

Original Scientific Paper – Originalan naučni rad

SADRŽAJ CINKA (Zn) U ZEMLJIŠTU I GROŽĐU BLATINI PROIZVEDENOM U REGIJI MOSTARA

Munir Mehović*, Sejir Bobar

Univerzitet "Džemal Bijedić" of Mostar, Nastavnički fakultet, Odsjek za hemiju, Sjeverni logor bb
88104 Mostar, Bosna i Hercegovina, munir.mehovic@unmo.ba

APSTRAKT

Sorta grožđa Blatine je karakteristična poljoprivredna kultura za područje Hercegovine. Proizvedene količine, za konzumaciju i preradu, uveliko premašuju potrebe stanovništva Hercegovine, pa proizvedena kultura ima utjecaj na kvalitet ishrane na širem geografskom području. Cilj rada je odrediti sadržaj cinka (Zn), kao mikroelementa ili potencijalno toksičnog metala, u uzorcima zemljišta i plodovima grožđa Blatine proizvedenog u regiji Mostara, čijom konzumacijom u sirovom stanju ili u obliku prerađevina, cink može biti uključen u metabolizam čovjeka.

Uzorci zemljišta su uzeti sa dubine od 30 cm i 60 cm na lokacijama sa različitim načinom uzgoja (ekstenzivni, intenzivni – plantažni i intenzivni uzgoj u blizini antropogenog izvora zagađenja). Sa istih lokacija su uzeti reprezentativni uzorci plodova grožđa. U uzorcima zemljišta i plodovima grožđa su ispitane fizičko-hemijske osobine i utvrđen je sadržaj cinka. Sadržaj cinka je određen atomskom apsorpcionom spektrofotometrijom, plamenom tehnikom (FAAS).

Sadržaj cinka u plodu grožđa Blatine je u rasponu od 0,677 – 0,840 mg/kg i nije uočena povezanost u odnosu na sadržaj cinka u zemljištu, ali se uočava povezanost sadržaja cinka u Blatini sa načinom uzgoja i prisustvom antropogenog izvora zagađenja.

Ključne riječi: zemljište, grožđe, Blatina, cink, mikroelement, ishrana

UVOD

Poznato je da svaka supstanca može biti lijek ili otrov, zavisno od količine u kojoj se unese u organizam. Nijedna hemijska vrsta nema toliko izraženu navedenu osobinu kao metali. Jedan te isti metal u organizmu može djelovati kao esencijalni mineral neophodan za normalno funkcioniranje organizma, ali i kao izrazito toksična supstanca koja može ugroziti opstanak organizma. Jedine veličine, koje određuju kako će djelovanje metala biti u živom organizmu, jesu koncentracija i pojavni oblik metala.

Količina metala u kultiviranim zemljištima direktno utječe na biljne vrste koje se na njemu uzgajaju (Bajramović, 2001). U svrhu optimizacije poljoprivredne proizvodnje, čovjek svojim djelovanjem direktno mijenja svojstva i sastav zemljišta i tako utječe na udio lahko pokretljivih i potencijalno pokretljivih oblika metala.

Količina cinka u zemljištu iznosi od 20 do 300 mg kg⁻¹ i smatra se da su hercegovačka zemljišta pretežno slabo do srednje obezbijeđena ovim elementom (Savić i Jekić, 1975). Topivost i rastvorljivost cinkovih spojeva zavisi od matičnog supstrata i uvjeta obrazovanja zemljišta. Biljke usvajaju cink u obliku dvovalentnog katjona iz rastvora zemljišta i adsorbovanog kompleksa (izmjenjivi cink).

Na krećnim zemljištima nakon kalcifikacije topivost cinka naglo opada usljed taloženja cinka u obliku hidroksida ili kalcijum-cinkata (Muhić-Šarac, 1998). Sadržaj cinka u biljkama (Sarić, 1975) je veoma mali i iznosi od 0,6 do 80 mg na kilogram suhe materije. Jedina prihvatljiva forma za biljke je Zn²⁺. Sa relativno malim radijusom i velikom gustoćom naboja, može se smatrati Lewisovom kiselinom, jer lahko formira komplekse sa ligandima koji sadrže slabe Lewis-ove baze (N, S) i, naravno, jake (O).

Mikroelement cink prijeko je potreban ljudskom organizmu. Njegovo biološko značenje mnogo je složenije nego značenje drugih mikroelemenata (Goletić, 2005). U organizmu zdravog čovjeka cinka ima oko 0,003% (1,4 do 2,3 g). Prosječno treba uzimati dnevno 10 - 20 mg cinka. Trudnice trebaju svakodnevno uzimati 30 mg cinka, dok je djetetu u razdoblju razvoja neophodno 10 mg cinka svakodnevno, a adolescentu 3,5 mg cinka.

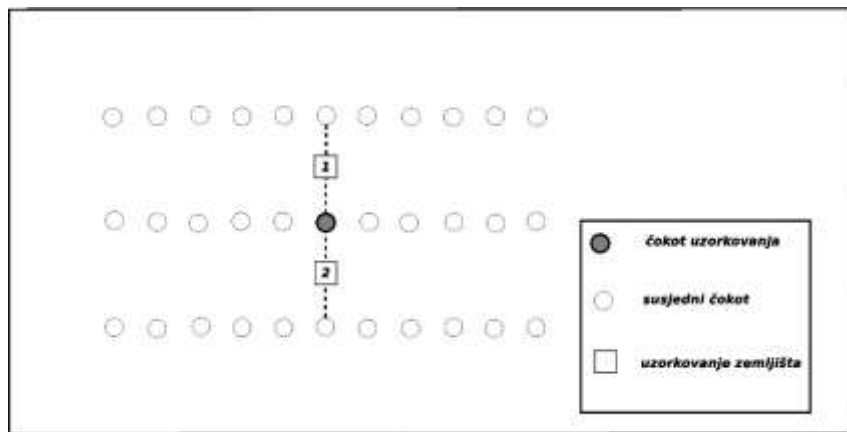
Grožđe (*Vitis vinifera*) (Lambaša-Belak, 2006) spada u grupu jagodičastog ili bobičavog voća u koje se još ubrajaju jagode, maline, kupine, ribizle, ogrozđ i stono grožđe. Grožđe se odlikuje visokom prehrambenom vrijednošću i ljekovitim svojstvima, sadrži lahko probavljivu glukozu (groždani šećer) i fruktozu (voćni šećer), ukupno oko 16%, vinsku kiselinu, minerale i vitamine. Energetska vrijednost 100 g stonog grožđa je oko 290 kJ.

MATERIJAL I METODE RADA

Područje Hercegovine je tradicionalno poznato po višestoljetnom uzgoju Blatine njenoj preradi i plasmanu na područje cijele Bosne i Hercegovine, kao i regiona. Odabrana su tri lokaliteta uzgoja Blatine – Durakovići, Žitomislići i Bašaga na kome je uzgajana kombinovano Blatina i Žilavka.

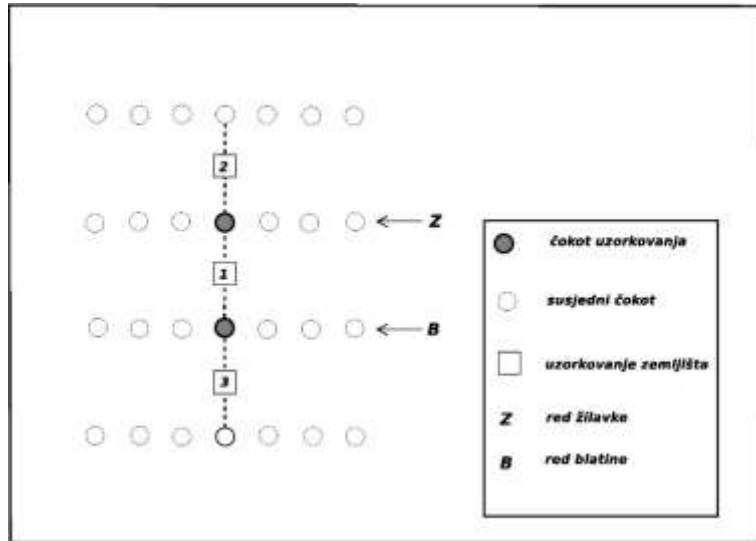
Uzorci zemljišta su uzimani na sjecištu dijagonala između čokota sa kojih su uzeti uzorci voća i susjednih čokota na parceli. Zemljište je uzorkovano na dubinama od 30 cm i 60 cm. Od dva ili tri uzorka sa jedne dubine pravio se kompozitni uzorak od oko 5 kg mase i takvi uzorci su sušeni do vazdušno suhog uzorka. Nakon sušenja, metodom četvrtanja od kompozitnog uzorka napravljen je laboratorijski uzorak mase 1 kg.

Za analizu grožđa odabrana je autohtona crna sorta Blatina karakteristična za područje mostarske regije sa lokaliteta: Durakovići (ekstenzivni uzgoj), Žitomislići (intenzivni uzgoj u blizini antropogenog izvora zagađenja) i Bašaga (intenzivni uzgoj). Odabran je po jedan čokot za uzorkovanje na svakom lokalitetu i sa odabranog čokota je uzet cjelokupan urod za uzorak. Uzorci ekstenzivnog i intenzivnog uzgoja su uzeti sa sredine parcele, dok je uzorak intenzivnog uzgoja u blizini antropogenog izvora zagađenja uzet bliže izvoru, bez obzira na veličinu parcele. Šematski prikaz uzorkovanja zemljišta i plodova grožđa dat je na slikama 1 i 2.



Slika 1: Uzorkovanje zemljišta i grožđa na lokalitetima Durakovići i Žitomislići

Figure 1: Sampling of soil and grapes in Durakovići and Žitomislići



Slika 2: Uzorkovanje zemljišta i grožđa na lokalitetu Bašaga

Figure 2: Sampling of soil and grapes in Bašaga

Nakon što je vazdušno osušeno, uzorkovano zemljište je samljeveno u ahatnom avanu i prosijano kroz plastično sito veličine otvora 2 mm. Nakon toga je upakovano u papirne vrećice i poslano u laboratorij na daljnje analize. Uzorkovano grožđe je u zamrznutom stanju transportirano do laboratorije (u periodu od 8 sati propisno ambalažirano) na analizu.

Laboratorijske analize podrazumjevaju određivanje fizičko-hemijskih parametara zemljišta i voća i određivanje ukupnog sadržaja metala u zemljištu i voću. Od fizičko-hemijskih parametara zemljišta određivani su pH u vodi i u 1M KCl (BAS ISO 10390:2009), sadržaj nitrogen (BAS EN 16169:2012), sadržaj fosfora i kalija (AL metodom) i sadržaj humusa (dihromatnom metodom). Od fizičko-hemijskih parametara voća određeni su pH ploda (elektrohemijskom metodom), sadržaj suhe materije (gravimetrijskom metodom), sadržaj ukupnih šećera (po Loof-Schrool-u), sadržaj vitamina C (metodom sa 2,6-dihlorfenolindolfenolom) i ukupna kiselost (volumetrijskom metodom).

Sadržaj metala cinka u zemljištu i voću je određen metodom atomske apsorpcije, plamenom tehnikom (FAAS). Mjerenje je izvršeno na valnoj dužini 213,9 nm (Acar, 2011) sa propustljivošću 0,7 nm. Određivanje sadržaja metala je zasnovano na (modificiranom) Lambert-Beerovom zakonu:

$$I_p = I_0 \cdot 10^{-k \cdot b \cdot N_0} + I_e + I_r + I_b \quad (1)$$

gdje je:

I_0 – početni intenzitet zračenja

I_p – intenzitet zračenja nakon prolaska kroz atomsku paru

N_0 – broj atoma u osnovnom nepobuđenom stanju

b – dužina puta zračenja

k – koeficijent apsorpcije

I_e – zračenje prelaza iz pobuđenog u osnovno stanje

I_r – rasipanje svjetlosti na česticama

I_b – apsorpcija u plazmi ili apsorpcija izazvana matriksom uzorka

Za I_e , I_r i I_b postoje razvijene metode korekcije. U slučaju konstantnih laboratorijskih uvjeta, broj atoma N_0 je proporcionalan koncentraciji supstance c .

Sve analize su urađene u Ispitnom laboratoriju za kontrolu kvaliteta Federanog zavoda za poljoprivredu u Sarajevu, koji je akreditiran prema BAS EN ISO 17025:2005 od strane BATA - Instituta za akreditaciju Bosne i Hercegovine.

REZULTATI I DISKUSIJA

Analize zemljišta obuhvatale su kontrolu hranidbenog stanja zasađenih površina i sadržaj metala. Analiza grožđa sastojala se od određivanja hemijskih parametara (kvaliteta) uzoraka ploda i sadržaja metala.

Fizičko-hemijske karakteristike zemljišta

U tabeli 1 su predstavljeni rezultati analize fizičko-hemijskih svojstava zemljišta.

Tabela 1: Fizičko-hemijska svojstva zemljišta
Table 1: Physical and chemical properties of soil

Lokalitet Locality	Dubina Depth (cm)	pH		N (%)	P mg P ₂ O ₅ /100g	K mg K ₂ O/100g	Humus (%)
		H ₂ O	nKCl				
Durakovići	0-30	6,93	6,23	0,15	11,95	21,80	0,51
	30-60	7,31	6,60	0,12	3,55	14,50	0,15
Žitomislići	0-30	8,01	7,25	0,03	2,20	22,00	0,00
	30-60	7,96	7,23	0,19	5,80	14,10	0,34
Bašaga	0-30	7,35	6,62	0,04	2,40	8,00	0,00
	30-60	7,29	6,50	0,07	2,25	21,10	0,00

Prema izmjerenim pH vrijednostima zemljišta u vodenoj suspenziji (aktivna ili aktuelna kiselost), zemljišta sa lokaliteta Durakovići, Žitomislići i Bašaga, gdje se pH vrijednost kreće u granicama od 6,93 (Durakovići) do 8,01 (Žitomislići), svrstavaju se u slabo alkalna zemljišta.

Za zemljišta u kojima je pH vrijednost od 7,80 do 8,20, a to je u ovom istraživanju lokalitet Žitomislići, može se tvrditi da je značajno prisustvo kalcij-karbonata kao slobodnog ili u suvišku. S obzirom da ni jedan uzorak ne pokazuje pH vrijednost veću od 8,50 može se pretpostaviti da zemljišta nemaju visok sadržaj izmjenjivog natrija.

Izmjenjiva ili potencijalna kiselost (pH u nKCl-u) se kreće od 6,23 do 7,25 i direktni je pokazatelj stanja adsorpcijskog kompleksa zemljišta. Kiselost ove vrste zavisi od prisustva H⁺ jona, jona aluminija i željeza koji se mogu izmjeniti s adsorpcijskog kompleksa. Ovi elementi u zemljištu javljaju se kao posljedica unošenja veće količine gnojiva u obliku neutralnih soli i indirektno ukazuje i na druge uvjete koji određuju hranidbena svojstva zemljišta.

Dobiveni rezultati sadržaja ukupnog nitrogena pokazuju da se radi o zemljištima sa veoma izraženim deficitom ovog elementa. Poljoprivredna zemljišta bi trebala sadržavati 0,1 do 0,3% ukupnog nitrogena. Prema pH vrijednosti, oblik nitrogena koji biljke preferiraju u takvim zemljištima je u obliku NH₄⁺ jona, što je nepovoljno, jer veća koncentracija amonijevog jona je otrovna za biljku, što se može, posebno štetno, odraziti na mlade biljke.

Istraživana zemljišta su pokazala izrazito mali sadržaj humusa (organskim karbonom), pa možemo reći da je fosfor u navedenim uzorcima prisutan najviše u anorganskom obliku. U odnosu na kiselost zemljišta, fosfor je prisutan u obliku Ca-fosfata, koji su bolje topivi od fosfata seskvioksida. Prema graničnim vrijednostima pristupačnog fosfora u zemljištu (izraženog kao P₂O₅) po AL-metodi (Gluhić, 2012) ispitivana zemljišta spadaju u kategoriju vrlo siromašnih fosforom.

Količina od oko 50 mg kalija na 100 g suhog zemljišta smatra se dostatnom za uzgoj različitih biljnih vrsta. Sva istraživana zemljišta se po sadržaju kalija mogu svrstati u slabo opskrbljena u odnosu na ovaj element.

Prema dobivenim rezultatima sadržaja humusa sva istraživana zemljišta su izuzetno siromašna ovim hranidbenim faktorom. Višedecenijska praksa uzgoja grožđa u Hercegovini pokazuju da se ova biljna kultura uspješno uzgaja na teškim glinovitim zemljištima.

Fizičko-hemijske karakteristike uzoraka grožđa sorte Blatina

Od fizičko-hemijskih parametara grožđa određeni su suha materija, pH ploda, ukupna kiselost, ukupni šećeri i vitamin C. Rezultati analize predstavljeni su u tabeli 2.

Tabela 2: Fizičko-hemijska svojstva grožđa
Table 2: Physical and chemical properties of grapes

Lokalitet Locality	Suha materija Dry matter content (%)	pH ploda pH of yield	Ukupna kiselost Total acidity (%)	Ukupni šećeri Total sugars (%)	Vitamin C (mg/100g)
Durakovići	23,12	3,60	0,43	22,00	6,85
Bašaga	24,23	3,67	0,50	19,40	7,15
Žitomislići	21,25	4,04	0,44	22,00	6,25

Količina ukupnih šećera u Blatini, sa vrijednostima od 22,00% za lokalitet Durakovići i Žitomislići, te sa iznosom od 19,40% za Blatinu sa lokaliteta Bašaga, znatno su iznad literaturnih (Nutrient data for 0913, 2013), 15,48%. Blatina je, inače, sorta poznata po svojstvu da daje plod sa visokim sadržajem ukupnih šećera, što je vidljivo i iz navedenih podataka.

Vidljiva je znatno veća količina vitamina C u uzorcima Blatine u odnosu na literaturne izvore (Nutrient data for 0913, 2013), što još jednom ukazuje na visok kvalitet Blatine proizvedene na našem podneblju.

Moguće je uočiti vezu između sadržaja suhe materije i sadržaja vitamina C, jer je najviše od oba parametra nađeno u Blatini sa lokaliteta Bašaga, a najmanje suhe materije i vitamina C je u Blatini sa lokaliteta Žitomislići.

Sadržaj ukupnih šećera u istim plodovima je obrnuto proporcionalan sa sadržajem suhe materije i vitamina C, pa najviše ukupnih šećera sadrži Blatina sa lokaliteta Žitomislići, dok je najmanje ukupnih šećera određeno u Blatini sa lokaliteta Bašaga.

Sadržaj cinka u uzorcima zemljišta i grožđa sorte Blatina

Urađeno je poređenje rezultata ispitivanja sadržaja cinka (Zn) u uzorcima zemljišta sa obje dubine, prosječne vrijednosti sadržaja cinka u zemljištu, kao i u uzorcima Blatine. Rezultati su predstavljeni u tabeli 3.

Tabela 3: Sadržaj cinka u zemljištu i Blatini
Table 3: Content of zinc in soil and grapes Blatina

Lokalitet	Zemljište/Soil		Prosjek*/Average (ppm)	Blatina/Grape Blatina (ppm)
	Dubina uzorkovanja/Sampling depth (cm)			
	0-30	30-60		
	Sadržaj Zn (ppm)	Sadržaj Zn (ppm)		
Durakovići	42,93	42,58	42,76	0,677
Bašaga	26,47	26,52	26,50	0,784
Žitomislići	53,50	42,24	47,87	0,84

* - srednja vrijednost sadržaja metala sa dubine 0-30 cm i dubine 30-60 cm

Sadržaj cinka u Blatini sa lokaliteta Durakovići je 0,677 ppm, što predstavlja 1,58% prosječne količine cinka u zemljištu. Ako se uporedi procenat usvojenog cinka po slojevima, onda su to vrijednosti od 1,58% za gornji sloj i 1,59% za niži sloj zemljišta.

U plodu Blatine sa lokaliteta Bašaga se nalazi 0,784 ppm, što je 2,96% od prosjeka sadržaja cinka u zemljištu. Taj sadržaj cinka u plodu predstavlja 2,96% od sadržaja cinka u gornjem (oraničnom) sloju i 2,96% cinka u dubljem (dostupnom korijenu) sloju.

Pošto plod Blatine uzgojen na lokalitetu Žitomislići sadrži 0,84 ppm cinka, to predstavlja 1,75% od prosječnih 47,87 ppm, koliko je izmjereno u zemljištu sa istog lokaliteta. Ujedno, 0,84 ppm cinka u plodu predstavlja 1,57% od sadržaja cinka u sloju 0-30 cm i 1,99% od sadržaja cinka u sloju 30-60 cm.

ZAKLJUČCI

Na osnovu dobijenih rezultata istraživanja može se doći do slijedećih zaključaka:

Sadržaj cinka u plodovima Blatine i zemljištu je značajno ispod maksimalno dozvoljenih količina.

Analiza sadržaja cinka u oraničnom dijelu zemljišta (0-30 cm) koji je najviše izložen vanjskom utjecaju pokazuje da je najmanje cinka u zemljištu sa intenzivnim načinom proizvodnje, zemljište sa lokaliteta sa ekstenzivnom proizvodnjom ima veći sadržaj cinka, dok zemljište sa intenzivnom proizvodnjom izloženo antropogenom utjecaju ima najveći sadržaj cinka.

Prosječne vrijednosti sadržaja cinka u zemljištu pokazuju isti trend kao i sadržaj cinka u oraničnom dijelu zemljišta tj. prosječno najmanje metala sadrži zemljište sa intenzivnim načinom proizvodnje, veći sadržaj cinka je prisutan u zemljištu sa ekstenzivnom proizvodnjom, dok najviše cinka prosječno sadrži zemljište sa intenzivnom proizvodnjom koje je pod antropogenim utjecajem.

Sadržaj cinka u ispitivanim zemljištima nema posrednu vezu sa intenzitetom vanjskog utjecaja na zemljište.

Cinka je procentualno najmanje usvojeno u plodu Blatine iz zemljišta sa ekstenzivnim uzgojem, a procentualno najviše cinka je usvojeno sa lokaliteta sa intenzivnim uzgojem.

Sadržaj cinka u Blatini je najmanji u plodu uzgojenom ekstenzivnim načinom proizvodnje, veći sadržaj cinka je u plodu sa intenzivnim uzgojem, a najviše cinka je u Blatini sa intenzivnim uzgojem koji je bio izložen antropogenom utjecaju.

Procenat cinka koji je usvojen u plodu iz prosječnog sadržaja određenog u zemljištu nije zavisao od načina uzgoja i prisustva antropogenog izvora zagađenja.

Ukupni sadržaj cinka jeste u plodu Blatine koji je proizveden intenzivnim načinom uzgoja pored saobraćajnice, manje cinka je u plodu iz intenzivnog načina proizvodnje, dok najmanje cinka sadrži plod iz ekstenzivnog načina proizvodnje.

Ukupan sadržaj cinka iz zemljišta nema utjecaja na pristupačnost cinka za Blatinu, dok način proizvodnje i utjecaj antropogenih izvora zagađenja može utjecati na količinu usvojenog cinka, bez obzira na sadržaj istog u zemljištu.

LITERATURA

Acar O. (2011). Determination of Lead, Copper, Iron and Zinc Levels in Fruit Jams, Nectars, Juices and Beverages by Electrothermal and Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Eurasian Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 6 Issue 2, p114-128.

Bajramović Đ. (2001). *Ispitivanje sadržaja Fe, Mn, Zn, Cu, Co, Pb, Ni i Cd u pšenici, krompiru, paprici i paradajzu kao bioindikatora statusa ovih elemenata na području Hercegovine*. Univerzitet u Tuzli, Filozofski fakultet, Tuzla, Bosna i Hercegovina.

BAS EN 16169:2012. Mulj, tretirani biootpad i tlo – Određivanje nitrogena po Kjeldahlu

BAS ISO 10390:2009. Kvalitet tla - Određivanje pH vrijednost – Institut za standardizaciju Bosne i Hercegovine

Gluhic D. (2012). Procjena plodnosti tla prema rezultatima kemijske analize tla. Preuzeto 2013. sa <http://www.gnojidba.info/meliorativna-gnojidba/procjena-plodnosti-tla-prema-rezultatima-kemijske-analize-tla/>

- Goletić, Š. (2005). Teški metali u okolišu, Mašinski fakultet Zenica
- Lambaša-Belak Ž. (2006). *Tehnologija hrane*. Šibenik: Visoka škola za turistički menadžment u Šibeniku.
- Muhić-Šarac T. (1998). *Ekstraktibilne količine metala (Fe, Mn, Cu i Zn) u nekim tlima Bosne i Hercegovine*. Univerzitet u Sarajevu, Prirodno-matematički fakultet, Sarajevo, Bosna i Hercegovina.
- National Nutrient Database for Standard Reference Release 25, Nutrient data for 0913
- Pravilnik o utvrđivanju dozvoljenih količina štetnih i opasnih tvari u zemljištu i metode njihovog ispitivanja - Službene novine Federacije BIH, br. 52/09
- Savić B., Jekić M. (1975). *Agrohemijska*. Sarajevo: Univerzitet u Sarajevu.
- Sarić M. (1975). *Fiziologija biljaka*. Beograd: Naučna knjiga.

ZINC (Zn) CONTENT IN THE SOIL AND BLATINA GRAPES PRODUCED IN THE REGION OF MOSTAR

Munir Mehović*, Sejir Bobar

University "Džemal Bijedić" of Mostar, Faculty of education, Department of chemistry, Sjeverni logor bb, Mostar, Bosnia and Herzegovina, munir.mehovic@unmo.ba

ABSTRACT

A Blatina grapes is fruit crop characteristic of the Herzegovina region. The amount of grapes produced for consumption and processing, greatly exceeding the Herzegovina population needs, and produced fruit has an impact on the quality of the diet to a wider geographical area. The aim of this work is to determine the content of zinc (Zn), as microelement, as well as potentially toxic metal in soil samples and grapes Blatina produced in the Mostar region, that consumption in raw form or in form of products, zinc may be involved in human metabolism.

Soil samples were taken from a depth of 30 cm and 60 cm in locations with different modes of production (extensive, intensive - plantation farming and plantation near anthropogenic sources of pollution). Representative grape samples were taken from the same locations. Physico-chemical properties and zinc content were determined in soil and grape samples. Zinc content was determined by atomic absorption spectrophotometry, flame technique (FAAS).

Zinc content in the grapes Blatina is in range of 0.677 to 0.840 mg / kg and is not noticed relation with zinc content in the soil, but it is observed relations between Blatina grapes zinc content, cultivation methods and the presence of anthropogenic pollution sources.

Keywords: soil, grapes, Blatina, zinc, microelement, diet