

Usporedba metoda AA i Mehlich 3 za ekstrakciju kalcija i magnezija iz tala istočne Hrvatske

Comparison of AA and Mehlich 3 methods for calcium and magnesium extraction from eastern Croatia soils

Japundžić-Palenkić, B., Zebec, V., Romanjek Fajdetić, N., Blažinkov, M., Antunović, S., Rastija, D.

Poljoprivreda/Agriculture

ISSN: 1848-8080 (Online)

ISSN: 1330-7142 (Print)

<http://dx.doi.org/10.18047/poljo.25.1.6>



Fakultet agrobiotehničkih znanosti Osijek, Poljoprivredni institut Osijek

Faculty of Agrobiotechnical Sciences Osijek, Agricultural Institute Osijek

USPOREDBA METODA AA I MEHLICH 3 ZA EKSTRAKCIJU KALCIJA I MAGNEZIJA IZ TALA ISTOČNE HRVATSKE

Japundžić-Palenkić, B.⁽¹⁾, Zebec, V.⁽²⁾, Romanjek Fajdetić, N.⁽¹⁾, Blažinkov, M.⁽¹⁾, Antunović, S.⁽¹⁾, Rastija, D.⁽²⁾

Izvorni znanstveni članak

Original scientific paper

SAŽETAK

Kalcij i magnezij pripadaju skupini zemnoalkalijskih metala značajno zastupljenih u zemljinoj litosferi, odnosno skupini umjereno pokretnih makrohraniva koji imaju važnu ulogu u ishrani bilja. Svrha ovoga istraživanja jest usporedba količine ekstrahiranoga kalcija i magnezija otopinom amonijeva acetata (AA) i otopinom Mehlich 3 (Mehlich 3) iz tala istočne Hrvatske. Ukupno 200 uzoraka oraničnih horizonata (0 - 30 cm) najzastupljenijih tipova tala prikupljeni su u pet županija istočne Hrvatske 2012. godine. Nakon određivanja pH vrijednosti i sadržaja ukupnih karbonata u tlu grupirani su uzorci tla (uzorci s manje od 3,5 i više od 3,5% CaCO₃). Utvrđeno je da metoda Mehlich 3 ekstrahira više kalcija i magnezija od metode AA, a razlike u količini ekstrahiranih kationa izraženije su kod karbonatnijih tala (>3,5% CaCO₃), posebno za kalcij. U tlima s manjim sadržajem CaCO₃ utvrđena je statistički vrlo značajna korelaciju ($P \leq 0,01$) između metoda AA i Mehlich 3 u količini ekstrahiranoga kalcija i magnezija. Statistički je vrlo značajna korelacija ($P \leq 0,01$) utvrđena i između količina Mg AA i Mg Mehlich 3 u tlima sa sadržajem CaCO₃ većim od 3,5%, što obje metode čini pogodnima za određivanje magnezija neovisno o sadržaju CaCO₃ u tlu.

Ključne riječi: metoda AA, metoda Mehlich 3, kalcij, magnezij, pH, CaCO₃

UVOD

Tla se razlikuju u pogledu fizikalnih i kemijskih svojstava koja utječu na količinu i vrstu izmjenjivih kationa, što predstavlja važan dio plodnosti tla. Biljke se koriste kationima kao hranivima, pa je očekivana povezanost utvrđenoga sadržaja kationa kemijskim ekstrakcijskim metodama i reakcije biljke. Međutim, interakcija između biljke i tla je vrlo komplicirana, pa veliki broj istraživača nastoji utvrditi oblik hraniva raspoloživ biljci koristeći se različitim ekstrakcijskim metodama (Ivezić i sur., 2013.), koje se razlikuju prema ekstrakcijskome sredstvu, duljini ekstrakcije, odnosu tla i ekstraktanta (Zebec i sur. 2017.a) te materijalnim troškovima. Općenito se smatra da su kiseli ekstraktanti prikladniji za kiselu tla (Popović i sur., 2010.) jer metode s niskim pH vrijednostima ekstrakcijske otopine mogu generirati pogreške zbog otapanja soli iz karbonatnih tala (Wang i sur., 2005.). U tlima koja imaju prisutne slobodne karbonate ili druge soli postoji opasnost od otapanja i oslobađanja kationa u ekstrakcijsku otopinu te posljedično dobivanje pre-

cijenjenih vrijednosti pojedinih kationa (Wolf i Beegle., 2009.; Warncke i Brown, 2012.). Neovisno o fizikalno-kemijskim svojstvima tla, u Hrvatskoj se za određivanje količine izmjenjivih kationa uobičajeno koristi metoda AA (Škorić, 1991.; Vukadinović i Lončarić, 1998.). Od svih metoda za određivanje izmjenjivih kationa ova je metoda zbog svojih prednosti (brzina metode, pristupačnost kemikalija, niska cijena, mogućnost istovremene analize velikoga broja uzoraka) najčešće korištena u svijetu (Aprile i Lorandi, 2012.). Na karbonatnim tlima koja sadrže CaCO₃, metodom AA dobivaju se veće vrijednosti izmjenjivoga kalcija (Csathó i sur., 2000.; Wang i sur., 2005.) te je stoga prikladnija za kiselu do slabu alkalna tla (Jones, 2001.). Mehlich 3 pripada metodama s vrlo kiselim ekstrakcijskom otopinom (pH 2,5) te se

(1) Dr. sc. Božica Japundžić-Palenkić, dr. sc. Nataša Romanjek Fajdetić, izv. prof. dr. sc. Mihaela Blažinkov, dr. sc. Slavica Antunović – Veleučilište u Slavonskom Brodu, Dr. Mile Budaka 1, 35000 Slavonski Brod, Hrvatska, (2) Doc. dr. sc. Vladimir Zebec (vzebec@fazos.hr), prof. dr. sc. Domagoj Rastija - Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Fakultet agrrotehničkih znanosti Osijek, V. Preloga 1, 31000 Osijek, Hrvatska

uobičajeno koristi u Sjevernoj Americi (Jones, 2001.) i kao takva preporučena je za ekstrakciju kalcija u kiselim tlima (Warncke i Brown, 2012.). Prema Zebecu i sur. (2017.a,b), tla istočne Hrvatske na kojima je provedeno ovo istraživanje karakterizira varijabilni pH odnosno sadržaj karbonata. Cilj ovoga istraživanja bio je usporediti vrijednosti kalcija i magnezija dobivenih ekstrakcijom iz istih uzoraka tala istočne Hrvatske različitim analitičkim metodama (AA i Mehlich 3).

MATERIJAL I METODE

Uzorci najzastupljenijih tipova tala prikupljeni su u pet županija istočne Hrvatske 2012. godine. Brojem uzoraka proporcionalno su zastupljeni pojedini tipovi tala: lesivirano tlo, močvarno-glejno tlo (amfiglej, hipoglej), pseudoglej, pseudoglej-glej, eutrično smeđe tlo, ritska crnica, kolvij, aluvijalno tlo, rendzina, černozem, sirozem, distrično smeđe tlo i ranker. Ukupno je prikupljeno 200 uzoraka iz površinskih oraničnih horizonata tala (do dubine 30 cm) koji su korišteni u intenzivnoj poljoprivrednoj proizvodnji, kao i „djevičanska tla“, odnosno tla pod prirodnom vegetacijom. Priprema uzoraka tla obavljena

je prema protokolu HRN ISO 11464:2004 za kemijske analize tla. Na istraživanim uzorcima tala utvrđena je aktualna i supstitucijska kiselost elektrometrijski pH-metrom (ISO 10390, 2005.) Sadržaj karbonata u tlu određen je volumetrijskom metodom (HRN ISO 10693, 1995.) u uzorcima tala viših pH vrijednosti ($pH_{KCl} > 5,5$), nakon čega su uzorci podijeljeni na osnovi karbonatnosti prema studiji Soil Survey of England and Wales (Hodgson i Avery, 1976.). Za određivanje količine kalcija i magnezija u istraživanim uzorcima provedene su dvije različite komparativne ekstrakcijske metode: metoda s amonijevim acetatom (Jones, 2001.) i metoda Mehlich 3 (Jones, 2001.) (Tablica 1.). U svim ekstraktima izmjerena je koncentracija Ca i Mg emisijskom tehnikom na atomskom apsorpcijskom spektrofotometru Analyst 200 Perkin Elmer. Utvrđeni rezultati statistički su obrađeni računalnom aplikacijom Microsoft Excel uz primjenu Pearsonove metode za određivanje korelacijske povezanosti između ekstrahiranoga Ca i Mg metodama AA i Mehlich 3. Za provjeru statističke značajnosti koeficijenata korelacije korištena je Pearsonova tablica statističke značajnosti, koja pokazuje kritične vrijednosti (t) uz odgovarajuće stupnjeve slobode (SS ili df) na razini od 95 i 99%.

Tablica 1. Usporedba ekstrakcijskih otopina, vremena ekstrakcije i odnosa tlo - ekstraktant.

Table 1. Comparison of extraction solution, time and soil - solution ratio for soil tests.

Metoda Method	AA	Mehlich 3
Ekstrakcijska otopina Extraction solution	1 M $NH_4C_2H_3O_2$	0,2M CH_3COOH +0,25 M NH_4NO_3 +0,015 M NH_4F +0,013 M HNO_3 +0,001 M EDTA
pH otopine Solution pH	7,0	2,5
Odnos tlo – ekstraktant Soil:extraction solution ratio	1:5	1:10
Vrijeme ekstrakcije Extraction time	5 min	5 min

REZULTATI I RASPRAVA

Rezultati analiza 200 uzoraka tala korištenih za usporedbu analitičkih metoda bili su sljedeći: vrijednosti pH_{KCl} bile su od 3,12 do 8,65, sadržaj karbonata od 0 do 34,8%, kalcij ekstrahiran amonij-acetatom (AA Ca) od

45,83 do 4247 $mg\ Ca^{2+}\ kg^{-1}$, kalcij ekstrahiran metodom Mehlich 3 (Mehlich 3 Ca) od 39,70 do 16700 $mg\ Ca^{2+}\ kg^{-1}$, količina magnezija ekstrahirana amonij-acetatom (AA Mg) bila je između 19,65 i 706 $mg\ Mg^{2+}\ kg^{-1}$, a metodom Mehlich 3 (Mehlich 3 Mg) od 26,40 do 2085 $mg\ Mg^{2+}\ kg^{-1}$ (Tablica 2.).

Tablica 2. Kemijska svojstva analiziranih uzoraka tala (n=200, minimum, maksimum i prosjek).

Table 2. Chemical soil properties results (n=200, minimum, maximum and average).

Uzorci Samples	pH_{H_2O}	pH_{KCl}	CaCO ₃	AA Ca ²⁺	Mehlich 3 Ca ²⁺	AA Mg ²⁺	Mehlich 3 Mg ²⁺
			(%)	mg kg ⁻¹			
Minimum Minimum	4,40	3,12	0,0	45,83	39,70	19,65	26,40
Maksimum Maximum	8,92	8,65	34,8	4247	16700	706	2085
Prosjek Average	7,01	5,84	3,1	1569	3803	179	533

Na temelju utvrđenih pH vrijednosti (pH_{KCl}) uzorci tala bili su, prema Škorićevoj podjeli (1991.), od jako kisele do alkalične reakcije (Tablica 2.). Uvažavajući istu podjelu, grupi jako kiselih tala ($\text{pH} < 4,5$) pripalo je 29 uzoraka, kiselim tlima ($\text{pH} 4,5-5,5$) 56 uzoraka, slabo kiselim tlima ($\text{pH} 5,5-6,5$) 38 uzoraka, dok je u grupi praktično neutralnih tala bilo 53 uzorka, a 24 tla svrstana su u grupu alkalnih tala ($\text{pH} > 7,2$). Veći broj uzoraka u grupi kiselih tala (123 uzorka, od izrazito kiselih do slabo kiselih) očekivan je i u skladu s istraživanjima Mesića i sur. (2009.), koji navode da u Panonskoj regiji kiselina zauzimaju 660.617 ha, što predstavlja 79,5% od ukupne površine kiselih tala u Hrvatskoj (831704 ha). Od ukupnoga broja analiziranih uzoraka (200 uzoraka), sadržaj karbonata (CaCO_3) utvrđen je u 114 uzoraka, dok je ostalih 86 uzoraka bilo beskarbonatno. Najveći broj uzoraka sadržavao je od 1 do 5% CaCO_3 (62 uzorka), u 18 uzoraka utvrđeno je više od 10% CaCO_3 , od 5 do 10% CaCO_3 imalo je 16 uzoraka, u 12 uzoraka utvrđeno je manje od 0,5% CaCO_3 , a najmanji broj uzoraka (6) imao je od 0,5 do 1% CaCO_3 . Budući da su analizirana tla bila od onih bez karbonata do vrlo karbonatnih tala, a zbog korištenja ekstraktivne otopine kisele reakcije koja je prilagođena za kiselina tla (Popović i sur., 2010; Warncke i Brown., 2012.), bilo je očekivano da metoda Mehlich 3

korištena u ovom istraživanju otapa slobodne karbonate analiziranih tala. Uvođenjem podataka o karbonatnosti u korelacije između pojedinih metoda korištenih za ekstrakciju kationa utvrđeni sadržaj karbonata koji definira korelacijsku međuovisnost iznosio 3,5% CaCO_3 . Ova vrijednost bila je osnova za usporedbu rezultata i utvrđivanje korelacije između istraživanih metoda. Tako je broj uzoraka svrstan u kategoriju tala s manjim sadržajem karbonata ($< 3,5\% \text{CaCO}_3$) iznosio 154, dok je u kategoriju tala s većim sadržajem karbonata ($> 3,5\% \text{CaCO}_3$) svrstano 46 uzoraka. Metodom AA je prosječno ekstrahirano manje kalcija nego metodom Mehlich 3 (AA Ca 1569 $\text{mg Ca}^{2+} \text{ kg}^{-1}$ prema Mehlich 3 Ca 3803 $\text{mg Ca}^{2+} \text{ kg}^{-1}$), što je u skladu s istraživanjima Michaelsona i sur. (1987.). Također, razlika između minimalne i maksimalne količine kalcija ekstrahiranog metodom AA (4201 $\text{mg Ca}^{2+} \text{ kg}^{-1}$) bila je nekoliko puta manja od razlike kalcija ekstrahiranog metodom Mehlich 3 (16660 $\text{mg Ca}^{2+} \text{ kg}^{-1}$) (Tablica 2.).

Podjelom uzoraka prema sadržaju karbonata (Tablica 3.) dobivene su manje prosječne količine kalcija ekstrahiranog metodom AA (AA Ca 1300 $\text{mg Ca}^{2+} \text{ kg}^{-1}$ odnosno 2469 $\text{mg Ca}^{2+} \text{ kg}^{-1}$) prema kalciju ekstrahiranom metodom Mehlich 3 (Mehlich 3 Ca 2294 $\text{mg Ca}^{2+} \text{ kg}^{-1}$ odnosno 8855 $\text{mg Ca}^{2+} \text{ kg}^{-1}$).

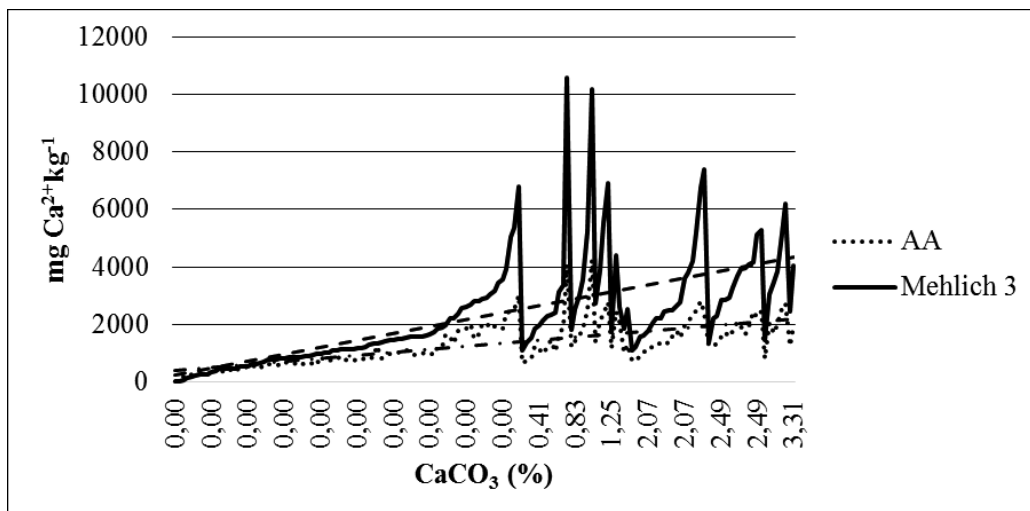
Tablica 3. Količina ekstrahiranoga kalcija i magnezija (minimum, maksimum i prosjek) ovisno o sadržaju CaCO_3 .

Table 3. Quantity of extracted calcium and magnesium (minimum, maximum and average) regarding CaCO_3 content.

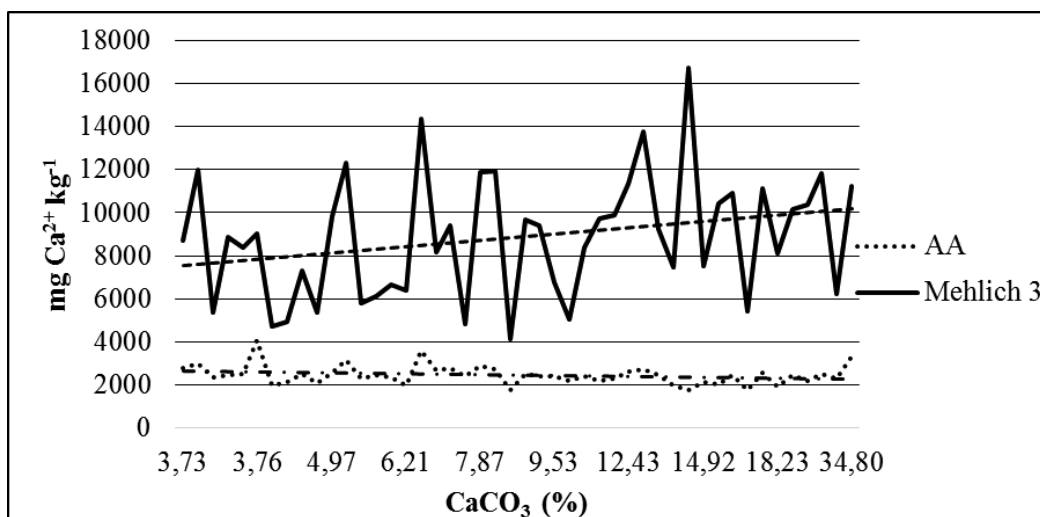
Metoda Method	CaCO_3	Ca^{2+} (mg kg^{-1})			Mg^{2+} (mg kg^{-1})		
		Minimum Minimum	Maksimum Maximum	Prosjek Average	Minimum Minimum	Maksimum Maximum	Prosjek Average
AA	<3,5%	45,83	4247	1300	19,65	596	194
	>3,5%	1750	4090	2469	24,48	706	130
Mehlich 3	<3,5%	39,7	10560	2294	26,4	1635	543
	>3,5%	4135	16700	8855	132	2085	497

Metoda AA ekstrahirala je 56,64 % kalcija od vrijednosti kalcija prema metodi Mehlich 3 u kategoriji tala s manjim sadržajem karbonata (razlika je 995 $\text{mg Ca}^{2+} \text{ kg}^{-1}$) i 27,88 % u kategoriji tala s većim sadržajem karbonata (razlika je 6385 $\text{mg Ca}^{2+} \text{ kg}^{-1}$). Kod metode AA utvrđen je porast vrijednosti ekstrahiranoga kalcija s porastom sadržaja CaCO_3 u grupi tala s manje od 3,5% CaCO_3 (Grafikon 1.), što je u skladu s istraživanjima Csatha i sur. (2000.). Opadanje vrijednosti ekstrahiranoga kalcija s povećanjem sadržaja CaCO_3 utvrđeno je u uzorcima s više od 3,5% CaCO_3 (Grafikon 2.), što je vjerojatno posljedica zasi-

ćenja ekstrakcijske otopine zbog otapanja karbonata (Dohrmann, 2006.). Neki autori navode da metoda AA ekstrahira veću količinu kalcija iz tala s većim sadržajem karbonata (Csathó i sur., 2000; Wang i sur., 2005.) s obzirom na to da NH_4^+ iz AA otapa karbonate (Dohrmann, 2006.). Prema ovome istraživanju te količine nisu usporedive s metodom Mehlich 3, čiji ekstraktanti imaju nisku pH vrijednost i posljedično ekstrahiraju veće količine kalcija. Međutim, uočeno je da se porast količine ekstrahiranoga kalcija smanjuje i kod metode Mehlich 3 porastom sadržaja CaCO_3 u uzorcima tla (Grafikoni 1. i 2.).



Grafikon 1. Ekstrahirani kalcij metodama AA i Mehlich 3 te linije trenda u uzorcima s manje od 3,5% CaCO_3 .
 Graph 1. Extracted calcium by AA and Mehlich 3 methods and trend lines in samples with less than 3.5% CaCO_3 .



Grafikon 2. Kalcij ekstrahiran metodama AA i Mehlich 3 te linije trenda u uzorcima s više od 3,5% CaCO_3 .
 Graph 2. Extracted calcium by AA and Mehlich 3 methods and trend lines in samples with more than 3.5% CaCO_3 .

Iako su postojale razlike u količini ekstrahiranoga kalcija (Tablica 4.), utvrđena je statistički vrlo značajna korelacija između metoda AA i Mehlich 3 ($r=0,85^{**}$, $n=200$), što je u skladu s rezultatima prethodnih istraživanja (Chilimba i sur., 1999.; Wang i sur., 2004.; Mamo

i sur., 2008.; Fukuda i sur., 2017.). Podjelom uzoraka prema količini CaCO_3 (Tablica 4.) utvrđena je statistički vrlo značajna korelacija u tlima s manjim sadržajem karbonata ($r=0,96^{**}$, $n=154$) te statistički značajna korelacija ($r=0,44^*$, $n=46$) u tlima s većim sadržajem CaCO_3 .

Tablica 4. Pearsonovi koeficijenti korelacije AA i Mehlich 3 za kalcij i magnezij.

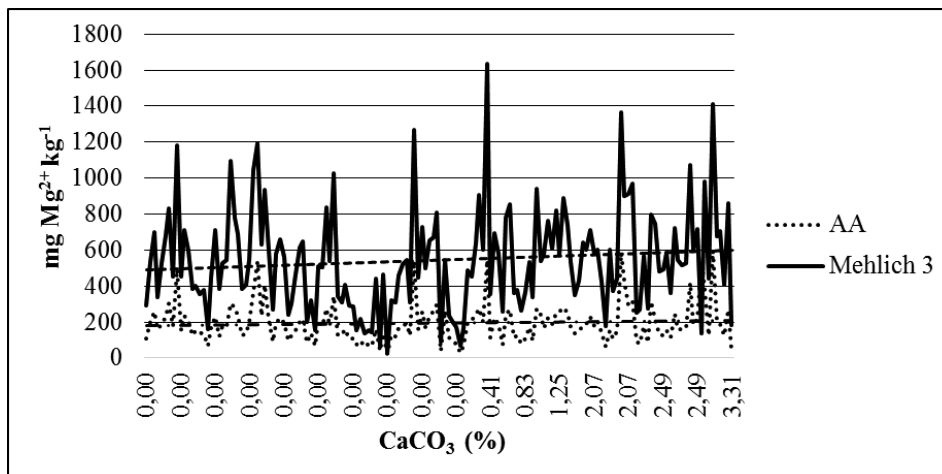
Table 4. Pearson correlation coefficients AA and Mehlich 3 calcium and magnesium.

Metoda Method			AA Ca^{2+}	AA Mg^{2+}
Mehlich 3	Svi analizirani uzorci All samples	($n=200$)	$r = 0,85^{**}$	$r = 0,90^{**}$
	<3,5% CaCO_3	($n=154$)	$r = 0,96^{**}$	$r = 0,88^{**}$
	>3,5% CaCO_3	($n=46$)	$r = 0,44^*$	$r = 0,97^{**}$

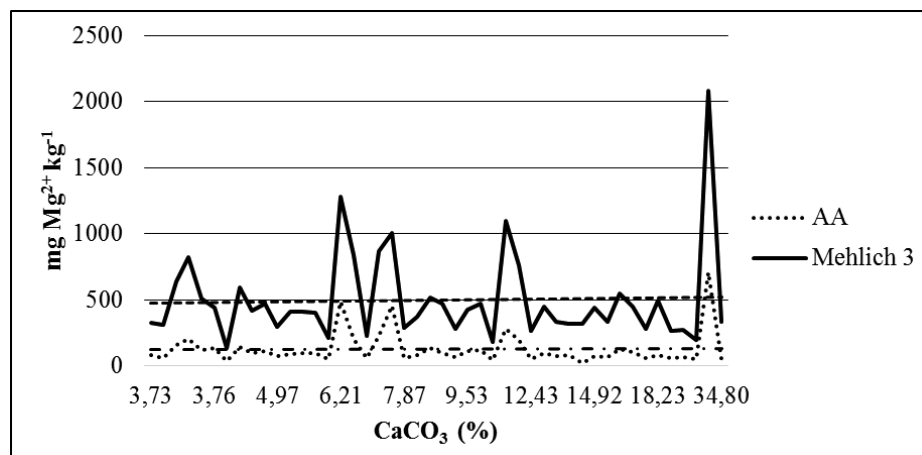
* $P < 0,05$ statistički značajna korelacija, ** $P < 0,01$ statistički vrlo značajna korelacija

Manji koeficijent korelacije kod karbonatnijih uzoraka ($>3,5\% \text{CaCO}_3$) u odnosu na sve uzorke i uzorke s manjim sadržajem karbonata ($<3,5\% \text{CaCO}_3$) bio je očekivan jer je metoda Mehlich 3 ekstrahirala veću količinu kalcija od metode AA (Mehlich 3 Ca 8855 mg $\text{Ca}^{2+} \text{kg}^{-1}$ prema AA Ca 2469 mg $\text{Ca}^{2+} \text{kg}^{-1}$) (Tablica 3.). U grupi tala s manjim sadržajem CaCO_3 od 3,5% ta je razlika manja (Mehlich 3 Ca 2294 mg $\text{Ca}^{2+} \text{kg}^{-1}$ prema AA Ca 1300 mg $\text{Ca}^{2+} \text{kg}^{-1}$) (Tablica 3.), što potvrđuje činjenicu da je metoda Mehlich 3 pogodnija za kiselija tla (Warncke i Brown, 2012.). Osim kalcija, istraživanje je obuhvatilo i analizu magnezija te je iz uzoraka (Tablica 2.) ekstrahirana u prosjeku trostruko manja koncentracija magnezija metodom AA u odnosu na metodu Mehlich 3 (AA Mg 179 mg $\text{Mg}^{2+} \text{kg}^{-1}$ prema Mehlich 3 Mg 533 mg $\text{Mg}^{2+} \text{kg}^{-1}$). Isto tako, razlika između minimalne i maksimalne vrijednosti AA Mg bila je nekoliko puta manja od razlike utvrđene metodom Mehlich 3 (AA Mg 686,35 mg $\text{Mg}^{2+} \text{kg}^{-1}$ prema Mehlich 3 Mg 2058,60 mg $\text{Mg}^{2+} \text{kg}^{-1}$). Podjelom uzoraka prema sadržaju CaCO_3 (Tablica 3.) dobivene su manje prosječne količine magnezija metodom AA u obje grupe tala (AA Mg

194 mg $\text{Mg}^{2+} \text{kg}^{-1}$ u tlima s $<3,5\% \text{CaCO}_3$ odnosno 130 mg $\text{Mg}^{2+} \text{kg}^{-1}$ u karbonatnijim tlima) prema magneziju ekstrahiranom metodom Mehlich 3 (Mehlich 3 Mg 543 mg $\text{Mg}^{2+} \text{kg}^{-1}$ odnosno 497 mg $\text{Mg}^{2+} \text{kg}^{-1}$). U kategoriji tala s manjim sadržajem CaCO_3 metoda AA ekstrahirala je 36% magnezija od vrijednosti metode Mehlich 3 (razlika je 349 mg $\text{Mg}^{2+} \text{kg}^{-1}$), a u kategoriji tala s većim sadržajem karbonata 26% (razlika je 367 mg $\text{Mg}^{2+} \text{kg}^{-1}$). Slab porast količine ekstrahiranoga magnezija s porastom CaCO_3 u analiziranim uzorcima utvrđen je kod metoda AA i Mehlich 3 (Grafikoni 3. i 4.). Niže vrijednosti AA Mg u karbonatnim tlima (Tablica 3.) dobili su i Csathó i sur. (2000.) u svojim istraživanjima. Statistički vrlo značajna korelacija ($P \leq 0,01$) u koncentraciji ekstrahiranog magnezija utvrđena je između metoda AA i Mehlich 3 ($r=0,90^{**}$, $n=200$) (Tablica 4.). Vrlo sličnu vrijednost koeficijenta korelacije dobili su drugi istraživači (Chilimba i sur., 1999.; Wang i sur., 2004.). Također, u istraživanjima Mama i sur. (2008.), Staugaitisa i Rutkauskienė (2010.) te Fukude i sur. (2017.) vrijednosti AA Mg i Mehlich 3 Mg bile su u značajnoj korelaciji.



Grafikon 3. Magnezij ekstrahiran metodama AA i Mehlich 3 te linije trenda u uzorcima s manje od 3,5% CaCO_3 .
Graph 3. Extracted magnesium by AA and Mehlich 3 methods and trend lines in samples with less than 3.5% CaCO_3 .



Grafikon 4. Magnezij ekstrahiran metodama AA i Mehlich 3 te linije trenda u uzorcima s više od 3,5% CaCO_3 .
Graph 4. Extracted magnesium by AA and Mehlich 3 methods and trend lines in samples with more than 3.5% CaCO_3 .

Podjelom uzoraka prema količini CaCO_3 koeficijent korelacije se povećavao ($r=0,97^{**}$, $n=46$) u tlima s većim sadržajem CaCO_3 (Tablica 4.), dok se koeficijent korelacije u tlima s manjim sadržajem CaCO_3 smanjio ($r=0,88^{**}$, $n=154$), ali je zadržana statistički vrlo značajna korelacija. Za razliku od kalcija, kod usporedbe ekstrakcijskih metoda AA i Mehlich 3 za analizu magnezija povećanje količine CaCO_3 u analiziranim uzorcima nije značajno utjecalo na razliku u količini ekstrahiranoga magnezija između metoda i unutar njih. S obzirom na to da karbonatna tla na lesu, kao matičnome supstratu, karakteriziraju područje smješteno na krajnjem istoku Republike Hrvatske (Drenjančević, 2012.), ovakvi rezultati mogu biti povezani s podrijetlom magnezijevih iona u tlu odnosno dominacijom kalcita nad dolomitima u sastavu tla, zbog čega je došlo do ekstrakcije samo „izmjenjivoga“ magnezija, a ne do ekstrakcije „izmjenjivoga i topivog“ magnezija (Jones, 2001.).

ZAKLJUČAK

Metoda Mehlich 3 ekstrahirala je više kalcija i magnezija od metode AA, a razlike u količini ekstrahiranih kationa izraženije su kod karbonatnijih tala, posebno za kalcij ($>3,5\%$ CaCO_3). Rezultati ovoga istraživanja potvrđuju statistički vrlo značajnu korelaciju ($P \leq 0,01$) između metoda AA (pH 7) i Mehlich 3 (pH 2,5) u količini ekstrahiranoga kalcija i magnezija u tlima istočne Hrvatske. Zbog izrazitijih razlika u količini ekstrahiranoga Ca, metodama AA i Mehlich 3 utvrđen je manji korelacijski koeficijent kod karbonatnijih tala. Kod kalcija je utvrđeno povećanje koeficijenta korelacije u uzorcima tala s manjim sadržajem CaCO_3 , dok je porastom sadržaja karbonata smanjen koeficijent korelacije. Sadržaj CaCO_3 , odnosno pH vrijednost, nisu utjecali na koeficijent korelacije između Mg ekstrahiranoga metodama AA i Mehlich 3. Istraživanja treba nastaviti u pravcu detaljnije podjele uzoraka prema sadržaju karbonata ili pH vrijednosti kako bi se dobili precizniji rezultati korelacije između metoda AA i Mehlich 3 za utvrđivanje kalcija u tlu, dok su za određivanje magnezija u tlu pogodne obje metode neovisno o sadržaju CaCO_3 .

LITERATURA

- Aprile, F., & Lorandi, R. (2012): Evaluation of Cation Exchange Capacity in Tropical Soils Using Four Different Analytical Methods. *Journal of Agricultural Science*, 4(6), 278-289.
- Chilimba, A. D. C., Mughogho, S. K., & Wendt, J. (1999). Mehlich 3 or modified Olsen for soil testing in Malawi. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 30(7-8), 1231-1250.
- Csathó, P., Debreczeni, K., & Sárdi, K. (2000). K-Ca-Mg interactions in winter wheat in a network of Hungarian long-term field trials. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 31(11-14), 2067-2079.
- Dohrmann, R. (2006). Problems in CEC determination of calcareous clayey sediments using the ammonium acetate method. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 169, 330-334.
- Drenjančević, M. (2012). Fe-kloroza vinove loze na podunavskoj podregiji. *Poljoprivreda*, 18(1), 65-75.
- Fukuda, M., Nakamura, S., Fonesca, A. C. L., Nasukawa, H., Ibraimo, M. M., Naruo, K., Kobayashi, K., & Oya, T. (2017). Evaluation of the Mehlich 3 reagent as extractant for cations and available phosphorus for soils in Mozambique. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 48(12), 1462-1472.
- Hodgson, J.M., & Avery, B.W. (1976). Soil Survey field handbook: describing and sampling soil profiles. Soil Survey of Great Britain (England and Wales). Retrieved from https://www.sassa.org.uk/index.php/Analytical_Methods:Field_Carbonate_Determination
- HRN ISO 11464 (2004). Soil quality. Pretreatment of samples for physico-chemical analyses. Croatian Standards Institute (Zagreb).
- ISO (1995). Soil quality. Determination of carbonate content. Volumetric method. HRN ISO 10693.
- ISO (2005). Soil quality. Determination of pH. International standard. ISO 10390.
- Ivezić, V., Lončarić, Z., Engler, M., Kerovec, D., & Singh, B. R. (2013). Comparison of different extraction methods representing available and total concentrations of Cd, Cu, Fe, Mn and Zn in soil. *Poljoprivreda*, 19(1), 53-58.
- Jones, J. B. (2001). *Laboratory Guide for Conducting Soil Tests and Plant Analysis*. CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington D.C.
- Mamo, T., Richter, C., & Heiligtag, B. (2008). Comparison of extractants for the determination of available phosphorus, potassium, calcium, magnesium and sodium in some Ethiopian and German soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 27(9/10), 2197-2212.
- Mesić, M., Husnjak, S., Bašić, F., Kisić, I., Gašpar, I. (2009). Excessive soil acidity as a negative factor for development of Croatian agriculture. *Proceedings of the 44th Croatian & 4th International Symposium on Agriculture, Opatija, Croatia: Faculty of Agriculture in Osijek, 16-20 February 2009*, 9-18.
- Michaelson, G. J., Ping, C. L., & Mitchell, G. A. (1987). Correlation of Mehlich 3, Bray 1, and Ammonium Acetate extractable P, K, Ca, and Mg for Alaska agricultural soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 18(9), 1003-1015.
- Popović, B., Šepuť, M., Lončarić, Z., Andrišić, M., Rašić, D., Karalić, K. (2010). Comparison of AL P and Olsen P test in calcareous soils in Croatia. *Poljoprivreda*, 16(1), 40-57.
- Škorić, A. (1991). *Sastav i svojstva tla*. Fakultet poljoprivrednih znanosti Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, Hrvatska.
- Staugaitis, G., & Rutkauskienė, R. (2010). Comparison of magnesium determination methods as influenced by soil properties. *Žemdirbystė (Agriculture)*, 97(3), 105-116.
- Vukadinović, V., & Lončarić, Z. (1998). *Ishrana bilja*. Osijek, Hrvatska: Poljoprivredni fakultet u Osijeku.
- Wang, J. J., Harrell, D. L., Henderson, R. E., & Bell, P. F. (2004). Comparison of soil-test extractants for phosphorus, potassium, calcium, magnesium, sodium, zinc, copper, manganese, and iron in Louisiana soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 35(1-2), 145-160.

21. Wang, Q. R., Li, Y. C., Klassen, W. (2005). Determination of cation exchange capacity on low to highly calcareous soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 36(11-12), 1479-1498.
22. Warncke, D., & Brown, J. R. (2012). Potassium and other basic cations. In M. Nathan & R. Gelderman (Eds.), *Recommended Chemical Soil Test Procedures for the North Central Region* (12 ed., pp. 7.1-7.3). Agricultural Experiment Stations of Illinois, Indiana, Iowa, Kansas, Michigan, Minnesota, Missouri, Nebraska, North Dakota, Ohio, South Dakota and Wisconsin and the U.S. Department of Agriculture cooperating.
23. Wolf, A., & Beegle D. (2009). Recommended soil tests for macro and micronutrients. In M. L. Horton (Ed.), *Recommended soil testing procedures for Northeastern United States* (3 rd., pp. 39-48). Northeastern Regional Publication No. 493. Revised July 1, 2011. 10/2009. Retrieved from <https://s3.amazonaws.com/udextension/lawnngarden/files/2012/10/CHAP5.pdf>
24. Zebec, V., Rastija, D., Lončarić, Z., Bensa, A., Popović, B., & Ivezić, V. (2017a). Comparison of Chemical Extraction Methods for Determination of Soil Potassium in Different Soil Types. *Eurasian Soil Sc.* 50: 1420-1427. <https://doi.org/10.1134/S1064229317130051>
25. Zebec, V., Semialjac, Z., Marković, M., Tadić, V., Radić, D., Rastija, D. (2017b). Influence of physical and chemical properties of different soil types on optimal soil moisture for tillage. *Poljoprivreda*, 23(2), 10-18. <https://doi.org/10.18047/poljo.23.2.2>

COMPARISON OF AA AND MEHLICH 3 METHODS FOR CALCIUM AND MAGNESIUM EXTRACTION FROM EASTERN CROATIA SOILS

SUMMARY

Calcium and magnesium belong to a group of alkaline earth metals from lithosphere moderately mobile macronutrients which play an important role in plant nutrition. The aim of this paper was to compare quantities of extracted calcium and magnesium by ammonium acetate (AA) and by Mehlich 3 (Mehlich3) solutions from soils of eastern Croatia. The samples of the most representative soil types were gathered in five counties of eastern Croatia in 2012. After measuring the pH value and the overall carbonates being in soils, samples have been arranged into groups with less than 3.5% and more than 3.5% CaCO₃. It was determined that Mehlich 3 method extracts more calcium and magnesium than AA method and differences were especially pronounced for calcium in soils containing more carbonates. In soils with less CaCO₃ the statistically very significant correlation ($P \leq 0.01$) was determined between AA and Mehlich 3 methods regarding extracted calcium and magnesium. The results of these studies confirmed significant correlation ($P \leq 0.01$) between Mg AA and Mg Mehlich 3 methods in soils with more than 3.5% CaCO₃ making both methods suitable for Mg determination regardless the soil CaCO₃.

Key words: AA method, Mehlich 3 method, calcium, magnesium, pH, CaCO₃

(Primljeno 16. listopada 2018.; prihvaćeno 27. ožujka 2019. - Received on October 16, 2018; accepted on March 27, 2019)