

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
POLJOPRIVREDNI FAKULTET U OSIJEKU

Matea Milanović

Prediplomski studij

Smjer Hortikultura

**Potencijal tala istočne Hrvatske za proizvodnju povrća sa povišenim
sadržajem esencijalnih mikroelemenata**

Završni rad

Osijek, 2017.

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
POLJOPRIVREDNI FAKULTET U OSIJEKU

Matea Milanović

Prediplomski studij

Smjer Hortikultura

**Potencijal tala istočne Hrvatske za proizvodnju povrća sa povišenim
sadržajem esencijalnih mikroelemenata**

Završni rad

Povjerenstvo za ocjenu završnog rada:

1. doc.dr.sc.Tomislav Vinković, predsjednik
2. izv.prof. dr. sc. Brigita Popović, mentor i član
3. doc. dr. sc.Vladimir Ivezić, član

Osijek, 2017.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Poljoprivredni fakultet u Osijeku
Završni rad
Matea Milanović

Potencijal tala istočne Hrvatske za proizvodnju povrća sa povišenim sadržajem esencijalnih mikroelemenata

Sažetak: Cilj istraživanja bio je utvrditi koncentraciju mikroelemenata i makroelemenata u tlima istočne Slavonije, te njihovu koncentraciju u povrću i u tlu. Ukupno je analizirano pet uzoraka sa površine na dubini 0-30 cm te su utvrđena osnovna agrokemijska svojstva tla. Prema pH vrijednosti dva uzorka pripadaju skupini karbonatnih tala, a tri uzorka pripadaju skupini kiselih tala s prosjekom pH_{KCl} 5,53. Prema sadržaju organske tvari uzroci su u skupini humoznih do slabo humoznih tala. Dva uzorka pripadaju skupini humoznih, a tri uzorka pripadaju skupini slabo humoznih tala. Prema sadržaju karbonata većinom su srednje karbonatni. Najveća heterogenost utvrđena je kod koncentracije fosfora. Provedena istraživanja na području Osječko-baranjske županije ukazuju da je koncentracija teških metala u poljoprivrednim tlima vrlo niska te su koncentracije značajno niže od najvećih dopuštenih koncentracija u poljoprivrednim tlima, što znači da su naša poljoprivredna tla neopterećena teškim metalima i pogodna za uzgoj povrća u sustavu biofortifikacije.

Cljučne riječi: mikroelementi, makroelementi, istočna Slavonija, koncentracija, povrće

19 stranica, 5 tablica, 8 grafikona, 0 slika, 9 literarnih navoda

Završni rad je pohranjen u Knjižnici Poljoprivrednog fakulteta u Osijeku i u digitalnom repozitoriju završnih i diplomskih radova Poljoprivrednog fakulteta u Osijeku.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek
Faculty of Agriculture in Osijek
Undergraduate University Study of Agriculture, course Horticulture
Matea Milanović

The potential of eastern croatian soils for the production of vegetables with high essential microelements content

Summary: The aim of the research was to determine the concentration of microelements and markers in the soils of eastern Slavonia, and their concentration in vegetables and in the soil. Five specimens were analyzed from the surface at a depth of 0-30 cm and the basic agrochemical properties of the soil were determined. According to the pH of the two samples belong to the group of carbonate soils, and three samples belong to a group of acid soils with a pH_{KCl} average of 5.53. According to the content of organic matter, the causes are in the group of humous to poorly humus soils. Two samples belong to a group of humorous, and three samples belong to a group of poor humorous soils. Carbonate content is mostly carbonate. The highest heterogeneity was found in phosphorus concentrations. Investigations in the area of Osijek-Baranja County indicate that the concentration of heavy metals in agricultural soils is very low and the concentrations are significantly lower than the maximum permissible concentrations in agricultural soils, which means that our agricultural soil is unloaded with heavy metals and suitable for biofortification vegetable productions.

Keywords: microelements, macroelements, Eastern Slavonia, concentration, vegetables

19 page, 5 tables, 8 figures, 0 photographs, 9 references

BSc Thesis is archived in Library of Faculty of Agriculture in Osijek and in digital repository of Faculty of Agriculture in Osijek.

Datum obrane:

SADRŽAJ

Temeljna dokumentacijska kartica

Basic documentation card

1. UVOD	1
1.1. Transfer teških metala u prehrambeni lanac	2
1.2. Cilj istraživanja	3
2. MATERIJAL I METODE RADA	4
2.1. Izbor i priprema uzoraka tla	4
2.2. Agrokemijski pokazatelji sastava tla	4
2.2.1. <i>Određivanje pH reakcije tla u vodi i otopini KCl</i>	4
2.2.2. <i>Određivanje sadržaja humusa u tlu bikormatnom metodom</i>	5
2.2.3. <i>Određivanje lakopristupačnog fosfora i kalija AL metodom</i>	5
2.2.3.1. <i>Fosfor</i>	5
2.2.3.2. <i>Kalij</i>	6
2.2.4. <i>Određivanje hidrolitičke kiselosti</i>	7
2.2.5. <i>Volumetrijska metoda određivanja CaCO₃</i>	8
2.3. Razaranje tla zlatotopkom (mikrovalna tehnika)	9
2.4. Analiza biljnog materijala	9
2.3.1. <i>Razarnje mokrim postupkom</i>	9
3. REZULTATI ISTRAŽIVANJA S RASPRAVOM	10
3.1. Agrokemijska svojstva tla	10
3.1.1. <i>Osnovna svojstva tla</i>	10
3.2. Mineralni sastav tla	11

3.2.1. <i>Koncentracija mikroelemenata u tlu</i>	11
3.3. Mineralni sastav biljnog materijala	14
3.3.1. <i>Sadržaj makroelemenata u povrću</i>	14
3.3.2. <i>Koncentracija mikroelemenata u povrću</i>	15
4. ZAKLJUČAK	18
5. POPIS LITERATURE	19

1. UVOD

Osječko-baranjska županija predstavlja dio najznačajnijeg poljoprivrednog prostora u Republici Hrvatskoj. Poljoprivredna zemljišta jedan su od glavnih izvora Osječko – baranjske županije te s 4.155 km² zauzima 7,3% državnog teritorijalnog prostora. Značenje županije u poljoprivrednoj proizvodnji Republike Hrvatske ogleda se u činjenici da je u Osječko-baranjskoj županiji gotovo $\frac{1}{4}$ zasijanih poljoprivrednih površina Republike Hrvatske.

Tlo na području Osječko-baranjske županije čine ovo područje najkvalitetnijim dijelom hrvatske panonske žitnice. U poljoprivrednoj proizvodnji, dva najdominantnija tipa tla (močvarno glejno i lesivirano tlo) pokrivaju gotovo 50% poljoprivrednih površina Osječko-baranjske županije, a s još tri tipa tla (hidromeliorirano drenažom, černoze i eutrično smeđe tlo), obuhvaćeno je više od $\frac{3}{4}$ poljoprivrednih površina županije. Poljoprivredna tla, uključujući i tla pod povrćarskom proizvodnjom posebno su podložna degradaciji, s obzirom na brojne, često i radikalne tehničkotehnološke zahvate u uzgoju bilja, koji dovode do onečišćenja okoliša. Onečišćenje tla različitim zagađivačima uzrokuje degradaciju tla te utječe na proizvodnu funkciju poljoprivrednih tala. Značajno onečišćenje tla ili kontaminacije tla uzrokuju skupina elemenata koje zajednički nazivamo „teški metali“. U teške metale ili toksične, ubrajaju se metali čija je gustoća atoma veća od 5 g cm³. U toksične metale se ubrajaju oni metali koji nisu biogeni i djeluju isključivo toksično kao što su: kadmij (Cd), olovo (Pb), živa (Hg), arsen (As), talij (Ti) i uranij (U).

Teški metali imaju višestruku važnost: predstavljaju značajnu sirovinu za brojne industrijske grane, neki od njih su neophodni za žive organizme, mogu djelovati povoljno na produktivnost poljoprivrede i većina od njih je često značajan zagađivač životne sredine. Teški metali se odlikuju različitim kemijskim, fizičkim i fiziološkim djelovanjem. Neki od njih su neophodni za žive organizme, to su: cink (Cu), željezo (Fe), molibden (Mo), mangan (Mn), kobalt (Co) i selen (Se). Toksični metali se ubrajaju u veoma opasne zagađivače i predstavljaju veliku opasnost za sve žive organizme, ljude životinje i biljke. U sustavu tlo-voda danas je sve aktualniji problem teških metala. Sve intenzivnija primjena mineralnih gnojiva (posebice fosfornih), te sredstava za zaštitu bilja na bazi Cu i Zn u povrćarskoj proizvodnji narušavaju prirodnu ravnotežu teških metala i omogućavaju njihov nesmetani ulazak u lanac ishrane, preko biljke ili vode za piće. Akumulacija teških metala u tlu s vremenom dovodi i do povećanja mogućnosti njihove translokacije u površinske i podzemne vode (*Scokart i sur.*,

1983.) Čak i mala količina teških metala u tlu može biti toksična za agroekosustav zbog svoje slabije biorazgradivosti i sposobnosti vezanja na adsorpcijski kompleks tla (*Tembo i sur., 2006*).

Provedena istraživanja na području Osječko-baranjske županije ukazuju da je koncentracija teških metala u poljoprivrednim tlima vrlo niska te su koncentracije značajno niže od najvećih dopuštenih koncentracija u poljoprivrednim tlima, što znači da su naša poljoprivredna neopterećena teškim metalima.

1.1. Transfer teških metala u prehrambeni lanac

Transfer teških metala iz tla u povrće i plodove osnova je ulaska teških metala u prehrambeni lanac. Agrotehničke mjere i proizvodne postupke potrebno je usmjeriti ka pravcu smanjenja bioraspoloživosti teških toksičnih metala, prije svih Cd i Pb. Najučinkovitija mjera je kalcizacija kiselih tala koje umanjuju raspoloživost Cd, Pb, Cr i Hg, ali isto tako i esencijalnih elemenata kao što su Fe, Mn i Zn. Isto tako, mineralnu i organsku gnojidbu potrebno je prilagoditi usjevima i tlima da bi se izbjeglo nepotrebno zakiseljavanje tla. Neophodno je i obogatiti tlo organskom tvari i očuvati plodnost tla na optimalnoj razini opskrbljenosti biogenim elementima koji mogu umanjiti usvajanje toksičnih teških metala, a istovremeno spriječiti deficit esencijalnih teških metala.

Na kiselim i tlima bogatim teškim metalima značajan je izbor biljne proizvodnje jer nebi trebalo uzgajati poljoprivredne vrste koje akumuliraju veće koncentracije teških metala u konzumnom dijelu, posebice povrću.

Izbor mjesta uzgoja i vrste povrća vrlo je značajan jer može biti previsoka koncentracija (iznad MDK) u povrću proizvedenom u vrtovima na urbanim područjima. Najmanje koncentracije možemo očekivati u plodovitom povrću, a najveće u korjenastom povrću (*Z. Lončarić i sur., 2015.*).

1.2. Cilj istraživanja

Cilj istraživanja bio je utvrditi koncentraciju mikroelemenata i makroelemenata u tlima istočne Slavonije, te njihovu koncentraciju u povrću i u tlu kako bi se ustanovio potencijal tala istočne Slavonije za proizvodnju biofortificiranog povrća, tj. povrća s povišenim udjelom esencijalnih mikroelemenata.

2. MATERIJAL I METODE RADA

2.1. Izbor i priprema uzoraka tla

Za povrtnu proizvodnju uzima se prosječni uzorak tla iz sloja 0-30 cm što je dubina oraničnog sloja. Svi pojedinačni uzorci s jedne analitičke površine se dobro izmješaju, zatim se četvrtanjem smanji masa prosječnog uzorka na 0,5-1 kg.

Nakon dopremanja u laboratorij, uzorci tla čiste se od organskih ostataka i ostalih primjesa, te se suše u tankom sloju na sobnoj temperaturi. Zrakosuhi uzorci tla usitnjavaju se posebnim mlinom za tlo, prosijavaju se kroz sito promjera 2 mm, te se homogeniziraju, nakon čega su pripremljeni za analizu.

Uzorci za ovo istraživanje prikupljeni su u području Slavonije u četiri regije: baranjskoj, miholjačkoj, osječkoj i valpovačkoj u sklopu IPA Projekta CBC Hrvatska Srbija 2013-2015.

U svim uzorcima utvrđena su osnovna agrokemijska svojstva: pH vrijednost tla, sadržaj humusa, koncentracija AL-P₂O₅ i AL-K₂O, hidrolitička kiselost i sadržaj CaCO₃.

2.2. Agrokemijski pokazatelji svojstava tla

Utvrđivanje agrokemijskih svojstava tla neophodno je zbog izračuna potrebne gnojidbe i kondicioniranja tala. Također, u kiselim tlama neophodno je odrediti hidrolitičku kiselost radi izračuna potrebne količine sredstva za kalcizaciju.

2.2.1. Određivanje pH reakcije tla u vodi i otopini KCl

Provodi se zbog utvrđivanja pH reakcije tla, koja je pokazatelj niza agrokemijskih svojstava tla, važnih za ishranu bilja, a izražava se u pH jedinicama.

Određivanje pH reakcije tla u navedenim otopinama vrši se tako da se na tehničkoj vagi odveže 10 grama tla koje se prenosi u čašu od 100 ml. Uzorci se zatim preliju s 25 ml destilirane vode, odnosno 1 M KCl, te dobro promiješaju staklenim štapićem. Nakon 30 minuta mjeri se pH vrijednost u suspenziji tla (1:5 w/v), pH-metrom koji je propisno kalibriran standardnim pufernim otopinama poznate pH vrijednosti (*Lončarić, 2007.*)

2.2.2. Određivanje sadržaja humusa u tlu bikromatnom metodom

Bikromatna metoda predstavlja mokro spaljivanje organske tvari tla kalij-bikromatom. Najprije se u čašu od 300 ml odvaže 1 gram zrakosuhog tla koje je prosijanog kroz sito promjera 2 mm. Uzorku se doda 30 ml otopine 0,33 M $K_2Cr_2O_7$ i 20 ml koncentrirane sulfatne kiseline. Dobivena vruća smjesa odmah se stavlja u sušionik na temperaturu između 98 i 100°C, kroz 90 minuta. Čaše se nakon toga vade iz sušionika i hlade te se u svaku od njih doda 80 ml destilirane vode. Nakon 24 sata vrši se spektrofotometrijsko mjerenje kod 585 nm uz prethodno dekantiranje otopine u kivetu za mjerenje (Lončarić, 2007.). Rezultat ove metode je određivanje količine organske tvari - humusa u tlu, a izražava se u postocima (%).

2.2.3. Određivanje lakopristupačnog fosfora i kalija AL metodom

Pod lakopristupačnim, tj. biljkama raspoloživim kalijem podrazumijeva se vodotopivi oblik (K u vodenoj fazi tla) i izmjenjivi K na vanjskim površinama minerala gline (izmjenjivo adsorbirani oblik na adsorpcijskom kompleksu ili neselektivno vezani K). Količina izmjenjivog K je u prosjeku 40-400 ppm što je oko 2% kapaciteta adsorpcije tla, a na K u vodenoj fazi tla otpada oko 1% izmjenjivo vezanog kalija. Između svih oblika K u tlu postoji stanje dinamičke ravnoteže. Fosfor je u tlu u anorganski vezanom obliku (40-80%) i organski vezanom obliku (20-60%).

AL metoda je najčešći postupak ispitivanja biljkama pristupačnog fosfora i kalija u tlu. Ekstrakcija lakopristupačnog P i K obavlja se pufernom otopinom amonij-laktata čiji je pH 3,75. Količina od 5 grama zrakosuhog tla prenosi se u plastične boce za izmućkavanje. Svaki se uzorak prelije sa 100 ml ekstrakcijske AL – otopine (amonij laktat – pH 3,75) i mućka na rotacijskoj mućkalici na 20°C brzinom 30 – 40 okretaja u minuti, tijekom 2-4 sata. Ekstrakt tla se profiltrira u čaše tako da se prva, mutna količina baci. Ukoliko je filtrat i dalje mutan, bistri se dodavanjem 0,5 grama aktivnog ugljena i ponovnom filtracijom.

2.2.3.1. Fosfor

Pristupačnost fosfora određuje se tzv. plavom metodom. Od dobivenog filtrata otpipetira se 10 ml u tikvicu od 100 ml, zatim se doda 9 ml 8 N H_2SO_4 i destilirane vode do pola tikvice. Tikvice se zagrijavaju na vodenoj kupelji te se doda 10 ml 1,44% amonij-molibdata ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}$) i 2 ml 2,5% askorbinske kiseline. Nakon 30 minuta grijanja tikvica na vodenoj kupelji razvija se kompleks plave boje. Zatim se ohlade i nadopune destiliranom vodom do oznake. Mjerenje

koncentracije P_2O_5 u uzorcima i standardima vrši se na spektrofotometru na 680 nm (Lončarić, 2007.).

Postupak, identičan postupku s uzorcima, provodi se paralelno sa standardima koji se pripremaju na sljedeći način: odvaži se 0,1917 g KH_2PO_4 (0,100 g P_2O_5 i 0,0663 g K_2O) i 0,0534 g KCl (0,0337 g K_2O), prenese u odmjernu tikvicu 1000 ml, otopi u malo AL-otopine i nadopuni do oznake istom otopinom. Takav osnovni standard je zajednički za određivanje fosfora i kalija jer sadrži 0,1 mg P_2O_5/ml i 0,1 mg K_2O/ml . Serija radnih standarda radi se pipetiranjem po 0, 1, 5, 10, 20, 30, 40 i 50 ml osnovnog standarda u odmjerne tikvice od 200 ml i nadopuni se do oznake AL-otopinom. Takvi standardi predstavljaju količinu od 0,1, 5, 10, 20, 30, 40 i 50 mg $P_2O_5/100$ g tla i istu količinu K_2O .

2.2.3.2. Kalij

Pristupačnost kalija utvrđuje se direktno iz ekstrakta tla emisijskom tehnikom na atomskom apsorpcijskom spektrofotometru (AAS – u) ili na plamen-fotometru i izražavaju se u mg K_2O na 100 grama tla. Za seriju standardnih otopina za kalij koriste se iste standardne otopine kao i za fosfor, a njihove koncentracije odgovaraju količinama od 0, 1, 5, 10, 20, 30, 40 i 50 mg $K_2O/100$ g tla.

Rezultati AL metode su koncentracije biljkama pristupačnog fosfora i kalija u analiziranom uzorku tla, a izražavaju se u mg $P_2O_5/100$ g tla i mg $K_2O/100$ g tla. Prema rezultatima AL metode, tla se dijele u različite klase opskrbljenosti fosforom i kalijem. Međutim, osim rezultata AL-metode, kao osnova za podjele tala u klase opskrbljenosti fosforom koristi se i pH reakcija tla (tablica 2.) pošto reakcija tla jako utječe na pristupačnost fosfora, dok se za podjelu tala u klase opskrbljenosti kalijem koristi se i tekstura tla (tablice 1. i 2.) jer udio gline značajno utječe na pristupačnost i fiksaciju kalija u tlu.

Tablica 1. Podjela tala prema koncentraciji fosfora na temelju AL –metode

mg $P_2O_5/100$ g tla			
Opskrbljenost tla	pH>6	pH<6	<i>Faktor</i>
Vrlo niska	<10	<6	2,0
Niska	10-15	7-10	1,5
Dobra	16-25	11-16	1,0

Visoka	26-36	17-25	0,5
Vrlo visoka	>34	>25	0,0

Izvor: <http://www.pfos.hr/~zdenkol/content/pdf/Program%20vjezbi%20AK%20Internet.pdf>

Tablica 2. Podjela tala prema koncentraciji kalija na temelju AL –metode

mg K ₂ O/100 g tla				
Tekstura tla				
Opskrbljenost tla	Lako	srednje teško	teško	Faktor
Vrlo niska	<6	<8	<10	1,50
Niska	6-12	8-14	10-16	1,25
Dobra	13-24	15-28	17-32	1,00
Visoka	25-35	29-40	33-45	0,50
Vrlo visoka	>35	>40	>45	0,00

Izvor: <http://www.pfos.hr/~zdenkol/content/pdf/Program%20vjezbi%20AK%20Internet.pdf>

2.2.4. Određivanje hidrolitičke kiselosti

Najčešća primjena hidrolitičke kiselosti je kod utvrđivanja potreba za kalcijacijom ili kada je potrebno poznavati ukupnu potencijalnu kiselost nekog tla. Hidrolitička kiselost izražava se u mmol 100g⁻¹ ili cmol kg⁻¹ i koristi se za izračunavanje nezasićenosti adsorpcijskog kompleksa lužnatim ionima.

S 50 ml 1 M CH₃COONa prelije se 20 grama zrakosuhog tla te se mućka na rotacijskoj mućkalici jedan sat i filtrira (ukoliko je filtrat mutan filtrira se dva puta). Zatim se otpipetira 10-25 ml filtrata, ugrije do ključanja da bi se uklonio CO₂, dodaju se 1–2 kapi fenolftaleina i vruća otopina filtrira s 0,1 M NaOH do pojave crvenkaste boje. Hidrolitička kiselost izračunava se formulom (Lončarić, 2007.):

$$Hy = (a \times k \times 10 \times 1,75)/m \quad [\text{cmol (+)kg}^{-1} \text{ tla}]$$

a – utrošak NaOH (0,1 mol/dm³);

k – faktor lužine;

m – alikvotna masa tla;

1,75 – popravak za nezamjenjene H^+ ione

3.2.5. Volumetrijska metoda određivanja $CaCO_3$

Princip je ove metode da se pri određenom tlaku i temperaturi zraka izmjeri volumen razvijenog CO_2 koji je porijeklom iz karbonata analiziranog uzorka tla. Aparate za volumetrijsko određivanje $CaCO_3$ nazivamo kalcimetrima.

Scheiblerov kalcimetar se sastoji od tri staklene cijevi te bočice, koje su međusobno povezane gumenim cijevima. Cijevi se nalaze na metalnom stalku. Jedna cijev je pomična i služi za izjednačavanje tlaka. Druga cijev je graduirana, a služi da se na njoj očitava volumen oslobođenog CO_2 . Objе cijevi sadrže obojanu vodu. Treća cijev ima vretenasto proširenje koje služi za usporavanje reakcije oslobađanja CO_2 između prve dvije cijevi. U staklenu bočicu stavlja se mala epruveta s 10 % -tnom HCl.

Sam postupak određivanja $CaCO_3$ provodi se tako da najprije odvažemo 0,50 – 5,00 grama zrakosuhog tla (količina ovisi o intenzitetu šumljenja i pjenušanja pri kvalitativnoj analizi – ako je intenzitet reakcije bio jači, uzima se manja količina uzorka i obrnuto). Epruvetu do 2/3 napunimo 10% HCl. Izjednačimo razinu obojene tekućine u prve dvije cijevi (u drugoj cijevi razina tekućine mora biti točno na nuli). Zatim se zatvori ventil na drugoj cijevi i bočica. Nakon zatvaranja bočice otvori se ventil i bočica nagne da se HCl razlije po uzorku tla. Dolazi do reakcije pri kojoj se oslobađa CO_2 . Da ubrzamo reakciju, bočicu lagano mućkamo. Oslobođeni CO_2 prolazi kroz treću cijev, zatim kroz ventil ulazi u drugu cijev u kojoj potiskuje tekućinu prema dolje. Kad se reakcija završi, izjednačimo razinu obojene tekućine u prvoj i drugoj cijevi pomičući prvu cijev po stalku. Očitamo volumen oslobođenog CO_2 u cm^3 . Istovremeno očitamo barometarski tlak (mm Hg) i temperaturu ($^{\circ}C$). Zatim iz tablice očitamo kolika je masa 1 cm^3 CO_2 u postojećim uvjetima tlaka i temperature. Količina oslobođenog CO_2 množi se s koeficijentom 2,274 da dobijemo masu $CaCO_3$ u uzorku. Dobivena se vrijednost izražava u postocima.

2.3. Razaranje tla zlatotopkom (mikrovalna tehnika)

Za potrebe utvrđivanja koncentracije ukupnih esencijalnim mikroelemenata u tlu (Zn, Cu, Fe, Mn) provedena je analiza razaranja uzoraka tla smjesom nitratne i kloridne kiseline (zlatotopka).

Uzorci tla razoreni su prema slijedećem postupku (ISO 11466, 1995.): 0.5 g zrakosuhog tla u teflonskoj kivetu preliveno je s 12 ml svježe pripremljene zlatotopke (1/3 HNO₃ +2/3 HCl). Nakon razaranja ekstrakti razorenih uzoraka tla filtrirani su u tikvice volumena 100 ml koje su potom do mjerne oznake dopunjene destiliranom vodom. Koncentracije teških metala mjerene su iz ekstrakata tla na ICP-OES-u, osim Cu čija je koncentracija izmjerena pomoću AAS-a.

2.4. Analiza biljnog materijala

Kemijska analiza mineralnog dijela biljne tvari sastoji se iz pripreme osnovne otopine uzorka (oksidacijom biljne tvari razaranjem ili spaljivanjem) i određivanja koncentracije elemenata u osnovnoj otopini.

3.4.1. Razaranje mokrim postupkom (smjesom kiselina i vodik-peroksidom)-digestija na bloku za razaranje

Na 1 g uzorka dodano je 5 ml smjese kiselina (koncentrirana sulfatna kiselina koja sadrži 4 % perkloratne kiseline), a kada je biljna tvar upila kiselinu, oprezno se dodalo 5 ml vodik-peroksida i zagrijavalo u bloku za razaranje 10-ak minuta, tj. dok se otopina nije izbistrila. Ohlađena otopina oprezno je razređena s 50 ml destilirane vode i kvantitativno filtrirana u tikvicu od 100 ml, te se nakon hlađenja nadopunila do 100 ml destiliranom vodom. Dobijena osnovna otopina služi za određivanje makroelemenata N, P i K kao i esencijalnih mikroelemenata Zn, Mn, Cu, Fe.

3. REZULTATI ISTRAŽIVANJA S RASPRAVOM

3.1. Agrokemijska svojstva tla

3.1.1. Osnovna svojstva tla

Ukupno je analizirano pet uzoraka pri dubini od 0-30 cm te su utvrđena osnovna agrokemijska svojstva tla. Uzorci su prikupljeni su sklopu IPA projekta CBC Hrvatska-Srbija 2013-2015 u četiri područja baranjskom, miholjačkom, osječkom i valpovačkom. Prosječno je analizirano pet uzoraka na kojima je uzgajano različito povrće: paprika babura, paprika ajvarica, feferona i kupus.

Tablica 2. Agrokemijska svojstva tla u nasadu povrća

Uzorak	Dubina (cm)	pH _{H2O}	pH _{KCl}	AL-P ₂ O ₅ mg/100 g	AL-K ₂ O mg/100 g	humus (%)	CaCO ₃ (%)	Hy cmol/kg	Teksturna klasa
1	30	7,86	7,2	100	38,73	2,26	2,128464		srednja
2	30	7,6	7,03	100	37,69	2,55	1,657291		srednja
3	30	5,44	4,06	14,3	21,83	1,75		4,59	srednja
4	30	6,28	4,33	12,52	16,58	1,65		2,63	srednja
5	30	6,35	5,05	9,31	15,31	1,61		2,45	srednja
Prosjek		6,07	5,53	47,22	26,02	1,97			

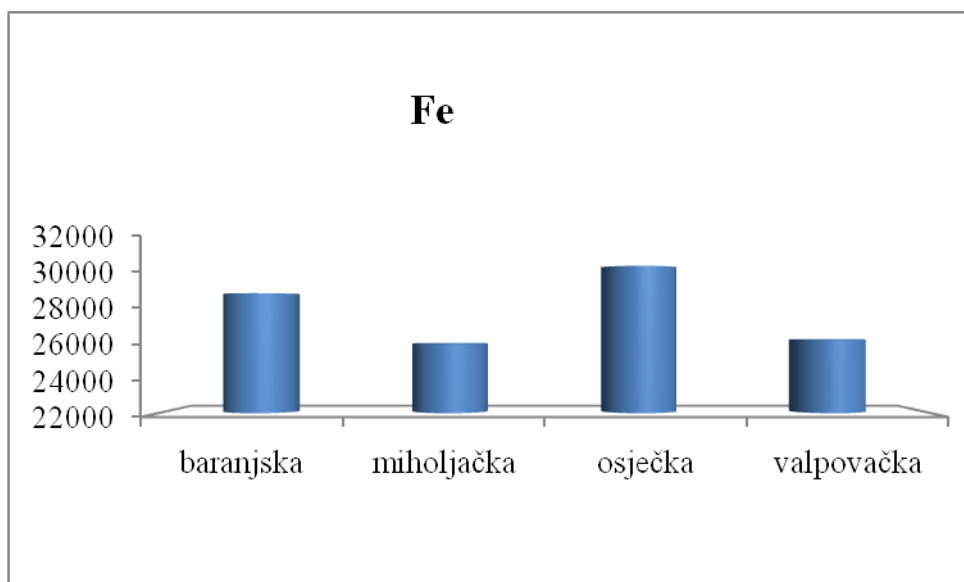
Prema pH vrijednosti dva uzorka pripadala su skupini karbonatnih tala, a tri uzorka pripadaju skupini kiselih tala s prosjekom pH_{KCl} 5,53. Prema sadržaju organske tvari uzroci su u skupini humoznih do slabo humoznih tala. Dva uzorka pripadaju skupini humoznih, a tri uzorka pripadaju skupini slabo humoznih tala. Prema sadržaju karbonata većinom su srednje karbonatni. Najveća heterogenost utvrđena je kod koncentracije fosfora gdje se raspon AL-P₂O₅ kreće od 9,31 do 100 mg/100 g tla te su utvrđene kategorije opskrbljenosti fosforom od jako siromašno do ekstremno opskrbljenih (Tablica 2.).

3.2. Mineralni sastav tla

3.2.1. Koncentracija mikroelemenata u tlu

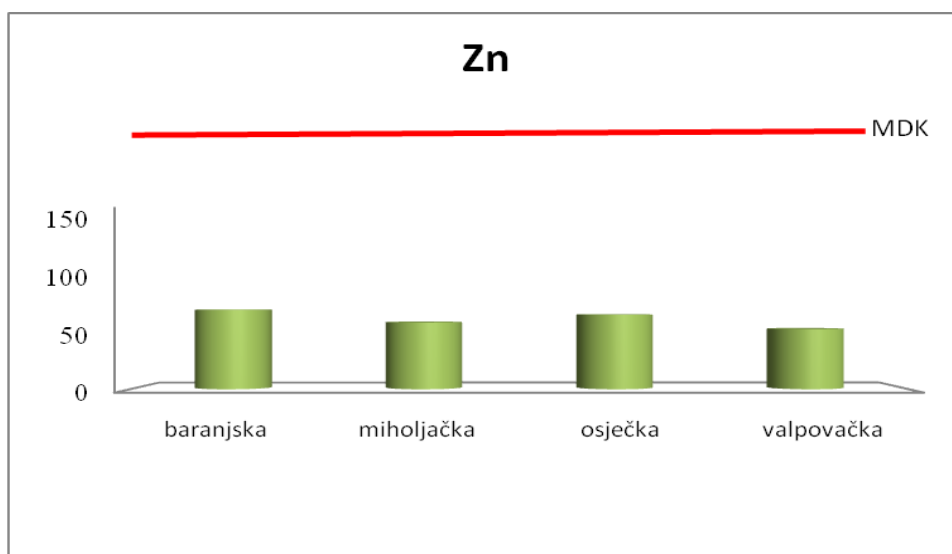
Soim osnovnih svojstava u tlu su utvrđene ukupne koncentracije esencijalnih mikroelemenata: Fe, Zn, Mn i Cu.

Najveća koncentracija željeza utvrđena je u osječkom području gdje je iznosila 3100 mg/kg te zatim u baranjskom području gdje je iznosila 2900 mg/kg, dok je u miholjačkom i valpovačkom području koncentracija željeza u tlu bila najniža te je iznosila 2600 mg/kg. Utvrđene koncentracije željeza bile su ispod dopuštene koncentracije utvrđenih *Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja štetnim tvarima*- „NN“ br. 34/91 (Grafikon 1.).



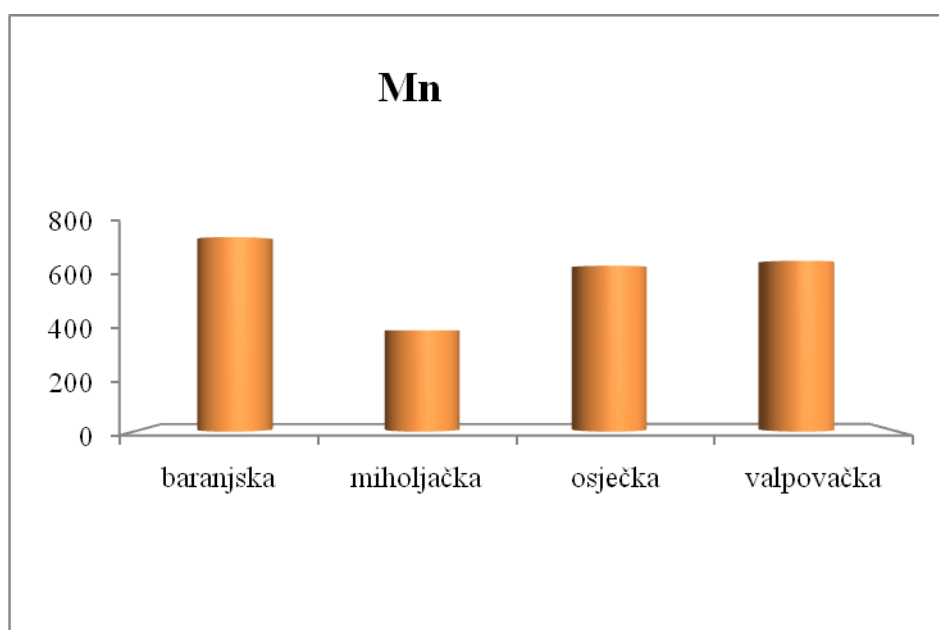
Grafikon 1. Koncentracija željeza u tlu

Najveće koncentracije cinka utvrđene su u osječkom i baranjskom području gdje su iznosile 60-65 mg/kg, dok su u miholjačkom i valpovačkom području koncentracije cinka bile nešto niže te su iznosile 50-55 mg/kg. Koncentracije cinka u svim područjima bile su znatno ispod maksimalno dopuštene količine (MDK) teških metala te štetnih tvari u tlu sukladno *Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja štetnim tvarima* - „NN“ br. 34/91 (Grafikon 2.).



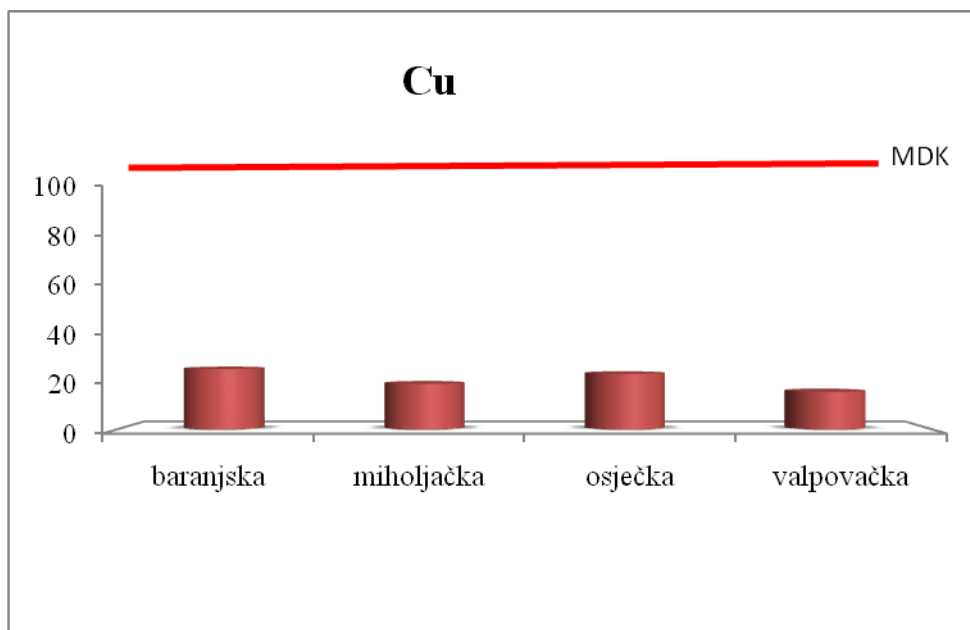
Grafikon 2. Koncentracija cinka u tlu

Najveća koncentracija mangana utvrđena je u baranjskom području gdje je iznosila 750 mg/kg te valpovačkom području gdje je koncentracija mangana iznosila 700 mg/kg, dok je u osječkom području bila 600mg/kg, a u miholjačkom području koncentracija mangana u tlu bila najniža te je iznosila 400mg/kg. Utvrđene koncentracije bile su ispod dopuštene koncentracije utvrđenih *Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja štetnim tvarima - NN" br. 34/91* (Grafikon 3.)



Grafikon 3. Koncentracija mangana u tlu

Koncentracije bakra bile su znatno niže od ostalih koncentracija u istraživanim područjima. Najveće koncentracije bakra utvrđene su u baranjskom i osječkom, a zatim i miholjačkom području gdje su iznosile 20-25 mg/kg, dok je u valpovačkom području koncentracija bakra bila najniža te je iznosila 15 mg/kg. Isto kao i kod ostalih elemenata i koncentracije bakra u svim područjima bile su znatno ispod maksimalno dopuštene količine (MDK) teških metala te štetnih tvari u tlu sukladno *Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja štetnim tvarima - NN" br. 34/91* (Grafikon 4.)



Grafikon 4. Koncentracija bakra u tlu

3.3. Mineralni sastav biljog materijala

U biljnom materijalu utvrđen je sadržaj makroelementa N, P i K te esencijalnih mikroelemenata Zn, Fe, Mn i Cu.

3.3.1. Sadržaj makroelemenata u povrću

Tablica 4. Makroelementi u povrću

Uzorak	Vrsta biljke	Dio biljke	N (%)	P(%)	K(%)
1	Paprika babura	Plod	1,95	0,37	2,744
2	Paprika ajvarica	Plod	1,24	0,32	2,093
3	Paprika feferonka	Plod	1,87	0,42	2,516
4	Kupus	List	2,07	0,38	2,970
5	Kupus	Plod	1,45	0,36	2,366
6	Kupus	Glavica	2,28	0,40	2,935

Sadržaj dušika u plodu paprike babure, paprike ajvarice i paprike feferonke kretao se od 1,24% do 1,95%, dok se u listu, plodu i glavici kupusa sadržaj dušika kretao od 1,45% do 2,28%. Suha tvar biljaka u prosjeku sadrži 1% do 5% dušika pa analizirani uzorci pripadaju u skupinu normalne opskrbljenosti dušikom Biljke su veliki sakupljači dušika te ga ugrađuju tijekom cijele vegetacije u organsku tvar obavljajući transformaciju mineralne u organsku formu. Opskrbljenost biljaka dušikom ima izuzetan značaj u tvorbi prinosa i njegove kakvoće te je zbog toga dušik izraziti prinosotvorni element. Različitost u utvrđenom sadržaju posljedica je uzorkovanja tla te je rezultat prosječnog uzorka starih i mladih listova. Međutim, utvrđena razlika nije bila statistički značajna niti je na povrću utvrđen nedostatak dušika (*I.Jug, 2013*).

Sadržaj fosfora u plodu paprike babure, paprike ajvarice i paprike feferonke kretao se od 0,32% do 0,42%, dok se u listu, plodu i glavici kupusa kretao od 0,36% do 0,40%. Prosječna koncentracija fosfora u biljkama se kreće od 0,3% - 0,5%. Fosfor je vrlo važan element jer je uključen u važne biokemijske procese u biljci kao što su fotosinteza, glikoliza i disanje (*I.Jug, 2013*).

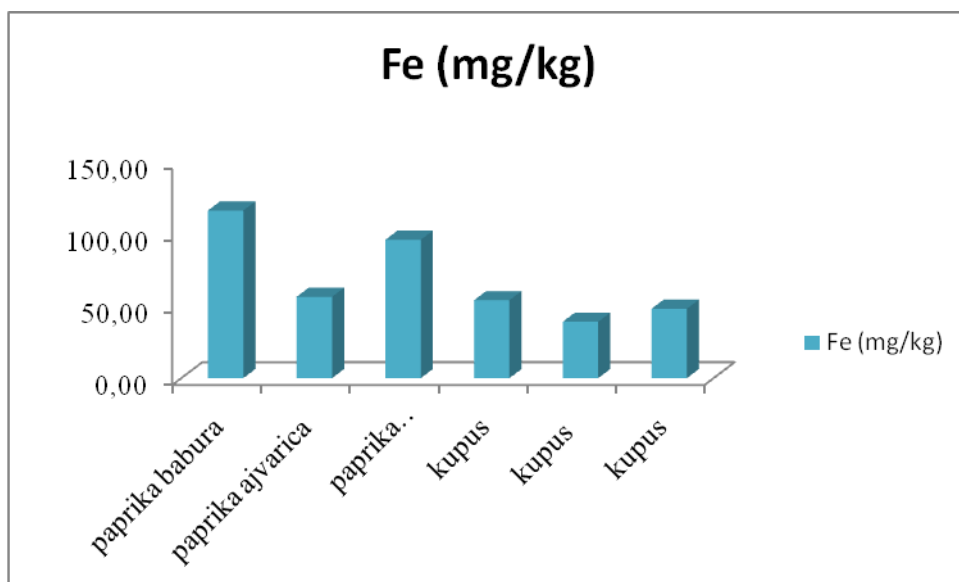
Sadržaj kalija u plodu paprike babure, paprike ajvarice i paprike feferonke kretao se od 2,093% do 2,744%, dok se u listu, plodu i glavici kupusa kretao od 2,366% do 2,970 %, što je u prosjeku

koncentracije kalija u biljkama od 2% do 5 % . Važnost kalija kao esencijalnog elementa biljne ishrane je u sintezi proteina, šećera, visokomolekularnih ugljikohidrata, masti, ATP-a te utječe na pojačanu tolerantnost biljaka na bolesti i sušu (Tablica 4.) (I. Jug, 2013).

3.3.2. Koncentracija mikroelemenata u povrću

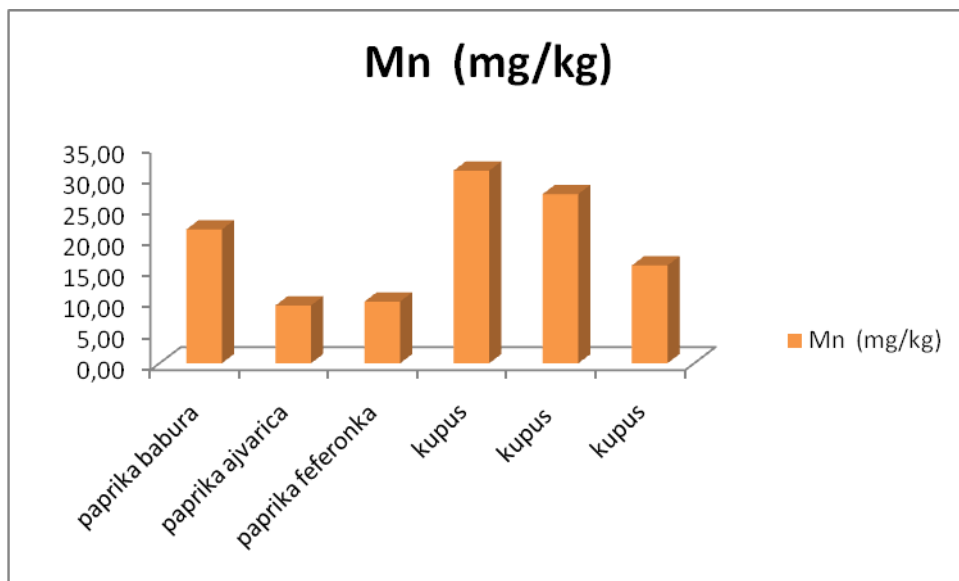
Iako je na pojedinim uzorcima utvrđena pH vrijednost tla bila viša koncentracije mikroelemenata bile su očekivanih vrijednosti i na povrću se nije uočavao deficit ni jednog mikroelementa niti su uočene ikakve kloroze.

Utvrđena koncentracija željeza u paprici baburi iznosila je 125 mg/kg, a u paprici feferonki 100 mg/kg dok je najniža bila 60 mg/kg u paprici ajvarici. U kupusu su koncentracije iznosile mnogo niže nego u paprici. Koncentracije željeza u kupusu kretale su se od 50 – 70 mg/kg. (Vukadinović, V. 2007.) (Grafikon 5.).



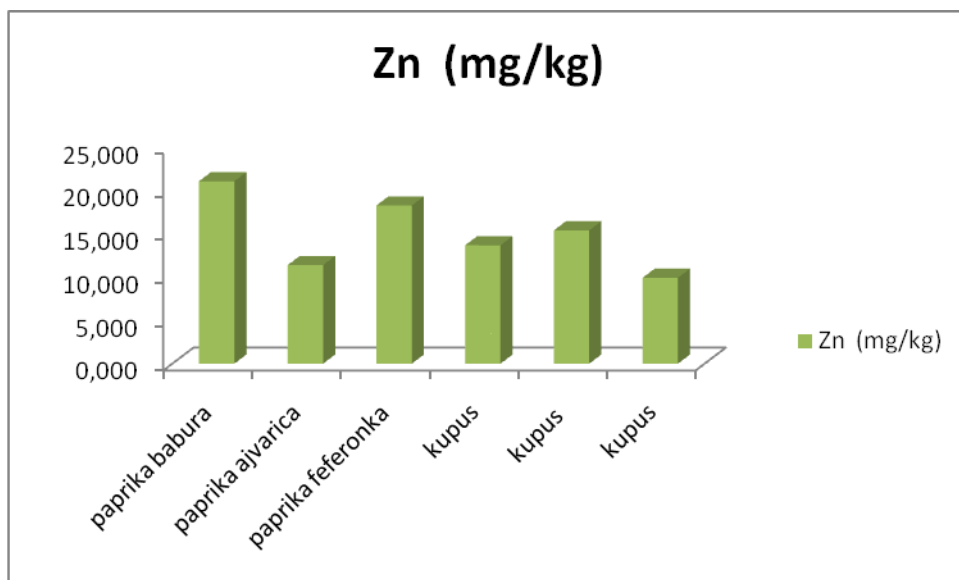
Grafikon 5. Koncentracija željeza u povrću

Utvrđene koncentracije mangana u paprici ajvarici i paprici feferonki iznosile su približno 10 mg/kg. U paprici baburi, koncentracija je iznosila 22,5 mg/kg. Koncentracija mangana u kupusu bila je vrlo visoka te je iznosila od 15-35 mg/kg (Grafikon 6.).



Grafikon 6. Koncentracija mangana u povrću

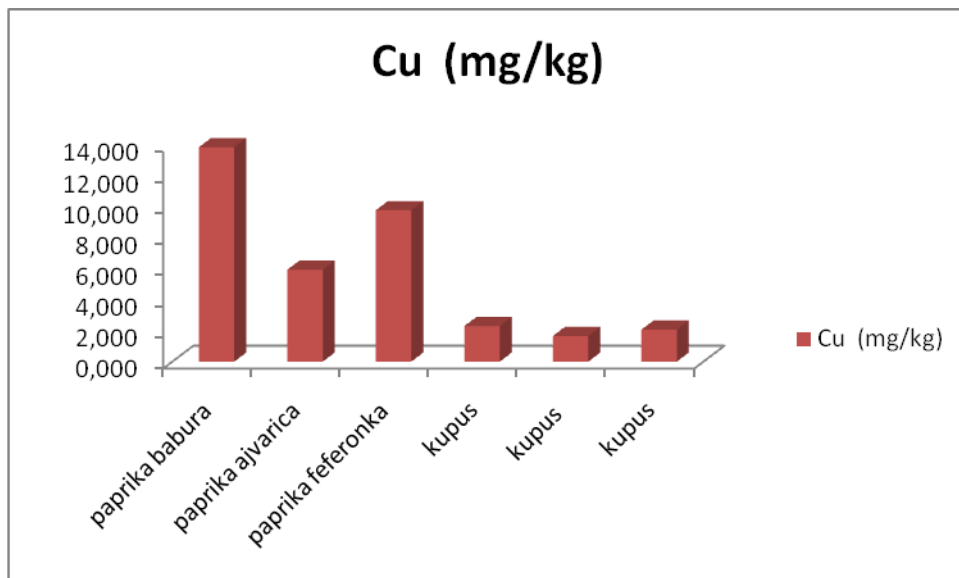
Najveća utvrđena koncentracija cinka u paprici bila je kod paprike babure te je iznosila 22,5 mg/kg. Paprika feferonka je imala 20 mg/kg, dok je najmanja koncentracija cinka bila u paprici ajvarici te je iznosila 15 mg/kg. Koncentracije u kupusu bile su nešto niže te su se kretale od 10-15 mg/kg (Grafikon 7.).



Grafikon 7. Koncentracija cinka u povrću

Najveća koncentracija bakra u paprici baburi bila je vrlo visoka te je iznosila nešto više od 14 mg/kg. Nadalje, koncentracija bakra u paprici feferonki iznosila je 11 mg/kg, dok je u paprici

ajvarici bila nešto niža od 6 mg/kg. Nasuprot paprici baburi, koncentracija bakra u kupusu bila je vrlo niska, te se kretala od 2-3 mg/kg (Grafikon 8.).



Grafikon 8. Koncentracija bakra u povrću

Utvrđene vrijednosti ukazuju na pozitivan transfer esencijalnih mikroelemenata iz tla u plod povrća, iako bi za točini prikaz trebalo analizirati i biljci pristupačnu frakciju esencijalnih mikroelemenata. Naime, za ishranu bilja, ali i za proizvodnju hrane i zdravlje ljudi značajnije su biljkama raspoložive koncentracije, negu ukupne količine. One su značajno niže od ukupnih koncentracija, ali to prije svega ovisi o svojstvima tla i pojedinom metalu (*Lončarić i sur. 2014.*) Iako je u provedenom istraživanju raspon tala bio od kiselog prema karbonatnom nije primjećen utjecaj na transfer esencijalnih mikroelemenata iz tla u biljku. Nadalje, izbor mjesta uzgoja i vrste povrća vrlo je značajan jer u pojedinim slučajevima može biti utvrđena previsoka koncentracija teških metala (iznad MDK) u plodu povrća. To se prije svega odnosi na povrće proizvedeno u vrtovima na urbanim područjima. Najmanje koncentracije možemo očekivati u plodovitom povrću, a najveće u korjenastom povrću (*Z. Lončarić i sur., 2015.*).

4. ZAKLJUČAK

1. Prema pH vrijednosti dva uzorka pripadaju skupini karbonatnih tala, a tri uzorka pripadaju skupini kiselih tala s prosjekom pH_{KCl} 5,53.
2. Prema sadržaju organske tvari uzroci su u skupini humoznih do slabo humoznih tala. Dva uzorka pripadaju skupini humoznih, a tri uzorka pripadaju skupini slabo humoznih tala.
3. Prema sadržaju karbonata većinom su srednje karbonatni.
4. Najveća heterogenost utvrđena je kod koncentracije fosfora.
5. Provedena istraživanja na području Osječko-baranjske županije ukazuju da je koncentracija teških metala u poljoprivrednim tlima vrlo niska te su koncentracije značajno niže od najvećih dopuštenih koncentracija u poljoprivrednim tlima, što znači da su naša poljoprivredna tla pogodna za uzgoj biofortificiranog povrća s povećanim udjelom esencijalnih mikroelemenata.

5. POPIS LITERATURE

1. Jug, I.; (2013.): Elementi biljne ishrane, prezentacija s predavanja iz modula Osnove tloznanstva i biljne proizvodnje, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek.
2. Lončarić, Z.; Rastija, D.; Karalić, K.; Popović, B.; Đurđević, B.; Engler, M. (2007.): Mineralna gnojidba fosforom i kalcijem: II. Promjene kemijskih osobina tla.
3. Lončarić, Z.; Gross Bošković A.; Parađiković, N.; Rozman V.; Kralik Z.; Baličević R.; Bursić V.; Miloš, S.; (2015.): Utjecaj poljoprivrede na kakvoću hrane u pograničnome području, Priručnik IPA CBC Hrvatska-Srbija 2013.-2015., Poljoprivredni fakultet Osijek, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera.
4. Lončarić, Z., (2009.): Program vježbi iz kolegija analize tla i gnojiva, Praktikum za studente, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek.
5. Lončarić, Z.; Rastija, D.; Popović, B.; Karalić, K.; Ivezić, V.; Zebec, V.; (2014.) : Uzorkovanje tla i biljke za agrokemijske i pedološke analize, Priručnik IPA CBC Hrvatska-Srbija 2013.-2015., Poljoprivredni fakultet Osijek, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, Osijek.
6. Narodne novine, „NN“ 34/91. (1991.): Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja štetnim tvarima.
7. Scokart, P. O.; Meeus Verdinne K.; De Borger R.; (1983.): Mobility of heavy metals in polluted soils near zinc smelters.
8. Tembo DB, Sichilongo K, Cernak J (2006). Distribution of copper, lead, cadmium and zinc concentrations in soils around Kabwe Town in Zambia. Chemosphere.
9. Vukadinović, V. (2007): Mikroelementi, prezentacija sa predavanja iz modula Ishrana bilja, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek.