

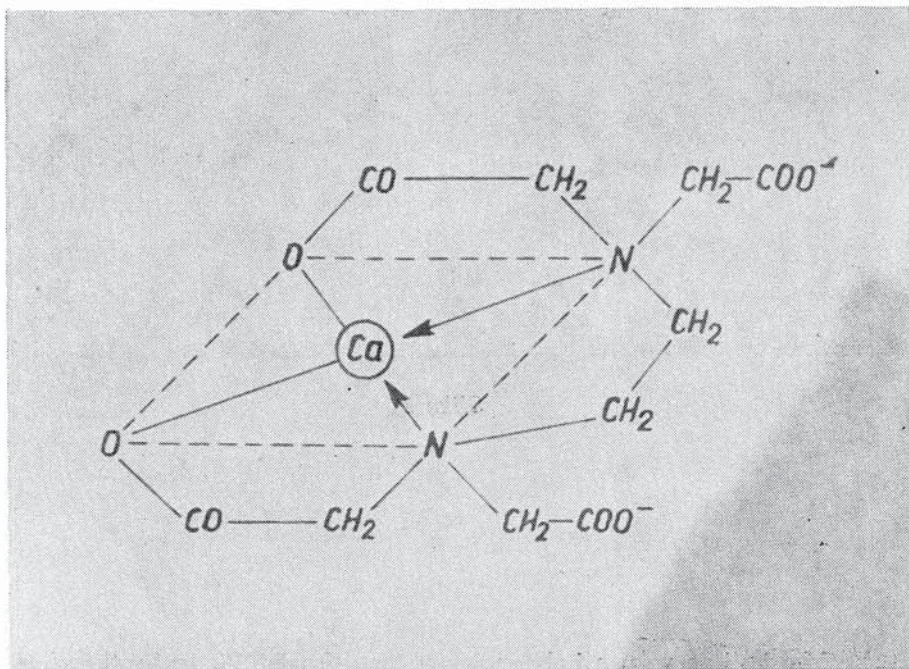
Dr Jelka Anić,

Poljoprivredni fakultet Sveučilišta u Zagrebu

VAŽNOST HELATNIH SPOJEVA ZA ISHRANU BILJA

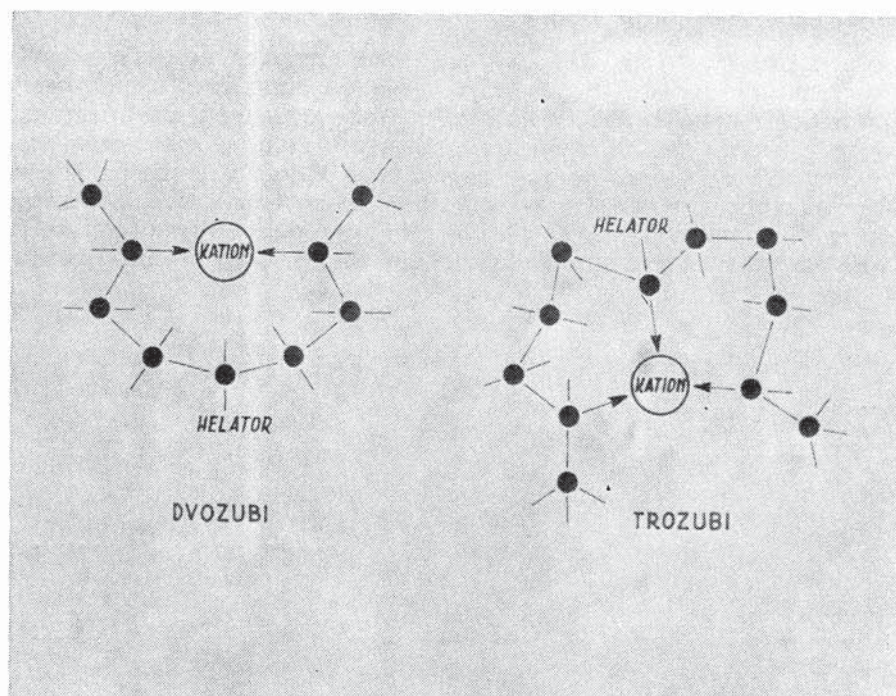
Primjena helatnih spojeva u ishrani bilja novijeg je datuma, iako su se oni kao sredstvo za titracije primjenjivali već od 1904. godine. U poljoprivrednoj praksi oni se primjenjuju tek dvadesetak godina, tj. kada je uspjelo dokazati da biljka helate može primati i korisno upotrijebiti u procesima metabolizma. Nakon tih saznanja došlo je do spoznaje da su procesi helatizacije vrlo rašireni i u prirodi, gdje često igraju važnu ulogu.

Helati su reverzibilni kompleksni spojevi organske molekule s dvo ili više valentnim kationom. Termin helati dolazi od grčke riječi ($\chi\eta\lambda\delta$ -hele) što znači kliješta raka. Između helatizirajuće organske molekule i kationa postoji vrlo karakterističan mehanizam vezanja. Taj bi se mehanizam vezanja po svom obliku i funkciji mogao usporediti s kliještima raka pa je otuda i dobio takav naziv. Organske molekule koje mogu tvoriti helate nazivaju se helatori. One obuhvaćaju središnji kovinski atom poput kliješta i tvore jednu ili više prstenastih struktura. Tako npr. Ca-kompleks ima slijedeću strukturu:



Slika 1

Kao što se vidi helator obavlja jednolično atom metala, a Ca vežu dvije karboksilne grupe polarno, a oba elektronska para N-atoma koordinativno. Na taj se način čitava molekula stabilizira pa su helati vrlo stabilni spojevi. Poznate su razne strukture helata koji se po oblicima vezova s kovinskim ionima međusobno razlikuju. Prema tome na koliko mjesta je helator vezan za kation nastaju tzv. dvozubi, trozubi, četverozubi itd. helati (sl. 2).



Slika 2

Kationi koji se vežu s helatorom su često kovine biogeni mikroelementi kao Fe, Mn, Zn, Cu, Mo, a mogu biti i drugi kationi kao Ca, Mg, Al i dr.

U tlu se helatori tvore radom mikroorganizama, a izlučuje ih i biljni korijen. Razgradnjom organske tvari djelovanjem mikroorganizama nastaju razne organske kiseline koje mogu djelovati kao helatori. Iz okoline korijena viših biljaka izolirane su brojne organske supstance za koje je utvrđeno da su helatori. Tako je poznato da korijen pšenice može izlučiti čak 18 raznih aminokiselina, a svaka od njih može djelovati kao helator. Helatori (huminske kiseline, aminokiseline itd.) mogu izvući katione iz kristalne rešetke primarnih i sekundarnih minerala kationa i učiniti ih pristupačnim biljkama. Osim toga na taj se način u znatnoj mjeri ubrzava razgradnja minerala. Oslobođanje hranjivih iona na taj način može se prikazati na slijedećem primjeru: Fe-fosfat (nepristupačan) + helator → Fe-helat + fosfat (oboje pristupačni)

Iz toga se primjera vidi da djelovanjem helatora ne postaju biljci pristupačni samo kationi u obliku helata, već se oslobađaju i anioni. Fosfat iz teško topivih oblika postaje biljci pristupačan tako da helator iz grupe organskih kiselina oslobađa kation s kojim je vezan fosfat.

Osim na opisan način helati mogu povoljno utjecati na ishranu bilja fosforom i drugačije. Naime, helatizirajuće tvari iz humusa mogu se vezati s kalcijem, »blokirati« ga i tako spriječiti da lako topivi primarni i sekundarni fosfati prelaze u teže topive trikalcijske fosfate ili apatite. Time se može, bar djelomično, tumačiti bolja pristupačnost fosfora u humusnim tlima. Taj se fenomen u literaturi često označava kao »humus efekt«.

Biljka s dubokim korijenom može, pomoću helatizirajućih tvari »privući« katione i u površinske horizonte.

Najstabilnije helate tvore teške kovine. Njihova postojanost nije, međutim, jednaka. Prema Meleru i Maliju stabilnost im opada prema slijedećem redoslijedu: Cu → Ni → Co → Zn → Cd → Fe → Mn → Mg Wallace (1956) ih je rasporedio na slijedeći način: Fe³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺. Na početku niza nalaze se oni koji tvore čvršće, a zatim slijede oni koji tvore sve slabije vezove.

U vezi s većom ili manjom stabilnošću helata je i brzina kojom helatori mogu tvoriti spojeve s kovinama. Sa stabilnijim kovinama (Cu, Ni, Co) spojevi se brže tvore nego s kovinama pri kraju reda. Osim toga se sa slabim helatorima vežu samo kovine na početku niza, dok se s onima pri kraju uopće ne spajaju. Zato je helat bakra u tlu vrlo čest. Hidrolizi podliježu samo neki helati i to u lužnatoj sredini. Razumljivo je da što je helat stabilniji to teže se može odvojiti kovinski atom iz njega.

Kao što je naglašeno helati su vrlo stabilni i što je od naročite važnosti za ishranu bilja, topljivi u vodi. Mnogi bi kovinski ioni bili u nehelatnom obliku biljci nepristupačni uslijed taloženja ili vezanja u teško pristupačne spojeve. Helati se, zahvaljujući svojim svojstvima, često koriste u analitici i u tehnici.

U analitici se helati primjenjuju kod kompleksometrijske titracije. Kod toga se koristi sposobnost etilen — diamino-tetraoctene kiseline da brzo reagira sa viševalentnim kationima pa helator koji se doda titracijom veže kation. Kada su svi kationi vezani njihov se višak određuje pomoću indikatora.

PRIMJENA HELATA U FERTILIZACIJI

Prikalni helatori koji se vežu s biogenim mikroelementima izrađuju se i sintetskim putem. Dodavanje helata može se u ishrani bilja primijeniti putem tla ili folijarno. Primjenom putem lišća helati djeluju brže, dok je putem tla djelovanje dugotrajnije, a i manje je problematično. Ukoliko se helati primjenjuju putem tla njihovo povoljno djelovanje može biti dvojak. Oni mogu izliječiti i spriječiti nedostatak mikro-elemenata, jer mikroelementi ostaju u topljivom, biljci pristupačnom obliku. Dodavanjem helatora može se, osim toga, spriječiti i toksično djelovanje mikroelemenata ukoliko se oni nalaze u prevelikoj koncentraciji u tlu. Međutim, preintenzivna i neispravna primjena helata može dovesti do negativnih posljedica zbog ispiranja mineralnih tvari iz gornjih horizonata.

Doziranje helata mora biti vrlo oprezno jer su granice između povoljnih i štetnih doza vrlo uske. Viškovi djeluju toksično. Naročit oprez potreban je kod manje stabilnih helata. Jedno od tumačenja toksiciteta helata pripisuje se njihovoj konkurenciji s encimima za neke ione kovina.

Helatori koji se danas najviše upotrebljavaju spadaju najčešće u grupu poliaminopoliacetatnih spojeva. Strana literatura ih označava kraticama engleskih početnih slova grupa molekula koje su sastavni dijelovi helatora. Tako postoje npr.:

EDTA—etilendiaminotetraoctena kiselina

HEEDTA (HEDTA) — hidroksietilendiaminotrioctena kiselina

EDDA — etilendiaminodioctena kiselina

DHEEDDA (HEDDA) — dihidroksietilendiaminodioctena kiselina

DTPA — dietilentriaminopentaoctena kiselina

HDTPA — hidrokisetedietilentriaminopentaoctena kiselina

CDTA-1, 2 — diaminocikloheksentetraoctena kiselina

EDDHA (APCA) — etilendiaminodi-(o-hidroksifenil octena kiselina)

Osim navedenih helatora se u Americi proizvodi i helator koji se razlikuje od sintetskih helatora tzv. »Rayplex«. Kao helator se ovdje primjenjuje poliflavonoid (PF), koji se dobiva ekstrakcijom iz kore jednog drva. »Rayplex« tvori komplekse s topivim solima većine kovina koje se obično primjenjuju kao mikrohraniva.

Helati se vrlo često upotrebljavaju za liječenje nedostatka mikroelemenata napose željeza u karbonatnim tlima. Kod toga treba napomenuti da su na karbonatnim tlima helatori DTPA I HEEDTA stabilniji od EDTA. Neki helatori kao CDTA I EDDHA su čak kod svih pH-vrijednosti jednako stabilni. Helati kobalta i bakra mogu se primijeniti i za ishranu stoke.

Dokazano je da biljke mogu primati čitave helatne molekule. Prema istraživanjima Stewarta i Leonarda (1956) s radioaktivnim željezom (^{55}Fe i

^{57}Fe) željezo dodano kao helat rasporedilo se jednoličnije po biljci od onog dodanog u sulfatnom obliku. Količina željeza u biljci znatno se povećala pri fertilizaciji Fehelatima. U lišću dolazi i do izdvajanja kovine, ali nije još razjašnjeno na koji način.

Vrlo su interesantni pokusi koji pokazuju da može doći do tvorbe helata i u samoj biljci. Kod pokusa suncokretom u biljci je nastao helat Fe-EDTA i onda kada je biljka primila odvojeno helator i kovinu. Fe-EDTA djelovao je povoljno i u slučaju kada je jedan dio korijenovog sistema primio samo FeSO_4 , a drugi samo Na-EDTA.

Od interesa je, nadalje, napomenuti da se helati nalaze i u biljci. Tako niz enzima i vitamina ima helatnu strukturu. To su u prvom redu željezo-porfirinski enzimi i koenzimi kao citohromi, katalaze i dr. Kobaltporfirinsku strukturu ima vitamin B_{12} .

Kao što vidimo helati imaju prilično veliko značenje u ishrani bilja i postoje izgledi da će u budućnosti, daljnjim razjašnjivanjima procesa helatizacije, njihova praktična primjena biti još od većeg značenja.

LITERATURA:

1. Baumeister, W. i Burghardt, H. (1969): Bedeutung der Chelatisierung für die Nährstoffaufnahme. Handbuch der Pflanzenernährung und Düngung, Springer Verlag, Wien — New York.
2. Mengel, K. (1968): Ernährung und Stoffwechsel der Pflanze, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart.
3. Pejve, J. V. (1960): Mikroelementi i fermenti, Riga.
4. Wallace, A. (1963): Role of chelating agents on the availability of nutrients to plants. Proc. Soil Sci. Soc. Amer. 27, 176—179.