

Kako zakiseliti tlo za uzgoj borovnica

Prof. dr. sc. Vladimir Vukadinović

Nedostatak željeza drastično smanjuje količinu klorofila (Slika 1.), zelenog pigmenta biljaka, fotosintezu, rast biljaka i tvorbu prinosa. [Simptomi su prvo vidljivi na mladom lišću kao reverzibilno međuzilno žučenje \(kloroza\) mlađeg lišća](#), kao i zbog povećane sinteze nekih karotenoidnih pigmenta u kloroplastima ([željezo je element koji se slabo premješta iz starijeg lišća u mlado](#)). Karotenoidi su [fotoprotekcijski pigmenti](#) koji vežu višak kisika kod intenzivne osvjetljenosti pa tako štite klorofil od [fotooksidacije \(fotorazgradnje\)](#), a u uvjetima slabe



Slika 1. [Simptom manjka željeza kod borovnica na alkalnim tlima](#)

osvjetljenosti, funkcioniraju kao energetske antene koje apsorbiraju plavi, visokoenergetski dio fotosintetski aktivne radijacije (koji ne apsorbira klorofil) i prenose pobuđene elektrone do fotokemijskih reakcijskih centara koji obavljaju fotosintezu.

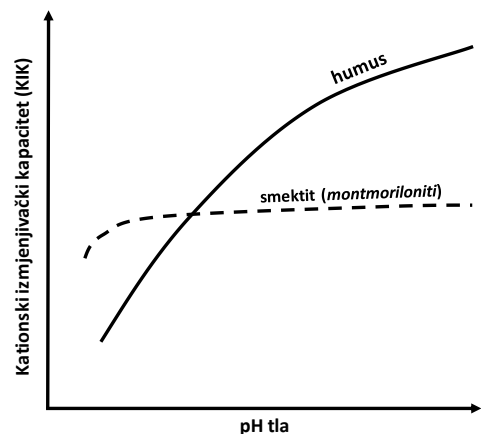
Borovnice (*Vaccinium spp. L.*) su plitko ukorijenjene grmolike biljke koje dobro uspijevaju na lakom, dobro dreniranom, ekstremno kiselom i humoznom tlu (idealni pH je 4,0 - 5,2) i uz dovoljno vlage. Korijenski sustav borovnice je specifičan, vlaknast, bez korijenskih dlačica, a [usvajanje vode i hraniva potpomognuto je simbiotskom endomikorizom](#). Pri višim pH vrijednostima tlo je potrebno zakiseliti, jer zbog deficita željeza dolazi do poremećaja u sintezi klorofila i karotenoida uz prestanak fotosinteze, porast biljaka i tvorbu prinosa.

Zakiseljavanjem, odnosno snižavanje pH vrijednosti tla, nastaje znatna promjena nabijenosti koloida tla, posebice humusa (Slika 2.) što utječe na znatan pad kelatizirajuće moći humusa i ukupne sorpcijske sposobnosti tla. Slaba sorpcijska moć koloida tla stoga je redovita u kiselim šumskim tlima, tresetištima, odnosno općenito u redukcijskim uvjetima.

[Budući da kiseli uvjeti u tlu pogoduju nastanku reduciranih oblika željeza i mangana, koji su topiviji u vodi od njihovih oksidacijskih formi, suvišak \$Al^{3+}\$, \$Fe^{2+}\$ i \$Mn^{2+}\$ često djeluje toksično](#). Također, u redukcijskim uvjetima, [nitratni oblik dušika \(\$NO_3^-\$ \) se lako transformira \(denitrifikacija\) do nitrita \(\$NO_2^-\$ \) ili čak do \$N_2\$ \(kad je pH <5,0\) i tako se gubi iz tla](#).

Mikrobiološka aktivnost tla rezultat je brojnosti i aktivnosti mikroorganizama, a snažno ovisi o kemijskim i fizikalnim uvjetima koji vladaju u tlu (toplina, vlažnost, količina i vrsta organske tvari, pH, raspoloživost biogenih elemenata, aeracija itd.), a rezultat je promjena [oksidoredukcijskog potencijala \(Eh\)](#) tla. [Oksidoredukcijski potencijal u tlu rijetko prelazi +700 mV \(oksidacijski uvjeti\), odnosno -300 mV \(redukcijski uvjeti\)](#). U oksidacijskim uvjetima ($Eh \geq +300$ mV) tlo sadrži dovoljno kisika što pogoduje [aerobnim mikroorganizmima](#), a kad je Eh između -100 i +300 mV organsku tvar razlažu [fakultativni anaerobni mikroorganizmi](#) (čiji metabolizam može i bez kisika), dok u redukcijskim uvjetima ($Eh \leq -100$ mV) djeluju isključivo [anaerobni mikroorganizmi](#) (funkcioniraju samo bez prisustva O_2).

[Željezo je teški metal gustoće \(\$\rho \geq 5\$ \) \(\$Fe \rho = 7,874\$ g \$cm^3\$ \), 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 (Slika 3.), a u biljkama je uglavnom u Fe(III) oksidacijskom stanju. Rezerve u tlu su najvećim dijelom



Slika 2. Utjecaj pH tla na sorpcijsku moć organskih i mineralnih koloida

anorganske prirode i ukupni sadržaj željeza obično 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 *getit* ($\alpha\text{-FeOOH}$). U humoznim tlima organske rezerve željeza mogu biti značajne, i to kao *Fe-oksi-hidroksi* spojevi i *Fe-kelati*. U ionskom obliku željezo je najčešće ion Fe^{3+} , izuzev u vrlo kiseloj sredini kada prevladava Fe^{2+} . Porastom kiselosti i uz prisutnost fosfora nastaju vrlo teško pristupačni [fosfati željeza](#), dok se u lužnatoj sredini željezo nalazi u obliku teško topivih oksida.

[Kelati \(helati, šelati; prema grč. χηλή pandža\)](#) su kompleksni kemijski spojevi u kojima je metalni atom (ili ion) koordinacijski povezan s dva ili više atoma kelatizirajuće molekule (tzv. *ligand; kelatni agensi*) koja obuhvaća metalni atom gradeći prstenastu strukturu (Slika 3.). Važno je naglasiti kako koloidna (aktivna) organska frakcija tla, odnosno humus, sadrži velik broj različitih funkcijskih grupa pogodnih za vezivanje metala ([Lewisove baze koje mogu dati elektronski par za stvaranje koordinativne veze](#)): *karboksilna, fenolna,aminska, karbonilna, tiolna (sulfhidrilna)* itd. [Nastali organometalni kompleksni spojevi \(kelati\) vrlo su pogodan oblik biljnih hraniva](#). Naime, tako kompleksno vezani teški metali ne sudjeluju u drugim kemijskim reakcijama koje ih mogu prevesti u teže ili nepristupačne oblike za biljke, ne ispiru se iz zone korijena (*rizosfere*), a biljke ih lako usvajaju, pod uvjetom da im je masa ≤ 1 kDa. Također, [korijenov sustav biljaka izlučuje \(tzv. eksudati\) u rizosferu različite spojeve \(šećere, aminokiseline, peptide, organske kiseline, enzime i druge tvari\)](#), od koji su predominantne organske kiseline (posebice ugljična; H_2CO_3) i njihov zadatak je otapanje kemijski nepristupačnih oblika hraniva, odnosno veća mogućnost usvajanja hranjivih tvari. [Produkcija \$\text{H}_2\text{CO}_3\$ disanjem korijena obično je znatno viša od potrebne za usvajanje hraniva](#) ($5\text{-}30 \text{ keV ha}^{-1}$) i vjerojatno nije ograničavajući čimbenik u ishrani bilja.

[Uobičajeno je da se svi niskomolekularni eksudati korijena \(šećeri, organske kiseline, aminokiseline i fenoli\) u rizosferu nazivaju jednim imenom fitosiderofore](#) (*phyto* = biljka, *sider* = željezo, *phore* = nosač), dok se izlučevine veće molekularne mase koje grade želatinoznu tvar označavaju kao *mucilage* ili *mucigel*. Želatinozna konzistencija tih izlučevina potječe uglavnom od *polisaharida, poliuronske kiseline* (20-50 %) i *ektoenzima (kisela fosfataza, polifenol oksidaza i dr.)*, a njihova zadaća je da štite korijen od sušenja i oštećenja kod prodiranja u tlo, kao i pomoć kod usvajanja hraniva.

Sva tla su bogata željezom, ali je ono uglavnom u netopivim spojevima koje je većina biljaka ipak sposobna usvojiti izlučujući iz korijena u tlo produkte metabolizma. *Kelatni agensi* mogu biti oslobođeni izravno iz korijena, ili od mikroba rizosfere, te tako većina biljaka može osigurati dovoljno željeza (prosječno iznošenje biološkim prinosom je $300 - 1.500 \text{ Fe g ha}^{-1}$). [Međutim, borovnice nemaju takvu sposobnost jer su se razvile i prilagodile vlažnim i kiselim uvjetima u kojima je prirodno omoćena transformacija željeznih spojeva u njegove pristupačne forme](#). Kao rezultat toga, većina relativno suhih ili alkalnih vapnenastih tala nije prikladna za uzgoj borovnice. Međutim, zakiseljavanje rizosfere potiče kelatizaciju Fe^{3+} organskim kiselinama, zatim *kelat- Fe^{3+} kompleks na površini korijena pod utjecajem enzima Fe(III)-reduktaze oslobađa reducirano željezo (Fe^{2+}) koje biljka može lako apsorbirati*.

Borovnice su sklone nedostatku željeza pa dobra raspoloživost željeza povoljno utječe na više antioksidativnih tvari u njima. Jedno novije [istraživanje pokazuje da uzgoj trave kao međusjeka u nasadu borovnica uklanja znakove nedostatka željeza, uz poboljšanje količine i kvalitete bobica](#). Učinci su usporedivi standardnom kemijskom tretmanu kelatima željeza, a međusjeka trave je znatno jeftiniji, jednostavniji te se može smatrati održivom strategijom uzgoja borovnice na tlima, za nju nepogodnog pH. Dakle, međusjeka (*živi malč; living mulch*) trave je učinkovita i održiva alternativa kemijskom tretmanu za maksimiziranje prinosa borovnice i sadržaja antioksidanata u karbonatnim tlima. Pored obogaćivanja tla hranjivim tvarima, živi malč je vrlo učinkovit način poboljšanja strukture tla, zadržavanja vode u tlu, efikasna protuerozijska mjera, posebice na nagnutim terenima i tlima lakšeg mehaničkog sastava, kao i učinkovit način sprječavanja rasta korova. Pored toga, *siderati* (zelena gnojidba) i međusjeka mogu imati i [alelopatska svojstva](#) (npr., sprječavaju rast korova, djeluju nematocidno i dr.). Važno je napomenuti da malčiranje površine tla i reducirana obrada postupno smanjuju pH tla, ali samo za vrijeme provođenja takve prakse.

Dva su osnovna pristupa za ispravljanje nedostatka željeza u nasadu borovnica:

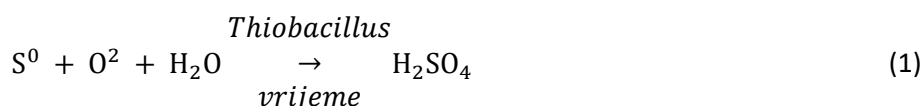
(a) zakiseljavanje tla (*acidifikacija*), ili (b) redovito primjenjivati sintetske kelate željeza.

Tablica 1. Snižavanje pH tla elementarnim sumporom

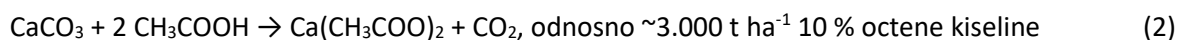
pH tla	Teksturna grupa tla		
	Pjškovito	Ilovasto	Glinasto
	Potreba sumpora u kg/ha za pH 4,5		
5,0	196	594	897
5,5	392	1154	1793
6,0	594	1726	2578
6,5	740	2264	3396
7,0	942	2869	4293

Prvi pristup (a) je češći pa se tlo zakiseljava na optimalnu pH vrijednost (4,0 - 5,2) najčešće pomoću sumpora koje bakterije u tlu postupno pretvaraju u sumpornu kiselinu. Efekt zakiseljavanja sumporom je spor, problematičan u vlažnim uvjetima zbog nakupljanja toksičnog vodikovog sulfida koji sprječava rast korijena, sumpora se može iz tla gubiti volatizacijom u redukcijskim (kiselim) uvjetima u obliku H_2S , ali je proračun količine elementarnog S (S^0) za zakiseljavanje tla, u odnosu na ostale metode, znatno pouzdaniji (Tablica 1., formula 1). Zakiseljavanje tla ne treba provoditi bez

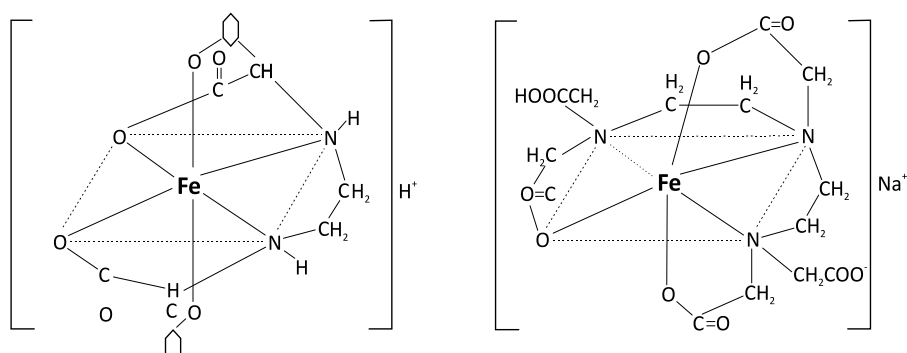
prethodne analize tla koju treba redovito ponavljati u kraćim vremenskim intervalima, odnosno barem svake treće godine.



Snižavanje pH tla je složen i skup agrotehnički zahvat, često upitne isplativosti, ali se može uspješno provesti, uglavnom na manjim površinama. Naime, visok sadržaj $CaCO_3$, najodgovorniji je za visok pH tla te njegova neutralizacija zahtijeva ekvivalentu količinu kiseline. Npr., uz 5 % $CaCO_3$ u tlu njegov je sadržaj u sloju do 30 cm približno 225 t ha⁻¹ ili 90 t ha⁻¹ Ca, a za neutralizaciju tako ogromne količine karbonata potrebna je ekvivalentna količina kiseline, npr., octene:



Za efikasno zakiseljavanje tla, npr. kod sadnje borovnica i brusnica, koristi se uspješno drvena piljevina, borove iglice i druge vrste, prije svega jeftine organske tvari, ali je to pogodno samo za trajne nasade jer se time unose u tlo velike količine štetnih tvari za druge biljke. Također, za snižavanje pH tla moguće je koristiti sumpor ili gips te različite mineralne kiseline, naravno uz vrlo upitnu isplativost takvog postupka. Potrebno je naglasiti kako redovna organska gnojidba, zelena gnojidba, primjena treseta, malčiranje površine tla i reducirana obrada postupno smanjuju pH tla, ali samo za vrijeme provođenja takve prakse. Osim navedenog, moguće je izravno dodavati kiseline sustavima za navodnjavanje (tzv. *kemigacija*), uz napomenu da su mineralne i jake organske kiseline opasne za poljoprivrednike, ubijaju korisne mikrobe u tlu i povećavaju emisiju CO_2 (formula 2).



Slika 3. Sequestren 330 Fe (DTPA - mononatrij-vodik-feri-dietilentriamin pentaacetat, molekularna masa = 468 kDa) i Sequestren 138 HFe (EDDHA – vodik-feri-etilen-bis (alfa-imino-2-hidroksi-fenil-acetic acid), molekularna masa = 413 kDa.

Kao posebna vrsta mikrognojiva za nadoknadu manjka željeza najčešće se primjenjuju kelati ili organometalni kompleksi različite postojanosti prema pH tla (često se nazivaju i sekvestreni, Slika 3.), čime se povećava pristupačnost željeza i drugih mikroelemenata iz grupe teških metala te mogućnost njihove primjene putem korijena i/ili lista. Dakle, kelatizacijom se povećava bioraspoloživost mikroelemenata (teških metala), takvi spojevi su vodotopivi, ne sadrže netopiv talog (balast), a smanjena je toksičnost teških metala uz njihovo slabije ispiranje iz tla.

Redovita primjena primjene kelata željeza (b strategija) može borovnicama osigurati dovoljno lako usvojivog željeza, ali su sintetski kelati skupi i mogu izlučivati potencijalno otrovne kemikalije koje zagađuju podzemnu vodu. [Jeftinija i sigurnija alternativa za učinkovitu proizvodnju borovnica je međusjev trave](#) što je znatno jeftinije, a i pogodno za primjenu na siromašnim tlima. Ujedno je to održiv i prirodan izvor kelata željeza za uzgoj borovnice. U navedenom istraživanju provjeravani su efekti različitih kelata željeza na sadržaj *antioksidanata*, kao i drugih pokazatelja kvalitete borovnica na alkalnom tlu čiji je pH = 8. Referentni tretman (tzv. *zlatni standard*) bila je primjena sintetskog kelata željeza [Fe-EDDHA](#) (Fe-etilendiamin-di-feniloctena kiselina, kemijski postojan u širem rasponu pH od 4 – 10; Slika 3.) je uspoređen s kontrolom (varijanta bez ikakvog tretmana), primjenom *Fe-heme* (goveđi *hemoglobin*) i dva tretmana s međusjevom livadske crvene vlasulje (*Festuca rubra*), odnosno livadne vlasulje (*Poa pratensis*). Međusjev crvene vlasulje, u odnosu na kontrolu, dao je signifikantno veći prinos, veći broj plodova borovnice po biljci uz veću koncentraciju [antocijana](#) i drugih [antioksidativnih spojeva](#) u ovojnici ploda borovnice.

Učinak međusjeva trave bio je usporediv primjenom Fe-EDDHA, dok primjena Fe-heme iz kravlje krvi nije imalo značajan učinak. Također, međusjev trave rezultirao je usvajanjem željeza usporedivim sa zlatnim standardom. Kemijska analiza pokazala je ujednačenu zrelost bobica na tretmanu s međusjevom crvene vlasulje, koja je redovito košena na visinu 5 - 15 cm. Dakle, međusjev trave je zapravo efikasan način uklanjanja deficita željeza i vrlo dobra [alternativa standardnim strategijama ispravljanja željeza u borovnicama](#).

Osijek, 30. ožujka 2019. god.