

Utjecaj gnojidbe sintetskim zeolitima na mineralni sastav lista masline sorte Leccino

Influence of synthetic zeolites fertilization on Leccino olive leaf mineral composition

I. Pasković, Mirjana Herak Ćustić, Marija Pecina, J. Bronić,
B. Subotić, Katarina Hančević, T. Radić

SAŽETAK

Na alkalnim, karbonatnim tlima, zbog formiranja teško topivih spojeva, smanjena je dostupnost cinka (Zn), mangana (Mn), i željeza (Fe). Razlog tomu je pored visokog pH i visoka koncentracija aktivnog vapna u tlu koje blokira primanje navedenih hraniva.

Cilj ovog istraživanja bio je utvrditi utjecaj gnojidbe sintetskim zeolitima na mineralni sastav lišća masline *Olea europaea* L. sorte Leccino uzgajane na alkalnom, karbonatnom tlu. U tu svrhu provedeno je istraživanje, u vegetacijskoj komori, u trajanju od 200 dana. Gnojidba Zn, Mn i Fe obavljena je u obliku sintetskog zeolita A (ZA), u kojem su ionskom zamjenom Na ioni zamijenjeni kationima Zn^{2+} , Mn^{2+} i Fe^{2+} (Fe^{3+}).

Temeljem rezultata istraživanja vidljivo je da je pri tretmanu zeolitima utvrđena statistički značajno veća koncentracija Mn u listu masline dok koncentracije Fe i Zn u listu masline nisu pokazale signifikantnu razliku između tretmana sa ili bez primjene zeolita.

Ključne riječi: Cink (Zn), Mangan (Mn), Maslina, Zeolit A, Željezo (Fe)

ABSTRACT

Due to the formation of precipitous compounds, availability of Zn, Mn, Fe is reduced in alkaline, calcareous soils. Beside high pH values, high active lime content is the reason for lower uptake of the above mentioned nutrients.

Thus, the objective of this trial was to define the impact of synthetic zeolites fertilization on leaf mineral content of olive leaves (*Olea europaea* L. cv Leccino) grown in the alkaline, calcareous soil. For this purpose, an experiment was conducted in the vegetation chamber, in the period of 200 days. Fertilization with Zn, Mn, Fe was carried out in the form of synthetic zeolite A (ZA), in which the original Na^+ ions from zeolite A were exchanged with Zn^{2+} , Mn^{2+} and Fe^{2+} (Fe^{3+}) ions from solutions.

Results showed that zeolite fertilization significantly increased Mn content in olive leaf, while Fe and Zn leaf concentrations did not show any significant difference between zeolite treated and untreated olives.

Key words: Iron (Fe), Manganese (Mn), Olive, Zinc (Zn), Zeolite A

UVOD

Reakcija tla najvažniji je čimbenik koji kod biljaka regulira usvajanje hraniva, a time i pojavu deficijencija (Herak Ćustić i sur., 2005.). U alkalnim, karbonatnim tlima, koja pokrivaju više od 30% zemljine površine, pH je određen prisutnošću CaCO_3 koji puferira tlo u pH rasponu od 7,5-8,5 (Marschner, 2003.). U navedenom rasponu reakcije tla, česte su deficijencije Zn, Mn i Fe. U tim uvjetima, navedeni mikroelementi formiraju teško topive spojeve koji značajno smanjuju njihovu dostupnost biljkama (Obreza i sur., 1993.) te su stoga biljci dostupne vrlo male količine topivog Zn, Mn i Fe. Naime, u otopini tla, koncentracije Zn^{2+} , Mn^{2+} i Fe^{2+} smanjuju se i do 100 puta za svaki jedinični porast pH vrijednosti, dok u istim uvjetima Fe^{3+} smanjuje svoju topljivost i do 1000 puta (Rengel i sur., 1999.).

Najpoznatija anorganska Zn, Mn i Fe gnojiva su njihove sulfatne (ZnSO_4 , MnSO_4 , FeSO_4 i $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) i oksidne forme (ZnO , MnO). Široka aplikacija ovih spojeva putem tla za korekciju deficijencije cinka, mangana i željeza na karbonatnim tlima nije učinkovita, jer u relativno kratkom vremenu nakon aplikacije visoki pH tla čini takve forme Zn, Mn, Fe nedostupne biljkama za rast. S druge pak strane, upotreba helata Zn i Fe je skupa, a helat Mn ima ograničenu učinkovitost te stoga njegovo korištenje nije uobičajeno (Imas, 2000).

Zeoliti su hidratizirani mikrokristalni alumosilikati trodimenzionalne strukture, koja se sastoji od tetraedara $[\text{SiO}_4]^{4-}$ međusobno povezanih preko zajedničkih kisikovih atoma u prostoru tvoreći čvrstu mrežu, protkanu šupljinama koje su povezane kanalima (Breck, 1964). Atomi Si mogu se u mreži zeolita izomorfno zamijeniti atomima Al tako da osnovna rešetka prostorne mreže nosi negativni naboj koji je kompenziran tzv. mobilnim (zamjenjivim) kompenzacijskim kationima (Breck, 1964.). Iako zeoliti u kojima su originalni kompenzacijski kationi zamijenjeni sa Zn, Mn i Fe imaju potencijal djelovanja kao sporo otpuštajuća gnojiva, malo istraživanja je usmjereno na takvu primjenu (Ming i Allen, 2001.). Mitov i sur. (1995.) smatraju da klinoptilolit i sintetski zeoliti mogu djelovati kao sporo otpuštajuća gnojiva za Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} i Mn^{2+} dok Pode i sur. (1998.) navode da prirodni

klinoptilolit obogaćen ionima Zn, Mn i Fe otvara mogućnost razvoja ekološki prihvatljive tehnologije proizvodnje za gnojiva sa superiornim kemijskim karakteristikama.

Maslina (*Olea europaea* L.) je vrlo važna drvenasta kultura, posebno u području Mediterana (Chatzistathis i sur., 2010.)^a. U Dalmaciji, upravo na alkalnim tlima, uzgaja se kao jedna od vodećih kultura (Bulj i sur., 2011.). U Republici Hrvatskoj Leccino je najzastupljenija introducirana sorta masline (Vuletin i sur., 2011.). Utjecaj gnojidbe na mineralni sastav lišća i ploda masline proučavali su razni autori. Najčešće je istraživana primjena N, K i B gnojiva (Perica, 1996.; Restrepo-Diaz i sur., 2008.; Fernandez-Esobar i sur., 2009.) dok su dostupni podatci o gnojidbi Zn, Mn i Fe znatno rjeđi.

Zbog navedenih razloga, cilj ovog rada bio je utvrditi utjecaj gnojidbe mješavinom modificiranih sintetskih zeolita tipa A (ZA) napunjenih kationima Zn^{2+} , Mn^{2+} i Fe^{2+} (Fe^{3+}) na mineralni sastav lista masline sorte Leccino na alkalnom, karbonatnom tlu.

MATERIJALI I METODE

Priprema modificiranog zeolita obavljena je u Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu. Industrijski proizveden zeolit A (ZA) modificiran je posebno razvijenim postupkom ionske zamjene na tankom sloju (Biškup i Subotić, 1999.; Biškup i Subotić, 2000.), tako da su se dobili zeoliti u kojima su originalni kompenzacijski kationi (Na^+) potpuno zamijenjeni s Zn^{2+} (Zn-ZA), Mn^{2+} (Mn-ZA) i Fe^{2+} (Fe^{3+}) (Fe-ZA) ionima.

Ukorijenjene reznice masline *Olea europaea* L. sorte Leccino posađene su u lonce zapremine 3,6 l koji su sadržavali alkalno tlo (pH_(KCl) 7,4 s 41,6% $CaCO_3$) u koje je dodano po 1 g uree i 2 g KCl. U lonce predviđene za gnojidbeni tretman dodano je po 21,6 g mješavine zeolita – Zeolit A mix, i to po 7,2 g Zn-ZA, Mn-ZA, Fe-ZA dok su ostali lonci – bez dodatka zeolita služili kao kontrola. Biljke su tijekom 200 dana rasle u vegetacijskoj komori u Institutu za jadranske kulture i melioraciju krša, Split, pri temperaturi 22–25°C, u uvjetima trajanja dana 16 h i noći 8 h te relativnoj vlažnosti zraka 50-70 %. Biljke su navodnjavanje s 200 ml vode jedan put tjedno.

Pokus je proveden po slučajnom bloknom rasporedu s 2 gnojidbena tremana (Zeolit A mix i Kontrola) u 4 ponavljanja na ukupno 32 biljke (2 gnojidbena tretmana x 4 ponavljanja x 4 biljke).

Nakon 200 dana uzorkovano je lišće masline sa središnjeg dijela mladice. Također su uzorkovane mladice, korijen i ostatak lišća, te im je određena svježa masa. Uzorci biljnog materijala su sušeni na 75°C do postizanja konstantne

mase. Nakon sušenja svi uzorci su izvagani. Uzorci lišća namijenjeni za kemijske analize samljeveni su u fini prah, a dobiveni biljni materijal korišten je za daljnje analize minerala.

Nakon digestije lišća s koncentriranom HNO₃ i HClO₄ (Milestone 1200 Mega Microwave Digester) P je određen spektrofotometrijski, K plamenofotometrijski, sadržaji kalcija (Ca), magnezija (Mg), željeza (Fe), cinka (Zn) i mangana (Mn) su određeni atomskom apsorpcijskom spektrofotometrijom – AAS (AOAC, 1995).

Podaci su statistički obrađeni dvosmjernom analizom varijance.

REZULTATI I RASPRAVA

Utjecaj zeolitnog gnojidbenog tretmana na mineralni sastav lišća masline *Olea europaea* L. sorte Leccino prikazan je u Tablici 1.

Primjena sintetskih modificiranih zeolita (Zeolit A mix) signifikantno je povećala koncentraciju Mn u listu masline. Sličan, statistički značajan porast koncentracije Zn i Cu u listu špinata (*Spinacia oleracea* L. cv. Matador) nakon primjene modificiranih sintetskih zeolita sa Zn i Cu navode i Puschenreiter i Horak (2003.). Naime, pri pregledu dostupne literature zamijećena su tek rijetka istraživanja o primjeni sintetskih modificiranih zeolita kao gnojiva s «umetnutim» željenim kationom. Međutim, dosad nije istražena mogućnost primjene modificiranih sintetskih zeolita u ishrani masline. Prema Bouatu (1968., citirano prema Lasram i Tnani, 1992.) srednja vrijednost Mn u listu masline u zemljama Mediterana kreće se oko 36 mg/kg suhe tvari (ST), što je u skladu s vrijednošću kontrole, a niže od vrijednosti Mn u zeolitnom gnojidbenom tretmanu ovog istraživanja (Tablica 1). Chatzistathis i sur. (2010)^b navode da je koncentracija Mn u listu u ovisnosti o vremenu uzorkovanja što je u suglasnosti s istraživanjem Ferenandez Escobar i sur. (1999.) koji su pratili dinamiku kretanja minerala u listu masline u ovisnosti o alternativnoj rodosti

Tablica 1. Mineralni sastav suhe tvari listova masline

Table 1. Olive leaves mineral composition on dry weight (DW) basis

Tretman	P %	K %	Ca %	Mg %	Zn mg/kg	Mn mg/kg	Fe mg/kg
Kontrola	0,06	1,45	1,45	0,11	28,63	38,03	40,95
Zeolit A mix	0,06	1,45	1,43	0,11	28,15	64,50	42,35
Signif.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	**	n.s.

n.s. razlika nije signifikantna; ** signifikantna razlika uz P<0,01

masline. Istraživanja navedenih autora pokazuju velike razlike u kretanju koncentracije Mn u listu i to u rasponu od 30 do 65 mg/kg ST, što odgovara našim vrijednostima. Također, Chatzistathis i sur. (2010.)^b primjećuju različite koncentracije Mn u listu, ovisno o tipu tla koje se koristi.

Iako nisu zamijećene signifikantne razlike u masi svježe i suhe tvari listova, mladica i korijena između kontrole i zeolitnog gnojidbenog tretmana možemo uočiti njihov relativni porast pri tretmanu s modificiranim zeolitima (Tablica 2.). Mangan, naime, djeluje kao kofaktor i aktivira oko 35 različitih enzima. Većina tih enzima katalizira oksidaciju-redukciju, dekarboksilaciju i hidrolitičke reakcije. Mangan-protein u fotosistemu II i MnSOD najbolje su proučeni enzimi s manganom. Kod viših biljaka proces fotosinteze, a naročito oslobađanje fotosintetskog O₂, je najosjetljiviji na deficijenciju mangana. Kod biljaka s deficijencijom Mn smanjen je rast korijena (Marschner, 2003.).

Tablica 2. Masa svježe i suhe tvari listova, mladica i korijena

Table 2. Fresh and dry weight (g) of olive leaves, stems and root

Tretman	Svježa tvar (g) po biljci			Suha tvar (g) po biljci		
	list	mladica	korijen	list	mladica	korijen
Kontrola	6,02	3,20	5,19	2,46	1,28	0,89
Zeolit A mix	6,37	3,34	5,74	3,49	1,55	1,02
Signif.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.

n.s. razlika nije signifikantna

Koncentracija Zn i Fe (Tablica 1.) nije se značajno razlikovala između kontrole i zeolitnog gnojidbenog tretmana. U našem istraživanju, koncentracije Fe bile su manje od optimalnih vrijednosti koje za Fe iznose od 50 do 150 mg/kg ST (Therios, 2009.). Dobivene vrijednosti isti autor klasificira kao relativno nedostatne za ishranu masline. Po Bouatu (1968, citirano prema Lasram i Tnani, 1992.) minimalna količina Fe u mediteranskim zemljama iznosi 40 mg/kg ST što je u suglasnosti s našim podacima, neovisno o gnojidbenom tretmanu. Isti autor navodi da uobičajene vrijednosti Zn iznose 23,5 mg/kg ST, što je također u skladu s rezultatima ovog istraživanja. Razlike u usvajanju pojedinih elemenata, Mn odnosno Zn i Fe, prilikom primjene modificiranih sintetskih zeolita moguće je objasniti postojanjem antagonizma između Zn, Mn i Fe. Naime, čini se da je upravo antagonistički odnos između Zn, Fe i Mn rezultat kompeticije za apsorpcijska mjesta na korijenu biljaka (Loneragan i Webb, 1993). Također, na karbonatnom tlu, unatoč prisutnosti značajnih količina željeza u rizosferi, željezo može ostati zarobljeno u apoplastu korijena

(Tagliavini i Rombola, 2001; Herak Ćustić i sur., 2012.). Vrijednosti P i Mg (Tablica 1.) u skladu su s minimalnim vrijednostima koje navodi Bouat (1968, citirano prema Lasram i Tnani, 1992), dok vrijednosti Ca i K odgovaraju prosječnim odnosno maksimalnim vrijednostima u listu masline kako je naznačio isti autor.

ZAKLJUČAK

Primjena mješavine modificiranih zeolita ZA-Zn, ZA-Mn i ZA-Fe značajno je povećala koncentraciju Mn u listu masline (*Olea europea* L.) dok za ostale proučavane minerale nije utvrđena statistički značajna razlika u odnosu na kontrolu. Povećanje Mn ukazuje na mogućnost korištenja ZA-Mn kao učinkovitog gnojiva u tlima visoke pH vrijednosti. Istraživanje utjecaja modificiranih sintetskih zeolita na maslinu nastaviti će se uspoređivanjem pojedinačne aplikacije ZA-Mn s odgovarajućim manganovim folijarnim gnojivom, te razjašnjavanjem mehanizama i dinamike njihovog usvajanja.

LITERATURA

- AOAC (1995): Official method of analysis of AOAC International. AOAC international, Arlington.
- BIŠKUP, B, SUBOTIĆ, B. (1999): Kinetics of Continuous Exchange of Zn^{2+} Ions from Solution with Na^+ Ions from Thin Layers of Zeolite A. Stud. Surf. Sci. Catal. 125: 745-752.
- BIŠKUP, B, SUBOTIĆ, B. (2000): Development of a Simplified Model of Dynamic Exchange of Cations in a Thin Layer of Zeolite. Phys. Chem. Chem. Phys. 2: 4728-4733.
- BRECK D.W. (1964): Crystalline molecular sieves. J. Chem. Educ. 41: 678-689.
- BULJ M., BRKLJAČA M., MILIŠIĆ S., BOGDANOVIĆ I., URLIĆ B., PASKOVIĆ I. (2011): Prijemna knjiga kemijskih analiza tla za razdoblje 2003-2011. Institut za Jadranske kulture i melioraciju krša, Split.
- CHATZISTATHIS T., THERIOS I., DIAMANTIDIS G. (2010)^a: Polyphenol oxidase activity of two olive (*Olea europaea* L.) cultivars as an early criterion of Mn toxicity. J Sci Food Agric 90: 676-682.

- CHATZISTATHIS T., THERIOS I., ALIFRAGIS D., DIMASSI K. (2010)^b: Effect of sampling time and soil type on Mn, Fe, Zn, Ca, Mg, K and P concentrations of olive (*Olea europaea* L., cv. 'Koroneiki') leaves. *Scientia Horticulturae* 126: 291–296.
- FERNANDEZ-ESCOBAR R., MORENO R., GARCIA-CREUS M. (1999): Seasonal changes of mineral nutrients in olive leaf during the alternative-bearing cycle. *Scientia Horticulturae* 82: 25-45.
- FERNANDEZ-ESCOBAR R., MARIN L., SANCHEZ-ZAMORA M.A., GARCIA-NOVELO J.M., MOLINA-SORIA S., PARRA M.A. (2009): Long term effects on N fertilization on cropping and growth of olive trees and on N accumulation in soil profile. *Europ. J. Agronomy* 31: 223-232.
- HERAK ĆUSTIĆ M., ČOGA L., ĆOSIĆ T., PETEK M., POLJAK M., JURKIĆ V., PAVLOVIĆ I., LJUBIČIĆ M., ĆUSTIĆ S. (2005): Reakcija tla - bitan preduvjet za odabir bilja u hortikulturi. *Agronomski glasnik*, 67 (2-4): 235-253.
- HERAK ĆUSTIĆ M., GLUHIĆ D., PETEK M., JURKIĆ V., KARADŽIJA T., KEKEZ D. (2012): Iron Status in Vine Leaf on Different Calcareous Soils after Foliar Fertilization. In: (Socaciu C. and Sestras R., eds.). *The 3rd CASEE Conference 2012: Sustainable Agriculture and Food Production in the Danube Region*. Academic Press, Cluj-Napoca, pp. 56-57.
- IMAS P. (2000): Integrated Nutrient Management for Sustaining Crop Yields in Calcareous Soils. <http://www.ipipotash.org/presentn/inmfscy.html>, pristupljeno 01. 02. 2012.
- LASRAM M., TNANI M.T. (1992): Olive. In: *IFA World Fertilizer Use Manual* (Halliday, D. J., Trenkel, M. E. and Wichmann, W., eds.). International Fertilizer Industry Association, Paris, pp. 229-233.
- LONERAGAN J.F., WEBB M.J., (1993): Interaction between zinc and other nutrients affecting the growth of plants. In: *Zinc in Soils and Plants* (Robson, A.D., ed.). Kluwer Academic Pub. Dordrecht, pp. 119-134.
- MARSCHNER H. (2003): *Mineral Nutrition of Higher Plants*. Academic Press, London.

- MING D.W., ALLEN E.R. (2001): Use of natural zeolites in Agronomy, Horticulture and Environmental Soil Remediation. In: Natural Zeolites: Occurrence, properties, application. Reviews in mineralogy & geochemistry (Ming, D.W. and Bish, D.L., eds.). Mineralogical Society of America, Washington D.C., (45): 619-654.
- MITOV M., MANEV S., LAZAROV D. (1995): Possibilities for use of zeolites as carriers of some microelements. God Sofii Univ "Kliment Okhridski" Kim Fak 88: 31-36.
- OBREZA T.A., ALVA A.K., CALVERT D.V. (1993): Citrus fertilizer management on calcareous soils. <http://edis.ifas.ufl.edu/pdffiles/CH/CH08600.pdf>, pristupljeno 01. 09. 2011.
- PERICA S. (1996): Utjecaj folijarne gnojidbe dušikom, kalijem i borom na razinu ishranjenosti, vegetativnu i generativnu aktivnost masline. Doktorska disertacija, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
- PODE R., PODE V., IOVI A., HERMAN S. (1998): Possibilities for natural zeolites usage in fertilizers technology. Sci Technol Environ Prot 5: 67-73.
- PUSCHENREITER M., HORAK O. (2003): Slow-Release Zeolite - Bound Zinc and Copper Fertilizers Affect Cadmium Concentration in Wheat and Spinach. Communications in Soil Science and Plant Analysis 34 (1 & 2): 31 – 40.
- RENGEL Z., BATTEN G.D., CROWLEY D.E. (1999): Agronomic approaches for improving the micronutrient density in edible portions of field crops. Field Crops Research 60: 27-40.
- RESTREPO-DIAZ H., BENLLOCH M., NAVARRO C., FERNANDEZ-ESCOBAR R. (2008): Potassium fertilization of rainfed olive orchards. Scientia Horticulturae 116: 399-403.
- TAGLIAVINI M., ROMBOLA A.D. (2001): Iron deficiency and chlorosis in orchard and vineyard ecosystems. European Journal of Agronomy 15: 71-92.
- THERIOS I. (2009): Olives. CAB International, Oxfordshire.
- VULETIN SELAK G., PERICA S., GORETA BAN S., RADUNIĆ M., POLJAK M. (2011): Reproductive Success after Self-pollination and Cross-pollination of Olive Cultivars in Croatia. HortScience 46(2): 1-6.

Adresa autora – Author's address:

Igor Pasković,
Katarina Hančević,
Tomislav Radić
Institute for Adriatic Crops and Karst Reclamation Split,
Put Duilova 11, 21000 Split, Croatia
e-mail: igor.paskovic@krs.hr

Mirjana Herak Ćustić,
Marija Pecina,
University of Zagreb, Faculty of Agriculture,
Svetošimunska 25, 10000 Zagreb, Croatia

Josip Bronić, Boris Subotić,
Institute Ruđer Bošković, Bijenička 54,
10000 Zagreb, Croatia

