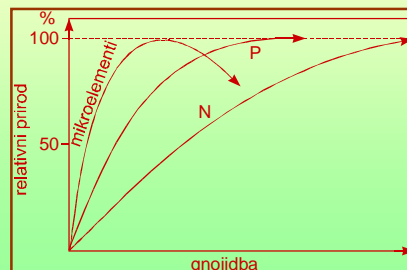


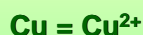
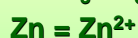
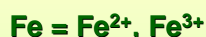
MIKROELEMENTI

Vladimir Vukadinović

Živa tvar općenito sadrži znatno manju količinu mikroelemenata jer oni, nasuprot makroelemenata, djeluju u malim količinama pa se često zapaža njihov deficit ili pak suvišak. Razlog je usko područje povoljnog djelovanja mikroelemenata.

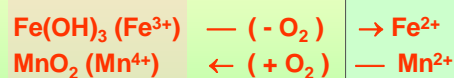


Oblici mikroelemenata u tlu



Redoks u tlu

Uloga Fe i Mn:



oksidirani oblik
netopiv

reducirani oblik
više topiv

ŽELJEZO

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, a u biljkama je uglavnom u Fe(III) oksidacijskom stanju.

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

Rezerve Fe u tlu su pretežito anorganske prirode, a ukupni sadržaj je između 0.5 i 4.0% (prosječno 3.2%). Fe Sadrže karbonati, oksidi, silikati, sulfidi, a najznačajniji su:

hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) i

geotit ($\alpha\text{-FeOOH}$).

U tlima s puno organske tvari organske rezerve Fe mogu biti značajne i to kao *Fe-oksihidroksi* spojevi i *Fe-kelati*.

U ionskom obliku nalazi se kao Fe^{3+} , izuzev u vrlo kiseloj sredini kada prevladava Fe^{2+} .

Porastom kiselosti i uz prisustvo fosfora nastaju vrlo teško pristupačni fosfati željeza, dok se u lužnatoj sredini željezo nalazi u obliku teško topljivih oksida. Stoga kalcizacija i fosfatizacija kiselih tala može znatno smanjiti raspoloživost željeza.

Topljivi oblici željeza u tlu su Fe^{2+} , Fe^{3+} , $Fe(OH)_2^+$ i $FeOH^{2+}$.

Nedostatak Fe je čest, najčešće na jako humoznim (naročito tresetnim), ali i karbonatnim tlima (npr. černozemi istočne Hrvatske i neka tla mediteranskog pojasa).

Utjecaj kalcizacije i fosfatizacije na raspoloživost Fe u pseudoglejnom tlu (ppm)

Gnojidba P_2O_5 kg/ha	Kalcizacija ($CaCO_3$ t/ha)						Utjecaj fosfora
	0	1	5	10	15	20	
120	40.9	33.2	30.6	22.5	18.8	14.3	26.7
240	47.6	36.8	29.2	24.7	19.3	15.9	28.9
480	35.8	32.7	30.7	21.9	16.5	13.1	25.1
Utjecaj $CaCO_3$	41.5	34.2	30.2	23.0	18.2	14.4	16.9

Biljke usvajaju željezo kao Fe^{2+} , Fe^{3+} ili u obliku kelata. Usvajanje je povezano s redukcijom pa kod nedostatka željeza u tlu biljke izlučuju iz korijena fenole i druge reducirajuće agense.

Kompeticiju kod usvajanja željeza pokazuju: $Cu > Ni > Co > Zn > Cr > Mn$, a kod viših vrijednosti pH smetaju Ca^{2+} i fosfati.

N- NO_3 ishrana smanjuje, a N- NH_4 povećava usvajanje željeza.

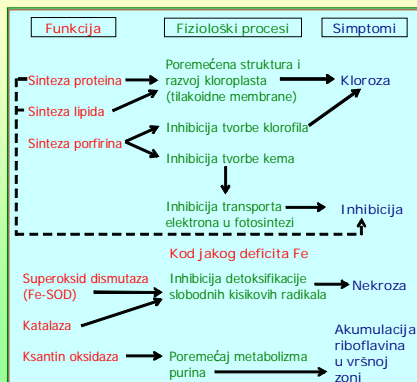
U biljnoj tvari je oko 80% željeza u stromi kloroplasta vezano na proteine i kao rezerva u obliku fitoferitina, a 9-19% Fe u listu je vezano kao hem-Fe ili Fe-S-proteini.

- Željezo je konstituent mnogih prostetičkih grupa enzima kao što su *citokromi*, *peroksidaze*, *katalaze* te obvezno dolazi u kem strukturi gdje promjenom valence omogućuje transport elektrona:

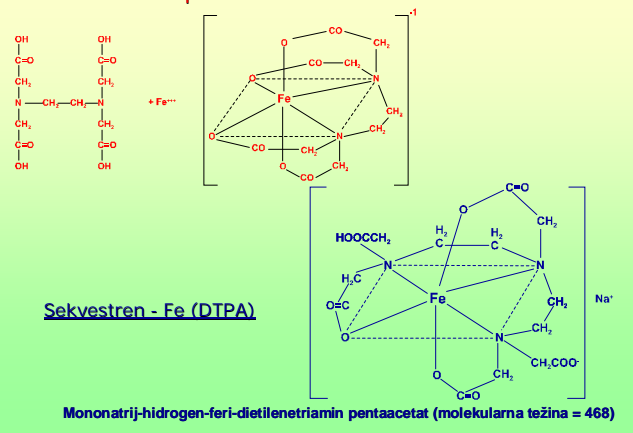


- Željezo je neophodno za sintezu klorofila, redukciju nitrita i sulfata, asimilaciju N_2 (bez Fe nodulacija je kod *Bradyrhizobiuma* inhibirana), transport elektrona itd.
- U nedostatku željeza smanjuje se broj fotosintetičkih jedinica (PS I) i molekula *citokroma f*, a opada i koncentracija *karotenoida*.
- Željezo je konstituent dvije grupe proteina: *kem-proteini* i *Fe-S-proteini*. U grupu kem-proteina spadaju *citokromi* (sadrže Fe i Cu), *peroksidaze*, *katalaze*, *legkhemoglobin* bakterija, dok u Fe-S-proteine spada *feredoksin* važan u oksidoredukciji, posebice PS I sustava.

Fiziološke funkcije Fe



Fe-EDTA complex



Deficit Fe utječe na promjenu omjera P/Fe što se manifestira klorozom jer veće količine fosfata u biljci inaktiviraju funkciju Fe pa je zakočena redukcija Fe^{3+} u Fe^{2+} uz smanjivanje intenziteta proteosinteze, porast sadržaja slobodnih aminokiselina i pad sadržaja proteina, RNK i ribozoma. Usporedo dolazi do porasta sadržaja limunske kiseline zbog smanjene aktivnosti *akonitaze*.

Biljke iznose biološkim prinosom 300-1500 g Fe/ha te, iako u tlu ima dosta željeza, često zbog poremećaja u sustavu *tlo-biljka-klima-agrotehnika* dolazi do pojave *Fe-kloroza*. To se događa najčešće kada je $pH > 7.0$ ili $pH < 3.5$. Kod visokog pH i istovremeno niskog sadržaja kalija javlja se tzv. *vapnena kloroza*.

Kritična granica nedostatka Fe je kod 50-150 ppm u ST, a tipični manjak željeza očituje se interkostalnom (*međužilnom*) klorozom prvo mladih listova, zatim dolazi do pojave rubne i interkostalne nekroze i opadanja lišća. Korijen je kraći i zadebljao, biljke sadrže manje Fe^{2+} , povećani su omjeri P/Fe i K/Ca, a sužen N/K.

Suvišak željeza se rijetko događa, osim u vrlo kiselim, slabo prozračenim tlima, gdje je moguće toksično djelovanje suviška željeza.

Kritična toksična granica za Fe je 400-1000 ppm (prosječno 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

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, ali najvećim dijelom u tlu potječe iz MnO_2 .

Mangan sadrže različiti oksidi stupnja oksidacije +2 do +7 (MnO_2 *piroluzit*, $[MnO(OH)]$ *manganit*, Mn_2O_3 *braunit* Mn_3O_4 *hausmanit* i dr.).

Po rasprostranjenosti Mn je u litosferi deseti element.

Ukupan sadržaj Mn u tlima je 200-3000 ppm od čega je 0.1-1.0% biljkama raspoloživo.

Oksidacijski broj Mn zavisi od redoks potencijala tla, pa je u neutralnoj i lužnatoj sredini pristupačnost Mn smanjena zbog nastajanja teško topljivog hidroksida $Mn(OH)_2$.

Raspoloživost Mn raste s kiselosti tla i njegove redukcije do Mn^{2+} . Reducirani Mn (vodotopljivi Mn^{2+} i izmjenjivo sorbirani Mn^{2+} , te lakoreducirajući $MnOOH$) 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.

Oranični sloj sadrži više Mn u odnosu na podoranične slojeve, više ga je na težim i karbonatnim, a manje na lakim i pjeskovitim tlima.

Pristupačnost mangana jako zavisi od oksidoredukcijskog potencijala tla.

U vlažnijim uvjetima, porastom redukcije, pristupačnost mangana je bolja. Pored vlažnosti značajni su i drugi čimbenici, npr. nitrifikacijski procesi pospješuju usvajanje Mn.

Sadržaj Mn u biljkama jako zavisi od biljne vrste, ali i biljnog dijela, odnosno organa.

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*.

Uloga mu je slična magneziju kojeg može zamijeniti na nespecifičan način u aktivaciji *dekarboksilaza* i *dehidrogenaza* u *Krebsovom* ciklusu.

Uloga Mn je nezamjenjiva u fotosintezi (transport elektrona u PS II i procesu fotooksidacije vode).

Značajan je i u redukciji nitrata pa u nedostatku mangana dolazi do njihovog nakupljanja zbog usporene redukcije.

Kod dobre raspoloživosti mangana smanjuje se potreba za N, P, K i Ca bez smanjivanja prinosa tako da je mangan značajan za ekonomičnije iskorištavanje drugih hraniva u tlu.

Kod usvajanja Mn antagonizam pokazuju divalentni kationi kao što su Ca^{2+} , Mg^{2+} , ali i drugih, pa usvajanje može biti smanjeno do kritične granice u prisustvu većih količina željeza, bakra i cinka.

Pokretljivost Mn u biljkama je mala, ali ipak bolja od B, Ca, Cu i Fe.

Mlađi organi sadrže više Mn. Prosječan sadržaj u biljkama je 50-250 ppm, ali zrno pšenice sadrži prosječno samo 34 ppm, ječma 17 ppm, kukuruza svega 6 ppm Mn.

Kritična koncentracija mangana je < 10 ppm za šećernu repu (lišće) i pšenicu u klasanju. Korijenom šećerne repe odnosi se oko 300 g, a zrnem pšenice 100 g Mn/ha.

Smatra se da je kritična granica manjka Mn za većinu biljaka 10-20 ppm u ST, a akutan manjak kad je $\text{Mn} < 10$ ppm.

Simptomi nedostatka Mn se zapažaju kao mrkožute mrlje na lišću dikotiledona ili kao tipična prugasta kloroza (lišne žile su normalno zelene) monokotiledona. Nedostatak Mn zapaža se češće u tkzv. "sušnim" godinama.

Otrovnost Mn zapaža se kada je u tlu $\text{Mn} > 1000$ ppm uz pojavu smeđih mrlja na starijem lišću (uz čest nedostatak Fe).

Smanjenje prinosa za 10% javlja se kad je u tlu > 200 ppm Mn za kukuruz, > 600 ppm za soju, a za suncokret tek kada je > 5300 ppm.

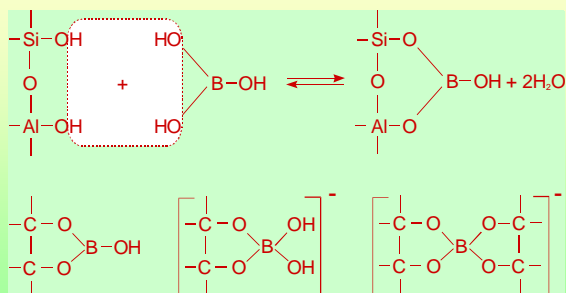
Suvišak Mn izaziva manjak Fe, Mo i Mg u biljkama.

BOR

B je za razliku od svih drugih mikroelemenata elektronegativan semimetal.

U tlu i biljkama pojavljuje se u tri oblika i to kao H_3BO_3 , H_2BO_3^- ili HBO_3^{2-} . U tlu potječe iz primarnih minerala kao što su *datolit* i *turmalin* ili sekundarnih *boracit*, *kolemanit* itd. Od spomenutih spojeva najlakše je topljiva borna kiselina koja se stoga rabi i kao borno gnojivo.

Nastajanje i tipovi diolnih veza



Specifičnost *cis-diol* kompleksa je njegova povezanost s istezanjem staničnih stijenki preko stimulacije ili inhibicije enzimatskih reakcija što se manifestira na rast cijele biljke.

Topljivost bornih spojeva raste s kiselošću tla pa u kiselim tlama može doći do gubitka B ispiranjem. Nasuprot tome, u alkalnim tlama i sušnim uvjetima, često se zapaža manjak bora.

Organska tvar tla također predstavlja značajan izvor raspoloživog B.

Sadržaj vodotopljivog B u tlu je u granicama 0.1-3 ppm, dok ukupnog bora tla sadrže prosječno oko 30 ppm (2-100 ppm). Veći je sadržaj u humusnom horizontu zbog sorpcije na organske koloide (*diolnim vezama*) u kom obliku je B raspoloživ za usvajanje.

Iznad pH 6 i uz suvišak K i Ca raspoloživost bora se jako smanjuje.

B se vjerovatno usvaja u obliku nedisocirane borne kiseline (H_3BO_3), ali ima mišljenja da se može usvajati i kao boratni anion $B(OH)_4^-$, odnosno $H_2BO_3^- \rightarrow B(OH)_4^-$ kod $pH < 7$ te u obliku Ca i K borata.

Usvajanje B nije potpuno poznato, pa čak ima i dilema o prirodi procesa (aktivno ili pasivno). Naime, B ulazi s vodom u slobodan prostor korijena i nagomilava se uz stanične stijenke (prividno slobodan prostor) vežući se slabim vezama kao *B-polisaharidni kompleks*. I pak, na aktivan proces upućuje stehiometrijski omjer između usvajanja bora i otpuštanja H^+ .

Pokretljivost i reutilizacija B u biljkama je relativno slaba pa se često zapaža njegov nedostatak u lišću i gornjim, rastućim dijelovima biljaka.

S porastom transpiracije intenzivira se ascedentno premještanje bora ksilemom uz porast koncentracije u rubnim dijelovima lišća i vrhovima rasta.

Nasuprot tome, kod nedostatka vode i niskog intenziteta transpiracije, vršni dijelovi pate od nedostatka bora. Dakle, premještanje bora vrlo je slično kalciju.

Zavisno od biljne vrste konc. B je promjenjiva pa monokotiledone imaju manju potrebu za B (2-5 ppm), a dikotiledone veću (20-80 ppm).

Normalna konc. B je kod ozime pšenice i ječma 6-12 ppm (5/6 Feekes skala), kukuruza 7-15 ppm (visina biljaka 40-60 cm), šećerne repe 35/40-100 ppm (najveća lisna masa), suncokreta 35-100 ppm (formiranje cvijeta), soje 25-60 ppm (završetak cvjetanja), jabuke 25-50 ppm (lišće u 7. i 8. mjesecu), vinove loze 30-60 ppm (lišće u cvjetanju) itd.

B je više u lišću i reproduktivnim 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 mu je manje poznata prema većini esencijalnih elemenata, ponašanje mu je drugačije i ne ulazi u sastav organske tvari niti enzima jer nema mogućnost promjene oksidoredukcijskog stanja niti valencije.

Neobično je da je B neophodan element za više (vaskularne) biljke, ali ne i za gljive i alge.

Do nedavno se smatralo da je B neophodan za transport ugljikohidrata u obliku *bornih estera* čija je difuzija kroz biomembrane olakšana za razliku od visokopolarnih samostalnih molekula šećera. Hipoteza se nije održala jer se boratni kompleks saharoze (transportni oblik šećera kod većine biljaka) vrlo rijetko može utvrditi u floemu.

Danas je prihvaćeno da se transport saharoze floemom odvija uz pomoć H^+ -ATPazne crpke, a B se pripisuje uloga u sintezi saharoze, metabolizmu nukleinskih kiselina, fotosintezi, metabolizmu bjelančevina, a u posljednje vrijeme i u stabilizaciji staničnih membrana.

Utjecaj bora na ATP-aznu aktivnost biomembrana kao i njihove specifične konformacijske promjene (slično kaliju) zapaža se u ubrzanom usvajanju drugih iona korijenom i to nakon prestanka manjka.

Premda B nije sastojak enzima, smatra se da može modulirati njihov rad. Takva uloga bora jasno se zapaža u stimulaciji OPP (*apotomično disanje*) degradacije ugljikohidrata kao alternative glikolitičkoj razgradnji (prisustvo *6-P-glukonat-B kompleksa* kod dobre opskrbljenosti biljaka B, a kod njegovog manjka nema niti OPP razgradnje šećera niti produkcije *fosfoglukonata*, ali je pojačana akumulacija fenolnih tvari).

Naime, manjak B stimulira enzim *6-P-glukonat dehidrogenazu* koja regulira prvi (ireverzibilni) stupanj OPP puta. Međutim, ukupno disanje biljaka je pojačano kod nedostatka, ali i suviška B uz snižavanje P/O kvocijenta, odnosno smanjena je efikasnost transformacije energije u disanju.

B regulira *meristemsku aktivnost* pa kod nedostatka neregularno se dijele stanice, posebice u vrhovima rasta, korijena i izdanka (poremećaj *kambijalne aktivnosti - sekundarni meristemi*).

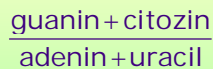
Razlog poremećene diobe stanica povezan je sa sintezom *uracila* pa njegovo dodavanje biljkama ublažava simptome deficita B. Kod nedostatka uracila ne dolazi do agregacije ribozoma u *polizome* kao centara *proteosinteze*. Tako se zaustavlja proteosinteza i to zapravo podstiče neregularnu meristemsku aktivnost.

Uracil je i prekurzor UDPG (*uridin-2P-glukoze*), aktiviranog oblika glukoze neophodnog za sintezu saharoze, pa dolazi u manjku B do blokade transporta asimilata floemom i to je zapravo najvažnija posljedica B-deficita.

Smanjena alokacija fotosintata iz lista u druge organe dalje izaziva pojavu *kaloznih čepova* u sitastim stanicama floema pa je krajnja posljedica zapravo inhibicija sinteze saharoze.

Kod manjka B smanjena je sinteza RNA i DNA (može se ublažiti dodatkom nukleinskih kiselina).

Pad sinteze nukleinskih kiselina vjerovatno je posljedica manje ugradnje P u nukleotide što izaziva i promjenu omjera:

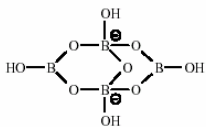


Manjak bora u biljkama povezan je i s nagomilavanjem N-NO₃ u korijenu, lišću i peteljka uz sniženu aktivnost *NR-aze (nitratne reduktaze)* i *oksidaze askorbinske kiseline* u lišću pa pada proteosinteza zbog smanjenog dotoka reduciranih oblika dušika, naravno uz manji intezitet rasta.

Nedostatak B praćen je i smanjenom sintezom *citokina* uz povećan sadržaj *auksina* pa *promjena fitohormonalne ravnoteže potiče također* neregularnu meristemsku aktivnost uz često odumiranje vrhova rasta i deformacije novoformiranih tkiva. Smatra se da je tome uzrok blokada inhibitora *IAA oksidaze (oksidaze indoloctene kiseline)* uz nagomilavanje *auksina* što izaziva pretjerano istezanje stanica.

Nekoordinirana meristemska aktivnost rezultira "krastavošću" kod voća, rozetavošću i pojavom suhe truleži srca šećerne repe itd.

Boraks



Ravnoteža: Borna kiselina ⇌ borat



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 bubrenje koloida.

Prvo se manjak B manifestira smanjenim i abnormalnim apikalnim 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. Opodnja je slaba jer bor utječe povoljno na klijanje polenovih cjevčice *angiospermi*, a u njegovom nedostatku formiraju se često *partenokarpni plodovi* (bez sjemena) slabe kakvoće.

Povoljna ishrana borom ubrzava zriobu, poboljšava kakvoću proizvoda, omogućuje normalnu sintezu klorofila, biljke zahtijevaju manje Ca, ali više K i povećana je otpornost na sušu i visoke temperature.

Moguć je ponekad i suvišak B, najčešće u staklenicima, pri čemu se zapaža rubna nekroza uz anatomsko-morfološke promjene lišća.

B se primjenjuje redovito, najčešće kod šećerne repe jer ona zahtijeva dobru opskrbu tijekom čitave vegetacije, a u njegovu nedostaku poremećaji metabolizma se jasno manifestiraju.

Kritična granica opskrbljenosti B u lišću šećerne repe je 32 ppm kod najpovoljnijeg omjera prema kalciju 1:220. Općenito, kritična granica opskrbljenosti borom je za dikotiledone 20-70 ppm, a samo 5-10 ppm kod monokotiledona u ST.

Rani simptomi manjka B kod šećerne repe zapažaju se kao anatomske promjene mladog lišća koje je uvijeno, manje i tamnije boje, dok je starije lišće krto i klorotično, glava korijena je suplja i često inficirana gljivicama. Indikativan je izgled peteljki koje imaju tipične plutaste izrasline jer je manjak B često povezan s manjkom kalcija. Posljedice su uvijek snižena polarizacija uz manji prinos korijena.

Suvišak B može se pojaviti kod navodnjavanja ili primjene komposta s puno bora. Kritična granica toksičnosti je za kukuruz 100 ppm, 400 ppm za krastavce, a 1000 ppm za bundeve.

CINK

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 5-20 ppm. Biljke ga usvajaju kao kation Zn^{2+} , $ZnCl^+$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $Zn(OH)^+$ i Zn-kelate i za razliku od Fe, Mn, Cu i Mo u biljkama je uvijek Zn^{2+} .

Usvajanje cinka je aktivan proces pri čemu inhibitorno djeluju sljedeći ioni: $Mg^{2+} > Ca^{2+} = Sr^{2+} = Ba^{2+}$.

Niska temperatura, kao i suvišak fosfora, snižavaju usvajanje Zn.

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

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

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. Ta pojava posebice je značajna za kukuruz kod koga fosfor često inducira deficit cinka uz akumulaciju većih količina željeza.

Pokretljivost cinka u biljci je osrednja (bolja od Fe, B i Mo), a smatra se da je u ksilemu u obliku citrata, kelata ili kao slobodan ion.

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* ($OH^- + CO_2 \leftrightarrow HCO_3^-$), *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*), sintezi proteina (preko prometa RNA i utjecaja na strukturu *ribozoma*), sintezi *auksina*, odnosno utječe na rast biljaka (preko utjecaja na sintezu *triptofana*), stabilizaciji biomembrana i dr.

Cink također utječe na aktivnost *ribuloza-1,5-fosfat karboksilaze-oksidge* (*karboksidgezmutaze*), usvajanje i transport fosfora i aktivnost *fosfataza*, 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* (međuzilnoj) lišća, sitnolisnatosti i rozetastoj formi mlađeg lišća (skraćenje internodija).

Suvišak cinka rijetko se javlja i to samo na kiselim tlima i rudištima (kritična granica suviška je 200-500 ppm u ST lišća), a očituje se niskim rastom, sitnim listovima i smanjenim korijenom, lišće sadrži crvenkastomrke pjege, ali za razliku od suviška Fe i Mn, one su podjednako na mlađem i starijem lišću.

BAKAR

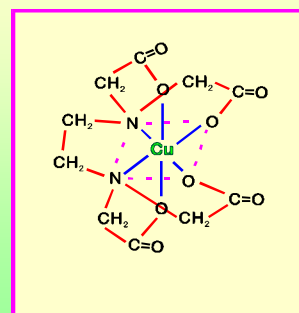
Cu je u tlu prosječno 5-50 ppm. Usvaja se kao Cu^{2+} i pripada skupini teških kovina koje se čvrsto sorbiraju na koloide tla.

Potječe iz primarnih minerala gdje se nalazi u jednovalentnom obliku, a nakon njihovog raspadanja oksidira se do Cu^{2+} . U tlu Cu gradi vrlo stabilne kompleksne spojeve s org. 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).

(CuEDTA)²⁻

CuEDTA
sintetski kelat



Biljke usvajaju bakar kao Cu^{2+} ili u vidu kelata. Proces usvajanja je aktivan i smatra se da postoji specifičan prenositelj.

Kod usvajanja, bakru konkurenciju čine Mn, Fe i Zn, a također je zapaženo da dobra opskrbljenost biljaka dušikom i fosforom često izaziva nedostatak bakra.

Translokacija bakra je osrednja u oba pravca i to u vidu Cu-kompleksa, obično s aminokiselinama, pa ga korijen biljaka sadrži u znatnim količinama.

Biljke sadrže 2-20 ppm Cu u ST, a biljke su slabo opskrbljene bakrom ako je koncentracija $\text{Cu} < 4$ ppm.

Fiziološka uloga Cu je vrlo značajna jer je on sastavni dio ili aktivator mnogih enzima koji sudjeluju u oksidacijskim procesima (spojevi stupnja oksidacije +1, +2 i +3), ali u vodenoj sredini protoplazme stabilni su samo spojevi Cu II.

Bakar utječe na *proteosintezu*, stabilizira molekule *klorofila* i sudjeluje u sintezi *antocijana*. Ulazi u sastav *plastocijana*, *citokromoksidaze c* (transport elektrona), *fenoloksidaze* (oksidacija fenola u kinon), *lakaze* i *fenolaze* (*lignifikacija*), *hidroksilaze* (transformacija *fenilalanin* u *tirozin*), *oksidaze*, *oksidaze askorbinske kiseline*, *superoksid-dizmutaze*, više *amino-oksidge* (utječe na oksidacijsku dezaminaciju), *galakto-oksidge* itd. Za razliku od enzima koji sadrže Fe, Cu-enzimi mogu direktno reagirati s O_2 i stoga preferiraju *terminalne oksidacijske procese*.

Cu ima izražen afinitet prema proteinskoj strukturi pa je 70% bakra u biljkama vezano na proteine u kloroplastima gdje ima ulogu stabilizatora, posebice klorofila.

Značajna mu je uloga u metabolizmu dušikovih spojeva jer regulira vezivanje amonijaka na *ketokiseline*, utječe na sintezu nukleinskih kiselina, bakterijskog *legkemooglobina*, metabolizam ugljikohidrata, lignifikaciju, formiranje polena i plodnost biljaka, povećava otpornost na niske temperature i dr.

Cu djeluje u vrlo niskim konc., ali se ipak često nađe u deficitu. Kritična granica opskrbljenosti bakrom je u vegetativnim organima 1.0-3.5 ppm u ST, zavisno od biljne vrste i dijela biljke. Osjetljive biljke su pšenica, ječam, lucerna i duhan.

Simptomi manjka Cu su kloroza i nekroza lišća, odumiranje vršnih izdanaka, uvenuće, uvijanje lišća i odumiranje mladog lišća. Zbog nedovoljne lignifikacije dolazi do anatomskih promjena i gubitka *apikalne dominantnosti*, slično kao kod bora.

Suvišak bakra je vrlo rijetka pojava (> 15-30 ppm u ST), obično na kiselim tlima ili kod dugogodišnje primjene *borđoške juhe* u voćnjacima i vinogradima. Otrovnost bakra očituje se smanjenim rastom korijena i izdanaka, klorozom starijeg lišća i crvenkastomrkom rubnom nekrozom.

MOLIBDEN

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. Kisela tla s dosta slobodnog željeza i aluminijska sadrže malo molibdena.

Biljke molibden usvajaju u obliku visokooksidiranog molibdata (MoO_4^{2-} , ali i kao Mo(IV) i Mo(V)) i u biljkama egzistira kao anion pa mu pristupačnost raste porastom lužnatosti, suprotno svim drugim mikroelementima.

Konkurenti kod usvajanja su OH^- i SO_4^{2-} , dok usvajanje potpomažu Mg^{2+} i NH_4^+ .

Fiziološka uloga Mo je značajna.

Sudjeluje u *oksidaciji sulfita* (SO_3^{2-} do SO_4^{2-}) i *redukciji nitrata* te se kod nedovoljne opskrbe Mo aktivnost *nitratne reduktaze* smanjuje, opada proteosinteza, narušava se kloroplastna struktura i usporava se rast biljaka.

Zanimljivo je da se simptomi deficita Mo mogu spriječiti primjenom tungstena (W).

Nedostatak molibdena utječe na povećan sadržaj neproteinskih, topljivih oblika dušika, npr. amida, uz smanjivanje ribonukleazne aktivnosti.

Biljke sadrže vrlo malo Mo, <1 ppm (0.1-0.5 ppm u ST), a relativno veći sadržaj je u leguminozama i krstašicama.

Pokretljivost Mo u biljkama je osrednja. Kod manjka molibdena dolazi do zastoja u nitratnoj redukciji (*nitratna reduktaza*) i nedostatka reduciranih oblika dušika potrebnog za sintezu aminokiselina i proteina.

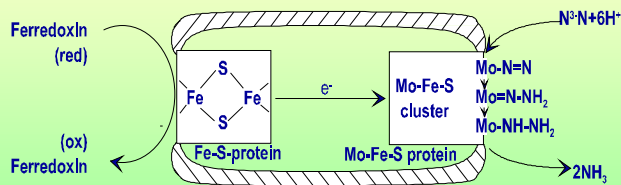
Mo je nezamjenjiv kod mikroorganizama (*nitrogenaza*) koji obavljaju fiksaciju N_2 . Također, smanjen je katabolizam aminokiselina koje sadrže sumpor (*cistein, cistin i metionin*).

Manjak Mo je rijetka pojava i prvo se zapaža na starijem lišću u obliku žutih i žutozelenih područja uz uvijanje rubova i rozetavosti kod cvjetače. Lišće je kod dikotiledona uže, deformirano i naročito suženo u donjem dijelu uz lisnu dršku.

Tipičan je simptom nedostatka kod biljaka iz porodice krstašica u obliku *kauliflorije*. Kod kukuruza ne dolazi do potpunog formiranja prašničkih antera i količina peludi se smanjuje.

Suvišak Mo je vrlo rijetka pojava (kritična granica toksičnosti je 200-1000 ppm u ST) koja se manifestira smanjenim rastom i klorozom mladog lišća.

Model nitrogenazne N₂ redukcije



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⁻, a smatra se da je prenositelj proteinske prirode. Kod usvajanja Cl antagonisti su SO₄²⁻ i NO₃⁻.

- Sadržaj Cl u tlu je vrlo promjenjiv zbog lake pokretljivosti (100-1000 kg/ha u vodotopljivom obliku) i visoke konc. u mineralnim gnojivima, a na zaslanjenim tlima često se nalazi u toksičnoj količini.
- 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 O₂ u fotooksidaciji vode PS II zavisi od Cl), ubrzava dijeljenje stanica lista, regulira stomatalnu aktivnost, utječe na premještanje ugljikohidrata, vodni režim biljaka i membranski transport H⁺.

Biljne vrste različito reagiraju na povećano prisustvo Cl u tlu nakon gnojidbe. Od strnih žita najveću koncentraciju klora podnosi zob dok su osjetljive biljne vrste vinova loza i duhan, a kod krumpira je smanjena sinteza škroba. Klor dobro podnosi šećerna repa.

Suvišak Cl dovodi do porasta turgora i smanjenja transpiracije uz pojavu sitnih i deformiranih listova.

Simptomi nedostatka nisu zapaženi u prirodnim uvjetima jer se klor lako usvaja iz tla, ali i atmosfere. U kontroliranim uvjetima nedostatak klora zapaža se prvo kao sklonost uvenuću biljaka kod nedostatka vode, a zatim se pojavljuje kloroza i bronzing.

NIKAL

Nikal je posljednji stekao status esencijalnog mikroelementa, 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 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).

Nikal je značajan za usvajanje Fe, također i u procesima klijanja sjemena, pa kod slabe opskrbe niklom biljke kasnije prelaze u reproduktivnu fazu.

Koncentracija Ni u biljkama je vrlo niska (1-10 ppm u ST), ali može lako dostići toksične granice (10-50 ppm u ST) na onečišćenim tlima, korištenjem gradskog otpada kao organskog gnojiva ili na tlima gdje matični supstrat sadrži puno nikla (npr. lapori).

Minimalne i maksimalne granične vrijednosti folijarne analize usjeva (J. Biernbaum, 1994.)

Nutrient	Min. ppm	Max. ppm
Željezo (Fe)	50	?
Mangan (Mn)	30	500
Cink (Zn)	20	100-200
Bakar (Cu)	5	20-100
Bor (Bo)	25	100-300
Molibden (Mo)	0.5	15

KORISNI ELEMENTI (beneficijalni elementi)

Između neophodnih (*esencijalnih*) i korisnih (*beneficijalnih*) elemenata ishrane granica nije uvijek i posve jasna.

KOBALT

Co je esencijalni element za **fiksaciju atmosferskog N₂** 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 (životinje) jer sudjeluje u razgradnji peroksida nastalog u različitim oksidacijskim procesima.

Co blokira rad enzima koji sadrže Fe.

Biljke sadrže obično 1-40 ppm kobalta. U živoj tvari Co lako gradi organometalne spojeve, slično Fe, Mn, Zn i Cu, te može ometati fiziološku ulogu tih elemenata kod većih koncentracija.

Kobalt je neophodan element za simbiotske N₂-fiksirajuće mikroorganizme pa kod manjka kobalta pada organska produkcija leguminoza. **Konstituent je vitamina B₁₂** koji je srodan **keminima** (npr. **kemoglobinu**).

NATRIJ

Natrij se nalazi u svim tlama (oko 2.8% u litosferi), a biljke ga usvajaju kao Na⁺.

U zaslanjenim tlama koncentracija natrija lako dostiže toksične vrijednosti. Također, veće količine natrija u tlu pogoršavaju strukturalnost tla jer djeluju **peptizatorski**, odnosno utječu na disperziju mikroagregata uz pojavu pokorice, ljepljivosti i niza poteškoća u obradi tla.

Sadržaj Na u biljkama jako zavisi od biljne vrste pa je možda esencijalni element za neke **halofite** i **biljke s C₄ tipom fotosinteze**.

Na 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 na nespecifičan način zamijeniti kalij.

Na zamjenjuje K samo u funkciji elektrolita, ali ne može zamijeniti njegove fiziološke funkcije u moduliranju rada enzima. Stoga kod **kaliofilnih biljaka** (npr. šećerna repa) natrij pokazuje pozitivan utjecaj na visinu prinosa dok kod drugih biljaka pretežito utječe negativno.

Utjecaj porasta koncentracije NaCl na rast šećerne repe, kukuruza i graha

Biljna vrsta	Konc. NaCl mmol	Suha tvar relativno	mekv/g ST			
			NaCl	Cl	K	Ca
Šećerna repa	0	100	0.1	0.05	3.3	1.6
	25	108	1.7	1.0	2.2	0.5
	50	115	2.1	1.2	2.0	0.4
	100	101	2.6	1.5	1.9	0.3
Kukuruz	0	100	0.02	0.01	1.6	0.5
	25	90	0.2	0.5	1.8	0.3
	50	70	0.2	0.6	2.0	0.3
	100	62	0.3	0.8	2.0	0.3
Grah	0	100	0.02	0.01	1.7	2.9
	25	64	0.04	1.0	2.2	3.7
	50	47	0.2	1.4	1.9	3.4
	100	37	0.4	1.5	2.2	3.6

Utvrđeno je da starije biljke usvajaju više natrija od mlađih i nakupljaju ga u vakuolama gdje sudjeluje u neutralizaciji suvišnih kiselina.

Kod dovoljne raspoloživosti Ca usvajanje natrija je smanjeno.

Uglavnom se smatra da je natrij koristan element samo za neke biljne vrste, npr. šećernu repu, duhan i lucernu.

SILICIJ

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 stijenkama pa povećava otpornost biljaka prema štetnim insektima i gljivičnim oboljenjima.

Po kemijskim svojstvima Si je sličan P i B pa se smatra da ima određenu ulogu u procesima gdje ta dva elementa sudjeluju.

Također je zapaženo da gnojiva koja sadrže Si utječu na bolje usvajanje P, vjerovatno jer Si zamjenjuje P vezan na seskviokside. Zapažena je uloga silicija i u sprječavanju toksičnosti suviška Mn, Fe i Al.

Silicij se u biljkama nalazi u obliku koloidne metasilicijske kiseline (H_2SiO_3), odnosno kao amorfni silicij $SiO_2 \cdot nH_2O$, te SiO_2 inkrustiran u stanične stijenke i u omotaču škrobnih zrna gdje je kompleksno vezan na ugljikohidrate. Strna žita sadrže znatnu količinu silicija kao i biljke koje rastu na vlažnim tlima.

SELEN

Selen je element sličan sumporu. U tlu se javlja u različitim oksidacijskim stupnjevima (II: Se^{2+} , 0, IV: SeO_3^{2-} i VI: 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 cisteinu i metioninu i enzimima koji sadrže sumpor (npr. *ATP sulfurilaza*).

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 *glutacion peroksidaze*).

ALUMINIJ

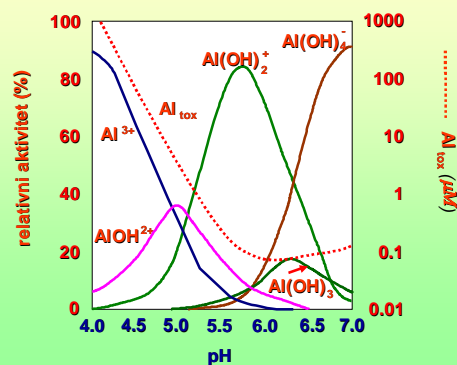
Aluminij je jedan od najzastupljenijih elemenata litosfere (8%), sudjeluje u građi sekundarnih minerala i u vodenoj fazi tla ga može biti slobodnog ispod pH 5.5.

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. Npr., kritična koncentracija kod soje je 5-9 μM (10% redukcije prinosa), a nodulacija prestaje već kod 0.4 μM .

Fitotoksični efekti $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (Al^{3+} po konvenciji) zapažaju se općenito ispod pH 4.5 kada treba obvezno izvršiti kalcizaciju ili primjeniti gips (CaSO_4 sulfatizacija), odnosno rabiti superfosfat pri čemu nastaju netoksični spojevi $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (primjenom sirovih fosfata u tako kiselim tlama, npr. fluorapatita, 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 $30 \mu\text{M Al}^{3+}$).

Toksičnost aluminija zavisno od pH (Marschner)



VANADIJ, IOD, TITAN, LANTAN I CER

Biljna tvar sadrži ultra male količine i drugih elemenata kao što su vanadij, iod, titan, lantan, cer i dr.

Vanadij (V) i titan (Ti) neophodni su elementi za neke mikroorganizme i alge, a kod viših biljaka vjerojatno sudjeluju kao katalizatori različitih fizioloških procesa.

U posljednje vrijeme ispituju se povoljni efekti lantana (La) i cera (Ce) na rast i tvorbu prinosa biljaka.