

Elementi biljne ishrane

prof. dr. sc. Irena Jug

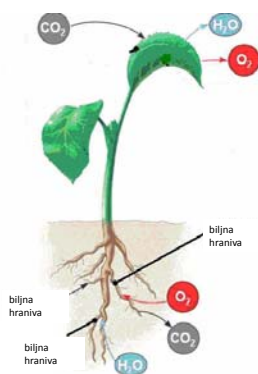
Elementi biljne ishrane su kemijski elementi i molekule koje mogu biti mineralnog i organskog porijekla

MINERALNA HRANIVA

- biljke ih usvajaju u mineralnom obliku
- većinom potječu iz minerala tla
- anorganski ioni, soli ili molekule

ORGANSKA HRANIVA

- biljke ih usvajaju u ionskom obliku
- nastaju kao produkt razgradnje žive tvari (humusa, žetvenih ostataka, organskih gnojiva)



- fotosinteza – osim organogenih elemenata (C, O i H) zahtjeva i više mineralnih elemenata
- Elemente biljne ishrane potrebne za proces primarne organske produkcije nazivamo **NEOPHODNA BILJNA HRANIVA**

Podjela elemenata biljne ishrane

Prema značaju za biljnu ishranu, elemente biljne ishrane dijelimo na:

- esencijalne (neophodne) elemente
C, O, H, N, P, K, Mg, Ca, S, Fe, B, Mn, Cu, Zn, Mo, Cl, Ni
- beneficijalne (korisne) elemente
Na, Ti, V, Co, Al, Si, Se, La, Ce
- toksične elemente
Cr, Cd, U, Hg, Pb, As, itd.

Prema količini hraniva koju biljke zahtjevaju:

- makroelementi (>0,1 %)
- mikroelementi (<0,1 %)

Prema kemijskim svojstvima, elemente biljne ishrane dijelimo na:

- nemetale
 - N, P, S, B, Cl
- metale
 - alkalijske metale (K)
 - zemnoalkalijske metale (Ca, Mg)
 - teške metale (gustoća >5 g cm⁻³)

Prema ulozi u metabolizmu:

- konstitucijski elementi (C,H,O,N,P,S)
- aktivatori enzima (K, Ca, Mg, Mn, Zn)
- redoks reagensi (Fe, Cu, Mn, Mo)

Neophodnost elemenata za život biljaka utvrđuje se prema pravilima Arnon i Stout (1939):

1. bez tog elementa poremećen je normalan rast i razvoj biljke – uginuće biljke.
2. njegova funkcija nije zamjenjiva drugim elementom
3. element mora biti direktno uključen u biljni metabolizam – ima specifičnu fiziološku ulogu
4. element mora biti potreban za više od dvije biljne vrste

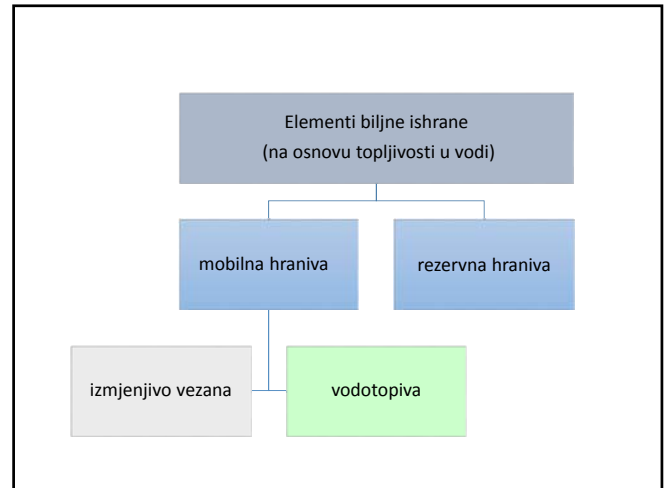
Esencijalni elementi u suhoj biljnoj tvari

Elementi biljne ishrane	Kemijski simbol	Oblik usvajanja	%u suhoj biljnoj tvari
Uglik	C	CO ₂	45
Vodik	H	H ₂ O	6
Kisik	O	CO ₂ , H ₂ O, O ₂	45
Makroelementi			
Dušik	N	NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻	1.5
Fosfor	P	HPO ₄ ²⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻	0.2
Kalij	K	K ⁺	1.0
Kalcij	Ca	Ca ²⁺	0.5
Magnezij	Mg	Mg ²⁺	0.2
Sumpor	S	SO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻	0.1
Mikroelementi			
Željezo	Fe	Fe ²⁺ , Fe ³⁺	0.02
Mangan	Mn	Mn ²⁺ , Mn ³⁺	0.005
Bakar	Cu	Cu ⁺ , Cu ²⁺	0.002
Cink	Zn	Zn ²⁺	0.002
Molibden	Mo	MoO ₄ ²⁻	<0.0001
Bor	B	H ₃ BO ₃ ⁻	0.002
Klor	Cl	Cl ⁻	<0.0001

Elementi biljne ishrane	Kemijski simbol	Oblik usvajanja	glavne funkcije
Uglik	C	CO ₂	komponenta org. spojeva
Vodik	H	H ₂ O	komponenta org. spojeva
Kisik	O	H ₂ O, O ₂	komponenta org. spojeva
Makroelementi			
Dušik	N	NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻	AK, amidi, proteini, koenzimi
Fosfor	P	HPO ₄ ²⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻	ATP, fosfolipidi, nukl. kis.
Kalij	K	K ⁺	aktiv. enzima, hidratiziranost
Kalcij	Ca	Ca ²⁺	stabilnost staničnih stijenki
Magnezij	Mg	Mg ²⁺	sastavni dio klorofila
Sumpor	S	SO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻	cistein, koenzim A, ATP
Mikroelementi			
Željezo	Fe	Fe ²⁺ , Fe ³⁺	citokrom, aktivator enzima
Mangan	Mn	Mn ²⁺ , Mn ³⁺	aktivator enzima, fotosinteza
Bakar	Cu	Cu ⁺ , Cu ²⁺	komponenta enzima
Cink	Zn	Zn ²⁺	form. klorofila, aktiv. enzima
Molibden	Mo	MoO ₄ ²⁻	redukcija nitrata, N bakterije
Bor	B	H ₃ BO ₃ ⁻	kofaktor u sintezi klorofila
Klor	Cl	Cl ⁻	fotooksidacija vode

Oblici hranjivih tvari u tlu

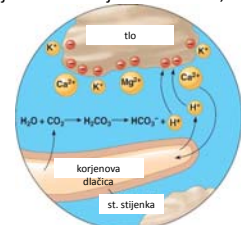
- Hranjive tvari (elementi biljne ishrane) su u različitim i promjenjivim oblicima koji određuju njihovu bioraspoloživost, pa je usvajanje hraniva korijenovim sustavom biljaka ovisno od niza činitelja: fizikalno-kemijskim svojstvima tla, genetskih, morfoloških i fizioloških odlika biljne vrste (kultivara ili hibrida), biljnog uzrasta, vodo-zračnog režima, mikrobiološke aktivnosti, agrotehnike itd.



Mobilna hraniva

- Mobilna hraniva čine manje od 2% ukupnih hraniva nekog tla
- Sva hraniva u vodenoj fazi tla i dio hraniva koji nije čvrsto adsorbiran na AK
- Vodotopiva hraniva su najpristupačniji oblik – pretežno ionski oblik
- zbog mogućnost udaljevanja vodotopljivih hraniva iz zone korijenovog sustava (kretanjem vode u tlu), odnosno ispiranjem do razine podzemne vode uz konačan gubitak, te zbog izražene promjenjivosti koncentracije (0,01-0,10 %) nisu i najpovoljniji oblik biljnih hraniva

- Izmjenjivo vezana hraniva u tlu su također u ionskom obliku (uglavnom kationi), ali su električnim silama zadržana uz koloidne čestice, čime je onemogućeno njihovo kretanje s vodom tla, te ispiranje iz zone korijena.



- sadržaj izmjenjivo vezanih kationa u tlu zavisi od veličine kationskog izmjenjivačkog kapaciteta tla (KIK-a)

Rezervna hraniva

- rezervna hraniva su hranjive tvari u tlu vezane organskim ili anorganskim vezama koje ne dopuštaju njihovo usvajanje u tom obliku.
- raznolika grupa spojeva čija je topljivost u vodi slaba, ograničena i izuzetno spora.
- najveći dio hraniva tla u obliku rezervnih tvari (95-99%) ~ ukupan sadržaj hraniva svakog tla približno odgovara toj veličini.
- raspoloživost rezervnih hraniva je potencijalnog karaktera i biljna hraniva moraju najvećim dijelom prvo prethodno proći kroz proces mobilizacije u pristupačne oblike

Dinamika hraniva u tlu

- predstavlja promjene oblika raspoloživosti hraniva
- Mobilizacija hraniva obuhvaća sve procese koji uzrokuju prijelaz nepristupačnih u raspoloživa (pokretljiva) hraniva
- Imobilizacija – prijelaz pristupačnih hraniva u nepristupačna

Mobilizacija i imobilizacija su sinonimi za sve procese u tlu koji vode promjeni bioraspoloživosti hraniva.

Fiksacija je prijelaz pokretljivih hraniva u teško pokretne oblike, dok je defiksacija suprotan proces.

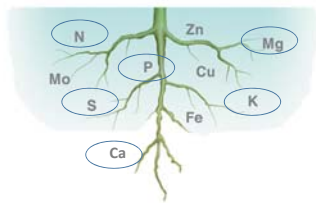
- do promjene u dinamici hraniva u tlu dolazi uslijed promjenjene koncentracije iona u vodenoj fazi tla (gnojidba, porast mikrobiološke aktivnosti)
- proces imobilizacije uvijek je brži od mobilizacije, te je stoga gnojidba jedna od najvažnijih agrotehničkih mjera koja osigurava visoke i stabilne prinose
- mobilizacijska sposobnost nekog tla – brzina transformacije hraniva u tlu

Shematski prikaz oblika i pokretljivosti hraniva

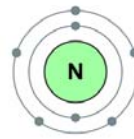
Oblik hraniva	Vodotopljiva	Izmjenjiva	Rezervna	
Pokretljivost	Pokretljiva		Nepokretna	
	Potpuno	Djelomično	Slabo	Teško
Raspoloživost	Vrlo laka	Laka	Umjerena	Nepristupačna
	Pristupačna			

izvor: Vukadinović i Vukadinović, 2011

MAKROELEMENTI



DUŠIK



Dušik

- Podrijetlom je iz atmosfere (N_2), ali se usvaja u mineralnom obliku i zato se svrstava u grupu mineralnih elemenata.
- Sastavni je dio proteina, nukleinskih kiselina, fotosintetskih pigmenata, amina, amida itd.
- mali broj organizama može dušik koristiti iz atmosfere u plinovitom obliku (N_2)
- Za prevođenje molekularnog oblika dušika do amonijaka i nitrata potrebna je velika količina energije (226 kcal)

Dušik u tlu

- u obliku organskih i anorganskih spojeva.
- organski dio predstavljen je humusom i nepotpuno razloženim biljnim i životinjskim ostacima, te nije pristupačan za ishranu biljaka
- Mineralni dio, koji je potpuno raspoloživ za usvajanje, samo je mali dio ukupnog dušika tla, uglavnom u količini koja je nedovoljna za dobru ishranu poljoprivrednih vrsta biljaka
- Količina mineralnog dušika u tlu kreće se oko 2-3% od ukupne količine dušika (0,1 – 0,3%)

- Zbog male količine u tlu, a velikih potreba u ishrani bilja, u suvremenoj poljoprivrednoj proizvodnji primjena dušika gnojidbom nezamjenjiva agrotehnička mjera (jer su pristupačne količine dušika u tlu uglavnom nedovoljne za postizanje visokih prinosa).
- Ukupna količina N u tlu ovisi od niza činitelja kao što su klima, vegetacija, topografija terena, matični supstrat i starost tla
- porijeklo dušika u tlu:
 - biološka fiksacija
 - atmosferska fiksacija
 - gnojidba mineralnim i organskim gnojivima
 - žetveni ostaci

Simbiotska fiksacija dušika

- ❑ Na korijenu leguminoznih biljaka česte su *nodule* koje čine nakupine kvržičnih bakterija.
- ❑ bakterije iz roda *Rhizobium* žive u mutualističkoj simbiozi (mutualizam) s leguminoznim biljkama opskrbljujući biljke reduciranim dušikom, a preuzimajući od nje potrebne tvari za svoj život.



Mineralizacija dušika u tlu

- Organski ostaci biljaka i životinja u tlu podliježu procesu mineralizacije čiji intenzitet najviše zavisi od mikrobiološke aktivnosti ili biogenosti tla.
- MINERALIZACIJA organskog dušika predstavlja skup kemijskih i biokemijskih procesa pri kojima se oslobađa dušik u ionskom obliku, pristupačnom za biljke.
- U tlima pod prirodnim fitocenoza intenzitet tvorbe i razgradnje organskih tvari je uravnotežen, što rezultira stabilnim sadržajem humusa.
- Uključivanjem tla u poljoprivrednu proizvodnju neizbježno se intenziviraju procesi razgradnje te otuda sklonost svih poljoprivrednih tala smanjivanju sadržaja organske tvari.

Žetveni ostaci se na tlima dobre biogenosti brzo razlažu, utječu na povećanje mikrobiološke populacije različitih mikroorganizama i mezofaune (porast biogenosti), dok primjena manjih količina dušika za podešavanje povoljnog C/N omjera ne predstavlja posebnu poteškoću.

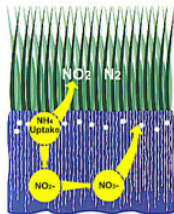


Gubici dušika iz tla

- Mineralni dušik tla zbog brze transformacije do nitrata lako može biti podvrgnut ispiranju iz tla.
- U uvjetima velike vlažnosti i silaznog kretanja vode nitrati se premještaju zajedno s vodom i dospijevaju u podzemne tokove.
- Ostali načini gubitka dušika iz tla manje su značajni.
- Mineralni N može se još gubiti iz tla volatizacijom kao amonijak u plinovitom obliku. Ta pojava zapaža se već kod pH 6-7 i porastom lužnatosti i sušenjem tla sve je izraženija.

Uzrok negativne bilance dušika u tlu može biti i pojava denitrifikacije.

To je biokemijski proces koji kod pH ≤ 5 uvjetuje redukciju nitrata do molekularnog dušika koji se u plinovitom obliku gubi iz tla.



Dušik u biljkama

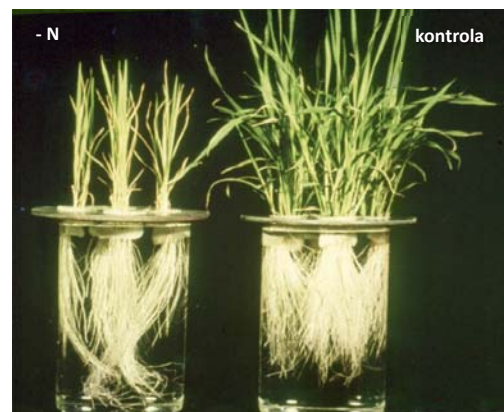
- suha tvar biljaka sadrži u prosjeku 1- 5% dušika
- biljke su veliki "sakupljači" dušika, ugrađuju ga tijekom čitave vegetacije u organsku tvar obavljajući transformaciju mineralne u organsku formu
- bioraspoloživost dušika je zbog velike potrebe i nedovoljne mobilizacije često ograničavajući činitelj rasta i prinosa.
- dušik se usvaja kao NO_3^- i NH_4^+ ion
- u povoljnim uvjetima biljke preferiraju dušik u nitratnom obliku (kad je proces nitrifikacije u tlu moguć, pH > 5)

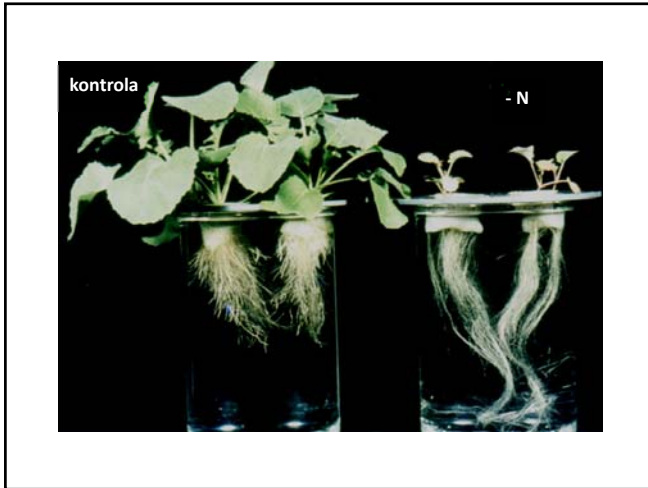
- Opskrbljenost biljaka dušikom ima izuzetan značaj u tvorbi prinosa i njegove kakvoće te je dušik izraziti "prinosotvorni" element.
- Oko 70% korijenom usvojenih svih kationa i aniona je u formi NO_3^- ili NH_4^+ iona što značajno utječe na omjer usvajanja svih drugih elemenata ishrane.
- NO_3^- se mogu skladištiti u vakuoli stanice, te ga biljka po potrebi reducira do NH_4^+ koji se veže na ketokiseline stvarajući aminokiseline i na kraju proteine
- za razliku od NO_3^- , NH_4^+ oblik dušika se ne može skladištiti, te usvajanje većih količina amonijskog dušika može biti štetno (u većim koncentracijama amonijski oblik dušika je otrovan za biljke)

- prekomjerno nakupljanje nitrata također može dovesti do niza negativnih posljedica, jer naknadnom i brzom redukcijom intenziviraju se procesi disanja, razgradnje rezervnih ugljikohidrata i pojačane sinteze proteina – što dovodi do produžene vegetacije, prevelike bujnosti, itd.
- osim gnojidbe, na povećan sadržaj nitrata u biljci značajno utječe i suša, zasjenjenost biljaka, visoke temperature, nedostatak fosfora, kalija, kalcija, itd.
- redukciju nitrata do amonijaka obavljaju enzimi nitrat i nitrit reduktaza
- Prema WHO dozvoljeni dnevni unos nitrata u organizam odraslog čovjeka iznosi 5 mg/kg/danu, a nitrita 0,2 mg/kg/danu
- US EPA – maksimalna dozvoljena koncentracija nitrata upitnoj vodi – 10 mg/l, a nitrita 0,1 mg/l

N- nedostatak

- Biljke formiraju manju asimilacijsku površinu,
- lišće je kraće, uže i blijedozeleno zbog manjeg sadržaja klorofila što rezultira nižom neto fotosintezom (prirastom organske tvari)
- biljke brže stare
- prinos je smanjen.





N- suvišak

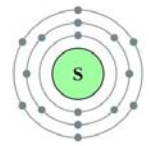
- Suvišak dušika rezultira intenzivnim porastom vegetacijskih organa uz modrozelenu boju lišća.
- Pojava „prekomjerne ishrane dušikom“ ima više negativnih posljedica:
 - ❖ strne žitarice jače busaju
 - ❖ stvaraju preveliku masu lišća
 - ❖ lako poliježu uz kasnije sazrijevanje.

Općenito, biljke postaju neotporne na bolesti i sušu dok su npr. šećerna repa i pivarski ječam osjetno slabije kakvoće.

Primjenom većih doza dušika od potrebnih, pored pada prinosa, na lakim i propusnim tlima dolazi do ispiranja nitrata i onečišćavanja podzemnih voda.



SUMPOR



- ❑ sumpor je rasprostranjen element u prirodi (u litosferi – 0,06%)
- ❑ u tlu potječe iz matičnih stijena gdje se nalazi najviše u obliku sulfida i prilikom njihovog raspadanja oslobađa se i brzo oksidira što obavljaju sumporne bakterije
- ❑ energiju oslobođenu prilikom oksidacije sulfida do sumporne kiseline mikroorganizmi koriste u kemosintezi za asimilaciju CO_2
- ❑ U odsutnosti CO_2 oslobođenu E mikroorganizmi akumuliraju u obliku ATP-a što ukazuje na pad koncentracije mineralnog oblika fosfora u supstratima ishrane

S u tlu

- ❑ Organski i anorganski oblik
- ❑ ukupna količina sumpora u tlu iznosi 0,01-0,025%, od čega je 80 % organski oblik sumpora, a 20% anorganski oblik sumpora
- ❑ sulfatni anion $(\text{SO}_4)^{2-}$ lako je pokretljiv u tlu, što predstavlja realnu opasnost za ispiranje S iz tla.
- ❑ u krajevima s velikom količinom oborina može se isprati i više od 100 kg S/ha godišnje.
- ❑ Gubitak S iz tla može biti i volatizacijom u redukcijskim uvjetima (nizak pH) u obliku H_2S
- ❑ Nedostatak S – na karbonatnim tlima, suvišak sumpora – dovodi do pada pH (izumiranje šuma u mnogim krajevima Europe)

S u biljkama

- ❑ Biljke usvajaju sumpor pretežito kao anion SO_4^{2-}
- ❑ Kod ugradnje S u organsku tvar potrebna je redukcija sumpora.
- ❑ Usvajanje iz atmosfere - u obliku SO_2 (prije ugradnje u organsku tvar mora se reducirati)
- ❑ Sumpor sudjeluje u građi mnogih enzima (*proteaze, ureaze* i dr.), sadrže ga vitamini biotin (vitamin H) i tiamin (vitamin B_1), zatim različiti antibiotici itd.
- ❑ Smatra se da S ima i ulogu u otpornosti biljaka prema niskim temperaturama i suši.
- ❑ koncentracija sumpora u biljkama kreće se od 0,1 – 0,5 %
- ❑ sumporom su bogati biljni dijelovi koji sadrže puno proteina

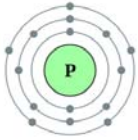
S - nedostatak

- Manjak sumpora vrlo je rijetka pojava, posebice u industrijskim zonama
- Simptomi nedostatka S – slično kao kod dušika osim što se javlja na mlađem lišću



- morfološke promjene: kraća stabljika, uvijanje lišća (zbog zkraćivanja lisnih žila)





FOSFOR

- Fosfor je nemetal koji se u prirodi, tlu i biljkama, javlja u peterovalentnom obliku.
- Ukupna količina fosfora u tlu 0,03-0,20 %
- Ulazi u sastav značajnih organskih spojeva kao što su nukleoproteidi, fosfolipidi, enzimi i dr.
- Ciklus P sastoji se iz razgradnje fosfornih spojeva u tlu, njihovog usvajanja biljkama i ponovnog nastanka minerala tla.
- Poznato je čak oko 170 minerala koji sadrže fosfor, a rasijani su po svim magmatskim stijenama (u mineralima je fosfor vezan sa Al – 30%, Fe i Mn -18 %, Ca – 15%, Mg – 5%, i drugim kationima – 32 %
- najzastupljeniji su minerali fosfora s aluminijem, željezom i kalcijem

FOSFOR U TLU

- razgradnjom matičnih stijena (apatita)
 - 40 - 80 % anorganski vezanog fosfora i 40 – 60 % organski vezanog fosfora
- Anorganski oblici** obuhvaćaju niz kem. raznoliko topivih, a time i biljkama različito pristupačnih fosfornih spojeva.
1. Vodotopljivi fosfati: najmanje zastupljena frakcija fosfora u tlu (0,02 – 1,00 ppm)
 2. Fosfor topljiv u kiselinama: zavisno od toga da li se spojevi s fosforom otapaju u slabim ili jakim kiselinama, dijelimo ga u dvije podfrakcije:

- a) Spojevi koji se razlažu u slabim kiselinama vrlo su heterogena grupa koja se teško može točno odrediti, a ima veliki značaj u ishrani bilja. Najčešće kod nas određuju u otopini amonij-acetatlaktata pa se govori o AL-topljivom fosforu. AL otopina razlaže sekundarne kalcijeve i druge fosfate, ali i svježe istaložene tercijarne fosfate
- b) Spojevi topljivi u jakim kiselinama obuhvaćaju tercijarne fosfate tipa apatita i fosforita, te aluminijske i željezne fosfate, dakle fosfor koji se obično svrstava u teško raspoložive rezerve tla.

3. Fosfor topljiv u lužnatim otopinama je frakcija koja zaostaje u tlu nakon tretmana s kiselinama i djelomično se otapa u lužnatoj sredini. Količina fosfora koja se oslobađa u lužnatim otopinama ovisi o količini kacija u tlu i kreće se u intervalu od 50 do 600 ppm
4. Teško topljivi fosfor je grupa spojeva čiji se sadržaj u nekom tlu neznatno mijenja, a tako vezani fosfor potpuno je neraspoloživ za ishranu bilja. Otapanje je moguće izvesti u smjesi kiselina HCl i HNO₃ (zlatotopka) ili u fluorovodičnoj kiselini (HF) nakon potpune razgradnje svih minerala tla, jer fosfor iz ove frakcije uglavnom zamjenjuje silicij u kristalnim rešetkama minerala.

Organski fosfor tla akumulira se u tlu pretežito nakon razgradnje biljnih ostataka, ali dio nastaje i mikrobiološkim kemosintetskim procesima.

- organski fosfor u tlu jednim djelom se otapa u kiselinama, a djelom u bazama. Frakcija topiva u kiselinama se brže mineralizira
- Kada organska tvar sadrži <0.2% fosfora u procesu mineralizacije, sav oslobođeni fosfor koriste mikroorganizmi za svoje potrebe.
- Pojava se označava kao *biološka imobilizacija fosfora*. N, P ili S ugrađeni u tijela mikroorganizama nisu trajno izgubljeni jer je njihov životni vijek kratak (*biološka fiksacija*).

FOSFOR U BILJKAMA

- ✓ Biljke usvajaju fosfor isključivo u anionskom obliku i to kao H₂PO₄⁻ i HPO₄²⁻, a ugrađuju ga, za razliku od dušika i sumpora, u organsku tvar bez redukcije.
- ✓ Ortofosfatna kiselina (H₃PO₄) različito disocira zavisno od pH reakcije sredine, ali često je mišljenje da se aktivno usvaja samo ion H₂PO₄⁻ što objašnjava bolje usvajanje fosfora u slabo kiseloj sredini.
- ✓ Usvajanje P iz vodene faze tla je vrlo brz proces, ali je H₂PO₄⁻ u tlu vrlo malo (≈10⁻⁵ mol/dm³), dok je nadoknada iona fosfata iz topljivih oblika fosfora, znatno sporiji proces.

- ✓ Stoga procjena raspoloživosti fosfora preko utvrđivanja njegove koncentracije u vodenoj fazi tla ne daje često dobre rezultate, posebice za biljke kraće vegetacije.
- ✓ Koncentracija fosfora u biljkama prosječno je 0.3 - 0.5 %/ST.
- ✓ Reprodukcijski dijelovi i mlađa tkiva sadrže relativno više anorganskog fosfora.
- ✓ Najveće potrebe biljaka za fosforom su u intenzivnom razvitku korijenskog sustava i kod prijelaza iz vegetacijske u reprodukcijsku fazu života biljaka.
- ✓ Pokretljivost fosfora u biljci je dobra u oba smjera (akropetalno = gore i bazipetalno = dolje)

Fiziološka uloga fosfora u biljci:

- fosfor je uključen u važne biokemijske procese u biljci kao što su : fotosinteza, glikoliza, disanje
- konstituent je fosfatida, nukleotida, nukleinskih kiselina
- sudjeluje u metabolizmu energije ugljikohidrata, dušičnih i drugih spojeva
- mineralni oblik fosfora – sudjeluje u održavanju osmotskog tlaka

Nedostatak fosfora

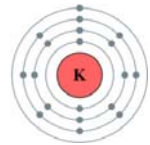
- ✓ Nedostatak fosfora vrlo je česta pojava, a prvi simptom je slab rast biljaka.
- ✓ Kod jače izraženog nedostatka P slabo se razvija korijenov sustav, cvjetanje i zrioba biljaka kasne, smanjena je tvorba proteina uz povišen sadržaj amida i nizak sadržaj vitamina.
- ✓ Općenito, hranidbena vrijednost poljoprivrednih proizvoda je smanjena uz znatno niži prinos kod manjka fosfora.
- ✓ simptomi nedostatka - na mlađem lišću (tamno zelena boja uz crvenkastu nijansu)



Suvišak fosfora

- Suvišak P u prirodnim uvjetima relativno je rijetka pojava i događa se kad koncentracija P u ST pređe 1%.
- Simptomi suviška su usporen rast, tamnomrke pjege na lišću koje se šire prema bazi lista i lišće konačno opada.

KALIJ



- Kalij je *alkalni metal* vrlo rasprostranjen u prirodi.
- U tlu i biljkama nalazi se samo kao jednovalentni kation (K^+).
- Ne ulazi u sastav organske tvari, već se labavo veže, pretežito na proteine protoplazme.
- Kalij ima ulogu:
 - specifičnog aktivatora, odnosno modulatora aktivnosti enzima,
 - ulogu važnog elektrolita - zbog visoke koncentracije u protoplazmi snažno utječe na *hidratiziranost protoplazme* (količinu slobodne i vezane vode).

KALIJ U TLU

- Ukupan sadržaj kalija u tlima prilično je visok, u prosjeku 0.2-3.0%
- Viši sadržaj K imaju teška, glinovita tla, dok su organske rezerve kalija vrlo male.
- od ukupne količine kalija u tlu, samo manji dio je pristupačan za ishranu biljaka te na osnovu pristupačnosti razlikujemo:
 - mobilni kalij (kalij u vodenoj fazi tla i izmjenjivo vezani kalij)
 - fiksirani kalij
- samo se mobilni kalij smatra potpuno pristupačnim za ishranu bilja
- od ukupne količine kalija u nekom tlu, 90-98 % je kalij u obliku minerala, 1-10 % fiksirani kalij, 1-2 % izmjenjivo vezani kalij i 6-20 ppm kalij u vodenoj fazi tla

KALIJ U BILJKAMA

- Koncentracija K u biljkama kreće se od 2-5%
- karakteristična je visoka mobilnost kalija u biljci
- biljke zahtjevaju kalija gotovo isto kao i dušika
- Fiziološka uloga kalija kao esencijalnog elementa biljne ishrane, je kasno rasvijetljena s obzirom da kalij nije građevni element niti jednog spoja žive tvari
- Dvije osnovne funkcije kalija:
 - a) aktivacija enzima (aktivacija ATP-aze, skrob sintetaze i dr.)
 - b) regulacija permeabilnosti (propustljivosti) živih membrana

- Kalij je aktivator ili modulator rada 40-tak enzima. To svojstvo je vjerovatno povezano s malom veličinom atoma kalija, te na taj način može mijenjati konformaciju proteina i oslobađati aktivna mjesta enzimima stimilirajući vezu s odgovarajućim supstratima
- Važan za sintezu: proteina, šećera, visokomolekularnih ugljikohidrata (celuloza), masti, ATP-a
- Kalij značajno utječe na fiksaciju CO₂ od strane kloroplasta – fotosinteza
- utječe na pojačanu toleranciju biljaka na bolesti i sušu
- kod prekomjerne gnojidbe dušikom kalij povećava ugradnju dušikovih spojeva u slabo topive N spojeve

- Druga funkcija K najuže je povezana s njegovom ulogom u osmoregulaciji protoplazme.
- Kalij je najznačajniji elektrolit živih tkiva te neposredno utječe na održavanje turgora i regulaciju mehanizma rada puči (povećava otpornost na sušu).
- u uvjetima dobre opskrbljenosti kalijem, biljke lakše prevladavaju stres izazvan deficitom vode

Nedostatak kalija

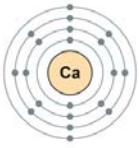
- Nedostatak K, odražava se na cjelokupan rast i razvitak biljaka.
- Rast biljaka je usporen kod manjka K i zbog brzog premještanja iz starijih u mlađe i aktivnije dijelove biljke.
- Nedostatka K prvo se zapažaju na mlađem lišću koje je manje nego obično
- Kod starijeg lišća se javlja tipična rubna nekroza uz savijanje lista prema dolje.
- Novoformirano lišće manje je i često valovite površine.
- Biljke imaju snižen turgor i djeluju uvenulo



- Do nedostatka kalija najčešće dolazi na lakim, pjeskovitim tlima, zatim teškim glinovitim tlima s izraženom *K-fiksacijskom moći* ili tlima koja imaju suvišak kalcija ili magnezija.
- Biljke kalij iznose u velikoj količini pa je K-gnojidba redovita agrotehnička mjera jer je manjak kalija vrlo česta pojava.



KALCIJ



- Kalcij je zemnoalkalni metal, koji ima sposobnost izgradnje kompleksnih spojeva, iako ne sudjeluje značajno u građi žive tvari.
- Utječe na fizikalno kemijska svojstva protoplazme
- Aktivator je 20-tak enzima
- Povećava stabilnost živih membrana i utječe na njihovu propusnost
- U litosferi ga ima 3,6 %
- Podrijetlom je iz primarnih minerala silicija i sekundarni minerala kalcija. Njihovom razgradnjom oslobađa se Ca koji je uglavnom izmjenjivo sorbiran (u neutralnom tlu je ~80% KIK-a) ili iznova gradi sekundarne minerale.

KALCIJ U TLU

oblici kalcija u tlu (ovisno o raspoloživosti za biljnu ishranu):

1. primarni minerali kalcija
 2. sekundarni minerali kalcija
 3. kalcij vezan za organsku tvar
 4. izmjenjivi kalcij u vodenoj otopini tla
- Održavanje pH reakcije tla (utjecaj na pristupačnost N, P, B, Fe, Mn, Zn, Cu, Mo i drugih).
 - Održavanje strukture tla (povezivanje čestica u strukturne agregate) te posredno preko povoljnog vodozračnog režima i oksido-redukcijskih procesa u tlu.

KALCIJ U TLU

- Ca izrazito povećava biogenost tla:
 - humifikacija
 - biološka fiksacija N
 - oksidacija S
- Kalcij u tlu smanjuje toksičnost H⁺ iona kod niskog pH, toksičnost iona Al³⁺ i Mn²⁺ kod pH < 5,
- potiče rad mikroflora, posebice Rhizobiuma i Bradyrhizobiuma

- ✓ Gubitak Ca ispiranjem iz tla započinje kod > 630 mm oborina/god i dovodi do postupnog porasta kiselosti tala.
- ✓ Kalcizacija je neutralizacija kiselih tala i neophodna je kad je hidrolitička kiselost veća od $4 \text{ cmol}^{(+)}\text{kg}^{-1}$

Efekti kalcizacije:

- pozitivni učinci na kiselim tlima
- moguć izrazit pad raspoloživosti P i mikroelemenata, te je potrebno oprezno provoditi kalcizaciju
- pad organske tvari u tlu (povećani oksidacijski procesi)

- ✓ Dobra praksa je postupno utjecati na porast pH (učinak kalcizacije proračunat na 3-4 godine) jer kalcizacija radikalno mijenja biološko-fizikalno-kemijska svojstva tla.
- ✓ Uz kalcizaciju je potrebno razmotriti agrotehničke mjere.
 - ✓ meliorativne gnojidbe (posebice P)
 - ✓ humizacije
 - ✓ primjene mikroelemenata.

KALCIJ U BILJKAMA

- Biljke usvajaju Ca u ionskom obliku kao Ca^{2+} .
- U lišću je više Ca nego u korijenu, starije lišće bogatije je od mlađeg, dikotiledone biljke bogatije su od monokotiledonih.
- Koncentracija Ca u biljkama kreće se od 0,1-5% u suhoj tvari (u sjemenu i niže)
- Raspoloživost kalcija uvjetovana je pH reakcijom tla
- Pretežito je Ca u biljci čvrsto vezan, a mala se količina nalazi i kao elektrolit protoplazme.

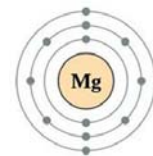
- Ca je konstituent malog broja organskih spojeva.
- Sudjeluje u građi:
 - Ca-pektinata u staničnim membranama
 - fitinske soli u sjemenu (Ca-Mg inozitol heksafosfat)
 - gradi kristalna tijela oksalata i kalcita
 - Ca-fosfatna pufera (neutralizacija kiselosti vakuola)
 - faktor je sinteze oksaloctene kiseline
 - CaCO_3 gradi inkrustacije u staničnim stijenkama

Nedostatak kalcija

- simptomi se prvo opažaju na mlađem lišću kao kloroza, izražen je sporiji rast biljaka, sporiji rast korijena, biljke izgledaju grmoliko.
- Kod duljeg deficita Ca dolazi do nekroze mlađeg lišća od vrha i rubova (tamna boja lisnih žila); lišće se uvija, biljke poliježu zbog slabljenja staničnih stijenki, pojačana je aktivnost enzima pektinaze što uzrokuje autolizu staničnih stijenki parenhima (jabuka, rajčica) što rezultira pojavom gorkih jamica (bitter pit) i plutastih tvorevina (cork spot), pelud je slabe klijavosti



MAGNEZIJ



- Mg spada u najrasprostranjenije elemente litosfere (0,50 do 3,50 %). Pripada grupi zemnoalkalnih metala kao i Ca.
- Podrijetlo magnezija: primarni (silikati i alkalni minerali) i sekundarni minerali magnezija (magnezit i dolomit $\text{CaCO}_3 \times \text{MgCO}_3$) čijom razgradnjom se oslobađa Mg koji se može vezati na AK ili prijeći u vodenu otopinu tla
- organska tvar tla predstavlja jedan od izvora magnezija (u procesu mineralizacije, magnezij se oslobađa iz organske tvari prelazeći u vodenu otopinu tla) iako su te količine beznačajne u ishrani bilja

Mg u tlu

- Magnezij se u tlu nalazi u obliku primarnih minerala – silikata i sekundarnih minerala
- Prosječna koncentracija Mg u tlu iznosi 0,1-1,0 % (u karbonatnim tlima i više)
- Izmjenjivi oblik magnezija zauzima do 20 % AK
- u vodenoj fazi – mala količina Mg
- kiselina i pjeskovita tla – siromašna pristupačnim Mg
- magnezij se gubi: ispiranjem (na kiselim tlima = 30-60 kg MgO ha⁻¹) erozijom i prinosom

Mg u biljci

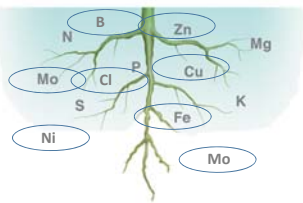
- Biljke usvajaju Mg u ionskom obliku kao Mg²⁺
- Magnezijem su bogati reprodukcijски organi (slično fosforu)
- Koncentracija Mg u biljkama je 0,1-1,0 % u ST (u dobro opskrbljenim biljkama 0,15–0,35 %)
- Prosječno je u biljkama 50 % Mg slobodno te je vrlo značajan kao elektrolit protoplazme.
- Mg je konstituent klorofila; neutralizira višak kiselina gradeći Mg-oksalate; gradi Mg-pektinat (izgradnja stanične stijenke); aktivator je enzima peptidaza, dehidrogenaza, karboksilaza i dekarboksilaza; kofaktor je enzima fosforilacije supstrata; aktivira prijenos aminokiselina na polipeptidni lanac

Nedostatak i suvišak magnezija

- simptomi prvo na starijem lišću kao kloroza (razgradnja klorofila), a zatim na mlađem lišću; tipična interkostalna kloroza (mramorne vene sa svjetložutim međuličnim dijelovima kod dikotiledona, a linijska kloroza kod monokotiledona)
- usljed jačeg Mg deficita list poprima narančastu, crvenu i violetnu boju, pojavljuju se nekrotične površine, a žile ostaju zelene
- niži intenzitet rasta uz pad prinosa (nakupljanje neproteinskog dušika, smanjena fotosinteza, smanjen transport škroba iz lista)
- Mg je u suvišku rijetko (izuzev na dolomitima), a manifestira se posebnim morfozama (morfološkim promjenama)
- Suvišak Mg uvjetuje nedostatak K i Ca



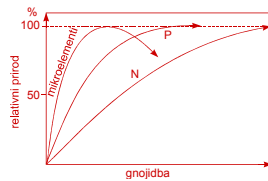
MIKROELEMENTI



- količina mikroelemenata u živoj tvari je mala, pa se često zapaža njihov nedostatak ili suvišak.
- Izvori mikroelemenata u tlu: primarni i sekundarni minerali, organska tvar, gnojidba

Oblici mikroelemenata u tlu	
Fe = Fe ²⁺ , Fe ³⁺	Cu = Cu ²⁺
Mn = Mn ²⁺	Mo = MoO ₄ ²⁻
B = H ₃ BO ₃	Cl = Cl ⁻
Zn = Zn ²⁺	Ni = Ni ²⁺ , Ni ³⁺

- mikroelementi imaju vrlo složenu ulogu u ishrani bilja – enzimatske reakcije u metabolizmu biljaka
- otkriće mikroelemenata objasnilo niz pojava u biljci, koje su dovodile do anatomskih i morfoloških promjena (fizioloških bolesti)
- iako ih biljka treba u malim količinama, nedovoljna opskrbljenost mikroelementima dovodi do smanjenja prinosa, odnosno njegove kvalitete



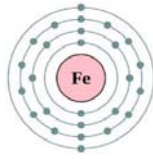
element	oblik	funkcija	ppm ST
Fe	Fe ²⁺ , Fe ³⁺	<ul style="list-style-type: none"> • formiranje klorofila • enzimatski mehanizam koji djeluje na respiratorni sustav stanica • reakcije uključene u staničnoj diobi i rastu 	50-300
Mn	Mn ²⁺	<ul style="list-style-type: none"> • aktivator enzimatskih oksidoredukcijski reakcija, hidrolize • direktan utjecaj na konverziju sunčeve svjetlosti u kloroplastima • aktivira redukciju nitrata do amonijaka • metabolizam org. kiselina 	50-250
Zn	Zn ²⁺	<ul style="list-style-type: none"> • formacija hormona rasta (auksin) • formacija sjemena • sinteza proteina • pospešuje dozrijevanje 	~20
B	H ₃ BO ₃	<ul style="list-style-type: none"> • utječe na metabolizam N i CH • utječe na cvatnju • sinteza proteina • formiranje hormona 	2-5 20-80

element	oblik	funkcija	ppm ST
Cu	Cu ²⁺	<ul style="list-style-type: none"> • aktivator enzima • fotosinteza • dišanje • indirektno – produkcija klorofila • povećava sadržaj šećera • poboljšava okus voća i povrća 	6
Mo	MoO ₄ ²⁻	<ul style="list-style-type: none"> • esencijalan u fiksaciji dušika • redukcija nitrata • neophodan za razvoj biljaka 	0,1-0,5
Cl	Cl ⁻	<ul style="list-style-type: none"> • aktivator enzima koji otpuštaju kisik iz vode tijekom fotosinteze • regulira turor 	100
Ni	Ni ²⁺ , Ni ³⁺	<ul style="list-style-type: none"> • neophodan za rad ureaze • gradi stabilne kompleksne spojeve s cisteinom i limunskom kiselinom • neophodan za rad hidrogenaza 	1-10

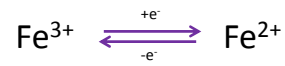
Otkriće mikroelemenata kao biljnih hraniva

Element	godina	
Fe	1860	J. Sachs
Mn	1922	J.S. McHague
Zn	1923	J.S. Warington
B	1926	A.L. Sommer & C.B. Lipman
Cu	1931	C.B. Lipman & G. Mackinney
Mo	1938	D.I. Arnon & P.R. Stout
Cl	1954	T.C. Broyer et al.
Ni	1987	P.H. Brown et al.

ŽELJEZO



- teški metal
- vrlo značajan za rast i razvoj biljaka
- 1860.g.- J. Sachs



feri
dominira u aerobnim
uvjetima

fero
dominira u anaerobnim
uvjetima

Fe u tlu

- iz primarnih i sekundarnih minerala
- sadržaj ~ 2 % (pretežno anorganske prirode)
- sadrže ga karbonati, oksidi, silikati, sulfidi
- najznačajniji *hematit* i *geotit*
- u tlima s dosta OT *Fe-oksi-hidroksi* spojevi i *Fe kelati*
- u ionskom obliku – Fe^{3+} i Fe^{2+}
- topivi oblici željeza u tlu su Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ i FeOH^{2+} .

Fe u biljci

- konc. 50-300 mg kg^{-1} (može biti i do 1000 mg kg^{-1})
- zbog velike koncentracije u tlu – neki autori ga smatraju makroelementom
- kritična granica konc. Fe u lišću 50-150 mg kg^{-1}
- skladišti se u stromi plastida kao **fitoferitin (12-23% ST)**, u nodulima leguminoza, u sjemenu
- prisustvo bikarbonatnog iona ometa premještanje Fe
- biljke usvajaju željezo: - kao ione Fe^{3+} i Fe^{2+}
- kao kelate

Fe kelati



Fe – EDTA (željezo etilen diamin tetra acetat)

najveća efektivnost $3 < \text{pH} < 6,5$

Fe – HEDTA (željezo hidroksi etilen diamin triacetat)

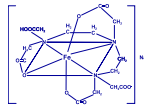
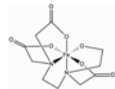
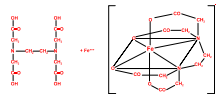
najveća efektivnost $3 < \text{pH} < 7,8$

Fe – EDDHA (željezo etilen diamin dihidroksifenil acetat)

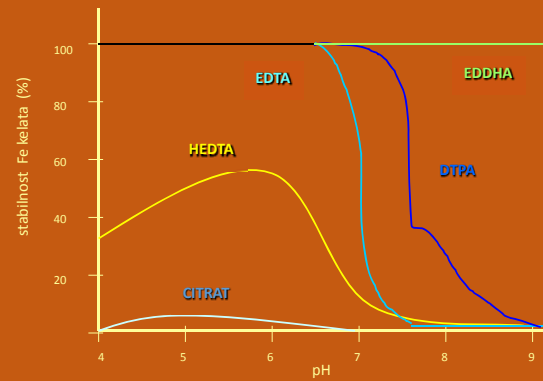
stabilnost Fe je visoka čak i kada je $\text{pH} > 9$

Fe – DTPA (željezo dietilen triamin penta acetat)

najveća efektivnost $3 < \text{pH} < 7$



Stabilnost kelata u ovisnosti od pH



Funkcija željeza u biljci:

- sinteza klorofila
- konstituent dvije grupe proteina:
 - hem proteini* (citokrom, CAT, peroksidaze)
 - Fe-S-proteini* (Fe SOD, feredoksin, akonitaze)
- ❖ nitrit reduktaza
- ❖ sulfit reduktaza
- ❖ asimilacija dušika (od strane kvržičnih bakterija)
- ❖ transport elektrona

nedostatak Fe - jedan od glavnih abiotskih stresova za biljke uzgajane na karbonatnim i alkalnim tlima

- kada je pH tla > 7

- ❑ inhibicija usvajanja Fe usprkos acidifikaciji rizosfere
- ❑ povećana akumulacija $\text{NO}_3\text{-N}$ (povećava se pH apoplasta u listu i smanjuje aktivnost Fe-reduktaze)

Nedostatak i suvišak željeza

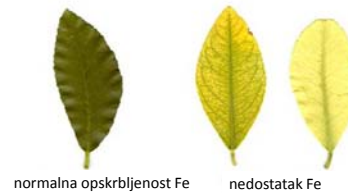
SIMPTOMI DEFICITA:

- međužilna kloroza (mlađi listovi), zatim dolazi do rubne i interkostalne nekroze i do propadanja biljke
- korijen: kraći i zadebljao



Simptomi deficita Fe

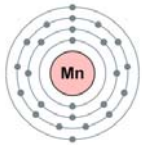
(list limuna)



- Suvišak željeza se rijetko događa, osim u vrlo kiselim, slabo prozračanim tlima, gdje je moguće toksično djelovanje suviška željeza.
- Kritična toksična granica za Fe je 400 do 1000 ppm (~500 ppm), a pojava je češća kod uzgoja riže (bronzing efekt).
- Toksično djelovanje željeza ogleda se u inhibiciji vegetacijskog rasta, tamnom, plavozelenom lišću i mrkoj boji korijena.

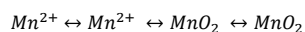


MANGAN



- Prema rasprostranjenosti u litosferi, Mn je na desetom mjestu
- u prirodi se najčešće nalazi u obliku oksida
- spojevi mangana obuhvaćaju stupanj oksidacije od +2 do +7 (spojevi s nižim stupnjem oksidacije imaju jače izražen ionski i bazični karakter, dok su spojevi s višim stupnjem oksidacije kovalentnog i kiselog karaktera)
- u tlu Mn dolazi razlaganjem Fe-Mn stijena, a ima ga i u silikatima magmatskih stijena u obliku minerala
- pristupačnost Mn – ovisno o stupnju oksidacije
- Mangan se u biljkama nalazi kao kation Mn^{2+} i Mn^{3+} , a u tlu i kao Mn^{4+} i Mn^{6+}

pojedini oblici Mn u tlu nalaze se u ravnoteži



vodotopljivi izmjenjivi lako inertni
reducirajući

- Kada u tlu prevladavaju redukcijski uvjeti – dolazi do povećanja koncentracije izmjenjivog Mn na račun lakoreducirajućeg
- Raspoloživost Mn raste s kiselosti tla i njegove redukcije do Mn^{2+} koji biljke lako usvajaju (vodotopljivi, izmjenjivi i lakoreducirajući - aktivni mangan), dok su više oksidirani oblici kao Mn^{3+} i Mn^{4+} inaktivni oblici.
- Biljke usvajaju Mn i u obliku kelata.
- pristupačnost Mn ovisi o redoks potencijalu – porastom redukcije pristupačnost Mn je bolja

Mn u tlu

- Oblici Mn u tlu:
 - Mn u mineralima
 - Mn u teško topljivim solima
 - Mn u organskim spojevima
 - izmjenjivo sorbirani Mn
 - Mn u vodenoj otopini tla
- ukupan sadržaj Mn u tlima kreće se od 200 do 3000 ppm (biljkama je raspoloživo svega 0,1-1,0 %)
- količina Mn se smanjuje s dubinom tla
- više Mn ima na težim i karbonatnim tlima, a manje na pjeskovitim i lakim

Mn u biljci

- Sadržaj Mn u biljkama jako zavisi od biljne vrste, ali i biljnog dijela, odnosno organa.
- prosječan sadržaj – 50-200 ppm
- pokretljivost - mala
- Sastavni je dio niza enzima i aktivator *enolaza*, *karboksilaza*, *superoksidizmutaze* i drugih enzima, ali nije gradivni element jer je konstituent samo proteina *manganina*.
- Kod dobre raspoloživosti mangana smanjuje se potreba za N, P, K i Ca bez pada prinosa tako da je Mn značajan za ekonomičnije iskorištavanje drugih hraniva u tlu.

Nedostatak i suvišak mangana

- kritična koncentracija 10 – 20 ppm u ST, a akutan nedostatak - <10 ppm
- simptomi: na mlađem lišću kao međužilna kloroza, a ponekad i u obliku mrkožutih mrlja



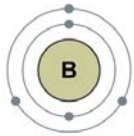
- deficit je jako izražen u sušnim godinama
- toksičnost mangana = kada je u tlu > 1000 ppm (ekstremno kisela tla)
- simptomi suficita: smeđe mrlje na starijem lišću
- suvišak Mn izaziva deficit Fe, Mo, Mg



- toksičnost mangana = kada je u tlu > 1000 ppm (ekstremno kisela tla)
- simptomi suficita: smeđe mrlje na starijem lišću
- suvišak Mn izaziva deficit Fe, Mo, Mg



BOR



1. Bor u obliku primarnih i sekundarnih minerala
 - do sada je indentificirano 56 minerala
 - B iz minerala nije direktno raspoloživ za usvajanje

primarni minerali:

- o turmalin, datolit, aksinit
- o sadržaj B ~ 5-21 %
- o najzastupljeniji je turmalin koji je i najotporniji

sekundarni minerali:

- o boracit, kolemanit (borati kalcija), uleksit (borati natrija i kalcija), hidroboracit (borati magnezija)
- o sadržaj B ~ 50 %

2. izmjenjivo sorbirani B

- B se može vezati na mineralne i organske koloide preko njihovih aktivnih grupa
- najznačajniju ulogu u adsorpciji – Al i Fe hidroksidi

3. B u organskoj tvari tla

- nije direktno pristupačan, već mora proći proces mineralizacije
- s humusnim tvarima ne gradi stabilne spojeve
- slobodne humusne kiseline povećavaju pokretljivost B, što omogućuje njegovo ispiranje

4. B u vodenoj otopini tla

- predstavlja mobilnu frakciju B

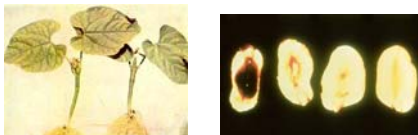
- ukupna količina B u tlu 5-10 ppm
- pH značajno utječe na pristupačnost B
- Topljivost bornih spojeva raste s kiselošću tla, pa u kiselim tlima može doći do gubitka B ispiranjem.
- U alkalnim tlima i sušnim uvjetima, često se zapaža manjak bora.
- Iznad pH 6 i uz suvišak K i Ca raspoloživost bora se jako smanjuje.
- Monokotiledone (jednosupnice) imaju manju potrebu za borom (2-5 ppm), a dikotiledone (dvosupnice) veću (20-80 ppm).
- Bora je više u lišću i reprodukcijским organima pa mu je najveća konc. u prašnicima, plodnici i peteljka.

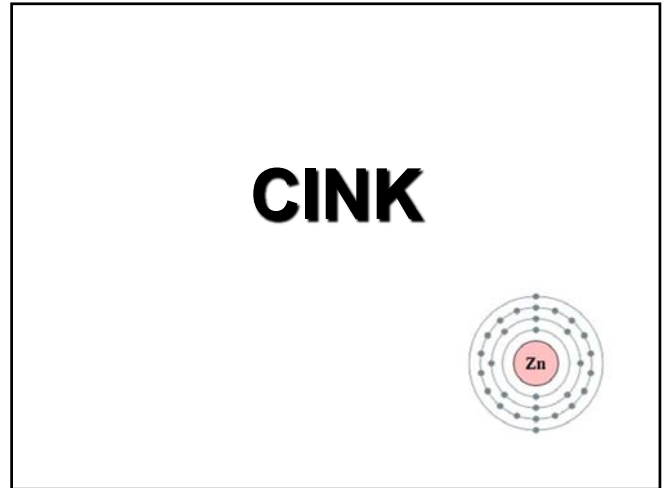
- Žetvom se odnosi prosječno 200-400 g/ha, a šećernom repom približno 500 g/ha.
- Bor je vrlo značajan za biljke i smatra se biogenim elementom, premda nije konstituent organske tvari.
- Fiziološka uloga B:
 - regulacija meristemske aktivnosti
 - sinteza proteina
 - sinteza hormona (citokinina i auksina)
 - rad mitohondrija (disanje),
- ne ulazi u sastav organske tvari niti enzima jer nema mogućnost promjene oksidoredukcijskog stanja.

Nedostatak i suvišak bora

- Manjak ili suvišak B utječe na organizaciju i rad mitohondrija te preko njih na aerobnu fazu disanja, a posredno i na propustljivost protoplazme i njen pH te općenito inhibiciju (bubrenje) koloida.
- B se primjenjuje redovito kod šećerne repe.
- Prvo se manjak B manifestira smanjenim i abnormalnim apikalnim (vršnim) rastom, mlado lišće je deformirano, naborano, često zadebljalo i tamne, plavozelene boje uz čestu pojavu interkostalne i rubne kloroze. Lišće i peteljke su krte zbog smanjene transpiracije.

- S jačim nedostatkom B jako je smanjen porast biljaka, slabije je zametanje cvjetova i plodova, veći dio korijenskih dlačica odumire pa se sve više smanjuje usvajanje vode i hraniva iz tla.
- Oplodnja je slaba jer bor utječe povoljno na klijanje polenove cjevčice angiospermi (kritosjemenjače), a u njegovom nedostatku formiraju se često partenokarpni plodovi (bez sjemena) slabe kakvoće.





Zn u tlu

- vodi podrijetlo iz primarnih i sekundarnih minerala.
- Kisele stijene imaju nizak sadržaj cinka (*granit, gnajs*) – u prosjeku 60 ppm, alkalne stijene (*bazalt*) su znatno bogatije – oko 130 ppm, glinene sedimentne stijene – 80 ppm Zn, dolomiti = 10-30 ppm Zn
- Prosječan sadržaj cinka u tlu je nizak (5-20 ppm) – najmanji sadržaj imaju kiselna pjeskovita tla, dok najveći sadržaj imaju černozemi
- sadržaj ukupnog cinka ovisi o mehaničkom sastavu tla
- količina pristupačnog cinka nije u korelaciji s količinom ukupnog cinka
- na sadržaj cinka utječu: matični supstrat, klima, reljef, biljni pokrov, fizikalno kemijska svojstva tla

- Cink se u tlu nalazi u različitim oblicima

1. Zn u mineralima – najveći dio tog elementa u većini tala. Razlaganjem minerala Zn prelazi u vodu u otopinu tla stvarajući lakotopive i teškotopive soli
2. Zn u organometalnim spojevima – Zn u tlu stvara topive i netopive organometalne komplekse. Od ukupne količine Zn u tlu 60% čine kompleksi Zn s organskom tvari. Mobilnost Zn vezanog za org. tvar ovisi o pH reakciji tla (pH<5,5 – Zn je pristupačan biljci; 5,5<pH<8 – Zn je nepristupačan)
3. Zn u obliku teško topivih soli
4. Izmjenjivo sorbirani Zn – Zn se za AK veže u obliku Zn²⁺

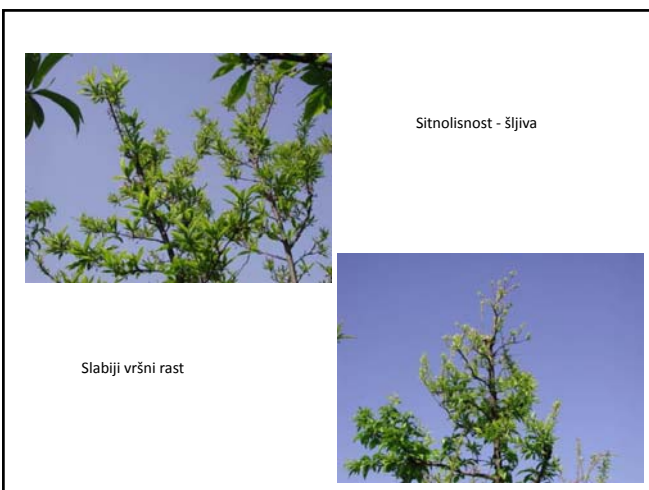
5. Zn u vodenoj otopini tla – Zn u obliku topivih soli - $ZnCl_2$, $ZnSO_4$
- Zn ima najviše u kiselim tlima (do pH 5,5), što dovodi do mogućnosti njegova ispiranja
- Pod ukupnim cinkom podrazumjeva se njegova količina u svim navedenim oblicima.
 - Zn koji je pristupačan biljkama nalazi se u vodenoj otopini tla, u organomineralnim kompleksima (ako je $pH < 5,5$), dok je Zn vezan na AK slabo dostupan biljkama (zato što se kation cinka adsorbira velikom energijom – fiksacija)
 - Nedostatak Zn javlja se najčešće na teškim, glinovitim tlima.

Zn u biljkama

- Sadržaj cinka u biljkama je nizak i zavisno od biljne vrste koncentracija je u granicama od 0.6 ppm (jabuka) do 83 ppm (konoplja).
- Kod većeg sadržaja fosfora u tlu usvajanje cinka je smanjeno (posebice kod kukuruza) uz akumulaciju većih količina željeza.
- Biljke ga usvajaju kao kation Zn^{2+} ($ZnCl^+$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $Zn(OH)^+$) ili Zn-kelat i za razliku od Fe, Mn, Cu i Mo u biljkama je uvijek Zn^{2+} .
- Usvajanje Zn je aktivan proces (uz utrošak energije) pa niska temperatura, kao i suvišak fosfora, snižavaju njegovo usvajanje

- Fiziološka uloga Zn je vrlo opsežna i značajna, posebice u metabolizmu proteina.
- Sastavni je dio mnogih enzima gdje kao divalentni kation gradi tetrahedralne kelate, odnosno povezuje enzim sa supstratom.
- Sudjeluje u građi enzima *karboanhidraze, dehidrogenaze* (malat, glutamat itd.), *alkohol-dehidrogenaza, superoksid-dizmutaza* itd., a ujedno je i njihov aktivator (enzimi sa SH grupom, *aldolaze, izomeraze, DNA-aza* itd.).
- Značaj Zn je izuzetno velik u biosintezi DNA i RNA (*RNA polimeraza*), sin-tezi proteina (preko prometa RNA i utjecaja na strukturu ribozoma), sintezi hormona auksina preko kojeg utječe na rast biljaka, stabilizaciji biomembrana i dr.

- Cink utječe i na intenzitet fotosinteze, usvajanje i transport fosfora i aktivnost *fosfataze*, povećava otpornost prema bolestima (preko utjecaja na proteosintezu), suši (smanjuje transpiraciju) i niskim temperaturama.
- Kritična granica nedostatka cinka je 15-30 ppm u ST lišća. Osjetljive biljke na nedostatak cinka su kukuruz, lan i soja, a otporne žita.
- Simptom nedostatka cinka uočava se u interkostalnoj klorozi (međužilnoj) lišća, sitnolisnatosti i rozetastoj formi mlađeg lišća (skraćenje internodija).
- Suvišak cinka rijetko se javlja.



BAKAR

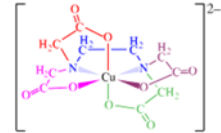
A diagram of a copper atom (Cu) showing its nucleus and four electron shells. The nucleus is labeled "Cu".

Cu u tlu

1. Cu iz primarnih i sekundarnih minerala (halkopirit, kuprit, malahit) gdje se nalazi u jednovalentnom obliku (kupro), a nakon njihovog raspadanja oksidira se do Cu^{2+} (kupri).
2. Cu u teško topivim solima i oksidima
3. organo mineralni kompleksi Cu – kelati (visoka stabilnost)
4. izmjenjivo sorbirani Cu
5. Cu u vodenoj otopini tla
 - Cu je u tlu malo, prosječno 5-50 ppm. Usvaja se kao Cu^{2+} i pripada skupini teških metala koji se čvrsto sorbiraju na koloide tla.
 - Na raspoloživost bakra značajno utječe pH reakcija tla i pristupačnost mu raste s kiselošću (optimalan pH je 4.5-6).

Cu u biljkama

- koncentracija 2-20 ppm ST
- biljke usvajaju bakar kao Cu^{2+} ili u obliku kelata



- proces usvajanja je aktivan
- konkurencija bakru – Mn, Fe i Zn

- Fiziološka uloga Cu je vrlo značajna jer je on sastavni dio ili aktivator mnogih enzima koji sudjeluju u oksidacijskim procesima.
- Bakar utječe na *proteosintezu*, *stabilizira molekule klorofila* i sudjeluje u sintezi *antocijana*. Ulazi u sastav *plastocijana*, *citokromoksidaze c* (transport elektrona) i mnogobrojnih enzima.
- Značajna mu je uloga u metabolizmu dušikovih spojeva jer regulira vezivanje amonijaka na *ketokiseline* (*tvorba aminokiselina*)
- utječe na sintezu nukleinskih kiselina, bakterijskog legkhemoglobina, metabolizam ugljikohidrata, lignifikaciju, formiranje peludi i plodnost biljaka, povećava otpornost na niske temperature i dr.

- Simptomi manjka Cu su kloroza i nekroza lišća, odumiranje vršnih izdanaka, uvenuće, uvijanje lišća i odumiranje mlađeg lišća. Zbog nedovoljne lignifikacije dolazi do anatomskih promjena i gubitka apikalne (vršne) dominantnosti, slično kao kod bora.
- Suvišak bakra je vrlo rijetka pojava.

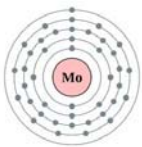




← nedostatak Cu



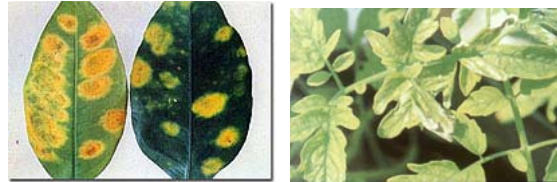
MOLIBDEN



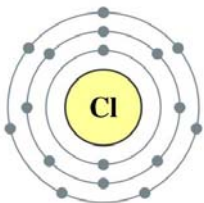
- Mo potječe iz primarnih i sekundarnih minerala
- u tlu se nalazi u nekoliko oblika koji se razlikuju po topivosti i pristupačnosti za biljke:
 1. Mo u primarnim i sekundarnim mineralima – rezerve Mo su niske (2-4 ppm). Mo koji ulazi u sastav minerala teško je pristupačan biljkama
 2. Mo vezan za okside i hidrokside Fe i Al- najčvršće vezan Mo (fiksacija)
 3. Izmjenjivo sorbirani Mo – samo mali dio Mo nalazi se u ovom obliku iako ovaj oblik predstavlja glavni oblik ishrane biljaka Mo
 4. Mo u organskoj tvari
 5. Mo u vodenoj otopini tla

- Molibden je prijelazni element koji je u vodenoj sredini anion.
- Sadržaj molibdena u tlima je izuzetno nizak, 0.6-3 ppm, prosječno oko 2 ppm.
- Biljke Mo usvajaju u obliku visokooksidiranog molibdata (MoO_4^{2-}) i za razliku od svih drugih mikroelemenata pristupačnost mu raste porastom lužnatosti.
- Koncentracija Mo u biljci je mala (manje od 1 ppm)
- pokretljivost u biljci – osrednja
- Sudjeluje u oksidaciji sulfita i redukciji nitrata te se kod nedovoljne opskrbe Mo aktivnost nitratske reduktaze smanjuje, opada proteosinteza, narušava se kloroplastna (tilakoidna) struktura i usporava se rast biljaka.

- deficit Mo kada je $<0,1$ ppm Mo u ST i zapaža se na starom lišću u obliku žutih područja uz uvijanje rubova



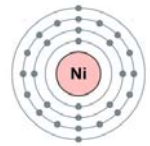
KLOR



- Klor se ubraja u grupu mikroelemenata tek u posljednje vrijeme. Biljke ga sadrže u velikim količinama 1-20 g/kg (npr. 1.2% u ST lišća šećerne repe, 1.8% u stabljici lana itd.), a za njegove specifične fiziološke funkcije dovoljne su ultraniske količine.
- Biljke aktivno usvajaju klor kao ion Cl^-
- Klor ne ulazi u građu organske tvari biljaka, premda ga pepel biljaka sadrži u velikoj količini.
- Pretežito je u lišću, vakuolama i značajno utječe na *osmoregulaciju* i *otvaranje puči*, odnosno odražavanje ionske ravnoteže neophodne za usvajanje drugih elemenata i odvijanje fotosinteze.

- Zajedno s Mn sudjeluje u fotolizi vode (izdvajanje O_2 u fotosintezi ovisi o Cl), ubrzava dijeljenje stanica lista, regulira stomatalnu aktivnost, utječe na premještanje ugljikohidrata, vodni režim biljaka i membranski transport H^+ .
- biljke različito reagiraju na povećanu prisutnost klora - zob dobro podnosi, dok su duhan i vinova loza vrlo osjetljive.
- suvišak Cl dovodi do porasta turgora i smanjenje transpiracije uz pojavu sitnih i deformiranih listova
- simptomi nedostatka – nisu zabilježeni u prirodnim uvjetima

NIKAL



- Nikal je posljednji stekao status esencijalnog elementa, a kemijski je sličan Fe i Co.
- U biljkama se nalazi kao Ni(II), ali može egzistirati i kao Ni(I) i Ni(III).
- Gradi stabilne kompleksne spojeve, npr. s aminokiselinom cisteinom i limunskom kiselinom. Neophodan je za rad enzima ureaze i mnogih hidrogenaza potrebnih za redukciju sulfata, fotosintezu i oksidaciju vodika kod bakterija (*Rhizobium* i *Bradyrhizobium* imaju vrlo nisku hidrogenaznu aktivnost kod nedostatka Ni).
- koncentracija u biljkama je niska – 1,0-10 ppm u ST
- toksično djelovanje – kod 10-50 ppm ST

KORISNI ELEMENTI (beneficijalni elementi)

Kobalt (Co)

- Co je esencijalni element za fiksaciju atmosferskog N_2 kod legumioza, pa u nedostatku kobalta biljke pate od manjka dušika. Kobalt sudjeluje i u inhibiciji sinteze etilena (biljni hormon).
- Koncentracija Co u tlu je izuzetno niska, prosječno 0.02-0.5 ppm. Često se ubraja u neophodne elemente (mikroorganizmi, životinje i ljudi) jer sudjeluje u razgradnji peroksida nastalog u različitim oksidacijskim procesima.
- Kobalt je neophodan element za simbiotske N_2 -fiksirajuće mikroorganizme pa kod manjka kobalta pada organska produkcija leguminoza. Konstituent je vitamina B_{12} koji je srodan *keminima* (npr. *kemoglobinu*).

Natrij (Na)

- Natrij se nalazi u svim tlima (oko 2.8% u litosferi), a biljke ga usvajaju kao Na^+ .
- U zaslanjenim tlima koncentracija natrija lako dostiže toksične vrijednosti. Također, veće količine natrija u tlu pogoršavaju strukturalnost tla jer djeluju peptizatorski, odnosno utječu na dispersiju mikroagregata uz pojavu pokorice, ljepljivosti i niza poteškoća u obradi tla.
- Natrij se lako usvaja, a u biljkama nalazi isključivo kao ion, te jako utječe na osmotsku vrijednost i hidratiziranost protoplazme pa može kod nekih biljnih vrsta (npr. šećerna repa) na nespecifičan način zamijeniti kalij.

Silicij (Si)

- Silicij se u tlu nalazi u vrlo velikim količinama, ali je njegova raspoloživa količina mala zbog slabe topljivosti Si spojeva. U vodenoj fazi tla prevladava ortosilicijeva kiselina $Si(OH)_4$, a biljke usvajaju silicij vjerovatno kao silikatni anion SiO_4^{4-} .
- U tlu silicij potječe iz procesa razlaganja primarnih silikatnih minerala ili izomorfne izmjene kationa Ca, Mg, Fe i Al iz kristalne rešetke sekundarnih minerala.
- Korisna uloga Si očituje se učvršćivanjem mehaničke osnove biljaka jer se javlja u obliku inkrustacija u sekundarnim staničnim stijenjkama pa povećava otpornost biljaka prema štetnim insektima i gljivičnim oboljenjima.

Selen (Se)

- Selen je element sličan sumporu. U tlu se javlja u različitim oksidacijskim stupnjevima (Se^{2+} , Se, SeO_3^{2-} i SeO_4^{2-}), a biljke ga usvajaju kao selenat ili selenit anion.
- Kod visoke raspoloživosti Se u tlu jako je smanjeno usvajanje sulfata i tada Se zamjenjuje S u aminokiselinama *cisteinu* i *metioninu* i enzimima koji sadrže sumpor (npr. *ATP sulfurlaza*).
- Biljke rado akumuliraju Se te je dopušten njegov sadržaj 1-5 ppm u ST za animalnu i ljudsku prehranu zbog toksičnog djelovanja (pojava sljepila i paralize).
- Selen je esencijalni element za ljude i životinje (kofaktor *glutathion peroksidaze*).

Aluminij (Al)

- Aluminij je jedan od najzastupljenijih elemenata litosfere (8%), sudjeluje u građi sekundarnih minerala (glina) i u vodenoj fazi tla je slobodan ispod pH 5.5 (aktivni aluminij).
- Ima podataka da Al utječe na stimulaciju rasta više biljnih usjeva (kukuruz, šećerna repa i dr.), ali mnogo više je rezultata istraživanja o njegovim toksičnim efektima.
- Fitotoksični efekti $Al(H_2O)_6^{3+}$ (Al^{3+} po konvenciji) zapažaju se općenito ispod pH 4.5 kada treba obvezno izvršiti kalcizaciju ili sulfatizaciju (primjena gipsa), odnosno gnojiti superfosfatom pri čemu nastaju netoksični spojevi $Al_2(SO_4)_3$ (uporabom sirovih fosfata (trikalcijski fosfati) u kiselim tlima, nastaju također netoksični AlF^{2+} i AlF_2^+).

- Povoljan utjecaj Al na rast biljaka zapažen je uglavnom kod biljnih vrsta ili kultivara koji su tolerantni na njegovu visoku koncentraciju (više od $30 \mu M Al^{3+}$).



Literatura:

- Vladimir i Vesna Vukadinović (2011). Ishrana bilja. Poljoprivredni fakultet Osijek
- Džamić i Stevanović (2007). Agrohemija. Beograd
- Horst Marschner (1995). Mineral nutrition of higher plants
- Shao Jian Zheng - Plant Mineral Nutrition (prezentacija)
- Mengel K & Kirkby EA. (1978). Principles of Plant Nutrition.
- Epstein E & Bloom AJ. Mineral Nutrition of Plants: Principles and Perspectives.