

Gluhić, D.¹

stručni rad

Željezo u gnojidbi poljoprivrednih kultura

Željezo u tlu

Željezo je vrlo česti element u zemljinoj kori, koji se javlja u vrlo različitim oblicima. Prema Menegel i Kirkby (1987) u zemljinoj kori nalazi se oko 5 masenih % željeza. Najčešće su to primarni oksidi hematit (Fe_2O_3), ilmenit ($FeTiO_3$) te magnetit (Fe_3O_4). U sedimentima se često javlja u obliku Fe-oksida i siderita ($FeCO_3$).

Količina topivog (biljni pristupačnog) Fe u tlu je vrlo niska, pogotovo u usporedbi s visokom količinom ukupnog Fe u tlu. **Topivi oblici željeza su: Fe^{2+} , Fe^{3+} i $FeOH^{2+}$.** U dobro aeriranim tlima količine Fe^{2+} su vrlo niske. U tlima s visokim pH vrijednostima dominantni oblik željeznog iona je Fe^{2+} (Mengel i Kirkby, 1987). **U zbijenim, slabo prozračnim tlima, odnos između oblika Fe^{3+}/Fe^{2+} predstavlja vrlo važan parametar za procjenu pogodnosti rasta biljaka.** U takvim uvjetima dominantan je proces redukcije, kada se različiti oblici Fe-oksida reduciraju u Fe^{2+} oblik, te zbog specifičnosti procesa redukcije i utroška H^+ iona dodatno povišuju pH vrijednost tla (Mengel i Kirkby, 1987). Suprotan slučaj je povećana aeracija tla (kod popravka vodozračnih odnosa u tlu) kada se smanjuje pH vrijednost tla zbog procesa oksidacije Fe^{2+} u Fe^{3+} oblik. Osim anorganskih oblika, željezo se u tlu može javljati i u organskim kompleksima (Mengel i Kirkby, 1987).

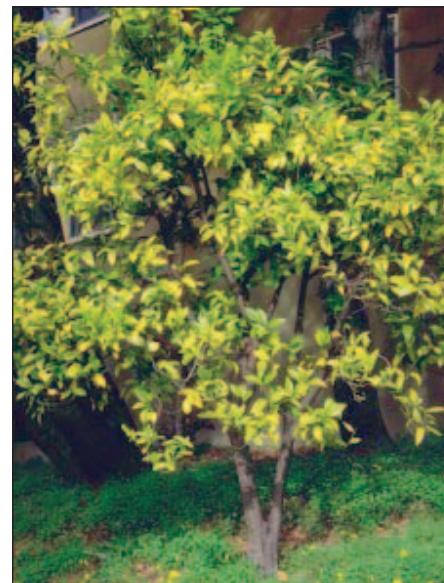


Slika 1. Mineral hematit – najčešći mineralni oblik željeza u prirodi



Slika 2. Karbonatna tla – tla s vrlo malom količinom biljni pristupačnog željeza

Karbonatna tla često sadrže veće količine ukupnog željeza, međutim vrlo male količine su u biljni pristupačnom obliku. **Na tlima s visokim pH vrijednostima dolazi do intenzivne tvorbe željeznih spojeva, $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_3$ i $Fe(OH)_4^-$ koji su slabo topivi i glavni su razlog slabe opskrbljjenosti biljke željezom na karbonatnim tlima.** Topivost Fe spojeva najniža je pri pH vrijednosti tla od 7,4-8,5 (Lindsay i Schwab, 1982, cit. prema Mengel



Slika 3. Klorozna lista limuna - najčešći simptom nedostatka željeza na karbonatnim tlima

i Kirkby, 1987). Iako su simptomi kloroze najčešće povezani s količinom željeza u listu, česti su slučajevi da ne postoji veza između intenziteta kloroze na karbonatnim tlima i količine željeza u listu. Takvi se slučajevi u praksi nazivaju i "paradoks željezne kloroze" (Bavaresco 2001, Romheld, 1997, Romheld 2000). Jedan od uspješnijih načina rješavanja problema željezne kloroze kod vinove loze je izbor sorata i podloga koje podnose više vapna u tlu (Alcantara i sur., 2003, Brancadoro i sur., 1992, Zocchi i sur., 1992, Charlson i sur., 2003, Dell'Orto i sur., 2000, Ksouri i sur., 2005). Osim slabog rasta listova i izboja, kod biljaka koje imaju izražene simptome nedostatka željeza, dolazi i do reduciranih rasta korijena. Biljke koje imaju nedostatak željeza u biljnom tkivu akumuliraju značajno veće količine organskih aniona, aminokiselina i nitrata, kao posljedicu inhibicije rasta i sinteze proteina (Brancadoro i sur., 1995). Mengel i Kirkby (1987)

navode da većina kulturnih biljaka zahtjeva manje od $0,5 \mu\text{g g}^{-1}$ tla raspoloživog željeza u zoni rasta korijena, gdje se količina ukupnog željeza kreće oko $20.000 \mu\text{g g}^{-1}$ tla. Isti autor navodi da za optimalnu opskrbu biljaka željezom, koncentracija željeza u "mass flow" odnosno vodenom toku mora iznositi najmanje 1 mmol m^{-3} , što se postiže samo pri niskim pH vrijednostima u tlu. **Međutim za dobru opskrbu biljaka željezom, važnu ulogu u tlu imaju organski kompleksi (helati) koje biljka može lako usvojiti (Marshner, 1995).**

Fiziološka uloga željeza

Da bi biljka mogla usvajati željezo, ono se mora reducirati. Redukcija željeza ovisi o pH vrijednostima i značajno je veća pri nižim pH vrijednostima (Marshner, 1995). Isti autor u svojim istraživanjima grupira biljne vrste u dvije grupe – "Fe inefficient" odnosno "Fe neuchinkovite" biljke koje su jako osjetljive na stres nedostatka željeza te "Fe efficient" odnosno "Fe učinkovite", uglavnom biljke iz porodica trava, kod kojih se vrlo rijetko javljaju simptomi Fe kloroze. Biljke iz grupe "Fe učinkovitih" biljaka raznim fiziološkim procesima osiguravaju dobru opskrbu željezom i u uvjetima izraženog stresa.

U procesu usvajanja Fe iz tla često se javlja kompeticija s ostalim kationima, kao što su Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} i K^+ . Teški metali poput Cu i Zn, čine naročito izražene probleme jer se vrlo lako izmjenjuju s ionom Fe u organskim Fe-kompleksima (Mengel i Kirkby, 1987).

Željezo je u biljni slabo pokretno. Simptomi nedostatka se prvo uočavaju na mladom

¹ dr.sc. David Gluhić, Veleučilište Rijeka, Poljoprivredni odjel Poreč, Carla Huguesa 6, Poreč

lišću, koje se željezom opskrbljuje preko kislem skog toka. Glavni oblik željeza u transportu biljkom je Fe-citrat. Biokemijska uloga željeza u biljci je značajna. **Ion Fe je sastavni dio molekule klorofila**, a osim toga sudjeluje u radu različitih enzima; katalaze, peroksidaze, citokrom-oksidaze i raznih citokrom enzima (Mengel i Kirkby, 1987). Iako je važan u pigmentu klorofila, samo se oko 0,1% od ukupnog Fe u biljci nalazi u molekuli klorofila. Ostatak željeza se nalazi vezan u Fe-fosfo-proteinima koji se još nazivaju i fitoferitini. Hyde i sur., (1963, cit. prema Mengel i Kirkby 1987) utvrdili su da fitoferitini služe kao zaliha Fe u biljci. Kod zelenih biljaka utvrđena je pozitivna korelacija između količine klorofila i količine Fe u listu. Jednako tako, biljke dobro opskrbljene Fe imaju značajno intenzivniju aktivnost enzima katalaze i peroksidaze. Neki autori navode (Fregoni 1998, Marschner, 1995) da kod nedostatka Fe u listu dolazi do značajnog smanjenja dušične proteinske frakcije, dok istovremeno raste količina topivih organskih dušičnih spojeva. **Nedostatak Fe u biljci uočava se pojavom kloroze na mladom lišću.**

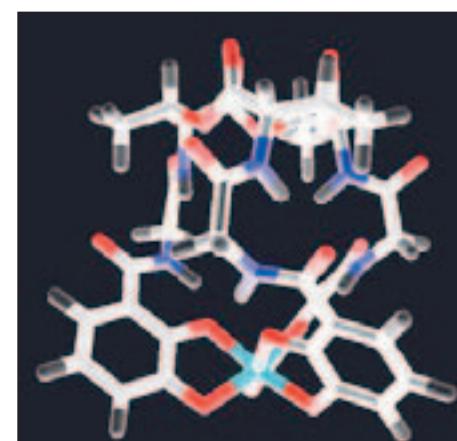
Prema podacima koje navodi Jackson (2000) optimalna opskrbljenost vinove loze Fe iznosi 100-200 mg kg⁻¹, dok se simptomi nedostatka uočavaju pri količinama nižim od 50 mg kg⁻¹. Toksičnost Fe se rijetko javlja, a uglavnom su to količine preko 500 mg kg⁻¹ (Jackson, 2000).

Osobitu važnost u opskrbi biljke željezom iz tla imaju molekule naziva, siderofore. Riječ je o organskoj molekuli koja tvori kompleksni spoj s ionom Fe te ga tako čini usvojivim od strane biljaka i mikroorganizama (Powel i sur., 1983). U kemijskom smislu radi se o molekuli hidroksiamične kiseline (eng. hydroxamic acid). Molekula slične građe siderofora je molekula ferikroma. Radi se o složenijoj molekuli, prekursoru siderofore, koja sadrži tri molekule hidroksiamične kiseline (Powel i sur., 1983).

Jednako tako, građa korijena predstavlja značajnu ulogu u mogućnosti usvajanja željeza. Clarkson i Sanderson (1978) navode da **samo vršna zona korjenove dlačice ima mogućnost usvajanja željeza**, dok ostali, bazni dijelovi nemaju tu mogućnost. Stoga je razvijenost mase korijena osobito važna u prevenciji pojave željezne kloroze.



Slika 4. Kloroze vinove loze na karbonatnim tlima Pleševičkog vinogorja (Jastrebarsko)



Slika 5. Prostorni model molekule siderofore



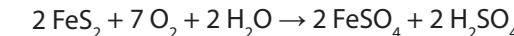
Slika 6. Zelena galica – kristalna sol

Željezna gnojiva

Fe-sulfat ili zelena galica

Željezov (II) sulfat, FeSO₄ x 7H₂O, dobiva se u obliku svijetlozelenih monoklinih prizama iz otopine željeza u sumpornoj kiselini; u tehnici se dobiva i oksidacijom pirita na vlažnom zraku, a otpada u znatnim količinama kao sporedni proizvod pri cementaciji bakra, pri dobivanju kositra, pri proizvodnji krom alauna i titanskog bjelila; najvažnija je tehnička željezna sol i služi za dobivanje drugih spojeva željeza, također za proizvodnju tinte, za uništavanje štetnika (insekticid) i korova, u bojadisarstvu i kožarstvu, za dezinfekciju i dezodorizaciju, za konzerviranje drveta, u veterinarskoj medicini kao adstringens itd.

Željezov(III) sulfat, Fe₂(SO₄)₃, tvori bijeli ili sivobijeli prah koji se u vodi polako topi, a na zraku se raskvasuje dajući smeđu tekućinu; dobiva se tako da se kisela otopina zelene galice oksidira dušičnom kiselinom; služi kao močilo u bojadisarstvu, u proizvodnji berlinskog modrila i željeznih alauna, koji se upotrebljavaju u bojadisarstvu, fotografiji i kemikalijskoj analizi. Postoji više načina dobivanja, od kojih se dosta često koristi proces oksidacije pirita (uz nusprodukt sumporne kiseline):



U poljoprivrednoj proizvodnji se najčešće koristi naziv **ZELENA GALICA**. Na tržištu se nalazi u obliku zelenih kristala, te je najveći proizvođač na našim prostorima Cinkarna iz Celja (Slovenija). Prosječna maloprodajna cijene 1 vreće (25kg) je oko 100,00-150,00 kn (cijena na dan 27.7.2012).

Koristi se kao gnojivo za različite poljoprivredne kulture. **Najčešće kao folijarni tretman protiv željezne kloroze** (na vinovoj lozi i ostalim drvenastim kulturama), zatim zalijevanjem u tlo s vodenom otopinom (za zakiseljavanje tla kod drvenastih kultura te ukrasnog bilja (najčešće rododendorna) te za **suzbijanje mahovine na travnjacima**. Isto tako, preporučuje se redovita primjena, kod jagodičastog voća (malina, kupina, borovnica, ribiz).



Slika 7. Zelena galica (kemijski sastav: željezo-sulfat heptahidrat (FeSO₄ x 7H₂O) minimalno 95%, sadrži 19% čistoq Fe²⁺)

Fe-HELATI

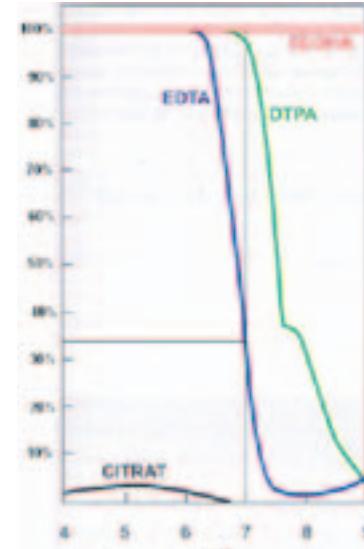
Raspoloživost željeza (Fe) u tlu usko je povezana s pH reakcijom tla. Kod povećanja pH vrijednosti (alkalizacije tala različitim solima; povećana količina vapna u tlu) raspoloživost i mogućnost usvajanja Fe-iona se značajno smanjuje. S druge strane, smanjenjem pH vrijednosti tala (zakiseljavanjem, ispiranjem baza (kalcija)) raspoloživost i mogućnost usvajanja Fe-iona značajno raste.

Nedostatak željeza u biljci se najočitije uočava kao pojava žutila (kloroze) mladog lišća. **Pojava kloroze je najčešćalija na tlima koja sadrže visoke količine vapna (karbonata), gdje je pH vrijednost u rangu od 7,5-8,2.** U tim uvjetima, potrebno je biljku opskrbiti željezom putem tla, najučinkovitije primjenom Fe-helata. Osim visoke količine vapna u tlu, **usvajanje željeza iz tla ograničava i visoka količina fosfora u tlu.**

Na tržištu nekoliko vrsta Fe-helata, ovisno o namjeni i načinu gnojidbe.

Za primjenu putem tla preporučuje se Fe-EDDHA helatni oblik. Radi se o helatnom obliku koji je vrlo stabilan u tlu, te je visoko pristupačan u najširem pH rangu, čak do pH vrijednosti 9,0 (alkalizirana/zaslanjena tla). Međutim, radi se o najskupljem helatnom obliku gnojiva. Na tržištu postoje u obliku granula, tekuće te praškasto gnojivo. **Za bolju učinkovitost gnojivu se dodaju huminske kiseline (npr. gnojivo Sequifill HU 5.0T, distributer Sjeme d.o.o., Split).**

Za folijarnu primjenu preporučuju se ostala dva oblika: Fe-DTPA i Fe-EDTA. Za razliku od prije spomenutog oblika, ovi su oblici manje stabilni, te im se pristupačnost u tlu značajno smanjuje porastom pH vrijednosti tla, te se stoga mogu vrlo limitirano koristiti u gnojidbi putem tla. Iskoristivost Fe-DTPA helatnog oblika u tlu pri pH vrijednosti od 7,0 je svega oko 35% (Slika 1). Stoga se preporučuju za folijarnu gnojidbu. Kod folijarne primjene potrebno je paziti na tvrdoču vode (karbonati u vodi) jer se kod miješanja u tvrdoj vodi stvaraju netopivi oblici koja biljka ne može usvojiti. Isto tako, vrlo su kratke stabilnosti na svjetlu. Za preventivnu primjenu preporučuje se primjena Fe-DTPA healtog oblika je se brže usvaja u list. Na tržištu se nalaze u tekućem ili praškastom obliku. Za bolju učinkovitost kod folijarne primjene, preporuča se u otopinu dodati UREU (do 1%) ili primijeniti zajedno sa Mn-helatom. **Postoji izraziti sinergizam (pozitivno međusobno djelovanje) para Fe-Mn.**



Slika 8. Stabilnost pojedinih oblika Fe-helata pri različitim pH vrijednostima substrata (tla, vode za folijarnu gnojidbu)

Literatura

- Alcantara E., Cordeiro A.M., Barranco D. (2003) Selection of olive varieties for tolerance to iron chlorosis, J. Plant Physiology, 160:1467-1472
- Bavaresco L. (2001) Portineste e nutrizione minerale della vite, VigneVini, 11;53-62
- Brancadoro L., Mastromauro F., Valenti L., Scienza A. (1992) Physiological bases of iron chlorosis resistance applied to grape rootstock breeding. U: Proceedings of the IV International symposium on grapevine physiology, Torino, Italy, 335-338
- Charlson D.V., Ciancio S.R., Shoemaker R.C. (2003) Associating SSR markers with soyabean resistance to iron deficiency chlorosis, J. Plant Nutrition, 10-11:2267-2276
- Clarkson D.T. i Sanderson J. (1978) Sites of absorption and translocation of iron in barley roots. Tracer and micro-autoradiographic studies. Plant Physiology 61, 731-736
- Dell'Orto M., Brancadoro L., Scienza A., Zocchi G. (2000) Use of biochemical parameters to select grapevine varieties resistant to iron-chlorosis, J. Plant Nutrition, 11-12:1767-1775
- Fregoni M. (1998) Viticoltura di qualità, Informatore agrario, Italy
- Jackson R.S. (2000) Wine Science, Principle, Practice, Perception, Academic Press, New York
- Ksouri R., Gharsalli M., Lachaa M. (2005) Physiological responses of Tunisian grapevine varieties to bicarbonate-induced iron deficiency, J. Plant Physiology, 162:335-341
- Marshner H. (1995) Mineral Nutrition of Higher Plants, Academic Press, San Diego, SAD
- Mengel K. i Kirkby E.A. (1987) Principles of plant nutrition, International Potash Institute, Basel, Švicarska
- Powell P.E., Szaniawski P.F. i Reid C.P.P. (1983) Confirmation of occurrence of hydroxamate siderophores in soil by novel Escherichia coli bioassay, App. Environ. Microbiol. 46, 1080-1083
- Romheld V. (1997) The chlorosis paradox: Fe inactivation in leaves as a secondary event in Fe deficiency chlorosis. U: 9th International Symposium on Iron Nutrition and Interaction in Plants, Hohenheim, Njemačka
- Romheld V. (2000) The chlorosis paradox: Fe inactivation as a secondary event in chlorotic leaves of grapevine, J. Plant Nutrition, 11-12:1629-1643
- Zocchi G., Rabotti G., Scienza A., Brancadoro L., Piagnani C., Mastromauro F., Giorgio A., Failla O. (1992) Iron acquisition in higher plants, some physiological aspects of early selection of grapevine varieties resistant to iron chlorosis. U: Proceedings of the IV International symposium on grapevine physiology, Torino, Italy, 329-333
- voćarski centar
IVKOVIC**
- Voćarski Centar - Ivković d.o.o.
Savska 183, Zagreb,
E-mail: vocarski-centar@zg.t-com.hr
tel.: 01/3691 007, fax: 01/3691 008
- Stručni savjeti iz voćarstva i vinarstva
 - Prodaja voćnih sadnica, loznih cijepova i ukrasnog bilja
 - Stručna pomoć u podizanju vaših nasada
 - Konsulting - inženjering
 - Izrada studija i expertiza
 - Vlastiti rasadnik voćnog sadnog materijala
 i matičnih nasada
 - Najsuvremenije plantaže jabuka
 s preko pedeset sorti u pokusu
 NOVO U PONUDI! - 100% prirodnji sok iz jabuka