

Gnojiva na bazi bakra u gnojidbi vinove loze

Sažetak

Bakar ima povijesnu ulogu u uzgoju vinove loze. Bakar odnosno bakreni sulfat predstavlja prvi fungicid za borbu protiv plamenjače vinove loze. Međutim, osim važnosti bakra kao fungicida, bakar je istovremeno i važan mikroelement. Ima važnu ulogu u sintezi brojnih enzima i sintezi i aktivnosti molekule klorofila. Na povijesnim vinogradarskim tlima, gdje se u tlu nalazi visoka količina bakra nema pojave nedostatka bakra u listu vinove loze. Nedostatak bakra se često može javiti na karbonatnim (vapnenim) tlima, na tlima sa visokom količinom fosfora u tlu te na novim vinogradarskim položajima, gdje nije bilo prethodnog uzgoja vinove loze. Za gnojidbu vinove loze bakrom koriste se gnojiva koja sadrže bakar u obliku helata (Cu-EDTA) ili glukonata (Cu-glukonat), jer anorganski oblici bakra nemaju učinka u gnojidbi vinove loze. Kod primjene bakrenih gnojiva potrebno je voditi računa o dozi primjene, jer visoke količine bakra u biljci mogu izazvati fitotoksični učinak.

Ključne riječi: bakar, vinova loza, gnojidba

Uvod

Primjena bakra (Cu) kao fungicida datira još od sredine 19. stoljeća, kada su francuski vinogradari počeli koristiti mješavinu bakrenog-sulfata i kalcij-hidroksida u vodi (poznata po nazivu Bordoška juha) u zaštiti vinove loze od plamenjače (Klittich, 2008). Od tada počinje redovna primjena različitih anorganskih oblika bakra u zaštiti vinove loze od plamenjače. Koriste se različiti anorganski oblici poput Cu-oksida, Cu-oksiklorida, Cu-hidroksida, Cu-sulfata te ostali anorganski oblici. Bakar ima preventivni, kontaktni učinak na plamenjaču vinove loze, te je važno spomenuti da patogena gljivica, uzročnik plamenjače vinove loze, ne može razviti rezistentnost na bakar. Do sredine 20. stoljeća, bakreni preparati su dominantni fungicidi u zaštiti vinove loze, međutim razvojem organske kemije, sintetiziraju se različiti organski spojevi koji imaju preventivni ili kurativni učinak na plamenjaču, te se primjena bakrenih fungicida značajno smanjuje (Klittich, 2008). Razvojem ekološkog pristupa u uzgoju vinove loze, gdje se ne smiju koristiti organski fungicidi, upotreba bakra ponovo postaje važna, kao sredstvo za zaštitu vinove loze od plamenjače. Međutim, primjena bakra u vinogradarstvu, predmet je mnogih stručnih rasprava, jer osim korisnog učinka, bakar ima i negativni toksični učinak, jer pripada u grupu teških metala (Liu i sur., 2001, Mantovi i sur., 2003, Pollard i sur., 2002)

Sa stanovišta ishrane vinove loze, ali i ostalih poljoprivrednih kultura, bakar (Cu) je istovremeno i vrlo važan element. Sudjeluje u sintezi brojnih enzima, sintezi i aktivnosti molekule klorofila, te igra važnu ulogu u procesu staničnog disanja (Babilla-Ohlbaum i sur., 2001, Yruela, 2005). Stoga, bakar kao gnojivo dobiva važnu ulogu u uzgoju vinove loze, pogotovo u novim nasadima vinove loze, koji se podižu na položajima gdje prije nije bilo uzgoja vinove loze i gdje ne postoje rezidui bakra u tlu od prijašnje primjene bakrenih fungicida, te na vapnenim (karbonatnim) tlima gdje je usvajanje bakra iz tla vrlo ograničeno zbog više pH vrijednosti tla. Nedostatak bakra može se javiti i na laganim, pjeskovitim tlima te na tlima sa visokom količinom organske tvari (Bussler, 1981, Chaignon i sur, 2002, Mortvedt 2000, Narval i sur., 1999). Nedostatak bakra se javlja na mladim listovima i u vršnim dijelovima mladica. Slične simptome ima i nedostatak bora (B), ali se simptomi nedostatka bora javljaju i na starijem lišću. Zbog

¹ dr.sc. David Gluhic, Poljoprivredni odjel Poreč, Veleučilište Rijeka, Karla Huguesa 6, 52 440 Poreč
Autor za korespondenciju: davidgluhic@yahoo.com

jakog antagonizma sa fosforom u tlu, nedostatak bakra se može javiti i kod primjene visokih doza fosfora u gnojidbi vinove loze (Fregoni, 2005). Optimalna količina bakra u listu vinove loze iznosi 5-10 ppm Cu, dok se kod vrijednosti viših od 50 ppm javljaju simptomi fitotoksičnosti (Fregoni, 2005).

Anorganski oblici bakra kao gnojivo

Prema postojećoj zakonskoj regulativi na području EU, anorganski oblici bakra mogu se označavati kao fungicidi (što oni po prirodi svog djelovanja nedvojbeno i jesu), ali isto tako kao i gnojiva (jer je bakar istovremeno i mikroelement). Tako se na tržištu javljaju paralelni proizvodi, koji imaju oznaku kao fungicidi (te imaju karencu za primjenu u zaštiti vinove loze) i kao gnojiva (gdje ne postoji oznaka karence kod primjene). Zbog takvog trgovačkog interesa pojedinih grupa na tržištu dolazi do zbunjujućeg učinka na vinogradare, ali i ostale poljoprivredne proizvođače koje koriste takva gnojiva, naročito vezano uz pitanje karence i mogućih pojava rezidua na grožđu u vrijeme berbe.

S agronomskog stajališta, nedvojbeno se radi o trgovačkoj podvali, te treba jasno reći da anorganski oblici bakra (Cu) imaju prvenstveno učinak kao fungicidi, i da ih tako treba upotrebljavati u poljoprivrednoj proizvodnji, uz obavezno poštivanje vremena i doze primjene te poštivanja karence. Kako se može vidjeti u sljedećoj tablici, fungicidi na bazi anorganskih oblika bakra imaju dugu karencu, od 21 do 35 dana za primjenu u vinogradarstvu, te je potreban poseban oprez u primjeni preparata na bazi anorganskih oblika bakra koji se na tržištu prodaju kao gnojiva.

Tablica 1. Fungicidi na bazi bakra (Cu) na hrvatskom tržištu i vrijeme karence za primjenu u zaštiti vinove loze (izvod iz Pregleda zaštitnih sredstava, Glasnik zaštite bilja, 2021)/

Table 1. Copper (Cu) fungicides on the Croatian market and withdrawal period for use in grapevine protection (excerpt from the Review of pesticides, Glasnik zaštite bilja, 2021)

Naziv fungicida/ Name of fungicide	Oblik bakra/ The shape of copper	Količina bakra/ The amount of copper	Karencu kod primjene u zaštiti vinove loze/ Withdrawal period when used in grapevine protection
Nordox	Bakreni oksid/ Copper oxide	750 grama/kg	35 dana/days
Neoram	Bakreni oksiklorid/ Copper oxychloride	375 grama/kg	35 dana/days
Cuprablau Z 35 WG	Bakreni oksiklorid/ Copper oxychloride	350 grama/kg	21 dana/days
Champion WG 50	Bakreni hidroksid/ Copper hydroxide	500 grama/kg	35 dana/days
Champion flow SC	Bakreni hidroksid/ Copper hydroxide	348 grama/lit.	35 dana/days
Bordoška juha Caffaro 20 WP	Bakrov hidroksid – kalcij sulfat kompleks/ Copper hydroxide - calcium sulfate complex	200 grama/kg	35 dana/days
Bordoflow SC	Bakrov hidroksid – kalcij sulfat kompleks/ Copper hydroxide - calcium sulfate complex	124 grama/lit.	21 dan/days

Organski oblici bakra (Cu) kao gnojivo

Zbog važne fiziološke uloge bakra u biljci, potrebno je voditi računa o primjeni bakra u gnojidbi vinove loze, pogotovo u novi nasadima, koji su podignuti na položajima gdje nije bilo

uzgoja vinove loze te na vapnenim (karbonatnim) tlima gdje je dostupnost bakra u tlu vrlo ograničena zbog visoke pH vrijednosti tla. Na takvim položajima, često se mogu javiti simptomima nedostatka bakra u biljci. Za gnojidbu vinove loze, koriste se tzv. „organski“ oblici bakra. Radi se organsko-mineralnom kompleksu, gdje se kation bakra, najčešće kao Cu^{2+} veže na organsku molekulu (EDTA, DTPA, glukonsku ili heptaglukonsku kiselinu, lignosulfonat). Takav organsko-mineralni kompleks biljka može usvojiti, primijeniti u svojim fiziološkim procesima te zadovoljiti potrebe biljaka za bakrom (Grill i sur., 1985). Za razliku od anorganskih oblika bakra (Cu-oksidi i drugi), organski oblici bakra nemaju fungicidni učinak na patogene gljive, te kod primjene ovih gnojiva ne postoji problem karence niti rezidua bakra u plodovima (grožđu). Međutim, treba svakako voditi računa o dozama primjene i učestalosti, jer visoka količina bakra unutar biljke može imati toksičan učinak bakra na biljku.

Gnojiva u obliku Cu-helata

Bakreni helati dobivaju se u tehnološkom procesu membranske elektrolize vodene otopine bakrenog iona (Cu^{2+}) sa aminopolikarboksilnim liganidima koji imaju sposobnost helatizacije (specifičnog načina vezivanja metalnog iona) poput etilendiaminotetraoctene kiseline (EDTA), nitriltriocetene kiseline (NTA) ili dietilentriaminopentaocetne kiseline (DTPA) (Juang i Lin, 2000). Za primjenu u gnojdbi najčešće se koristi Cu-EDTA helat ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{CuN}_2\text{Na}_2\text{O}_8$), dok se ostali oblici uglavnom ne koriste u gnojdbi poljoprivrednih kultura. Na tržištu se pojavljuju kao tekuća gnojiva (količina bakra 6-9%) ili kao mikrogranulirana gnojiva WG formulacije, koja sadrže od 11-15% bakra.

Tablica 2. Gnojiva na bazi Cu-EDTA helata/ **Table 2.** Cu-EDTA chelate-based fertilizers

Trgovački naziv gnojiva/ Trade name of fertilizer	Oblik gnojiva/ Form of fertilizer	Proizvođač gnojiva/ Fertilizer manufacturer	Koncentracija bakra (Cu-EDTA helata)/ Copper concentration (Cu-EDTA chelate)	Preporučena doza primjene gnojiva/ Recommended dose of fertilizer application
Tradecorp Cu	Mikrogranulirano gnojivo/ Microgranulated fertilizer	Tradecorp, Španjolska/ Spain	14,0%	0,5-1,0 kg/ha
Kelagreen Cu	Mikrogranulirano gnojivo/ Microgranulated fertilizer	GreenHass, Italija/Italy	14,0%	0,5-1,0 kg/ha
Copper Fast	Tekuće gnojivo/ Liquid fertilizer	Cifo, Italija/Italy	7,5%	0,4-0,6 lit/ha

Gnojiva na bazi Cu-glukonata

Radi se o novom obliku organsko-mineralnog kompleksa bakrenog iona (Cu^{2+}) i glukonske ili heptaglukonske kiseline. U odnosu na gnojiva na bazi Cu-helata, gnojiva na bazi Cu-glukonata sadrže manje količine bakra (5-6%), vrlo niske su toksičnosti za biljku (pa se mogu primijeniti u višim dozama ili češće kroz period vegetacije vinove loze) i brzo ulaze u list. Posebnost ovog oblika bakra je poticaj sinteze enzima kitinaze, koji podiže aktivnu otpornost biljke na brojne bolesti (Bishop i sur., 2000, Confortin i sur., 2019, Derckel i sur., 1996, Gonzalez-Hernandez i sur., 2018 Robinson i sur. 1997.), a kod vinove loze je to povećana otpornost vinove loze na plamenjaču/peronosporu. Isto tako, bakreni glukonat potiče i sintezu lignina, koji povećava mehaničku otpornost stanične stijenke na prodor hifa patogenih gljiva (Boerjan i sur., 2003, Liu, 2012, Watanabe i sur., 1998).

Osim primjene u konvencionalnom uzgoju vinove loze, primjena gnojiva na bazi Cu-glukonata dobiva sve više mjesta i u ekološkom uzgoju vinove loze. Kako se radi o obliku koji se brzo usvaja u list i nema mogućnosti gubitaka ispiranja kišom, ne postoji mogućnost kontaminacije tla bakrom. Isto tako, količina bakra je niska (5-6%), pa se primjenom ovog gnojiva unose vrlo male količine u nasad vinove loze.

Tablica 3. Gnojiva na bazi Cu-glukonata/ Table 3. Cu-gluconate-based fertilizers

Trgovački naziv gnojiva/ Trade name of fertilizer	Oblik gnojiva/ Form of fertilizer	Proizvođač gnojiva/ Fertilizer manufacturer	Ukupna količina bakra u obliku bakrenog glukonata/ Total amount of copper in the form of copper gluconate	pH vrijednost gnojiva (1% otopina)/ pH value of fertilizer (1% solution)	Preporučena doza primjene gnojiva/ Recommended dose of fertilizer application
Copfort	Tekuće gnojivo/ Liquid fertilizer	Altinco, Španjolska/ Spain	6%	2,0-4,0	2,0-4,0 lit/ha
Glucopper	Tekuće gnojivo/ Liquid fertilizer	Tradecorp, Španjolska/ Spain	5%	3,7	2,0-3,0 lit/ha
Cupronato	Tekuće gnojivo/ Liquid fertilizer	Jisa Agro, Španjolska/ Spain	4,5% (ukupni Cu 5,5%)	-	2,0-3,0 lit/ha

Zbog različitih trgovačkih interesa kod gnojiva na bazi Cu-glukonata, na nekim tržištima, poput Španjolske, pojavljuju se različita gnojiva na bazi fizičke mješavine Cu-glukonata i nekog od anorganskog oblika bakra, poput bakrenog-sulfata. Takva gnojiva sadrže male količine bakra u obliku Cu-glukonata (1-2%) i imaju značajno nižu cijenu u odnosu na čiste otopine Cu-glukonata. Tehnološki se mogu lako prepoznati po pH vrijednosti takvih gnojiva. I dok gnojiva na bazi čiste otopine Cu-glukonata imaju niske pH vrijednosti (2,0-4,0), gnojiva koja su fizičke mješavine male količine otopine Cu-glukonata i nekog od anorganskog oblika bakra imaju značajno više pH vrijednosti (7,0-11,0), ovisno o količini dodanog anorganskog oblika bakra. Na taj način se lako razlikuju od gnojiva na bazi čistih otopina Cu-glukonata, te im je učinak u gnojidbi vrlo slab, a i otvara se pitanje karence u primjeni takvih gnojiva, jer dominantno sadrže bakar u nekom od anorganskih oblika.

Gnojiva na bazi Cu-LSA kompleksa (lignosulfonati)

Gnojiva na bazi bakrenog lignosulfonata su novost na tržištu gnojiva. Lignosulfonati su organski nusprodukti koji nastaju u preradi drvene mase. Imaju sposobnost stvaranja organsko-mineralnog kompleksa sa metalnim kationima, te su se počeli primjenjivati u proizvodnji gnojiva. Kako se radi o jeftinom nusproduktu u preradi drvene mase, proizvodnja takvih gnojiva je jeftina. Za sada postoji nekoliko takvih formulacija gnojiva na tržištu Italije, dok u ostalim zemljama Europske unije, pa tako niti u Hrvatskoj, još nisu prisutna na tržištu. Kako se radi o novim oblicima organsko-mineralnog kompleksa sa bakrom, još nema relevantnih rezultata o učincima takvih gnojiva u gnojidbi vinove loze.

Gnojiva na bazi bakra (Cu) i aminokiselina

Radi se o fizičkim mješavinama vodene otopine anorganskih oblika bakra, u različitim koncentracijama, i dodatku aminokiselina u takve otopine. Tehnološki u takvim mješavinama nije moguće postići stvaranje organsko-mineralnog kompleksa bakrenog iona (Cu²⁺) i aminokiselina. Stoga, s agronomskog stajališta, takve otopine nemaju nikakvog učinka po pitanju gnojidbe biljaka bakrom, jer se radi o otopini koja sadrži bakar u anorganskom obliku koji biljka ne može usvojiti, dok je „dobar“ učinak takvih gnojiva vezan uz fiziološku ulogu aminokiselina u metabolizmu biljaka, a ne bakra.

Zaključak

Bakar nedvojbeno predstavlja važan mikroelement u gnojidbi vinove loze. Ima važnu fiziološku ulogu, pogotovo u sintezi brojnih enzima. Iako postoji stoljetna tradicija upotrebe bakra u zaštiti vinove loze, pa je moguća pojava visoke količine bakra u tlu, na novim vinogradarskim položajima moguća je pojava nedostatka bakra. Isto tako, nedostatak bakra javlja se na vapne-

nim (karbonatnim) tlima, pjeskovitim, propusnim tlima. U svim takvim uvjetima potrebno je voditi računa o gnojidbi bakrom, te u uzgoju vinove loze primijeniti bakrena gnojiva, najčešće u obliku Cu-helata ili Cu-glukonata. Kod primjene bakrenih gnojiva potrebno je voditi računa o dozi primjene jer kod visokih doza postoji mogućnost pojave toksičnosti na vinovoj lozi.

Literatura

- Babilla-Ohlbaum R., Ginocchio R., Rodríguez P.H., Céspedes A., González S., Allen H.E., Lagos G.E. 2001. Relationship between soil copper content and copper content of selected crop plants in central Chile. *Environ. Toxic Chem.* 20:2749–2757
- Bishop, J.G., Dean, A.M., Mitchell-Olds, T. 2000. Rapid evolution in plant chitinases: molecular targets of selection in plant-pathogen coevolution. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 97, 5322–5327.
- Boerjan, W., Ralph, J., Baucher, M. 2003. Lignin biosynthesis. *Annu. Rev. Plant Biol.* 54, 519–546
- Bussler W. 1981. *Physiological functions and utilization of copper*. U: J.F. Loneragan, A.D. Robson, R.D. Graham, eds. Copper in Soils and Plants. New York: Academic Press, 213–234
- Confortin C., Spannemberg S., Todero I., Luft L., Brun T., Alves A., Kuhn C., Mazutti A. 2019. Microbial Enzymes as Control Agents of Diseases and Pests in Organic Agriculture, *New and Future Developments in Microbial Biotechnology and Bioengineering*, Elsevier Publishing, 321–332
- Chaignon V., Di Malta D., Hinsinger, P. 2002. Fe-deficiency increases Cu acquisition by wheat cropped in a Cu-contaminated vineyard soil. *New Phytol.* 154:121–130
- Fregoni M. 2005. *Viticoltura di qualità*, Tecniche Nuove Editore, Italija
- González-Hernández AI, Llorens E, Agustí-Brisach C, Vicedo B, Yuste T, Cerveró A, Ledó C, García-Agustín P, Lapeña L. (2018). Elucidating the mechanism of action of copper heptagluconate on the plant immune system against *Pseudomonas syringae* in tomato (*Solanum lycopersicum* L.). *Pest Manag Sci.* 74(11):2601–2607
- Derckel, J.P., Legendre, L., Audran, J.C., Haye, B., Lambert, B. 1996. Chitinases of the grapevine (*Vitis vinifera* L.): five isoforms induced in leaves by salicylic acid are constitutively expressed in other tissues. *Plant Sci.* 119: 31–37
- Grill E., Winnacker E.L., Zenk M.H. 1985. Phytochelatin: The principle heavy-metal complexing peptides of higher plants. *Science* 230:674–676
- Juang, R. S., Lin, L. C. 2000. Treatment of complexed copper (II) solutions with electrochemical membrane processes. *Water Research*, 34(1), 43–50.
- Klittich, C. J. 2008. Milestones in fungicide discovery: chemistry that changed agriculture. *Plant Health Progress* doi:10.1094/PHP-2008-0418-01-RV
- Liu D., Jiang W., Hou W. 2001. Uptake and accumulation of copper by roots and shoots of maize. *J. Environ. Sci.* 13:228–232
- Liu, C. J. 2012. Deciphering the enigma of lignification: precursor transport, oxidation, and the topochemistry of lignin assembly. *Mol. Plant* 5, 304–317
- Mantovi P., Bonazzi G., Maestri E., Marmiroli N. 2003. Accumulation of copper and zinc from liquid manure in agricultural soils and crop plants. *Plant Soil* 250:249–257
- Mortvedt J.J. 2000. *Bioavailability of micronutrients*. U: M.E Sumner, ed. Handbook of Soil Science. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 71–88.
- Narwal R.P., Singh B.R., Salbu B. 1999. Association of cadmium, zinc, copper, and nickel with components in naturally heavy metal-rich soils studied by parallel and sequential extractions. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 30:1209–1230
- Pollard A.J., Powell K.D., Harper F.A., Smith J.A.C. 2002. The genetic basis of metal hyperaccumulation in plants. *Critical Rev. Plant Sci.* 21:539–566
- Robinson, S.P., Jacobs, A.K. and Dry, I.B. 1997. A class IV chitinase is highly expressed in grape berries during ripening. *Plant Physiol.* 114: 771–778.
- Watanabe T, Koller K, Messner K. 1998. Copper-dependent depolymerization of lignin in the presence of fungal metalite, pyridine. *J. Biotechnol.* 16:62(3):221–30
- Pregled zaštitnih sredstava na tržištu Hrvatske, *Glasnik Zaštite Bilja*, Vol. 44. No. 1.-2., 2021

Prispjelo/Received: 16.9.2021.

Prihvaćeno/Accepted: 4.10.2021.

Professional paper

Copper fertilizers in fertilization of grapes

Abstract

Copper has a historical role in the cultivation of vines. Copper or copper sulphate is the first fungicide that was used against Downy mildew disease. However, in addition to the importance of copper as a fungicide, copper is also an important trace element for vines. It plays an important role in the synthesis of numerous enzymes and the synthesis and activity of the chlorophyll molecule. On historic vineyard soils, where there is a high amount of copper in the soil, there is no occurrence of copper deficiency in the vine leaf. Copper deficiency can often occur on carbonate (lime) soils, on soils with a high amount of phosphorus in the soil and on new vineyard sites, where there was no previous cultivation of vines. For copper fertilization of grapes, fertilizers containing copper in the form of chelates (Cu-EDTA) or gluconates (Cu-gluconate) are used, because inorganic forms of copper have no effect in grape fertilization. When applying copper fertilizers, it is necessary to take care of the dose of application, because high amounts of copper in the plant can cause a phytotoxic effect.

Key words: Copper, grapes, fertilization