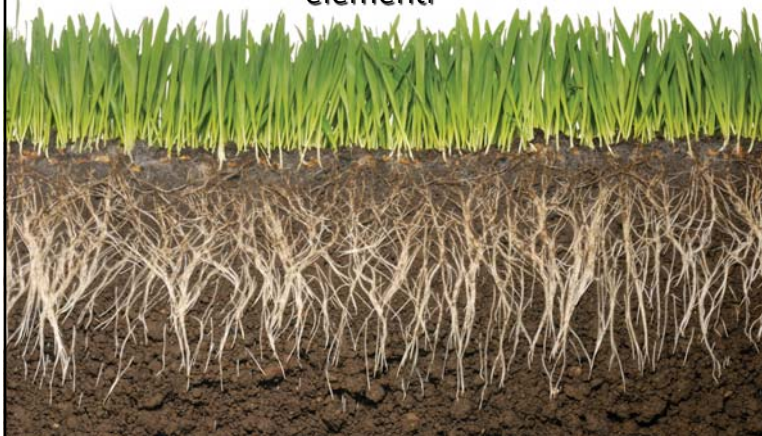


Biljna hraniva i potencijalno toksični elementi



doc. dr. sc. Boris Đurđević

Potrebni (esencijalni, biogeni) elementi:

- a) makroelementi: C, O, H, N, P, K, S, Ca, Mg,
b) mikroelementi: Fe, B, Mn, Zn, Cu, Mo, Cl, Ni

Korisni elementi:

Co, Na, Si, Al, Se, V, Ti, La, Ce

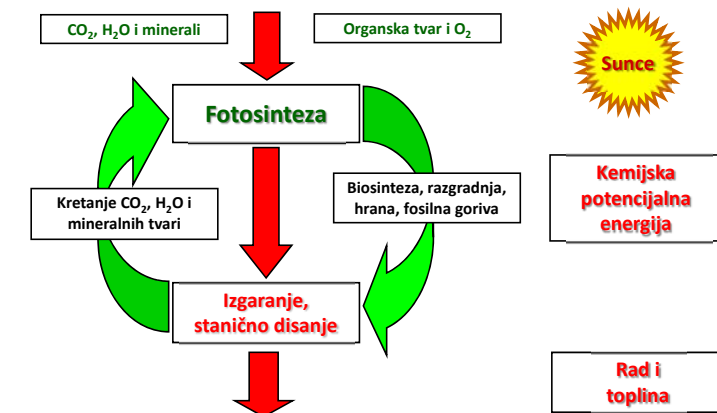
Nekorisni i toksični elementi: Cr, Cd, U, Hg, Pb, As



1	IA																VIII B										2
	II A																III B IV B V B VI B VII B										
3	Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne			
4	Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar			
5	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr									
6	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe									
7	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn									
8	Fr	Ra	Ac	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une	Unn																	
Lantanidi																											
9	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu													
Aktinidi																											
10	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr													

- Potrebni (esencijalni, biogeni) elementi:
 - makroelementi: C, O, H, N, P, K, S, Ca, Mg, Fe
 - mikroelementi: B, Mn, Zn, Cu, Mo, Cl, Ni
- Korisni elementi: Co, Na, Si, Al, Se, V, Ti, La, Ce
- Toksični i nekorisni elementi: Cr, Cd, U, Hg, Pb, As i dr.

Putovi materije i energije

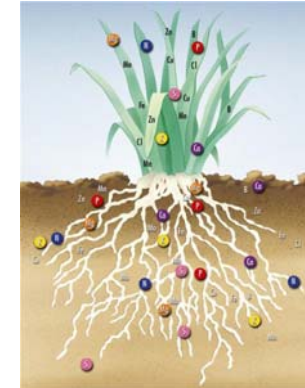


Element	Simbol	Raspoloživi oblik	Kategorija
Ugljik	C	CO ₂	Organski elementi koje biljke usvajaju iz zraka, vode i hranjivih tvari tla
Vodik	H	H ₂ O	
Kisik	O	O ₂	
Dušik	N	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺	Primarni makroelementi potrebni biljkama u većim količinama
Fosfor	P	H ₂ PO ₄ ⁻ , HPO ₄ ²⁻	
Kalij	K	K ⁺	
Kalcij	Ca	Ca ²⁺	Sekundarni makroelementi potrebni biljkama u manjim količinama
Magnezij	Mg	Mg ²⁺	
Sumpor	S	SO ₄ ²⁻ , SO ₃ ²⁻	
Bor	B	BO ₃ ³⁻ , H ₃ BO ₃	Mikroelementi potrebni biljkama u malim količinama
Klor	Cl	Cl ⁻	
Bakar	Cu	Cu ²⁺	
Željezo	Fe	Fe ²⁺ , Fe ³⁺	
Mangan	Mn	Mn ²⁺	
Molibden	Mo	MoO ₄ ²⁻	
Cink	Zn	Zn ²⁺	
Nikal	Ni	Ni ²⁺	

Potrebni (esencijalni, biogeni) elementi

Za postizanje visokih prinosa ratarskim usjevima potrebna je kontinuirana opskrba hranjivim elementima.

Odnosenje dijela prinosa ratarskog bilja za potrebe ljudske ishrane pomiče ravnotežu u tlu, što rezultira snižavanjem sadržaja esencijalnih hraniva i padom prinosa, a vidljivo je tijekom vegetacije kroz simptome njihovog nedostatka.



Elementi biljne ishrane 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)

Esencijalni elementi u suhoj biljnoj tvari

n	Elementi biljne ishrane	Kemijski simbol	Oblik usvajanja	% u svježoj biljnoj tvari
1.	Ugljik	C	CO ₂ , CO ₃ ²⁻ , HCO ₃ ⁻	45
2.	Vodik	H	H ₂ O, H ⁺	8
3.	Kisik	O	H ₂ O, O ₂	41
Makroelementi				
4.	Dušik	N	NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻	2.0
5.	Fosfor	P	HPO ₄ ²⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻	0.4
6.	Kalij	K	K ⁺	1.1
7.	Kalcij	Ca	Ca ²⁺	0.6
8.	Magnezij	Mg	Mg ²⁺	0.3
9.	Sumpor	S	SO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻	0.5
Mikroelementi				
10.	Željezo	Fe	Fe ²⁺ , Fe ³⁺	0.0200
11.	Mangan	Mn	Mn ²⁺ , Mn ³⁺	0.0500
12.	Cink	Zn	Zn ²⁺	0.0100
13.	Bor	B	BO ₃ ³⁻	0.0050
14.	Bakar	Cu	Cu ⁺ , Cu ²⁺	0.0010
15.	Nikal	Ni	Ni ²⁺	0.0010
16.	Molibden	Mo	MoO ₄ ²⁻	0.0001
17.	Klor	Cl	Cl ⁻	<0.0001

Oblici hranjivih tvari u tlu

Hranjive tvari (elementi biljne ishrane) su u različitim i promjenjivim oblicima koji određuju njihovu bioraspoloživost, a njihovo usvajanje od strane biljaka ovisi o nizu čimbenika.

Pristupačnost hraniva često je prostorno i vremenski promjenjivo, ovisno o fizikalno-kemijskim svojstvima tla, genetskih, morfoloških i fizioloških odlika biljne vrste (kultivara ili hibrida), biljnog uzrasta, vodno-zračnog režima, mikrobiološke aktivnosti, agrotehnike itd.

Podjela hranjivih tvari

MOBILNE HRANIVE TVARI

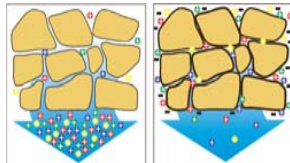
Vodotopljiva i izmjenjivo vezana hraniva. Mobilna hraniva čine manje od 2% ukupnih hraniva nekog tla

REZERVNA HRANIVA

98% rezervna hraniva. Hranjive tvari u tlu vezane organskim ili anorganskim vezama

MOBILNE HRANIVE TVARI

Vodotopljiva hraniva, su u najpristupačniji oblik za usvajanje od strane biljaka, zbog velike pokretljivosti u tlu i promjenjivosti koncentracije nisu i najpovoljniji oblik biljnih hraniva. Velik problem predstavlja i mogućnost njihovog udaljavanja iz zone korijenovog sustava kretanjem vode u tlu, odnosno ispiranjem do razine podzemne vode i konačan gubitak.



Izmjenjivo vezana hraniva u tlu također su u ionskom obliku, ali su električnim silama zadržana uz koloidne čestice. Takva hraniva lako se usvajaju, a istovremeno je onemogućeno njihovo kretanje s vodom tla i ispiranje iz zone korijena. Uglavnom su to kationi te njihov sadržaj u tlu zavisi od veličine kationskog izmjenjivačkog kapaciteta tla.

REZERVA HRANIVA

Rezervna hraniva su raznolika grupa spojeva čija je topljivost u vodi slaba, ograničena i izuzetno spora.

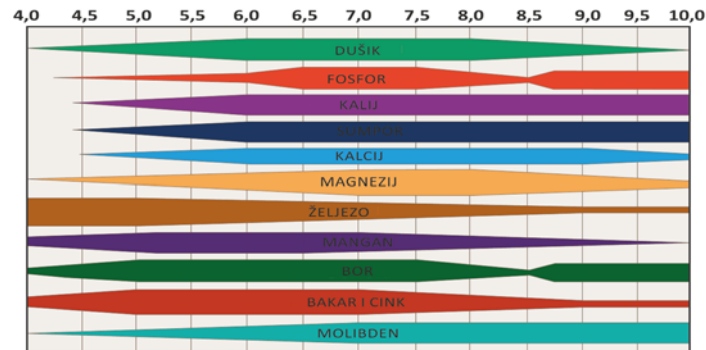
To su čvrsto vezana hraniva ugrađena u kristalnu rešetku primarnih i sekundarnih (glinenih) minerala, teško topljive soli i drugi kemijski spojevi, humusne tvari, fiksirani ioni K^+ ili NH_4^+ , živa tvar tla itd.

Rezervna hraniva mogu se podijeliti i na organske i neorganske rezerve ali samo uvjetno jer je moguća transformacije jednih u druge oblike.

Na primjer, N i S su u tlu pretežito organski vezani, a biljke ih usvajaju gotovo isključivo u mineralnoj formi. Rezerve P u tlu su približno 50% organske, dok su Ca, Mg, K i mikroelementi pretežito anorganski vezani.

DINAMIKA HRANIVA U TLU

Hraniva u tlu podložna su različitim transformacijama pri čemu jedni oblici prelaze u druge što uvjetuje i promjenu njihove mobilnosti, odnosno raspoloživosti. Promjene se događaju zbog niza razloga, npr. promjena koncentracije, stanja vlažnosti, promjene pH itd.



Zbog brojnih okolnosti nije moguće odrediti kemijskom analizom apsolutno bioraspoloživi (biljci pristupačan) dio hraniva u tlu, već se približna veličina utvrđuje empirijski na temelju vegetacijskih pokusa u konkretnim agroekološkim uvjetima.

Mobilizacija hraniva obuhvaća sve procese koji uzrokuju prijelaz nepristupačnih u raspoloživa (pokretljiva) hraniva

Imobilizacija – prijelaz pristupačnih hraniva u nepristupačna

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

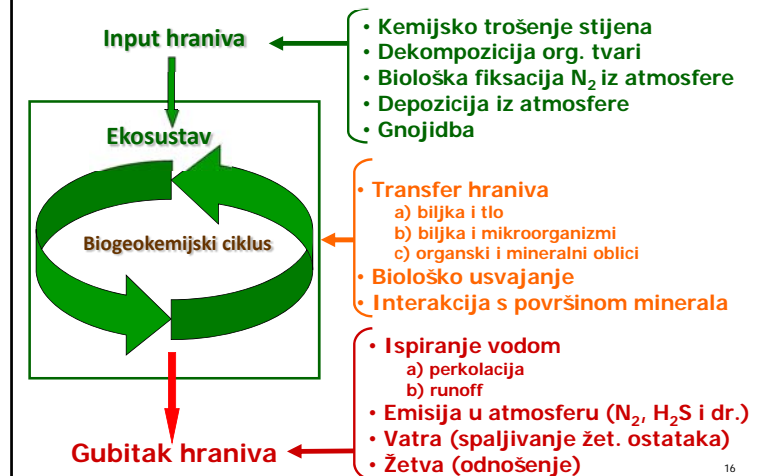
Promjenom koncentracije u vodenoj fazi tla izaziva promjenu koncentracije zamjenjivih hraniva što aktivira procese mobilizacije rezervnih hraniva u cilju održanja prvobitno uspostavljene ravnoteže.

Smjer od vodotopljivih, preko izmjenjivih, do rezervnih hraniva (imobilizacija) uvijek brži od suprotnog smjera (mobilizacija).

Mjerenjem brzine transformacije hraniva u tlu različitim kemijskim i biološkim metodama može se odrediti mobilizacijska moć nekog tla koja je pored sorpcijske sposobnosti najbolji pokazatelj efektivne plodnosti nekog tla.

Oblik hraniva	Vodotopljiva	Izmjenjiva	Rezervna	
Pokretljivost	Pokretljiva		Nepokretna	
	Potpuna	Djelomična	Slaba	Teška
Raspoloživost	Vrlo laka	Laka	Umjerena	Nepristupačna
	Pristupačna			

Ciklus hraniva





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.

Sastavni je dio proteina, nukleinskih kiselina, fotosintetskih pigmenata, amina, amida i drugih spojeva koji čine osnovu života pa kemija ovog elementa čini najvažniji dio agrokemije, odnosno ishrane bilja.

- Samo ga mali broj organizama može koristiti iz atmosfere
- Za prevođenje molekularnog oblika dušika do amonijaka i nitrata, u kojem ga obliku biljke usvajaju, potrebna je ogromna količina energije ($946 \text{ KJ} = 226 \text{ Cal}$).
- dušik se lako vraća u molekularno stanje u kojem je i najstabilniji pa se lako gubi iz tla gdje se njegova količina procjenjuje na ukupno 4×10^{14} tona.

U tlu se nalazi 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%)

Primjer bilance dušika u tlu (europski prosjek)

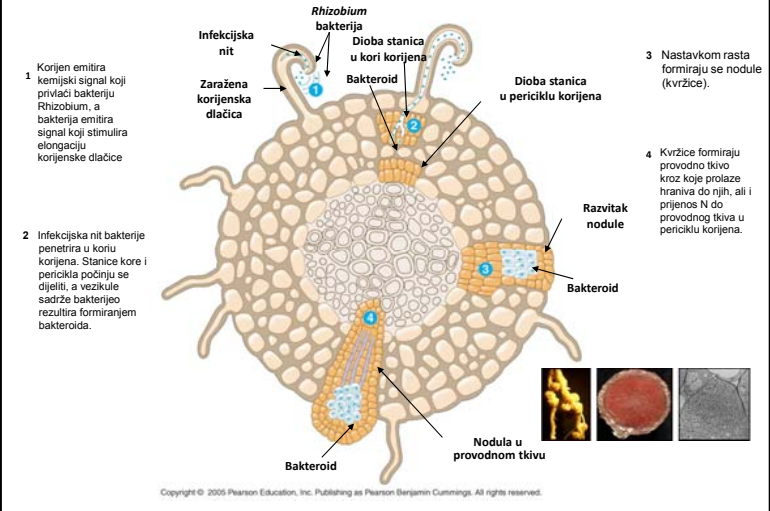
	Dotok N u tlo	kg N/ha/god.
1.	Mineralna gnojidba	60.00
2.	Organska gnojidba	40.00
3.	Simbiozna fiksacija	10.00
4.	Nesimbiozna fiksacija	6.80
5.	Kiša i navodnjavanje	5.30
6.	Unos sjemenom (sjetva)	1.30
	Ukupno dobitak:	123.40
	Gubitak N iz tla	kg N/ha/god.
1.	Odošenje žetvom	120.00
2.	Erozija	27.40
3.	Ispiranje	26.10
4.	Denitrifikacija, volatilizacija	?
	Ukupno gubitak:	173.50

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. *Rhizobium* obuhvaća više vrsta koje su specifične za pojedine leguminozne biljke.

Razvitak nodule Rhizobium-a u korijenu



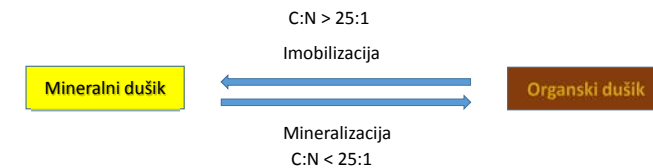
Mineralizacija dušika u tlu

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. Različite organske tvari ne razlažu se istim intenzitetom, što zavisi od njihovih kemijskih svojstava, uvjeta koji vladaju u tlu i prisustva potrebne grupe mikroorganizama. U tlima pod prirodnim fitocenozama intenzitet tvorbe i razgradnje organskih tvari je uravnotežen, što rezultira stabilnim sadržajem humusa.

Kod širokog C : N odnosa mikro-organizmi izdvajaju samo CO₂, a oslobođeni amonijak koriste za vlastite potrebe (organska tvar sadrži puno energije, ali malo dušika).

Kod omjera C/N od 20-32 : 1 postoji ravnoteža između mobilizacije i imobilizacije, kod šireg omjera od 32 : 1 prisutna je samo biološka imobilizacija, a užeg od 20 : 1 samo mobilizacija dušika.



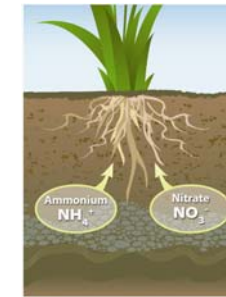
Suha **BILJNA TVAR** sadrži u prosjeku između **1% i 5%** dušika što je u odnosu na ugljik vrlo mala količina.

Biljke su veliki "sakupljači" dušika, ugrađuju ga tijekom čitave vegetacije u organsku tvar obavljajući transformaciju mineralne u organsku formu pa je raspoloživost dušika zbog velike potrebe i nedovoljne mobilizacije često ograničavajući činitelj rasta i prinosa.

Opskrbljenost biljaka dušikom ima izuzetno velik utjecaj na tvorbu prinosa i kvalitetu usjeva. Različite biljne vrste, kultivari ili hibridi različito reagiraju na ishranu dušikom. Nedostatak dušika ima ozbiljne posljedice na rast i razvoj biljaka te može doći do stvaranja kračeg, užeg, blijedo zelenog lista s manjom asimilacijskom površinom (niži intenzitet fotosinteze – pad prinosa), a kasnije listovi postaju žući i čak narančasti ili crveni.

NO₃⁻ se mogu skladištiti u vakuoli stanice, te ga biljka po potrebi reducira do NH₄⁺ koji se veže na ketokiseline stvarajući aminokiseline i na kraju proteine

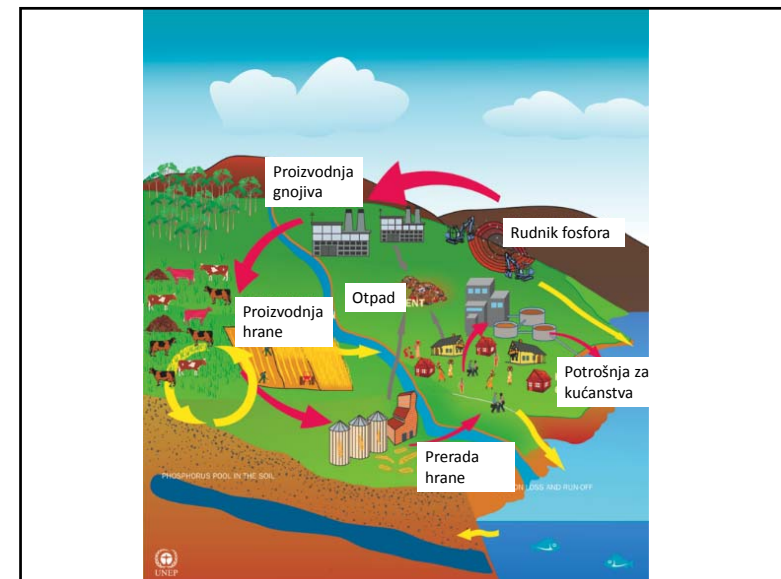
Za razliku od NO₃⁻, NH₄⁺ oblik dušika **se ne može skladištiti**, te usvajanje većih količina amonijskog dušika može biti štetno (u većim koncentracijama amonijski oblik dušika je otrovan za biljke)



Fosfor je nemetal koji se u prirodi, tlu i biljkama, javlja u peterovalentnom obliku. Ulazi u sastav značajnih organskih spojeva kao što su nukleoproteidi, fosfolipidi, enzimi i mnogih drugih. Ukupna količina fosfora u tlu 0,03-0,20 %

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.



U tlu je 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:

Spojevi koji se razlažu u slabim kiselinama

Spojevi topljivi u jakim kiselinama

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.

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*).

Niska reakcija tla značajno utječe na raspoloživost i pokretljivost fosfata u tlu.

Topivi fosfor u tlu reagira s glinom, željezom i aluminijevim spojevima, a fiksacijom pretvara se u slabije pristupačne oblike.

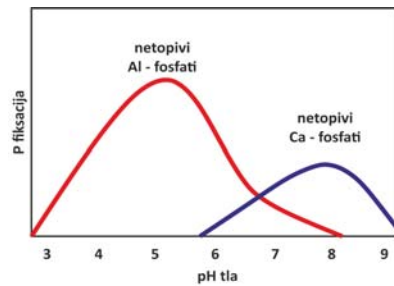
Zbog toga, pokretljivost fosfora u tlu vrlo je mala i biljke uglavnom ne usvajaju više od 20 % dodanog fosfora nakon gnojidbe, tj. tijekom prve vegetacijske godine.

U alkalnim tlima dolazi do vezanja fosfora s kalcijem i magnezijem uslijed čega nastaju teško raspoloživi spojevi fosfora.

Biljke usvajaju fosfor isključivo u anionskom obliku i to kao H₂PO₄⁻ i HPO₄²⁻, a ugrađuju ga u organsku tvar bez redukcije.

Ortofosfatna kiselina (H_3PO_4) različito disocira zavisno od pH reakcije sredine, ali često je mišljenje da se aktivno usvaja samo ion $H_2PO_4^-$ što objašnjava bolje usvajanje fosfora u slabo kiseloj sredini.

Usvajanje P iz vodene faze tla je vrlo brz proces, ali je $H_2PO_4^-$ u tlu vrlo malo ($\approx 10^{-5}$ mol/dm³), dok je nadoknada iona fosfata iz topljivih oblika fosfora, znatno sporiji proces.



Kalij je alkalni metal vrlo rasprostranjen u prirodi. U tlu i biljkama nalazi se samo kao jednovalentni kation (K^+) s redukcijskim svojstvima. Ne ulazi u sastav organske tvari, već se slabo veže pretežno na proteine.

Kalij ima ulogu:

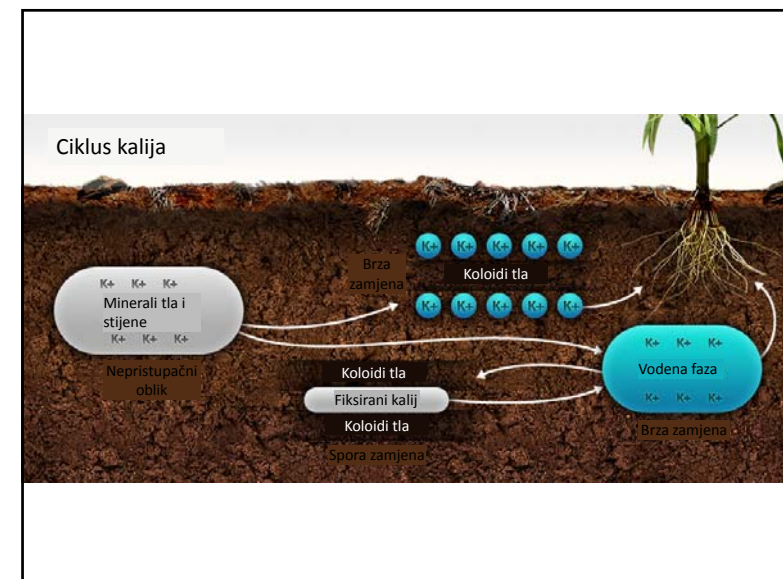
- specifičnog aktivatora, odnosno modulatora aktivnosti enzima,
- ulogu važnog elektrolita - zbog visoke koncentracije u protoplazmi snažno utječe na hidratiziranost protoplazme (količinu slobodne i vezane vode).

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.

Samo manji dio je pristupačan za ishranu biljaka. 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



Prilikom procjene raspoloživosti kalija najčešće se uzima u obzir mehanički sastav tla - teža tla jače fiksiraju K. 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.

Koncentracija K u biljkama kreće se od 2-5% uz visoka mobilnost kalija u biljci

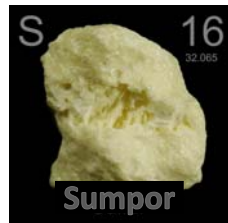
Biljke zahtjevaju kalija gotovo isto kao i dušika

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 stimulirajući 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

Kalij je najznačajniji elektrolit živih tkiva te neposredno utječe na održavanje turgora i regulaciju mehanizma rada puči (povećava otpornost na sušu).



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 kemiosintezi za asimilaciju CO₂

U odsutnosti CO₂ oslobođenu E mikroorganizmi akumuliraju u obliku ATP-a što ukazuje na pad koncentracije mineralnog oblika fosfora u supstratima ishrane

Ukupna količina sumpora u tlu iznosi 0,01-0,025%, od čega je 80 % organski oblik sumpora, a 20% anorganski oblik sumpora sulfatni anion (SO₄)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.

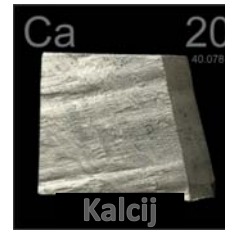
Gubitak S iz tla može biti i volatizacijom u redukcijским uvjetima (nizak pH) u obliku H₂S

Nedostatak S – na karbonatnim tlima, suvišak sumpora – dovodi do pada pH (izumiranje šuma u mnogim krajevima Europe)

Biljke ga usvajaju pretežito kao anion SO_4^{2-} . Kod ugradnje S u organsku tvar potrebna je redukcija sumpora. Koncentracija sumpora u biljkama kreće se od 0,1 – 0,5 %

Sumpor sudjeluje u građi mnogih enzima (*proteaze, ureaze* i dr.), sadrže ga vitamini biotin (vitamin H) i tiamin (vitamin B₁), zatim različiti antibiotici itd.

Smatra se da S ima i ulogu u otpornosti biljaka prema niskim temperaturama i suši.



Kalcij je zemnoalkalni metal koji ima sposobnost izgradnje kompleksnih spojeva, iako ne sudjeluje značajno u građi žive tvari i ima sposobnost izgradnje kompleksnih spojeva.

Količina pristupačnog Ca u tlu prosječno 400 – 4000 mg kg⁻¹

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.

U tlu ga nalazimo u obliku:

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.

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 i potiče rad mikroflora, posebice Rhizobiuma i Bradyrhizobiuma

Biljke usvajaju Ca u ionskom obliku kao Ca²⁺.

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)

Obzirom na sposobnost reutilizacije mineralni elementi se dijele u dvije grupe:

pokretljivi elementi: N, P, K, Mg, Cl, Mn

nepokretljivi elementi: Ca, S, Fe, Cu, Zn, B, Mo

Pokretljivost s aspekta mogućnosti premještanja elemenata usvojenih listom:

pokretljivi: N, K, Na, Mg, P, S i Cl

osrednje pokretljivi: Fe, Mn, Zn, Cu, Mo

teško pokretljivi: Ca, B

Fiziološka uloga kalcija:

- Smanjuje hidratiziranost protoplazme, povećava viskozitet i stabilnost
- stabilizira središnje pektinske lamele stanične stijenke (Ca-pektinat)
- Uloga u stabilnosti kromosoma i stanične jezgre
- Značajan za djelovanje fitohormona (β -indolactene kiseline), tj. utječe na aktivnost apikalnih meristema i posljedica nedostatka je neregularna dioba i diferencijacija meristemskih stanica
- Regulacija permeabilnosti membrana i propustljivosti elektrona i protona
- Zaštitna uloga kod toksičnog suviška mikroelemenata (osim Mo)
- Povećava otpornost na povećan sadržaj soli u tlu
- Neutralizacija organskih kiselina



Mg spada u najrasprostranjenije elemente litosfere (0,50 do 3,50 %). Pripada grupi zemnoalkalnih metala kao i Ca. Sadrže ga primarni (silikati i alkalni minerali) i sekundarni minerali (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

Anorganske rezerve Mg u tlima u prosjeku 0,1 – 1,0 %, u karbonatnim tlima više.

Količina pristupačnog Mg u tlu prosječno 20 – 400 mg kg⁻¹

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

Biljke usvajaju Mg u ionskom obliku kao Mg²⁺

Usvajanje Mg je aktivan proces uglavnom ograničen na aktivnu zonu korijena

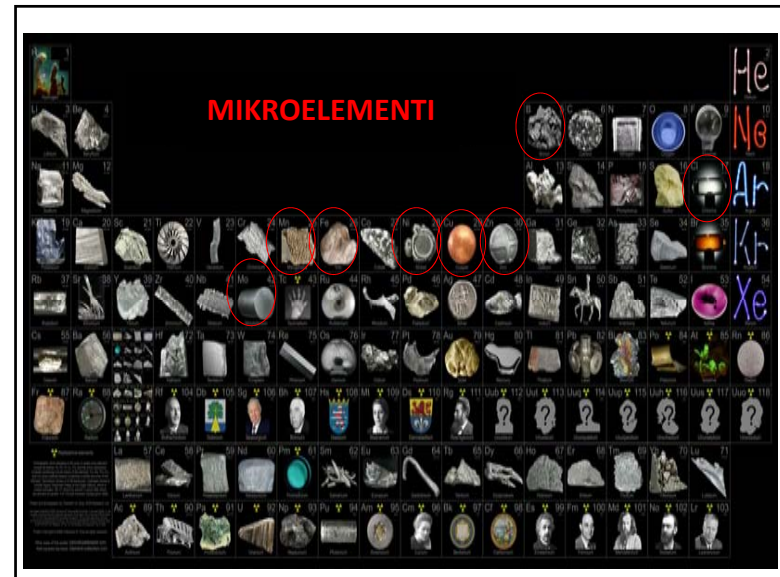
Antagonizam kod usvajanja javlja se pri suvišku Ca, K, Mn

Magnezijem su bogati reprodukcijски organi (slično fosforu)

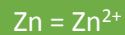
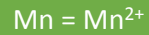
Koncentracija Mg u biljkama je 0,1-1,0 % u ST (u dobro opskrbljenim biljkama 0,15–0,35 %)

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



Oblici mikroelemenata u tlu



Živa tvar općenito sadrži znatno manju količinu mikroelemenata zbog toga jer djeluju u malim količinama pa se često zapaža njihov nedostatak ili pak suvišak.

Stoga mikroelementi povoljno djeluju u uskim granicama te je vrlo čest nedostatak ili suvišak u biljnoj proizvodnji. Mikroelementi su pretežito teške kovine (gustoća $d > 5 \text{ g/cm}^3$) izuzev bora, klora i molibdena.



U tlu Fe potječe iz mnogobrojnih primarnih i sekundarnih minerala. Njihovim raspadanjem oslobađa se željezo koje u kiselim tlima brzo gradi iznova sekundarne minerale. Svježije istaloženi minerali željeza su u vidu amornih koloida i pristupačni su za ishranu bilja.

Željezo je teška kovina, a u tlu i biljkama nalazi se kao dvo- i trovalentan kation ili u odgovarajućim spojevima. Vrlo lako mijenja valentno stanje i može graditi kompleksne spojeve (kelati), a u biljkama je uglavnom u Fe(III) oksidacijskom stanju. Rezerve Fe u tlu su pretežito anorganske prirode, a ukupni sadržaj je između 0.5 i 4.0% (prosječno 3.2%)

Biljke usvajaju željezo kao Fe^{2+} , Fe^{3+} ili u obliku kelata (organometalni kompleksni spojevi). Usvajanje je povezano s redukcijom pa kod nedostatka željeza u tlu biljke izlučuju iz korijena fenole i druge reducirajuće agense (org. kiseline) kao i druge tvari koje potpomažu usvajanje Fe

U biljci prosječna koncentracija iznosi od 50 do 300 mg kg^{-1}

(može biti i do 1000 mg kg^{-1})

Zbog velike koncentracije u tlu – neki autori ga smatraju makroelementom

Kritična koncentracija Fe u lišću iznosi od 50 do 150 mg kg^{-1}



Mangan je teška kovina koja se u biljkama nalazi kao kation Mn^{2+} i Mn^{3+} , a u tlu i kao Mn^{4+} i Mn^{6+} . Veliki broj minerala sadrži mangan. Prema rasprostranjenosti u litosferi, Mn je na desetom mjestu, a u u prirodi se najčešće nalazi u obliku oksida

Raspoloživost Mn raste s kiselosti tla i njegove redukcije do Mn^{2+} koji biljke lako usvajaju (označava se kao aktivni mangan), dok su više oksidirani oblici kao Mn^{3+} i Mn^{4+} inaktivni oblici. Biljke lako usvajaju Mn i u obliku kelata.

Sadržaj Mn u biljkama jako zavisi od biljne vrste, ali i biljnog dijela, odnosno organa, a biljke ga prosječno sadrže od 50 do 200 ppm.

Izuzetno značajnu ulogu mangan ima u oksidoredukcijskim procesima. Sastavni je dio niza enzima i aktivator enolaza, karboksilaza, superoksidizmutaze i drugih enzima, ali nije gradivni element jer je konstituent samo proteina manganina.



B je za razliku od svih drugih mikroelemenata elektronegativan semimetal. Ukupna količina B u tlu 5-10 ppm.

Bor u tlu se nalazi u obliku primarnih i sekundarnih minerala, a potječe iz (primarnih minerala kao što su datolit i turmalin ili sekundarnih boracit, kolemanit).

U tlu i biljkama pojavljuje se u tri oblika i to kao H_3BO_3 (borna kiselina koja se rabi i kao gnojivo), $H_2BO_3^-$ ili HBO_3^{2-} . 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 (pH značajno utječe na pristupačnost B)

Monokotiledone (jednosupnice) imaju manju potrebu za borom (2-5 ppm), a dikotiledone (dvosupnice) veću (20-80 ppm).



Cink je teška kovina. U tlu vodi podrijetlo iz primarnih i sekundarnih minerala. Kisele stijene sadrže manje cinka (granit, gnajs), a alkalne znatno više (bazalt). Prosječan sadržaj cinka u tlu je nizak (5-20 ppm)

Pristupačnost cinka je veća u kiselim tlima i u tim okolnostima postoji opasnost od njegovog ispiranja.

Nedostatak Zn javlja se najčešće na teškim, glinovitim tlima. Cink se vrlo čvrsto sorbira na izmjenjivački kompleks tla te mu je koncentracija u vodenoj fazi izuzetno niska.

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+} . Sadržaj cinka u biljkama je nizak i zavisno od biljne vrste koncentracija je u granicama od 0.6 ppm (jabuka) do 83 ppm (konoplja). Kritična granica nedostatka cinka je 15-30 ppm u ST lišća. Osjetljive biljke na nedostatak cinka su kukuruz, lan i soja, a otporne žita.



Cu je u tlu malo, prosječno 5-50 ppm. Usvaja se kao Cu^{2+} i pripada skupini teških kovina koje se čvrsto sorbiraju na koloide tla.

Potječe iz primarnih minerala gdje se nalazi u jednovalentnom obliku (kupro), a nakon njihovog raspadanja oksidira se do Cu^{2+} (kupri).

U tlu Cu gradi vrlo stabilne kompleksne spojeve s organskim kiselinama, polurazloženim ili humificiranim organskim tvarima i tako vezan biljkama je slabo raspoloživ pa se manjak Cu češće javlja **na jako humoznim tlima** uslijed **organske fiksacije**.

Na raspoloživost bakra značajno utječe pH reakcija tla i pristupačnost mu raste s kiselošću (**optimalan pH je 4.5-6**).



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. Kiselat tla s dosta slobodnog željeza i aluminija sadrže malo molibdena.

Biljke Mo usvajaju u obliku **visokooksidiranog molibdata** (MoO_4^{2-}) i za razliku od svih drugih mikroelemenata **pristupačnost mu raste porastom lužnatosti**.



Klor se ubraja u grupu mikroelemanta tek u posljednje vrijeme. Morska voda sadrži 1,94 % klorida. Neki materijali sadrže klorid uključuju kloride natrija (NaCl), kalija (KCl) i magnezija.

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^- , a smatra se da je prenositelj proteinske prirode.

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.



Nikal je po zastupljenosti 24 element u litosferi s prosječnim sadržajem od 75 ppm. Prosječna koncentracija nikla u tlima iznosi 40 ppm, s velikim odstupanjima među tipovima tala, što najviše ovisi o karakteristikama matične podloge

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)

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 pospješuje dozrijevanje 	~20
B	H_3BO_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 disanje 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



Zaštita zemljišta od onečišćenja provodi se zabranom, sprječavanjem i ograničavanjem unošenja onečišćujućih tvari u zemljište kao i poduzimanjem drugih mjera za njegovo očuvanje.

Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja pod onečišćujuće tvari spadaju teški metali **Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb i Zn**

Onečišćujuća tvar je svaka tvar koja može prouzročiti promjene kemijskih, fizikalnih i bioloških značajki zemljišta uslijed čega se umanjuje njegova proizvodna sposobnost, odnosno ograničava korištenje u poljoprivrednoj proizvodnji.

Izvori onečišćenja su: industrijska proizvodnja i usluge, industrijski otpad, gradski otpad, naftna industrija, rudarstvo, elektrane, skladišta, vojna aktivnost, promet, transportni izljevi, poljoprivredna djelatnost, incidentne situacije i ostalo.

Poljoprivredno zemljište smatra se onečišćenim kada sadrži više teških metala i potencijalno onečišćujućih elemenata od maksimalno dopuštenih količina (MDK), izraženo u mg kg⁻¹

mg kg ⁻¹	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Pjeskovito tlo	0,0-0,5	0-40	0-60	0-0,5	0-30	0-50	0-60
Praškasto – ilovasto tlo	0,5-1,0	40-80	60-90	0,5-1,0	30-50	50-100	60-150
Glinasto tlo	1,0-2,0	80-120	90-120	1,0-1,5	50-75	100-150	150-200

Analiza za ispitivanje teških metala izvodi se digestijom kiselinama.

Za teške metale kadmij (Cd), cink (Zn) i nikal (Ni) ukoliko je pH vrijednost glinastog tla manji od 6,0, tada se primjenjuje granična vrijednost propisana za praškasto – ilovasta tla, a ukoliko je pH vrijednost praškasto – ilovastog tla manji od 6,0, tada se primjenjuje granična vrijednost propisana za pjeskovita tla.

Za teške metale olovo (Pb) i krom (Cr) ukoliko je pH vrijednost glinastog tla manji od 5,0, tada se primjenjuje granična vrijednost propisana za praškasto – ilovasta tla, a ukoliko je pH praškasto – ilovastog tla manji od 5,0, tada se primjenjuje granična vrijednost propisana za pjeskovita tla.

Za teške metale živu (Hg) i bakar (Cu) ukoliko je sadržaj humusa glinastog tla manji od 3%, tada se primjenjuje granična vrijednost propisana za praškasto – ilovasta tla, a ukoliko je sadržaj humusa praškasto – ilovastog tla manji od 3%, tada se primjenjuje granična vrijednost propisana za pjeskovita tla.

Zagađenje polutantima uzrokuje mnoge negativne učinke na kvalitetu tla.

Jedan od najznačajnijih učinaka onečišćujućih tvari je njihov unos iz okoliša u ljudski organizam prehranom.

Usvajanja velikih količina teških metala od strane biljaka direktno utječe na niz fizioloških procesa te može dovesti do:

- smanjenja klijavosti sjemena
- inhibicije sinteze klorofila
- Poremećaja metabolizma stanice i kromosomskih aberacija

Usvajanje onečišćenih tvari iz tla uvjetovana je:

- distribucijom onečišćenih tvari u tlu
- biljnom vrstom (svaka biljna vrsta ima specifične fiziološke procese koji joj omogućavaju veće ili manje usvajanje teških metala iz tla)
- svojstvima tla

pH vrijednosti, sadržaj i kvaliteta organske tvari u tlu, redoks potencijal, sadržaj gline, primjena organskih gnojiva i biljna vrsta određuju raspoloživost i usvajanje teških metala od strane biljaka

Na povećanje bioraspoloživosti teških metala u tlu najviše utječe:

- niska pH vrijednosti tla
- Nizak sadržaj humusa u tlu
- nizak sadržaj gline

