

→ bibl 05/02/1300
SEPARAAT
No. 33369...

10 DEC. 1990
6202

PROEFSTATION VOOR TUINBOUW ONDER GLAS TE NAALDWIJK

Chelaten.

Relatie tussen chemische structuur en perspectieven van synthetische chelaten om de sporelementvoeding te sturen.

Berend J. van Goor

(Gestationeerd door het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid in Haren (Groningen))

INHOUDSOPGAVE

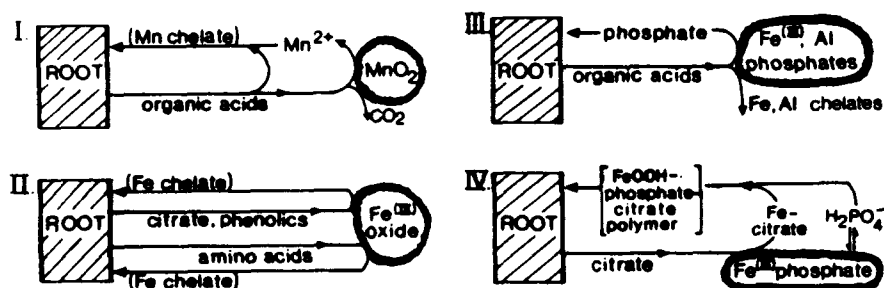
Pagina

Inleiding	1
Toegepaste verbindingen als ijzerchelaat. Verband tussen werking, structuur en bindingsconstanten.	2
Invloed van pH en andere factoren in het wortelmilieu op stabiliteit en selectiviteit van de complexen.	4
Resultaten van onderzoek met Fe-chelaten in de plantevoeding.	5
Bepaling van de kwaliteit van ijzermeststoffen of ijzerchelaten in mengmest-stoffen.	7
Ijzermeststoffen in de tuinbouwpraktijk.	8
Perspectieven van chelaten voor de toekomst en de relatie met de structureigenschappen van het chelerende deel.	8
Samenvatting.	11

INLEIDING

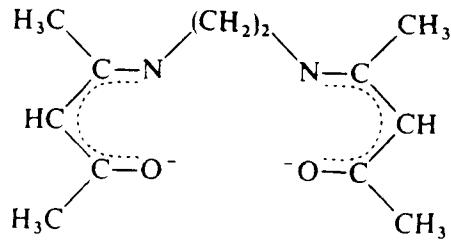
Het blijkt dat het voor een aantal elementen -speciaal spoorelementen- niet mogelijk is om de plant goed van de betreffende voedingsstof te voorzien door anorganische zouten als meststof te gebruiken. Met name is dit zo voor ijzer. In grond zowel als substraatteelt treedt oxydatie op tot onoplosbare producten en in aanwezigheid van grond, veen, enzovoort heeft verder adsorptie plaats aan organische stof of het kleicomplex. Dit is te ondervangen door bepaalde spoorelementen gecomplexeed aan te bieden. In dit verslag zal aandacht besteed worden aan de soort gebruikte middelen en voor zover bekend zal vermeld worden waarop verschillen in werking eigenschappen berusten. Dit laatste kan van belang zijn bij de keuze van nieuwe middelen. Verder zal aandacht geschonken worden aan de invloed van pH en andere omstandigheden en de onderlinge concurrentie van spoorelementen. Ook aan de werkzaamheid in de plantvoeding. Tevens zal kort ingegaan worden op mogelijkheden van kwaliteitsbepaling.

Toevoeging van nutriënten als ijzer in chelaatvorm maakt dat het spoorlement goed in oplossing blijft en naar de wortel vervoerd kan worden. Onoplosbare oxyden of hydroxyden kunnen niet ontstaan. Ook de plant past dit toe. Vooral in gebrekssituaties worden door de wortels stoffen afgescheiden die spoorelementen weer oplosbaar en beschikbaar maken. Een aantal stoffen, waarvan verondersteld wordt dat ze hierbij een rol spelen is in figuur 1 weergegeven.



Figuur 1. Hypothesen over de wijzen waarop de plant via exudatie vanuit de wortels spoorelementen beschikbaar maakt. (Marschner, 1986).

In het algemeen is er bij de complexvorming sprake van electronendonoren in de organische verbinding, zoals via vrije electronparen van zuurstof en stikstof. De ^{etcn} ion van microelement wordt zo omringd door een aantal electrodonor groepen afhankelijk van het meest gunstige aantal electronen in de buitenste schil. Er wordt bijvoorbeeld gesproken van 4 of 6-dentaat bij 4 of 6 donoratomen. In figuur 2 is een voorbeeld gegeven van een chelerende verbinding met vier donoratomen. Belangrijk zijn dan dus zowel de mogelijkheid tot vorming van ionogene als covalente en andere bindingen en de sterische ligging van de diverse groepen rond het kation.



Figuur 2. Voorbeeld van chelerende verbinding, in dit geval met een 4-omringing (2 N-atomen en 2 O-atomen. Cotton and Wilkinson (1976)

Zo kan de relatie gelegd worden met de stabiliteit van de complexen die uitgedrukt wordt in de bindingsconstante K . De bindingsconstante K is te berekenen uit G_0 het verschil van de thermodynamische potentiaal van de complexeringsactie. Deze hangt samen met het energieverval (ΔH_0) en een factor die afhangt van het aantal realiseringsmogelijkheden (ΔS_0). ΔS_0 is hierin het entropieverval, ΔH_0 wordt het enthalpieverschil genoemd. Een reactie verloopt beter in een richting waarin het aantal realiseringsmogelijkheden groter is en de inwendige energie lager wordt. De formule wordt dan $\Delta G_0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0 = -RT \ln K$, waarin T nog de absolute temperatuur is en de R de constante.

De bindingsconstante is belangrijk omdat het ion aan het worteloppervlak of in de plant (dit is nog niet goed bekend) weer losgekoppeld moet kunnen worden. Een redelijke stevigheid van de band is ook in verband met de pH-invloed belangrijk. Verder kan het chelerende deel van ijzerchelaat ook weer andere spoorelementen als koper binden, wat problemen kan scheppen bij de voeding van deze andere elementen. Speciaal als die binding al te sterk wordt zodat die andere elementen onbeschikbaar worden. Een goede sturing van alle spoorelementen die hierin betrokken zijn via de keuze van het chelaat is dus van belang. Hieronder zal over de structuur van in gebruik zijnde chelaten informatie gegeven worden en verder over de structureigenschappen waaraan chelaten voor de toekomst moeten voldoen. De theoretische eisen dus en de praktische bepaling daarvan.

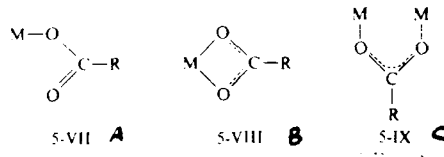
TOEGEPASTE VERBINDINGEN ALS IJZERCHELAAT. VERBAND TUSSEN WERKING, STRUCTUUR EN BINDINGCONSTANTEN.

Er zal nu een aantal chelaten genoemd worden. Het zijn chelerende stoffen die voor de voeding met ijzer en eventueel mangaan toegepast worden. Dat geldt voor de praktijk, maar er zijn ook een aantal stoffen bij waarmee nog maar alleen in het laboratorium proeven genomen zijn. In een volgend onderdeel zal dan nog speciale aandacht gegeven worden aan de invloed van factoren zoals de pH in het wortelmilieu op de voeding. Belangrijk is de relatie tussen structuur en eigenschappen ten aanzien van de Fe-voeding, maar ook de onderlinge concurrentie van spoorelementen.

In tabel 1 wordt een groot aantal stoffen genoemd met een aantal gegevens van deze stoffen, zoals de bindingconstante van de complexen. Opvallend in de formules is dat in de verbindingen een aantal electrondonerende groepen aanwezig zijn, namelijk COO'-groep, NH of >N-groep en OH-groep. Een aantal zoals EDTA, EDDHA, HBED heeft zes mogelijk donerende groepen, zoals in EDTA 4 carboxylzuurgroepen en 2 (-N-) groepen. Fenolgroepen komen in een aantal verbindingen voor, in

EDTA echter niet. Belangrijk zijn ook de afstanden tussen de groepen uitgedrukt in het aantal atomen dat er tussen ligt, in verband met het verkrijgen van de juiste sterische vorm voor de complexvorming. Deze afstanden beïnvloeden de sterische mogelijkheden.

In figuur 3 is de complexering voor het carboxylaation weergegeven.



Figuur 3. Complexering van een sporelement M met een carboxylaation.
Cotton en Wilkinson, 1976.

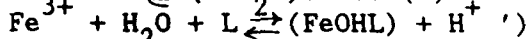
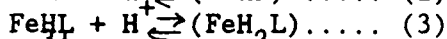
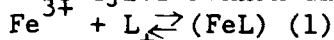
Het is dus zowel mogelijk dat er 2 bindingen als 1 binding per carboxylaation gevormd worden. Dit aantal is van belang voor het totaal aantal omringende groepen. Bepaalde middelen worden zowel voor ijzer als mangaan toegepast. In tabel 1 is dit aangegeven.

In de onderzochte literatuur is nog weinig informatie gevonden over een systematische aanpak van het totaal van sterische opbouw, donorgroepen, bindingsconstanten enerzijds en de bruikbaarheid als chelaat anderzijds. Wat betreft bruikbaarheid als chelaat zijn dan eigenschappen als ijzeropname uit het chelaat, gedrag van andere elementen bij de opname, gedrag ten opzichte van pH, enzovoort van belang.

TOELICHTING TEN AANZIEN VAN DE METING VAN DE BINDINGSCONSTANTEN

In de literatuur worden verschillende methoden beschreven voor de daarvoor benodigde bepaling van de concentraties van de verschillende ion- en molecuulspecies.

Per ligand L en metaal Me kunnen een groot aantal evenwichten optreden. Voor ijzer kunnen dat bijvoorbeeld zijn:

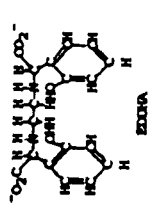
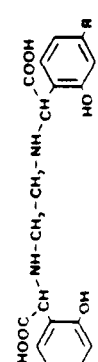
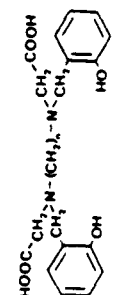


Van deze reacties kunnen de reactieconstanten bepaald worden door de concentraties van molecuul en ionspecies te meten. Zo kan de (H^+) concentratie potentiometrisch bepaald worden. De bindingsconstante van FeL kan bepaald worden door een complex van een andere Ligand L' toe te voegen met een bekende bindingsconstante. Er treedt dan het evenwicht $\text{FeL}' + \text{L} \rightleftharpoons \text{FeL} + \text{L}'$ op, waarvan de verschillende ion- en molecuulsoorten spectrofotometrisch bepaald kunnen worden. Uitgebreidere overzichten van de methode zijn vermeld in Ahrland et al (1990) en Taliaferro et al (1984). De evenwichtsconstanten zijn afhankelijk van de ionsterkte. Hoe de verschillende evenwichten komen te liggen hangt af van de pH en de concentraties. Met computerberekeningen kunnen de concentraties van de verschillende ionen en molecuulsoorten berekend worden (Chaney, 1988 en andere publicaties.

') De lading van de liganden en complexen is hier niet vermeld.

TABEL 1. Overzicht van een aantal verbindingen die als ijzercelhaat of als mangaanchelaat worden toegepast.

Verbinding eventueel formule log K voor FeL (Tussen () voor Mn|Ca⁺)

Fe-EDTA (Mn)	Fe ³⁺ + L ⇌ FeL	(27.2)	11.5+
(ethyleendiaminotetraazijnzuur)			
Fe-DTPA (Mn)		(31)	12 +)
(diethyleentriaminopentaazijnzuur)			
Fe-EDDHA		35,4	8 +)
(ethyleendiaminodi (0-hydroxyphenyl azijnzuur))			
Fe-HEEDTA			
(N-hydroxyethylethyleendiaminetri azijnzuur)			
FE-EHPG (Mn)		38-39 (hexadentaat)	
(ethyleendiimino bis-(2-hydroxy-phenyl) azijnzuur)			
Fe-EDDHMA (Mn)	R = H EHPG R = CH ₃ EDDHMA	38-39 (hexadentaat)	
(ethyleendiiminobis(2-hydroxy-4 methyl-phenyl)azijnzuur)			
Fe-BHTDA (Mn)		38-39 (hexadentaat)	
(N, N' -bis-(2-hydroxybenzyl -trimethyleendinitro-N, N' -diazijnzuur)			
Fe-HBED	n=2 HBED n=3 BHIDA	38-39	
Fe-citraat			

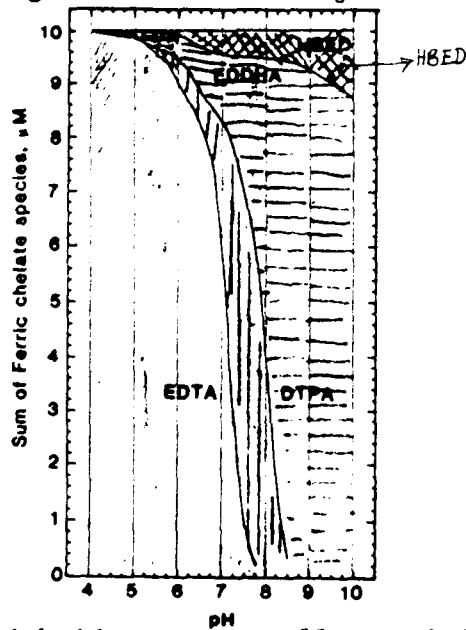
Ook Fe-methyl EDDHA wordt gebruikt

Verbinding	eventueel formule	log K voor FeL Fe + L \rightleftharpoons FeL	Tussen () voor Mn Ca ⁺
Fe-CDTA (Mn)		28(28.9)	
(Cyclohexyleendinitrilotetraatijznuur)			
Fe-TRENCAM		44	
Fe-TTHA		29.5	
(triethyleentetraaminehexaazijznuur)			
Fe-DDTA		28	
(dl+ meso-2,3-diaminobutaan N,N,N', N' - tetraazijznuur)			
Fe-HIAA		22.5	
(N-(o-hydroxybenzyl)iminoazijznuur)			
Fe-AIDA		16.9	
FE-NTA		16.3	
(nitriloazijznuur)			
FE-DIPA		15.2	
(ethyleendiamine-N,N', α , α -dipropionzuur)			
Fe-HIDA		11.5	
Fe-PLED		36.9	
(N,N'dipyridoxyletyleen diamine - N,N' -diazijznuur)			

zie ook Ahrland (1990)

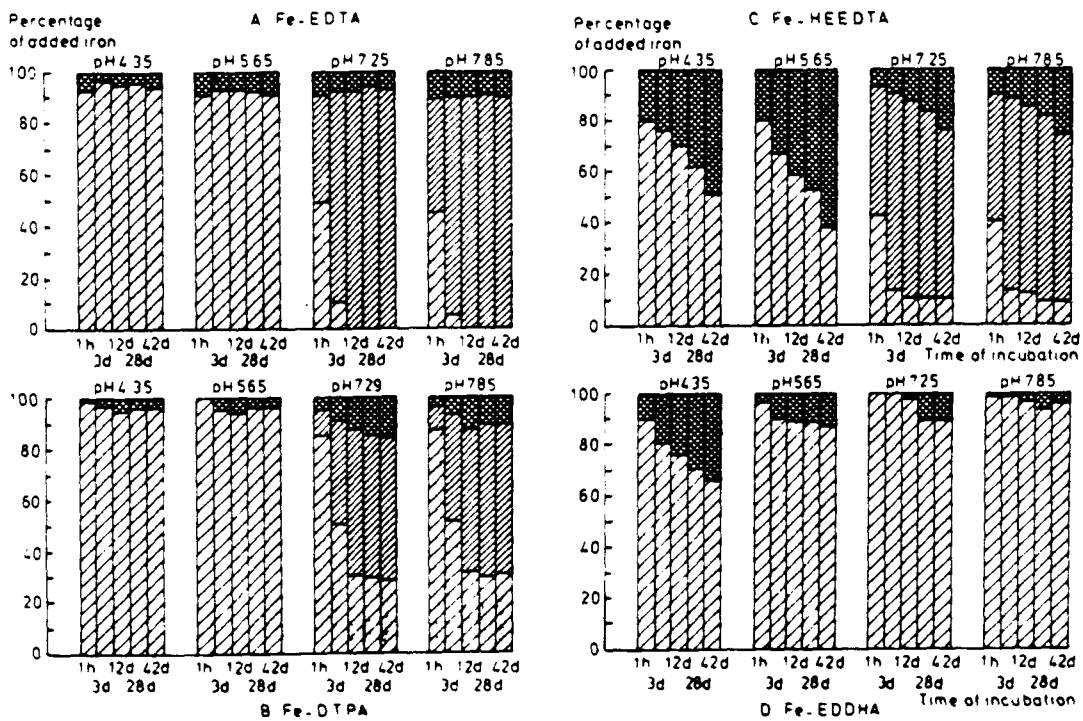
INVLOED VAN FACTOREN ALS PH EN ANDERE FACTOREN IN HET WORTELMILIEU OP DE STABILITEIT EN SELCTIVITEIT VAN DE COMPLEXEN.

Van belang voor de keuze van een chelaat in grond- en in voedingsoplossing zal de pH zijn. De pH bepaalt mede welke keuze van chelaten mogelijk is. In figuur 4 is de stabiliteit van complexen met EDTA, DTPA, EDDHA en HBED weergegeven. Hieruit blijkt dat bij hoge pH (boven 7) EDTA niet geschikt is maar bijvoorbeeld wel HBED.






Figuur 4. pH-gevoeligheid van verschillende chelaten van Fe^{3+} . Toegepast werd $10 \mu M$ Fe en $10 \mu M$ chelator in 0,5 Hoagland voedingsoplossing. Chaney (1988).

Uit figuur 5 uit het werk van Boxma (1981) blijkt dat ook. Hier zijn verschillen te zien tussen enerzijds $FeDTPA$ en vooral $EDDHA$ die bij hoge pH veel oplosbaar ijzer geven, terwijl dat niet het geval is bij $Fe-EDTA$ en $FeHEEDTA$.

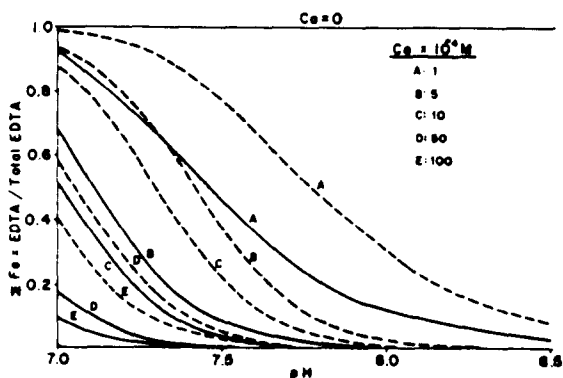


Figuur 5. Diagram van de verdeling van gecheleerd ijzer over drie fracties voor een sphagnum veen en vier chelaatsoorten. Boxma, 1981.

-  -in water oplosbaar als % van toegevoegd ijzer
-  -ijzer van de fe-chelaten uitgewisseld tegen ander kationen in % van toegevoegd Fe
-  -aan het veen gebonden ijzer als % van toegevoegd ijzer.

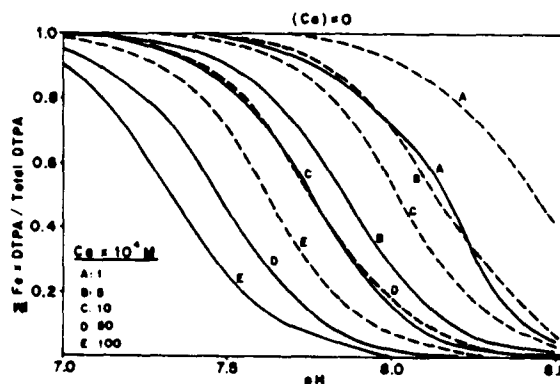
In figuur 6 is de afzonderlijke invloed van calcium weergegeven. Normaal is de calcium concentratie in voedingsoplossing ongeveer 5 mmol.l^{-1} , wat ongeveer met oplossing D uit figuur 6 overeenkomt. Bij EDTA is deze groter dan bij DTPA. Met DTPA is het beter mogelijk om een hoge concentratie van het chelaat te handhaven.

Selectiviteit van de complexen zal sterk verschillen voor verschillende sporelementen. De sterkte van de complexering zal afhangen van de mate waarin het +-ion elektronen zal willen aanvullen en of het complex sterisch gunstig is.



-----Fe(OH)₃, amorf?
 _____Fe(OH)₃, grond?

figuur 6a



-----Fe(OH)₃, amorf?
 _____Fe(OH)₃, grond?

figuur 6b

Figuur 6. De mol fractie van ijzer die gecheleerd wordt in oplossingen, waarbij Ca^{++} en H^+ concurrerende ionen zijn en $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aan grond en "amorf" wordt gebruikt om de oplosbaarheid te regelen. De Ca-concentratie is gevarieerd.

6a. Met EDTA, 6b met DTPA. Lucena et al (1988).

In figuur 7 zijn de resultaten van Chaney, 1988 vermeld. Het blijkt hieruit dat er zowel verschillen zijn tussen de sporelementen onderling als tussen de verschillende middelen. Voor ijzer zijn de verschillen tussen de drie chelaatverbindingen vrij groot.

IJzer wordt het sterkst gebonden, daarna volgt koper. De volgende reeksen zijn daarbij gevonden:

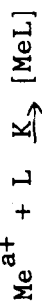
EDTA : Fe > Cu ≈ Ni > Co ≈ Zn ≈ Cd > Mn > CA >> H > Mg

EDDHA : Fe > Cu > Ni > Zn > Cd > H > Mg >> Ca

HBED : Fe > Cu > Co ≈ Ni > Zn > Cd > Mn > H > Mg > Ca

De binding met magnesium en calcium is relatief zwak. Om sterk te selecteren tussen ijzer enerzijds en koper en zink anderzijds is HBED zeer geschikt. De bindingsconstante voor ijzer is 10^{40} en voor koper en zink respectievelijk 10^{25} en 10^{19} . Voor EDTA zijn de verschillen veel geringer respectievelijk 10^{25} , 10^{19} en 10^{16} voor ijzer, koper en zink.

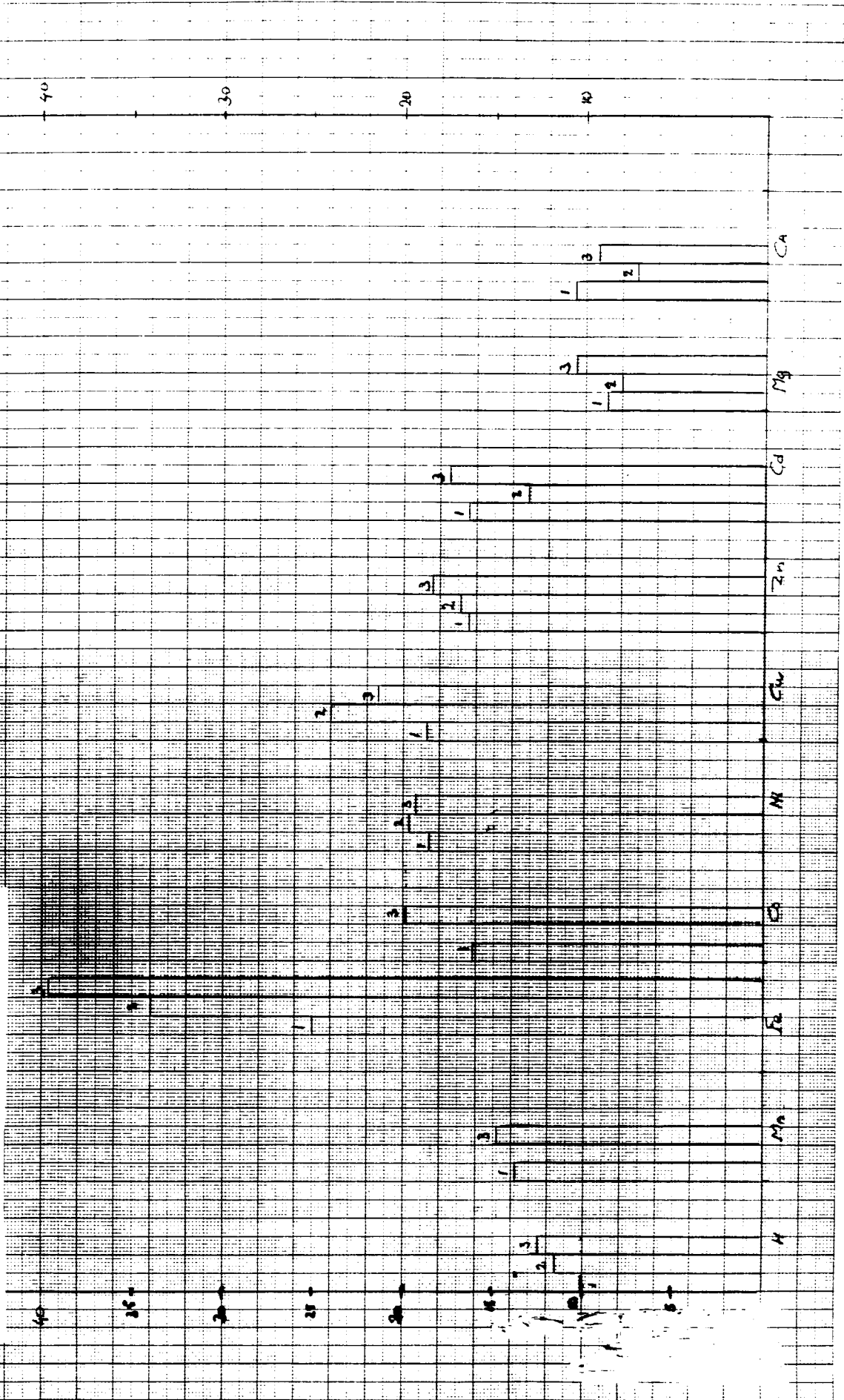
Stabiliteitsconstante van de Reactie



$K = \frac{[\text{MeL}]}{[\text{Me}^{a+}][\text{L}]}$ bij ionsterkte $\mu = 0.1$

$\log K$

- 1 = EDTA
- 2 = EDDHA
- 3 = HBED



Figuur 7. Stabiliteitsconstante voor een aantal sporelementen voor EDTA (1), EDDHA (2) EN HBED (3) in waterige oplossing.

Chaney (1988)

RESULTATEN VAN ONDERZOEK VAN FE-CHELATEN IN DE PLANTEVOEDING

Uit de literatuur valt nog geen volledige conclusie te trekken ten aanzien van de waarde van de verschillende chelaten. De chelaten hebben als functie het ijzer oplosbaar te houden. Aan het worteloppervlak wordt het ijzer gereduceerd tot Fe^{2+} . Het ijzer wordt dan losgekoppeld van het chelaat en dan opgenomen. Alleen bij zeer hoge concentraties is chelaat in de plant gevonden. Aangenomen wordt echter dat monocotylen metaalchelaten in gebonden vorm kunnen benutten (Boxma en Ehlert, 1988). De werking wordt bepaald door factoren als stabiliteit bij diverse zuurgraden en de bindingssterkte met concurrerende ionen als koper. Veel publicaties handelen over de vergelijking van verschillende bronnen van ijzer. De pH is hierbij een belangrijke faktor (Boxma, 1981). Zo zijn EDTA en DTPA bij lage pH-waarden van ongeveer 5 uitstekend bruikbaar, bij hoge pH-waarden van 7-8 valt het complex uiteen. Bij deze hogere pH-waarden is Fe-EDDHA weer wel goed bruikbaar, bij lage pH wordt het echter sterk aan sphagnumveen geabsorbeerd. Dit kan veroorzaakt worden door aromatische groepen in het molecuul. Het chelaat Fe-HEEDTA is een slechte ijzerbron, omdat het zo sterk calcium bindt. Dat Fe-EDDHA onder basische omstandigheden goed voldoet werd recent bevestigd door Ree et al (1988) bij druif en perzik. Via de grond voldeed Fe-EDDHA goed, bij bladbespuiting werden goede resultaten verkregen met ferrosulfaat en ferricitraat. Fischer (1990) beveelt echter bij *Sinningia* Fe-EDDHA niet aan in verband met het ontstaan van necrotische vlekken op het blad. In de proeven die Fischer op een boomschors substraat deed voldeden Fe-DTPA en Fe-flavonoid beter. Chaney (1988) geeft na experimenten in watercultuur met sojaboon, tomaat en mais een vergelijking van Fe-HBED en Fe-EDDHA. HBED geeft een goede regeling maar het is vrij duur. Bezwaar van EDDHA is dat het de oxydatie van mangaan en cobalt naar Mn^{3+} en Co^{3+} sterk katalyseert. De ionen Mn^{3+} en Co^{3+} hebben bindingsconstanten die sterk verschillen van de tweewaardige vorm. Ook wordt Fe in FeEDDHA vervangen door Cu terwijl dat niet gebeurt bij FeHBED.

De concurrentie tussen koper en ijzer komt in meer onderzoek naar voren en hangt ook samen met de verhouding chelaat : ijzer concentratie. Zo vond Korzak (1989) bij blauwe bes een sterk verhoogd gehalte aan koper in de wortels bij een hoger gehalte aan EDDHA in de voedingsvloeistof. De EDDHA concentratie in deze proeven was respectievelijk 2 en 20 μM , de Fe concentratie 2 μM en de koperconcentratie 4 en 0,4 μM . Andere factoren zoals fosfaat spelen echter ook een rol gezien de geringe oplosbaarheid van ijzerfosfaat.

Zo vond Korzak meer chlorose bij verhoogd fosfaat. Soms blijkt calcium het effect van hoog fosfaat dan wel weer op te heffen zoals Sorteberg (1990) voor haver op sphagnum veengrond beschrijft. Sorteberg verkreeg betere resultaten met Fe-EDTHA dan met $FeSO_4$ en Fe-EDTA. Sonneveld en Voogt (1985) vergeleken Fe-EDTA, Fe-HEEDTA, Fe-DTPA en Fe-EDDHA voor tomaat en komkommer. Op steenwol werden geen verschillen in opbrengst gevonden, op NFT waren er kleine verschillen. De verklaring zou kunnen liggen in de ophoping van chelaten bij de NFT-teelt, doordat daar geen drainage plaatsheeft.

De resultaten van Boxma en van Luit (1983) bij *Chamaecyparis* op veen komen overeen met wat hierboven vermeld is; de goede bruikbaarheid van Fe-EDDHA en bij lage pH van Fe-EDTA en de ineffectiviteit van Fe-DTPA door de Cu-Fe interactie.

De problematiek is nog ingewikkelder omdat de wortels van planten bij ijzergebrek fenolen uitscheiden die ook Fe kunnen complexeren (Marschner, 1986). Ook wordt bij ijzergebrek de pH rond de wortels soms actief verlaagd. IJzerchelaten worden weer verwerkt in samengestelde meststoffen wat de beoordeling van de effecten moeilijk maakt door de onderlinge beïnvloeding. Zo beschreven van Luit en Boxma (1983) in bovengenoemd onderzoek over een samengestelde meststof met een moleculaire verhouding van de spoorlementen Fe:Cu:Mn:Zn = 1:1,2:1,8:0,4.

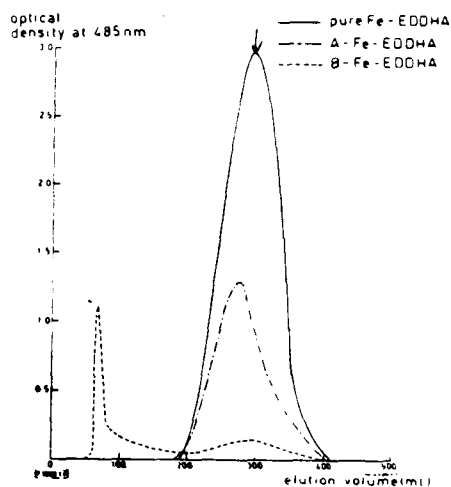
BEPALING VAN DE KWALITEIT VAN IJZER MESTSTOFFEN OF IJZERCHELATE N IN MENGEMESTSTOFFEN

De beschikbaarheid van het ijzer voor de plant is hier maatgevend. Deze hangt samen met het in oplossing gaan en de stabiliteit van het chelaat. Twee criteria worden hiervoor onder andere gebruikt:

- het percentage aan oplosbaar ijzer.
- de chelaatpiek bij gelchromatografie op moleculaire zeven (Boxma, 1979)

Via de methode van gelchromatografie kon Boxma Fe-EDTA, Fe-EDDHA en Fe EDDHMA goed scheiden. De pieken van Fe-EDTA en FE-DTPA vertonen echter een overlap. In figuur 8 is een scheiding weergegeven voor Fe-EDDHA. Het gecomplexeerde ijzer is voor fenolische chelaten goed te bepalen omdat de complexen een absorptiepiek hebben iets onder 500 nm. die niet-fenolische niet hebben.

Het product B bevat een hoogmoleculaire piek bij 70 ml elutie volume en is van lage kwaliteit omdat het weinig oplosbaar ijzer inhoudt.



Fe-EDDHA	oplosbaar ijzer	
	<u>totaal</u>	<u>na gelchromatografie</u>
Fe-EDDHA	12.7%	12.7%
A	6.2	5.8
B	5.3	1.6

Figuur 8. Elutiecurven voor Fe-EDDHA meststoffen in vergelijking met de zuivere stof. Elutiemiddel: 0.15 M NaCl-oplossing. Hoeveelheid monster 25 mg (Boxma, 1979).

Test in de praktijk met toediening via de grond of het blad is een andere mogelijkheid. Zo vergeleken Reed et al (1988) een aantal meststoffen voor druif en perzik. Een aantal van de reeds eerder genoemde resultaten zijn in tabel 2 vermeld. In blad zijn chlorophylgehalte en in HCl en o-phenhydroxylamine oplosbaar ijzer bepaald. Via de grond is Fe-EDDHA en via bladbespuiting ferrosulfaat effectief.

TABEL 2. Resultaat van verschillende ijzermeststoffen bij druif, Reed et al (1988)

Response of grapes to iron treatments applied in the fall (9/19/85) and growth sampled in the spring (5/14/86) to determine the degree of winter carry-over.

Treatment	Chlorophyll $\mu\text{g cm}^{-2}$	HCl Fe $\mu\text{g cm}^{-2}$	OPH Fe $\mu\text{g cm}^{-2}$	
1) Control	11.1 c	0.28 b	0.17 c	Means within columns followed by the same letter are not significantly different p=0.05 by Duncan's Multiple Range Test.
Foliar Applied				
2) Ferrous sulfate	21.9 ab	0.39 ab	0.26 bc	
3) Ferrous sulfate + 1% PEG	12.0 bc	0.51 ab	0.27 bc	
4) Fe cit/AmSulf	7.5 c	0.44 ab	0.24 c	
5) Fe cit/AmSulf	12.5 bc	0.29 b	0.16 c	
6) NFe	10.9 c	0.32 ab	0.26 bc	
7) EDDHA	8.8 c	0.43 b	0.14 c	
8) DTPA (Giegy)	9.1 c	0.79 a	0.15 c	
Soil Applied				
10) Ferrous sulfate	10.9 c	0.31 ab	0.15 c	
11) Fe cit/AmSulf	11.7 bc	0.32 ab	0.35 a	
12) NFe	13.3 bc	0.24 b	0.19 c	
13) EDDHA (Geigy)	24.2 a	0.44 ab	0.32 b	

IJZERCHELATEN IN DE TUINBOUWPRAKTIJK

Speciaal voor de ijzervoorziening worden zowel bij grondteelten als in substraatteelt chelaatmeststoffen gebruikt. In voedingsoplossing worden bijvoorbeeld FE-EDTA, FE-DTPA en FE-EDDHA toegepast. De mengmeststof zoals door v. Luit & Boxma (1983) is een ander voorbeeld. Er zijn echter veel meststoffen, die ijzer als bestanddeel hebben.

Deze samengestelde meststof bevat volgens opgave 14% N als $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ en KNO_3 ; 16% P_2O_5 als $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; 18% K_2O als KNO_3 ; 0.12% Cu als $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 0.03% B als H_3BO_3 ; 0.20% Mo als $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$; 0.16% Mn als $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 0.04% Zn als $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 0.09% Fe als Fe-DTPA. Op basis van deze samenstelling werden drie nieuwe meststoffen gemaakt, waarbij het Fe als Fe-DTPA vervangen werd door respectievelijk Fe-EDTA, FE-HEEDTA of Fe-EDDHA.

De werking in een samengestelde meststof zal sterk afhangen van de onderlinge verhoudingen van de verschillende elementen en de beschikbaarheid.

PERSPECTIEVEN VAN CHELATEN VOOR DE TOEKOMST EN DE RELATIE MET STRUCTUUREIGENSCHAPPEN VAN HET CHELERENDE DEEL

De vraag is hier sterk naar wetmatigheden die er zijn tussen grootheden als bindingssterkte voor Fe en concurrerende metaalionen, hydrolysesnelheid, pH gevoeligheid, enz. en de bruikbaarheid om het juiste gehalte aan ijzer en andere sporelementen in het gewas te krijgen. In wezen doet de vraag zich voor om vanuit de formule de geschiktheid voor een bepaalde toepassing in de tuinbouw te voorspellen. Daarbij geldt dat de omstandigheden tijdens de toepassing zoals bijvoorbeeld de gebruikte grondsoort ook sterk bepalend zullen zijn voor de keuze van het chelaat. Wat betreft de chemische structuur zijn er een aantal factoren:

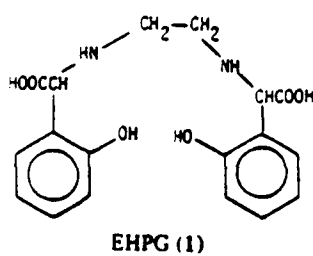
1. Aantal en aard van de complexerende groepen. Dit kunnen carboxylzuurgroepen, N-groepen en fenolgroepen zijn. Vooral fenolgroepen zijn sterk complexvormend.
2. De sterische ligging van de groepen ten opzichte van elkaar is daarnaast erg belangrijk. De mogelijkheid van een octaëdrische omringing (figuur 9) is daarbij gunstig, ontstaat daarbij "stress" in de bindingen dan maakt dat de chelaat-ion combinatie minder gunstig.

- Vaak zijn de afstanden in figuur 9 verschillend en bijvoorbeeld in z-richting anders dan in de x en y richting. Sterische factoren bepalen ook het selectief vermogen van de ligand tussen de verschillende ionen, bijvoorbeeld tussen ijzer en koper.
3. Hydrolyse van het complex bij hoge pH is een andere factor. Het hydrolyse-evenwicht wordt aangegeven door $pK_A: FeL^- + H_2O \xrightleftharpoons{K_A} (FeL^-) (FeOHL^{2-}) + H^+$. Ahrlund et al (1990) vermeldt met een lineair verband tussen stabiliteit van de FeL complexen en de $pK_A(FeL)$, d.w.z. hoe stabiel het complex is des te minder gevoelig is het voor hydrolyse.

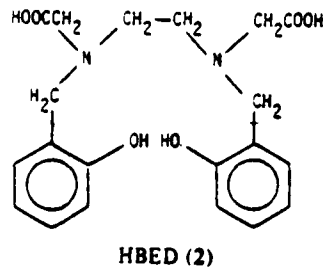


Figuur 9. Omringing volgens een octaëder van een metaalion M. Cotton en Wilkinson (1976)

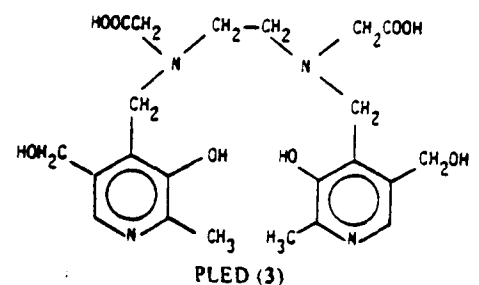
Aan de hand van een voorbeeld uit het werk van Taliaferro et al (1984) zal nu getoond worden op welke wijze gezocht wordt naar nieuwe chelerende verbindingen. Het is nog meer door globale inschatting, dat zo vorderingen gemaakt worden, dan dat het precies berekend kan worden. In figuur 10 is de basisstof weergegeven waarvan in het onderzoek uitgegaan is. Het EHPG of ethyleendiiminobis (-2-hydroxy-phenyl) azijnzuur.



EHPG (1)
Figuur 10 EHPG



Figuur 11. HBED



Figuur 12. PLED Taliaferro et al (1984)

Een stof waar de binding plaats heeft bij de phenolaatgroepen, de basische N groepen (iminogroepen) en de carboxylaatgroepen. Sterisch blijkt dat groep 5 en 6 (de carboxylaatgroepen) wat verwrongen moeten worden om een octaëderomringing te verkrijgen. Mogelijk komt dat omdat de groepen te dicht bij elkaar zitten en de COOH verder zou moeten uitsteken. De log K voor FeL is 34 en voor koper 24. Er wordt door de auteurs gezocht naar een stabielere chelaat. Extreem stabiel is het Fe (III) chelaat van HBED of (N,N'-bis (2 Hydroxybenzyl) ethyleendiamine-N,N'-diazijnzuur) met K_{FeL} van 10^{40} . De oorzaak hiervan is de sterische toegankelijkheid van de groepen en de sterke binding met het fenolaat.

Door Taliaferro et al (1984) worden nu synthese en eigenschappen van een

nieuwe stof beschreven. Het was hun bedoeling om de giftigheid ten opzichte van stoffen als EHPG en HBED in de farmacie te verlagen door een stuk van vitamine B₆ in te bouwen. Een dergelijk argument kan ook in de plantevoeding meespreken. De stof is weergegeven in figuur 12, het is PLED of N,N'-dip yridoxylethyleendiamine - N, N'diazijnzuur.

Van deze stof werden nu de verschillende bindingsconstanten met metaalionen en met H⁺ bepaald. In tabel 3 is dit weergegeven.

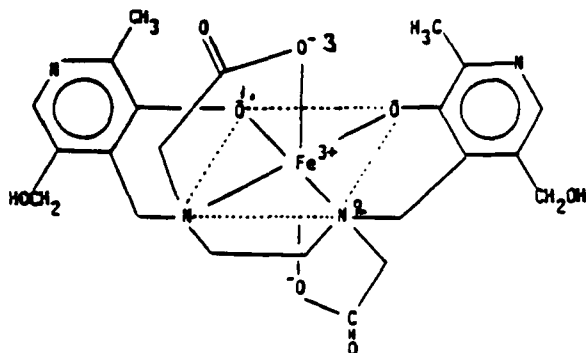
TABEL 3. Stabiliteitsconstanten van PLED en enkele andere liganden met metaalionen en H⁺ bij 25°C en 0.100 M KCl Taliaferro et al (1984)

equil quotient	log K				PLED	HBED	EHPG	EDTA
	PLED ^a	HBED ^b	EHPG ^c	EDTA ^c				
{HL}/{L}{H}	11.10	12.60 ^a	11.68	10.17				
{H ₂ L}/{HL}{H}	10.68	11.00	10.24	6.11				
{H ₃ L}/{H ₂ L}{H}	9.54	8.44	8.64	2.68				
{H ₄ L}/{H ₃ L}{H}	7.21	4.72	6.32	1.95				
{H ₅ L}/{H ₄ L}{H}	5.73	2.53 ^a		1.5				
{H ₆ L}/{H ₅ L}{H}	3.31	1.74 ^a						
{H ₇ L}/{H ₆ L}{H}	2.57							
{CuL}/{Cu}{L}	19.91	23.69 ^a	23.94 ^b	18.70				
{CuHL}/{CuL}{H}	8.81	8.49 ^a	8.04	3.0				
{CuH ₂ L}/{CuHL}{H}	7.98	5.04 ^a	4.98					
{NiL}/{Ni}{L}	18.92	19.31	19.66	18.52				
{NiHL}/{NiL}{H}	9.23	8.51	7.63	3.2				
{NiH ₂ L}/{NiHL}{H}	8.40	6.45	6.03					
{CoL}/{Co}{L}	16.87	19.89		16.26				
{CoHL}/{CoL}{H}	9.29	7.77		3.0				
{CoH ₂ L}/{CoHL}{H}	8.46	5.56						
{ZnL}/{Zn}{L}	16.61	18.37	16.80	16.44				
{ZnHL}/{ZnL}{H}	8.85	8.27	7.74	3.0				

	PLED	HBED	EHPG	EDTA
{ZnH ₂ L}/{ZnHL}{H}	8.22	5.99	6.64	
{FeL}/{Fe}{L}	36.91	39.68	33.9	25.0
{FeHL}/{FeL}{H}	7.49			1.3 ^b
{FeH ₂ L}/{FeHL}{H}	6.59			
{InL}/{In}{L}	36.89	39.66 ^a	33.0 ^a	24.9
{InHL}/{InL}{H}	7.96			1.5 ^b
{InH ₂ L}/{InHL}{H}	6.68			
{GaL}/{Ga}{L}	36.35	39.57 ^c	33.6	21.70
{GaHL}/{GaL}{H}	7.31			1.8 ^b
{GaH ₂ L}/{GaHL}{H}	6.38			

^a Present work. ^b 200 °C. ^c Reference 5.

Uit de tabel blijkt dat PLED wat betreft der bindingssterkte met ijzer ((FeL). (Fe)⁻¹. (L)⁻¹ tussen HBED en EHPG in ligt. Het is een veel stabielere complex dan FeDTA. De bindingsconstanten met CU, Zn en Co zijn alle veel lager. Het PLED verschilt ook typische van de andere drie door de sterke binding van meer H⁺-ionen per molecuul ligand (= de met een positief ion als ijzer complexerende groep), zoals uit de tabel voor H₄L, H₅L, enz blijkt. Dit beïnvloedt weer de complexvorming met Fe³⁺. In figuur 13 zijn de bindingen voor Fe³⁺ weergegeven. Bijzonder sterk is de binding met het phenolaat (1). De ander bindingen zijn met de N (2) en de COO'-groep (3). Het verschil met het HBED kan verklaard worden uit de N in de ring, die indirect een invloed uitoefent.



FIGUUR 13. Fe(III)-PLED chelate, FeL⁻ (6)

Figuur 13. Fe (III)-PLED chelate, FeL⁻ (6)
Taliaferro et al (1984).

Bij complexen als met Cu^{++} kunnen sterische effecten zoals met de CH_3 -groep het complex minder stabiel maken, omdat de ruimte beperkend is.

Tenslotte in deze conclusies een aantal stabiliteitsdiagrammen uit het werk van Norvell (figuren 14 en 15). Hieruit blijkt duidelijk het verschil van enkele bekende chelaten ten opzichte van ijzer en een aantal concurrerende ionen. Zoals eerder vermeld is het EDTA over een beperkt gebied bij lage pH's goed bruikbaar, terwijl EDDHA over een veel groter pH-traject gebruikt kan worden in het basische gebied. Calcium stoort bij EDTA eerder dan bijvoorbeeld bij DTPA.

Concluderend kan gesteld worden dat uit de chemische structuur van de stoffen voorspellingen gedaan kunnen worden over de kwaliteitseisen voor toepassing in de tuinbouw. Sterkte van de binding en gevoeligheid voor pH kunnen aan de hand van de structuurformule voorspeld worden. Zeer sterke bindingen worden gevormd tussen fenolaatgroepen en bijvoorbeeld Fe^{+++} . Sterische effecten kunnen belangrijk zijn en bepalen of een ion van een bepaalde grootte gemakkelijk gecompliceerd kan worden. De selectiviteit voor één ion (bijvoorbeeld Fe^{+++}) ten opzichte van andere (als Cu^{++}) kan erdoor beïnvloed worden. Aanbouw van een bepaalde groep is organisch-chemisch vaak heel goed mogelijk. Nieuwere en betere stoffen kunnen zo voorspeld worden.

Het terrein kan in samenhang gezien worden met de werking van stoffen die planten in wortelxudaten uitscheiden. Daarnaast is er een samenhang met de werking van stoffen uit oplosbare humus, die een aantal van chemische groepen gemeenschappelijk hebben.

Een aspect dat niet ter sprake gekomen is, is de afbreekbaarheid van het chelaatgedeelte en de adsorptie-eigenschappen aan humus en veen. Mogelijk is het zinvol in de toekomst hierover nog gegevens te verzamelen.

SAMENVATTING

Een groot aantal stoffen worden in de literatuur beschreven die chelerende eigenschappen hebben voor sporelementen als Fe, Cu en Zn. De stoffen worden op grote schaal toegepast om elementen als ijzer in de bodemoplossing te houden en opneembaar voor de plant te laten zijn. De chelerende stoffen hebben als bindende groepen onder andere carboxylzuurgroepen, fenolaatgroepen en N atomen in aminen en andere N-verbindingen. De stoffen moeten aan een aantal eisen voldoen die afhangen van de ligging van de groepen in het molecuul. Sterke complexvorming heeft plaats met fenolaatgroepen. Sterisch moeten de groepen zo geplaatst zijn dat er een gunstige situatie ontstaat. Op deze wijze zijn de selectieve verbindingen voor een bepaald sporelement te maken. Voorbeelden van de relatie chemische structuur-complexvorming, stabiliteit bij variërende pH en de werking bij planten worden gegeven. Voor de toekomst zal de relatie chemische structuur en de eigenschappen van een chelaat belangrijk zijn om de kwaliteit voor een toepassing te beoordelen.

Ook zal zo beter richting gegeven kunnen worden aan onderzoek naar nieuwe verbindingen.

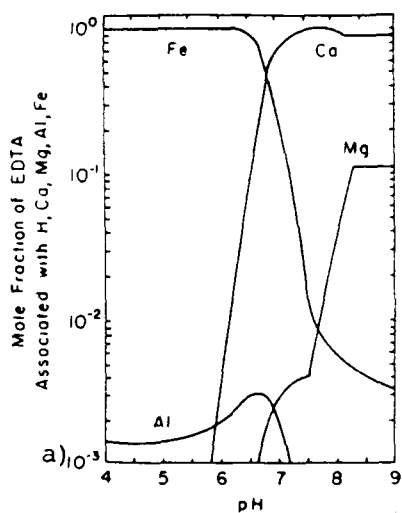


Fig. 2—Stability diagram for EDTA in equilibrium with H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , and Fe^{3+} in soil solution.

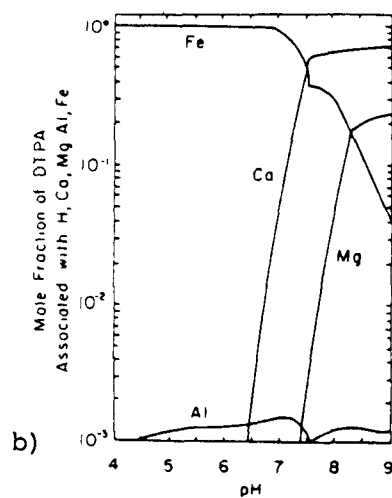


Fig. 3—Stability diagram for DTPA in equilibrium with H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , and Fe^{3+} in soil solution.

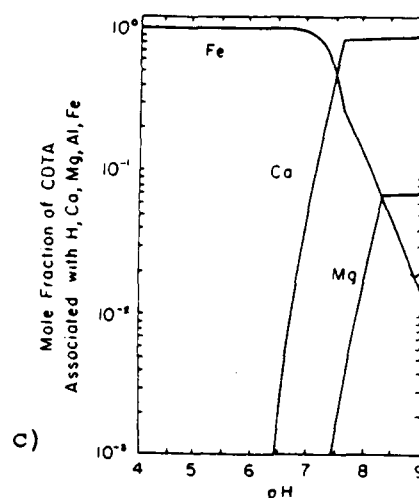


Fig. 4—Stability diagram for CDTA in equilibrium with H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , and Fe^{3+} in soil solution.

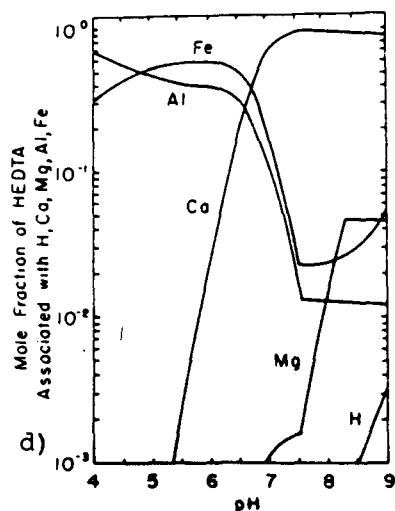


Fig. 5—Stability diagram for HEDTA in equilibrium with H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , and Fe^{3+} in soil solution.

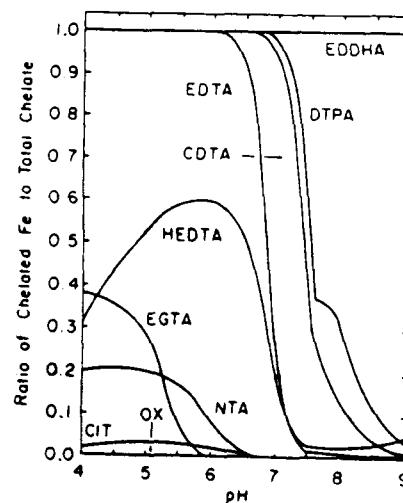


Fig. 10—Comparison of Fe-chelate stabilities in soil solution. Equilibrium between H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , and Fe^{3+} and $10^{-4} M$ concentrations of each chelating agent is assumed.

Figuur 14. Stabiliteitsdiagrammen voor a) EDTA, b) DTPA, c) CDTA en d) HEDTA. Norvell(...)

Figuur 15. Stabiliteit van de Fe-chelaten onderling vergeleken (Norvell..)

LITERATUUR

- Ahrland, S., A. Dahlgren & I. Persson, 1990. Stabilities and hydrolysis of some iron (III) and manganese (III) complexes with chelating ligands. *Acta Agric. Scand.* 40:101-111.
- Boxma, R., 1979. Analysis of iron chelates in commercial iron fertilizers by gel chromatography. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd.* 142: 824-835.
- Boxma, R., 1981. Effect of pH on the behaviour of various iron chelates in sphagnum (moss) peat. *Commun. in Soil Science Plant Anal.*, 12: 755-763.
- Boxma, R. & B. v. Luit, 1983. The use of iron chelates in compound fertilizers containing trace elements. *Commun. in Soil Science Plant Anal.* 14:321-333.
- Boxma, R. & P.A.I. Ehlert, 1988. Literatuurstudie over de schadelijke effecten van metaalchelaat, meststoffen. *Inst. Bodemvruchtbaarheid, Haren, Nota 198*, 34 pp.
- Chaney, R.L., 1988. Plants can utilize iron from Fe-HBED, a ferric chelate with 10^6 greater formation constant than Fe-EDDHA. *Journal of Plant Nutrition* 11: 1033-1050.
- Cotton, F.A. & G. Wilkinson, 1976. *Basic inorganic chemistry*, John Wiley & Sons, New York, Londen, 597 pp.
- Fischer, P., 1990. Eisendünger bei *Sinningia*. Vergleich von Extraktionsmethoden bei der Eisenanalyse in Substraten. *Deutscher Gartenbau* 29: 1864-1867.
- Korcak, R.F. Influence of micronutrient and phosphorous levels and chelator to iron ration on growth, chlorosis, and nutrition of *Vaccium ashei* Reade and *V. Elliottii* Chapman. *Journal of Plant Nutrition* 12: 1311-1320.
- Lucena, J.J., A. Garate and O. Carpena, 1988. Theoretical and practical studies on chelate-Ca-pH system in solution. *Journal of Plant Nutrition* 11: 1051-1061.
- Luit, B.v. & R. Boxma, 1979. Toetsing van Fe-chelaten bij sierheesters op bolsterveen. *Inst. Bodemvruchtbaarheid, Haren, Rapport 5-79*, 21 pp.
- Luit, B. v. & R./ Boxma, 1983. Het gebruik van ijzerrchelaten in samengesteld Boxma, 1983. Het gebruik van ijzerchelaten in samengestelde meststoffen met spoorelementen. *Bedrijfsontwikkeling Jg.14*:74-76.
- Marschner, H., 1986. *Mineral nutrition of higher plants*, Academic Press, Londen, 674 pp.
- Norvell, W.A.Equilibria of metalchelates in soil solution.
- Reed, D.W., C.G. Lyons & G.R. McEachern, 1988. Field evaluation of inorganic an chelated iron fertilizers as foliar sprays and soil application. *Journal of Plant Nutrition* 11: 1369-1378.
- Sonneveld, C. & W. Voogt., 1985. Studies on the application of iron to some glasshouse vegetables grown in soilless culture. *Plant & Soil* 85: 55-64.
- Sorteberg, A., 1990. Iron chlorosis on oats grown in peat soil in relation to concentration of some chemical elements in the crop. *Norwegian Journal of Agricultural Sciences* 4: 103-109.
- Taliaferro, C.H., R.J. Motekaitis & A.E. Martell, 1984. New multidentate ligands. 22 N,N'-Dipyridoxylethylenediamine-N,N'-diacetic Acid: A new chelating ligand for trivalent metal ions. *Inorg. Chem.* 23: 1188-1192.