijal imaju senzori i pametni sustavi koji prema boji, apsorpciji i gustoći usjeva reguliraju dozu dušika [83].

5.2. VRSTE GNOJIVA

Gnojiva dolaze u raznim oblicima, svako sa svojim prednostima i mana. Za svaku vrstu potrebno je slijediti tehnološke upute. Gnojiva se dijele prema dosta faktora, no ona glavna svakako je na mineralna, organska i mineralnoorganska. Mineralna gnojiva najčešće su mineralne soli, te su oni sintetski proizvodi topivi u vodi i dijele se prema više faktora ovisno o podrijetlu, sastavu, načinu proizvodnje i funkciji. Mineralna gnojiva, ovisno o vrsti hranjivog elementa, mogu biti amonijska, nitratna, amidna itd. Mogu sadržavati jedan ili više hranjivih elemenata pa su prema tome pojedinačna (sadrže samo jedan od hranjivih elemenata npr. natrijnitrat - NaNO_3) ili složena (sadrže više hranjivih elemenata u nekoliko oblika. kalijev nitrat – KNO_3). Sva mineralna gnojiva mogu dolaziti u krutom (mogu biti praškasta, peletirana, u granulama), tekućem (prave otopine (nemaju talog) i suspenzije) i plinovitom stanju (npr. ukapljeni amonijak). Moderna gnojiva nisu „umjetna“. Ona sadrže iste kemijske spojeve koje biljka sama nalazi u prirodnom okolišu, a nastala su industrijskim procesima [83]. Organska gnojiva dolaze iz organskih izvora kao što su kruti stajski gnoj ili biljni i životinjski ostaci. Učinkovitost je ovisna o mikrobiološkoj aktivnosti u tlu tj. brzini razgradnje i transformacije do pogodnih oblika za usvajanje. No treba paziti s primjenom jer potiču aktivnost mikroba, a suvišak će rezultirati stvaranjem hranjivih elemenata više nego ih je potrebno biljkama. Organska gnojiva dijele se na: organska gnojiva iz treseta (niska konc. hranjiva, sadrže minimalno 30% organske tvari), otpad životinjskog podrijetla (rogovi, kosit, perje i sl.), otpad biljnog ili industrijskog podrijetla (pivarska pulpa, ulja repica, masline ili suncokreta i dr.) i na gnojiva bazirana na komunalnom otpadu (muljevi otpadnih voda, komposti i sl.). Organska gnojiva se zbog svojih svojstava unose jednom godišnje i imaju dugotrajan efekt [83].

Prednosti mineralnih gnojiva je u tome što su lako dostupna, postoje u različitim oblicima za različite biljne vrste i namjene. Brzo djeluju i jeftina su. No imaju svojih nedostataka. Prvenstveno lako su topiva u vodi što omogućuje visoke gubitke ispiranjem, kratkog su djelovanja te nisu strukturni dio tla pa ne poboljšavaju njegovu strukturu. Pri nepravilnoj upotrebi izazivaju smanjenje plodnosti tla (kriva količina, vrijeme i mjesto primjene). Postoji opasnost od štetnih posljedica na biljke (nutritivni stres, solni stres, dehidracija, ožegotine i gubitak lišća). Mineralna gnojiva siromašna su sekundarnim elementima ishrane kao što su Ca, Mg i S, pa se moraju naknadno primjenjivati. Nepravilnim skladištenjem pogoršavaju se njegova svojstva, a njihova proizvodnja zahtjeva veliku potrošnju energije [83].

Organska gnojiva povoljno djeluju na svojstva tla (poboljšana biogenost, humifikacija i plodnost). Djeluju sporo pa nema opasnosti od ispuštanja prevelike koncentracije bilo kojeg elementa. Omogućuju uravnoteženu ishranu i djeluju dugotrajno tijekom više godina. Jačaju otpornost bilja na pojavu bolesti i štetočina. Nedostatci organskih gnojiva očituju se u sporom otpuštanju hranjivih tvari što onemogućuje usklađenje s vremenom najveće potražnje. Ovisi o aktivnosti mikroorganizama i skuplja su od mineralnih gnojiva s obzirom na koncentraciju aktivnih tvari i količinom potrebnom po ha. Zbog oblika otežana je primjena, a tekuća se gnojiva moraju primjenjivati posebnim strojevima. Često im je ograničena dostupnost zbog odvojene stočarske proizvodnje [83].

5.3. PRIMJENA GNOJIVA

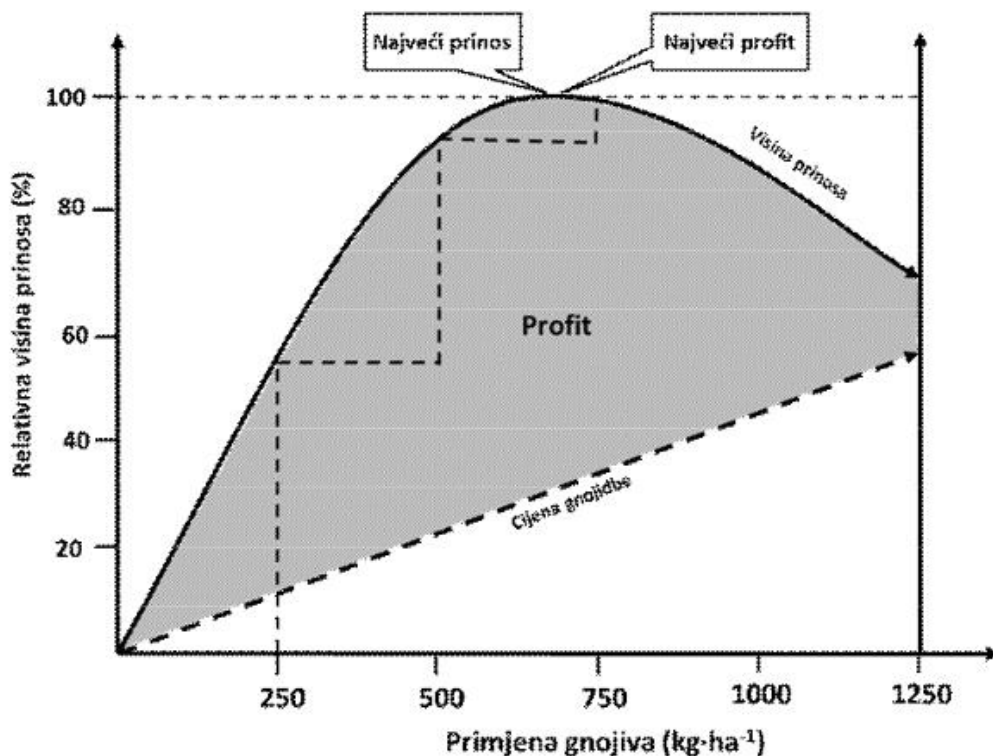
Oblik gnojiva određuje njegov način primjene. Kruta gnojiva primjenjuju se strojevima po cijeloj površini, a tekuća se primjenjuju prskalicama, gravitacijski natapanjem površine ili injektiranjem u tlo. Kvaliteta strojeva koji se koriste vrlo je važna jer nepravilan rad može uzrokovati nepoželjne reakcije biljaka što onda dovodi do smanjenja priroda. Važno je istaknuto da na učinkovitost gnojidbe utječe doza primijenjene tvari, potreba usjeva, vrijeme i način unošenja. Ekonomski principi nalažu da se količina gnojiva povećava sve dok je rast prinosa rentabilan (Slika 8). Povećanjem doze iznad potrebe usjeva efikasnost opada na 30% dok je do kod niske primjene njegova efikasnost 70% [83]. Veliki broj eksperimenata pokazao je da je usvajanje hranjiva dinamičan proces i prihvaćanjem tog koncepta postiže se učinkovitije iskorištavanje s porastom prinosa po principu složenog pravilnog i nelinearnog smanjivanja potrebe za tri glavna hranjiva elementa [84]. Takva hipoteza dinamičkog usvajanja hranjiva može se primjenjivati samo u intenzivnoj poljoprivrednoj proizvodnji gdje se postiže 80%

moćuĉih prihoda. Za postizanje takvih prinosa potrebno je inženjersko znanje temeljeno na laboratorijskim analizama tla, prognozi pojave i zaštite od bolesti, suvremenoj agrotehnici, navodnjavanju i dr. [85].

Neki su istraĉivaĉi pokušali predvidjeti dostupnost dušika u tlu mjerenjem odreĉenih klimatskih varijabli i povezujući ih s brzinom mineralizacije [86], [87]. Takav je pristup korišten kod razvijanja jednostavnih modela predviĉanja potrebne gnojenja biljaka [88]. Model povezuje potrebu za dušikom kako bi se postigao Źeljeni prinos, dušik mineraliziran tijekom rasta biljaka, zaostali dušik i uĉinkovitost unosa:

$$N_f = \frac{[N_c - (N_i + N_m)]}{E} \quad (8)$$

Gdje N_f oznaĉuje koliĉinu potrebnog gnojiva, N_c unos dušika povezan sa optimalnim prinosom, N_i poĉetnu koliĉinu dušika u tlu, N_m = procjenu vrijednosti dušika mineraliziranog tijekom sezone rasta i E uĉinkovitost unosa [1].



Slika 8 Povezanost gnojidbe, visine prinosa i profita [85]

6. NAVODNJAVANJE

Odgovarajuća opskrba vode potrebna je za zdravi rast i razvoj biljke. Kada nema dovoljno padalina, biljke vodu moraju dobiti navodnjavanjem. Postoje razne metode navodnjavanja sa svojim prednostima i manama koje treba uzeti u obzir kada se projektira sam sustav. Često to nije slučaj i metode se odabiru bez adekvatnog znanja o mogućnostima pojedinih sistema što rezultira neoptimalnim navodnjavanjem i gubitkom vode i nitrata. Postoje četiri glavne metode navodnjavanja koje će se obraditi u ovom poglavlju: površinsko navodnjavanje, mikro navodnjavanje (navodnjavanje kapanjem), navodnjavanje prskalicama i namakanje.

A. Površinsko navodnjavanje

Površinsko navodnjavanje odnosi se na grupu metoda u kojima se voda gravitacijskim djelovanjem nanosi po površinu polja. Efikasnost ove metode ovisi o identičnosti tla, kvaliteti tla, topologiji, brzini toka, infiltraciji i dugotrajnosti aplikacije vode [89]. Glavna osobina površinskog navodnjavanja je u tome što koristi tlo kao medij za kretanje vode za razliku od drugih metoda gdje se koriste cijevi ili prskalice. Glavne prednosti ove metode svakako su njezina jednostavnost i mali početni kapital jer koristi jednostavnu opremu, a kvarove nije teško otkloniti. Moguće je korištenje muljaste i prljave vode što kod drugih metoda nije ekonomski isplativo. Negativna strana ove metode je što zahtjeva najviše znanja za dobivanje visokih priroda i efikasnosti, a većina ljudi tog znanja nema. Teško se primjenjuje jednoliko preko cijele površine, teško je napraviti pravilan vremenski raspored koji je znanstveno baziran jer zahtjeva odlično poznavanje prošlih uvjeta i primjena na svakom polju. Također je potrebna odlična granulacija tla koju je teško postići na manjim poljima [89]. Površinsko navodnjavanje najbolje je na poljima s nagibom manjim od 1% jer inače dolazi do pretjerane erozije.

B. Navodnjavanje kapanjem/mikro navodnjavanje

Navodnjavanje kapanjem odnosi se na razne metode u kojima se voda dostavlja direktno do svake biljke zasebno preko aplikatora smještenih na polju. Ovakvi sistemi su gotov uvijek trajni tj. sva oprema ostaje na jednom mjestu tijekom sezone. Mogu biti trajno ugrađeni ali mogu biti i prijenosni te se transportirati na različita polja nakon sezone navodnjavanja. Zahtijevaju vrlo čistu vodu kako ne bi došlo do začepljenja, stoga ova metoda zahtjeva filtre. Zbog toga što su uglavnom trajni, mnogi se sistemi lagano

automatiziraju te su idealni za detaljno podešavanje kod primjene voda i gnojiva gdje se mogu vrlo lako kontrolirati količine i vrijeme primjene [89].

Prednosti su sljedeće: mogu se koristiti na jako strmim poljima, zahtijevaju minimalnu granulaciju, no ona je ipak potrebna u određenoj mjeri kako bi se zaustavilo ispiranje koje se može pojaviti sa intenzivnim kišama. Distribucija vode je jednolika na cijelom polju, a sam sustav se može primijeniti na poljima svih veličina i oblika. Ne postoje problemi s površinskim otjecanjem jer se voda primjenjuje direktno kod biljke pri malom toku. Sistem je sposoban navodnjavati često što omogućava održavanje optimalne vlažnosti tla. Moguća je i primjena gnojiva kroz sam sistem čime je omogućena primjena kroz sve stadije rasta i razvoja biljke sa bilo kojom količinom. Gornji dijelovi korijenja mogu se održavati vlažnima, a time se pospješuje upijanje hranjiva koja se nalaze blizu površine tla [89]. Nedostaci ovog sustava očituju se u mogućnosti začepjenja i oštećenja sustava koje je skupo i vremenski dugotrajno za popraviti. Voda mora biti dostupna cijelo vrijeme, energetska trošak instalacije je relativno velik u usporedbi s ostalim metodama, no energetska efikasnost puno je veća ako se pravilno pripremi. Potrebno je nekoliko bitnih dijelova kao što su filtri, ventili i ostali potrošni dijelovi. Početna ulaganja nešto su viša, a u sušim područjima svakih nekoliko godina potrebna je upotreba prskalice kako bi se isprale nakupljene soli [89].

C. Navodnjavanje prskalicama

Kod ovog sustava voda se primjenjuje korištenjem sistema cijevi koje pod tlakom izbacuju vodu u zrak kroz raspršivač. Prskalice su raspoređene na udaljenosti jedna od druge kako bi se jednoliko pokrilo polje.

Prednosti se očituju tu jednostavnom održavanju, potrebna kvaliteta tla je minimalna te su mali troškovi radne snage. No ovaj sustav zahtjeva korištenje više energije za pumpanje vode od ostalih sustava i bolji izvor filtracije [89].

Pogodni su za gotovo sve biljne vrste no treba obratiti pažnju na visinu usjeva (kod kukuruza ovaj sistem nije pogodan). Može se koristiti na svim tlima i različito topografiji.

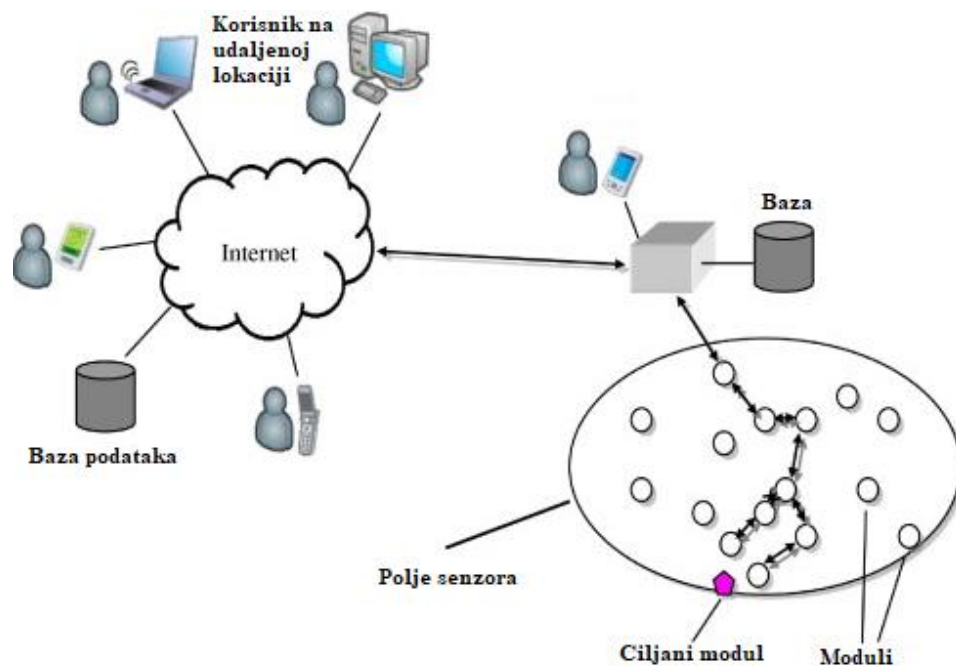
D. Navodnjavanje namakanjem

Ova metoda navodnjavanja postiže se kontroliranjem razine vode, obično pomoću podzemnog sustava. Voda se dovodi direktno u zonu korijenja kapilarnim djelovanjem. Preporuča se da se ovaj način navodnjavanja koristi isključivo na tlima koja brzo procjeđuju vodu i imaju umjereno visoku razinu podzemne vode [89].

7. PRIMJENA PAMETNIH SUSTAVA

O primjeni pametnih sustava govorit će se u sklopu pojma precizne poljoprivrede. Pojam se odnosi na mogućnosti upravljanja varijacijama u produktivnosti polja, a temelji se na maksimalnom povećanju financijske dobiti, smanjenju otpada i minimalnog utjecaja na okoliš postupcima automatiziranog prikupljanja podataka, dokumentacije i upotrebe skupljenih informacija za strateško gospodarenje poljem kroz korištenje tehnologije koja uključuje daljinska mjerenja sensorima, GPS i GIS sustava [90].

Pametni sustavi u ovom radu biti će opisani kao koncept koji treba razviti prema modelu korištenom u radu [90], a sastojati će se od više manjih arduino sustava koji će međusobno komunicirati tvoreći bežičnu mrežu senzora. Bežična mreža senzora (eng. Wireless sensor network ili WSN) sastoji se od velikog broja senzornih čvorišta ili modula koji prikupljaju podatke o neposrednom okolišu [91]. Sensori zajedno proizvode visoko kvalitetne podatke koje skupljaju i šalju u baznu stanicu kako je prikazano na Slika 9.



Slika 9 Bežična mreža kao sustav u cjelini [90]

Senzorima i podacima moguće je u svakom trenutku pristupiti putem interneta. To daje prednost nad tradicionalnim sustavima prikupljanja podataka jer se podatci mogu dobiti i analizirati u realnom vremenu, automatizirani su, visoke preciznosti, nema

negativnog vremenskog utjecaja, senzori su malih dimenzija i jednostavno se postavljaju, manja je potreba za radnom snagom, relativno su jeftini i jednostavni su za korištenje [90]. Njima je moguće kontrolirati napasnike, automatizirati navodnjavanje i gnojenje, moguće je pratiti razne okolišne elemente, a time i dušikove spojeve u okolišu [90].

Pojedinačni moduli u sebi skladište arduino senzore za temperaturu zraka i tla, senzore za relativnu vlažnost zraka i tla, senzore za jačinu osvjetljenja te senzor za pH tla. Općenito u modul se mogu spojiti senzori po želji. Podatci koje senzori šalju služe za kontroliranje autonomnog sustava navodnjavanja i gnojenja.

7.1. PRIKUPLJANJE I OBRADA PODATAKA

Senzori prikupljaju neobrađene podatke. Raspon tih podataka kreće se od 0 do 1023. Svaki senzor ima svoju metodu za obradu tih podataka, no glavni problem je da su ti podatci dosta često neprecizni zbog raznih šumova. Kako bi se ti šumovi u podacima otklonili koristit ćemo se Kalmanovim filtrom kako bi podaci bili točniji. Kalmanov filter [92] koristi se za procjenu stvarnih vrijednosti koje ometaju šumovi uzrokovani nesavršenim sensorima ili netočnim mjerenjima. Glavni proces filtriranja je rekurzivni proces koji koristi prijašnja stanja i sadašnje procjene stanja kako bi dobio preciznije stanje dinamičkog sustava [93]. Algoritam se izvršava u dva koraka:

1. Predviđanje: prvo se obznanjuje problem procjene stanja linearnom stohastičkom razlikom sa kovarijancom Q u vremenu k . Zatim se procjenjuje sadašnja vrijednost kovarijance pogreške matrice u vremenu k dana jednadžbama

$$\ddot{x}_k^- = A\ddot{x}_{k-1} \quad (9)$$

$$P_k^- = AP_{k-1}A^T + Q \quad (10)$$

Gdje P_k^- predstavlja pogrešku kovarijance predviđanja koja se koristi za procjenu točnosti dobivene vrijednosti trenutnog stanja

2. Korekcija: Kada senzor pošalje podatke sistemu, izmjerena vrijednost z_k iskoristit će se za izračunavanje vrijednosti mjerenja koja je dana:

$$Z_k = Hx_k + v_k \quad (11)$$

Zatim sustav računa razliku između z_k i \hat{x}_k^- prema:

$$Y_k = z_k - H\hat{x}_k^- \quad (12)$$

Dobivanje vrijednosti K_k : ova vrijednost pokazuje kolika je pouzdanost S_k :

$$S_k = H P_k^- H^T + R \quad (13)$$

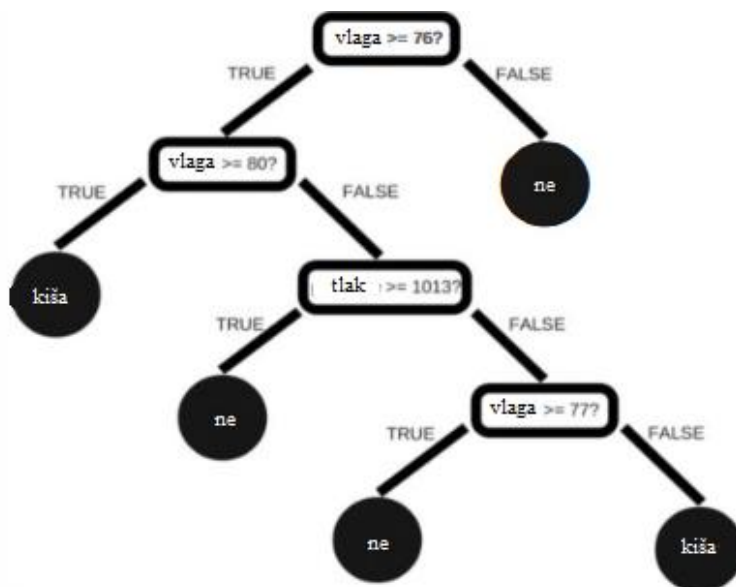
$$K_k = P_k^- H^T S_k^{-1} \quad (14)$$

Ažuriranje trenutnog stanja:

$$P_k = (1 - K_k H) P_k^- \quad (15)$$

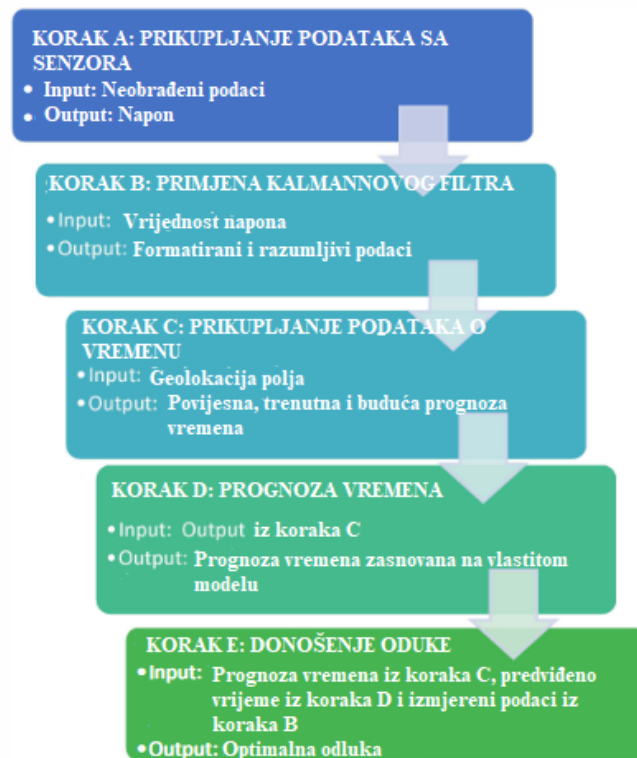
Završna vrijednost \hat{x}_k procijenjena je vrijednost podataka senzora koja je mnogo preciznija [93].

Sustav se može konfigurirati da dohvaća podatke o trenutnom stanju u atmosferi s interneta kako bi mogao donositi odluke. S obzirom na trenutno stanje koje izmjere senzori donijeti će se odluka o tome treba li zalijevati i ako treba kolika količina vode je potrebna. Sustav konstanto prati podatke vlažnosti, temperature i osvjetljenja te je u svakom trenutku spreman neko stanje vratiti u ravnotežu. Ako sustav detektira da pada kiša i da je zbog toga vlažnost tla visok, procijenit će da ne treba pokretati navodnjavanje. Isto tako ako detektira da je vlažnost tla opala ispod određene vrijednosti automatski se otvara ventil i voda teče do biljaka. Povijesni podatci o vremenskom stanju mogu se iskoristiti za strojno učenje uz pomoć node.js knjižnice iz koje će se generirati stablo odluke prikazano na Slika 10 [94].



Slika 10 Stablo odluke za predviđanje stanja vremena [93]

Na Sliku 11 prikazan je okvir djelovanja sustava od prikupljanja podataka pa do autonomnog odlučivanja.



Slika 11 Okviri proces funkcioniranja sustava [93]

7.2. FUNKCIONIRANJE SUSTAVA

Kao što je već navedeno glavna komponenta sustava biti će mreža senzornih modula gdje će svaki modul sadržavati senzore za temperaturu, vlagu, pH, intenzitet osvjetljenja. Po potrebi senzori se mogu dodavati tako da je sustav modularan. Senzori su spojeni na arduino pločicu koja bežičnom mrežom komunicira s ostalim modulima ili serverom te tako šalje podatke. Moduli ne moraju imati određeni raspored na polju, bitno je da se postave relativno gusto, no optimalan raspored treba istražiti. Mogu se postaviti na sve veličine polja. Kroz polje se provodi sustav cijevi za navodnjavanje koji je spojen na glavnu arduino pločicu koja služi za otvaranje i zatvaranje ventila za vodu. Ta pločica dobiva podatke sa modula, te na temelju njih odlučuje kada i koliko vode ili gnojiva treba primijeniti. Odabrana metoda za navodnjavanje je kapanjem jer ju je lako automatizirati, odlično se uklapa sa sustavom te se lako kontrolira i pruža velike uštede što vode što gnojiva. Iz istog razloga odabire se i tekuće mineralno gnojivo.

Sustav je spojen i na internet te s njega dobiva podatke o trenutnom stanju vremena koje uspoređuje sa vlastitim. Svi podaci se šalju i spremaju na server. Korisnik ima

mogućnost pregleda podataka u stvarnom vremenu, a moguće je i konstruirati sustav upozorenja i intervencije. Moduli mogu funkcionirati samostalno, svaki modul ima vlastiti ID tako da se može točno odrediti izvor neke anomalije u tlu. Tako na primjer, moduli 3, 8, 10 i 15 izmjerili su temperaturu 30 °C koju šalju središnjoj bazi koja onda obavještava farmera da poduzme određene mjere za snižavanje temperature na prigodne razine. U drugom slučaju moduli 5 i 9 detektiraju da je pH 6.5, baza podataka vidi također da je vlažnost tla velika i sugerira farmeru da postoji mogućnost nezdravih korijenja te da bi bilo dobro primijeniti 10 kg sumpora po ha kako bi se pH spustio na 5.5. Kontrola količine nutrijenata može se kontrolirati održavanjem pH vrijednosti tla na optimalnoj razini. Kada je sve automatizirano, kada imamo kontrolu nad količinom vode i količinom gnojiva koje ispuštamo te svih skupljenih podataka dolazimo do kontrole ispuštanja dušika, smanjujemo njegovo ispiranje, štedimo vodu i imamo najefikasniji mogući sustav.

8. ZAKLJUČAK

Kruženje dušika u prirodi proces je koji se efikasno odvija milijunima godina. Čovjekovom intervencijom u taj sustav došlo je do neravnoteže. Iako je primjena dušika u poljoprivredi omogućila razvoj čovječanstva, njegova prekomjerna upotreba ostavlja posljedice po okoliš. Glavni problem s kojim se susrećemo zasigurno je eutrofikaciju voda. Ispiranje dušika iz gornjih slojeva tla u podzemne vode, koje zatim dospijevaju u jezera ili mora, dolazi do ubrzanog obogaćenja vodenih ekosustava mineralnim tvarima. To za posljedicu ima prekomjerni rast algi koje dovode do osiromašenja vode otopljenim kisikom. Krajnji rezultat eutrofikacije očituje se u smanjenju bioraznolikosti, promjeni biljnih i životinjskih vrsta i njihovoj dominaciji te u toksičnosti. No pretjerana količina dušika u vodi također nosi i posljedice po ljudsko zdravlje stoga je bitno konstruirati rješenje kako bi se utjecaj poljoprivrednih djelatnosti, kao najvećeg izvora dušika i najvećeg potrošača vode, smanjio. Primjenom znanja i modernih tehnologija moguće je konstruirati pametne sustave koji će kontrolirati određene okolišne elemente kako bi se povećala iskorištenost dušika i vode, povećali prirodni te povećao pozitivni ekonomski i ekološki utjecaji. Pametni sustavi bazirani su na arduino pločici sa pripadajućim sensorima. Sensori služe za prikupljanje podataka koji će omogućiti sustavu da djeluje automatizirano i precizno. Sensori mjere temperaturu zraka i tla, vlažnost zraka i tla, pH vrijednost tla, osvjetljenje i drugo. Cijeli sustav baziran je na pojedinačnim modulima koji međusobno komuniciraju i šalju podatke glavnoj jedinici. Glavna jedinica spojena je na sustav cijevi za navodnjavanje i gnojenje pomoću kojeg dozira točno potrebnu količinu vode i gnojiva. Također sustav je spojen na internet i u svakom trenutku prati stanje vremena kako bi mogao donositi preciznije odluke. Sve prikupljene podatke sustav šalje na server gdje ih pohranjuje. Podacima se može pristupiti u realnom vremenu što omogućuje uvid u trenutno stanje na polju. Primjena sustava relativno je jednostavna, jeftina i prilagodljiva svim veličinama polja. Smanjuje se upotreba radne snage, smanjuje se potrošnja vode i gnojiva, povećava se prirod i kvaliteta usjeva, a sve to rezultira ekonomskom dobiti, pametnijim i zdravijim okolišem.

9. Literatura

- [1] R. Haynes, *Mineral Nitrogen in the Plant–Soil System*. Elsevier, 1986.
- [2] R. C. Burns and R. W. Hardy, “Nitrogen fixation in bacteria and higher plants.,” *Molecular biology, biochemistry, and biophysics*, vol. 2, no. 21. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 1–189, Jun. 1975, doi: 10.1016/0304-3746(76)90154-2.
- [3] F. J. Stevenson, “Origin and Distribution of Nitrogen in Soil,” John Wiley & Sons, Ltd, 2015, pp. 1–42.
- [4] C. C. Delwiche, “Energy relations in the global nitrogen cycle,” *Ambio*, vol. 6, no. 2–3, pp. 106–111, 1977, doi: 10.2307/4312256.
- [5] I. E. Galbally and C. R. Roy, “The fate of nitrogen compounds in the atmosphere,” in *Gaseous Loss of Nitrogen from Plant-Soil Systems*, Dordrecht: Springer Netherlands, 1983, pp. 265–284.
- [6] *The Major Biogeochemical Cycles and Their Interactions - Scientific Committee on Problems of the Environment (U.S.) - Google Knjige*. Scientific Committee on Problems of the Environment (SCOPE) of the International Council of Scientific Unions (ICSU) by J. Wiley, 1983.
- [7] P. J. Crutzen, “Estimates of possible variations in total ozone due to natural causes and human activities,” *Ambio*, vol. 3, no. 6, pp. 201–210, 1974, doi: 10.2307/4312087.
- [8] R. F. Weiss and H. Craig, “Production of atmospheric nitrous oxide by combustion,” *Geophys. Res. Lett.*, vol. 3, no. 12, pp. 751–753, Dec. 1976, doi: 10.1029/GL003i012p00751.
- [9] J. H. Knelson and R. E. Lee, “Oxides of nitrogen in the atmosphere: Origin, fate and public health implications,” *Physiologist*, vol. 21, no. 3, p. 51, 1978, doi: 10.2307/4312260.
- [10] D. R. Keeney, “Terrestrial Nitrogen Cycles Processes, Ecosystem Strategies and Management Impacts,” *J. Environ. Qual.*, vol. 11, no. 4, pp. 721–721, Oct. 1982, doi: 10.2134/jeq1982.00472425001100040035x.
- [11] P. K. Khanna, “Leaching of nitrogen from terrestrial ecosystems - patterns mechanisms and ecosystem responses,” in *Terrestrial Nitrogen Cycles*, vol. 33, Oikos Editorial Office, 1981, pp. 343–352.
- [12] G. J. Kolenbrander, “NITROGEN IN ORGANIC MATTER AND FERTILIZER

- AS A SOURCE OF POLLUTION,” in *Proceedings of the Conference on Nitrogen As a Water Pollutant*, Elsevier, 2013, pp. 67–84.
- [13] P. M. Vitousek and W. A. Reiners, “Ecosystem Succession and Nutrient Retention: A Hypothesis,” *Bioscience*, vol. 25, no. 6, pp. 376–381, Jun. 1975, doi: 10.2307/1297148.
- [14] F. R. Troeh, J. A. Hobbs, and R. L. Donahue, “Soil and water conservation for productivity and environmental protection,” *Soil water Conserv. Product. Environ. Prot.*, 1980, doi: 10.1097/00010694-198108000-00012.
- [15] V. J. Kilmer, “Nutrient Losses from Grasslands through Leaching and Runoff,” John Wiley & Sons, Ltd, 2015, pp. 341–362.
- [16] G. E. Likens and G. E. Likens, “Ecosystem Analysis,” in *Biogeochemistry of a Forested Ecosystem*, Springer New York, 2013, pp. 1–15.
- [17] G. C. Bate, “Nitrogen Cycling in Savanna Ecosystems,” *Ecol. Bull.*, vol. 33, no. 17, pp. 463–475, 1981, doi: 10.2307/45128682.
- [18] J. J. Skujins, “Nitrogen cycling in arid ecosystems,” in *Terrestrial nitrogen cycles. Processes, ecosystem strategies and management impacts*, vol. 33, Oikos Editorial Office, 1981, pp. 477–491.
- [19] J. W. Parsons and J. Tinsley, “Nitrogenous Substances,” in *Soil Components*, Springer Berlin Heidelberg, 1975, pp. 263–304.
- [20] M. H. Zimmermann and J. A. Milburn, Eds., *Transport in Plants I*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1975.
- [21] P. Martin, “Hewitt, E.J. und Cutting, C.V. (Hrsg.) Nitrogen Assimilation of plants, Academic Press London, New York, San Francisco, 1979, 708S., \$/91,—,” *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkd.*, vol. 144, no. 1, pp. 121–122, Jan. 1981, doi: 10.1002/jpln.19811440116.
- [22] M. G. R. Cannell, “Control of Crop Productivity. Edited by C. J. Pearson. Sydney, London, New York: Academic Press (1984), pp. 315, £37.50, \$49.50,” *Exp. Agric.*, vol. 22, no. 2, pp. 78–83, Apr. 1986, doi: 10.1017/S0014479700014277.
- [23] S. A. Barber, “Solute movement in the soil–root system,” *Nature*, vol. 272, no. 5653, pp. 564–564, Apr. 1978, doi: 10.1038/272564b0.
- [24] R. A. JOSEPH, T. VAN HAI, and J. LAMBERT, “Multiphasic Uptake of Ammonium by Soybean Roots,” *Physiol. Plant.*, vol. 34, no. 4, pp. 321–325, 1975, doi: 10.1111/j.1399-3054.1975.tb03846.x.
- [25] M. M. HASSAN and T. VAN HAI, “Ammonium and Potassium Uptake by Citrus

- Roots,” *Physiol. Plant.*, vol. 36, no. 1, pp. 20–22, 1976, doi: 10.1111/j.1399-3054.1976.tb05021.x.
- [26] M. A. Dogar and T. van Hai, “Multiphasic uptake of ammonium by intact rice roots and its relationship with growth,” *Zeitschrift für Pflanzenphysiologie*, vol. 84, no. 1, pp. 25–35, Sep. 1977, doi: 10.1016/s0044-328x(77)80121-9.
- [27] T. H. VAN DEN HONERT and J. J. M. HOOYMANS, “ON THE ABSORPTION OF NITRATE BY MAIZE IN WATER CULTURE,” *Acta Bot. Neerl.*, vol. 4, no. 3, pp. 376–384, Oct. 1955, doi: 10.1111/j.1438-8677.1955.tb00339.x.
- [28] E. Epstein, “Mineral nutrition of plants: principles and perspectives.,” *Miner. Nutr. plants Princ. Perspect.*, 1972.
- [29] D. T. Clarkson and J. B. Hanson, “The Mineral Nutrition of Higher Plants,” *Annu. Rev. Plant Physiol.*, vol. 31, no. 1, pp. 239–298, Jun. 1980, doi: 10.1146/annurev.pp.31.060180.001323.
- [30] W. Lin, “Potassium and Phosphate Uptake in Corn Roots,” *Plant Physiol.*, vol. 63, no. 5, pp. 952–955, May 1979, doi: 10.1104/pp.63.5.952.
- [31] T. K. Hodges, “ATPases Associated with Membranes of Plant Cells,” in *Transport in Plants II*, Springer Berlin Heidelberg, 1976, pp. 260–283.
- [32] R. J. Poole, “Energy Coupling for Membrane Transport,” *Annu. Rev. Plant Physiol.*, vol. 29, no. 1, pp. 437–460, Jun. 1978, doi: 10.1146/annurev.pp.29.060178.002253.
- [33] R. M. Spanswick, “Electrogenic Ion Pumps,” *Annu. Rev. Plant Physiol.*, vol. 32, no. 1, pp. 267–289, Jun. 1981, doi: 10.1146/annurev.pp.32.060181.001411.
- [34] U. Heber, M. R. Kirk, H. Gimmler, and G. Schäfer, “Uptake and reduction of glycerate by isolated chloroplasts,” *Planta*, vol. 120, no. 1, pp. 31–46, 1974, doi: 10.1007/BF00388269.
- [35] R. C. Huffaker and D. W. Rains, “FACTORS INFLUENCING NITRATE ACQUISITION BY PLANTS; ASSIMILATION AND FATE OF REDUCED NITROGEN,” in *Soil–Plant–Nitrogen Relationships*, Elsevier, 1978, pp. 1–43.
- [36] W. A. Jackson, D. Flesher, and R. H. Hageman, “Nitrate Uptake by Dark-grown Corn Seedlings,” *Plant Physiol.*, vol. 51, no. 1, pp. 120–127, Jan. 1973, doi: 10.1104/pp.51.1.120.
- [37] G. A. TOMPKINS, W. A. JACKSON, and R. J. VOLK, “Accelerated Nitrate Uptake in Wheat Seedlings: Effects of Ammonium and Nitrite Pretreatments and of 6-Methylpurine and Puromycin,” *Physiol. Plant.*, vol. 43, no. 2, pp. 166–171,

- 1978, doi: 10.1111/j.1399-3054.1978.tb01586.x.
- [38] K. P. Rao and D. W. Rains, "Nitrate Absorption by Barley," *Plant Physiol.*, vol. 57, no. 1, pp. 59–62, Jan. 1976, doi: 10.1104/pp.57.1.59.
- [39] E. A. Kirkby, "PLANT GROWTH IN RELATION TO NITROGEN SUPPLY," *Ecological Bulletins*. Oikos Editorial Office, pp. 249–267, doi: 10.2307/45128667.
- [40] W. A. Jackson, K. D. Kwik, R. J. Volk, and R. G. Butz, "Nitrate influx and efflux by intact wheat seedlings: Effects of prior nitrate nutrition," *Planta*, vol. 132, no. 2, pp. 149–156, Jan. 1976, doi: 10.1007/BF00388896.
- [41] W. J. Cram, "Effects of Cl⁻ on HCO₃⁻ and malate fluxes and CO₂ fixation in carrot and barley root cells," *J. Exp. Bot.*, vol. 25, no. 2, pp. 253–268, Apr. 1974, doi: 10.1093/jxb/25.2.253.
- [42] F. A. SMITH, "THE INTERNAL CONTROL OF NITRATE UPTAKE INTO EXCISED BARLEY ROOTS WITH DIFFERING SALT CONTENTS," *New Phytol.*, vol. 72, no. 4, pp. 769–782, Jul. 1973, doi: 10.1111/j.1469-8137.1973.tb02052.x.
- [43] M. A. Morgan, R. J. Volk, and W. A. Jackson, "Simultaneous Influx and Efflux of Nitrate during Uptake by Perennial Ryegrass," *Plant Physiol.*, vol. 51, no. 2, pp. 267–272, Feb. 1973, doi: 10.1104/pp.51.2.267.
- [44] K. Mengel and M. Viro, "Soil Science and Plant Nutrition The significance of plant energy status for the uptake and incorporation of NH₄-nitrogen by young rice plants," 2012, doi: 10.1080/00380768.1978.10433119.
- [45] D. A. Munn and W. A. Jackson, "Nitrate and Ammonium Uptake by Rooted Cuttings of Sweet Potato¹," *Agron. J.*, vol. 70, no. 2, pp. 312–316, Mar. 1978, doi: 10.2134/agronj1978.00021962007000020023x.
- [46] P. L. Minotti, D. C. Williams, and W. A. Jackson, "Nitrate Uptake by Wheat as Influenced by Ammonium and Other Cations 1," *Crop Sci.*, vol. 9, no. 1, pp. 9–14, Jan. 1969, doi: 10.2135/cropsci1969.0011183x000900010003x.
- [47] J. Sahulka, "The effect of some ammonium salts on nitrate reductase level, on in vivo nitrate reduction and on nitrate content in excised pisum sativum roots," *Biol. Plant.*, vol. 19, no. 2, pp. 113–128, Mar. 1977, doi: 10.1007/BF02926748.
- [48] D. N. Maynard and A. V. Barker, "Studies on the tolerance of plants to ammonium nutrition," *J Amer Soc Hort Sci*, 1969, Accessed: Aug. 16, 2020. [Online]. Available: <https://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US201301180164>.

- [49] M. H. Miller, C. P. Mamaril, and G. J. Blair, “Ammonium Effects on Phosphorus Absorption through pH Changes and Phosphorus Precipitation at the Soil-Root Interface ¹,” *Agron. J.*, vol. 62, no. 4, pp. 524–527, Jul. 1970, doi: 10.2134/agronj1970.00021962006200040029x.
- [50] D. Riley and S. A. Barber, “Effect of Ammonium and Nitrate Fertilization on Phosphorus Uptake as Related to Root-Induced pH Changes at the Root-Soil Interface,” *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 35, no. 2, pp. 301–306, Mar. 1971, doi: 10.2136/sssaj1971.03615995003500020035x.
- [51] R. W. Smiley, “Rhizosphere pH as Influenced by Plants, Soils, and Nitrogen Fertilizers,” *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 38, no. 5, pp. 795–799, Sep. 1974, doi: 10.2136/sssaj1974.03615995003800050030x.
- [52] W. H. Pierre, J. Meisinger, and J. R. Birchett, “Cation-Anion Balance in Crops as a Factor in Determining the Effect of Nitrogen Fertilizers on Soil Acidity ¹,” *Agron. J.*, vol. 62, no. 1, pp. 106–112, Jan. 1970, doi: 10.2134/agronj1970.00021962006200010034x.
- [53] D. E. G. SHEAT, B. H. FLETCHER, and H. E. STREET, “STUDIES ON THE GROWTH OF EXCISED ROOTS. VIII. THE GROWTH OF EXCISED TOMATO ROOTS SUPPLIED WITH VARIOUS INORGANIC SOURCES OF NITROGEN,” *New Phytol.*, vol. 58, no. 2, pp. 128–141, Oct. 1959, doi: 10.1111/j.1469-8137.1959.tb05345.x.
- [54] R. J. HAYNES and K. M. GOH, “AMMONIUM AND NITRATE NUTRITION OF PLANTS,” *Biol. Rev.*, vol. 53, no. 4, pp. 465–510, Nov. 1978, doi: 10.1111/j.1469-185x.1978.tb00862.x.
- [55] O. Ajayi, D. N. Maynard, and A. V. Barker, “The Effects of Potassium on Ammonium Nutrition of Tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) ¹,” *Agron. J.*, vol. 62, no. 6, pp. 818–821, Nov. 1970, doi: 10.2134/agronj1970.00021962006200060043x.
- [56] J. T. Moraghan and O. A. Porter, “Maize growth as affected by root temperature and form of nitrogen,” *Plant Soil*, vol. 43, no. 1, pp. 479–487, Aug. 1975, doi: 10.1007/BF01928509.
- [57] G. J. Blair, M. H. Miller, and W. A. Mitchell, “Nitrate and Ammonium as Sources of Nitrogen for Corn and Their Influence on the Uptake of Other Ions ¹,” *Agron. J.*, vol. 62, no. 4, pp. 530–532, Jul. 1970, doi: 10.2134/agronj1970.00021962006200040031x.

- [58] A. J. Rayar and T. van Hai, "Effect of ammonium on uptake of phosphorus, potassium, calcium and magnesium by intact soybean plants," *Plant Soil*, vol. 48, no. 1, pp. 81–87, Sep. 1977, doi: 10.1007/BF00015159.
- [59] D. E. Williams and J. Vlamis, "Differential Cation & Anion Absorption as Affected by Climate," *Plant Physiol.*, vol. 37, no. 2, pp. 198–202, Mar. 1962, doi: 10.1104/pp.37.2.198.
- [60] D. T. Clarkson and A. J. Warner, "Relationships between Root Temperature and the Transport of Ammonium and Nitrate Ions by Italian and Perennial Ryegrass (*Lolium multiflorum* and *Lolium perenne*)," *Plant Physiol.*, vol. 64, no. 4, pp. 557–561, Oct. 1979, doi: 10.1104/pp.64.4.557.
- [61] J. N. E. Frota and T. C. Tucker, "Temperature Influence on Ammonium and Nitrate Absorption by Lettuce," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 36, no. 1, pp. 97–100, Jan. 1972, doi: 10.2136/sssaj1972.03615995003600010023x.
- [62] W. A. and C. K.C., "Soil nitrogen and nitrate leaching," *Soils Agric.*, 1981, Accessed: Aug. 16, 2020. [Online]. Available: <https://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US19820821103>.
- [63] R. D. Hauck and K. K. Tanji, "Nitrogen Transfers and Mass Balances," John Wiley & Sons, Ltd, 2015, pp. 891–925.
- [64] J. W. BIGGAR and D. R. NIELSEN, "MISCIBLE DISPLACEMENT IN POROUS MATERIALS," *J. Soil Sci.*, vol. 12, no. 1, pp. 188–197, Mar. 1961, doi: 10.1111/j.1365-2389.1961.tb00909.x.
- [65] J. B. Passioura and D. A. Rose, "Hydrodynamic dispersion in aggregated media: 2. Effects of velocity and aggregate size," *Soil Sci.*, vol. 111, no. 6, pp. 345–351, 1971, doi: 10.1097/00010694-197106000-00003.
- [66] "THE CHEMICAL COMPOSITION OF WATER FROM LAND DRAINAGE AT SAXMUNDHAM AND WOBURN (1970-1975) (1976) Rothamsted Experimental Station Report for 1975 Part 2 pp 1," doi: 10.23637/ERADOC-1-34503.
- [67] J. L. Baker, K. L. Campbell, H. P. Johnson, and J. J. Hanway, "Nitrate, Phosphorus, and Sulfate in Subsurface Drainage Water," *J. Environ. Qual.*, vol. 4, no. 3, pp. 406–412, Jul. 1975, doi: 10.2134/jeq1975.00472425000400030027x.
- [68] E. A. Garwood and K. C. Tyson, "High loss of nitrogen in drainage from soil under grass following a prolonged period of low rainfall," *J. Agric. Sci.*, vol. 89, no. 3, pp. 767–768, 1977, doi: 10.1017/S0021859600061578.

- [69] R. P. Gambrell, J. W. Gilliam, and S. B. Weed, "Nitrogen Losses from Soils of the North Carolina Coastal Plain," *J. Environ. Qual.*, vol. 4, no. 3, pp. 317–323, Jul. 1975, doi: 10.2134/jeq1975.00472425000400030006x.
- [70] G. J. 1423211760949 Kolenbrander, "Eutrophication from agriculture with special reference to fertilizers and animal waste." Rome (Italy) FAO, 1978, Accessed: Aug. 16, 2020. [Online]. Available: <https://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=XF2016043975>.
- [71] F. G. Viets, "Water Quality in Relation to Farm Use of Fertilizer," *Bioscience*, vol. 21, no. 10, pp. 460–467, May 1971, doi: 10.2307/1295787.
- [72] J. W. Bauder and R. P. Schneider, "Nitrate-Nitrogen Leaching Following Urea Fertilization and Irrigation," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 43, no. 2, pp. 348–352, Mar. 1979, doi: 10.2136/sssaj1979.03615995004300020022x.
- [73] H. C. H. Hahne, W. Kroontje, and J. A. Lutz, "Nitrogen Fertilization I. Nitrate Accumulation and Losses Under Continuous Corn Cropping," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 41, no. 3, pp. 562–567, May 1977, doi: 10.2136/sssaj1977.03615995004100030028x.
- [74] R. A. Olson, J. H. Muir, R. W. Wesely, G. A. Peterson, and J. S. Boyce, "Accumulation of inorganic nitrogen in soils and waters in relation to soil and crop management." International Atomic Energy Agency, 1974, Accessed: Aug. 17, 2020. [Online]. Available: <https://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=FD7500077>.
- [75] R. S. Ayers and R. L. Branson, "Nitrates in the upper Santa Ana River Basin in relation to groundwater pollution." Agricultural Experiment Station, 1973, Accessed: Aug. 17, 2020. [Online]. Available: <https://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US201300451541>.
- [76] R. A. Olson, E. C. Seim, and J. Muir, "INFLUENCE OF AGRICULTURAL PRACTICES ON WATER QUALITY IN NEBRASKA: A SURVEY OF STREAMS, GROUNDWATER, AND PRECIPITATION," *J. Am. Water Resour. Assoc.*, vol. 9, no. 2, pp. 301–311, Apr. 1973, doi: 10.1111/j.1752-1688.1973.tb01737.x.
- [77] J. Muir, J. S. Boyce, E. C. Seim, P. N. Mosher, E. J. Deibert, and R. A. Olson, "Influence of Crop Management Practices on Nutrient Movement Below the Root Zone in Nebraska Soils," *J. Environ. Qual.*, vol. 5, no. 3, pp. 255–259, Jul. 1976, doi: 10.2134/jeq1976.00472425000500030008x.

- [78] P. F. Pratt, W. W. Jones, and V. E. Hunsaker, "Nitrate in Deep Soil Profiles in Relation to Fertilizer Rates and Leaching Volume," *J. Environ. Qual.*, vol. 1, no. 1, pp. 97–101, Jan. 1972, doi: 10.2134/jeq1972.00472425000100010024x.
- [79] M. Fried, K. K. Tanji, and R. M. Van De Pol, "Simplified Long Term Concept for Evaluating Leaching of Nitrogen from Agricultural Land," *J. Environ. Qual.*, vol. 5, no. 2, pp. 197–200, Apr. 1976, doi: 10.2134/jeq1976.00472425000500020018x.
- [80] B. F.E. and C. A.B., "Field trials with isotopically labeled nitrogen fertilizer [with corn as test crop, California]." 1978, Accessed: Aug. 17, 2020. [Online]. Available: <https://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US19780331583>.
- [81] J. R. Gerwing, A. C. Caldwell, and L. L. Goodroad, "Fertilizer Nitrogen Distribution Under Irrigation Between Soil, Plant, and Aquifer," *J. Environ. Qual.*, vol. 8, no. 3, pp. 281–284, Jul. 1979, doi: 10.2134/jeq1979.00472425000800030003x.
- [82] B. Singh and G. S. Sekhon, "Nitrate pollution of groundwater from farm use of nitrogen fertilizers - A review," *Agric. Environ.*, vol. 4, no. 3, pp. 207–225, Mar. 1979, doi: 10.1016/0304-1131(79)90022-5.
- [83] V. Vukadinović Vesna and V. Osijek, *Tlo, gnojidba i prinosi Što uspješan poljoprivrednik mora znati o tlu, usjevima, gnojidbi i tvorbi prinosa*. Osijek, 2016.
- [84] B. Vukadinović, *Filozofija gnojidbe*. 2013.
- [85] S. Josipa, J. Strossmayera, O. Poljoprivredni, F. U. Osijeku, V. Vukadinović, and V. Vukadinović, "Ishrana bilja," Osijek, 2011.
- [86] C. A. V. O. B. Campbell and W. C. Hinman, "RELATIONSHIPS BETWEEN NITRATE IN SUMMER-FALLOWED SURFACE SOIL AND SOME ENVIRONMENTAL VARIABLES." Accessed: Aug. 17, 2020. [Online]. Available: www.nrcresearchpress.com.
- [87] P. B. S. Hart and K. M. Goh, "Regression equations to monitor inorganic nitrogen changes in fallow and wheat soils," *Soil Biol. Biochem.*, vol. 12, no. 2, pp. 147–151, Jan. 1980, doi: 10.1016/0038-0717(80)90051-6.
- [88] G. Stanford, "Rationale for Optimum Nitrogen Fertilization in Corn Production," *J. Environ. Qual.*, vol. 2, no. 2, pp. 159–166, Apr. 1973, doi: 10.2134/jeq1973.00472425000200020001x.
- [89] C. M. Burt, A. J. Clemmens, R. Bliesner, J. L. Merriam, and L. Hardy, *Selection of Irrigation Methods for Agriculture*. Reston, VA: American Society of Civil Engineers, 2000.

- [90] S. M. Abd El-Kader and B. M. Mohammad El-Basioni, "Precision farming solution in Egypt using the wireless sensor network technology," *Egypt. Informatics J.*, vol. 14, no. 3, pp. 221–233, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.eij.2013.06.004.
- [91] P. Papageorgiou, "Wireless Sensor Networks An Overview," *Networks*, 2003, Accessed: Aug. 18, 2020. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/topics/computer-science/wireless-sensor-networks>.
- [92] S. Haykin, "KALMAN FILTERS."
- [93] N. Putjaika, S. Phusae, A. Chen-Im, P. Phunchongharn, and K. Akkarajitsakul, "A control system in an intelligent farming by using arduino technology," in *Proceedings of the 2016 5th ICT International Student Project Conference, ICT-ISPC 2016*, Jul. 2016, pp. 53–56, doi: 10.1109/ICT-ISPC.2016.7519234.
- [94] "machine-learning - npm." <https://www.npmjs.com/package/machine-learning> (accessed Aug. 18, 2020).

POPIS SLIKA

Slika 1. Proces nitrogenaza sustava [1].....	5
Slika 2. Kruženje dušika u prirodi [1].....	8
Slika 3 Prikaz transporta iona kroz korijen do ksilema [1].....	9
Slika 4 Unos i iskorištavanje dušika (pod utjecajem respiratornih inhibitora KNC i arsenata) [1]	10
Slika 5 Usporedba unosa Cl^- i NO_3^- iona kod sjemena kukuruza [1]	11
Slika 6 Unos NO_3^- iona kod mladica riže kao funkcija koncentracije uz prisutnost i odsutnost NH_4^+ [1]	13
Slika 7 Sezonske promjene u oborinama, koncentracijama nitrata i ukupnom ispiranju sa oranica i travnatih površina [1].....	17
Slika 8 Povezanost gnojidbe, visine prinosa i profita [85]	21
Slika 9 Bežična mreža kao sustav u cjelini [90]	24
Slika 10 Stablo odluke za predviđanje stanja vremena [93]	26
Slika 11 Okviri proces funkcioniranja sustava [93].....	27

POPIS TABLICA

Tablica 1. Biogeokemijska raspodjela N na Zemlji [1][2][3]	3
Tablica 2. Globalni tok dušika u i iz kopnene biosfere [1][4][5][6]	4