

Status mikroelemenata u poriluku na tržištu grada Zagreba

Kovačević, Eleonora

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Agriculture / Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:204:325750>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-27**



Repository / Repozitorij:

[Repository Faculty of Agriculture University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet

University of Zagreb
Faculty of Agriculture



Status mikroelemenata u poriluku na tržištu grada Zagreba

DIPLOMSKI RAD

Eleonora Kovačević

Zagreb, siječanj, 2021.



Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet

University of Zagreb
Faculty of Agriculture



Diplomski studij:

Agroekologija-agroekologija

Status mikroelemenata u poriluku na tržištu grada Zagreba

DIPLOMSKI RAD

Eleonora Kovačević

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Marko Petek

Zagreb, siječanj, 2021.



Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet

University of Zagreb
Faculty of Agriculture



IZJAVA STUDENTICE O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Ja, **Eleonora Kovačević**, JMBAG 0178106313, rođena 13.03.1996. u Zagrebu, izjavljujem da sam samostalno izradila diplomski rad pod naslovom:

Status mikroelemenata u poriluku na tržištu grada Zagreba

Svojim potpisom jamčim:

- da sam jedina autorica ovoga diplomskog rada;
- da su svi korišteni izvori literature, kako objavljeni tako i neobjavljeni, adekvatno citirani ili parafrazirani, te popisani u literaturi na kraju rada;
- da ovaj diplomski rad ne sadrži dijelove radova predanih na Agronomskom fakultetu ili drugim ustanovama visokog obrazovanja radi završetka sveučilišnog ili stručnog studija;
- da je elektronička verzija ovoga diplomskog rada identična tiskanoj koju je odobrio mentor;
- da sam upoznata s odredbama Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu (Čl. 19).

U Zagrebu, dana _____

Eleonora Kovačević



Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet

University of Zagreb
Faculty of Agriculture



IZVJEŠĆE

O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA

Diplomski rad studentice **Eleonore Kovačević**, JMBAG 0178106313, naslova

Status mikroelemenata u poriluku na tržištu grada Zagreba

obranjen je i ocijenjen ocjenom _____, dana _____.

Povjerenstvo:

potpisi:

1. izv. prof. dr. sc. Marko Petek mentor

2. doc. dr. sc. Tomislav Karažija član

3. doc. dr. sc. Sanja Fabek Uher član

Zahvala

Rad je izrađen pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Marka Peteka kome dugujem veliku zahvalnost za sav uloženi trud, savjete, strpljenje, razumijevanje i odličnu suradnju.

Rad posvećujem svojim roditeljima kao znak zahvalnosti za jedno prekrasno poglavlje u mom životu i za svu ljubav koju su mi dali.

Bakama, dedi i uji na pružanju bezuvjetne podrške i potpore tijekom cijelog studiranja.

Sestri kao najvećoj motivaciji i bratu za sve dane zagrljaje.

Prijateljicama Anji i Josipi koje su put na i kroz fakultet učinile zabavnijim.

I Špeli kao šljiva na kraju...

Sadržaj:

1	Uvod.....	1
1.1	Cilj rada.....	2
2	Pregled literature.....	3
2.1	Poriluk.....	3
2.2	Morfološka karakteristike poriluka.....	3
2.3	Uzgoj poriluka.....	4
2.4	Hranidbena i zdravstvena vrijednost poriluka.....	4
3	Mikroelementi.....	6
3.1	Željezo.....	6
3.1.1	Željezo u tlu.....	7
3.1.2	Željezo u biljci.....	7
3.1.3	Simptomi i nedostatak željeza.....	8
3.2	Mangan.....	9
3.2.1	Mangan u tlu.....	9
3.2.2	Mangan u biljci.....	9
3.2.3	Simptomi i nedostatak mangana.....	10
3.3	Cink.....	10
3.3.1	Cink u tlu.....	10
3.3.2	Cink u biljci.....	11
3.3.3	Simptomi i nedostatak cinka.....	12
3.4	Bakar.....	12
3.4.1	Bakar u tlu.....	13
3.4.2	Bakar u biljci.....	13
3.4.3	Simptomi i nedostatak bakra.....	14
4	Materijali i metode.....	15
4.1	Uzorkovanje poriluka.....	15
4.2	Kemijska analiza.....	15
4.3	Obrada podataka.....	16
5	Rezultati i rasprava.....	17
5.1	Suha tvar.....	17
5.2	Željezo.....	18
5.3	Mangan.....	21
5.4	Cink.....	24
5.5	Bakar.....	27

6	Zaključak.....	31
7	Literatura.....	32

Sažetak

Diplomskog rada studentice **Eleonore Kovačević**, naslova

Status mikroelemenata u poriluku na tržištu grada Zagreba

Poriluk (*Allium ampeloprasum* var. *porrum*) je dvogodišnja biljka iz porodice Amaryllidaceae. Važna je povrtna kultura, a zbog svojih hranidbenih i zdravstvenih vrijednosti zastupljena je na tržištu. Iako biljke sadrže manju količinu mikroelemenata od makroelemenata mikroelementi (poput željeza, mangana, cinka i bakra) su neophodni i jednako važni u ishrani biljka kao i makroelementi te njihov nedostatak značajno negativno utječe na rast i razvoj biljke. Mikroelementi u biljci imaju važne i složene funkcije, a većina njih povezana je s enzimatskim reakcijama jer imaju svojstvo primanja i otpuštanja elektrona. Pravilna ishrana preduvjet je za normalno funkcioniranje organizma. Za ljude, kao i za biljke, mikroelementi su jednako bitni za rast i razvoj organizma, koje u organizam unose konzumacijom hrane. Kupovinom voća i povrća potrošačima nije poznat podatak o količini minerala u namirnici koju kupuju i kasnije konzumiraju. Stoga je cilj ovog rada bio je utvrditi količinu mikroelemenata u poriluku koji se nudi na tržištu. Uzorkovanje je provedeno na 9 prodajnih mjesta u gradu Zagrebu: 3 tržnice, 3 trgovačka lanca i 3 trgovine ekološkim proizvodima. Nakon sušenja i homogeniziranja uzoraka te razgradnje u mikrovalnoj peći s HNO_3 i HClO_4 , mikroelementi (Fe, Mn, Zn, Cu) su određeni atomskom apsorpcijskom spektrometrijom. Suha tvar u poriluku kretala se od 8,38 do 9,97 %. Utvrđena količina mikroelemenata u suhoj tvari (mg/kg ST) poriluka iznosila je 76,2-153,1 Fe, 12,9-16,2 Mn, 18,5-26,2 Zn te 5,4-7,1 Cu, a u svježoj tvari (mg/100 g svježe tvari) 0,91-1,71 Fe, 0,14-0,20 Mn, 0,21-0,30 Zn te 0,06-0,08 Cu. Općenito gledano, najviše mikroelemenata utvrđeno je u poriluku uzorkovanom u trgovačkim lancima. Uspoređujući preporučene dnevne potrebe za čovjeka i utvrđene vrijednosti mikroelemenata, porilukom iz ovog istraživanja moguće je podmiriti 6,5-12,2 % Fe, 7,0-10,0 % Mn, 2,1-3,0 % Zn te 6,0-8,0 % Cu od dnevnih potreba.

Ključne riječi: *Allium ampeloprasum* var. *porrum*, cink, mangan, mikrohranivo, minerali, željezo

Summary

Of the master's thesis – student **Eleonora Kovačević**, entitled

Status of microelements in leek on the Zagreb market

Leek (*Allium ampeloprasum* var. *porrum*) is a biannual plant belonging to the Amaryllidaceae family. Leek is important vegetable crop, present in the market due to its nutritive and health benefits. Although plants contain lower amount of macroelements compare to macroelements, microelements (such as iron, manganese, zinc and copper) are essential and equally relevant for plant nutrition as macroelements. Therefore, the deficiency of microelements has a significant negative impact on development and growth of the plant. Microelements in plants have significant and complex functions, most of which are connected to enzymatic reactions due to their ability to accept and release electrons. Proper diet is a precondition for everyday functioning of an organism. As for plants, microelements are equally essential for growth and development of human organism too, which are intaken by food consumption. When purchasing fruits and vegetables, the average consumer is not informed about the content of minerals found in the product they choose to consume. Therefore, the aim of this research paper was to determine the content of microelements of leek on the market. Sampling was conducted across nine purchase point in the city of Zagreb, including three markets, three retail chains and three eco produce shops. Samples were first dried, than homogenized which was followed by digestion in the microwave oven with HNO₃ and HClO₄. Microelements (Fe, Mn, Zn, Cu) were determined by atomic absorption spectrometry. Dry matter in leek ranged from 8.38 to 9.97%. The determined leek microelements content in dry matter (mg/kg DW) ranged as follows 76.2-153.1 Fe, 12.9-16.2 Mn, 18.5-26.2 Zn and 5.4-7.1 Cu, while in fresh matter (mg/100 g of fresh matter) ranged as follows: 0.91-1.71 Fe, 0.14-0.20 Mn, 0,21-0,30 Zn and 0,06-0,08 Cu. Generally, the highest microelements content was determined in the leek sampled in retail chains. Comparing the recommended daily intake for humans with determined values of microelements, leek sampled in this research could satisfy 6.5-12.2% Fe, 7.0-10.0% Mn, 2.1-3.0% Zn and 6.0-8.0% Cu of daily intake.

Keywords: *Allium ampeloprasum* var. *porrum*, iron, manganese, micronutrient, minerals, zinc,

1 Uvod

U današnje vrijeme stanovništvo se sve više okreće konzumaciji zdravih namirnica s odgovarajućim nutritivnim vrijednostima te ekološkoj proizvodnji kako bi poboljšali zdravlje tijekom života. Za razliku od intenzivne poljoprivrede, koja povećava prinose, ali može uzrokovati teške probleme u okolišu, ekološka poljoprivreda omogućuje razmjerno dobar prinos usjeva uz minimalan utjecaj na ekološke čimbenike, primjerice na plodnost tla, koji pruža osnovu za rast biljaka (Pejnović i sur. 2012). Biljke su vrlo važan izvor minerala te njihovom konzumacijom kao hranom ljudi i životinje zadovoljavaju potrebe esencijalnih nutrijenata.

Poriluk se najviše proizvodi u zemljama Europske unije gdje se godišnje proizvodi na 28.000 ha s ukupnom proizvodnjom od 828.000 tona kako navodi Lešić i sur. (2016). U Hrvatskoj 2019. godine ukupna proizvodnja bila je 1.180 tona (FAO 2021), a proizvodnja za tržište prema DZS (2021) iznosila je 1.181 tona. Poriluk se najviše uzgaja u kućnim vrtovima, a za tržište u svježem stanju u kontinentalnom području (Lešić i sur. 2016).

Količina biogenih elemenata u biljkama obično se iskazuje u suhoj tvari zbog vrlo promjenjivog sadržaja vode u biljci ili njezinim organima. Količina makroelemenata iskazuje se u postotku, dok se količina mikroelemenata iskazuje u mg/kg u suhoj tvari prvenstveno jer ih biljka sadrži manje od makroelemenata. U biljci količina mineralnih tvari može se znatno razlikovati, a ovisi o biljnoj vrsti, starosti biljke, opskrbljenosti tla hranivima, vodom i drugim unutarnjim i vanjskim čimbenicima rasta i razvoja. Isto tako postoje i značajne razlike unutar biljaka iste vrste što je posljedica genetske specifičnosti mineralne ishrane, a to je bitno kod utvrđivanja potrebe za određenim elementima u ishrani bilja (Ćosić i sur. 2014).

Biljke sadrže znatno manju količinu mikroelemenata jer ih, za razliku od makroelemenata, biljke trebaju u manjim količinama pa se često uočava njihov deficit, ali i suvišak. Iako su potrebe za njima znatno manje, oni su neophodni i jednako važni u ishrani bilja. Imaju vrlo složene funkcije te su povezani s enzimskim reakcijama u metabolizmu. Među njima isto tako postoje razlike koje se očituju specifičnim funkcijama u biljkama. Problemom mikroelemenata u posljednje vrijeme bavi se velik broj istraživača koji izučavaju njihovu fiziološku funkciju i potrebe biljaka za mikroelementima (Vukadinović i Vukadinović 2011). Željezo je jedan od najvažnijih minerala koje sudjeluje u nizu primarnih životnih funkcija (Marschner 1995). Potreban je biljkama u manjim količinama, ali njegov nedostatak može utjecati na prinos biljaka jer ima važnu funkciju u životnim procesima biljaka kao što su: fotosinteza i disanje, sinteza klorofila, redukcija nitrata i sulfata, transport elektrona, metabolizam ugljikohidrata te mnogi drugih (Vukadinović i Vukadinović 2011). Iako je mangan manje zastupljen nego željezo, ipak predstavlja jedan od bitnih mikroelemenata čija je fotosintetska uloga nezamjenjiva u transportu elektrona, brojnim enzimskih reakcijama, te oksido-redukcijskim procesima (Čoga i Slunjski 2018). Cink je mikroelement od posebnog značaja, aktivator je mnogih enzimatskih procesa u biljci, a naročito je važan u sintezi hormona rasta te je esencijalna komponenta različitih enzima koji sudjeluju u produkciji

energije (Gluhić 2004). Bakar je esencijalni element neophodan za biljku. Aktivator je mnogih enzima koji sudjeluju u oksidacijskim procesima i ima vrlo bitnu ulogu u metabolizmu dušika i ugljikohidrata (Vukadinović i Vukadinović 2011). Također nužan je u sintezi lignina koji je neophodan za čvrstoću stanične stjenke (Gluhić 2013).

1.1 Cilj rada

Cilj ovog rada je utvrditi količinu mikroelemenata (Fe, Zn, Mn, Cu) u poriluku koji je dostupan na području grada Zagreba te utvrditi koliko se dnevnih potreba za pojedinim mikroelementom može podmiriti konzumacijom dostupnog poriluka.

2 Pregled literature

2.1 Poriluk

Poriluk (*Allium ampeloprasum* var. *porrum*) je biljka iz porodice Amaryllidaceae, roda *Allium*. Jedna je od najvažnijih povrtnih kultura koje se uzgajaju u europskim zemljama od Balkanskog poluotoka do Irske i zapadne Azije (Block 2010, Eurostat 2012). U starom vijeku raširen je po cijeloj Europi, a neki botaničari svrstavaju ga u posebnu vrstu *A. porrum* prema Linneu (Lešić i sur. 2016). Uzgajali su ga u prošlosti Egipćani, Grci, Rimljani te je simbol pobjede i zaštite od rana, a danas je zaštitni znak Walesa. U narodu je poznat kao veliki luk, lučac, luk vinogradski, porjak vinogradski (web 1).

2.2 Morfološka karakteristike poriluka

Poriluk je zeljasta dvogodišnja biljka koja prve godine stvara lažnu stabljiku cilindričnog oblika sa dugim lišćem koji se kao produktivni dio koristi u ljudskoj prehrani, a u drugoj cvjetonosno stablo (Parađiković 2002). Za razliku od luka i češnjaka, ne stvara lukovicu kao organ za rezervu hranivih tvari. Na skraćenoj stabljici s jedne strane se nalazi gusta masa debelog korijenja, a iz središnjeg vegetacijskog vrha razvijaju se listovi. Lisni rukavci formiraju dužu ili kraću bijelu lažnu stabljiku, a plojke su linearne i nasuprotne, zelene, sivozelene ili plavičaste boje s voštanom prevlakom. Lažna stabljika je valjkasta, duga 15-40 cm, a promjera 1,5-5 cm, ravna ili pri osnovi malo proširena (Lešić i sur. 2016). Prava stabljika je tvrdi žućkasti dio iz kojeg izlaze adventivni korijeni, koji se kod upotrebe odbacuju (Dragojević i sur. 2006). Druge godine poriluk razvija cvjetnu stabljiku visine oko 1,2 m, a na vrhu se nalazi cvat jednostavni štitac koji sadrži oko 150 bijelih do ljubičastih cvjetova (Lešić i sur. 2004). Sjeme je slično sjemenu luka, no sitnije. Crno je, smežurano, s 350 do 400 sjemenki u gramu (Lešić i sur. 2016). Visoka je do 85 cm. Vrste poriluka se razlikuju prema biološkim i morfološkim svojstvima. Biljka je dugog dana, što znači da joj treba dosta svjetla za normalan razvoj (Lešić i sur. 2004). Optimalna temperatura poriluka za rast i razvoj je između 15-25 °C, ali dobro podnosi niske temperature i do -15 °C. U našim klimatskim uvjetima odgovarajući kultivari dobro prezimljuju (Parađiković 2002).

2.3 Uzgoj poriluka

Za razliku od luka, poriluk je puno lakše uzgojiti jer dobro podnosi niske temperature te ga rijetko napadaju bolesti i štetnici (Hessayon 2001). Poriluk se najviše uzgaja iz presadnica. Sjeme sporo klija, a iz 1 g sjemena može se uzgojiti otprilike oko 200 presadnica golog korijena (Lešić i sur. 2004).

Za proljetnu sadnju sije se početkom siječnja u zaštićenom prostoru s pogodnom temperaturom. Sije se u sandučice, pikira u kontejnere i presađuje na otvoreno (Lešić i sur. 2016). Mlade biljke sade se u redove razmaknute 30 cm, dok je razmak između biljaka unutar reda 15 cm te se često sade duboko u tlo (Hessayon 2001).

Optimalne temperature za vegetativni rast su između 19 i 23 °C. Pri visokim temperaturama od 27 do 32 °C rast se usporava ili zaustavlja, ali kad nastupe povoljni uvjeti, rast se opet nastavlja (Chittendon 1976).

Za rast su najpovoljnija srednje teška, ilovasta i pjeskovito ilovasta tla dobrog kapaciteta za vodu koja omogućuju pravovremeno izvođenje agrotehničkih zahvata. Može uspjeti i u teškim glinenim tlima. Poriluk zahtijeva tla slabo kisele ili neutralne reakcije, a tla kiselija od pH 5 nisu pogodna za uzgoj (Lešić i sur. 2002). Warncke i sur. (2004.) kao optimalni pH tla za poriluk navode 6,5 na mineralnim tlima i 5,5 na vrlo humoznim organskim tlima. Poriluk pozitivno reagira na neposrednu organsku gnojidbu zrelim i stabilnim gnojivom. Poriluk prinosem 40-50 t/ha tijekom duge vegetacije iznosi 150-200 kg/ha N, 60-65 kg/ha P₂O₅ i 180-200 kg/ha K₂O. Ipak, optimalni omjer raspoloživosti hraniva tijekom vegetacije poriluka je 1-0,4-1,5. Omjer i količina hraniva u gnojidbi ovise o opskrbljenosti tla raspoloživim fosforom i kalijem i o visini potencijalnog prinosa. U uvjetima srednje opskrbljenosti tla prosječna je gnojidba s 125-175 kg/ha N, 35-50 kg/ha P₂O₅ i 150-200 kg/ha K₂O (Lončarić i sur. 2015).

Poriluk se ne preporučuje 3 do 4 godine saditi na isto mjesto ili poslije drugih lukova. Poriluk posađen u lipnju ili srpnju može se brati od listopada do sredine travnja, ovisno o području uzgoja i potrebe tržišta (Lešić i sur. 2004).

Poriluk se vadi čupanjem ili mehanizirano, biljke se čiste, korijen i lišće se skraćuje te se veže u snopiće po 20-30 komada i sprema za tržište (Parađiković 2002). Nakon berbe ostaci organske mase poriluka ostaju u tlu, što treba uzeti u obzir pri gnojidbi sljedećih kultura (Lešić i sur. 2016).

2.4 Hranidbena i zdravstvena vrijednost poriluka

Poriluk je u biljnom srodstvu s lukom, ljutikom i češnjakom. Može se jesti sirov ili kuhan u raznim varivima te kao prilog. Dobar je izvor dvaju karotenoida: lutena i zeaksanina, koji su vrlo važni za zdravlje očiju. Smatraju se bogatim sekundarnim izvorom metabolita, uključujući fenolne kiseline i njihove derivate, flavonoidi (flavan, flavanon, flavoni, flavonol, dihidroflavonol, flavan-3-ol, flavan-4-ol i flavan-3,4-diol) i flavonoidni polimeri i stoga imaju značajne zdravstvene koristi (Hertog i sur. 1992, Fattorusso i sur. 2001). Pospješuje probavu, izlučivanje žuči, pomaže kod iskašljavanja, blagotvorno djeluje na upalu pluća, astmu. Potiče

bolji rad bubrega, srca i krvotoka. Smanjuje povećanu količinu mokraćne kiseline. Preporuča se protiv ateroskleroze i bronhitisa.

Poriluk sadrži vlakna, kalcij, željezo, magnezij, kalij, vitamin K, vitamin A i fosfor. Poriluk se nažalost po pitanju količine znanstvenih istraživanja našao drastično zapostavljen, ali postoje pojedina istraživanja koja pokazuju kako njegova konzumacija može smanjiti opasnost od pojave kardiovaskularnih oboljenja.

Količine mikroelemenata u poriluku variraju obzirom na literaturne podatke (tablica 1). Tako se količina željeza u suhoj tvari poriluka kreće od 35 do 221 mg Fe/kg ST, mangana 12,6-14,1 mg Mn/kg ST, cinka 14-26 mg Zn/kg ST i bakra 3,5-4,8 mg Cu/kg ST. Količina mikroelemenata varira i u suhoj tvari te se za željezo kreće od 0,3-2,7 mg Fe/100 g svježe tvari, mangan 0,16-0,48 mg Mn/100 g svježe tvari, cink 0,16-0,30 mg Zn/100 g svježe tvari i bakar 0,03-0,07 mg Cu/100 g svježe tvari.

Tablica 1. Količine mikroelemenata u poriluku prema različitim autorima

Izvor	% ST	mg/kg suhe tvari				mg/100 g svježe tvari			
		Fe	Mn	Zn	Cu	Fe	Mn	Zn	Cu
Golubkina i sur. (2018)	12,4	221	12,6	24	4,8	2,7	0,16	0,30	0,06
Eppendorfer i Eggum (1996)	11,6	35	14,0	14	3,5	0,4	0,16	0,16	0,04
Termine i sur. (1987)	8,7					5,2	0,48		0,07
Bosiacki i Tyksinski (2009)		99	14,1	26	4,0				
Krelowska-Kulas (1993)						0,3		0,28	0,03
Lešić i sur. (2016)						0,9-1,7			

3 Mikroelementi

Mikroelementi su elementi važni za rast i razvoj biljke premda ih biljka zahtjeva u puno manjim količinama nego makroelemente jer njihov nedostatak ograničava visinu i kvalitetu prinosa. U mikroelemente spadaju: bor (B), bakar (Cu), željezo (Fe), mangan (Mn), molibden (Mo), cink (Zn), nikal (Ni) i klor (Cl) (Čoga i Slunjski 2018).

Iako ih nalazimo u malim količinama oni imaju vrlo važne i složene funkcije u biljnoj ishrani, ali većina njih povezana je s enzimatskim reakcijama u metabolizmu. Mikroelementi kao što su bakar, željezo i molibden su bitan dio kompleksa fotosintetskih reakcija i drugih metaboličkih i energetskih procesa. Cink i mangan najčešće se javljaju kao „mostovi” koji povezuju enzime sa supstratom. Naime, između njih postoje znatne razlike koje se očituju specifičnim funkcijama u biljkama, ali i mikroorganizmima važnim za transformaciju hraniva u tlu. (Vukadinović i Vukadinović 2011).

Problem mikroelemenata posljednje vrijeme istražuje velik broj znanstvenika izučavajući njihove fiziološke funkcije i potrebe biljaka (tablica 2) (Vukadinović i Vukadinović 2011).

Tablica 2. Prosječna koncentracija mikroelemenata u tlu (površinskih 15 cm) i usjevima Vukadinović i Vukadinović 2011. (prema Brady i Weil 1999.).

Mikroelement	Prosječna koncentracija		Omjer Usjev/tlo
	Tlo (kg/ha)	Usjev (mg/kg)	
Željezo (Fe)	56.000	2,0	1:28.000
Mangan (Mn)	2.200	0,5	1:4.400
Cink (Zn)	110	0,3	1:366
Bakar (Cu)	45	0,1	1:450

3.1 Željezo

Željezo je esencijalno biljno hranivo koje sudjeluje u nizu primarnih životnih funkcija (Marschner 1995). Četvrti je element po učestalosti u Zemljinoj kori i dolazi u spojevima s drugim prijelaznim elementima: Sc, Ti, V, Cu, Cr, Co, Ni, Mn i Zn te se nalazi u mnogim oksidima, hidroksidima, Fe karbonatu, sulfidima, Fe i Mg silikatima (Čoga i Slunjski 2018). Željezo je teški metal, u tlu i u biljkama, nalazi se kao dvo- i trovalentan kation ili u odgovarajućim spojevima. Vrlo lako mijenja valentno stanje te može graditi kompleksne spojeve, a u biljkama je uglavnom u Fe(III) oksidacijskom stanju (Vukadinović i Vukadinović 2011). U Zemljinoj kori količina željeza relativno je velika, uglavnom se nalazi u anorganskom, obliku dok su organske rezerve željeza u tlu vrlo male (Ćosić i sur. 2005). Problemi nedostatka željeza javljaju se na oko 30 % svjetskih obradivih površina (Mori 1999).

Dnevne potrebe odraslog čovjeka su 10-15 mg Fe, žene i mladi u razvoju trebaju 20 mg, a trudnice do 60 mg Fe (Vukadinović i Vukadinović 2011). Prema Uredbi o informiranju potrošača o hrani (UREDBA (EU) br. 1169/2011) iskazan je dnevni preporučeni unos željeza koji iznosi 14 mg.

3.1.1 Željezo u tlu

Željezo je česti mikroelement koji se može naći u tlu u različitim oblicima. Četvrti je element po zastupljenosti u Zemljinoj kori i većina tala je bogata željezom (Marschner 1995). Rezerve u tlu su najvećim dijelom anorganske prirode i ukupni sadržaj željeza obično je između 0,5 i 4,0 % (prosječno 3,2 %), njega sadrže karbonati, oksidi, silikati, sulfidi, a najznačajniji su hematit (α - Fe_2O_3) i getit (α - FeOOH). U tlima koja sadrže više organske tvari organske rezerve željeza mogu biti značajnije i to kao Feoksi-hidroksi spojevi i Fe-kelati. (Vukadinović i Vukadinović 2011). U ionskom obliku nalazi se kao Fe^{3+} , iako u vrlo kiseloj sredini prevladava Fe^{2+} . Teško pristupačni fosfati željeza nastaju porastom kiselosti, dok se u lužnatoj sredini željezo nalazi u obliku teško topljivih oksida (Vukadinović i Vukadinović 2011). Topivi oblici željeza su: Fe^{2+} , Fe^{3+} i $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (Gluhić 2013).

U aerobnim uvjetima u tlu te pri pH vrijednostima optimalnim za uzgoj većine kultiviranog bilja željezo se uglavnom nalazi u Fe(III) redoks stanju, u oblicima stabilnih oksida, oksihidroksida i hidroksida (Lemanceu i sur. 2009). Na topivost i brzinu otapanja željeza utječe redoks potencijal, prisustvo helatizirajućih tvari te pH (Lemanceu i sur. 2009). Topivost željeznih minerala najniža je pri pH 7,4 do 8,5 (Lindsay i Schwab 1982). U tlima koja imaju visoke pH vrijednosti dominantni oblik željeznog iona je Fe^{2+} (Mengel i Kirkby 1987).

U zbijenim, slabo prozračnim tlima, za procjenu pogodnosti rasta biljaka vrlo nam je bitan odnos između oblika $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. U takvim uvjetima dominantan je proces redukcije, kada se različiti oblici Fe-oksida reduciraju u Fe^{2+} oblik, te zbog specifičnosti procesa redukcije i utroška H^+ iona dodatno povisuju pH vrijednost tla dok u aeriranim tlima pH vrijednost se smanjuje zbog procesa oksidacije Fe^{2+} u Fe^{3+} oblik (Mengel i Kirkby 1987). U otopini kiselih tala koncentracije anorganskog željeza su relativno više nego u otopini karbonatnih tala (Mengel i sur. 2006).

Nedostatak željeza javlja se na alkalnim tlima zbog antagonizma s Ca^{2+} te zbog upotrebe vode koja sadrži puno bikarbonata. Češći problemi javljaju se pri preintenzivnoj primjeni nedozrelog stajskog gnoja, koji oslobađanjem ugljikova dioksida i vode tvori H_2CO_3 . Ugljična kiselina disocijacijom tvori bikarbonat koji otapa Ca. Nedostatak željeza javlja se kao posljedica antagonizma s Mn, Zn i Cu (Lešić i sur. 2016).

3.1.2 Željezo u biljci

Željezo biljke usvajaju u obliku Fe^{2+} , Fe^{3+} i u obliku kelata. Usvajanje željeza povezano je s redukcijom pa kod njegovog nedostatka u tlu biljke izlučuju iz korijena fenole i reducirajuće agense (Vukadinović i Vukadinović 2011). Redukcija željeza ovisi o pH vrijednostima te je veća pri nižim pH vrijednostima (Marschner 1995). Kompeticiju kod usvajanja željeza pokazuju bakar, kobalt, nikal, cink, krom i mangan, a kod viših vrijednosti pH smetaju Ca^{2+} i fosfati. Uz to usvajanje željeza povećava amonijačna hranidba, a smanjuje je nitratna hranidba (Vukadinović i Vukadinović 2011).

U biljkama koncentracija željeza je najčešće unutar granice 50 – 1000 mg/kg, a pokretljivost osrednja do loša jer je 80 – 90 % željeza čvrsto vezano (Kilić 2016). Ion Fe je

sastavni dio molekule klorofila, a osim toga sudjeluje u radu različitih enzima; katalaze, peroksidaze, citokromoksidaze i raznih citokrom enzima (Mengel i Kirkby 1987). Važan je i u pigmentu klorofila, ali od ukupnog Fe u biljci samo se oko 0,1% nalazi u molekuli klorofila dok je ostatak željeza vezan u Fe-fosfo-proteinima koji se još nazivaju i fitoferitini (Mengel i Kirkby 1987). 80% željeza u biljnoj tvari vezano je na proteine te u obliku fitoferitina koji se nalaze u stromi kloroplasta, a 9-19 % Fe u listu je vezano kao kem-Fe ili Fe-S-proteini.

Željezo je čvrsto vezano pa je njegova pokretljivost loša, ali se željezo premješta u biljci vezano na hidrokisbonske kiseline, fenole, tiole, polisaharide ili aminokiseline. Premještanje je povezano s metabolizmom i fiziološki aktivnim tvarima. Biljke su sposobne mijenjati pH, redoks potencijal i koncentraciju helatizirajućih tvari u rizosferi i time utjecati na dostupnost i primanje željeza (Lemanceu i sur. 2009). Korijen sadrži visok udio željeza no najveća koncentracija je u lišću te su potrebe za željezom kod razvoja asimilacijske površine najveće (Vukadinović i Vukadinović 2011).

Željezo je važan dio prostetičkih skupina enzima, porfirinskih spojeva te ima važnu ulogu u sintezi klorofila (Pevalek-Kozlina 2002). Neophodno je za redukciju nitrita i sulfata, asimilaciju N₂, transport elektrona, fiksaciju dušika itd. Željezo je sastavni dio enzima lipooksigenaze, odgovornog za peroksidaciju linolne i linolenske kiseline te važnog za stabilnost biomembrana (Marschner 1995).

S nedostatkom željeza paralelno se smanjuje i broj fotosintetskih jedinica, molekula citokroma f te koncentracija karotenoida. Željezo je vezano u obliku dvije grupe proteina. Prvu grupu proteina čine kem-proteini u koju spadaju citokromi koji sadrže Fe i Cu, peroksidaze, katalaze, legkemoclobin bakterija. Drugu grupu proteina čine Fe-S-proteini gdje je feredoksin važan u oksidoredukcijama, posebice PS I sustava (Vukadinović i Vukadinović 2011).

3.1.3 Simptomi i nedostatak željeza

Nedostatak željeza javlja se diljem svijeta na karbonatnim tlima, u obliku tzv. vapnene kloroze (Marschner 1995). Ona se javlja kod visokog pH i niskog sadržaja kalija. Iako u tlu ima dosta željeza biljke ga iznose prinosom te se udio željeza u tlu mijenja i dolazi do pojave Fe-kloroze. Najčešće se javlja kada je pH > 7,0 ili pH < 3,5 (Vukadinović i Vukadinović 2011). Nedostatak željeza karakterizira redukcija sinteze klorofila i pojava kloroze (Mengel i sur. 2006), ali i smanjenje fotokemijskog kapaciteta (Spiller i Terry 1980).

Budući da se željezo ne može mobilizirati iz starijih listova prvi simptomi očituju se na mladom lišću pojavom kloroze odnosno žućenja u prostoru između žila lista koje se širi na cijeli list (Gluhić 2013). Što je nedostatak željeza veći lišće sve više gubi zelenu boju, počinje smeđiti te na poslijetku može doći do njegovog opadanja (Vukadinović i Vukadinović 2011).

Na vapnenim tlima sa visokim pH vrijednostima nedostatak željeza je čest, ponekad može javiti na kiselim ili pjeskovitim tlima s niskom količinom organske tvari. Nedostatak željeza potiču topli i vlažni klimatski uvjeti pogotovo ako su tla siromašna željezom. Loše

aerirana i zbijena tla također ograničavaju usvajanje željeza. Antagonizam željeza u tlu je sa ionima fosfora, mangana i cinka (Gluhic 2013).

3.2 Mangan

Mangan se u biljkama nalazi kao kation Mn^{2+} i Mn^{3+} , a u tlu i kao Mn^{4+} i Mn^{6+} , spada u skupinu teških metala. Najvećim dijelom u tlu potječe iz MnO_2 . Deseti je element po učestalosti u litosferi. Mangan je sastavni dio niza enzima te je aktivator mnogih enzima.

Dnevne potrebe odraslih osoba su 2-5 mg Mn (Vukadinović i Vukadinović 2011). Prema Uredbi o informiranju potrošača o hrani (UREDBA (EU) br. 1169/2011) iskazan je dnevni preporučeni unos mangana koji iznosi 2 mg.

3.2.1 Mangan u tlu

Ukupan sadržaj mangana u tlima je 200-3.000 mg/kg od čega je 0,1-1,0 % biljkama raspoloživo. Pristupačnost ovog elementa ovisi o oksidoredukcijskom potencijalu tla pa je u neutralnoj i lužnatoj sredini pristupačnost mangana smanjena zbog nastajanja teško topljivog hidroksida $Mn(OH)_2$ (Vukadinović i Vukadinović 2011).

Mobilnost mangana očituje se u kiselom reducirajućem okolišu, a za rast i razvoj može biti toksičan dok u normalnim uvjetima nije otrovan (Čoga i sur. 2010). Povećanjem kiselosti tla i redukcije mangana do Mn^{2+} raste i njegova raspoloživost (Vukadinović i Vukadinović 2011).

Koncentracija mangana veća je na težim i karbonatnim, a manja na lakim i pjeskovitim tlima. U vlažnijim uvjetima, porastom redukcije pristupačnost mangana je bolja. Osim vlažnosti neki od značajnijih faktora koji poboljšava usvajanje mangana su i nitrifikacijski procesi. Potreba za N, P, K i Ca smanjuju se s većom dostupnosti mangana bez smanjivanja prinosa te se može zaključiti da je mangan značajan za ekonomičnije iskorištavanje drugih hraniva u tlu (Vukadinović i Vukadinović 2011).

3.2.2 Mangan u biljci

Fiziološka uloga mangana je nezamjenjiva u fotosintetskom transportu elektrona fotosustava II u procesu fotooksidacije (fotolize) vode. Ovisno o biljnoj vrsti i njenim dijelovima sadržaj mangana varira. Mangan utječe na aktivnost enzima, hormona, vitamina, fotosintezu te oksido-redukcijske procese u biljci (Čoga i Slunjski 2018).

Iako se pojavljuje u više oblika biljke ga mogu koristiti samo kao Mn^{2+} koji se nalazi u otopini tla i zamjenjivom obliku na adsorpcijskom kompleksu tla (Blasl i Bachler 1982). Sastavni je dio enzima i karboksilaza, enolaza i drugih enzima, a fiziološka uloga mu je u fotosintetskom transportu elektrona fotosustava II u procesu fotooksidacije vode. Važan je u Krebsovom ciklusu za rad dekarboksilaze i dehidrogenaze (Vukadinović i Vukadinović 2011). Isto tako važan je za redukciju nitrata te pretvorbu NO_2^- u NH_4^+ i tvorbu peptidnih veza,

utječe na količinu auksina, na rast i izduživanje zbog djelovanja na aktivnost peroksidaze (Ćosić i sur. 2014).

Pri usvajanju mangana od strane biljke dolazi do antagonizam sa dvovalentnim kationima kao što su Ca^{2+} , Mg^{2+} , također u prisustvu većih količina željeza, bakra i cinka usvajanje može biti smanjeno do kritične granice. Pokretljivost mangana u biljkama je slabija, ali ipak bolja od B, Ca, Cu i Fe. Mlađi organi sadrže više mangana. Prosječan sadržaj u biljkama je 50-250 mg/kg (Vukadinović i Vukadinović 2011).

3.2.3 Simptomi i nedostatak mangana

Karakterističan simptom nedostataka mangana je međužilna kloroza. Kod kritičnog nedostatka, pojavljuju se smeđe nekrotične pjegice i lišće počinje opadati. Kašnjenje u dozrijevanju plodova također je simptom karakterističan za neke biljne vrste (Gluhić 2013). U početnoj fazi slični na željeznu klorozu, ali prijelaz između plojke i žila znatno je blaži (Lešić i sur. 2016).

Nedostatak Mn često se javlja na tlima sa visokim pH, organskih tlima, pjeskovitim tlima sa niskom količinom organske tvari te na tlima na kojima je sa visokim dozama kalcija izvršena kalcifikacija. Nedostatak Mn u biljci može se javiti na suhim i prozračnim tlima, do njegovog znatnog povećanja može doći pri većoj vlažnosti tla. Koncentracija Mn raste kod smanjenja pH vrijednosti tla. Toksičnost Mn može se javiti na kiselim tlima, koja su dobro opskrbljena Mn (Gluhić 2013). Toksičnost mangana javlja se kada je u tlu $\text{Mn} > 1.000 \text{ mg/kg}$ i to najčešće u ekstremno kiselim tlima. Simptomi se očituju se pojavom smeđih mrlja na starijem lišću što je često povezano sa simptomom nedostatka željeza. Suvišak Mn izaziva manjak Fe, Mo i Mg u biljkama (Vukadinović i Vukadinović 2011).

3.3 Cink

Cink je esencijalna komponenta različitih enzima koji sudjeluju u produkciji energije, sintezi proteina i regulaciji rasta (Gluhić 2013). Jedna od važnih fizioloških uloga ovog teškog metala je metabolizam proteina. Cink je sastavni dio enzima gdje kao dvovalentni kation gradi tetrahedralne kelate tj. povezuje enzim sa supstratom (Vukadinović i Vukadinović 2011). U Zemljinoj kori zauzima dvadesetčetvrto mjesto i može se pojavljivati zajedno sa Cu, Pb, Ag, As i Se (Halamić i Miko 2009).

Dnevne potrebe odraslih osoba su 15-19 mg Zn (Vukadinović i Vukadinović 2011). Prema Uredbi o informiranju potrošača o hrani (UREDBA (EU) br. 1169/2011) iskazan je dnevni preporučeni unos cinka koji iznosi 10 mg.

3.3.1 Cink u tlu

Cink u tlu vuče podrijetlo iz primarnih i sekundarnih minerala. Alkalne stijene sadrže znatno više cinka u usporedbi sa kiselim stijenama. Poznato je više od 80 minerala cinka, a sfalerit (ZnS) i smithsonit (ZnCO_3) su glavne cinkove rude. Prosječan sadržaj cinka u tlu je 5-

20 mg/kg (Vukadinović i Vukadinović 2011). Mineraloškim sastavom tla, sastavom matičnog supstrata i sadržajem kvarca određuje se ukupan sadržaj cinka u tlu (Čoga i Slunjski 2018). Količina cinka u tlu Hrvatske kreće od 1 do 900 mg/kg, najčešće od 1 do 300 mg/kg, sa srednjom vrijednošću od 90 mg/kg. Raspon koncentracija Zn u tlima Središnje Hrvatske je od 28 do 477 mg/kg, a srednja vrijednost iznosi 73 mg/kg (Halamić i Miko 2009).

Cink u tlu pojavljuje se u obliku oksida, sulfida i silikatnih minerala. Sulfidne rude trošenjem tvore lako topive sulfate, teško topive karbonate i fosfate, te hidratizirane silikate. Adsorbira se na čestice minerala gline, organsku tvar, Fe-Mn oksid-hidrokside, karbonate magnezija i kalcija te na koloide u otopinama u tlu. Količina cinka u otopini tla je niska, što naročito vrijedi za tla visoke pH vrijednosti i uz prisustvo kalcijeva karbonata, jer se čvrsto sorbira na adsorpcijski kompleks tla (Vukadinović i Lončarić 1998, Halamić i Miko 2009, Kisić 2012).

Usvajanje cinka iz tla aktivan je proces sa vrlo izraženim antagonizmom prema kationima Mg^{2+} i Ca^{2+} u tlu. Suvišak fosfora te niska temperatura tla također otežavaju usvajanje cinka (Gluhić 2004). Značajan utjecaj na reaktivnost cinka u tlu ima pH tla i pridonosi oko 75% varijabilnosti u raspodjeli cinka u tlu (Voegelin i sur. 2008).

Pri manjim vrijednostima pH tla cink je mobilan dok se topivost cinka značajno smanjuje pri većim vrijednostima pH tla. U neutralnim tlima mobilnost cinka je niska, ali Zn organski kompleksi mogu postati topljivi i povećati mobilnost ukoliko su tla blago alkalna. U jako alkalnim tlima mogu se formirati Zn hidroksilni anioni koji povećavaju njegovu mobilnost (Romić 2002).

Nedostatak cinka javlja se najčešće na teškim, glinovitim tlima bogata kalcijem i sa alkalnom reakcijom, ali i karbonatnim tlima istočne Hrvatske. Zbog povećane koncentracije cinka u kiselim tlima postoji opasnost od njegovog ispiranja. Cink se čvrsto veže na izmjenjivački kompleks tla te mu je koncentracija u vodenoj fazi izuzetno niska (Vukadinović i Vukadinović 2011).

Glavni izvori onečišćenja su iz industrija no osim njih izvore onečišćenja nalazimo i u poljoprivredi korištenjem komercijalnih gnojiva, materijala za kalcifikaciju, stajskog gnoja i kompostnih materijala, te primjenom pesticida i fungicida koji također pridonose nakupljanju cinka u tlu. Povećane koncentracije ovog elementa mogu se naći u fosfatnim gnojivima (Romić i sur. 2007, Halamić i Miko 2009).

3.3.2 Cink u biljci

Sadržaj cinka u biljkama je nizak. Ovisno o biljnoj vrsti količine cinka se kreću između 0,6-83 mg/kg (Gluhić 2004). Biljke ga usvajaju kao kation Zn^{2+} , $ZnCl^+$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $Zn(OH)^+$ i Zn-kelate i za razliku od Fe, Mn, Cu i Mo u biljkama je uvijek Zn^{2+} (Vukadinović i Vukadinović 2011). Usvajanje cinka je aktivan proces u tlu, pri čemu je izražen antagonizam prema većim količinama kalcija i magnezija (Mg^{2+} i Ca^{2+}). Visoke količine fosfora u tlu i niska temperatura tla značajno otežavaju usvajanje cinka iz tla (Gluhić i Deklić 2018).

Pokretljivost cinka u biljci je osrednja, a smatra se da se u ksilemu odvija u obliku citrata, kelata ili kao slobodan ion (Vukadinović i Vukadinović 2011). Koncentracija cinka u floemskom toku je relativno visoka gdje se cink nalazi u organskim kompleksima visoke molekularne mase (Gluhić 2004).

Cink utječe na metabolizam, najznačajniji je kod sinteze proteina, auksina te u biosintezi DNA i RNA (Vukadinović i Vukadinović 2011). Čini strukturalnu komponentu ribosoma i od esencijalnog je značaja za strukturalni integritet ribosoma (Gluhić 2004). Sastavni je dio mnogih enzima, a funkcija mu je povezivanje enzima sa supstratom. Sudjeluje u građi enzima karboanhidraze, dehidrogenaze, alkohol-dehidrogenaza, superoksiddismutaza itd. i njihov je aktivator. Cink također utječe na aktivnost ribuloza-1,5-fosfat karboksilaze-oksidadze (karboksidismutaze), usvajanje i transport fosfora i aktivnost fosfataza, povećava otpornost prema bolestima, suši i niskim temperaturama (Vukadinović i Vukadinović 2011).

Cink je također neophodan za integritet biomembrana, povećava otpornost biljke prema bolestima i nepovoljnim agroklimatskim uvjetima kao što su: suša, niske temperature i drugi čimbenici (Gluhić 2004). Cink se prilikom obilne gnojidbe u velikim količinama taloži u korijenu te se sporo translocira prema ostalim dijelovima biljke. Slaba pokretljivost u biljci zahtjeva konstantnu opskrbu cinkom za normalan rast biljke jer mobilnost cinka u biljci nije visoka, već ga biljke primaju proporcionalno pristupačnim količinama i ovisno o biljnoj vrsti (Vukadinović i Lončarić 1998).

Posebnu ulogu u usvajanju cinka ima fosfor. Pojačana gnojidba fosforom na tlima koja prirodno sadrže niske količine cinka, značajno smanjuje količinu cinka u biljci. Veća količina fosfora u tlu smanjuju mobilnost cinka. Nedostatak cinka u korijenu povećava permeabilnost plazma membrana stanica korijena, te se omogućava usvajanje većih količina fosfora te klora i bora koji mogu dostići toksičnost u biljci. Stoga je gnojidba biljaka cinkom, na zaslanjenim tlima od posebne važnosti (Gluhić 2004).

3.3.3 Simptomi i nedostatak cinka

Cink je teško pokretljiv u biljci te se nedostatak prvenstveno primjećuje u mladom tkivu. Kod nedostatka cinka dolazi do kasnijeg dozrijevanja (Gluhić 2013).

Simptom nedostatka cinka uočava se u interkostalnoj tj. međuzilnoj klorozi lišća, sitnolisnatosti i rozetastoj formi mlađeg lišća (skraćenje internodija) te umanjenoj lisnoj površini. Suvišak cinka rijetko se javlja, a očituje se niskim rastom, sitnim listovima i smanjenim korijenom, lišće sadrži crvenkastomrke pjege, ali za razliku od suviška Fe i Mn, one su podjednako na mlađem i starijem lišću (Vukadinović i Vukadinović 2011).

3.4 Bakar

Bakar spada u skupinu teških metala te je udružen s ostalim prijelaznim metalima kao što su Cr, Fe, Ni i Co. Po učestalosti u litosferi na dvadeset i šestom je mjestu (Halamić i Miko 2009). Biogeni je mikroelement koji je u prirodi ponekad u elementarnom stanju, ali najčešće u obliku sulfida (Kisić 2012). Bakar se puno češće veže na organsku tvar od drugih

mikrohraniva (npr. Zn^{2+} , Mn^{2+}), tako da Cu-organski kompleksi imaju važnu ulogu u reguliranju pokretljivosti bakra i pristupačnosti u tlu (Mengel i Kirkby 1979).

Dnevne potrebe odraslih osoba su 1,5-3,0 mg Cu (Vukadinović i Vukadinović 2011). Prema Uredbi o informiranju potrošača o hrani (UREDBA (EU) br. 1169/2011) iskazan je dnevni preporučeni unos bakra koji iznosi 1 mg.

3.4.1 Bakar u tlu

Sadržaj bakra u tlu prosječno iznosi 5-50 mg/kg (Vukadinović i Vukadinović 2011). Halamić i Miko (2009.) navode kako se količina Cu u tlima Hrvatske kreće od 2 do 250 mg/kg, sa srednjom vrijednošću oko 30 mg/kg. Bakar se u tlu, podrijetlom iz primarnih minerala, nalazi u jednovalentnom obliku, a nakon njihovog raspadanja oksidira se do Cu^{2+} . Bakar gradi vrlo stabilne kompleksne spojeve s organskim kiselinama, polurazloženim ili humificiranim organskim tvarima te tako vezan biljkama slabo je pristupačan. Uslijed organske fiksacije bakra dolazi do njegovog manjka na jako humoznim tlima (Vukadinović i Vukadinović 2011). Količina bakra opada s dubinom tla jer se bakar veže na organsku tvar koja je najzastupljenija u gornjem sloju tla (Čoga i Slunjski 2018). Također na njegovu pristupačnost utječe pH reakcija tla koja raste s kiselošću (optimalan pH je 4,5-6,0) (Vukadinović i Vukadinović 2011). Prevelika količina bakra u tlu uzrokuje nedostatak cinka i obrnuto, dok je nedostatak bakra uzrokovan prevelikom koncentracijom molibdena. Tla s količinom bakra manjom od 5 mg/kg smatraju se osiromašenim s tim elementom, a zbog manjka bakra u tlu mogu se pojaviti bolesti na biljci (Halamić i Miko 2009).

Nedostatak bakra je česta pojava na organskim tlima, ali i na pjeskovitim tlima koji nemaju dovoljnu količinu organske tvari (Kisić 2012). Zbog različitih ljudskih aktivnosti bakar se može akumulirati u tlima, a onečišćenje bakrom može nastati uslijed eksploatacije i taljenja bakra, kontinuiranog atmosferskog taloženja, proizvodnje mjedi, prekomjerne upotrebe poljoprivrednih kemikalija na bazi bakra i primjene kanalizacijskog mulja. Bakrena zaštitna sredstva su najvažniji potencijalni izvor bakra jer se primjenjuju za suzbijanje različitih biljnih bolesti u vinogradarstvu i voćarstvu, gdje se nakupljaju u tlu, a erozijom translociraju i izvan mjesta korištenja (Doula i sur. 2000, Pierzynski i sur. 2005).

3.4.2 Bakar u biljci

Biljke usvajaju bakar aktivnim procesom kao Cu^{2+} ili u vidu kelata, a za njegovo usvajanje postoji specifičan prenositelj (Romić i Romić 1998). Proces usvajanja bakra je aktivan, a primanje iz otopine tla u biljku regulirano je specifičnim proteinskim transporterima. Takvi transporteri nalaze se na plazmatskoj membrani korijena. Biljke primaju bakar iz otopine tla najčešće kao Cu^{2+} , te je primanje bakra u biljku i njegova fitotoksičnost, usko povezana s koncentracijom Cu^{2+} u otopini tla, duljinom izloženosti biljke povišenim koncentracijama bakra te s genotipom biljke (Nicholls i Mal 2003, Emamverdian i sur. 2015). U tom procesu konkurenciju bakru čine Mn, Fe i Zn, a također je zapaženo da česti nedostatak bakra u biljci izaziva dobra opskrbljenost biljke dušikom i fosforom. Bakar se translocira u obliku Cu-

kompleksa, a korijen biljke sadrži ga u znatnim količinama. Biljke sadrže 2-20 mg/kg Cu u suhoj tvari (Vukadinović i Vukadinović 2011). Na pristupačnost bakra u biljci veliku ulogu ima koncentracija H⁺ iona te drugih metala, mineralizacija organskih tvari i dr. (Romić i Romić 1998).

Bakar kao esencijalni mikroelement potreban je biljkama u niskim koncentracijama jer je sastavni dio proteina i enzima koju su uključeni u proces fotosinteze i respiracije (Ait Ali i sur. 2002). Utječe na sintezu proteina, stabilizira molekule klorofila i sudjeluje u sintezi antocijana. U biljkama 70% bakra vezano na proteine u kloroplastima, njegova uloga je u obliku stabilizatora, posebice klorofila. Druga značajna uloga mu je u metabolizmu dušikovih spojeva jer regulira vezivanje amonijaka na ketokiseline, utječe na sintezu nukleinskih kiselina, bakterijskog leghemoglobina, metabolizam ugljikohidrata, formiranje polena i plodnost biljaka, povećava otpornost na niske temperature i dr. Važan je i za sintezu lignina koji je neophodan za čvrstoću stanične stijenke (Vukadinović i Vukadinović 2011).

3.4.3 Simptomi i nedostatak bakra

Uslijed nedostatka bakra biljke razviju specifične simptome uglavnom na mladim listovima te reproduktivnim organima (Vukadinović i Lončarić 1998). Simptomi manjka bakra su kloroza i nekroza lišća, reducirani rast, odumiranje vršnih izdanaka, uvenuće, uvijanje i odumiranje mlađeg lišća. Do anatomskih promjena i gubitka apikalne dominantnosti dolazi zbog nedovoljne lignifikacije. Suvišak bakra vrlo je rijetka pojava obično na kiselim tlima. Toksičnost bakra može se uvidjeti smanjenim rastom korijena i izdanaka, klorozom starijeg lišća i crvenkastomrkom rubnom nekrozom (Kabata-Pendias 2011., Vukadinović i Vukadinović 2011).

Nedostatak bakra javlja se na tlima koji nemaju dovoljnu količinu organske tvari, takva tla mogu biti organska ili pjeskovita. Usvajanje bakra iz tla raste usporedno sa smanjenjem pH vrijednosti. Povećanjem dostupnosti fosfora i željeza, smanjuje se usvajanje bakra u biljku (Gluhić 2013).

4 Materijali i metode

4.1 Uzorkovanje poriluka

Dana 8. studenog 2019. na području Grada Zagreba obavljeno je uzorkovanje poriluka koje se provodilo u tri tržnice (TRŽ), tri trgovačka lanca (TL) i tri trgovine ekološkim proizvodima (TEP). Uzorkovanje poriluka provodilo se u svrhu određivanja količine mikroelemenata: željeza, mangana, cinka i bakra u poriluku na tržištu Grada Zagreba. Tržnice s kojih su prikupljeni uzorci bile su: Dolac, Kvatrić te Dubrava. Za trgovačke lance odabrani su: Konzum, Spar i Kaufland, a za trgovine ekološkim proizvodima: Bio&Bio, Garden i Grga Čvarak.

U komunikaciji s prodavačima ili uvidom u deklaraciju na prodajnom mjestu dobivene su informacije o uzgoju uzorkovanih poriluka. Uzorci poriluka iz trgovačkih lanaca nisu imali oznaku da su ekološki proizvodi te se smatra da je njihov uzgoj konvencionalan, stoga se može pretpostaviti da su korištena mineralna gnojiva u njihovom uzgoju. U razgovorima s prodavačima na tržnici Dolac i Kvatrić utvrđeno je da su u uzgoju poriluka korištena zaštitna sredstva kako bi suzbili lukovu muhu (*Delia antiqua*) te spriječili trulež. Na tržnici Kvatrić pri uzgoju poriluka korišten je NPK 7-20-30 uz dodatak komposta i KAN-a. Iz trgovina ekološkim proizvodima svi su uzorci poriluka iz ekološkog uzgoja jer se u tim trgovinama prodaju isključivo proizvodi porijeklom iz ekološkog uzgoja s odgovarajućim eko znakom. S obzirom na navedeno, postoji vjerojatnost korištenja gnojiva dozvoljenih u ekološkom sustavu proizvodnje, iako ista nisu navedena na deklaraciji niti je poznat podatak o njihovoj primjeni.

4.2 Kemijska analiza

Nakon prikupljanja, uzorci poriluka (Slika 1) dopremljeni su u analitički laboratorij Zavoda za ishranu bilja Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu gdje je provedena kemijska analiza. Svakom uzorku dodijeljen je analitički broj nakon čega se unosi u matičnu knjigu laboratorija. Nakon usitnjavanja (Slika 2), uzorci su osušeni u laboratorijskom sušioniku na 105 °C. Nakon sušenja uzorci su usitnjeni i homogenizirani.

Sušenje uzorka provodi se s ciljem određivanja postotka suhe tvari, a potpuno je suh kada mu je masa u nekoliko uzastopnih mjerenja konstantna. Količina željeza, mangana, cinka i bakra određena je atomskom apsorpcijskom spektrometrijom nakon razgradnje uzoraka koncentriranom dušičnom kiselinom (HNO₃) i perklornom kiselinom (HClO₄) u mikrovalnoj peći.



Slika 1. Uzorak poriluka iz trgovine ekološkim proizvodima (Kovačević 2019)



Slika 2. Očišćeni i isjeckani uzorci poriluka (Kovačević 2019)

4.3 Obrada podataka

Statistička obrada podataka pratila je model analize varijance (ANOVA). Korišten je program SAS System for Win. ver. 9.1 (SAS Institute Inc.), a za testiranje rezultata korišten je Tukeyev test signifikantnih pragova (SAS, 2002 – 2003.).

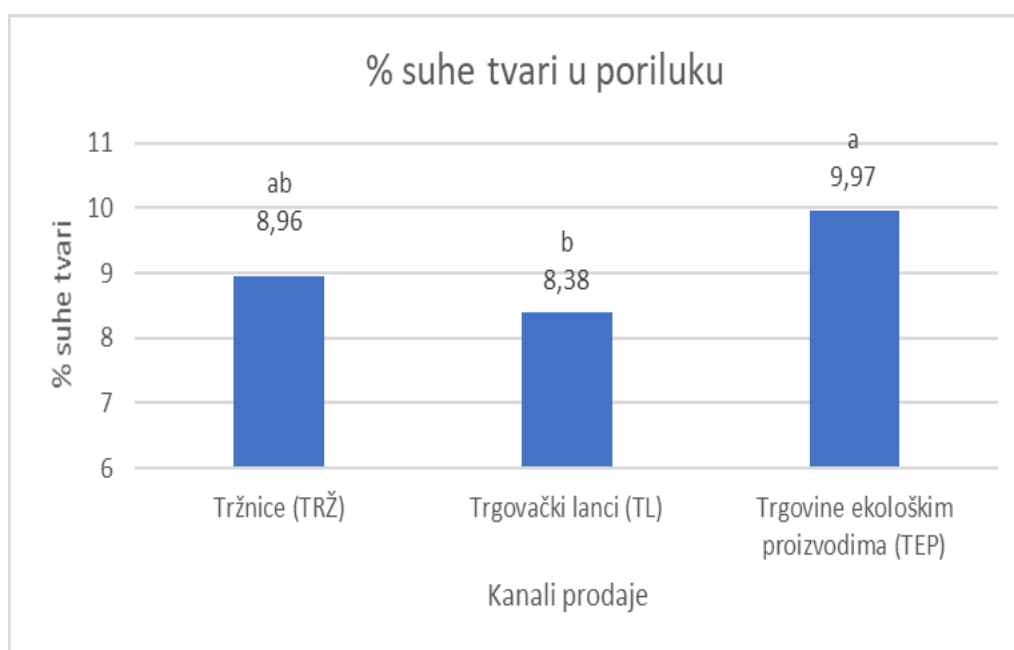
5 Rezultati i rasprava

5.1 Suha tvar

Grafikonom 1. prikazane su prosječne vrijednosti količine suhe tvari (ST) u poriluku uzorkovane na tržnicama (TRŽ), trgovačkim lancima (TL) i trgovinama ekološkim proizvodima (TEP). Ukupna količina suhe tvari u istraživanim uzorcima poriluka kretala se od 8,38 do 9,97% ST. Statistički značajno najveća prosječna vrijednost suhe tvari utvrđena je u poriluku koji je uzorkovan u trgovinama ekološkim proizvodima, a iznosila je 9,97% ST. Nakon toga slijede niže prosječne vrijednosti suhe tvari utvrđene u uzorcima s tržnica (8,96% ST) i iz trgovačkih lanaca čija je prosječna vrijednost suhe tvari najniža (8,38% ST). Prosječna vrijednost dobivena ovim istraživanjem iznosi 9,1% ST.

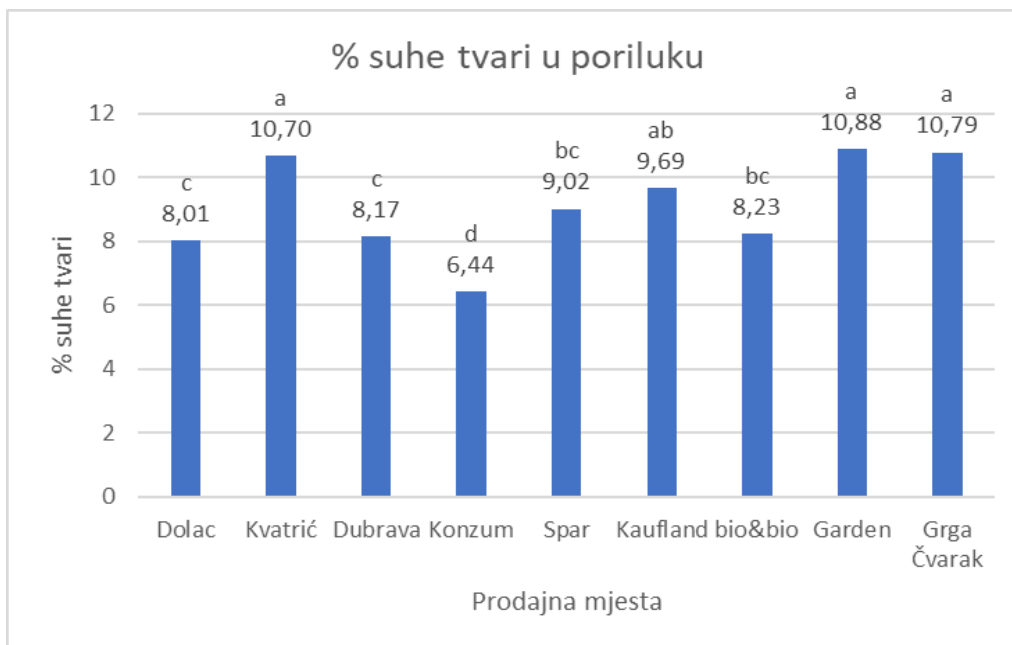
Grafikonom 2. prikazane su vrijednosti suhe tvari prema mjestu prodaje. Suha tvar uzoraka poriluka na pojedinim trgovačkim mjestima kreće se između 6,44 do 10,88% ST. Statistički najveće vrijednosti utvrđene su u poriluku koji je uzorkovan u trgovini ekološkim proizvodima Garden (10,88% ST) i Grga Čvarak (10,79%) te tržnici Kvatrić (10,70%), a statistički značajno najmanja u poriluku iz trgovačkog lanca Konzuma (6,44% ST).

Kod Golubkina i sur. (2018) vrijednost suhe tvari iznosi 12,4% ST, nešto niža vrijednost suhe tvari je kod Eppendorf i Eggum (1996), a iznosi 11,6% ST te kod Termine i sur. (1987) vidljiva je najniža vrijednost suhe tvari 8,7% ST.



Grafikon 1. Količina suhe tvari (%) uzoraka poriluka u tri kanala prodaje

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.



Grafikon 2. Količina suhe tvari uzoraka poriluka pojedinih prodajnih mjesta
 Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.

5.2 Željezo

Grafikonom 3. prikazana je količina željeza u suhoj tvari s obzirom na prodajna mjesta. Najveća prosječna vrijednost željeza u suhoj tvari utvrđena je u poriluku koji je uzorkovan u trgovačkim lancima (153,09 mg Fe/kg ST), a slijede trgovine ekološkim proizvodima (139,20 mg Fe/kg ST). Najmanju prosječnu vrijednost imaju tržnice (76,20 mg Fe/kg ST).

U grafikonu 4. vidljivo je da je statistički najveća vrijednost suhe tvari utvrđena u trgovačkom lancu Kauflandu (298,80 mg Fe/kg ST) koja se ujedno statistički značajno ne razlikuje od poriluka iz trgovine ekološkim proizvodima bio&bio (242,82 mg Fe/kg ST). Na tržnici Kvatrić utvrđena je statistički najmanja količina suhe tvari u vrijednosti od 33,77 mg Fe/kg ST.

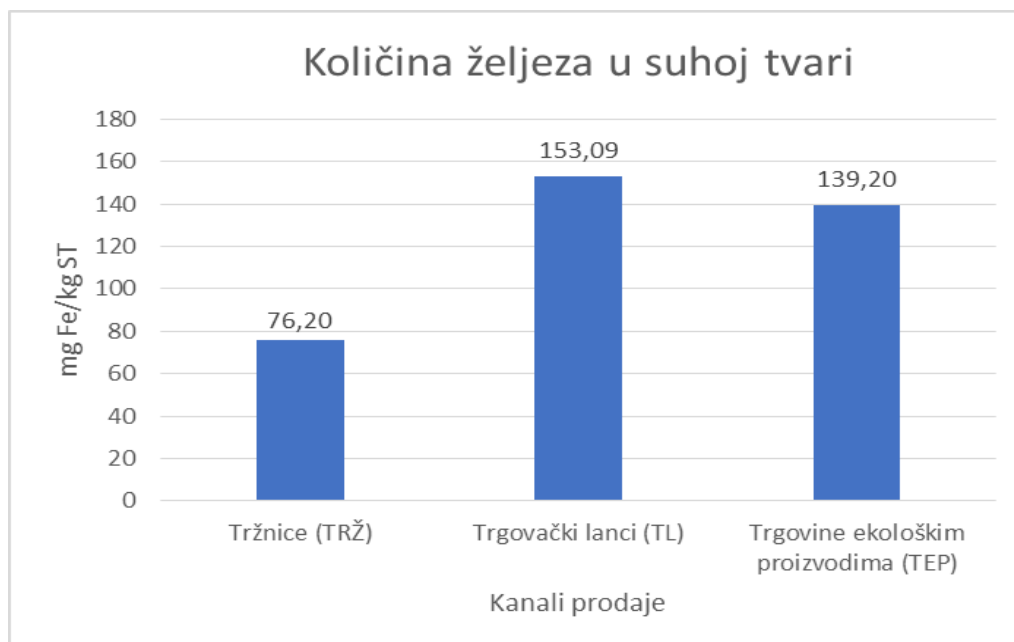
U svježoj tvari poriluka na različitim prodajnim mjestima prikazana je količina željeza u grafikonu 5. Količina željeza kreće se u rasponu od 0,91 do 1,71 mg Fe/100 g svježe tvari. Statistički najveća vrijednost količine željeza utvrđena je u uzorcima poriluka iz trgovačkih lanaca koja iznosi 1,71 mg Fe/100 g svježe tvari te se signifikantno ne razlikuje od vrijednosti trgovine ekološkim proizvodima koja iznosi 1,53 mg Fe/100 g svježe tvari. Vrijednost količine željeza tržnica nije signifikantna. Iz dobivenih rezultata vidimo da se konzumacijom 100 g poriluka može podmiriti 6,5-12,2 % od prethodno navedenih dnevnih potreba odrasle osobe za željezom.

Detaljniji prikaz je u grafikonu 6. u kojem je statistički najveća vrijednost dobivena iz poriluka utvrđena u trgovačkom lancu Kaufland (3,08 mg Fe/100 g svježe tvari) i signifikantno se ne razlikuje od dobivene vrijednosti iz trgovine ekološkim proizvodima

bio&bio (2,98 mg Fe/100 g svježe tvari) dok je najmanja količina svježe tvari utvrđena na tržnici Kvatrić (0,32 mg Fe/100 g svježe tvari).

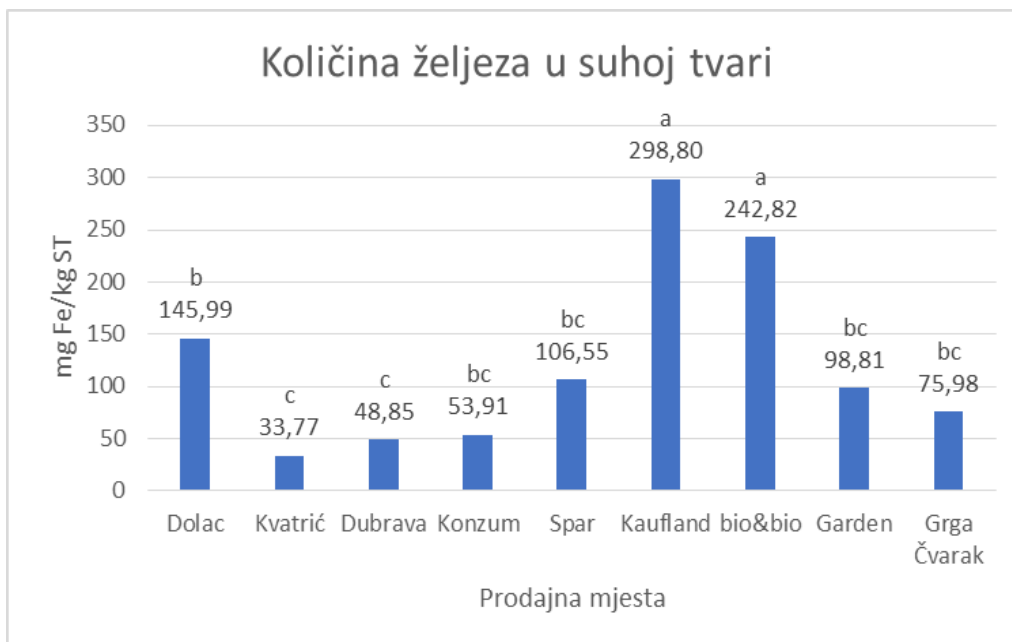
Temeljem dobivenih rezultata vidljiva je veća količina željeza u poriluku iz trgovačkih lanaca u odnosu na količinu željeza u poriluku kupljenom na tržnicama i u trgovinama ekološkim proizvodima. Poznavajući strukturu lanca opskrbe poznato je da na tržnicama pronalazimo proizvode uzgajane na obiteljskim gospodarstvima gdje je pretežno tradicionalan uzgoj povrća bez dodatne primjene pesticida, mineralnih gnojiva i folijarnih prihrana, stoga možemo zaključiti da je to uzrok manjka željeza. Lanac opskrbe trgovačkih lanaca proizlazi od velikih proizvođača kojima je cilj proizvesti što veće količine proizvoda. Proizvođači su primorani koristiti sredstva za zaštitu bilja, mineralna gnojiva te druge pripravke koji omogućuju bolju proizvodnju i kvalitetniji proizvod, prvenstveno u smislu povećanja prinosa, a onda posredno i količine mikroelemenata, u ovom slučaju željeza.

Vrijednosti željeza u suhoj tvari (33,77-298,8 mg Fe/kg ST) dobivene ovim istraživanjem slične su navodima različitih autora te nema većih odstupanja (221 mg Fe/kg ST (Golubkina i sur. 2018), 35 mg Fe/kg ST (Eppendorfer i Eggum 1996) te 99 mg Fe/kg ST (Bosiacki i Tyksinski 2009)). U svježoj tvari kod Termine i sur. (1987) količina željeza je veća od količine željeza u ovom istraživanju (0,32-3,08 mg Fe/100 g svježe tvar) te iznosi 5,2 mg Fe/100 g svježe tvari, a kod Krelowska-Kulas (1993) količina željeza je manja i iznosi 0,3 mg Fe/100 g svježe tvari dok u usporedbi s Golubkina i sur. (2018) i Eppendorfer i Eggum (1996) nema većih odstupanja.



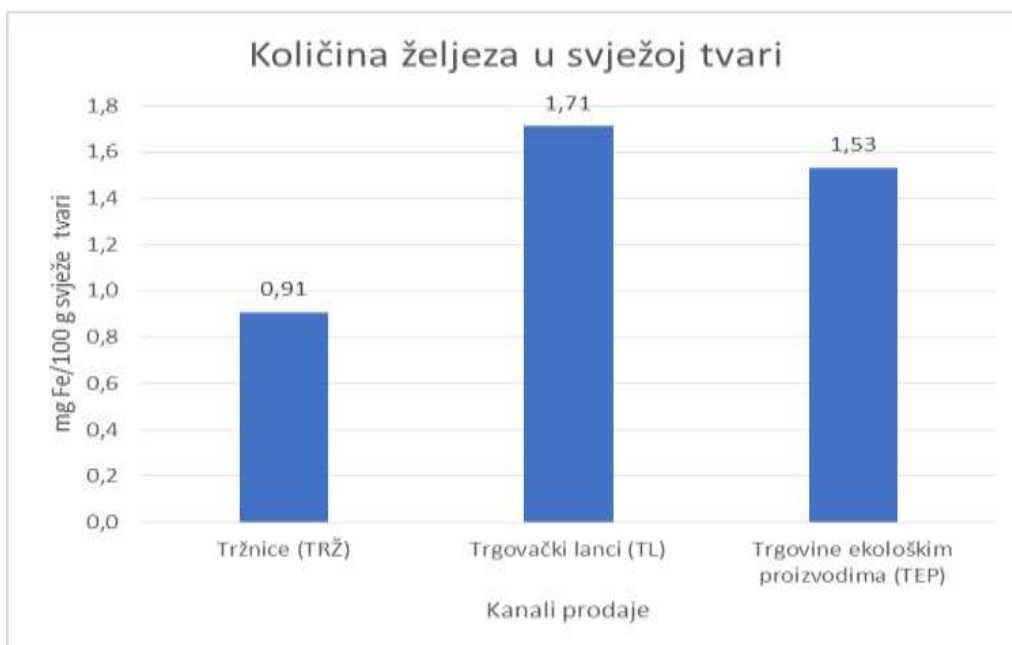
Grafikon 3. Količina željeza u suhoj tvari poriluka (mg Fe/kg ST) na različitim prodajnim mjestima

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.



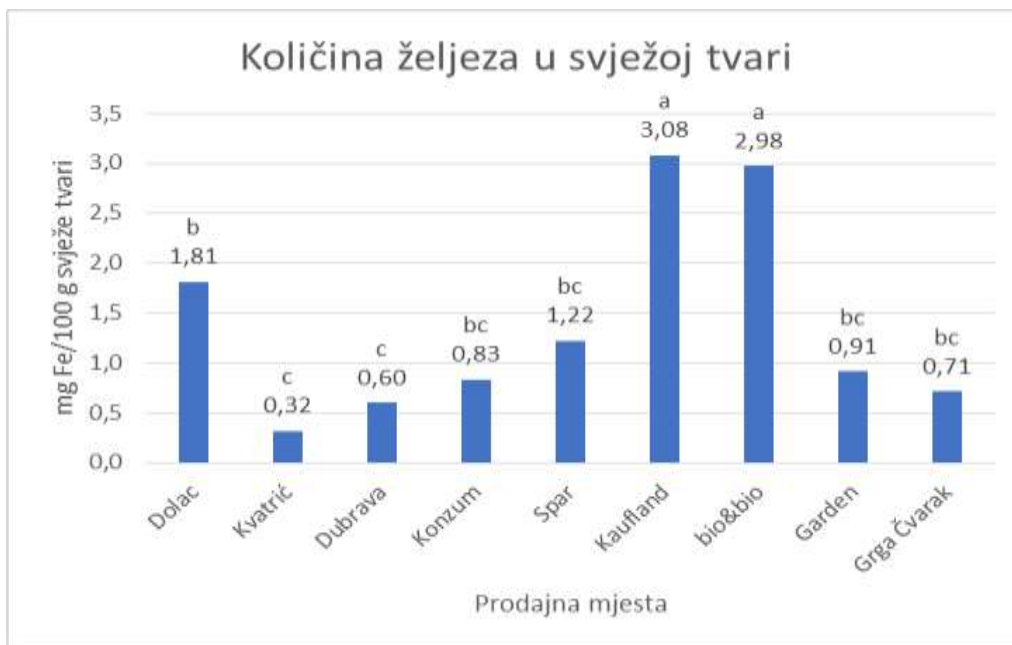
Grafikon 4. Količina željeza u suhoj tvari poriluka (mg Fe/kg ST) na različitim prodajnim mjestima

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.



Grafikon 5. Količina željeza u svježoj tvari poriluka (mg Fe/100 g svježe tvari) na različitim prodajnim mjestima

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.



Grafikon 6. Količina željeza u svježoj tvari poriluka (mg Fe/100 g svježe tvari) na različitim prodajnim mjestima

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.

5.3 Mangan

Grafikon 7. prikazuje količinu mangana izraženu u mg/kg suhe tvari s obzirom na prodajna mjesta. Statistički najveća prosječna vrijednost mangana u suhoj tvari utvrđena je u poriluku koja je uzorkovana u trgovačkim lancima (16,16 mg Mn/kg ST) koja se ne razlikuje značajno od utvrđenih količina iz trgovine ekološkim proizvodima (13,92 mg Mn/kg ST) dok poriluk s tržnice sadrži statistički najmanju količinu mangana u suhoj tvari (12,92 mg Mn/kg ST).

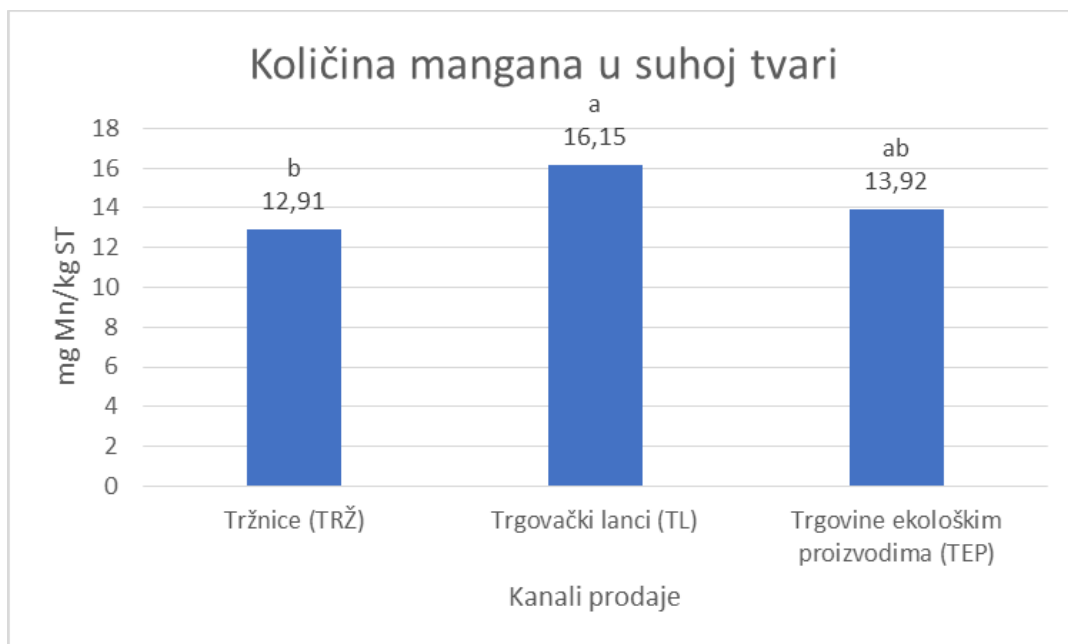
U grafikonu 8. statistički najveća vrijednost suhe tvari utvrđena je u trgovačkom lancu Kauflandu dok je najmanja količina suhe tvari utvrđena na tržnici Kvatrić u vrijednosti od 9,62 mg Mn/kg ST. Vrijednosti mangana u suhoj tvari se međusobno signifikantno razlikuju.

Grafikon 9. prikazuje količinu mangana izraženu u mg/100 g svježe tvari s obzirom na prodajna mjesta. Analizom uzoraka dobiveni su rezultati u kojima se prosječna vrijednost uzoraka iz trgovačkih lanaca (0,20 mg Mn/100 g svježe tvari) signifikantno razlikuje od vrijednosti uzoraka iz tržnica (0,15 mg Mn/100 g svježe tvari) i trgovina ekološkim proizvodima (0,14 mg Mn/100 g svježe tvari) koje se međusobno signifikantno ne razlikuju. Iz dobivenih rezultata vidimo da se konzumacijom 100 g poriluka može podmiriti 7,0-10,0 % od prethodno navedenih dnevnih potreba odrasle osobe za manganom.

U grafikonu 10. statistički najveća vrijednost svježe tvari utvrđena u trgovačkom lancu Konzumu, a najmanja vrijednost svježe tvari utvrđena je u trgovini ekološkim proizvodima Garden (0,09 mg Mn/100 g svježe tvari) te tržnici Kvatrić (0,09 mg Mn/100 g svježe tvari). Vrijednosti mangana u svježoj tvari se međusobno signifikantno razlikuju.

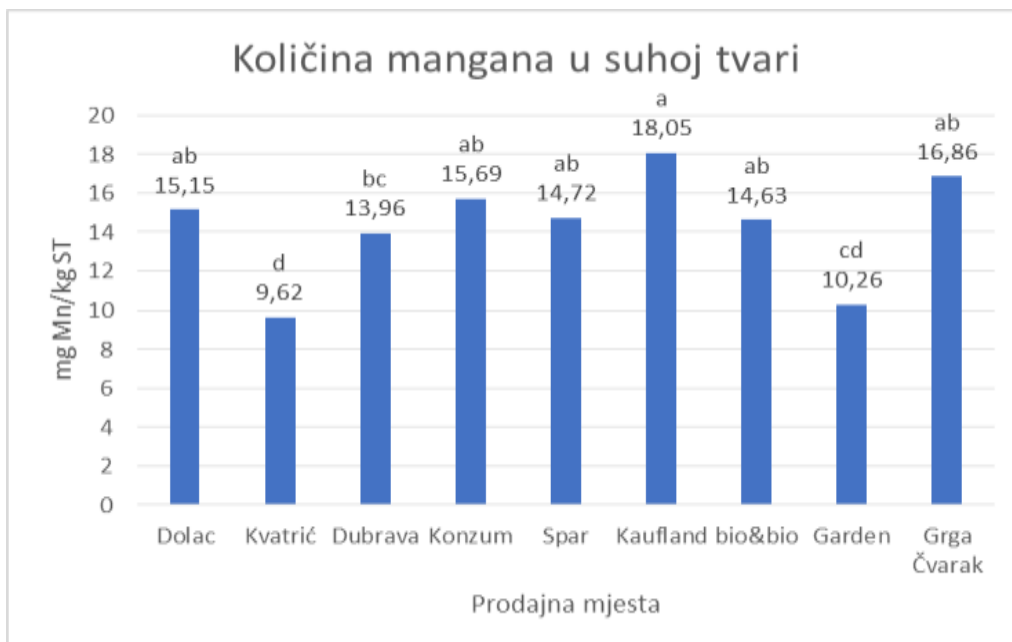
U rezultatima koji su dobiveni u ovom istraživanju kao i kod željeza vidljiva je veća količina mangana u poriluku kupljenom u trgovačkim lancima u odnosu na količinu mangana u poriluku kupljenom na tržnicama te trgovačkim lancima. S ovim rezultatima možemo pretpostaviti da trgovački lanci imaju sofisticiraniju proizvodnju, bolje uvjete za ostvarivanje što veće količine i što kvalitetnijih proizvoda od tržnica i trgovina ekološkim proizvodima koji ne koriste zaštitna sredstva u toj mjeri kao ni dodatna sredstva za prihranu bilja.

Uspoređujući dobivene rezultate ovog istraživanja (9,62-18,05 mg Mn/kg ST, 0,09-0,24 mg Mn/100 g svježe tvari) s literaturnim navodima različitih autora vidljive su slične količine mangana u suhoj tvari (12,6 mg Mn/kg ST (Golubkina i sur. 2018), 14,0 mg Mn/kg ST (Eppendorfer i Eggum 1996) i 14,1 mg Mn/kg ST (Bosiacki i Tyksinski 2009)). Kod Termine i sur. (1987) količina mangana u svježoj tvari je nešto veća i iznosi 0,48 mg Mn/100 g svježe tvari, dok su rezultati ovog istraživanja slični s literaturnim navodima kod Golubkina i sur. (2018) i Eppendorfer i Eggum (1996) gdje količina mangana iznosi 0,16 mg Mn/100 g svježe tvari.



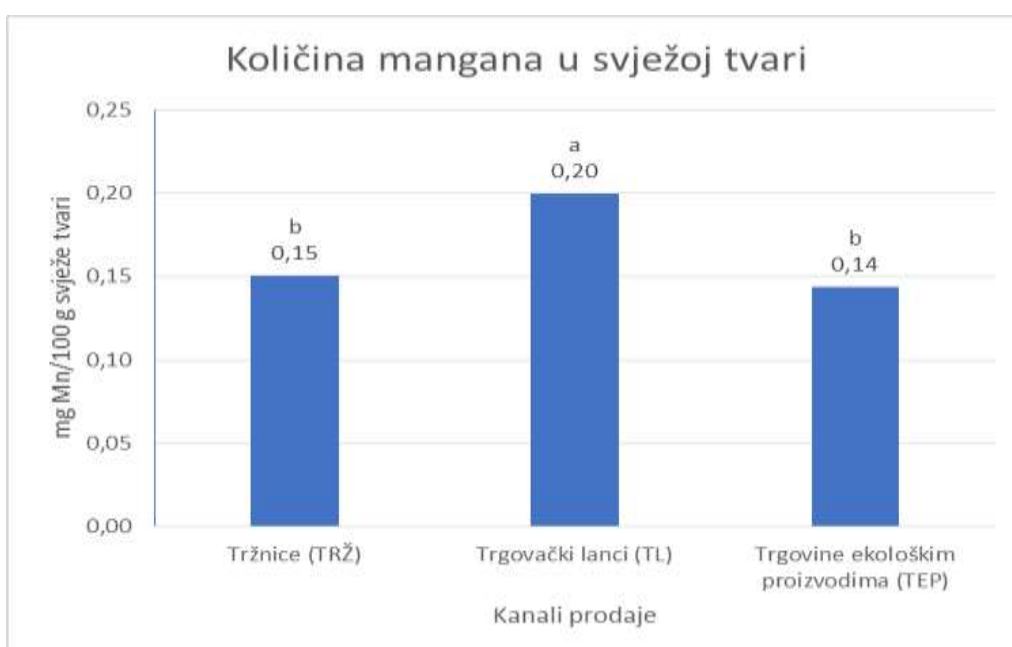
Grafikon 7. Količina mangana u suhoj tvari poriluka (mg Mn/kg ST) na različitim prodajnim mjestima

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.



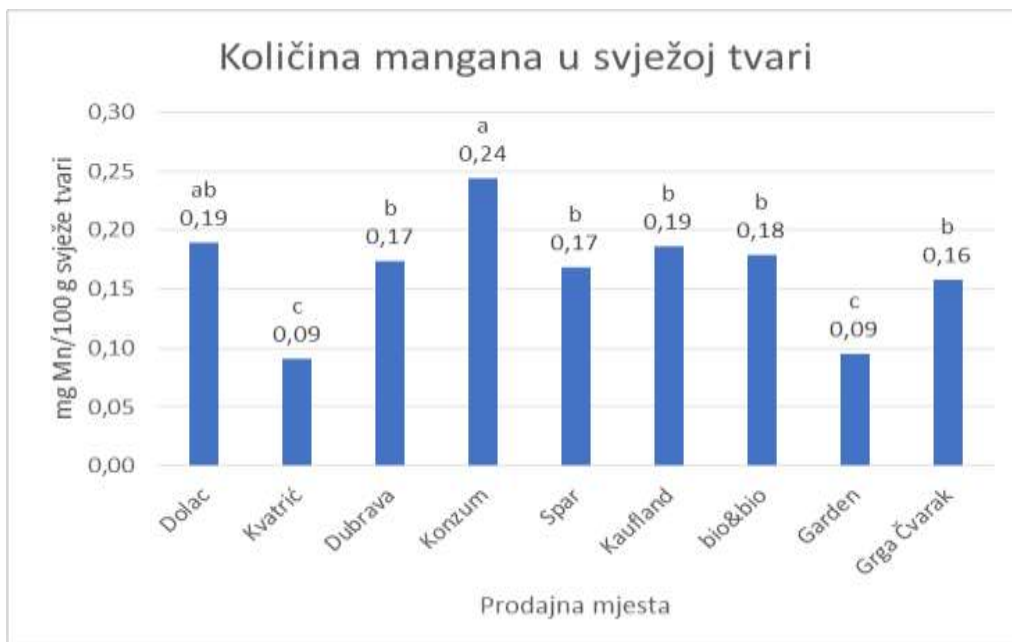
Grafikon 8. Količina mangana u suhoj tvari poriluka (mg Mn/kg ST) na različitim prodajnim mjestima

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.



Grafikon 9. Količina mangana u svježoj tvari poriluka (mg Mn/100 g svježe tvari) na različitim prodajnim mjestima

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.



Grafikon 10. Količina mangana u svježoj tvari poriluka (mg Mn/100 g svježe tvari) na različitim prodajnim mjestima

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.

5.4 Cink

Grafikonom 11. prikazane su količine cinka izražene u mg/kg suhe tvari s obzirom na prodajna mjesta. Najveća prosječna vrijednost cinka u suhoj tvari utvrđena je u poriluku koja je uzorkovana u trgovinama ekološkim proizvodima (26,17 mg Zn/kg ST), nakon nje idu trgovački lanci (22,48 mg Zn/kg ST) te tržnice s najmanjom vrijednosti (18,53 mg Zn/kg ST).

Vrijednosti cinka u suhoj tvari međusobno se značajno razlikuju što možemo vidjeti u grafikonu 12. gdje je statistički najveća vrijednost suhe tvari utvrđena u trgovačkom lancu Konzum (34,39 mg Zn/kg ST) dok su najmanje količine suhe tvari utvrđene također u trgovačkom lancu Kaufland (11,15 mg Zn/kg ST) te na tržnici Dolac (11,63 mg Zn/kg ST) čije se vrijednosti značajno ne razlikuju.

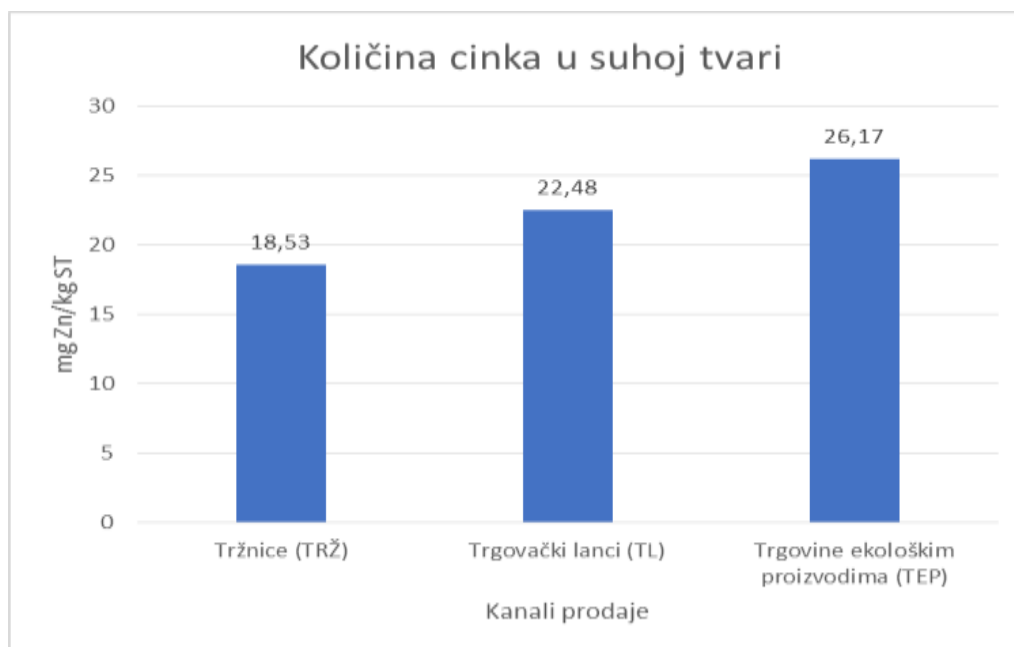
Grafikon 13. prikazuje količinu cinka izraženu u mg/100 g svježe tvari s obzirom na prodajna mjesta. Najveća prosječna vrijednost cinka u svježoj tvari utvrđena je u poriluku koja je uzorkovana u trgovačkim lancima (0,302 mg Zn/100 g svježe tvari), nakon nje idu trgovine ekološkim proizvodima (0,266 mg Zn/100 g svježe tvari) te tržnice s najmanjom vrijednosti (0,209 mg Zn/100 g svježe tvari). Iz dobivenih rezultata vidimo da se konzumacijom 100 g poriluka može podmiriti 2,1-3,0 % od prethodno navedenih dnevnih potreba odrasle osobe za cinkom.

Vrijednosti cinka u svježoj tvari se međusobno značajno razlikuju što možemo vidjeti u grafikonu 14. gdje je statistički najveća vrijednost svježe tvari utvrđena u trgovačkom lancu Konzum (0,53 mg Zn/100 g svježe tvari) dok su najmanje količine svježe tvari utvrđene isto

tako u trgovačkom lancu u Kauflandu (0,12 mg Zn/100 g svježe tvari) i tržnici Dolac (0,15 mg Zn/100 g svježe tvari) čije se vrijednosti međusobno signifikantno ne razlikuju.

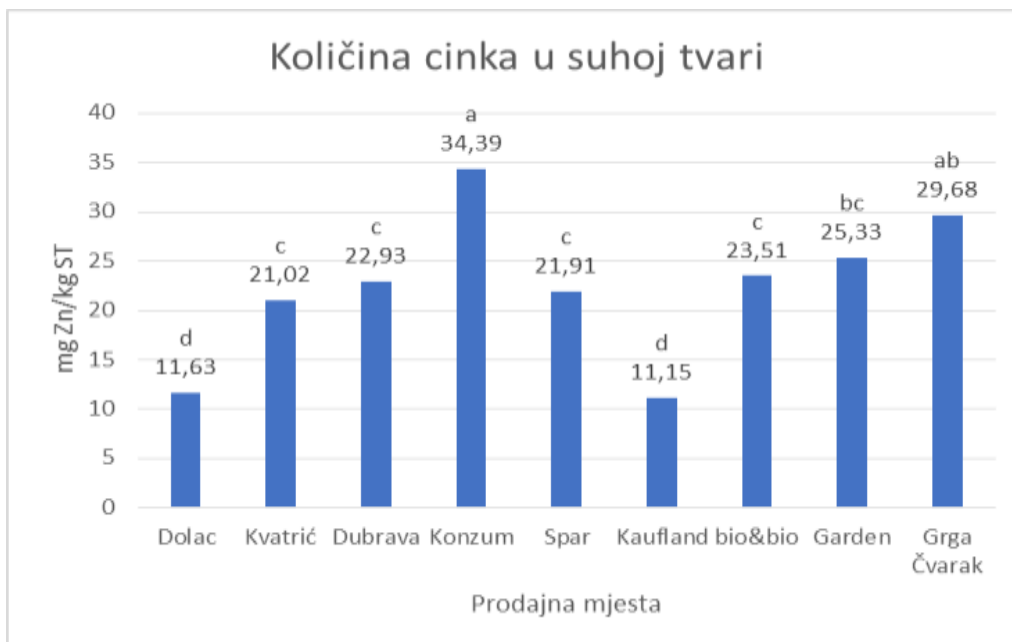
U dobivenim rezultatima vidljiva je najveća količina cinka u suhoj tvari u poriluku kupljenom u trgovinama ekološkim proizvodima, a najmanja količina cinka u poriluku s tržnica. Količina cinka u svježoj tvari najveća je u poriluku kupljenom u trgovačkim lancima. Možemo pretpostaviti da je količina cinka i u suhoj i u svježoj tvari najmanja na tržnicama zbog upotrebe tradicijskih tehnoloških postupaka te nedovoljnih financijskih mogućnosti za upotrebu raznih sredstava koja poboljšavaju kvalitetu samog proizvoda. Isto tako možemo pretpostaviti da trgovački lanci otkupljuju proizvode na veliko te ih skladište pa samim time proizvodi iz trgovačkih lanaca moraju biti tretirani više nego proizvodi s tržnica koji svoje proizvode prodaju u nekoliko dana.

Količine cinka u suhoj i svježoj tvari u poriluku dobivene ovim istraživanjem (11,15-34,39 mg Zn/kg ST, 0,12-0,53 mg Zn/100 g svježe tvari) ne razlikuju se značajno od onih navedenih u literaturi. Kod Golubkina i sur. (2018) vrijednost cinka u suhoj tvari iznosi 24 mg Zn/kg ST, a u svježoj tvari 0,30 mg Zn/100 g svježe tvari. Kod Eppendorfer i Eggum (1996) vrijednost cinka suhoj tvari iznosi 14 mg Zn/kg ST, a u svježoj tvari 0,16 mg Zn/100 g svježe tvari. Količina cinka u suhoj tvari ne razlikuje se značajno ni kod Bosiacki i Tyksinski (2009) gdje iznosi 26 mg Zn/kg ST, kao ni kod Krelowska-Kulas (1993) gdje količina cinka u svježoj tvari iznosi 0,28 mg Zn/100 g svježe tvari.



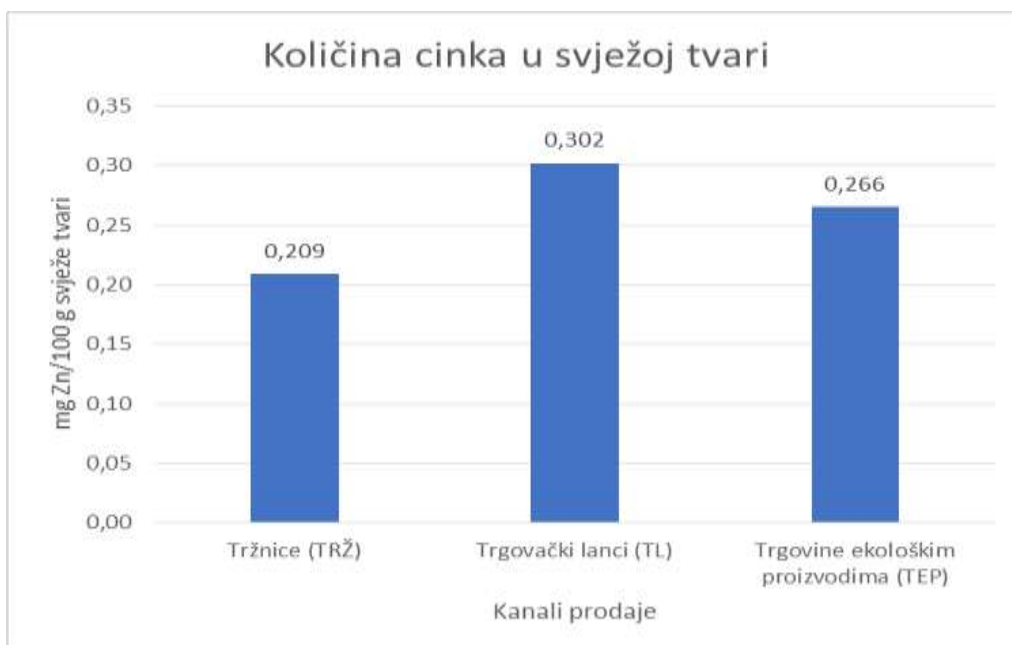
Grafikon 11. Količina cinka u suhoj tvari poriluka (mg Zn/kg ST) na različitim prodajnim mjestima

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.



Grafikon 12. Količina cinka u suhoj tvari poriluka (mg Zn/kg ST) na različitim prodajnim mjestima

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.



Grafikon 13. Količina cinka u svježoj tvari poriluka (mg Zn/100 g svježe tvari) na različitim prodajnim mjestima

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.



Grafikon 14. Količina cinka u svježoj tvari poriluka (mg Zn/100 g svježe tvari) na različitim prodajnim mjestima

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.

5.5 Bakar

Grafikon 15. prikazuje količinu bakra izraženu u mg/kg suhe tvari s obzirom na prodajna mjesta. Statistički najveća prosječna vrijednost bakra u suhoj tvari utvrđena je u poriluku koja je uzorkovana u trgovinama ekološkim proizvodima (7,07 mg Cu/kg ST), nakon nje idu trgovački lanci (6,07 mg Cu/kg ST) te tržnice s najmanjom vrijednosti (5,42 mg Cu/kg ST) iako se statistički značajno ne razlikuju trgovački lanci i tržnice.

U grafikonu 16. Statistički najveća vrijednost suhe tvari utvrđena u trgovini ekološkim proizvoda bio&bio (7,94 mg Cu/kg ST) dok je najmanja količina suhe tvari utvrđena na tržnici Dolac (5,02 mg Cu/kg ST). U suhoj tvari se signifikantno razlikuju vrijednosti bakra.

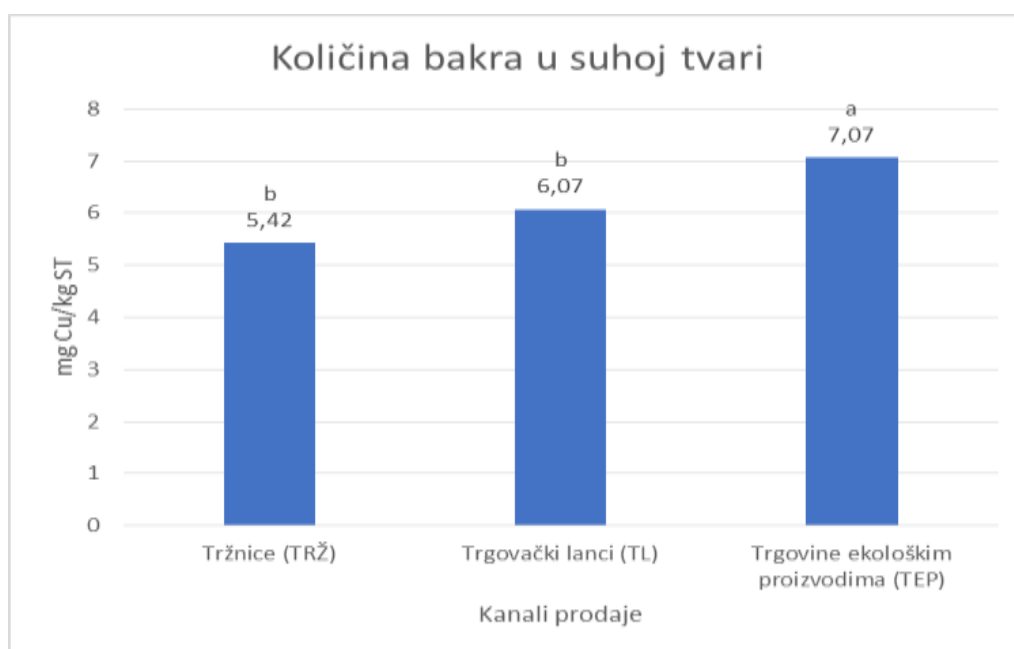
Grafikon 17. prikazuje količinu bakra izraženu u mg/100 g svježe tvari s obzirom na prodajna mjesta. Najveća prosječna vrijednost bakra u svježoj tvari utvrđena je u poriluku koja je uzorkovana u trgovačkim lancima (0,08 mg Cu/100 g svježe tvari), nakon nje idu trgovine ekološkim proizvodima (0,07 mg Cu/100 g svježe tvari) te tržnice s najmanjom vrijednosti (0,06 mg Cu/100 g svježe tvari). Iz dobivenih rezultata vidimo da se konzumacijom 100 g poriluka može podmiriti 6,0-8,0 % od prethodno navedenih dnevnih potreba odrasle osobe za bakrom.

U grafikonu 18. statistički je najveća vrijednost svježe tvari utvrđena u trgovačkom lancu Konzum (0,11 mg Cu/100 g svježe tvari) dok su najmanje količine svježe tvari utvrđene na tržnicama Dolac (0,06 mg Cu/100 g svježe tvari) i Kvatrić (0,05 mg Cu/100 g svježe tvari), u trgovačkim lancima Spar (0,06 mg Cu/100 g svježe tvari) i Kaufland (0,05 mg Cu/100 g svježe tvari) te u trgovinama ekološkim proizvodima Garden (0,06 mg Cu/100 g svježe tvari) i Grga

Čvarak (0,06 mg Cu/100 g svježe tvari) čije se vrijednosti međusobno signifikantno ne razlikuju.

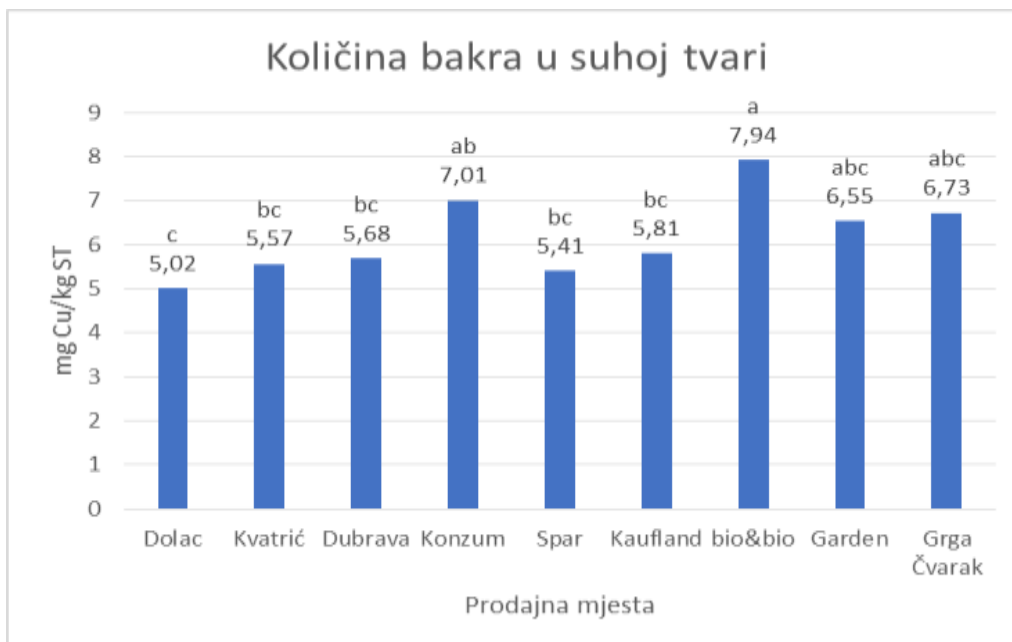
Najmanja količina bakra u poriluku u dobivenim rezultatima vidljiva je u suhoj i svježoj tvari, kupljenom na tržnicama u usporedbi sa trgovinama ekološkim proizvodima i trgovačkim lancima koji imaju veću količinu bakra u poriluku. Bakar je jedna od djelatnih tvari koja se koristi u zaštiti od biljnih bolesti i štetnika te se kao i iz prethodnih rasprava može pretpostaviti da se na tržnicama prodaju proizvodi koji nisu tretirani sredstvima za zaštitu bilja ili su tretirani u vrlo malim dozama.

Uspoređujući dobivene rezultate s prethodno navedenim vidimo da je količina bakra u poriluku u suhoj tvari u ovom istraživanju (5,02-7,94 mg Cu/kg ST) veća od vrijednosti literaturnih navoda različitih autora (4,8 mg Cu/kg ST (Golubkina i sur. (2018)), 3,5 mg Cu/kg ST (Eppendorfer i Eggum (1996)), 4,0 mg Cu/kg ST (Bosiacki i Tyksinski (2009))). Količine bakra u svježoj tvari u ovom istraživanju (0,05-0,11 mg Cu/100 g svježe tvari) slične su navodima Golubkina i sur. (2018) i Termine i sur. (1987), a veće su od vrijednosti literaturnih navoda različitih autora (0,04 mg/100 g svježe tvari (Eppendorfer i Eggum 1996) te 0,03 mg Cu/100 g svježe tvari (Krelowska-Kulas 1993)).



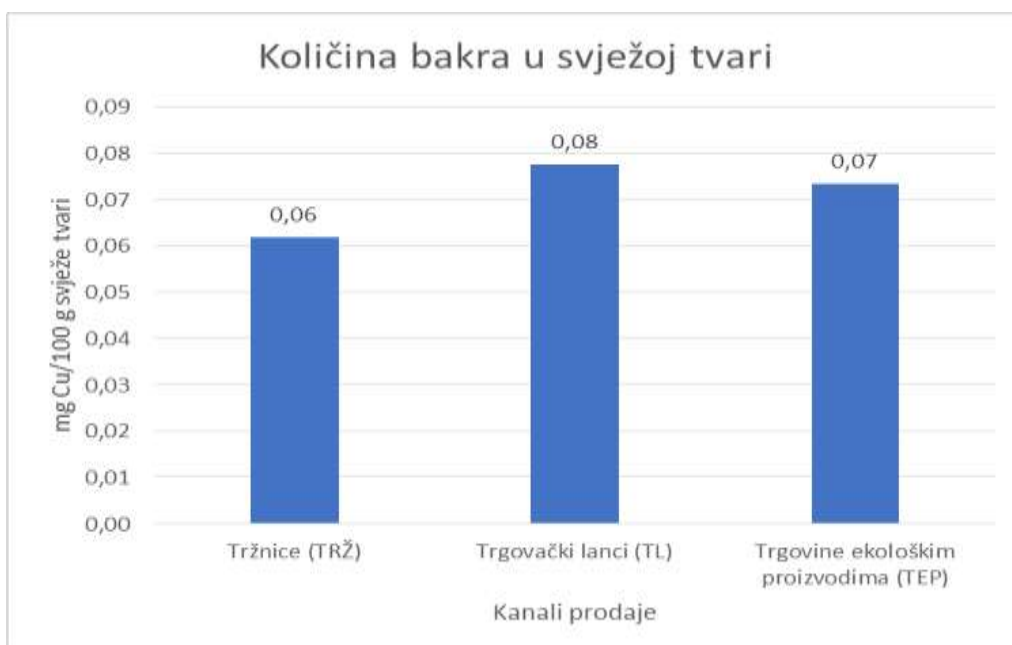
Grafikon 15. Količina bakra u suhoj tvari poriluka (mg Cu/kg ST) na različitim prodajnim mjestima

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.



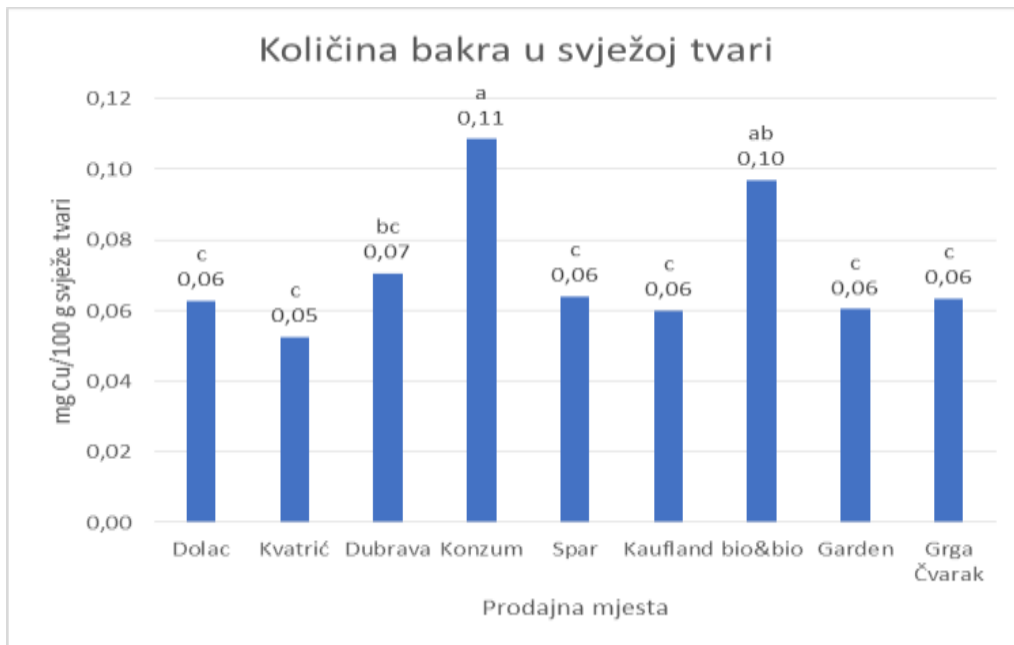
Grafikon 16. Količina bakra u suhoj tvari poriluka (mg Cu/kg ST) na različitim prodajnim mjestima

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.



Grafikon 17. Količina bakra u svježoj tvari poriluka (mg Cu/100 g svježe tvari) na različitim prodajnim mjestima

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.



Grafikon 18. Količina bakra u svježoj tvari poriluka (mg Cu/100 g svježe tvari) na različitim prodajnim mjestima

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.

6 Zaključak

Ovim istraživanjem utvrđene su količine mikroelemenata željeza, mangana, cinka i bakra u poriluku s različitih prodajnih mjesta prikupljenih u tri različita trgovačka lanaca, tri tržnice i u tri trgovine ekološkim proizvodima u gradu Zagrebu.

Najveći postotak suhe tvari (9,97 %) uzoraka poriluka pojedinih prodajnih mjesta nalazi se u trgovinama ekološkim proizvodima. Najveća količina željeza u suhoj i u svježoj tvari utvrđena je u trgovačkim lancima (153,09 mg Fe/kg suhe tvari i 1,71 mg Fe/100 g svježe tvari). Najveća prosječna vrijednost mangana u suhoj i svježoj tvari utvrđena je u trgovačkim lancima (16,16 mg Mn/kg suhe tvari i 0,20 mg Mn/100 g svježe tvari). Najveća prosječna vrijednost cinka u suhoj tvari utvrđena je u trgovinama ekološkim proizvodima (26,17 mg Zn/kg suhe tvari) dok je najveća prosječna vrijednost cinka u svježoj tvari utvrđena u trgovačkim lancima (0,302 mg Zn/100 g svježe tvari). Najveća prosječna vrijednost bakra u suhoj tvari utvrđena je u trgovinama ekološkim proizvodima (7,07 mg Cu/kg suhe tvari), a svježe tvari u trgovačkim lancima (0,08 mg Cu/100 g svježe tvari).

Uspoređujući preporučene dnevne potrebe za čovjeka i utvrđene vrijednosti mikroelemenata, porilukom iz ovog istraživanja moguće je podmiriti 6,5-12,2 % Fe, 7,0-10,0 % Mn, 2,1-3,0 % Zn te 6,0-8,0 % Cu od dnevnih potreba.

7 Literatura

1. Ait Ali N., Pilar Bernal M., Ater M. (2002). Tolerance and bioaccumulation of copper in *Phragmites australis* and *Zea mays*. *Plant Soil* 239: 103-111.
2. Blasl S., Bachler W. (1982). pH- bedingte Pflanzentoxizität und Kalkwirkung. *Bodenkultur* 33: 16-40.
3. Block E. (2010). *Garlic and Other Alliums*. In *The Lore and the Science*, Royal Society of Chemistry Publishers, Cambridge, UK. ISBN 0-85404-190-7.
4. Bosiacki M., Tyksinski W. (2009). Cooper, zinc, iron and manganese content in edible parts of some fresh vegetables sold on markets in Poznan. *Chair of Horticultural Plants Nutrition*. Poznań University of Life Sciences
5. Chittendon F. (1976). *RHS Dictionary of Plants plus Supplement*. Oxford University Press 1951-1976.
6. Čoga L., Slunjski S. (2018). *Dijagnostika tla u ishrani bilja, priručnik za uzrokovanje i analitiku tla*. Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet.
7. Čosić T., Čoga L., Petek M., Pavlović I. (2005). *Ishrana bilja*. Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet Zagreb.
8. Čosić T., Sever K., Škvorc Ž. (2014). *Ishrana bilja*. Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet.
9. Doula M., Ioannou A., Dimirkou A. (2000). Thermodynamics of Copper Adsorption/Desorption by Ca-Kaolinite. *Adsorption*. 6(4):325-335.
10. Dragojević I.V., Šebečić B., Lončar I., Šimić A. (2006). Nutritivna vrijednost samoniklog jestivog bilja omaga (*Salicornia europaea* L.), matar (*Crithmum maritimum* L.), divlji poriluk (*Allium ampeloprasum* L.), kostriš (*Sonchus oleraceus* L.) i oštri kostriš (*Sonchus asper* L. Hill.). *Zavod za kemiju prehrane Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu*. *Glas.* 62, 10/2006.
11. DZS, https://www.dzs.hr/Hrv_Eng/publication/2019/01-01-28_01_2019.htm?fbclid=IwAR2r-I9pVaQLoUJ6LZffLT6oDdUx0XtOVBcva2y67PpUQJlq8IzDku3o9jc, datum pristupa: 18.1.2021.

12. Emamverdian A., Ding Y., Mokhberdorran F., Xie Y. (2015). Heavy metal stress and some mechanisms of plant defense response. *Sci World J*, <http://dx.doi.org/10.1155/2015/756120>.
13. Eppendorfer W. H., Eggum B. O. (1996). Fertilizer effects on yield, mineral and amino acid composition, dietary fibre content and nutritive value of leeks. *Plant Food for Human Nutrition*. 49:163-174
14. Fattorusso E., Lanzotti V., Taglialatela-Scafati O., Cicala C. (2001). The flavonoids of leek, *Allium porrum*. *Phytochemistry*. 565–569.
15. FAO, <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>, datum pristupa: 18.1.2021.
16. Gluhić D. (2004). Važnost cinka u gnojidbi kukuruza. *Glasnik Zaštite Bilja*, 27 (3), 45-55. Institut za poljoprivredu i turizam, Poreč.
17. Gluhić D. (2013). Mikroelementi u funkciji gnojidbe bilja. *Glasnik Zaštite Bilja*, 36 (5), 26-34. Veleučilište Rijeka, Poljoprivredni odjel Poreč.
18. Gluhić D., Deklić D. (2018). Važnost cinka u gnojidbi vinove loze. *Glasnik Zaštite Bilja*, 41 (3), 63-68.
19. Golubkina N. A., Seredin T. M., Antoshkina M. S., Kosheleva O. V., Teliban G. C., Caruso G. (2018). Yield, Quality, Antioxidants and Elemental Composition of New Leek Cultivars under Organic or Conventional Systems in a Greenhouse. *MDPI*, Basel, Switzerland.
20. Halamić J., Miko S. (2009). *Geokemijski atlas Republike Hrvatske*. Hrvatski geološki institut, Zagreb.
21. Hertog M.G.L., Hollman P.C.H., Katan M.B. (1992). Content of potentially anticarcinogenic flavonoids of 28 vegetables and 9 fruits commonly consumed in The Netherlands. *J. Agric. Food Chem.* 2379–2383.
22. Hessayon D. G. (2001). *Povrće. Mozaik knjiga*. Zagreb.
23. Kabata-Pendias A. (2011). *Trace Elements in Soils and Plants*. 4th ed. CRC Press, Boca Raton, Florida. 505 pp.
24. Kisić I. (2012). *Sanacija onečišćenog tla. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu*. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
25. Krelowska-Kulas M. (1993). *Determination of the level of certain trace elements in vegetables in differently contaminated regions*. Department of Food Commodity Science, Academy of Economics, Cracow, Poland.

26. Lemanceau P., Bauer P., Kraemer S., Briat J. F. (2009). Iron dynamics in the rhizosphere as a case study for analyzing interaction between soils plants and microbes. *Plant and Soil* 321: 513–535.
27. Lešić R., Borošić J., Buturac I., Herak-Ćustić M., Poljak M., Romić D. (2002). *Povrčarstvo – II. dopunjeno izdanje.*
28. Lešić R., Borošić J., Buturac I., Herak Ćustić M., Poljak M., Romić D. (2004). *Povrčarstvo. Čakovec. Zrinski d.d.*
29. Lešić R., Borošić J., Buturac I., Herak Ćustić M., Poljak M., Romić D. (2016). *Povrčarstvo - III. dopunsko izdanje. Čakovec. Zrinski d.d.*
30. Lončarić Z., Parađiković N., Popović B., Lončarić R., Kanisek J. (2015). *Gnojidba povrća, organska gnojiva i kompostiranje. ISBN 978-953-7871-36-9.*
31. Marschner H. (1995). *Mineral nutrition of Higher Plants, Academic Press, London.*
32. Mengel K., Kirkby E.A. (1979). *Principles of Plant Nutrition, International Potash Institute. Berne, Switzerland.*
33. Mengel K., Kirkby E.A. (1987). *Principles of Plant Nutrition, International Potash Institute. Basel, Švicarska.*
34. Mori S. (1999). Iron acquisition by plants. *Current Option in Plant Biology* 2: 250–253.
35. Nicholls A. M., Mal T. K. (2003). Effects of lead and copper exposure on growth of an invasive weed *Lythrum salicaria* L. (Purple Loosestrife), *Ohio J Sci* 103(5): 129-133.
36. Parađiković N. (2002). *Osnove proizvodnje povrća. Osijek.*
37. Pejnović D., Ciganović A., Valjak V. (2012). Ekološka poljoprivreda Hrvatske: problemi i mogućnosti razvoja. *Hrvatski geografski glasnik* 74/1. 141 – 159.
38. Pevalek – Kozlina B. (2003). *Fiziologija bilja. Profil International Zagreb, Kaptol 25. ISBN 953-200-775-x.*
39. Pierzynski G. M., Vance G. F., Sims J.T. (2005). *Soils and Environmental Quality, 3rd Edition. CRC Press, Boca Raton.*
40. Romić M. (2002). *Heavy metal contents, forms and redistribution in agricultural soils of the Zagreb region. PhD Thesis. University of Zagreb Faculty of Agriculture.*
41. Romić D., Romić M. (1998). Sadržaj olova, kadmija, cinka i bakra u poljoprivrednim tlima Zagreba i okolice. *Poljoprivredna znanstvena smotra* 63 (3): 147-154.
42. Romić D., Romić M., Ondrašek G., Dolanjski D., Stričević I., Salopek Z., Zovko M., Bakić H., Husnjak S., Igrc Barčić B., Barić B. (2007). *Pogodnost agro-ekosustava donje*

Neretve za 66 integriranu hortikulturnu proizvodnju. Izvješće, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.

43. Spiller S., Terry N. (1980). Limiting factors in photosynthesis II. Iron stress diminishes photochemical capacity by reducing the number of photosynthetic units. *Plant Physiology* 65: 121-125.
44. Termine E., Lairon D., Taupier-Letage B., Gautier S., Lafont R., Lafont H. (1987). Yield and content in nitrates, minerals and ascorbic acid of leeks and turnips grown under mineral or organic nitrogen fertilizations. *Plant Foods for Human Nutrition*. 37:321-332
45. UREDBA (EU) br. 1169/2011 EUROPSKOG PARLAMENTA I VIJEĆA od 25. listopada 2011. o informiranju potrošača o hrani, izmjeni uredbi (EZ) br. 1924/2006 i (EZ) br. 1925/2006 Europskog parlamenta i Vijeća te o stavljanju izvan snage Direktive Komisije 87/250/EEZ, Direktive Vijeća 90/496/EEZ, Direktive Komisije 1999/10/EZ, Direktive 2000/13/EZ Europskog parlamenta i Vijeća, direktiva Komisije 2002/67/EZ i 2008/5/EZ i Uredbe Komisije (EZ) br. 608/2004.
46. Voegelin A., Tokpa G., Jacquat O., Barmettler K., Kretzschmar R. (2008). Zinc fractionation in contaminated soils by sequential and single extractions: influence of soil properties and zinc content. *J. Environ. Qual.* 37 (1190–1200).
47. Vukadinović V., Lončarić Z. (1998). Ishrana bilja. Poljoprivredni fakultet Sveučilišta u Osijeku. Osijek.
48. Vukadinović V., Vukadinović V. (2011). Ishrana bilja. Sveučilište J. J. Strossmayera, Poljoprivredni fakultet Osijek.
49. Warncke D., Dahl J., Zandstra B. (2004). Nutrient Recommendations for Vegetable Crops in Michigan. Extension Bulletin E2934. Michigan State University, USA.
50. Web 1.
<https://hirc.botanic.hr/fcd/DetailFrame.aspx?IdVrste=738&taxon=Allium+ampeloprasum+L.> (pristupljeno 5.12.2020)

Životopis

Eleonora Kovačević rođena je 13. ožujka 1996. godine u Zagrebu. Pohađala je opću gimnaziju Ivan Švear u Ivanić Gradu od 2011. do 2015. godine. Nakon završene srednje škole upisuje se na Agronomski fakultet u Zagrebu. Završila je 3 godine preddiplomskog studija Zaštite bilja te stekla titulu sveučilišna prvostupnica inženjerka zaštite bilja (univ. bacc. ing. agr.). Kasnije je odlučila upisati diplomski studij Agroekologija – Agroekologija.

Radila je sedam sezona u ugostiteljstvu i druge raznovrsne studentske poslove, čime je stekla nova znanja i iskustva važna za daljnji napredak u životu. Trenirala je odbojku 8 godina u OK Ivaniću te je 3 godine igrala za Agronomski fakultet, a sada trenira Crossfit. Koristi se engleskim jezikom uz osnovno znanje njemačkog i španjolskog jezika. Koristiti se programskim paketom Office.

Voli putovati, upoznavati druge kulture i običaje. Komunikativna, ambiciozna, radoznala, zabavna, uvijek nasmijana osoba spremna pomoći i naučiti nešto novo.