

ZBORNİK RADOVA

Treći međunarodni naučno-stručni simpozij
„Poljoprivredna proizvodnja i zaštita okoliša
u funkciji razvoja ruralnih područja“



Centar za tehnologiju, ekologiju i zdravu hranu
Poštanski pretinac br. 8 75101 Tuzla, www.centarteh.ba, info@centarteh.ba

Udruženje hemičara Tuzlanskog kantona, Tehnološki fakultet UNTZ,
Prirodno-matematički fakultet UNTZ,
Ministarstvo obrazovanja, nauke, kulture i sporta, Edukativni Centar BEC Tuzla

Zbornik radova, treći međunarodni naučno-stručni simpozij „Poljoprivredna proizvodnja i zaštita okoliša u funkciji razvoja ruralnih područja“

Autori radova

Amra Odobašić, Suad Kunosić, Aldina Kesić, Hava Mahmutović, Zlatko Čmelik, Vlado Kovačević, Jurica Jovič, Mile Dardić, Zoran Kešerović, Adriana Radosavac, Dunja Demirović, Desimir Knežević, Veselinka Zecević, Danica Micanović, Radivoj Prodanović, Suad Selimović, Mustafa Burgić, Jasminka Sadinović, A.Kurtalić, A. Fazlić, Amira Čipurković, Vahida Selimbašić, Jozo Tunjić, Besim Salkić, Ensar Salkić, Nermin Ramić, Kemal Avdić, Meho Majdančić, Sead Noćajević, Sabina Begić, Husejin Keran, Said Karić, Ahmed Salkić, Ernad Kucalović, Fadil Čandić, Nadira Ibrišimović, Almir Šestan, Benjamin Čatović, Inela Zaimović, Jasmina Kamberović, Suad Siranović, Zorana Lukić, Esad Zlatić, Mirzeta Saletović, Jasmina Dedić, Aida Taletović, Edina Husejnović, Steffan Pavlović, Vojislav Aleksić, Zoran Petrović, Vladam Mičić, Biljana Milovavnović, Aida Crnkij, Majda Srabović, Melita Poljaković, Edina Zulčić, Mirza Tupajić, Ranka Kubiček, Pero Dugić, Raja Maksimović, Jelena Mihajlović, Benjamin Čatović, Jasmin Suljagić, Mersiha Suljkanović, Milena Ivanović, Ramiz Alagić, Samira Dedić, Aida Džaferović, Halid Makić, J.Ibrahimpasić, A.Bećiraj, Melisa Ahmetović, Anela Skenderović, Maida Šljivić Husejnović, Merima Ključanin, Amela Tanović, Sead Noćajević, Mehmed Smajić, Edina Ibrišimović, Edina Srabović, Mirela Grbić, Minela Šišić, Samra Kulić, Nihad Kamenjaković, Emir Imširović, Stevan Mešanović, Yara Hungaria.

Urednik

Mehmed Pargan

Izdavač

BMG Bosanska medijska grupa

Za izdavača

Aida Pargan, direktorica

Dizajn i tehnička priprema

Jilduza i Selmir Pajazetović

Lektor

Elvira Ibrahimović

ISBN

CIP - zapis dostupan u NUB BiH, Sarajevo,
pod brojem
COBISS.BH-ID

ZBORNİK RADOVA

Treći međunarodni naučno-stručni simpozij
„Poljoprivredna proizvodnja i zaštita okoliša
u funkciji razvoja ruralnih područja“

Tuzla, 15. 6. 2015. godine

bosanska
medijska
grupa

Tuzla, 2015.

SADRŽAJ

UTICAJ TEMPERATURE I STRUKTURE TENZIDA U SMJESI NA MICELIZACIJU	9
UTICAJ BILJNIH I ANIMALNIH MASTI NA SADRŽAJ ELEMENATA U TRAGOVIMA U JETRI BROJLERA	19
UTJECAJ STRUKTURE NEIONSКИH SURFAKTANATA, KONCENTRACIJE Ca ²⁺ , Mg ²⁺ IONA I ANIONA NA INTERAKCIJE U VODENIM SISTEMIMA	33
SINTEZA KALIЈ NITROHUMATA IZ LIGNITA	49
PČELINЈI PROIZVODI KAO PRIRODNI IZVORI ANTIOKSIDANASA	62
BEE PRODUCTS AS NATURAL SOURCES OF ANTIOXIDANTS	62
ISPITIVANJE POMOLOŠKIH SVOЈSTAVA NA ODABRANIM GENOTIPOVIMA AUTOHTONIH DIVLЈIH TREŠANЈA	75
(PRUNUS AVIUM L.)	75
KARAKTERIZACIЈA ALKALOIDA IZ SUPSTRATA KAFE I ČAJA	89
MIKROFITSKA FLORA I MIKROBIOLOŠKE OSOBINE VJEŠTAČKIH JEZERA PODRUČЈA TUZLE	102
DOBIЈANJE „STOČNE KREDE“ KORIŠTENЈEM OTPADNIH TALOGA MEKŠANЈA SLANE VODE KOD PROIZVODNЈE SOLI I SODA	113
POLЈOPRIVREDA I TURIZAM NA SEOSKIM GAZDINSTVIMA ZAPADNOBAČKOG I JUŽNOBAČKOG OKRUGA VOЈVODINE (SRBIЈA)	123
ORGANSKA POLЈOPRIVREDA KAO PROIZVODNI IZAZOV U OČUVANЈU ŽIVOTNE SREDINE	137
PROCIЈENA RIZIKA I TOKSIČNOSTI SEDIMENTA RIЈEKE SPREČE PO OKOLIŠ	146
METODE ZA ODREĐIVANЈE I PRAĆENЈE ELEMENATA U EKSTRAKTIMA BILJNIH ČAJEVA	157
KRUŽENЈE AZOTA U PRIRODI	182
PROCIЈENA MOGUŠNOSTI PRIMЈENE TLA U POLЈOPRIVREDNE SVRHE SA ASPEKTA SADRŽAJA TEŠKIH METALA I BLIZINE INDUSTRIJSKIH OBJEKATA	224
ODREĐIVANЈE FIZIKALNO – HEMIJSKIH KARAKTERISTIKA ULЈA ČOROKOTA DOBIVENOG HLADNIM PREŠANЈEM	238
PLASTENIČKA PROIZVODNЈA PARADAJZA SORTE „BELLE“	245
UTJECAJ PH NA RASPOLOŽIVOST Fe i Zn U KISELIM I BAZNIM TLIMA	255
ISPITIVANЈE MOGUĆNOSTI ISKORIŠĆENЈA OTPADA PRI PROIZVODNЈI AMBALAŽE OD DRVETA	279
PRIЈEDLOG RJEŠENЈA ORGANIZOVANOG UPRAVLЈANЈA KORIŠĆENIM MAZIVIMA U SEOSKIM PODRUČЈIMA	289

ISHRANA BILJAKA I ISKORIŠĆENJE BILJNIH HRANIVA U USLOVIMA NAVODNJAVANJA POD UTICAJEM KLIMATSKIH PROMJENA	302
pH VRIJEDNOST I KALCIZACIJA.....	311
CIKLUS KRUŽENJA UGLJIKA	317
UZGOJNI OBLICI I SORTE ZA INTENZIVAN UZGOJ TREŠNJE.....	323

ZBORNİK RADOVA

Treći međunarodni naučno-stručni simpozij
„Poljoprivredna proizvodnja i zaštita okoliša
u funkciji razvoja ruralnih područja“

Tuzla, 15. 6. 2015. godine

UTICAJ TEMPERATURE I STRUKTURE TENZIDA U SMJESI NA MICELIZACIJU

EFFECT OF TEMPERATURE AND STRUCTURE OF SURFACTANTS ON MICELLIZATION

Jasmin Suljagić¹, Mersiha Suljkanović²,
Mirza Tupajić^{2*}, Milena Ivanović¹, Ramiz Alagić¹

Kratak sadržaj

Mehanizmi i ravnoteže u micelarnim rastvorima određeni su nizom parametara, a osnovni su: struktura tenzida, vrsta rastvarača, ionska jakost rastvarača i temperatura.

Teoretski i aplikativni aspekti sistema sa mješovitim micelama, koje čini ionski i neionski tenzidi intenzivno su istraženi, dok je zadovoljavajuće razumijevanje procesa postignuto za monokomponentne tenzidne rastvore. Međutim, važnost miješanih micela, kao solubilizatora, zahtijeva bolje upoznavanje njihovih svojstava, posebno stabilnosti i intermolekulskih interakcija. Promjene termodinamičkih parametara posmatrane su u korelaciji s molekulskim interakcijskim parametrom (β^M).

U ovom radu je istraživana uticaj temperature i strukture neionskog tenzida u smjesi na micelizaciju. Određen je molski udio tenzida u micelama, kao i udio tenzida u površinskom sloju, kod kritične micelizacijske koncentracije (CMC). Na osnovu zavisnosti površinske napetosti od temperature, te korištenjem kompjuterskog programa Polymath, izračunati su termodinamički parametri ΔG_M , ΔH_M i ΔS_M za više tenzidnih smjesa.

Za pripremu tenzidnih smjesa korišteni su: natrijev dodecilsulfat (SDS), tetradeciltrimetilamonijum bromid (TTAB), dodeciltrimetilamonijum bromid (DTAB), polietilen glikol p-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil eter (Triton X-100).

1 Tehnološki fakultet, Univerzitet u Tuzli, Univerzitetska 8,

2 Prirodno-matematički fakultet. Univerzitet u Tuzli, Univerzitetska 4,

* Udruženje hemičara Tuzlanskog kantona

Ključne riječi: *kationski tenzid, neionski tenzid, tenzidna smjesa, molekulski interakcijski parametar*

Abstract

Mechanisms and balance in micellar solutions are determined by a number of parameters, and basics are: the structure of surfactants, the type of solvent, solvent ionic strength and temperature.

The theoretical and applied aspects of the system with mixed micelles, which makes ionic and nonionic surfactants have been extensively explored, while a satisfactory understanding of the process achieved for mono-component surfactant solutions. However, the importance of mixed micelles, as a solubilizers, requires a better knowledge of their properties, especially the stability and the intermolecular interactions. Changes in thermodynamic parameters were observed in correlation with molecular interaction parameter (β^M).

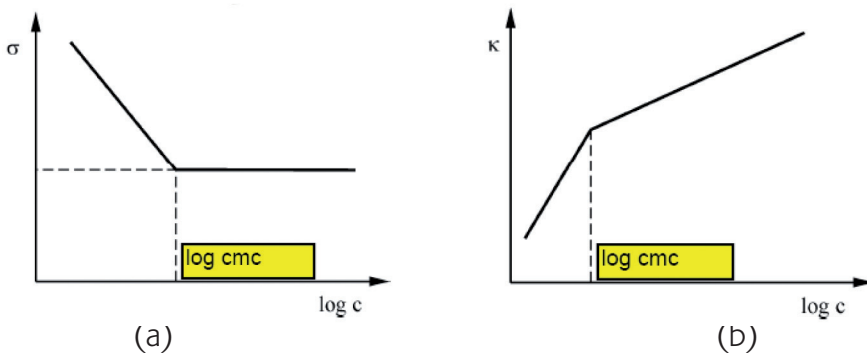
In this paper, the impact of temperature and structure of neionic surfactant in the mixture of surfactants on micellization has been investigated. Molar fraction was determined by a fraction of surfactants in micelle, as well as the proportion of surfactants in the surface layer, at the critical micellar concentration (CMC). Based on the dependence of surface tension on temperature, and using computer programs Polymath, the thermodynamic parameters ΔG_M , ΔH_M and ΔS_M for more surfactant mixtures were calculated.

To prepare surfactant mixtures: sodium dodecylsulfate (SDS), tetradecyltrimethylammonium bromide (TTAB), dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB), poliethylen glicol p-(1,1,3,3-tetramethyl-butyl)-phenyl ether (Triton X-100) were used.

Key words: *cationic surfactant, nonionic surfactant, surfactants mixture, molecular interaction parameter*

1. UVOD

Proces micelizacije u vodi je rezultat delikatnog balansa intermolekularnih sila, uključujući hidrofobne, steričke, elektrostatske, vodikove veze i Van der Waals-ove interakcije. Da li će se odvijati micelizacija i na kojim koncentracijama monomernih površinski aktivnih supstanci, zavisi od balansa sila koje promovišu micelizaciju i onih koje je suzbijaju¹. Mjerenjem promjena ovih osobina sa koncentracijom površinske aktivne supstance, može da se odredi kritična micelarna koncentracija (CMC). Tako se npr. CMC može odrediti iz eksperimentalno dobijene izoterme površinske napetosti, tj. zavisnosti površinske napetosti (σ) od logaritma koncentracije ($\log c$) (slika 1.a), kao i iz zavisnosti provodljivosti rastvora (κ) od logaritma koncentracije ($\log c$) (slika 1.b). Na osnovu preloma na krivim dobija se logaritam koncentracije na kojoj počinje stvaranje micela za dati reagens ($\log CMC$)²⁻⁴.



Slika 1. Određivanje CMC iz izoterme zavisnosti površinske napetosti (a) i provodljivosti (b) rastvora od koncentracije

Unutarmolekularne i međumolekularne interakcije tenzida znatno utiču na površinsku efikasnost tenzida, posebno kroz tzv. sinergijsko djelovanje u vodenim rastvorima tenzidnih smjesa. Za izračunavanje površinske koncentracije tenzida i molske frakcije u miceli koriste se metode po Donn N. Rubinghu i Milton J. Rosenu⁵⁻⁸.

Kompariranjem rezultata izračunavanja po obje metode ustanovljeno je da se oni kod velikih razrjeđenja neznatno razlikuju. Po Rubingh-u polazi se od toga da je u ravnotežnom stanju hemijski potencijal specije u volumnoj fazi ($m_{i,b}$) jednak hemijskom potencijalu iste specije u površinskom sloju ($m_{i,s}$) pa se ima:

$$\mu_{i,s}^0(\pi) - \mu_{i,b}^0 = RT \ln(c_i f_i / f_{i,s} - X_i) \quad (1.1)$$

Korištenjem jednadžbe 1.1. za dva različita tenzida čije su koncentracije c_1 i c_2 (mol/dm^3) i koeficijenti aktiviteta f_1 i f_2 , izvedena je jednadžba za izračunavanje molskog udjela jednog od njih ($X_{i,s}$) u površinskom sloju kod eksperimentalno izmjerene površinske napetosti.

$$(X_{1,s})^2 \ln(c_1 f_1 / c_1^0 f_1^0 X_{1,s}) / (1 - X_{1,s})^2 \ln c_2^0 f_2^0 (1 - X_{1,s}) = 1 \quad (1.2)$$

Molekularni interakcijski parametar (b^M) izračunava se korištenjem jednadžbe:

$$\beta^M = \ln(c_1 f_1 / c_1^0 f_1^0 X_{1,s}) / (1 - X_{1,s})^2 \quad (1.3)$$

Koeficijenti aktiviteta u slučaju miješanih micela se mogu izraziti po Rosenu^{7, 8}:

$$f_1 = \exp \beta^M (1 - X_{i,s})^2 \quad (1.4)$$

$$f_2 = \exp \beta^M (X_{i,s})^2 \quad (1.5)$$

gdje je f_1 -koeficijent aktiviteta neionskog tenzida a f_2 - koeficijent aktiviteta ionskog tenzida

Da bi se dobile dodatne informacije o miješanim micelama potrebno je izračunati termodinamske parametre micelizacije⁹. Saglasno regularnoj teoriji, suvišak entropije miješanja (S^E) je jednak nuli, pa je entropija miješanja ista kao kod idealnog ponašanja ($S^M = S^{\text{ideal}}$). Prema regularnoj teoriji obje vrijednosti S^E i H^{ideal} jednake su nuli, pa je veza između suviška slobodne energije, G^E , suviška entalpije, H^E , i entalpije micelizacije, H^M data slijedećom jednadžbom:

$$G^E = H^E = \Delta H^M = RT \sum_{i=1}^2 x_i \ln f_i \quad (1.6.)$$

Suvišak energije micelizacije predstavlja odstupanje od idealnog ponašanja ($G^E = G^M - G_M^{\text{ideal}}$). Slobodna energija micelizacije data je slijedećom jednačinom:

$$\Delta G^M = RT \sum_{i=1}^2 x_i \ln x_i f_i \quad (1.7.)$$

Koristeći ove vrijednosti entalpije i slobodne energije micelizacije entropija micelizacije može se izračunati prema jednačini 1.8.

$$\Delta S^M = \frac{\Delta H^M - \Delta G^M}{T} \quad (1.8.)$$

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

U eksperimentalnim istraživanjima korišteni su slijedeći materijali:

Kationski tenzidi

- $C_{17}H_{38}BrN$, tetradeciltrimetilamonij-bromid (TTAB), > 99% (Sigma)
- $C_{15}H_{34}BrN$, dodeciltrimetilamonij-bromid (DTAB), > 98% (Fluka)

Anionski tenzidi

- $C_{12}H_{25}NaO_4S$, natrij-dodecil-sulfat (SDS), > 98% (Fluka)

Neionski tenzidi

- $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$ ($n=9-10$), polietilen glikol
- p-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil-eter (Triton X-100)

2.2. Metode

Promjene površinske napetosti za rastvore tenzida i tenzidnih smjesa određivane su u zavisnosti od:

- promjene molskog udjela tenzida u tenzidnoj smjesi, kod konstantne ukupne koncentracije tenzida u rastvoru
- promjene temperature

Rastvori su pripremani korištenjem dva puta redestilirane vode. Nakon pripreme rastvora i termostatiranja na različitim temperaturama, rastvori su pažljivo izmiješani i naliveni u posudicu digitalnog tenziometra Krüss K10ST. Nakon starenja rastvora u vremenu od 15 minuta vršena su mjerenja metodom prstena ili tzv. Nouy-ovom metodom. Rezultati su prikazani dijagramski na slikama 2, 3 i 4.

Različite smjese ionski-neionski tenzid koje su korištene kao model za istraživanje, navedene su u tabeli 1.

SISTEM	SMJESA
I	SDS- TX-100
II	TTAB -TX-100
III	DTAB -TX-100

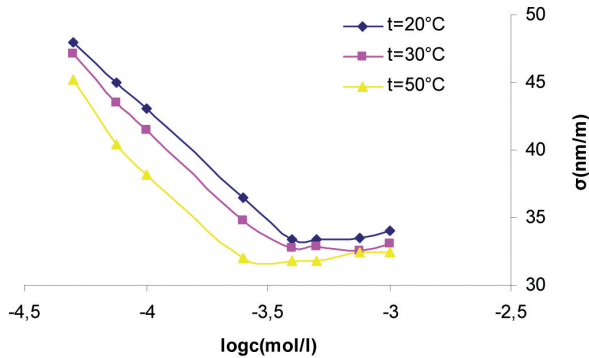
Tabela 1. Bikomponentne tenzidne smjese, na kojima su vršena istraživanja

Na osnovu dobijenih rezultata i korištenjem jednadžbi 1.1. do 1.8. izračunati su parametri:

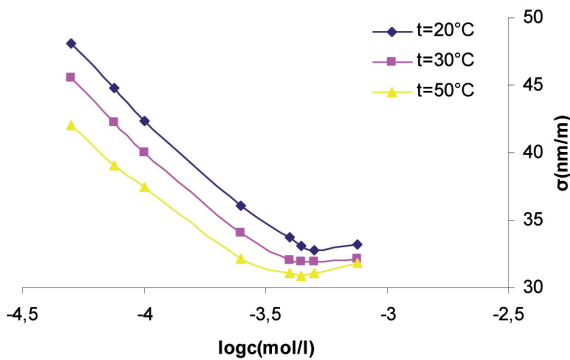
- molski udio tenzida u površinskom sloju (X^M)
- molekularni interakcijski parametar (β^M)
- entalpija micelizacije ΔH^M
- slobodna energija micelizacije ΔG^M i
- entropija micelizacije ΔS^M

3. REZULTATI I DISKUSIJA

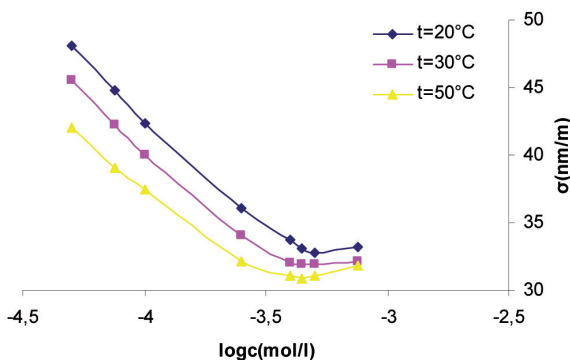
Ispitivanje površinske napetosti kao funkcije molskog udjela tenzida pri različitim temperaturama (slika 2, 3, i 4.) pokazuje da promjene vrijednosti površinske napetosti nisu linearne, što bi se moglo očekivati zbog doprinosa svakog tenzida. Sniženja površinske napetosti ukazuju na međusobno sinergijsko djelovanje tenzida u površinskoj fazi.



Slika 2. Zavisnost površinske napetosti rastvora u tenzidnoj smjesi SDS- TX-100 kod molskog udjela tenzida ($\approx 0,5$) na različitim temperaturama



Slika 3. Zavisnost površinske napetosti rastvora u tenzidnoj smjesi TTAB -TX-100 kod molskog udjela tenzida ($\approx 0,5$) na različitim temperaturama



Slika 4. Zavisnost površinske napetosti rastvora u tenzidnoj smjesi DTAB -TX-100 kod molskog udjela tenzida ($\approx 0,5$) na različitim temperaturama

Izučavajući uticaj strukturnog faktora u ovim sistemima, Rosen i saradnici^{10,11} su ustanovili da se uticaj strukture može promatrati kroz kiselo-bazno djelovanje koje je okarakterisano vrijednošću molekularnog interakcijskog parametra β^M . Sistemi koji pokazuju snažnu međumolekulsku interakciju karakterizirani su vrijednošću β^M iznad 10.

Izračunate vrijednosti β^M za ispitivane sisteme prikazane su u tabelama 2, 3 i 4 i pokazuju da su interakcije između tenzida slabog do umjerenog intenziteta, posljedica inducirane kiselo-bazne reakcije. Istraživanja interakcija u binarnim sistemima anionski-neionski tenzid¹², gdje su kao anionski tenzidi korišteni n-dodecil-tri(oksietilen) sulfat i natrij-n-dodecilsulfatom, a kao neionski tenzidi n-decil-poli(oksietilen)glikol eteri (E= 3,6,9 i 10 oksietilenskih jedinica) pokazuju da je β^M u granicama od -2 do -6. Interakcije karakterisane relativno niskim vrijednostima β^M u istraživanim sistemima ukazuju na uspostavljanja vodikovih veza uz djelimičan prijenos protona sa neionskog na anionski tenzid.

T (°C)	Sistem SDS-TX-100					
	CMC (mmol/l)	χ^M	β^M	ΔG^M (kJ/mol)	ΔH^M (kJ/mol)	ΔS^M (J/Kmol)
20°	0,41	0,14	-2,07	-1,57	-0,59	3,32
30°	0,39	0,16	-2,44	-2,24	-1,15	3,60
50°	0,27	0,25	-4,65	-3,89	-2,36	4,74

Tabela 2. Karakteristike površinskog monosloja rastvora i izračunate vrijednosti za ΔG^M , ΔH^M i ΔS^M za tenzidnu smjesu (SDS- TX-100) na različitim temperaturama

T (°C)	Sistem SDS-TX-100					
	CMC (mmol/l)	χ^M	β^M	ΔG^M (kJ/mol)	ΔH^M (kJ/mol)	ΔS^M (J/Kmol)
20°	0,47	0,04	0,36	-0,44	0,04	1,62
30°	0,45	0,09	-0,41	-0,85	-0,08	2,54
50°	0,27	0,27	-3,68	-3,54	-1,97	4,87

Tabela 3. Karakteristike površinskog monosloja rastvora i izračunate vrijednosti za ΔG^M , ΔH^M i ΔS^M za tenzidnu smjesu (TTAB - TX-100) na različitim temperaturama

T (°C)	Sistem SDS-TX-100					
	CMC (mmol/l)	χ^M	β^M	ΔG^M (kJ/mol)	ΔH^M (kJ/mol)	ΔS^M (J/Kmol)
20°	0,46	0,07	-1,69	-0,35	-0,23	1,25
30°	0,44	0,09	-2,25	-1,21	-0,46	2,49
50°	0,40	0,13	-3,09	-3,25	-2,34	4,35

Tabela 4. Karakteristike površinskog monosloja rastvora i izračunate vrijednosti za ΔG^M , ΔH^M i ΔS^M za tenzidnu smjesu (DTAB - TX-100) na različitim temperaturama

Efekat temperature na CMC može se objasniti uticajem temperature na stepen hidratacije hidrofilnih grupa, koji sa povećanjem temperature opada, što pospješuje micelizaciju; drugi, suprotni efekat (koji se suprostavlja micelizaciji) je razrušavanje strukture vode oko hidrofilnih grupa tenzida, koji se javlja na višim temperaturama. Na osnovu dobijenih rezultata (Tabele 1, 2 i 3) može se zaključiti da je u ispitivanom temperaturnom opsegu, drugi efekat dominantniji. Rezultati izračunavanja molskog udjela u miceli u zavisnosti od temperature (Tabele 1,2 i 3) pokazuju da molski udio tenzida u rastvoru ne odgovara i molskom udjelu tenzida u miceli (χ^M). Pri udjelu kationskog tenzida od 0,5 u rastvoru, postižu se njegovi maksimalni udjeli u miceli od $\chi=0,27$. Iz ovog proizilazi da je micela većim dijelom građena od neionskog tenzida, dok se kationski tenzid zbog svog hidrofilno-lipofilnog balansa (HLB) ugrađuje u površinski sloj. Istraživani kationski tenzidi razlikuju se po dužini ugljikovodičnog niza (za $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) što neznatno mijenja njihov HLB i doprinosi postizanju minimalne površinske napetosti kod nižih koncentracija tetradeciltrimetilamonijum bromida (TTAB).

Primjenom ravnotežnog modela za proces micelizacije i na osnovu dobijene zavisnosti cmc od temperature, izračunati su termodinamički parametri micelizacije za tenzidne smjese. Vrijednosti ΔG^M za sve tenzidne smjese su negativne na svakoj od ispitivanih temperatura (proces micelizacije je spontan) i sa porastom temperature se smanjuje po apsolutnoj vrijednosti.

4. ZAKLJUČCI

Na temelju analize eksperimentalnih rezultata mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Međumolekulske interakcije ionskih i neionskih tenzida u vodi u koncentracijskom području ispod konvencionalne CMC zavise od njihove strukture, koncentracije i medija.
- U sistemima ionskih-neionskih tenzida promjena vrijednosti CMC je posljedica međumolekulskih djelovanja u miceli koje se mogu izraziti prosječnim molekulskim interakcijskim parametrom β^M
- Udio tenzida u površinskom sloju je različit od udjela u volumnoj fazi
- Dužina ugljikovodičnog dijela kationskog tenzida utiče na promjenu interakcija između ionskog i neionskog tenzida
- Molski udio ionskog tenzida u miceli raste sa porastom temperature

5. LITERATURA

1. Z. Zhi-guo, Y. Hong, J. Zhejiang University Sci,6(2005)597
2. S. Šegota, S. Heimar, Đ. Težak, Colloids and Surfaces, 274(2006)91
3. E. M. S. Azzam, J. Surfact Deterg, 10(2007)13
4. J. M. Hierrezuelo, J. Aquiar, C. Carnero Ruiz, J. Colloid Interface Sci, 294(2006)449
5. D. N. Rubingh, In Solution Chemistry of Surfactants 1(1979)337
6. E. Hutchinson, J. Colloid Sci.,3(1948)413
7. M. J. Rosen, Q. Zhou. Langmuir 17(2001) 3532
8. M. J. Rosen, Surfactants and Interfacial Phenomena, Third ed, Wiley, Hoboken, NJ,2004
9. E. Rodenas, M. Valiente, M. S. Villafruela, J. Phys. Chem. B 103(1999)4549
10. M. J. Rosen, J. Amer Oil. Chemicals Soc. 49(1972)293
11. M. J. Rosen, X. Y. Hua, J. Colloid Interface Sci. 86 (1982)169
12. J. Suljagić, Elektostatski doprinos stabilnosti i sinergizmu u binarnim tenzidnim sistemima, Magistarski rad, Univerzitet u Tuzli, 2008

UTICAJ BILJNIH I ANIMALNIH MASTI NA SADRŽAJ ELEMENTATA U TRAGOVIMA U JETRI BROJLERA

Dedić¹ S., A. Džaferović¹, H. Makić¹ J. Ibrahimpašić¹, A. Bećiraj¹

Sadržaj

Cilj ovog istraživanja je određivanje sadržaja elemenata u tragovima (Pb, Cd, Cu, Cr, Zn i Fe) prisutnih u jetri, u zavisnosti od vrste masti koja je korištena za omašćivanje hrane za tov brojlera. U eksperimentalnom ogledu uzete su četiri grupe brojlera Cobb 500. Svaka grupa imala je ukupno 60 komada brojlera. Brojleri su hranjeni hranom u koju je dodato sojino ulje, suncokretovo ulje, goveđi loj i svinjska mast. Od prvog do 16-tog dana, brojleri su hranjeni starter smjesom, a od 17-tog do 42-og dana brojleri su hranjeni finišer smjesom. Procenat masnoće u smjesama za ishranu brojlera po tretmanima je iznosio 3%. Nakon gladovanja od 12 sati izvršeno je klanje, trupovi su ohlađeni na 4°C u toku 24 sata, a potom su skladišteni na temperaturu od -18°C do momenta vršenja hemijskih analiza. Uzorci su uzeti metodom slučajnog izbora.

Najveće prisustvo olova (Pb) je kod uzoraka jetre brojlera koji su u ishrani imali dodatak sojinog ulja i iznosi 0.042 mg/kg, sa dodatkom suncokretovog ulja je 0.036 mg/kg, svinjske masti 0.022 mg/kg i goveđeg loja 0.019 mg/kg.

Sadržaj kadmija (Cd) za brojlere hranjene hranom sa dodatkom sojinog ulja je 0.021 mg/kg, suncokretovog ulja 0.017 mg/kg, svinjske masti 0.013 mg/kg i goveđeg loja 0.011 mg/kg.

Sadržaj bakra (Cu) u jetri brojlera sa dodatkom goveđeg loja je 4.98 mg/kg, svinjske masti 3.87 mg/kg, a dodatak biljnih masnoća dao je manje rezultate, sa dodatkom sojinog ulja 2.64 mg/kg i suncokretovog ulja 2.58 mg/kg. Za sadržaj kroma (Cr) u jetri brojlera razlike između posmatranih tretmana su manje, najveća vrijednost je

¹ Univerzitet u Bihaću, Biotehnički fakultet, Bihać

u jetri brojlera hranjenih sa dodatkom suncokretovog ulja 0.008 mg/kg, zatim sojinog ulja 0.007 mg/kg, svinjske masti 0.006 mg/kg i goveđeg loja 0.004 mg/kg.

Za sadržaj cinka (Zn) u jetri brojlera između posmatranih tretmana najveća vrijednost je utvrđena kod jetre brojlera sa dodatkom svinjske masti 29.37 mg/kg, potom sa dodatkom goveđeg loja 24.30 mg/kg, suncokretovog ulja 11.31 mg/kg. Najmanju vrijednost je imala jetra brojlera sa dodatkom sojinog ulja 8.04 mg/kg.

Najveći je sadržaj željeza (Fe) u jetri brojlerskih pilića utvrđen za brojlere hranjene sa dodatkom svinjske masti 163.54 mg/kg, goveđeg loja 134.86 mg/kg i suncokretovog ulja 97.97 mg/kg. Najmanji sadržaj željeza (Fe) je utvrđen za brojlere koji su u ishrani imali dodatak sojinog ulja 61.61 mg/kg.

Ključne riječi: ulje, goveđi loj, svinjska mast, metali, brojleri.

1. UVOD

Biljna ulja i masti zauzimaju posebno mjesto u ishrani, prvenstveno zbog esencijalnih masnih kiselina i drugih sastojaka. U biljnim uljima masne kiseline su zastupljene od 84% do 98% i predstavljaju veći dio triacilglicerola a ostatak čine minorni sastojci koji pripadaju neosapunjivim materijama. Svojstva triacilglicerola zavise od svojstava masnih kiselina (Bockisch, 1993.). Svaka masna kiselina ima različita svojstva po kojima je karakteristična. Građene su od ugljikovodika sa karakterističnom kiselinsko – karboksilnom skupinom COOH. Konzistencija masti, kao i njena fizička i hemijska svojstva zavise od vrste masnih kiselina. Prema stepenu zasićenosti vezova dijele se na zasićene i nezasićene, a prema broju dvostrukih veza nezasićene se dijele na mononezasićene (MNZK), sa jednom dvostrukom vezom i polinezasićene (PNMK), od dvije do šest dvostrukih veza (Čorbo, 2008.).

U svim biljnim uljima a posebno u suncokretovom ulju, najzastupljenija je linolna kiselina, čak i do 70%. Linolenska se u sojinom ulju nalazi od 4 do 10%, dok se arahidonska nalazi samo u životinjskim mastima u veoma malim koncentracijama od 0,3 do 1% (Čorbo, 2008.).

Naučnici pokušavaju mijenjati nivo pojedinih tvari u mesu, posebno sadržaj i sastav masti s obzirom na najnovije spoznaje o uticaju tog hranjivog sastojka na zdravlje ljudi. Razvijaju se tehnologije pomoću kojih se smanjuje nivo holesterola i povećava sadržaj polinezasićenih masnih kiselina (PNMK) n-3 u lipidima mišićnog tkiva, čemu svjedoče mnogobrojna istraživanja (*Chanmungam, 1992.; Lopez-Ferer i sur., 1999., Komprda i sur., 2003.*). Ishrana životinja vidno utiče, kako na kvantitet mesa, tako i na kvalitet animalnih proizvoda, odnosno najvažnijih namirnica za ishranu ljudi. Manje pažnje posvećuje se sadržaju mineralnih tvari u mesu koje, iako u malim količinama, imaju važnu ulogu kao strukturne tvari tkiva i bioloških sistema ili kao funkcionalne komponente raznih biohemijskih reakcija u ljudskom organizmu (*Kralik i sar. 2001.*).

Teški metali se dijele na esencijalne mikroelemente koji su neophodni za mnogobrojne funkcije u ljudskom organizmu, a u koje se ubrajaju: bakar (Cu), željezo (Fe), mangan (Mn), cink (Zn), molibden

(Mo), nikal (Ni) i neesencijalne elemente u koje se ubrajaju oni metali koji djeluju isključivo toksično kao što su: kadmij (Cd), krom (Cr), olovo (Pb), živa (Hg) i astat (As).

Iako kontaminacija stočne hrane toksičnim metalima se ne može u potpunosti izbjeći s obzirom na učestalost tih onečišćujućih tvari u okolišu, postoji jasna potreba da takva onečišćenja treba svesti na minimum, s ciljem smanjenja direktnog učinka na zdravlje životinja i indirektnog učinka na zdravlje čovjeka (SCAN, 2003.). Najpoznatiji teški metal koji predstavlja veliki problem cijelom svijetu jeste olovo (Pb), kao jedan od najpoznatijih i najvećih zagađivača okoliša i narušavanja ljudskog zdravlja. Olovo se akumulira u kostima i manjim djelom u jetri, bubrezima i mekim tkivima. Trovanje olovom utiče na funkciju mozga i nervnog sistema, smanjuje stepen inteligencije, moć zapažanja i memorisanja, a u težim slučajevima dovodi i do letalnog ishoda. Velike količine kadmijuma u bubrezima izazivaju oštećenja tkiva bubrega, utiču na nastanak kamenca i na povećanje krvnog pritiska. Kadmijum utiče na strukturu kostiju dovodeći do njihove deformacije. Čest je uzrok anemije, oštećenja srca i bubrega, a i kancerogen je. Kadmijum (Cd) u hranu dolazi iz prirodnih izvora. Velike količine kadmijuma u bubrezima izazivaju oštećenja tkiva bubrega, utiču na nastanak kamenca i na povećanje krvnog pritiska. Kadmijum utiče na strukturu kostiju dovodeći do njihove deformacije. Čest je uzrok anemije, oštećenja srca i bubrega, a i kancerogen je (Jašić, 2009.).

Meso živine sadrži dosta vitamina B kompleksa, naročito tiamin, riboflavin, niacin i pantotensku kiselinu, zatim fosfora (P), željeza (Fe) i cinka (Zn), ali nije dobar izvor liposolubilnih vitamina, vitamina C, kalcijuma (Ca), kalijuma (K), magnezijuma (Mg) i mangana (Mn) (Lombardi - Boccia i sar., 2004.). Meso je bogat izvor elemenata u tragovima, a iznutrice kao jetra i bubrezi često akumuliraju visoke koncentracije metala. Ducu i Iosif (2012.) su ispitali sadržaj minerala željeza (Fe), mangana (Mn), cinka (Zn) i bakra (Cu) jetre, bijelog i crvenog mesa brojlera hranjenih obrocima obogaćenih mineralima (soli metala) i ljekovitim biljem (matičnjak, kadulja, gospina trava i ružičasta mlečika). Pod uticajem ljekovitog bilja bogatog različitim vrstama polifenola, nakupljanje metala u jetri, bijelom i crvenom mesu brojlera predstavlja značajne razlike u odnosu na skupinu koja je pri-

mila dijetu nadopunjenu samo s solima metala. Svaka ljekovita biljka iz prehrane je imala specifičan uticaj na akumulaciju metala. *Milanović i sar. (2011.)* navode da različiti oblici željeza u ishrani brojlera nisu uticali na količinu deponovanog nehemskog željeza u jetri u dobi od 21 i 42 dana, dok su brojleri koji su u dobi od 35 dana u hrani dobijali fero askorbat imali značajno manje željeza deponovanog u jetri.

2. MATERIJAL I METODE RADA

Eksperimentalno istraživanje je provedeno u objektu za komercijalni uzgoj brojlera u pogonu preduzeća ž'Koka-Sana" u Sanskom Mostu. U radu su ispitivani uzorci četiri grupe brojlera Cobb 500 hibrida (60 brojlera). Brojleri su hranjeni identičnim koncentratnim smjesama uz dodatak: prva grupa – sojino ulje, druga grupa – sunčokretovo ulje, treća grupa – goveđi loj i četvrta grupa – svinjska mast. Procenat masnoće u smjesama za ishranu brojlera po tretmanima je iznosio 3%.

Od prvog do 16-tog dana, brojleri su hranjeni starter smjesom, a od 17-tog do 42-og dana brojleri su hranjeni finiše smjesom. Starter i finiše smjesa su spravljane prema preporukama za ishranu brojlera, NRC - *National Research Council*, Nutrient requirements of poultry, 9th ed. Washington: National Academy Press; (1994.).

Nakon navršenih 42 dana starosti, pilići su gladovali 12 sati, a potom su privedeni klanju. Nakon klanja, odvojeni su unutrašnji organi i konfiskat, odvojeno je masno tkivo, obrađeni su trupovi i zamrznuti na -20°C do trenutka analize. Nakon što su uzorci odmrznuti jetra brojlera je homogenizirana i tako pripremljena korištena za analizu. Uzorci su uzeti metodom slučajnog izbora, a analize su rađene u Laboratoriji za kontrolu kvaliteta namirnica Biotehničkog fakulteta Univerziteta u Bihaću.

U cilju utvrđivanja hemijskog sastava jetre brojlera korišćene su hemijske metode: određivanje sadržaja vode u ispitanim uzorcima rađeno je referentnom EN ISO 662:2000 metodom, određivanje sadržaja masti HRN ISO 1443:1999 metodom, a sadržaj proteina (HRN ISO 937: 1999).

Metali (Pb, Cd, Cu, Cr, Zn i Fe) određeni su metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije „Analytical Methods“ FP-3 Analysis of Meat and Meat Products (2000), „Perkin Elmer“ AAnalyst -800. Instrument mjeri svaki standard, odnosno uzorak, tri puta, provodi statistiku mjerenja, konstruira baždarni dijagram i izračunava koncentraciju nepoznatog uzorka.

Priprema uzoraka je vršena u mikrotalasnoj peći za digestiju (Multiwave PRO, ROTOR 8NXQ80, 0,3 bar/s, 80 bar, 1500W). U 0,5 g uzorka dodato je 8 ml koncentrovane HNO₃, a zatim je izvršeno spaljivanje po zadatom temperaturnom programu. Zagrijavanje, spaljivanje i hlađenje je vršeno u trajanju od 50 minuta. Potom su uzorci razblaženi i u tako pripremljenom uzorku, plamenom tehnikom, očitane su apsorbance na AAS-u.

3. REZULTATI I RASPRAVA

Hemijskom analizom na ispitivanim uzorcima jetre brojlera određen je sadržaj vode, masti, proteina, pepela na osnovu čijih je dobivenih rezultata izračunata energetska vrijednost. Prosječne vrijednosti u zavisnosti od primjenjenih tretmana ishrane urađenih hemijskih analiza prikazane su u tabeli 1.

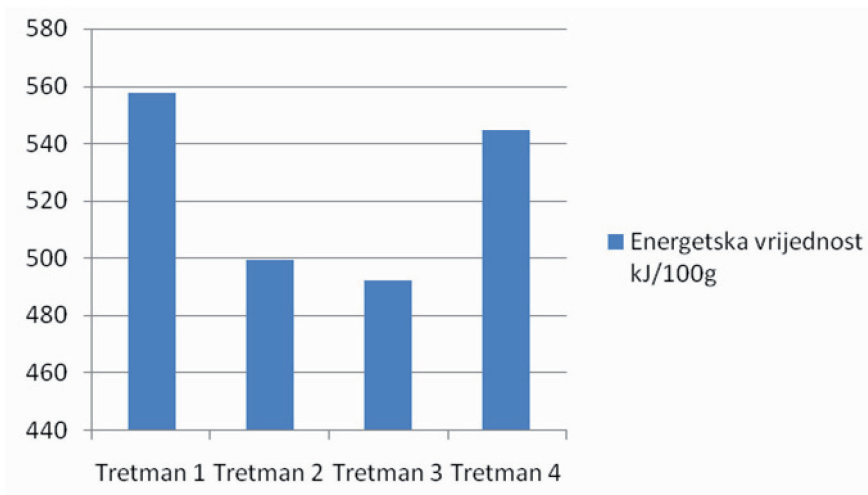
Ispitivani parametri	Uzorci jetre brojlera po ispitivanim tretmanima			
	Tretman 1	Tretman 2	Tretman 3	Tretman 4
(n = 30)				
Voda (%)				
\bar{X}	78.26	71.89	76.17	77.05
SD	1.405	1.195	1.407	1.781
Sx	0.256	2.218	0.256	0.325
X min	76.21	69.98	72.91	73.18
X max	81.86	74.28	78.56	80.34
Mast (%)				
\bar{X}	5.16	5.08	5.29	5.33
SD	0.166	0.200	0.274	0.158
Sx	0.030	0.036	0.050	0.029
X min	4.76	4.56	4.85	5.05
X max	5.45	5.37	5.86	5.65
Proteini				
\bar{X}	21.58	18.31	17.42	20.42
SD	0.428	0.372	0.333	0.551
Sx	0.078	0.068	0.060	0.101
X min	19.99	17.43	16.69	19.32
X max	22.32	19.27	18.24	22.02
Pepeo				
\bar{X}	1,18	1,19	1,19	1,20
SD	0.035	0.043	0.047	0.067
Sx	0.006	0.007	0.008	0.012
X min	1.10	1.13	1.11	1.11
X max	1.25	1.30	1.32	1.37

Tabela 1. Prosječne vrijednosti hemijskih analiza jetre brojlera po ispitivanim tretmanima

n - Broj uzoraka na kojima su rađene analize, Tretman 1 (jetra brojlera, hrana omašćena sojinim uljem), Tretman 2 (jetra brojlera, hrana omašćena sunco-kretovim uljem), Tretman 3 (jetra brojlera, hrana omašćena goveđim lojem), Tretman 4 (jetra brojlera, hrana omašćena svinjskom masti)

Uzorci jetre brojlera čija je hrana omašćena sojinim uljem imali su nešto veću energetska vrijednost od uzoraka jetre brojlera, čija je hrana omašćena sa goveđim lojem i suncokretovim uljem. Energetska vrijednost je veća zbog većeg sadržaja proteina i masti. Kod uzorka tretman 1 energetska vrijednost je iznosila 557.78 kJ/100g, tretman 2 – 499.23 kJ/100g, tretman 3 – 491.87 kJ/100g i tretman 4 – 544.35 kJ/100g.

Dobijeni rezultati energetske vrijednosti jetri brojlera po ispitivanim tretmanima prikazani su pomoću grafikona 1.



Grafikon 1: Grafički prikaz energetske vrijednosti jetre brojlera po ispitivanim tretmanima

Alibegović Zečić Fahira i sar., (2011.) proveli su istraživanje sadržaja suhe materije, sirovog pepela i željeza u jetri brojlera koji su u ishrani dobijali po 30 mg željeza u 1 kg smjese te ustanovili srednju vrijednost suhe materije 27.50 %, sadržaj pepela 1.36 % i željeza 169.35 mg/kg.

Pileća jetra ima prosječnu energetska vrednost od 570 kJ, a relativan sadržaj proteina 22.1 % i 4.7 % masti. Prosječan sadržaj zasićenih masnih kiselina je 1.48 g/100 g, mononezasićenih masnih kiselina 1.18 g/100 g, polinezasićenih masnih kiselina 0.773 g/100 g i hole-

sterola 555 mg/100 g (Danish Food Composition Databank). Prema (USDA National Nutrient Database for Standard Reference, Release 25, 2012.) prosječan sadržaj vode u jetri brojlera je 76.46 %, proteina 16.92 %, masti 4.83 %, pepela 1.06 % i energetska vrijednost 485 kJ u 100 g. Prosječne vrijednosti u zavisnosti od primijenjenih tretmana ishrane analiza sadržaja elemenata u tragovima prikazane su u tablici 2.

Ispitivani parametri	Uzorci jetre brojlera po ispitivanim tretmanima				
	(n = 6)	Tretman 1	Tretman 2	Tretman 3	Tretman 4
Pb		0.042	0.036	0.019	0.022
Cd		0.021	0.017	0.011	0.013
Cu		2.64	2.58	4.98	3.87
Cr		0.007	0.008	0.004	0.006
Zn		8.04	11.31	24.30	29.37
Fe		62.61	97.97	134.86	163.54

Tablica 2. Parametri sadržaja elemenata u tragovima u jetri brojlera (mg/kg) po ispitivanim tretmanima

***n** - Broj uzoraka na kojima su rađene analize, Tretman 1 (jetra brojlera, hrana omašćena sojinim uljem), Tretman 2 (jetra brojlera, hrana omašćena suncokretovim uljem), Tretman 3 (jetra brojlera, hrana omašćena goveđim lojem), Tretman 4 (jetra brojlera, hrana omašćena svinjskom masti)*

Najveće prisustvo olova (Pb) je kod uzoraka jetre brojlera koji su u ishrani imali dodatak sojinog ulja i iznosi 0.042 mg/kg. Sadržaj olova (Pb) kod brojlera koji su u ishrani imali dodatak suncokretovog ulja je 0.036 mg/kg, svinjske masti 0.022 mg/kg i goveđeg loja 0.019 mg/kg. Sadržaj kadmija (Cd) za brojlere hranjene hranom sa dodatkom sojinog ulja je 0.021 mg/kg, suncokretovog ulja 0.017 mg/kg, svinjske masti 0.013 mg/kg i goveđeg loja 0.011 mg/kg. Sadržaj olova (Pb) i kadmija (Cd) je bio veći kod uzoraka koji su u ishrani imali zastupljene biljne masti.

Prema Pravilniku o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani (Sl.glasnik BiH 37/09), dozvoljena vrijednost olova (Pb) i kadmij (Cd) za pileću jetru je 0,50 mg/kg i bakra (Cu) 80 mg/kg. Naši rezultati za sadržaj olova (Pb) i kadmija (Cd) su manji od vrijednosti koje su preporučene pravilnikom (Sl.glasnik BiH 37/09).

Zorica Novaković i sar., (2010.) proveli su istraživanja sadržaja metala kadmija i olova u jetri brojlera te ustanovili sadržaj kadmijuma u dva uzorka 0.017, odnosno 0.020 mg/kg, dok je u preostala tri uzorka bio ispod limita detekcije te sadržaj olova u uzorcima jetre brojlera koji je bio ispod limita detekcije primenjene metode, plamena atomska apsorpciona spektrofotometrija.

Najveći sadržaj bakra (Cu) je u jetri brojlerskih pilića utvrđen za brojlere hranjene hranom sa dodatkom animalnih masnoća. Sadržaj bakra (Cu) u jetri brojlera sa dodatkom goveđeg loja je 4.98 mg/kg, svinjske masti 3.87 mg/kg, a dodatak biljnih masnoća dao je rezultate sa dodatkom sojinog ulja 2.64 mg/kg i suncokretovog ulja 2.58 mg/kg. Naši rezultati su u skladu sa Pravilnikom (Sl.List RbiH br.13/94), prema kojem ispitivani uzorci ne smiju sadržavati više od 80 mg/kg bakra (Cu), a veće vrijednosti su bile kod jetre brojlera koji su u ishrani imali dodatak animalnih masnoća.

Sadržaj kroma (Cr) u jetri brojlera hranjenih sa dodatkom suncokretovog ulja je 0.007 mg/kg, sojinog ulja 0.007 mg/kg, svinjske masti 0.006 mg/kg i goveđeg loja 0.004 mg/kg. Primjena različitih tretmana ishrane imala je manji uticaj na sadržaj kroma (Cr) u jetri brojlera.

Za sadržaj cinka (Zn) u jetri brojlera uočene su razlike između posmatranih tretmana, najveća vrijednost je utvrđena kod jetre brojlera sa dodatkom svinjske masti 29.37 mg/kg, potom goveđeg loja 24.30 mg/kg, suncokretovog ulja 11.31 mg/kg. Najmanju vrijednost je imala jetra brojlera sa dodatkom sojinog ulja 8.04 mg/kg.

Najveći je sadržaj željeza (Fe) u jetri brojlerskih pilića utvrđen za brojlere hranjene sa dodatkom svinjske masti 163.54 mg/kg, goveđeg loja 134.86 mg/kg i suncokretovog ulja 97.97 mg/kg. Najmanji sadržaj željeza (Fe) je utvrđen za brojlere koji su u ishrani imali dodatak sojinog ulja 62.61 mg/kg.

Prema (USDA National Nutrient Database for Standard Reference, Release 25, 2012.) prosječan sadržaj Ca 8 mg/100g, Fe 8.99

mg/100g, Mg 19 mg/100g, Zn 2.67 mg/100g, Cu 0.492 mg/100g, Mn 0.255 mg/100g i Se 54.6 µg/100g.

Oforka Nicolas i sar., (2012.) navode vrijednosti za pojedine makro i mikroelemente, s obzirom na to analizira li se jetra, želudac ili mišić. Jetra sadrži najveću koncentraciju metala Cd 0.046 mg/g, Pb 0.304 mg/g, Mn 0.415 mg/g, Zn 2.325 mg/g i Ni 0.108 mg/g, nakon čega slijedi želucu, Cd 0.024 mg/g, Pb 0.287 mg/g, Mn 0.127 mg/g, Zn 1.940 mg/g i Ni 0.062 mg/g, dok mišića ima najmanje koncentracije osim Mn dakle Cd 0.016 mg/g, Pb 0.215 mg/g, Mn 0.266 mg/g Zn 1.570 mg/g i Ni 0.062 mg/g.

Cie lik i sar. (2011.) proveli su istraživanje sadržaja metala u sirovoj jetri brojlera i guščjoj jetri. Koncentracija ispitivanih mikroelemenata u jetri brojlera utvrđena je u rasponu od 63.09 do 146.47 mg/kg i to željeza (Fe); od 3.46 do 5.34 mg/kg bakra (Cu); od 2.99 do 4.99 mg/kg mangana (Mn); od 40.19 do 59.42 mg/kg cinka (Zn) i od 0.03 do 0.06 mg/kg kadmija (Cd). Sadržaj minerala u guščjoj jetri je puno veći u odnosu na jetru brojlera. Njihov sadržaj se kretao za željezo (Fe) u rasponu od 52.93 do 659.84 mg/kg; bakar (Cu) od 39.32 do 64.45 mg/kg; mangan (Mn) od 3.43 do 5.32 mg/kg; cink (Zn) od 50.87 do 67.20 mg/kg i kadmij (Cd) od 1.10 do 4.12 mg/kg. Koncentracija kadmija pronađena u jetri brojlera bila je je manja od vrijednosti utvrđenih od strane Evropske unije.

Perekhan Aljaff i sar., (2014.) proveli su istraživanja sadržaja metala u jetri pilića i ustanovili sadržaj Cr 0.08693 µg/g, Cu 0.1583 µg/g, Fe 6.482 µg/g, Mn 0.09071 µg/g, Pb ND, Zn 1.342 µg/g, Se 0.01742 µg/g, Co 0.005919 µg/g, Ni 0.0904 µg/g, Cd 0.00509 µg/g.

Prema rezultatima, (Oforka i sar., 2012.) su pokazali da brojleri iz naftno bogatoj Port-Harcourt metropoli imaju nisku razinu teških metala u mišićima brojlera, te želudcu i jetru, ali koncentracija olova (Pb) prema njihovim istraživanjima bila je veća od FAO/WHO standarda 0.2 mg/kg. Jetra je sadržavala najveću koncentraciju metala kadmija (Cd) 0.046 µg/g, olova (Pb) 0.304 µg/g, mangana (Mn) 0.415 µg/g, cinka (Zn) 2.325 µg/g i nikla (Ni) 0.108 µg/g, u želudcu je sadržaj kadmija (Cd) iznosio 0.024 µg/g, olova (Pb) 0.287 µg/g, mangana (Mn) 0.127 µg/g cinka (Zn) 1.940 µg/g i nikla (Ni) 0.062 µg/g, dok je mišić imao najmanje koncentracije osim mangana (Mn) tako je za

kadmij (Cd) 0.016 $\mu\text{g/g}$, olovo (Pb) 0.215 $\mu\text{g/g}$, manga (Mn) 0.266 $\mu\text{g/g}$ cinka (Zn) 1.570 $\mu\text{g/g}$ i nikla (Ni) 0.062 $\mu\text{g/g}$.

Reem Th. Hussain i sar., (2012.) su sproveli istraživanja kako bi utvrdili koncentracije Cd, Pb i Zn (pomoću atomske adsorpcijske spektrofotometar ASS) u devet različitih proizvođača pileće jetre koji se naširoko konzumiraju na lokalnim tržištima Basrah grada. Razine metala u pilećoj jetri su u rasponu od 0.004 $\mu\text{g/g}$ do 0.124 $\mu\text{g/g}$ za Cd; od 0.171 $\mu\text{g/g}$ do 3.269 $\mu\text{g/g}$ za Pb; i od 3.266 $\mu\text{g/g}$ do 4.116 $\mu\text{g/g}$ za Zn. Rezultati su pokazali da je koncentracija olova kod četiri proizvođača premašila dopuštene granice postavljene od strane WHO/FAO i ANZFA (Australia New Zealand Food Authority).

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu istraživanja možemo zaključiti da u uzorcima jetre brojlera sva četiri tretmana ishrane, prisustvo elementa kadmija (Cd) i olova (Pb) je identifikovano u dozvoljenim količinama. Poređenjem sadržaja ovih elemenata u ispitivanim uzorcima vidi se da je veći sadržaj kadmija (Cd) i olova (Pb) u uzorcima čija je hrana omašćena sa sojinim i suncokretovim uljem dok je manji sadržaj imala jetra brojlera sa dodatkom govedeg loja i svinjske masti, što je prvenstveno rezultat uticaja ishrane kao i vrstom masnoća kojom je hrana omašćena. Sadržaj bakra (Cu) je u skladu sa Pravilnikom (Sl.List RbiH br.13/94), veće vrijednost bile su kod jetre brojlera koji su u ishrani imali dodatak animalnih masnoća. Najveći sadržaj kroma (Cr) je bio u uzorcima koji su u ishrani imali dodatak biljnih masti, a sadržaj cinka (Zn) i željeza (Fe) je bio veći kod jetre brojlera sa dodatkom animalnih masnoća.

Na osnovu svega iznesenog, može se zaključiti da je upotreba biljnih i animalnih masnoća u ishrani brojlera, uticala na parametre sadržaja teških metala u jetri brojlera.

5. LITERATURA

1. Alibegović - Zečić Fahira, Kavazović Aida, Gagić A., Rešidbegović Emina, Piplica Slavica (2011.): 1 Efekt dijetalnog željeza na njegov sadržaj u jetri brojlera (Veterinaria 60 (3-4), 113-120, Sarajevo 2011.8(2011
2. Chanmugam, P., Boudreau, M., Boutte, T., Park, R.S., Hebert, J., Berrio, L., Hwang, D.W. (1992.): Incorporation of different types of n-3 fatty acids into tissue lipids of poultry. *Poultry Science*, 71, 516-521.
3. Ciešlik, E., Walkowska, I., Molina-Ruiz, J.M., Cie lik, I., Migdal, W., (2011.): Comparison of content of selected minerals and cadmium in chicken and goose liver, *Biotechnology in Animal Husbandry*, Publisher: Institute for Animal Husbandry, Belgrade-Zemun, 27 (4), p 1857-1858.
4. Čorbo Selma (2008.): Tehnologija masti i ulja, Univerzitetski udžbenik Sarajevo.
5. Danish Food Composition Databank – ed. 7.01. National Food Institute – Technical University of Denmark (DTU), www.foodcomp.dk
6. Jašić M. Toksične tvari u hrani, 2009, www.tehnologijahrane.com/.../toksicne-tvari-hrani
7. Komprda, T., Zelenka, J., Bakaj, P., Kladroba, D., Blažková, E., Fajmonova, E. (2003.): Effect of dietary sunflower, linseed or fish on cholesterol and fatty acid content in Turkey meat. *Proceedings of XVI th European Symposium on the Quality on Poultry Meat 04-08.09.1993, Tours, France, I. Quality of Poultry Meat, Vol. II, 185-189.*
8. Kralik, G., Škrtić, Z., Galonja, M., Ivanković, S., (2001.): Meso pilića u prehrani ljudi za zdravlje. *Poljoprivreda*, 7 (1): 32-36.
9. Lombardi-Boccia, Ginevra, Lanzi, Sabina i Aguzzi, A. (2004.): Aspect of meat-quality: trace elements and B vitamin in raw and cooked meats, *Journal of Food Composition and Analysis*, Volume 18, Issue 1, February, 39 – 46.
10. Lopez-Ferrer, S., Baucells, M.D., Barroeta, A.C., Grashorn, M.A. (1999.): Influence of vegetable oil sources on quality parameters of broiler meat. *Archiv fur Geflugelkunde* 63(1):29-35.
11. Milanović Svetlana, Lazarević M, Jokić Ž.(2008.): The influence of organic and inorganic Fe supplementation on red blood picture, immune response and quantity of iron in organs of broiler chickens. *Acta Veterinaria* 2008;58,(2-3): 179-189.
12. Oforka, Nicolas. C., Osuji, Leo C., Onwuachu, Uche I., (2012.): Estimation of Dietary intake of Cadmium, Lead, Manganese, Zinc and Nickel due to consumption of chicken meat by inhabitants of Port-Harcourt Metropolis, Nigeria, *Archives of Applied Science Research*, 2012, 4 (1):675-684.
13. Parekhan Aljaff , Banaz O.Rasheed, Dler. M. Salh, (2014.): Assessment of heavy metals in livers of cattle and chicken by spectroscopic method. *IOSR*

Journal of Applied Physics (IOSR-JAP) e-ISSN: 2278-4861. Volume 6, Issue 1 Ver. II (Feb. 2014), PP 23-26 www.iosrjournals.org

14. Pravilnik o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani, 2009. Službeni list BiH, br.37/09.
15. Reem Th. Hussain, Manal Kh. Ebraheem, Hanady M. Moker (2012.): Assessment of heavy metals (Cd, Pb and Zn) contents in livers of chicken available in the local markets of Basrah City, Iraq. *Bas.J.Vet.Res.* Vol.11, No.1, 2012.
16. SCAN. (2003). Scientific Committee on Animal Nutrition: Opinion of the Undesirable Substances in Feed. Retrieved from:
http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scan/out126_bis_en.pdf.
17. Zorica Novaković, Tamara Gerić, Tamara Bošković, Jelana Jovanović, S. Janaković, S. Stefanović, (2010.): Značaj kontinuiranog ispitivanja prisustva nekih hemijskih kontaminanata u jetri goveda, svinja i brojlera. *Vet. glasnik* 64 (5-6) 367 - 374
18. USDA National Nutrient Database for Standard Reference, Release 25 (2012.).

UTJECAJ STRUKTURE NEIONSКИH SURFAKTANATA, KONCENTRACIJE Ca^{2+} , Mg^{2+} IONA I ANIONA NA INTERAKCIJE U VODENIM SISTEMIMA

INFLUENCE OF NON-IONIC SURFACTANTS STRUCTURE, CONCENTRATIONS OF Ca^{2+} , Mg^{2+} IONS AND ANIONS ON THE INTERACTIONS IN AQUATIC SOLUTIONS

Mirza Tupajić¹, Ranka Kubiček², Edina Huseinović¹,
Aida Taletović¹, Jasmina Dedić¹

OBLAST- PRIMJENJENA HEMIJA

Kratak sadržaj

Surfaktanti su površinski aktivne tvari koji imaju tendenciju nakupljanja na graničnoj površini dvije faze, tako da njihova struktuiranost rezultuje smanjenju površinskog napona i formiranju micela.

U ovom radu ispitan je uticaj strukture surfaktanata na donorsko-akceptorska svojstva micelarnih i predmicelarnih asocijata prema prisutnim Ca^{2+} i Mg^{2+} ionima, analiziranjem doprinosa konkurentskih elektrostatskih reakcija sa koegzistirajućim anionima. Glavna istraživačka hipoteza bila je da će primjena neionskih tenzida polieterske osnove u otopinama Ca^{2+} i Mg^{2+} iona omogućiti smanjenje njihove aktivne koncentracije, putem interaktivnog vezivanja za predmicelarne i micelarne asocijate, te da konkurentske reakcije sa prisutnim anionima, uobičajenim u realnim uslovima, neće imati značajan uticaj na stvaranje taloga, te da će rezultat biti efikasno sniženje površinskog napona na granici faza zrak/vodena otopina. Pretpostavljamo da struktura neionskih surfaktanata ima najveći doprinos stvaranju kompleksnih specija, kod interaktivnog djelovanja sa kationima. Kako bi se karakterizirala svojstva surfaktanta mjerenjem površinske napetosti odabrana je Du Noüy-eva metoda prstena mjerenja površinskog napona.

¹ Prirodno-matematički fakultet, UHTK, Univerzitet u Tuzli,

² Tehnološki fakultet Univerziteta u Tuzli

Ključne riječi: neionski surfaktanti, efikasnost, kritična micelarna koncentracija, površinska napetost

Abstract

Surfactants are surface active agents with tendency of accumulation on the bordering surface of the two phases, so that their configuration results in a decrease of surface tension of the surfactant and the formation of micelles. This work examines the impact of surfactant structure on the donor-acceptor properties of micellar and pre-micellar associates towards Ca^{2+} and Mg^{2+} ions, by analysing the resultants of competitive electrostatic reactions with the co-existent anions. The main research hypothesis is that the use of polyetheric-based anionic tensides in Ca^{2+} solutions and Mg^{2+} ions will enable the decrease of their active concentration, by interactive bonding for pre-micellar and micellar associates, but also that competitive reactions with anions, which are by default present in real conditions, will not have a significant impact on the formation of sediment, so that as a result we will have an effective decrease in surface tension on the border between the phases of air/water solution. We presume that the anionic surfactants' structure provides the largest contribution to the formation of complex elements, by interactive actions with cations. Du Noüy's method with two rings for measuring of the surface tension is chosen as the method for specification of the properties of surfactants by measuring of the surface tension.

Key words: anionic surfactants, efficiency, critical micellar concentration, surface tension

1. UVOD

Da bi se smanjila površinska napetost, tekućinama se dodaju određene organske topljive tvari koje u malim količinama smanjuju silu napetosti površine vode u odnosu na vazduh ili u odnosu na graničnu površinu sa drugim tvarima i pri tome se adsorbuju na granici faza. Te tvari nazivamo površinski aktivne tvari (PAT, tenzidi ili surfaktanti; engl. **surface active agent**) [Đokić, 1985]. Ove organske tvari čine veliku grupu, po hemijskom sastavu i porijeklu različitih sirovina koje nalaze veoma široku i raznovrsnu primjenu u prehrambenoj industriji, farmaciji, kozmetici, [Fortscher, 1958] tehnologijama i zaštiti okoliša kao sredstva za pranje, [Nkadi, 2009] emulgovanje, solubilizaciju itd. Tenzidi zbog svoje dualne prirode su uglavnom organske amfipatske molekule, koje imaju izražen afinitet i za vodu i za ulje (amfifili) [Myers, 2006]. Dodatak manjih količina anorganskih elektrolita u vodene otopine, pogotovo kod ionskih tenzida, snižava se CMC (kritična micelarna koncentracija) otopine linearno sa koncentracijom dodanog elektrolita, uzrokujući pri tome povećanje agregacijskog broja i volumena micela, te smanjenje hidratacije micela i električnih odbojnih sila, izmjenu slično nabijenih ionskih skupina na površini micela. Dodavanjem određene količine kationa reguliše se proces adsorpcije i micelizacije anionskih tenzida, a dodavanjem aniona regulišu se kationske tenzidne otopine. Dodavanje elektrolita na otopine koje sadrže neionske tenzide, također smanjuje CMC vrijednosti. Ray i sar. ističu da je CMC Tritona X-100 u vodenoj otopini iznosi 0,24 mM [Ray, 1971]. Dodatkom 0,5 M ili 1,0M NaCl CMC je smanjena na 0,14 mM, odnosno 0,08 mM. Smanjenje CMC vrijednosti rezultat je promjene debljine ionske atmosfere koja okružuje hidrofilne skupine. Ovo direktno utiče na veličinu elektrostatske repulsije između hidrofilnih glava tenzidnih molekula, što je direktan uticaj elektrolita na promjenu u strukturi vode [Wahid, 1969]. Favoriziranje interaktivnog djelovanja tenzid-kation, poboljšava se efikasnost čišćenja, a najčešće se postiže korištenjem neionskih tenzida, koji u svojoj strukturi imaju polieterski kiseonik kao heteroatom. Fenomeni solubilizacije i elektrostatske interakcije u predmicelarnim i micelarnim otopinama neionskih tenzida koje sadrže smjese kationa i aniona, najčešće

prisutne u realnim sistemima, su nedovoljno istraženi [Cohen, 1993]. Istraživanje uticaja strukture neionskih tenzida na interakcije sa Ca^{2+} i Mg^{2+} ionima, uz koegzistirajuće anione u vodenim otopinama, doprinijeti će potpunijem definiranju ravnotežnih stanja i kompleksnih procesa, na koje je moguće uticati u procesu pranja i pripreme otopina za pranje. Adsorpcijom ovih iona na površinu sa koje se uklanjaju nečistoće, te njihovo hemijsko reagovanje sa tenzidima umanjuje efikasnost procesa pranja i čišćenja i često zahtjeva da dodaci u deterdžentsku formulaciju stvore uslove pranja, kojima će se uticaj ovih kationa svesti na minimum [Avdagić, 1992]. Savremene deterdžentske formulacije koriste neionske tenzide, kako bi se povećala efikasnost pranja, putem ostvarenih interakcija neionskih tenzida sa kationima iz vode.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

U eksperimentalnim istraživanjima korišteni su slijedeći materijali: Neionski tenzidi:

- $\text{C}_{30}\text{H}_{62}\text{O}_{10}$, nonaetilen glikol monododecil eter (C_{12}E_9); Sigma
- $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_2$, polietilen glikol p-(1,1,3,3-tetrametilbutil)- fenil eter (Triton X-45); Sigma
- $\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{O}_{11}$, polietilen glikol p-(1,1,3,3-tetrametilbutil)- fenil eter (Triton X-100); Sigma
- $\text{C}_{58}\text{H}_{118}\text{O}_{21}$, polioksietilen (20) stearil eter (Brij R-78); Sigma

2.2. Određivanje površinske napetosti

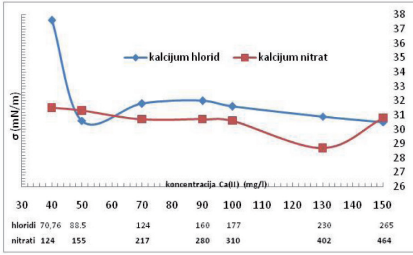
Promjene površinske napetosti za otopine tenzida određivane su u zavisnosti od koncentracije. Površinska napetost vodenih otopina tenzida na granici faza otopina/vazduh, σ /mN/m, mjerena je metodom prstena ili tzv. Nouyjeva metoda pri 303 K tenziometrom Krüss K10ST, Njemačka. Osjetljivost instrumenta iznosi 0,1 mN/m. Dobivene mje-

rene vrijednosti površinske napetosti prikazane su u zavisnosti od logaritma koncentracije tenzida, a vrijednosti cmc/mol/l određivane su iz sjecišta pravaca dobivenih linearnom regresijom dijelova krivulje (sa koeficijentima korelacije $R > 0,99$). Laboratorijsko posuđe, pribor i prsten čišćeni su hrom-sumpornom kiselinom. Prije svakog mjerenja prethodno očišćeni prsten žaren je do crvenog usijanja u redukcijskom dijelu plamena Bunsenovog plamenika. Upotrebljena redestilirana voda provjeravana je mjerenjem površinske napetosti, u skladu s temperaturom. Tako pri 30 oC poželjna površinska napetost same vode iznosi 71,38 mN/m.

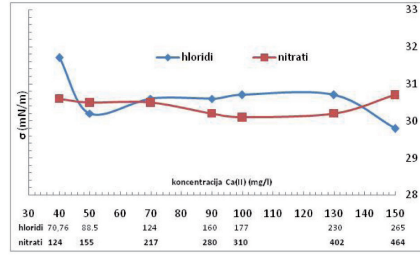
3. REZULTATI I DISKUSIJA

Kako bi determinirali efikasnost i efektivnost neionskih tenzida, istražen je uticaj strukture neionskih tenzida na interakcije sa Ca^{2+} i Mg^{2+} ionima u hloridnim i nitratnim vodenim otopinama, pri čemu su korištene predmicelarne koncentracije otopina. Koegzistirajući ioni prisutni u vodi imaju veliki uticaj na površinsku napetost vode, tako da anorganske baze i soli povećavaju, a jake kiseline smanjuju napetost vode. Dakle, hidratacijom iona stvara se ionska atmosfera, ako je ionska jakost vodene otopine velika, poluomjer spomenute atmosfere, odnosno Debyeova dužina je mala. To znači da je elektrostatski potencijal iona i dalje vrlo naglašen, pa se istovrsni ioni znatno međusobno odbijaju. [Rosen, 1989, 2004] Budući da površina smanjuje broj mogućih smijerova u kojima ion može „pobjeći“ od drugog, dolazi do ionskog pražnjenja površine i povećanja njene napetosti. [Weissenborn, 1996]

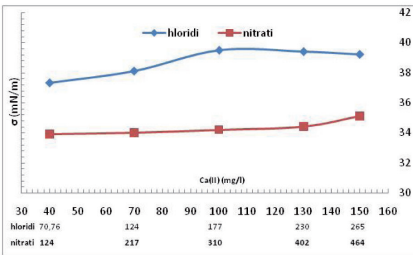
U cilju analize interakcija tenzid- Ca^{2+} u prisustvu hloridnih i nitratnih aniona dodavani su neionski tenzidi različite strukture i koncentracije. Dobijeni rezultati pokazuju da dodatak topivih soli, kao što su $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ i CaCl_2 , u vodenoj otopini, zbog prirode otapanja, ne mijenjaju značajno strukturiranost međufazne površine, odnosno neznatne su promjene vrijednosti površinskog napona. Dodatkom neionskih tenzida u otopine soli dolazi do promjene površinskog napona, što je prikazano dijagramski na slikama od 3.1 do 3.6.



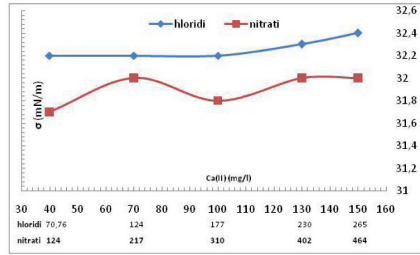
Slika 3.1. Promjena površinske napečnosti od konc. Ca(II), hlorida i nitrata za otopinu koja sadrži $C_{12}E_9=10^{-4}$ mol/l, na $25^{\circ}C$.



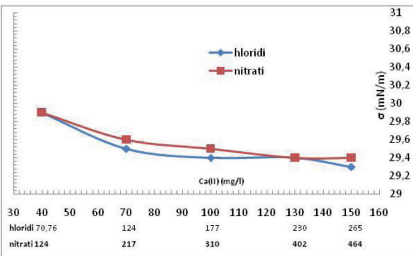
Slika 3.2. Promjena površinske napečnosti od konc. Ca(II), hlorida i nitrata za otopinu koja sadrži $C_{12}E_9=2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l, na $25^{\circ}C$.



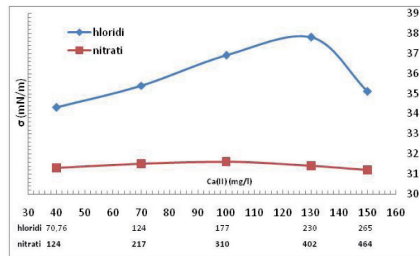
Slika 3.3. Promjena površinske napečnosti od konc. Ca(II), hlorida i nitrata za otopinu koja sadrži Triton X-100= 10^{-4} mol/l, na $25^{\circ}C$.



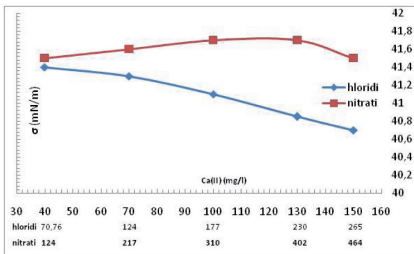
Slika 3.4. Promjena površinske napečnosti od konc. Ca(II), hlorida i nitrata za otopinu koja sadrži Triton X-100= $3,0 \cdot 10^{-4}$ mol/l, na $25^{\circ}C$.



Slika 3.5. Promjena površinske napečnosti od konc. Ca(II), hlorida i nitrata za otopinu koja sadrži Triton X-45= $2,0 \cdot 10^{-4}$ mol/l, na $25^{\circ}C$.

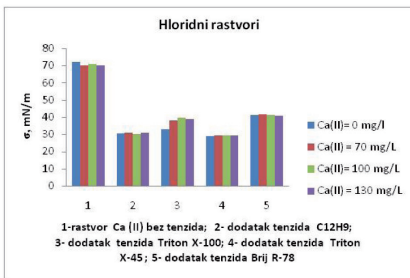


Slika 3.6. Promjena površinske napečnosti od konc. Ca(II), hlorida i nitrata otopinu koja koji sadrži Triton X-45= $0,75 \cdot 10^{-4}$ mol/l, na $25^{\circ}C$.

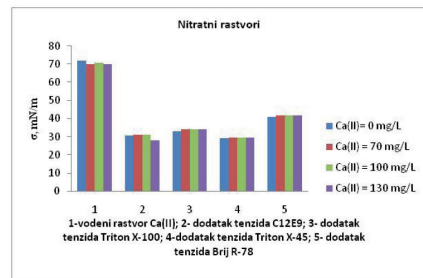


Slika 3.7. Promjena površinske napetosti od konc. Ca(II), hlorida i nitrata otopinu koja koji sadrži Brij R-78= 10^{-4} mol/l, na 25°C.

Komparacija rezultata promjene površinske napetosti sa promjenom strukture tenzida i koncentracije Ca(II) u hloridnim i nitratnim otopinama prikazana je na slici 3.8. i 3.9.



Slika 3.8. Komparacija efektivnosti tenzida u rastvoru CaCl_2



Slika 3.9. Komparacija efektivnosti tenzida u rastvoru $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

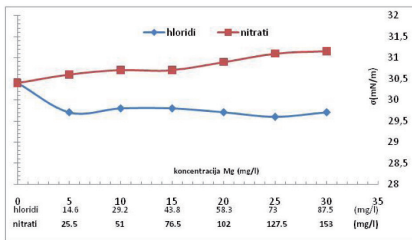
Na bazi prikazanih rezultata na slikama 3.8. i 3.9. može se konstatovati da je struktura tenzida, odnosno interakcije Ca(II)-tenzid osnova za postignutu efektivnost u otopini, te da prisustvo hloridnog ili nitratnog aniona, uz istu ionsku jakost otopine, nema značajnog uticaja, u koncentracijskom području nešto nižem od CMC (predmicelarno koncentracijsko područje), što je u saglasnosti sa drugim istraživanjima [Schott, 1975, 1995]. Uticaj Ca(II) na sniženje efikasnosti (manje sniženje površinske napetosti u odnosu na vodene otopine tenzida, negativan uticaj je označen sa „-“) može se prikazati slijedom:

za hloridne otopine: Brij R-78 ($-\Delta\sigma \cong 0,0-0,1$ mN/m) $<$ C_{12}E_9 ($-\Delta\sigma \cong 0,5-1,0$ mN/m) $<$ Triton X-45 ($-\Delta\sigma \cong 3,2-3,5$ mN/m) $<$ Triton X-100 ($-\Delta\sigma \cong 2,0-4,0$ mN/m);

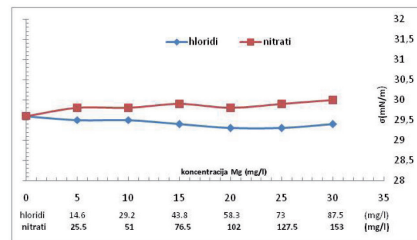
za nitratne otopine: Triton X-100 ($\Delta\sigma \cong 4$ mN/m) $<$ C_{12}E_9 ($\Delta\sigma \cong 0,0$ mN/m) $<$ Brij R-78 ($-\Delta\sigma \cong 0,6$ mN/m) $<$ Triton X-45 ($-\Delta\sigma \cong 2,8-3,0$ mN/m).

Povećanje koncentracije tenzida iznad CMC, odnosno pojava micelarnih specija utiče na raspodjelu aniona između granične površine otopina/zrak i micelarne površine, tako da u svim sistemima kod iste ionske jakosti ne dolazi do bitne razlike u uticaju vrste aniona (slika 3.4 i 3.5).

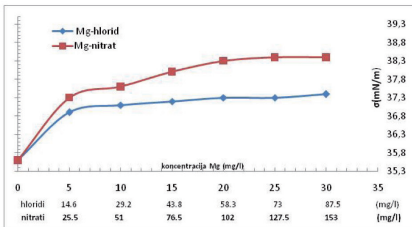
U cilju analize interakcija tenzid-Mg²⁺ u prisustvu hloridnih i nitratnih aniona dodavani su neionski tenzidi različite strukture i koncentracije. Promjena površinskog napona od koncentracije Mg(II), hlorida i nitrata prikazana je na slikama od 3.10 do 3.16.



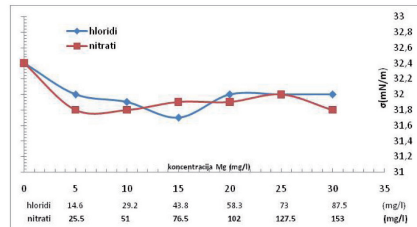
Slika 3.10. Promjena površinske napetosti od konc. Mg(II), hlorida i nitrata za otopinu koja sadrži $C_{12}E_9 = 10^{-4}$ mol/l, na 25°C.



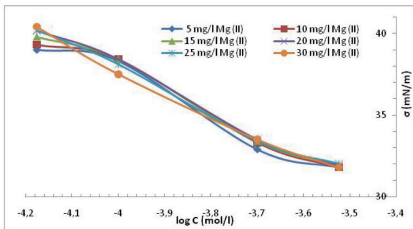
Slika 3.11. Promjena površinske napetosti od konc. Mg(II), hlorida i nitrata za otopinu koja sadrži $C_{12}E_9 = 2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l, na 25°C.



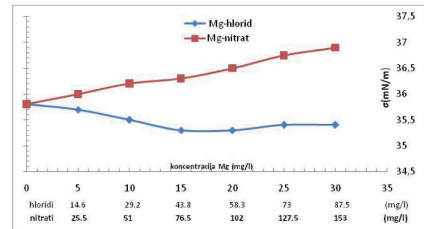
Slika 3.12. Promjena površinske napetosti od konc. Mg(II), hlorida i nitrata za otopinu koja sadrži Triton X-100 = 10^{-4} mol/l, na 25°C.



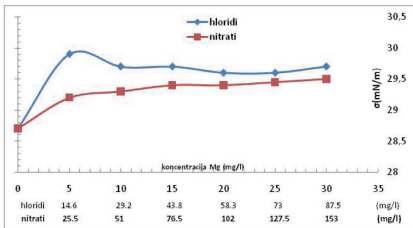
Slika 3.13. Promjena površinske napetosti od konc. Mg(II), hlorida i nitrata za otopinu koja sadrži Triton X-100 = $3 \cdot 10^{-4}$ mol/l, na 25°C.



Slika 3.14. Promjena površinske napetosti od konc. Mg(II), za otopinu koja sadrži Triton X-100 na 25°C.

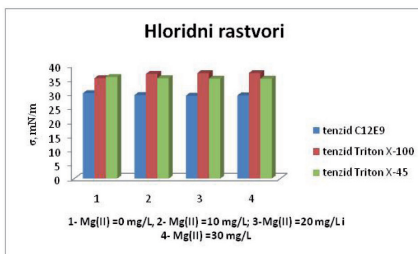


Slika 3.15. Promjena površinske napetosti od konc. Mg(II), hlorida i nitrata za otopinu koja sadrži Triton X-45= $0,75 \cdot 10^{-4}$ mol/l, na 25°C.

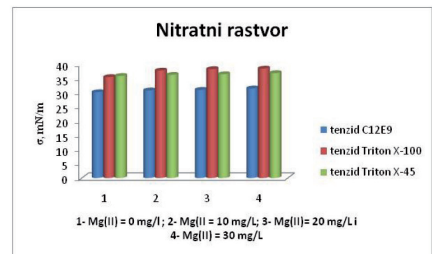


Slika 3.16 Promjena površinske napetosti od konc. Mg(II) , hlorida i nitrata za otopinu koja sadrži Triton X-45= $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l, na 25°C. Promjena površinske napetosti od konc. Mg(II), za otopinu koja sadrži Triton X-100 na 25°C.

Komparacija efektivnosti u sniženju površinskog napona za sve korištene tenzide u otopinama sa Mg(II) iona prikazani su na slikama 3.17 i 3.18



Slika 3.17. Komparacija efektivnosti tenzida u otopini $MgCl_2$



Slika 3.18. Komparacija efektivnosti tenzida u otopini $Mg(NO_3)_2$

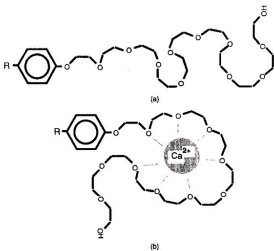
Uticaj aniona na promjenu sniženja površinske napetosti, kod iste ionske jakosti otopine i predmicelarnom koncentracijskom područje ($\Delta\sigma$, za negativan uticaj označeno sa "-") ima slijed:

za hloridne otopine: $C_{12}E_9$ ($-\Delta\sigma \cong 0,5-1,0$ mN/M) < Triton X-100 ($-\Delta\sigma \cong 1,0-1,3$ mN/M) < Triton X-45 ($-\Delta\sigma \cong 4,2-4,5$ mN/M)
 za nitratne otopine: $C_{12}E_9$ ($\Delta\sigma \cong 1,0$ mN/M) < Triton X-100 ($\Delta\sigma \cong 1,3-2,0$ mN/M) < Triton X-45 ($-\Delta\sigma \cong 6,0-7,0$ mN/M)

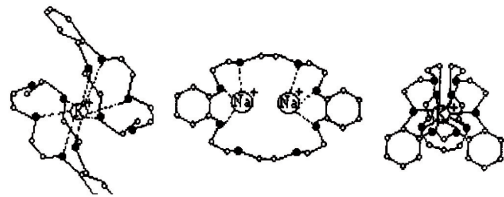
Povećanje koncentracije tenzida iznad CMC, odnosno pojava micelarnih specija, kao i kod otopina sa Ca(II), utiče istovjetno u svim sistemima sa istom ionskom jakosti otopine, vjerovatno zbog ravnoteža koje uključuju elektrostatsko vezivanje iona na micelarnu površinu (slika 3.13 i 3.16). Komparacijom efektivnosti tenzida u otopinama Mg(II) iona prikazanim na slikama 3.17 i 3.18. može se vidjeti da u predmicelarnom koncentracijskom području dolazi do sniženja efektivnosti u prisustvu Mg(II) iona. Sniženje efektivnosti kao i kod Ca(II) iona ovisi o strukturi tenzida, dok je koncentracija Mg(II) iona od manjeg značaja.

Y. Moroi i sar. provodili su opsežna istraživanja u otopinama anionskih tenzida, i rezultati su pokazivali da uz prisustvo iona Ca(II) i Mg(II) nastaju teško topive soli, što rezultira sniženjem aktivne koncentracije tenzida [Moroi, 1977]. Takođe su pokazali, da se ovaj uticaj može umanjiti dodatkom neionskih tenzida polioksietilenskog tipa [Moroi, 1974]. Kako u ovim otopinama ne dolazi do nastajanje novog hemijskog jedinjenja, teško topljive soli, u razmatranju mogućih interakcija svakako treba poći od samog definiranja mogućih ravnotežnih stanja diktiranih jačinom i vrstom mogućih sila. Hemiske interakcije, kao interakcije koje rezultiraju uspostavljanjem hemijskih veza kovalentnog tipa, djeluju na kratkom rastojanju (0,1-0,2 nm) i imaju energiju u području 150-900 kJ/mol. Međutim, u sistemima koji obuhvataju koloidne fenomene, kao i fenomene vezane za sekundarne i tercijarne strukture makromolekula kao što su protein, do izražaja dolaze fizikalne inter- i intramolekularne interakcije. Ove interakcije se odvijaju na velikim rastojanjima između diskretnih, ne povezanih atoma i molekula (reda veličine od stotine do hiljade nm). Ove interakcije ne

dovode do elektronskih transformacija u cilju nastajanja molekulskih vezova, mada mogu poremetiti u određenoj mjeri samu elektronsku konfiguraciju u molekulama (asocijacija elektrona kao kod heterogenih katalitičkih procesa). U ovu grupu, nazvanu generalno van der Waals-ovim silama, mogu se uključiti i interakcije elektrostatske prirode (Coulombic forces), ako se događaju u sistemima sa naelektrisanim specijama [Marić, 2000]. Studiranjem permolekulskih sistema, baziranim na nekovalentnim vezama bavi se supramolekulska hemija, dok se jedan njen dio obuhvata kompleksiranje kationa sa makrocikličkim polieterima tzv. "krunastim eterima" na principima "domaćin-gost". Kako se neionski tenzidi, primjenjeni u ovom istraživanju, karakteriziraju otvorenim polieterskim nizom, koji u otopini mogu zauzeti niz prostornih konformacija bliskih zatvorenom prstenu kao kod krunastih polietera, u analizi mogućih interakcija neionskih tenzida u prisustvu Ca(II) i Mg(II) iona primjenjen je analoški pristup, kao u sistemima kompleksiranja ovih kationa u vodenim otopinama krunastih etera (Slika. 3.19. i 3.20).



Slika 3.19. a) Konformacija polieterskog neionskog tenzida u vodenom rastvoru b) Kompleksiranje Ca(II) iona, odnosno Mg(II) [Pašalić, 2001]



Slika 3.20. Kompleksiranje sa krunastim eterima i njihovim analogizima.

Krunasti ligandi, polieterskog tipa, uključuju niz analognih spojeva i njihovih derivata, kao što su aza i tia eteri, kriptandi, sferandi, kaliksareni, podandi, lariat itd, karakterizirani su kao sintetski proizvodi sa specifičnim svojstvima, koje se mogu programirati za različite funkcionalne sposobnosti, od kojih je najznačajnije formiranje kompleksa sa alkalnim i zemnoalkalnim kationima [Kubiček, 2002] kao što je to prika-

zano na slici 3.20. Istraživanja, provedena od strane Siew i sar. metodom Raman-ove diferencijalne spektroskopije, pokazala su da kationi Mg(II), Ca(II), Sr(II) i Ba(II) u otopini sa neionskim tenzidom tipa alkilfenoksipolietilena (Triton X), sa brojem polioksietilenskih jedinica 9,5, grade komplekse gdje je kation inkorporiran u polieterski niz, čije su konformacije TTGTT G (T-trans, G-gaučo, gaučo-minus) kod čega je efekat najveći kod Ba(II) iona, te da ovisno o koncentraciji soli nastaju kompleksi stehiometrijskog odnosa tenzid: kation= od 1:2 do 1:3 [Siew, 1990]. Rezultati termodinamske studije nastajanja kompleksa Ca(II) i Mg(II) sa 15-kruna-5 eterom u acetonitrilu i metanolu, od strane Hosein-a i sar., uz korištenje konduktometrijske metode za određivanje konstanti stabilnosti, pokazala su da je stabilnost nastalih veza vezana za polarnost i elektrondonorska svojstva otapala, te da se u etanolu formiraju stabilniji kompleksi sa Mg(II) ionima, kao ionima čiji je dijametar kompatibilan sa šupljinom krunastog etera, tako da ne dolazi do izmjene konformacije krunastog etera, kada se gradi kompleks (log K u etanolu za Mg(II) je $2,85 \pm 0,03$, a za $2,42 \pm 0,03$ na 25°C) [Hosein, 2001]. Stvaranje kompleksa kod kojih je snižen uticaj "makrocikličkog efekta" zbog nekompatibilnosti veličine kationa i šupljine krunastog etera, kao osnovnog parametra selektivnog kompleksiranja, nastaju kompleksi različitih konformacija (slika 3.20), a stabilnost nastalog kompleksa opada. Stvaranje kompleksa sa istraživanim polieterima (otvorenog polieterskog lanca), zbog permanentne izmjene konformacije u otopini (moguće intra- i interakcija unutar molekule i na nivou molekula-otapalo), nastali kompleksi su manje stabilni i njihov stehiometrijski sastav je promjenljiv, jer dobijeni rezultati pokazuju da sa promjenom koncentracije Ca(II) i Mg(II) iona, ne dolazi do značajne promjene površinske napetosti, te da postignute vrijednosti efikasnosti, prioritetno ovise o strukturi hidrofилnog dijela molekule. Hidrofilni dio molecule, nakon interakcije sa kationom, dobija na tom dijelu molekule ravnomjerno raspoređen pozitivni naboj, koji potiče od kationa, te stupa u interakciju sa hidratiziranim anionom, stvarajući odgovarajući ionski asocijat. Dijagrami ovisnosti površinske napetosti (Slike od 3.1. do 3.18) o koncentraciji i vrsti kationa uz prisustvo istog aniona, takođe pokazuju sniženje efikasnosti tenzida sa povećanjem dužine oksietilenskog niza, odnosno

da je interakcija Ca(II) i Mg(II) iona uspješnija sa neionskim tenzidima dužeg oksietilenskog niza. Istražujući interakcije anionskog tenzida sa tenzidima polioksietilenskog niza ($C_{14}E_n$ za $n=3$ do 11) istraživači [Kubiček, 1990, 2002, 2008 2009, Ćosović, 2004] su pokazali da se najstabilniji kompleksi sa Ca(II) u hloridnim otopinama dobijaju kada je broj oksietilenskih jedinica od 7 do 9, a što pokazuju i rezultati vlastitih istraživanja. Povećanjem broja oksietilenskih jedinica u molekuli tenzida snižava se uticaj Ca(II) i Mg(II) i na promjene efikasnosti tenzida, mada treba respektirati uticaj strukture tenzida na njegovu efektivnost. Kada se analiziraju rezultati dobijeni za istraživane tenzide, onda svakako najbolja efektivnost i najmanji uticaj Ca(II) i Mg(II) se ima u otopinama koji sadrže $C_{12}E_9$ i Triton X-100, odnosno polioksietilenski niz od 9-10 jedinica. Hans Schott, [Schott, 1995] ističe da stvaranje kompleksa Mg(II) sa neionskim tenzidom Triton X-100, u koncentrovanim otopinama $Mg(NO_3)_2$ ($c = 2$ mol/L) se odvija interakcijom hidratisanog kationa Mg(II) sa eterskim kiseonikom, uz participaciju hidratisanog NO_3^- aniona, te da struktura nastalog kompleksa, koja participira stvaranju micelarnih agregata u tački zamućenja ("cloud point"), može biti komparirana sa strukturom koja nastaje u sistemu $MgCl_2$ -dioksan-voda ($MgCl_2 \cdot 6 H_2O \cdot (C_2H_4O)_2$). Eggimann u svojim istraživanjima, pokazuje da se na graničnoj površini voda/zrak nakupljaju anioni većeg dijametara [Eggimann, 2008]. Kako su istraživanja provedena u otopinama hlorida i nitrata, rezultat promjene površinske napetosti sa promjenom njihove koncentracije takođe pokazuju njihov uticaj, kao negativno nabijenih specija na interakcije sa pozitivno nabijenim kompleksima kation-hidrofilni dio tenzida, koji na graničnoj površini može biti uronjen u volumnu fazu u potpunosti ili djelimično. Dimenzije nastalih specija i gustina naboja, direktno određuju površinu koja će stajati na raspolaganju za tenzidne molekule, a što je direktno proporcionalno efikasnosti i efektivnosti tenzida. Mg(II) hidratisani kationi su determinirani kao specije $Mg(H_2O)_6^{2+}$, dok se Ca(II) iona u prisutnosti hlorida došlo do zaključka da broj molekula vode može varirati od $10,0 \pm 0,6$ za 1 mol/L otopina do $6,4 \pm 0,3$ za 2,8 mol/L otopina. Shannon radijus za kompleks $Ca(H_2O)_6^{2+}$ iznosi 100 pm (1 pm = 10⁻¹² m), dok je to za $Mg(H_2O)_6^{2+}$ 86 pm. Kiseonik iz vode, kao i kiseonik iz polieterskog niza prema Ralph Pearson-ovoj

klasifikaciji u "tvrde" Lewis-ove baze koje su dobri ligandi za "tvrde" Lewis-ove kiseline, u koje spadaju kationi Ca(II) i Mg(II). Izmjerene vrijednosti površinske napetosti kod različitih koncentracija Ca(II) i Mg(II) iona, u odabranom koncentracijskom području, pokazuju mali uticaj koncentracije kationa, što se može objasniti nastajanjem kompleksa različitih konformacija i različitih stehiometrijskih odnosa tenzid-kation. Obzirom da nastali kompleksi mogu mijenjati svoj stehiometrijski odnos i konformaciju, ne možemo govoriti o "klasičnom" kompleksiranju sa determiniranom konstantom stabilnosti, već sistem moramo posmatrati kroz dinamičke ravnoteže, koje doprinose odgovarajućoj izmjeni strukture na granici faza voda/zrak, a što se manifestira vrijednostima površinske napetosti kontroliranom difuzionom ravnotežom, što je u skladu sa ranijim istraživanjima [Harris, 1997, Kabir-ud-Din, 2002]. Ravnotežna stanja u predmicelarnom i micelarnom području determiniraju gustinu površinskog sloja, odnosno adsorpciju na micelarnoj površini. To se posebno ističe kada su prisutni anioni koji se elektrostatski vežu za kompleksiranu speciju neionski [(tenzid)x-kation]⁺² ili micelu [(neionskog tenzida)y-kation]^{n x (+2)}), gdje je x-broj molekula tenzida vezanih za Ca(II) ili Mg(II) u površinskom sloju, y-agregacioni broj micelle i n-broj Ca(II) ili Mg(II) iona vezanih za polimerski niz u palisadnom sloju micelle.

4. ZAKLJUČCI

Prisustvo iona Ca(II) i Mg(II) u otopinama neionskih tenzida mijenja strukturiranost otopine i graničnog sloja otopina/zrak, tako da uspostavljene interakcije karakteristične sa supramolekulske specije utiču na promjenu površinskog napona i CMC. Specije nastale kombinacijom interakcija koje se temelje na van der Waals-ovim i columbovskim silama uključujući i djelimično participiranje vodoničnih vezova, mogu se svrstati u ionske asocijate formirane elektrostatskim privlačenjem kationskog kompleksa, nastalog interakcijom neionskog tenzida sa kationima Ca(II) i Mg(II) iona, sa hidratiziranim anionima.

Ionski asocijati, mogu biti različito prostorno strukturirani, što uslovljava zauzimanje odgovarajuće površine na granici faza voda/zrak, ili

interakcije repulsije polioksietilenskih dijelova tenzidne molekule koje ulaze u kompleks sa kationima, što utiče na strukturiranost micela, odnosno dostupnost njenih vanjskih kationskih centara za interakciju sa hidratiziranim anionima u otopini.

Nastale specije sa promjenom koncentracije Ca(II) i Mg(II) kao i strukture tenzida u predmicelarnom području ne utiču značajno na promjenu efikasnosti, što je najvjerovatnije posljedica dinamičke izmjene stehometrijskog odnosa participanata u procesu supramolekulske specijacije, dok je ovaj uticaj gotovo anuliran u koncentracijskom području CMC, kada se u ravnotežno stanje uključuju i micela.

U području CMC ravnotežno stanje koje korištenom tenzidu daje odgovarajuću efektivnost, rezultat je intenziteta elektrostatske repulsije i ravnoteže formiranja ionskih asocijata u površinskom sloju, tipa [(neionski tenzi- kation)^{+2x} (hidratirani anion)] i elektrostatsko vezanje hidratiranih aniona u palisadni micelarni sloj, u kojem su vezani kationi sa polieterskim nizom, a što se može šematski prikazati kao [(micela neionskog tenzi odgovarajućeg agregacionog broja - kation)ⁿ⁽⁺²⁾ x (hidratirani anion)], gdje je n-broj Ca(II) ili Mg(II) iona u palisadnom sloju.

5. LITERATURA

1. Avdagić A., Interakcije između sekundarnih alkan sulfonata i neionskog tenzida u smjesi., magistarski rad, Univerzitet u Tuzli, 1992.
2. Budimir J., Pašalić H., Kubicek R., Marić S., Utjecaj molarnog udjela krunastog etera u smjesi s trioktilfosfin-oksikom na ekstrakciju Pb(II) iona, *Kemija u industriji*, 52 (7-8): 319-325, 2003.
3. Cohen L., Moreno A. and Berna J. L. Influence of calcium concentration in the washing liquor on detergency performance of linear alkylbenzene sulfonate. *Journal of the Amer. Oil Chem. Soc.* 70 (1): 79-82, 1993.
4. Čosović M., Banjanin B., Kubiček R. Uticaj koncentracije Ca²⁺ iona na efikasnost pranja tenzida LAS:LES:APG u ovisnosti od pH rastvora. VII Savjetovanje hemičara i tehnologija RS BiH, Abstract str. 63, 2004.
5. Đokić D., *Površinski aktivne materije (tenzidi)*, Naučna knjiga, Beograd, 1985.
6. Eggimann L. B., Siepmann J. I., *J. Phys. Chem.*, 112(1): 210-218, 2008.
7. Fortscher H., *Himija i fizičeskaja himija tekstilnih uspomagatelnih materijalov*, Moskva, 1958.
8. Harris D. C., *Quantitative Chemical Analysis*, W. H. Freeman and Company,

- New York, 1997.
9. Hosein R.G., Raziye S.K., Iran. J. Chem. and Chem. Eng, 20(2): 82-89, 2001.
 10. Kabir-ud-Din, Akram M. and Khan Z. Inorg. React. Mech. 2: 187, 2002.
 11. Kubiček R., Budimir J., Cipurković A., Maric S., Extraction of Hg(II) and Fe(III) crown ether complexes, 4th Mediterranean Basin Conference on Analytical Chemistry, Portorož 114. 2002.
 12. Kubiček R., Budimir J., Suljkanović M., Salkić M.. Spektrofotometrijska određivanja u micelnim sistemima. Tehnološki fakultet u Banja Luci, 2009.
 13. Kubiček R., Budimir J., Suljkanović M., Suljagić J., Primjena nekih tenzida u spektrometrijskom određivanju Cd(II)-ditizonata. Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, 2008.
 14. Kubiček R., Interakcije u binarnim tenzidnim rastvorima, Doktorska disertacija, Univerzitet u Tuzli, 1990.
 15. Kubiček R., J. Budimir, H. Pašalić, S. Marić i A. Cipurković, Comparison of the extraction efficiency of some metal cations by crown ethers. Math. Chem. Comp. Book of Abstracts, 24-29, 2002.
 16. Marić S., Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet Tuzla, 2000
 17. Moroi Y., K. Motomura, R. Matuura, J. Colloidal Interface Sci., 46: 111, 1974
 18. Moroi Y., T. Oyama, R. Matuura, J. Colloid Interface Sci., 60: 103, 1977.
 19. Myers D., Surfactant Science and Technology, Third Edition ed. New Jersey: John Wiley & Sons. Inc, 2006.
 20. Nkadi P. O, Merritt T. A, Pillers D. A. Mol Genet Metab, 97(2): 95-101, 2009.
 21. Pašalić H., Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet Tuzla, 2001.
 22. Ray, A. and G. Nemethy, Effects of ionic protein denaturants on micelle formation by nonionic detergents. J Am Chem Soc, 93(25): 6787-6793, 1971.
 23. Rosen M. J. Surfactants and Interfacial Phenomena, 3rd ed. Hoboken, John Wiley & Sons, New Jersey, 2004
 24. Rosen, M. J. Surfactants and interfacial phenomena, 2 ed. Hoboken, John Wiley & Sons, New York, 1989.
 25. Schott H., Effect of Inorganic Additives on Solutions of Nonionic Surfactants: X. Micellar Properties, Jour. of Coll. and Inter. Sci., 173 (2): 2265-277, 1995.
 26. Schott H., Han S.K., Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants II, Jour. of Pharm. Sci. 64(4): 658-664, 1975.
 27. Siew D.C.W., Cooney R.P., Taylor M.J., Eastal A.J., J. Chem. Soc, Faraday Trans, 86: 1109-1112, 1990.
 28. Wahid J., Malik U., Puran Chand; Critical micelle concentration of non-ionic surfactants by polarographic and spectrophotometric methods-A comparative study, Journal of the American Oil Chemists' Society. 46(6): 285-288, 1969.
 29. Weissenborn P. K., Pugh R.J., Surface Tension of Aqueous Solutions of Electrolytes: Relationship with Ion Hydration, Oxygen Solubility, and Bubble Coalescence, J. Colloid Interface Sci., 184: 550-563. 1996.

SINTEZA KALIJ NITROHUMATA IZ LIGNITA

SYNTHESIS OF POTASIJUM NITROHUMATE FROM LIGNITE

Benjamin Čatović¹, Amira Cipurković¹, Aldina Kesic¹,
Nadira Ibrišimović- Mehmedinović¹, Almir Šestan¹

Sažetak

Dosadašnja istraživanja pokazala su da se sve vrste ugljeva mogu oksidirati s tim što se najlakše oksidiraju mrki ugljevi, naročito ligniti, a znatno teže ugljevi višeg stupnja karbonifikacije (kameni ugljevi i antraciti). Oksidacijom ugljeva (najčešće HNO_3) nastaju huminske kiseline tj. dolazi do obogaćivanja ugljeva huminskim kiselinama. Ukoliko se oksidirani lignit tretira rastvorom neke baze (KOH, NaOH, NH_4OH), tj. neutralizira, nastaju humati, proizvodi slični humusu, koji se mogu primijeniti u poljoprivredi za proizvodnju organo-mineralnih đubriva. Pri intenzivnoj poljoprivrednoj proizvodnji neophodno je da se u zemljište, pored mineralnih đubriva unose i organska đubriva. Poseban efekat postiže se upotrebom ovih đubriva u zemljištima siromašnim huminskim supstancama.

U istraživanju je korišten lignit sa rudnog kopa "Šikulje", rudnika lignita "Kreka". Lignit koji je korišten u eksperimentu je uzet sa krovnog sloja otkopa i usitnjen na granulacijsku veličinu 0-15 mm. Za potrebe eksperimenta, lignit je dodatno prosijan u laboratoriji na granulacijsku veličinu 0-5 mm, a za postizanje najboljih rezultata prethodno je osušen u sušnici na temperaturi 105°C. Postupkom neutralizacije oksidiranog lignita pomoću KOH, pri različitim uvjetima neutralizacije, izolovan je kalij-nitrohumat što je potvrđeno FTIR metodom. U svim uzorcima kalij-nitrohumata određen je sadržaj huminskih kiselina po acetatnoj metodi. Sadržaj K_2O određivan je primjenom standardne ICP-OES metode. U svim uzorcima kalijum nitro humata određen je i sadržaj nitrogena po Kjeldahlmetodi. Na osnovu dobijenih rezultata analize sintetiziranog organo-mineralnog đubriva utvrđeni su optimalni uvjeti sinteze u ovisnosti od koncentracije KOH, volumena upotrijeb-

¹ Prirodno –matematički fakultet, Univerzitet u Tuzli

ljene otopine KOH kao i dužine trajanja procesa neutralizacije oksidiranog lignita.

Ključne riječi: lignit, humati, huminska kiselina, fertilizeri.

Abstract

Previous studies have shown that all types of coal can be oxidized therewith is most easily oxidized brown coal, particularly lignite, and much harder coals what higher degree carbonification (stone coal and anthracite). Coal oxidation (usually HNO_3) formed humic acids, ie. there is enrichment inhumic acid. If oxidized lignite treated with solution of base (KOH, NaOH, $\text{NH}_4 \text{OH}$), ie. neutralized, occurring humate, products similar to humus, which can be applied in agriculture for the production of organo-mineral fertilizers. In intensive farming it is necessary to apply organic fertilizers into the soil, in addition to mineral fertilizers. A special effect is achieved by use of these fertilizers in the soil with low content of humic substances.

This study used the lignite on mine "Šikulje" as part of lignite mine "Kreka". Lignite, which is used in the experiment was excavated from the roof mine layers and fragmented to the granulation size of 0-15 mm. For the purposes of the experiment, lignite is further sieved in the laboratory on the granulation size of 0-5 mm, and for best results pre-dried in an oven at 105°C. Neutralizing of oxidized lignite using KOH, with different conditions of neutralization, formed potassium nitrohumat, such as confirmed with FTIR method. In all samples of potassium nitrohumate was determined content of humic acids by acetic method. The content of K_2O was determined using standard ICP-OES method. In all samples of potassium nitrohumate is determined the content of nitrogen by Kjeldahl method. Based on the results of analysis synthesized organo-mineral fertilizer were determined optimal conditions of synthesis depending on the concentration of KOH, the volume used KOH solution and the length of the neutralization process.

Key word: lignite, humates, humic acid, fertilizers.

1. UVOD

Sve intenzivnija poljoprivredna proizvodnja postavila je gnojdbu u prvi plan gdje apsolutnu prevlast dobivaju mineralna đubriva visoke koncentracije. To je, međutim, impliciralo i neke značajne negativne posljedice, pa se počinje tražiti rješenje u dobivanju takvog fertilizatora koje bi osim visoke djelotvornosti u isto vrijeme štitilo i u njemu sadržana hraniva od ispiranja i štetnih promjena. Time je skrenuta pažnja na ugalj kao moguću interesantnu sirovinu.

Mikrograda lignitskog uglja i hemijska svojstva, sposobnost da može vezati druge organske i razne anorganske spojeve u jonskom i molekularskom obliku, fizikalnim i hemijskim silama različite jačine, čini lignitski ugalj vrlo povoljnom sirovinom za proizvodnju organsko-mineralnog đubriva. Glavna biljna hraniva (N, P i K) moraju biti vezana u obliku koji će omogućiti njihovo usvajanje od strane biljaka, ali i spriječiti lako ispiranje ili štetne promjene na biljkama i u zemljištu. Na taj način se mogu dobiti tržišni proizvodi, odnosno složena đubriva, koja zadovoljavaju aktuelne zahtjeve u proizvodnji tzv. zdrave hrane, očuvanja i zaštite kvaliteta svih komponenti okoliša, ali je najvažnije da sa upotrebom ovakvih đubriva dolazi do stalnog poboljšavanja kvalitativnih i produktivnih svojstava zemljišta. Huminske kiseline se asociraju sa mineralnom frakcijom tla, formirajući koloidne komplekse humus-glina i humus-mulj. Ovi agregati povećavaju kohezivne sile koje uzrokuju privlačenje komponenata gline i vrlo finih čestica tla. Na taj način se fiziološka funkcija huminskih kiselina očituje u njihovom uticaju na oksidativnu razmjenu i pojačavanje energetskog potencijala biljnog organizma. Važno je istaći da oksidacijom ugljeva nastaju huminske kiseline tj. dolazi do obogaćivanja ugljeva huminskim kiselinama. Ugalj se najčešće oksidira rastvorom nitratne kiseline pri čemu se dobiva oksidovani lignit obogaćen huminskim kiselinama. Međutim, ako se oksidovani lignit tretira rastvorom neke baze (npr. NaOH, KOH, NH₄OH), tj. neutrališe, nastaju humati, proizvodi slični humusu, koji se mogu primijeniti u poljoprivredi za proizvodnju organo-mineralnih đubriva. Poseban efekat postiže se upotrebom ovih đubriva u zemljištima siromašnim huminskim supstancama. Pored kalij-nitrohumata kao nusprodukt u reakciji neutralizacije oksidiranog lignita nastaje i kalij

nitrat, KNO_3 , koji se veoma dugo upotrebljava kao sastojak fertilizatora. Fertilizatori koji u svom sastavu imaju KNO_3 su poznati pod imenom „miješani fertilizatori“ i uobičajeno je njihovo obogaćivanje drugim nutrijentima kako bi zadovoljili sve uvjete potrebne za pravilan rast i razvoj biljaka.

2. MATERIJAL I METODE

U istraživanju je korišten lignit sa rudnog kopa „Šikulje“, rudnika lignita „Kreka“. Lignit koji je korišten u eksperimentu je uzet sa krovno sloja otkopa i usitnjen u drobilici na granulacijsku veličinu 0-15 mm. Za potrebe eksperimenta, lignit je dodatno prosijan u laboratoriji na granulacijsku veličinu 0- 5 mm, a za postizanje najboljih rezultata prethodno je osušen u sušnici na temperaturi 105°C.

U istraživanju su ispitivani parametri neutralizacije oksidiranog lignita pomoću KOH kao neutralizacijskog sredstva pri procesu sinteze kalij-nitro humata sa posebnim osvrtom na sadržaj huminskih kiselina, kalija i nitroгена u sintetiziranom kalij nitrohumatu. Ispitivani parametri su:

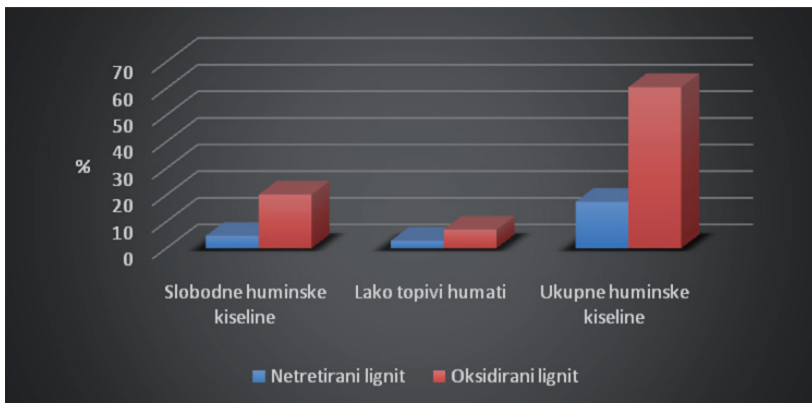
- a) uticaj koncentracije KOH
- b) uticaj dužine trajanja neutralizacije i
- c) uticaj zapremine rastvora KOH

U svim uzorcima kalijevog-nitrohumata određen je sadržaj kalija-primjenom standardne ICP-OES metode i nitrogena primjenom Kjeldahl metode. Osim toga, kod svih ispitivanih uzoraka, određen je i sadržaj huminskih kiselina po acetatnoj metodi.

3. OBOGAĆIVANJE SIROVOG LIGNITA HUMINSKIM KISELINAMA POSTUPKOM OKSIDACIJE I NJEGOVA NEUTRALIZACIJA

Sadržaj huminskih kiselina u ugljevima je vrlo različit. Na osnovu radova brojnih istraživača, utvrđeno je da većina ugljeva sadrži malu količinu huminskih kiselina, čak ispod 10%. Sirovi lignit može se obo-

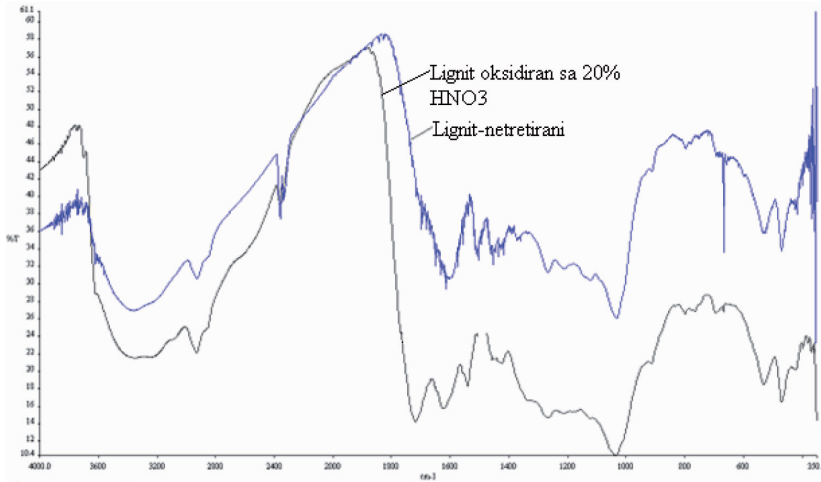
gatiti huminskim kiselinama postupkom oksidacije, kao npr: dejstvom vazduha, obradom kiselim oksidacijskim sredstvima (npr: HNO_3) ili tretiranjem nekim oksidacijskim sredstvima u baznoj sredini (npr: vazduh, hidrogen-peroksid, kalij permanganat i dr.). Prednost oksidacije lignita pomoću nitratne kiseline je u tome što, pored obogaćivanja huminskim kiselinama, dolazi i do povećanja sadržaja nitrogena. Naša istraživanja pokazuju da istraživani lignit, sadrži 17,5% ukupnih huminskih kiselina. U cilju povećanja sadržaja huminskih kiselina, uzorci lignita oksidovani su pomoću 125 mL 20% HNO_3 u trajanju 24h na sobnoj temperaturi. Dobijeni produkt je nakon završetka reakcije uparen na vodenom kupatilu a zatim sušen u sušnici na 105 °C. Produkt je analiziran na sadržaj frakcija huminskih materija, a rezultati su prikazani u slici 3.1.



Slika 3.1. Ispitivanje uticaja oksidacije lignita na sadržaj frakcija huminskih materija

Može se uočiti porast sadržaja svih frakcija huminskih materija. Sadržaj ukupnih huminskih kiselina u oksidiranom lignitu iznosi 60,55% što je za 245% više nego u netretiranom lignitu (17,5%). Slični odnosi su i kod preostale dvije frakcije huminskih materija. Sadržaj slobodnih huminskih kiselina u oksidiranom lignitu iznosi 20,2% što je za 330% više u odnosu na netretirani lignit (4,69%). Značajan je i porast sadržaja lako topivih humata kojih je u oksidiranom lignitu (7,03%) za 246% više nego u netretiranom lignitu (2,03%). Na slici 3.2. su predstavljeni rezultati određivanja strukture FTIR metodom, tj. sadržaja

funkcionalnih skupina u netretiranom (matičnom supstratu) lignitu i lignitu koji je tretiran sa 20% HNO_3 .



Slika 3.2. FTIR-analiza matičnog i oksidiranog lignita

FTIR spektar korištenog lignita (slika 3.2.) pokazuje tipičnu infracrvenu karakterizaciju organske materije u mlađim ugljevima, što je potvrđeno i literaturnim podacima, uključujući alifatske C-H valencijske vrpce na 2924 cm^{-1} i 2856 cm^{-1} , C=C ili C=O valencijske vrpce aromatskog prstena na 1610 cm^{-1} i 1505 cm^{-1} , kao i alifatske C-H valencijske vrpce na 1455 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} i 822 cm^{-1} .

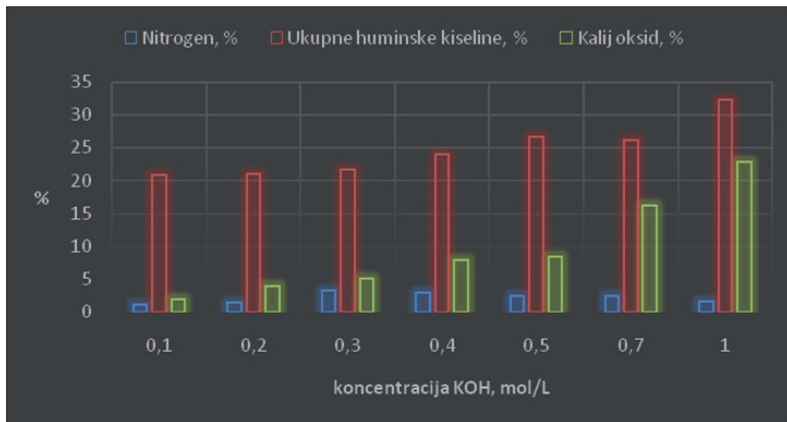
U cilju dobijanja kalij nitrohumata oksidirani lignit je podvrgnut procesu neutralizacije. Neutralizacija oksidiranog lignita izvršena je sa rastvorima KOH različitih koncentracija (0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,7; 1,0 mol/L) na temperaturi 20°C , u vremenu od 24 h pri zapremini rastvora KOH od 125 mL¹⁵. Pri dobijanju kalij nitrohumata je bitan kako sadržaj huminskih kiselina tako i sadržaj biogenih elemenata, kalija i nitrogena. Dobijeno je pet rastvora kalij nitrohumata koji su upareni do suha na vodenom kupatilu, a zatim sušeni u sušnici na 105°C . U dobijenim proizvodima kalij nitrohumata je određen sadržaj huminskih kiselina, kalij-oksida i nitrogena.

4. ODREĐIVANJE OPTIMALNIH UVJETA ZA SINTEZU KALIJEVOG NITROHUMATA NA BAZI LIGNITA

4.1. Ispitivanje uticaja koncentracije KOH na neutralizaciju oksidiranog lignita

U cilju ispitivanja bilo je potrebno odrediti optimalnu koncentraciju KOH za proizvodnju kalijevog-nitrohumaata.

Uticaj koncentracije KOH na neutralizaciju ispitivan je na taj način što je koncentracija kalij hidroksida mijenjana, a ostali parametri neutralizacije su održavani konstantnim.



Slika 4.1.1. Uticaj koncentracije KOH na sadržaj huminskih kiselina, nitrogena i kalij oksida u kalij nitrohumuatu

Rezultati određivanja sadržaja ukupnih huminskih kiselina u uzorcima kalij nitrohumaata (slika 4.4.1.) pokazuju da je najviše huminskih kiselina (32,38%) izolovano iz uzoraka koji su tretirani sa 1M rastvorom KOH, a najmanje huminskih kiselina (20,83%) sadrže uzorci tretirani sa 0,1M KOH. Na osnovu ovih rezultata može se izvesti zaključak da sa porastom koncentracije kalij hidroksida dolazi do blagog povećanja koncentracije huminskih kiselina u kalij nitrohumuatu. Sadržaj nitrogena u ispitivanim uzorcima kalij-nitro-humaata se kreće u intervalu od 1,14% do 3,28%. Najveća koncentraciju nitrogena (3,28%) zabilježena je u uzorku koji je dobiven neutralizacijom oksidiranog lignita

sa 0,3 M rastvorom KOH. Osim toga, za interval koncentracija rastvora KOH (0,4-1,0 mol/L) postoji obrnuta proporcionalnost između sadržaja nitrogena u kalij nitrohumatu i koncentracije KOH.

Sa porastom koncentracije KOH (slika 4.1.1.) dolazi do povećanja sadržaja kalij oksida u kalij nitrohumatu, tako da pri koncentraciji KOH od 1,0 mol/L dostiže maksimum (22,95%). Ovi rezultati su u skladu sa sličnim istraživanjima koja su vršena na lignitu kosovskog rudnog basena. Rezultati ispitivanja uticaja koncentracije KOH na neutralizaciju oksidovanog lignita pokazali su da se najbolji efekti neutralizacije, u pogledu sadržaja K_2O , postižu upotrebom 1M KOH. Međutim pri toj koncentraciji KOH prilično je nizak sadržaj N_2 (1,74%), tako da je za dalja istraživanja uzeta 0,7M KOH, pri kojoj je i sadržaj ukupnih huminskih kiselina blizak maksimalnom. Pri ovoj koncentraciji KOH postignuti su optimalni sadržaji ispitivanih komponenata. Iz razmatranja su izuzeti rezultati koji predstavljaju minimalne i maksimalne vrijednosti, zbog smanjenja procenta pogreške kod analize takvih uzoraka.

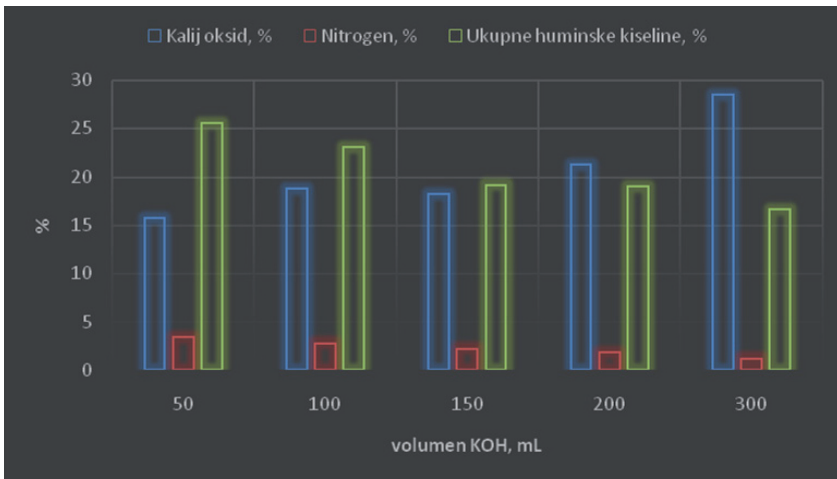
4.2. Ispitivanja uticaja volumena rastvora KOH na neutralizaciju oksidiranog lignita

Uticaj zapremine rastvora KOH na neutralizaciju oksidovanog lignita ispitivan je na taj način što su u pet uzoraka, sa po 10g oksidiranog lignita, mijenjani volumeni KOH (50, 100, 150, 200 i 300 mL), a ostali parametri su održavani konstantnim (koncentracija KOH- 0,7 mol/L; zapremina rastvora KOH od 125 mL i temperatura 20°C).

Na taj način dobijeno je sedam rastvora kalij nitrohumata, koji su uparavani do suha na vodenom kupatilu, a zatim sušeni u sušnici na 105°C. U dobijenim produktima kalij nitrohumata određen je sadržaj huminskih kiselina, te biogenih elemenata, kalija i nitrogena. Rezultati ovih ispitivanja (slika 4.2.1.) pokazuju da promjena volumena rastvora KOH utiče na sadržaj huminskih kiselina, te na sadržaj biogenih elemenata kalija i nitrogena.

Ispitivanja uticaja volumena rastvora KOH na sadržaj huminskih kiselina u kalij-nitro-humatu pokazala su da se sadržaj huminskih kiselina kreće u intervalu od 16,63% do 25,55% i da je u obrnutoj propor-

cionalnosti sa povećanjem volumena 0,7M KOH. Najviše huminskih kiselina je dobijeno pri volumenu KOH od 50 mL (25,55%) a najmanje pri volumenu KOH od 300 mL. Mogući uzrok ove pojave može biti u tome što je pri većem volumenu KOH došlo do odvijanja međureakcija pri kojima je pri volumenu KOH od 50 mL zadovoljen stehiometrijski odnos između kiselinskih zaostataka HNO_3 oksidiranog lignita i rastvora KOH korištenog u procesu neutralizacije.



Slika 4.2.1. Uticaj volumena KOH na sadržaj huminskih kiselina, nitroгена i kalij oksida u kalij nitrohumatu

Sadržaj kalija u proizvodima kalij-nitro-humata se kreće u intervalu od 15,76% pri volumenu od 50 mL do 28,53% pri volumenu KOH od 300 mL. Može se zapaziti da sa povećanjem volumena KOH dolazi da povećanja sadržaja kalija, pri čemu jedan dio detektovanog kalija potiče i od KNO_3 koji nastaje kao nusprodukt reakcije oksidacije lignita nitratnom kiselinom. Slična situacija kao i sa sadržajem ukupnih huminskih kiselina je i sa sadržajem nitroгена koji se kreće u intervalu od 1,22% do 3,44% gdje je najveći sadržaj nitroгена zabilježen pri volumenu KOH od 50 mL (3,44%) a najmanji pri volumenu KOH od 300 mL (1,22%).

Prema rezultatima analize uticaja volumena KOH (slika slika 4.2.1.) može se zaključiti da je volumen od 100 mL 0,7 M rastvora KOH op-

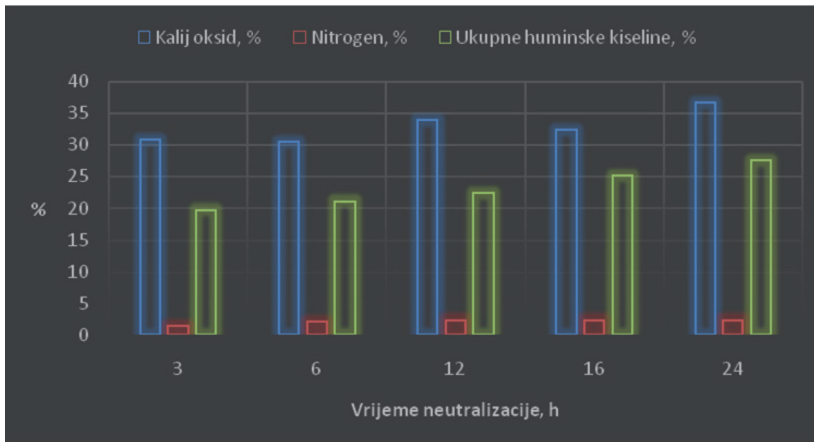
timalan za sadržaj huminskih kiselina (koji je za svega 9,47% manji nego pri volumenu od 50 mL). Isto tako, volumen od 100 mL 0,7M KOH se može smatrati i optimalnim za sadržaj kalija (ako iz razmatranja izuzmemo maksimalne vrijednosti radi eliminacije pogreške) i sadržaj nitrogena (za 22,4% manji nego sadržaj nitrogena pri volumenu KOH od 50 mL).

4.3. Ispitivanja uticaja dužine trajanja neutralizacije oksidiranog lignita

Ispitivanje uticaja dužine trajanja reakcije na neutralizaciju oksidiranog lignita vršeno je na taj način što je u pet uzoraka, sa po 10 g oksidovanog lignita, neutralizacija vremenski ograničena na 3, 6, 12, 16 i 24 sata, a ostali parametri su održavani konstantnim (koncentracija KOH- 0,7 mol/L; zapremina rastvora KOH – 125 mL i temperatura 20°C). Dobijeno je pet rastvora kalij nitrohumata koji su upareni do suha na vodenom kupatilu, a zatim sušeni u sušnici na 105°C. U dobijenim proizvodima kalij nitrohumata je određen sadržaj huminskih kiselina, kalij oksida i nitrogena.

Rezultati određivanja prikazani na slici 4.3.1. pokazuju da je sadržaj huminskih kiselina najveći kod uzoraka sa vremenom neutralizacije od 24h (27,58%) a najmanji kod uzoraka sa vremenom neutralizacije od 3h (19,81%). Pri različitom trajanju neutralizacije oksidiranog lignita dobiveni su proizvodi kalij nitrohumata sa različitim sadržajem biogenih elemenata, kalija i nitrogena.

Najveći sadržaj kalij oksida (36,76%) sadrže uzorci kalij nitrohumata kod kojih je proces neutralizacije trajao 24h, a najmanji sadržaj kalij oksida zabilježen je kod uzoraka kod kojih je proces neutralizacije trajao 6h (30,47%). Može se općenito zaključiti da sa porastom dužine trajanja procesa neutralizacije dolazi do povećanja sadržaja huminskih kiselina i kalij oksida. Kod sadržaja nitrogena je situacija nešto drugačija. Naime, maksimalan sadržaj je zabilježen kod uzoraka kod kojih je neutralizacija trajala 16h (2,47%). Sa povećanjem trajanja neutralizacije na 24h taj sadržaj nitrogena neznatno opada (2,42%) što predstavlja zanemarljivo malu razliku, dok najnižu vrijednost imaju uzorci kod kojih je neutralizacija trajala 3h (1,45%).



Slika 4.3.1. Uticaj dužine trajanja neutralizacije na sadržaj huminskih kiselina, nitrogena i kalij oksida u kalij nitrohumatu

Ispitivanjem dužine trajanja procesa neutralizacije oksidiranog lignita došlo se do zaključka da se maksimalan sadržaj huminskih kiselina i kalij oksida dobija pri neutralizaciji u periodu od 24h, dok se maksimalna koncentracija nitrogena dobija pri trajanju neutralizacije od 16h. S obzirom da je sadržaj nitrogena pri neutralizaciji od 24h neznatno niži od maksimalnog sadržaja pri neutralizaciji od 16h (svega 2,02% niža vrijednost) može se smatrati da je optimalna dužina trajanja neutralizacije 24h.

5. ZAKLJUČAK

Sadržaj ukupnih huminskih kiselina u oksidiranom lignitu iznosi 60,55% što je za 245% više nego u netretiranom lignitu (17,5%). Sadržaj slobodnih huminskih kiselina u oksidiranom lignitu iznosi 20,2% što je za 330% više u odnosu na netretirani lignit (4,69%). Značajan je i porast sadržaja lako topivih humata kojih je u oksidiranom lignitu (7,03%) za 246% više nego u netretiranom lignitu (2,03%). FTIR spektar korištenog lignita pokazuje tipičnu infracrvenu karakterizaciju organske materije u mlađim ugljevima.

Rezultati ispitivanja uticaja koncentracije KOH na neutralizaciju oksidovanog lignita pokazali su da se najbolji efekti neutralizacije, u pogledu sadržaja K_2O , postižu upotrebom 1 M KOH. Međutim pri toj koncentraciji KOH prilično je nizak sadržaj N_2 (1,74%), tako da se kao optimalna može uzeti 0,7M KOH, pri kojoj je i sadržaj ukupnih huminskih kiselina blizak maksimalnom. Prema rezultatima analize uticaja volumena KOH može se zaključiti da je volumen od 100 mL 0,7 M rastvora KOH optimalan za sadržaj huminskih kiselina (koji je za svega 9,47% manji nego pri volumenu od 50 mL). Isto tako, volumen od 100 mL 0,7M KOH se može smatrati i optimalnim za sadržaj kalija (ako iz razmatranja izuzmemo maksimalne vrijednosti radi eliminacije pogreške) i sadržaj nitrogena (za 22,4% manji nego sadržaj nitrogena pri volumenu KOH od 50 mL). Rezultati analize uticaja dužine trajanja neutralizacije pokazuju da je sadržaj huminskih kiselina najveći kod uzoraka sa vremenom neutralizacije od 24h (27,58%). Najveći sadržaj kalij oksida (36,76%) sadrže uzorci kalij nitrohumata kod kojih je proces neutralizacije trajao 24h, a najmanji sadržaj kalij oksida zabilježen je kod uzoraka kod kojih je proces neutralizacije trajao 6h (30,47%). Može se općenito zaključiti da sa porastom dužine trajanja procesa neutralizacije dolazi do povećanja sadržaja huminskih kiselina i kalij oksida. S obzirom da je sadržaj nitrogena pri neutralizaciji od 24h neznatno niži od maksimalnog sadržaja pri neutralizaciji od 16h (svega 2,02% niža vrijednost) može se smatrati da je optimalna dužina trajanja neutralizacije 24h.

6. LITERATURA

1. Milčić, Z., Mihalić, V., Mađarić, Z., Pajenk, F., (1971), Ugljen kao gnojivo, Monografija, Zagreb.
2. Van de Venter, H. A., Furter, M., Dekker, J., and Cronje, I. J., (1991), Stimulation of seedling root growth by coal-derived sodium humate: Plant and Soil, v. 138, p. 17-21.
3. Enev, V., Pospilova, L., Klučakova, M., Liptaj, T., Doskočil, L., (2014), Spectral Characterization of Selected Humic Substances, Original paper, Soil & Water Res., 9: 9-17.
4. Obreza, T. A., (Assistant Professor, Soil Science, Southwest Florida Research and Education Center, Immokalee.) (1989); Webb, R. G. (former Research Scientist and Professor); Biggs, R. H. - OCT 1989, (Fruit Crops Dept., Univ. of Florida Gainesville) Humate materials: their effects and use as soil amendments, The Citrus Industry.
5. Hayes, M.H.B., MacCarthy, P., Malcolm, R.L., and Swift, R.S., (editors), (1989), Humic substances II. In search of structure, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, UK.
6. Schwartz, D., Asfeld, L., and Green, R., (1965), The chemical nature of the carboxyl groups of humic acids and conversion of humic acids to ammonium nitrohumates: Fuel, v. 44, p. 417-424.
7. Petrović, M., Petrović, P., and Miličević, Z.(1997), Influence of parameters of lignite oxidation with nitric acid on yield of humic acids, University thought, IV(1), 57-59.
8. Pozin, M. E., (1986), Fertilizer Manufacture, Translated edition, MIR Publishers, Moscow.
9. Oikonomopoulos, I., Perraki, Th., Tougiannidis, N., (2010), FTIR Study of two Different Lignite Lithotypes From Neocene Achlada Lignite Deposits in NW Greece, Bulletin of the Geological Society of Greece.
10. CHU, M., Huan, Z., XU, B., Tao, F., Hui, D.,(2009), Preparation, characterization and salt-resistance of a coal based super absorbent composite, Mining Science and Technology (China).
11. Čatović, B., (2012), Uticaj huminskih kiselina u lignitu na mobilnost i biodostupnost elemenata tla, Doktorska disertacija, Univerzitet u Tuzli.

PČELINJI PROIZVODI KAO PRIRODNI IZVORI ANTIOKSIDANASA

BEE PRODUCTS AS NATURAL SOURCES OF ANTIOXIDANTS

Aldina Kesic¹, Aida Crnkić¹, Inela Zaimović¹, Almir Šestan¹,
Nadira Ibrišimović-Mehmedinović¹, Benjamin Čatović¹

Sažetak

Savremenim naučnim istraživanjima dokazano je da je oksidativni stres jedan od glavnih uzroka nastanka i razvoja različitih neizlječivih oboljenja kao što su: ateroskleroza, dijabetes, maligna oboljenja, srčani infarkt, moždani infarkt i druge teške i hronične bolesti. Slobodni radikali kao glavni uzročnici oštećenja biološki važnih molekula, poput proteina, nukleinskih kiselina i masti moraju u organizmu biti zadržani. Zbog toga je za organizam veoma značajno održavanje ravnotežnog odnosa između slobodnih radikala i antioksidanasa.

Antioksidansi su nutritivne i nenutritivne supstance koje mogu zaustaviti biološki destruktivne hemijske reakcije u hrani i živim organizmima.

Prema mjestu nastajanja antioksidansi značajni za ljudski organizam dijele se na: endogene i egzogene. Endogeni antioksidansi predstavljaju antioksidanse koji nastaju u ljudskom organizmu, dok se egzogeni unose putem hrane ili lijekova. Fenolna jedinjenja su jedna od najvažnijih grupa prirodnih egzogenih antioksidanasa, čija je aktivnost uslovljena strukturnim karakteristikama.

U novije vrijeme istraživanja su sve više usmjerena na prirodne izvore antioksidanasa koji pokazuju zaštitno djelovanje od oksidativnih oštećenja a u organizam se unose uglavnom putem prirodnih prehrambenih proizvoda kakvi su i pčelinji proizvodi. Med je primarni pčelinji proizvod koji ima najširu primjenu. Pored njega, primarne pčelinje proizvode predstavljaju polen, propolis, mliječ, pčelinji otrov, matice, drugi adultni oblici pčela i njihove larve. Većina ovih proizvoda se

¹ Opšta i neorganska hemija, Prirodno-matematički fakultet Univerziteta u Tuzli, Članovi UHTK

koristi u originalnom obliku, u kojem su ih kao primarne proizvode stvorile pčele ili kao dodaci prehranbenim, farmaceutskim i drugim proizvodima.

Antioksidansi prisutni u prirodnim prehranbenim proizvodima pokazuju jaču antioksidacijsku aktivnost u odnosu na sintetski dobivene.

1. UVOD

Antioksidansi

Antioksidansi su nutritivne i nenutritivne supstance koje mogu zaustaviti biološki destruktivne hemijske reakcije u hrani i živim organizmima. Postoje antioksidansi u hrani koji se uspješno bore sa slobodnim radikalima. Vitamini C i E spadaju u grupu najvažnijih antioksidanasa. To su prije svega sastojci voća i povrća (*Alaux et al. 2010, Al-Mamary et al. 2002, Alzahrani et al. 2012*). Antioksidansi produžavaju trajnost prehranbenih proizvoda štiteći ih od kvarenja prouzrokovano oksidacijom, kao što su užeglost masti i promjena boje. U malim količinama imaju sposobnost da spriječe oksidaciju nekih sastojaka hrane, a da ne utiču na promjenu svojstava hrane (*Alzahrani et al. 2012 Antony et al. 2000*). Voće koje je tamno-plave i ljubičaste boje sadrži antocijane, koji takođe ispoljavaju dejstvo protiv slobodnih radikala (*Bertoncelj et al. 2007, Bogdanov 2002, Bogdanov 2011*). Kafa je poznata po svojim antioksidativnim sposobnostima, tako da ima značajan uticaj u prevenciji dijabetesa, ateroskleroze, kancera, a takođe pokazuje i antimutagenu aktivnost (*Bogdanov et al. 2008, Borrelli et al. 2002*). Med i ostali pčelinji proizvodi predstavljaju značajne izvore prirodnih antioksidanasa koji pokazuju jaču aktivnost od sintetski dobivenih.

Med je slatka, gusta, sirupasta, aromatična, polutečna ili kristalizirana supstancija. Prema botaničkom porijeklu razlikuje se više vrsta meda: Amorfin med (*Amorfa, Amorpha fruticosa*); Bagremov med (*Bagrem, Robinia pseudoacacia*); Dračin med (*Drača, Paliurus spina-christi*); Facelijin med (*Facelija, Phacelia tanacetifolia*); Heljdin med (*Heljda, Fagopyrum esculentum L.*); Kaduljin med; Kestenov med; Lavandin

med; Lipov med; Malinov med; Maslačkov med; Med od bjelogorične medljike; Med od crnogorične medljike; Med od matičnjaka; Metvičin med (Metvica, *Mentha*); Repičin med (Repica, *Brassica napus var. oleifera* L.); Ružmarinov med (Ružmarin, *Rosmarinus Officinalis* L.); Suncokretov med (Suncokret, *Helianthus annuus* L.); Vrbov med (Vrba, *Salix* L.); Vrijeskov med (Vrijes, *Erica* L.) (Crane & Heinemann 1975). Prema konzistenciji med može biti: nektarski med, med medljikovac, kremasti med i ekspresni med. Prema sezoni ispaše pčela, med može biti: proljetni, ljetni i jesenji. Zavisno od postupka dobijanja med se dijeli na: vrcani (dobija se vađenjem meda iz sača koje su sagradile pčele centrifugalnom silom); topljeni (dobija se zagrijavanjem zdrobljenog sača); Muljani (dobija se hladnim gnječenjem sača u i spada u najzdravije vrste meda) (Crane & Walker 1985).

Hemijski sastav meda razlikuje se ovisno o geografskom području na kojem su pčele sakupljale nektar, kao i o njegovom botaničkom porijeklu. Po konzistenciji, svježi med je gusta, prozirna polutečna masa koja postepeno kristalizira dok se ne stvrdne. Primarno, med predstavlja vodeni rastvor invertnog šećera (glukoze, fruktoze), koji sadrži i druge saharide (saharoza, maltoza), enzime (invertaza, katalaza, glukoza-oksidaza i fosfataza), amino- i druge organske kiseline, polifenole, produkte Maillardove reakcije, hormone, vitamine (tiamin, riboflavin, piridoksal fosfat, L-askorbinska kiselina, pantotenska, nikotinska i folna kiselina, kao i biotin) i minerale (Čakarić 2009). Glavni sastojci meda jesu karbohidrati koji čine 95 – 99 % suhe supstancije, ovisno o vrsti. Voda je nakon karbohidrata drugi značajan sastojak meda. Med pčele medarice sadrži i niz organskih kiselina. Mravlja kiselina npr. u medu je prisutna u količini od 10%. Pored mravlje kiseline med sadrži i oksalnu, jantarnu, limunsku, vinsku, mliječnu, glukonsku, piroglutaminsku, maleinsku, valerijansku i benzoevu kiselinu (Daglia et al. 2004). U medu su nađeni i proteini: albumini, globulini i peptoni koji zajedno čine polovinu koloidnih supstanci u medu (Flanjak & Primorac 2011). Med sadrži, u malim količinama i polifenole, kao što su flavonoidi i fenolne kiseline, koji predstavljaju najznačajnije antioksidanse u prisutne u medu. Od nefenolnih supstancija sa antioksidacijskom aktivnošću pored askorbinske, glukonske kiseline, hidrogen peroksida, produkata Maillardove reakcije i proteina, posebno je zna-

čajan hydroxymethylfurfural (HMF). Sadržaj HMF-a u medu važan je parametar pri određivanju kvaliteta meda, njegove starosti, antioksidacijske aktivnosti, kao i gubitka njegove nutritivne vrijednosti (*Gonzales et al. 1999, Jerković et al. 2010*).

Med je primarni pčelinji proizvod koji ima najširu primjenu. Pored njega, primarne pčelinje proizvode predstavljaju polen, propolis, mleč, pčelinji otrov, matice, drugi adultni oblici pčela i njihove larve, koji su također prirodni izvori antioksidanasa. Na osnovu dosadašnjih istraživanja poznato je da mnoge biljke sintetiziraju fitohemijske supstancije sa antioksidacijskom aktivnošću, koje su veoma bitne za odbranu čovječijeg organizma od radikala. Sakupljajući nektar iz takvih biljki pčele prenose bioaktivne komponente u med.

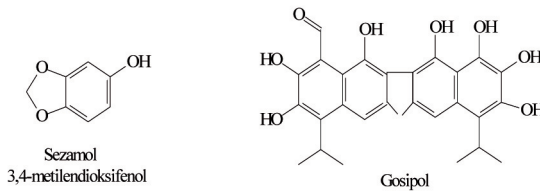
Med koji proizvode pčele koristeći nektar i druge dijelove različitih vrsta biljaka značajan je izvor antioksidanasa i drugih fitohemikalija za ljudski organizam. U širem smislu ova jedinjenja spadaju u „aditive hrane“, a svaki antioksidans koji se koristi mora biti odobren propisima koji važe za taj proizvod. Užeglost nastaje zbog oksidacijskog razlaganja masnih kiselina. Ovu pojavu aktivira svjetlost (naročito UV), prisustvo kiseonika i prisustvo metala (Pb, Cu, Fe) koji djeluju katalitički (*Kazazić 2004, Krell 1996, Le Blanc et al. 2009*). Antioksidativni kapacitet meda linearno je povezan s bojom meda. Tamnije vrste meda imaju znatno veći antioksidativni kapacitet od svjetlijih vrsta.

Za održavanje homeostaze organizma postoji potreba za kontinuiranom regeneracijom antioksidativnih kapaciteta, jer se u suprotnom javlja oksidativni stres što rezultira patofiziološkim promjenama. Oksidativni stres je stanje prekomjernog stvaranja slobodnih radikala, odnosno gubitak ravnoteže stvaranja i razgradnje slobodnih radikala (*Lopez-Galilea et al. 2008*). Med sadrži fenolne i nefenolne supstancije sa antioksidacijskim potencijalom te u malim količinama i polifenole, kao što su flavonoidi i fenolne kiseline, koji mogu djelovati kao prirodni antioksidansi. Upravo zbog sadržaja raznolikih fenolnih spojeva med predstavlja izvrstan i prirodan izvor antioksidansa. Antioksidans je dakle svaka hemijska vrsta prisutna in vivo u maloj koncentraciji koja sprječava oštećenje biološkog materijala slobodnim radikalima. Glavna karakteristika antioksidanasa je sposobnost hvatanja, odnosno neutraliziranja slobodnih radikala (*Lopez-Galilea et al. 2008*).

Antioksidansi mogu biti porijeklom iz ljudskog organizma ili iz okruženja. Takođe, postoje i vještački antioksidansi koji se dodaju namirnicama u industrijskoj proizvodnji kako bi se spriječio proces oksidacije i propadanja hrane (Malisan & Maltini 1999). Antioksidansi se prema nivou i načinu djelovanja u ljudskom organizmu dijele na:

- preventivne antioksidanse,
- "skevendžer" antioksidanse i
- "reparacione" antioksidanse.

Preventivni antioksidansi sprječavaju nastanak slobodnih radikala. "Skevendžer" antioksidansi posjeduju sposobnost da "hvataju" slobodne radikale, a "reparacioni" antioksidansi djeluju posebnim mehanizmima, obnavljajući ili uklanjajući oštećene vitalne biomolekule koji nastaju u uslovima oksidativnog stresa. U "reparacione" antioksidanse ubrajaju se fosfolipaze, proteaze, enzimi koji obnavljaju DNK, transferaze, itd. Prema mjestu nastajanja antioksidansi značajni za ljudski organizam dijele se na: endogene i egzogene. Endogeni antioksidansi predstavljaju antioksidanse koji nastaju u ljudskom organizmu, dok se egzogeni unose putem hrane ili lijekova (Malisan & Maltini 1999, Munro 1943, Naidu et al. 2008).

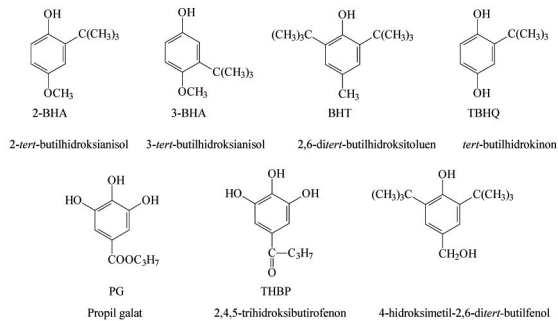


Slika 1. Prirodni antioksidansi

Sintetski fenolni antioksidansi:

- Butilirani hidroksi anisol (BHA)
- Butilirani hidroksi toluen (BHT)
- Propil galat (PG)
- Tercijarni butil hidrokinon (TBHQ)

Strukture nekih sintetskih fenolnih antoksidanasa prikazani su na Slici 2.:



Slika 2. Sintetski antioksidansi

Antioksidansi se takođe dijele na primarne i sekundarne (*Parsho-tam 1987, Perez et al. 2006*). Antioksidacijska aktivnost je u korelaciji sa sadržajem ukupnih fenola i bojom meda, pa prema tome tamniji med koji sadrži više ukupnih fenola, ima i veću antioksidacijsku aktivnost. Fenolni spojevi u medu zapravo su flavonoidi i fenolne kiseline te med upravo zbog sadržaja raznolikih fenolnih spojeva predstavlja izvrstan i prirodan izvor antioksidansa (*Persano & Piro 2004, Pihler 2009*). Flavonoidi u medu su važni jer određuju boju meda, aromu i okus te imaju koristan efekat na zdravlje (*Piljac-Žegarac et al. 2009*). Glavni flavonoidi u medu su: pinocembrin, kamferol, kvercetin, krizin, pinobaksin i galagin.

2. MATERIJAL I METODE

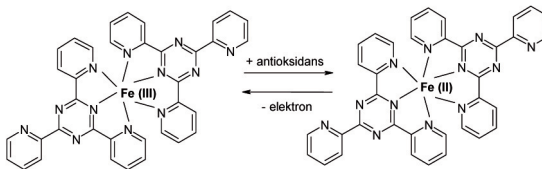
Spektrofotometrijske metode analize pri određivanju antioksidacijske aktivnosti meda

Mnogi testovi „totalnog antioksidativnog kapaciteta“ korišteni do danas mjere sposobnost plazme da se opire oksidativnim djelovanjima reaktivnih vrsta ciljano proizvedenih u reakcionoj smjesi. Testovi koji mjere antioksidativno djelovanje neenzimatske odbrane u biološkim tečnostima, mogu biti od koristi jer pokazuju sposobnost zaštite

od oksidativnih oštećenja (Ramalakshmi et al. 2009, Rogulja 2009, Sanchez-Gonzalez et al. 2005). Za određivanje antioksidacijskog kapaciteta koriste se direktne metode (ORAC metoda, određivanje antioksidacijskog kapaciteta s karotenom) i indirektne metode (DPPH, ABTS⁺, FRAP). Najraširenija metoda za mjerenje antioksidacijske aktivnosti bazirana na prijenosu elektrona jest FRAP gdje se mjeri redukcija žuto obojenog TPTZ-a (željezo 2,4,6-tripiridil-s-triazina) u plavo obojeni produkt. CUPRAC (engl. *Copper Reduction Assay*) kao varijacija FRAP metode koja umjesto željeza koristi bakar bazirana je također na prijenosu elektrona (Susman 2011, Šamec 2013). Spektrofotometrijske metode za mjerenje antioksidacijske aktivnosti su i metode koje mjere količinu produkta oksidacije sa i bez prisutnosti testiranog ekstrakta.

Određivanje ukupnog antioksidacijskog kapaciteta meda FRAP metodom

FRAP metoda pripada grupi metoda kojima se određuju antioksidativna svojstva koja se zasnivaju na transferu elektrona. Ove metode mere kapacitet antioksidansa da redukuju prisutnu oksidativnu komponentu uz promjenu boje koja se određuje spektrofotometrijski. Stepenn promjene boje je proporcionalan koncentraciji antioksidanasa (Taranov 2006, Vorgić 2007). FRAP metoda se zasniva na sposobnosti fenolnih supstanci, rastvornih u vodi, da redukuju Fe³⁺ do Fe²⁺. Nastali Fe²⁺ sa TPTZ reagensom (2,4,6-tripiridil-s-triazin) stvara plavo obojeni kompleks čiji se apsorpcijski maksimum očitava na 593 nm (Slika 3). Reakcija nije specifična. Rezultati su izraženi kao μmol Fe ekvivalenta (Fe)/mL uzorka (Imeljčić 2007, Zelenković 2012).



Slika 3. Mehanizam djelovanja FRAP reakcije

Koncentracija antioksidanasa računa se prema izrazu:

$$X = \frac{Y - 0,0243}{0,0011}$$

Gdje je:

X – koncentracija antioksidanasa

Y– izmjerena prosječna apsorpcija za uzorak.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Kvalitet meda kao i njegov hemijski sastav mogu se dovesti u direktnu vezu sa načinom prerade meda, uslovima skladištenja, kao i temperaturama obrade meda. Sastav i svojstva meda ovise prije svega od kvaliteta tla, klime i od broja različitih vrsta biljaka sa kojih je ubran nektar.

Brzina kristalizacije meda zavisi od temperatutnih oscilacija unutar prostorije u kojoj je med smješten.

U Tabeli 1. prikazano je botaničko i geografsko porijeklo analiziranih uzoraka meda, i godina proizvodnje.

Uzorak broj	Botaničko porijeklo	Geografsko porijeklo	Godina proizvodnje
1.	Livadski	BEEMED	2013
2.		Janja	
3.			
4.		BEEMED	
5.		GRUDE	
6.		BEEMED	
7.		Banovići	
8.			
9.			
10.		Zavidovići	

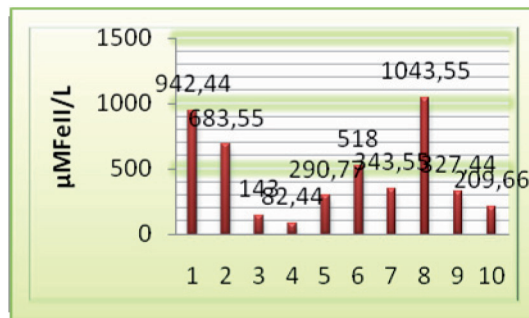
Tabela 1. Botaničko i geografsko porijeklo analiziranih uzoraka meda

Rezultati određivanja antioksidacijske aktivnosti u svježim, netretiranim uzorcima meda prikazani su u Tabeli 2.:

	Antioksidacijska aktivnost ($\mu\text{MFe}^{\text{II}}/\text{L}$)
1.	942,44
2.	683,55
3.	143
4.	82,44
5.	290,77
6.	518
7.	343,55
8.	1043,55
9.	327,44
10.	209,66

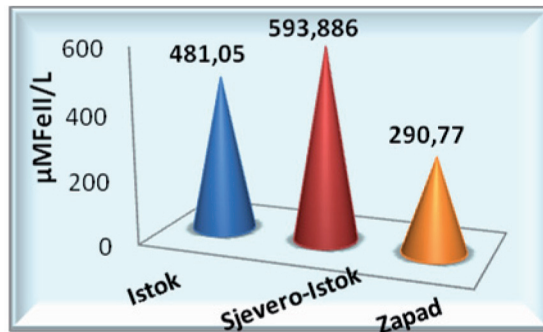
Tabela 2. Netretirani uzorci meda

Antioksidacijske aktivnosti vezane su za prevenciju mnogih bolesti kao što su rak, dijabetes, ateroskleroza, katarakta i hronična neurološka stanja. Ispitivanjem antioksidacijske aktivnosti meda ispituje se ustvari njegovo anti-kancerogeno i anti-aterosklerozno djelovanje. FRAP analiza ispitivanih uzoraka meda pokazala je da se ukupna antioksidacijska aktivnost kreće od 82,44 $\mu\text{MFe}^{\text{II}}/\text{L}$ u uzorku livadskog meda sa područja opštine Tuzla, do 1043,55 $\mu\text{MFe}^{\text{II}}/\text{L}$ u uzorku livadskog meda sa područja opštine Banovići Slika 4.:



Slika 4. Ukupna antioksidacijska aktivnost analiziranih uzoraka meda

Geografsko porijeklo je značajan parametar koji u velikoj mjeri može uticati na hemijski sastav meda. Uzorci sa sjevero-istočnog dijela BiH su najbogatiji izvor antioksidanasa, slijede uzorci iz istočnog dijela BiH, a nešto slabiji izvor antioksidanasa su uzorci meda iz zapadnog dijela BiH (Slika 5.).



Slika 5. Antioksiacijska aktivnost uzoraka meda različitog geografskog porijekla

Termalnom obradom analiziranih uzoraka meda antioksiacijska aktivnost u većini slučajeva se povećavala sa porastom temperature. Ovakav podatak možemo objasniti činjenicom da se zagrijavanjem meda oslobađaju fenolne komponente u analiziranim uzorcima, te na taj način povećavaju ukupnu antioksiacijsku aktivnost meda. Slične rezultate dobili su i Choi et.al. 2006 g.

4. ZAKLJUČAK

Prema hemijskom sastavu med predstavlja prirodni proizvod koji sadrži prirodne antioksidanse. Med predstavlja pogodnu sredinu za stvaranje HMF-a, jer sadrži visoke koncentracije saharida (uglavnom heksoza), ima nisku pH vrijednost (sadrži organske kiseline) i nizak sadržaj vode. Kao potpuno prirodan proizvod med pokazuje izrazito antioksiacijsko djelovanje. Konzumiranje meda ima pozitivan uticaj na antioksiacijski odbrambeni sistem zdravih ljudi.

Većina stanica u našem organizmu sposobna je tolerirati blagi oblik neravnoteže antioksidansa ukoliko unosimo dovoljno antioksiacijskih

nutrijenata iz hrane. Termalnom obradom analiziranih uzoraka meda antioksidacijska aktivnost u većini slučajeva se povećavala sa porastom temperature. Zagrijavanjem meda oslobađaju se fenolne komponente u analiziranim uzorcima, te na taj način povećavaju ukupnu antioksidacijsku aktivnost meda. Što je temperatura veća antioksidacijska aktivnost se povećava za manji iznos.

5. LITERATURA

1. Alaux C, Ducloz F, Crauser D, Le Conte Y. Diet effects on honeybee immunocompetence. *Biol. Lett.* 2010; DOI:10.1098/rsbl.2009.0986
2. Al-Mamary M, Al-Meerri A, Al-Habori M. Antioxidant activities and total phenolics of different types of honey. *Nutrition research.* 2002; 22 (9): 1041-1047
3. Alzahrani HA. et al. Antibacterial and Antioxidant Potency of Floral Honeys from Different Botanical and Geographical Origins. *Molecules.* 2012; 17, 10540-10549
4. Antony SM, Rieck JR, Dawson PL: Effect of dry honey on oxidation in turkey breast meat. *Poult Sci* 2000;79:1846–1850.
5. Bertonec J. et al. Evaluation of the phenolic content, antioxidant activity and colour of Slovenian honey. *Food Chemistry.* 2007; 105, 822–828
6. Bogdanov S, Jurendic T, Sieber R, Gallmann P. Honey for Nutrition and Health: A Review. *J.Am..Coll.Nutr.* 2008; 27: 677-689
7. Bogdanov S. Harmonized Methods of the Internacional Honey Commission. Switzerland. 2002; 1-7
8. Bogdanov S. The honey book. *Bee Product Science.* 2011; 15-99
9. Borrelli RC, Visconti A, Mennella C, Anese M, Fogliano V. Chemical characterization and antioxidant properties of coffee melanoidins. *J. Agric. Food Chem.* 50 (2002) 6527–6533.
10. Crane E, Heinemann W. History of honey. London. 1975; pp 439-488
11. Crane E, Walker P. Important honeydew sources and their honeys. *Bee World.* 1985; 66 (3); 105-112
12. Čakarić D. Primjena cikličke voltometrije u određivanju antioksidativne aktivnosti bioloških uzoraka. Sveučilište u Zagrebu. Fakultet Kemijskog Inženjstva i Tehnologije, Sveučilišni Studij Primjenjene. Zagreb, 2009. 2-30
13. Daglia M, Racchi M, Papetti A, Lanni C, Gavoni S, Gazzani G. In vitro and ex vivo antihydroxyl radical activity of green and roasted coffee. *J. Agric. Food Chem.* 52 (2004) 1700–1704.

14. Flanjak I., Primorac LJ. Antioksidativni kapacitet –novi parametar u procjeni kvalitete meda. *Osijek*. 2011; 1-14
15. Gonzales A., Burin P., Buera L. Color changes during storage of honeys in relation to their composition and initial color. *Food Research International*. 1999; 32 (3); 185-191.
16. Imeljić V. U svijetu pčela. 4 izd. Kragujevac. 2003
17. Jerković I., Marijanović Z. Oak (*Quercus frainetto* Ten.) Honeydew Honey - Approach to Screening of Volatile Organic Composition and Antioxidant Capacity (DPPH and FRAP Assay). *Molecules*. 2010;15, 3744-3756. doi: 10.3390/molecules15053744
18. Kazazić S. Antioksidacijska i antiradikalska aktivnost flavonoida. *Arh Hig Rada Toksikol. Zagreb*. 2004 ; 55, 279-290
19. Krell, R. Value-added products from beekeeping. Ch. 2. *FAO Agricultural Services Bulletin* 1996; No. 124.
20. Le Blanc B. W. et al. Formation of hydroxymethylfurfural in domestic high-fructose corn syrup and its toxicity to the honey bee (*Apis mellifera*). *Journal of Agricultural Food Chemistry*. 2009; 57, 7369–7376
21. Lopez-Galilea I, Paz de Pena M. Application of multivariate analysis to investigate potential antioxidants in conventional and torrefacto roasted coffee. *Eur. Food Res. Tech.* 227 (2008) 141–149.
22. Malisan M, Maltini E. Thermal and physical behaviour of honeys. *Industrie Alimentari*. 1999; 38 (381); 549-559
23. Munro JA. The viscosity and thixotropy of honey. *Journal of Economic Entomology*. 1943; 36 (5): 769-777
24. Naidu MM, Sulochanamma G, Sampathy SR, Srinivas P. Studies on extraction and antioxidant potential of green coffee. *Food Chem.* 107 (2008) 377–384.
25. Parshotam RM. Analytical studies on honey. *Biological Science*. Salford. 1987;
26. Perez E. et al. Antioxidant Capacity of Venezuelan Honey in Wistar Rat Homogenates. *J.Med. Food*. 2006; 9 (4) 510–516
- Persano L., Piro R. Main European unifloral honeys: descriptive sheets. *Apidologie*. 2004; 35; 38–S81
27. Pihler I. Stanje pčelarstva Vojvodine. Univerzitet u Novom Sadu. Poljoprivredni fakultet. Novi Sad. 2009
28. Piljac-Žegarac J., Stipcevic T., Belscak A. Antioxidant properties and phenolic content of different floral origin honeys. *JAAS*. 2009; 1: 43-50
29. Ramalakshmi K, Mohan Rao JL, Takano-Ishikawa Y, M. Goto. Bioactivities of low-grade green coffee and spent coffee in different in vitro model systems. *Food Chem.* 115 (2009) 79–85.

30. Rogulja D. Med: kako i zašto koristiti med. Pčelinjak: udruga pčelara neposrednih proizvođača. Petak, 06 Mart 2009
31. Sanchez-Gonzalez I, Jimenez-Escrig A, Saura-Calixto F. In vitro antioxidant activity of coffees brewed using different procedures (Italian, espresso and filter). *Food Chem.* 90 (2005) 133–139.
32. Susman Š. Primerjava parametara kakovosti pristnoga in potvorenoga medu. Diplomski rad: Univerzitet u Ljubljani. Biotehnoški fakultet. 2011; 3-31
33. Šamec D. Fitokemijska i Genetska Istraživanja Endemičnih Vrsta. Doktorski rad. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku. 2013; 19-36
34. Taranov G.F. Hrana i ishrana pčela. 4 izd. Bjelovar. 2006; 47-71
35. Vorgić M. Pčelar; putevi prodaje meda. Savez pčelarskih organizacija Srbije. 2007; CXI(12), ISSN 0350-431-X, COBISS.SR-ID 15913218
36. Zelenković M. Antioksidacijska aktivnost ekstrakta poljske preslice (*Equisetum arvense* L.). Univerzitet u Banja Luci. Tehnološki fakultet Banja Luka. 2012; 5-17

ISPITIVANJE POMOLOŠKIH SVOJSTAVA NA ODABRANIM GENOTIPOVIMA AUTOHTONIH DIVLJIH TREŠANJA (PRUNUS AVIUM L.)

Sead Noćajević¹; Sabina Begić¹; Husejin Keran¹;
Said Karić²; Ahmed Salkić¹; Ernad Kucalović¹; Fadil Čandić¹

SAŽETAK

Bosna i Hercegovina posjeduje bogat genofond divlje trešnje, a ima i povoljne agro-ekološke uslove za integralnu proizvodnju trešanja, koja nije dovoljno iskorištena. Na osnovu terenskih istraživanja urađenih tokom 2012. godine na različitim lokalitetima u Federaciji Bosne i Hercegovine evidentirano je 1050 stabala, od kojih je markirano i ocijenjeno (9) devet superiornih genotipova, sa kojih su ručno ubrani svježi i zdravi plodovi sa peteljka za biološke i pomološke analize. Morfometričke i merističke osobine ploda analize su preko IBPGR (International Board for Plant Genetic Resources) i UPOV/TG / 1/2 EU (International Union for the Protection of New Varieties of Plants) deskriptora trešnje, koji je definiran kao vizuelna metoda. Na superiornim odabranim genotipa određeni su sledeći pomološki atributi: maksimalna dužina ploda, maksimalna širina ploda, dužina plodne drške, broj plodova u gronji (cvati), i drugi. U radu su predstavljeni rezultati pomoloških mjerenja ploda divlje trešnje (*Prunus avium L.*) u Federaciji Bosne i Hercegovine. Pored pomenutih osobina ploda analizirane su i fenofaze ploda, kao i tehnološke vrijednosti. Ustanovljena je varijabilnost morfometrijsko-merističkih karaktera ploda, uključujući veličinu, boju, masu i oblik ploda, a najkvalitetnija pomološka svojstva utvrđena su kod divlji genotipovi na području Hercegovačko-neretvanskog kantona. Na osnovu kvalitativnih i kvantitativnih osobina ploda, prirodnih populacija divlje trešnje u Federaciji Bosne i Hercegovine sa pomološkog, genetičkog aspekta, trebalo bi uključiti u nacionalni program razvoja biljnih genetičkih resursa, kao i u programe

¹ Tehnološki fakultet, Univerzitet u Tuzli, Bosna i Hercegovina

² Plantaže Spreča, d.o.o D. Vukovije, Kalesija

oplemenjivanja i selekcioniranja za stvaranje novih sorti i očuvanja biodiverziteta autohtonih trešanja na području Federacije Bosne i Hercegovine.

Ključne riječi: pomološka svojstva, divlja trešnja, plodovi, deskriptor za trešnje, Federacija Bosne i Hercegovine

TESTING POMOLOGICAL PROPERTIES IN SELECTED GENOTYPES OF INDIGENOUS WILD CHERRY (*PRUNUS AVIUM L.*)

Sead Noćajević¹; Sabina Begić¹; Husejin Keran¹;
Said Karić²; Ahmed Salkić¹; Enad Kucalović¹; Fadil Čandić¹

ABSTRACT

Bosnia and Herzegovina has a rich gene pool of wild cherry, and has favorable agro-ecological conditions for integrated production of cherries, which is underutilized. Based on field research performed during 2012 at various locations in the Federation of Bosnia and Herzegovina there were 1,050 trees, some of which have been marked and rated (9) nine superior genotypes, with which are hand-picked fresh and healthy fruits with stems of biological and pomological analysis. Morphometric and meristic characteristics of the fruit analyzes are over IBPGR (International Board for Plant Genetic Resources) and UPOV / TG / 02.01 EU (International Union for the Protection of New Varieties of Plants) descriptors cherries, which is defined as a visual method. The selected superior genotypes were determined following pomologically attributes: maximum length of the fruit, the fruit of the maximum width, the length of fertile tillers, number of fruit in the flower cluster (inflorescence), and others. The paper presents the results of measurements pomological fruit of wild cherry (*Prunus*

¹ Faculty of Technology, University of Tuzla, Bosnia and Herzegovina

² Plantations Spreča, doo D. Vukovije, Kalesija

avium) in the Federation of Bosnia and Herzegovina. In addition to these properties of the fruit are analyzed and growth stages of the fruit, as well as technological value. Founded morphometric variability-Meristic characteristics of the fruit, including size, color, weight and shape of fruit and top quality pomological characteristics were found in wild genotypes in the Herzegovina-Neretva Canton. On the basis of qualitative and quantitative characteristics of the fruit, natural populations of wild cherry in the Federation of Bosnia and Herzegovina with pomological, a genetic point of view, should be included in the national program for the development of plant genetic resources, as well as in breeding programs and to filter to create new varieties and biodiversity of indigenous cherries the Federation of Bosnia and Herzegovina.

Key words: pomological characters, wild cherry, fruit, cherry descriptor for the Federation of Bosnia and Herzegovina

UVOD

Plodovima divlje trešnje, kao prvom sezonskom voću najviše rađuju djeca i ptice. I ako sa svim svojim pozitivnim vrijednostima, nisu u fokusu interesovanja bosanskohercegovačke znanstvene javnosti. Priroda se pobrinula da u Bosni i Hercegovini, a i šire za distribuciju prirodnih populacija divlje trešnje *Prunus avium* L. koja joj daje nade u vraćanje leaderskog mjesta u ekonomskom značaju. Prirodne populacije divlje trešnje u Federaciji Bosne i Hercegovine sa pomološkog, genetičkog aspekta, daju mogućnost uključivanja istih u nacionalni program o razvoju biljnih genetičkih resursa, to jest u gen banku (center za skupljanje i održavanje kolekcija biljnih genetičkih resursa (Kurtović et al. 2004). Multifunkcionalni značaj trešnje počev od bioenergetskog bilansa u biosferi, preko poboljšanja klime, hidroloških ciklusa, medonosne ispaše, vrijednost tehničkog drveta, a posebno upotrebna vrijednost sočnih plodova kako sa hranljivog, dijetoprotivog (sprečavanje bolesti) i dijetoterapiskog (doprinosenje liječenju) aspekta, potvrđuje tezu da je divlja trešnja *Prunus avium* L. „drvo budućnosti“ (Bejdl, 1954; Ballian, 2002; Đžubur, 2002). Vidjevši značaj divlje trešnje (*Prunus avium* L.) šumsko gazdinstvo „Sprečko“ Živinice, od 2006. do 2008. godine prema planu pošumljavanja na lokalitetu Kužička kosa i Krojčica zasadili su oko 4330 sadnica divlje trešnje kako bi se poboljšala biomasa. Na superiornim odabranim genotipovima posmatrani su sledeći pomološki atributi: maksimalna dužina ploda, maksimalna širina ploda, dužina lisne drške. Stabla su različite starosti, porijeklom iz sjemena (Ballian, 2002). Pored pomenutih osobina ploda vršen je monitoring fenofaza ploda, kao i tehnološke vrijednosti. U radu su predstavljeni rezultati pomoloških mjerenja ploda divlje trešnje (*Prunus avium* L.) u Federaciji Bosne i Hercegovine. Ustanovljena je varijabilnost morfometrijsko–merističkih karaktera ploda, uključujući veličinu, boju, masu i oblik ploda, a najkvalitetnija pomološka svojstva utvrđena su kod divlji genotipovi na području Hercegovačko-neretvanskog kantona.

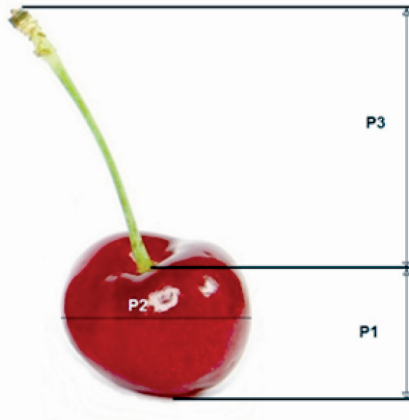
CILJEVI RADA

1. Izvršiti pomometrijska mjerenja odabranih genotipova divlje trešnje *Prunus avium L.* u dijelu Federacije Bosne i Hercegovine (Tuzlanskom kantonu, Sarajevskom kantonu i Hercegovačko-neretvanskom kantonu);
2. Na osnovu rezultata mjerenja i analiza identifikovati osobenosti praćenih genotipova.
3. Utvrđivanje stupnja varijabilnosti pojedinih morfometrijskih i merističkih osobina ploda;
4. Cilj pomoloških mjerenja je utvrđivanje fizičkih svojstava ploda divlje trešnje. Na osnovu pomoloških mjerenja određuju se konzumna i tehnološka svojstva ploda.
5. Preporučiti odabrane superiorne genotipove za buduće programe oplemenjivanja i selekcioniranja novih sorti.
6. Očuvanja biodiverziteta autohtonih trešanja na ovome području.

MATERIJAL I METODE RADA

Na osnovu terenskih istraživanja urađenih tokom 2012. godine na različitim lokalitetima, u dijelu Federaciji Bosne i Hercegovine (Tuzlanskom kantonu, Sarajevskom kantonu i Hercegovačko-neretvanskom kantonu) u različitim ekosistemima determinirano je i fotodokumentovano je veći broj individua divlje trešnje (*Prunus avium L.*) (cca. 1050 stabala) (Redžić i Kalinić, 1982). Detaljnim praćenjem izdvojeno je i označeno 9 (devet) superiornih genotipova, sa kojih su ručno ubrani svježi i zdravi plodovi sa peteljka za biološka i pomometrijska ispitivanja, čija su obilježija praćena preko IBPGR (*International Board for Plant Genetic Resources*) UPOV/TG 1/2 EU (*International Union for the Protection of New Varieties of Plants*) deskriptorom trešnje (*Protocol for Distinctness, Uniformity and Stability Tests – Prunus avium L. And Prunus cerasus L., EU, 2003*), koji je definiran kao vizuelna metoda. U okviru programa istraživanja dat je poseban značaj morfometrijskim i merističkim osobine ploda genotipova, (slika 1.), urađena su fenološka osmatranja sezonske dinamike razvoja pojed-

nih fenofaza generativnih organa i analizirane su i drugi pomometrijski atributi (boja perikarpa, tvrdoća mezokarpa, okus, masa ploda) (Redžić, 1994).



Slika 1. Analizirani morfometrijski i meristički karakteri ploda *Prunus avium* L.

REZULTATI I DISKUSIJA

Plod kao reproduktivni biljni organ trešnje nastaje iz ovariuma, označen je pravim plodom. Kod trešnje je tipična mesnata monokarpna koštunica (lat. *Putamen*) smještena na peteljka, obično po dva do tri zajedno, a rijetko po jedna kao što je na slici 1.. Plodovi divlje trešnje posjeduju hranjivu, dijetoprofilatičku i dijetoterapijsku vrijednost. Posebno, plodovi divlje trešnje imaju veliku primjenu u etno radinosti, a posebno u prehrambenoj industriji za proizvodnju i preradu bojadisera, marmelada, sokova (Noćajević, 2011). Rezultati fenoloških osmatranja sezonske dinamike razvoja pojedinih fenofaza reproduktivnih organa, kao i rezultati morfometrijskih i merističkih osobina ploda genotipova divljih trešnje *Prunus avium* L. u dijelu Federacije Bosne i Hercegovine za sljedeće pomološke atribute: maksimalna dužina ploda, maksimalna širina ploda, dužina lisne drške, kao i rezultati drugih pomometrijskih atributa (boja perikarpa, tvrdoća mezokarpa, okus, masa ploda) prikazani su u tabeli 1.. Sva pomenuta

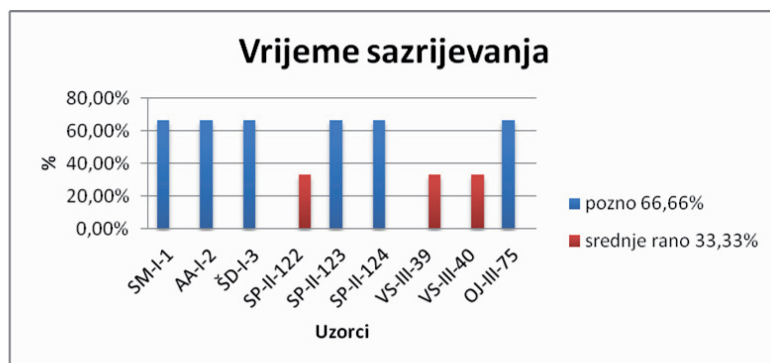
obilježja ploda kao i drugi biljni dijelovi obrađeni su UPOV/TG/1/2 deskriptorom na osnovu vizuelne metode.

Uzorak	Vrijeme sazrijevanja ploda	Dužina peteljke	Jačina soka	Slatkoća soka	Kiselost soka	Boja mesa	Boja soka	Koštica
SM-I-1	Pozno	Srednja	Visoka	Visoko	Slaba	Žuta	Bezbojna	Srednja
AA-I-2	Pozno	Mala	Slaba	Slabo	Visoka	Tamno-crvna	Ružičasta	Mala
ŠD-I-3	Pozno	Duga	Visoka	Visoko	Srednja	Žuta	Bezbojna	Srednja
SP-II-122	Srednje - rano	Duga	Visoka	Srednje	Slaba	Tamno-crvna	Ružičasta	Srednja
SP-II-123	Pozno	Duga	Srednja	Srednje	Srednja	Crvena	Bezbojna	Srednja
SP-II-124	Pozno	Duga	Srednja	Srednje	Slaba	Crvena	Bezbojna	Srednja
VS-III-39	Srednje - rano	Mala	Visoka	Visoko	Slaba	Krem-bijela	Bezbojna	Srednja
VS-III-40	Srednje - rano	Mala	Visoka	Visoko	Slaba	Žuta	Bezbojna	Srednja
OJ-III-75	Pozno	Srednja	Srednja	Visoko	Slaba	Krem-bijela	Crvena	Velika

Tabela 1. Karakteristike ploda superiornih genotipova divlje trešnje sa istraživanih područja

Vrijeme sazrijevanja ploda

Fenološka osmatranja sezonske dinamike razvoja pojedinih fenofaza generativnih organa, praćena su organoleptičkim putem. Dozrijevanje plodova manifestuje se postepenom promjenom boje perikarpa, omekšavanja mezokarpa, razvijanje karakterističnog prijatnog mirisa (Noćajević, 2009). Rezultati analize ocjene vremena sazrijevanja ploda kod praćenih genotipova divlje trešnje tokom 2012. godine, na području Federacije Bosne i Hercegovine, predstavljeni su slikom 2.



Slika

2. Vrijeme sazrijevanja plodova

Po prosječnom vremenu sazrijevanja plodova, šest genotipova (66,66%) je imalo pozno vrijeme sazrijevanja čiji su plodovi sazrijevali u petoj nedjelji zrenja. Preostala tri uzorka (33,33%) pripadaju skupini koja je imala srednje rano sazrijevanje plodova (sazrijevanje se desilo u trećoj nedjelji zrenja trešnje), što se i očekivalo obzirom na klimatsko područje na kom su vršena istraživanja.

Dužina ploda

Parametari dužine ploda u uzorcima uzeti tokom 2012. godine predstavljeni su u tabeli 2.

Uzorak	Var	N	\bar{X}	X_{\max}	X_{\min}	Median	S	V(%)
SM-I-1	P1	60	1,336666667	1,5	1,2	1,3	0,075838067	0,58%
AA-I-2	P1	60	1,148333333	1,3	1,0	1,1	0,089237194	0,80%
ŠD-I-3	P1	60	1,148333333	1,5	0,9	1,1	0,1214205	1,47%
SP-II-122	P1	60	1,361666667	1,7	1,2	1,3	0,105912767	1,12%
SP-II-123	P1	60	1,251666667	1,4	1,0	1,3	0,112734376	1,27%
SP-II-124	P1	60	1,221666667	1,4	1,0	1,2	0,109066403	1,12%
VS-III-39	P1	60	1,161666667	1,5	0,9	1,2	0,104300197	1,09%
VS-III-40	P1	60	1,248333333	1,5	1,1	1,25	0,098276101	0,97%
OJ-III-75	P1	60	1,27	1,5	1,0	1,3	0,101346862	1,03%

Tabela 2. Dužina ploda u uzorcima uzeti u toku 2012. godine

Kvalitet ploda trešnje određuje se i na osnovu dužine ploda. Tokom 2012. godine najveću prosječnu dužinu ploda imao uzorak SP-II-122 (1,70 cm), a najmanju uzorci ŠD-I-3 i OJ-III-75 (0,9 cm). Upoređivanjem prosječnih vrijednosti za dužinu ploda praćenih genotipova divlje trešnje tokom istraživanja (2012. godine), može se konstatovati sljedeće: uzorak SP-II-122, sa područja Rajlovca tokom posmatranja imao je najveću prosječnu dužinu ploda, dok je najmanja vrijednost uočena na uzorku ŠD-I-3, sa područja Tuzle i OJ-III-75, sa područja Jablanice. Ipak može se zapaziti da su praćeni genotipovi izuzetnog kvaliteta, po pomenutom parametru i ako su samonikli.

Širina ploda

Širina ploda kao i dužina ploda su važni pomološki parametri u kvaliteti trešanja. Maksimalna vrijednost širine ploda u uzorcima uzeti tokom 2012. godine u karakteru srednje vrijednosti (\bar{X}), iznosila je 1,4667 cm kod uzorka (SM-I-1, SP-II-122), a minimalna vrijednost iznosila je 1,26 cm kod uzorka (SP-II-124). Tokom 2012. godine najveću prosječnu širinu ploda imao je uzorak SP-II-122 (1,70 cm), a najmanju uzorak SP-II-124 (0,9 cm). Ostale genotipovi su imali širinu ploda u vrijednostima od 1,5 cm do 1,6 cm. Koeficijent varijabilnosti ovog parametra se kreće od 0,60% uzorak (SM-I-1), do 1,51% kod uzorka (SP-II-122).

Parametari širine ploda u uzorcima uzeti tokom 2012. godine predstavljani su u tabeli 3.

Upoređivanjem prosječnih vrijednosti ocjene širine ploda kod praćenih genotipova divlje trešnje tokom 2012. godine, može se konstatovati da je uzorak SP-II-124, imao najmanju prosječnu ocjenu širine ploda, dok je najveću vrijednost ocjene širine ploda u 2012. godini imao uzorak SP-II-122, oba genotipa su sa područja Sarajevskog kantona.

Uzorak	Var	N	\bar{X}	X_{\max}	X_{\min}	Median	S	V(%)
SM-I-1	P2	60	1,466666667	1,6	1,3	1,5	0,077386695	0,60%
AA-I-2	P2	60	1,333333333	1,6	1,1	1,3	0,115958301	1,34%
ŠD-I-3	P2	60	1,301666667	1,6	1,0	1,3	0,1214205	1,47%
SP-II-122	P2	60	1,466666667	1,7	1,2	1,5	0,123049758	1,51%
SP-II-123	P2	60	1,296666667	1,5	1,1	1,3	0,11639597	1,35%
SP-II-124	P2	60	1,268333333	1,5	0,9	1,3	0,112734376	1,27%
VS-III-39	P2	60	1,28	1,5	1,0	1,3	0,105444981	1,11%
VS-III-40	P2	60	1,34	1,6	1,1	1,3	0,094240946	0,89%
OJ-III-75	P2	60	1,338333333	1,5	1,0	1,4	0,104300197	1,09%

Tabela 3. Širina ploda u uzorcima uzeti u toku 2012. godine

Dužina drške ploda

Uzorak	Var	N	\bar{X}	X_{\max}	X_{\min}	Median	S	V(%)
SM-I-1	P3	60	4,49	5,6	3,5	4,5	0,463113999	21,45%
AA-I-2	P3	60	3,941666667	5,1	2,1	3,9	0,477738907	22,82%
ŠD-I-3	P3	60	3,40	4,7	2,5	3,3	0,48537946	23,56%
SP-II-122	P3	60	4,478333333	6,1	3,2	4,5	0,508601161	25,87%
SP-II-123	P3	60	3,838333	5,0	2,9	3,9	0,480498	23,09%
SP-II-124	P3	60	3,918333333	5,4	2,8	3,95	0,505727087	25,58%
VS-III-39	P3	60	3,408333333	4,0	2,6	3,4	0,317987137	10,11%
VS-III-40	P3	60	3,081666667	3,8	2,4	3,0	0,33369613	11,14%
OJ-III-75	P3	60	3,616666667	4,4	2,7	3,6	0,355187545	12,62%

Tabela 4. Dužina peteljke ploda u uzorcima uzeti u toku 2012. godine

Peteljka ima važnu ulogu pri deskriptu trešnje. Tokom 2012. godine najveću prosječnu dužinu peteljke ploda imao je genotip divlje trešnje označen kao uzorak SP-II-122 (6,1 cm), a najmanju uzorak AA-I-2 (2,1 cm). Upoređivanjem prosječnih vrijednosti ocjene dužine peteljke ploda kod praćenih genotipova divlje trešnje tokom istraživanja, može se konstatovati da je uzorak AA-I-2 imao najmanju pro-

sječnu ocjenu dužine peteljke ploda, dok najveća vrijednost u 2012. godine bila kod uzorka SP-II-122, podaci su približni sa istraživanjima na Lovrenskoj trešnji (Duralija et al. 2004). Koeficijent varijabilnosti ovog parametra se kreće od 10,11% uzorak (VS-III-39) do 25,87% kod uzorka (SP-II-122). Kod istraživanih genotipova uočene su kratke, srednje i duge peteljke. Od ukupnog broja istraživanih divljih trešanja, sa dugom peteljkom bilo ih je četiri (ŠD-I-3, SP-II-122, SP-II-123 i SP-II-124) odnosno 44,44%, a to su bili uzorci sa područja Tuzlanskog kantona, jedan uzorka i tri sa područja Sarajevskog kantona, dok kratake peteljke uočene su kod tri divlje trešnje (AA-I-2, VS-III-39 i VS-III-40) ili 33,33%, a determinisane su na području Tuzlanskog kantona i to jedna divlja trešnja i dvije na području Hercegovačko-neretvanskog kantona (Tabela 4). Ostali genotipovi imali su srednje duge peteljke. Dužina peteljke je značajno svojstvo kod trešnje, jer se trešnje koje imaju dužu peteljku lakše ručno beru, a u manjoj mjeri se javlja truljenje plodova.

Boja perikarpa

Pigmenti koji su hemijski odgovorni za boju pokožice i mesa prolaze kroz mnoge biohemijske promjene.



Slika.6. Plodovi trešnje

ZAKLJUČCI

Na osnovu rezultata ovog istraživanja koja su urađena u vegetacijskoj 2012. godini, u dijelu Federacije Bosne i Hercegovine, u Tuzlanskom kantonu na području Tuzle i Živinica, u Sarajevskom kantonu na lokalitetu Vogošće i Rajlovca i u Hercegovačko-neretvanskom kantonu na području Konjica i Jablanice evidentirano je:

Prosječno vrijeme sazrijevanja plodova većinom pripadaju skupini pozno vrijeme sazrijevanja, jer od istraživanih devet (9) uzoraka, šest ih je sazrelo u petoj nedjelji zrenja trešnje, dok tri uzorka sa područja Konjica i Jablanice pripadaju skupini srednje rano (sazrijevanje se desilo u trećoj nedjelji zrenja trešnje).

Prema jačini soka istraživani uzorci su pokazali visoku jačinu kod pet uzoraka ili 55,55% i četiri uzorka srednju jačinu odnosno 33,33%.

Slatkoća soka je kod pet uzoraka bila visoka, kod tri uzorka srednja i samo jedan uzorak je pokazao slabu slatkoću soka. Većina genotipova imali su visoku jačinu soka i osrednje visoku slatkoću što upućuje na kvalitetnu kompoziciju šećera, što je potvrđeno hemijskom analizom.

Boja mesa bila je različita i kretala se od žute (tri uzorka) preko krem-bijele (dva uzorka) i crvene (dva uzorka) do tamno-crvene (dva uzorka) boje.

Boja soka u najvećem broju uzoraka bila je bezboja (šest uzoraka) preko ružičaste (dva uzorka) do crvene i to na jednom uzorku sa lokaliteta Hercegovačko-neretvanskog kantona. Boja mesa (mezokarpa) i boja soka upućuje na prisustvo najznačajnijih biološki aktivnih spojeva, bojenih tvari (antocijana). Plodovi divlje trešnje mogu se koristiti za aromatiziranje i bojenje hrane (bojadiseri).

Značajan uticaj na rodnost i kvalitet plodova ima arhitektura krune, uslovljena genetskom osnovom vegetativnih karakteristika stabla.

Genotipovi divlje trešnje sa područja Hercegovačko-neretvanskog kantona imaju kvalitetnije pomološke osobine ploda te bi ih trebao iskoristiti u oplemenjivačke svrhe na poboljšanju postojećih sorti trešanja, kao i nastanak novih.

LITERATURA:

1. Ballian, D. Drvo budućnosti, Biološki list br.1. Biološko društvo u Federaciji BiH, Sarajevo, 29-39 (2002).
2. Bačić T.: Morfologija i anatomija bilja, Osijek, 2003.
3. Beyer M., Hahn R., Peschel S., Harz M., Knoche M.: Analysing fruit shape in sweet cherry (*Prunus avium* L.) , Halle-Wittenberg, 2002.
4. Bejdl, R. *Prunus avium*, the tree of the future. Lesn. Prace. 33: 8, 354-357 (1954).
5. Bošković R. , K. R. Tobutt : Genotyping cherry cultivars assigned to incompatibility groups, by analysinf stylar ribonucleases, 2001.
6. Duralija, B., Vokurka, A., Jemrić, T., Brajan, M., Bejuk, M., Pejić, I. Pomološka i genetička istraživanja Lovranske trešnje. XXXIX. Znanstveni skup hrvatskih agronoma, Opatija 17-20. veljače 2004: 783-784. (2004).
7. Đžubur A.: Trešnja i višnja. Univerzitet Đžemal Bjedić, Mostar, 2002.
8. Kurtović., Gaši F.: Projekat očuvanja biljnih genetskih resursa FBIH. SEEDNet, Alnar-Sida, Švedska, 2004.
9. Noćajević S. 2009. Morfološko-fenološka diferencijacija populacije divlje trešnje *Prunus avium* L. u okolini Tuzle. Prirodno-matematički fakultet Univerziteta u Tuzli, 117 str.
10. Protocol for Distinctness, Uniformity and Stability Tests – *Prunus avium* L. And *Prunus cerasus* L., EU,2003.
11. Redžić, S., Kalinić, D. (1982): Ekološka diferencijacija populacija krušine (*Frangula alnus* Miller) u ekosistemima centralne Bosne. / - The Ecological Differentiation of Populations of Alder Buckthorn (*Frangula alnus* Miller) in the Ecosystems of the Central Bosnia/. God. Biol. inst. Univ. u Sarajevu, 35: 93-101.
12. Redžić S. (1994): Morphological Variability, Ecological, Chorologic and Phenological Characteristics of the Populations of the species *Potentilla tommasiniana* F.W. Schultz in Bosnia and Herzegovina. *Stvdia Botanica* 12: 219-235.
13. Vidaković M., Krstinić A.: Genetika i oplemenjivanje šumskog drveća. Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 1985.
14. Vursavus K., Kelebek H., Selli S.: A study on some chemical and physico-mechanic properties of three sweet cherry varieties (*Prunus avium* L.), Adana - Turkey,2006.
15. Watkins R., Smith R.A.: Apple descriptor. CECSecretariat, Bussels, IBPGR Secretariat, Rome, 1982,Reprinted, 1987.
<http://earth.google.com/> [pristup: 10. 04. 2011. godine]
www.uga.edu/fruit/cherry.html [pristup: 13. 10. 2012. godine]

www.floralimages.co.uk/pprunuavium.htm [pristup: 01.08.2013.godine]

http://hr.wikipedia.org/wiki/Divlja_tre%C5%A1nja [pristup: 11. 02. 2013. godine]

http://en.wikipedia.org/wiki/Prunus_avium [pristup: 16. 07. 2011. godine]

<http://www.plantphysiol.org/cgi/content/abstract/107/2/603>

[pristup: 25. 08. 2010. godine]

KARAKTERIZACIJA ALKALOIDA IZ SUPSTRATA KAFE I ČAJA

CHARACTERIZATION OF ALKALOIDS FROM THE SUBSTRATE COFFEE AND TEA

Aida Taletović¹, Majda Srabović¹, Melita Huremović¹,
Edina Huseinović¹, Jasmina Dedić¹

Sažetak

Alkaloidi su spojevi koji sadrže jedan ili više atoma azota u heterocikličkom prstenu i stoga imaju bazična svojstva. Ksantini posjeduju izuzetnu farmakološku aktivnost, zbog koje se brojne alkaloidne droge koriste kao lijekovi, ali isto tako su uzrok otrovnosti nekih biljaka. Hemijska struktura ksantina ($C_5H_4N_4O_2$) se bazira na molekuli purina i uglavnom su prisutni u osušenim i fermentiranim prirodnim proizvodima poput kafe, čaja, kakaoa, mate i guaranina. U prehrani su značajni metilirani derivati ksantina u koje spadaju kofein, teofilin, teobromin i paraksantin čija se hemijska struktura razlikuju po zastupljenosti CH_3 grupe. Ovi alkaloidi vezani su uglavnom za taninske spojeve u obliku tanoida. Poseban značaj kafe i čaja se bazira na svakodnevnoj konzumaciji u vidu toplih i hladnih napitaka. Kofein (1,3,7-trimetil-ksantin) je molekula alkaloida prisutna u zelenim i prženim zrnima kafe (1-2%), lišća čaja (5%) kola matice (3%) i drugih tropskih biljaka. Teofilin je prirodni spoj izoliran iz lišća biljke čaja koji se koristi kao diuretično sredstvo. Teobromin, goraki alkaloid iz kakaovca, je poznat pod nazivom ksanteoza i zastupljen u svim kakao proizvodima. Metodama identifikacije i karakterizacije poput UV, IR, TLC, HPLC, GC, MS, određivanje tališta i vrelišta, određuje se prisustvo alkaloida u različitim biljnim materijalima. Jednostavna i brza spektrofotometrijska metoda karakterizacije alkaloida kafe i čaja je IR spektroskopija.

Ključne riječi: alkaloidi, metode karakterizacije, kafa, čaj

¹ Univerzitet u Tuzli, Prirodno-matematički fakultet, UHTK Tuzla, Bosna i Hercegovina

Abstract

Alkaloids are heterocyclic compounds with one or more nitrogen atoms ring structure which makes them having base characteristics. Xanthine has a tremendous pharmacological activity, due to which many alkaloid drugs are used as medicines, but xanthine also makes some plants poisonous. Chemical structure of xanthine ($C_5H_4N_4O_2$) is based on purine molecule and it is mostly present in dry and fermented natural products such as coffee, tea, cocoa, mate and guaranine. Methylated xanthine derivatives are very significant in nourishment. These derivatives include caffeine, theophylline, theobromine and paraxanthine, and they differ in their chemical structure with respect of CH_3 group presence. These alkaloids are mainly bonded to tannin compounds in the form of tannoids. A specific significance of coffee and tea is based on a daily consumption of hot and cold drinks. Caffeine (1,3,7-trimethylxanthine) is an alkaloid molecule present in green and roasted coffee beans (1-2%), leaves of tea (5%), cola matcha (3%) and other tropical plants. Theophylline is a natural compound isolated from tea plants used mainly as a diuretic. Theobromine, sour alkaloid from theobroma cacao, is also known as xanthose and is present in almost all cocoa products. Identification and analysis methods such as UV, IR, TLC, HPLC, GC, MS, melting and boiling point determination, can determine alkaloid presence in various plant materials. A simple and fast spectrophotometric method of determination of coffee and tea alkaloids is IR spectroscopy.

Key words: alkaloids, methods characterization, coffee, tea

1. UVOD

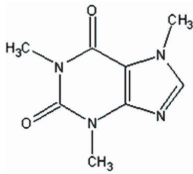
Alkaloidi su prirodni organski spojevi koji posjeduju jaku i specifičnu farmakološku aktivnost. Većina alkaloida su bezbojne kristalne supstance, osim onih koji ne sadrže kisik (koniin, arekolin, nikotin i dr.). Alkaloidi se u biljkama rijetko nalaze slobodnom stanju, najčešće su u obliku vodeno rastvornih soli koje grade sa uobičajnim biljnim kiselinama (oksalna, jabučna, vinska, limunska i dr.) ili specifičnim kiselinama (akonična, mekonska, helidonska). Uobičajno je i vezivanje za polisaharide membrana i proteina, a ponekad grade i nerastvorljive komplekse sa taninima. Ako su u slobodnom obliku, alkaloidi su rastvorljivi u nepolarnim organskim rastvaračima, a nerastvorljivi su u vodi. Podjela alkaloida je izvršena u tri skupine: protoalkaloidi, pseudoalkaloidi i „pravi“ alkaloidi. Ksantini pripadaju širokom spektru hemijskih spojeva iz skupine purinskih alkaloida poznatih po svom stimulativnom i farmakološkom djelovanju. Purinske alkaloidne – ksantine koji se međusobno razlikuju prema zastupljenosti metilne ($-\text{CH}_3$) skupine sadrže napitci poput kafe, čaja i prehrambenih proizvoda. Najpoznatiji metilirani oblici derivata ksantina su kofein, teofilin, teobromin i paraksantin. Ksantinski alkaloidi imaju sličnu hemijsku kompoziciju pa zbog toga stvaraju slične efekte pri unosu u organizam. Paraksantin djeluje kao enzimatski efektor Na^+/K^+ ATP-aze. Kofein ima značajnu farmaceutsku primjenu u kombinaciji sa analgeticima kao što je aspirin ima široku primjenu u tretmanu uobičajenih oblika glavobolje. Teobromin stimulatивно djeluje na rad srca, te široko se koristi u izradi lijekova za srčana oboljenja.

2. DERIVATI KSANTINA KAFE I ČAJA

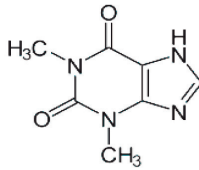
2.1. Kafa

Ksantin (3,7-dihidro-purine-2,6-dion) je purinska baza koja se nalazi u tjelesnim tkivima i tekućinama. Kofein (1,3,7-trimetil-1H-purin-2,6(3H,7H)-dion) je purinski alkaloid metilksantinske skupine i sintetizira se u nekim biljkama, uglavnom se pojavljuje zajedno sa svojim analogima teobrominom i teofilinom. Kafa je jedno od najpopu-

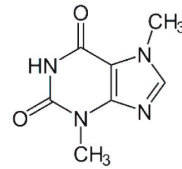
larnijih pića, a najznačajnije su dvije vrste kafe Arabika (*Coffea Arabica*) i Robusta (*Coffea canephora*). Osnovni proces dobijanja čistog kofeina je dekofenizacija kafe i čaja koja se sprovodi postupcima vodene ekstrakcije, ekstrakcije sa superkričnim ugljen-dioksidom ili organskim rastvaračima. Crni čaj sadrži oko 50 mg kofeina po šoljici, dok zeleni čaj sadrži 8 do 30 mg po šoljici, a kafa sadrži 100 do 350 mg.



a) kofein



b) teofilin



c) teobromin

Slika 2.1.1. Molekulska struktura purinskih alkaloida

Različita zastupljenost metilnih skupina u strukturi derivata ksantinskih alkaloida prikazana je na slici 2.1.1 i predstavlja osnovu za razlikovanje istih. Teobromin (3,7-dihidro-3,7-dimetil-1H-purin-2,6-dion) je izolovan iz sjemena kakaovca (*Theobroma cacao*) i njegova količina u kakao prahu može varirati od 2% do 10%. Veće koncentracije teobromina su uglavnom prisutne u tamnoj čokoladi u odnosu na mliječnu. Teobromin, teofilin i kofein, bioaktivne komponente kakaoa imaju snažno supresivno djelovanje na apetit, djelujući na centralni živčani sistem stvaraju osjećaj sitosti. Teobromin je moćan diuretik koji je u manjim količinama prisutan u guarani i čaju. Tabelarno (tabela 2.1.2.) dat je prikaz koncentracije kofeina (mg/ml) u različitim tipovima kafe. Prekomjerna konzumacija kofeina može dovesti do neugodnih kratkoročnih simptoma (nemira, nesanice, i tahikardije). Pržena mljevena kafa sadrži oko 2% kofeina. Postoji veliko tržište bezkofeinskih napitaka koje omogućavaju konzumentima prevenciju simptoma prekomjerne upotrebe kofeina. Precizne i pouzdane metode za praćenje i kontrolu količine kofeina u bezkofeinskim napitcima su od velike važnosti za industriju.

Tip kafe	Uobičajena koncentracija kofeina / mg ml ⁻¹
bez kofeina	0,01 – 0,02
espresso	1,7 – 2,2
instant	0,3 – 0,5
skuhana	0,4 – 0,7
filtrirana	0,5 – 0,9

Tabela 2.1.2. Količine kofeina u različitim tipovima kafe

2.2. Čaj

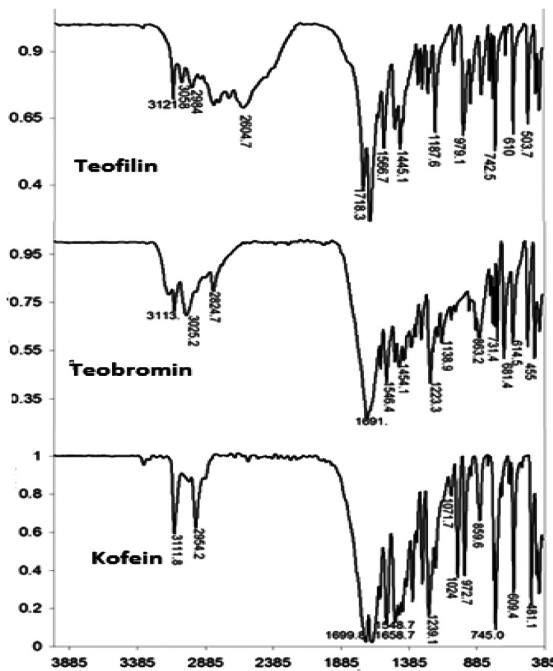
Čaj je najpopularnije piće na svijetu, zbog svoje ugodne arome i okusa, kao i njegovih učinaka na zdravlje. Hemijski sastav čaja može varirati ovisno o vrsti, starosti lišća, vremenskim uvjetima i uvjetima uzgoja. Fiziološki učinci čaja uključuju stimulaciju središnjeg živčanog sistema, stimulaciju srčanog mišića, disajnog sistema i izlučivanje želučane kiseline. Teofilin (1,3- dimetil-7H-purin-2,6-dion) u čaju je mnogo manje zastupljen nego kofein, dobiva se isključivo sintetskim putem. Polifenoli u čaju uključuju flavonole, flavondiole, flavonoide i fenolne kiseline. Katehini (flavonoli) su najzastupljenija grupa fenolnih spojeva u svježim listovima zelenog čaja, dok crni čaj sadrži niz antioksidanasa, koji pomažu tijelu u borbi protiv slobodnih radikala. Utvrđeno je da jedna šoljica crnog čaja sadrži oko 40 - 42 mg kofeina, dok zeleni čaj sadrži relativno nižu razinu kofeina (20 - 22 mg kofeina).

3. METODE KARAKTERIZACIJE ALKALOIDA KAFE I ČAJA

3.1. FTIR spektroskopija alkaloida

Provjera strukture izoliranog spoja najčešće se provodi nekom od spektrometrijskih metoda, koje su bez sumnje napravile revoluciju u hemijskoj analizi, kako u kvantitativnoj tako i kvalitativnoj. Spektrometrijske metode se zasnivaju na primjeni elektromagnetnog zračenja u

hemijskoj analizi. Apsorpcijske metode se temelje na mjerenju umanjenja intenziteta elektromagnetnog zračenja pri prolasku kroz ispitivani uzorak, dok se emisijske metode zasnivaju na analizi emitiranog elektromagnetnog zračenja. Infracrvena spektroskopija služi za identifikaciju funkcionalnih skupina, ispitivanje tipa hemijske veze, praćenje hemijskih reakcija i kinetike hemijskih procesa. Primjena infracrvene spektroskopije se bazira na promjeni vibracija atoma unutar molekule koje zavise od mase atoma, prostornog rasporeda i jačine veze. Prema ovim svojstvima razlikujemo jednu molekulsku vrstu od druge, iz čega slijedi da infracrveni spektar predstavlja jedinstvenu karakteristiku svake molekulske vrste. Najznačajniji napredak u oblasti infracrvene spektroskopije se bazira na uvođenju Fourier transform spektrofotometara koji su značajno poboljšali kvalitetu infracrvenog spektra, ubrzali proces analize, omogućili ponavljanje spektara i njihovo poređenje sa bazom podataka, omogućili veću osjetljivost i upotrebu minimalnih količina uzorka. Generacija ovih instrumenata zasniva se na principu interferometra.



3.1.1. FTIR spektri teofilina, teobromina i kofeina

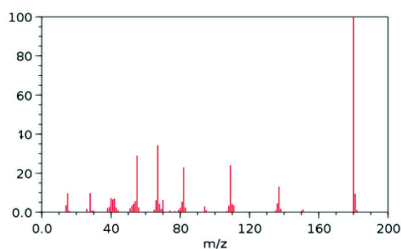
Položaj apsorpcionih vrpca zavisi od prisustva različitih funkcionalnih skupina, a cjelokupan FTIR spektar predstavlja jedinstveni „otisak prsta“ analizirane molekule. FTIR spektri teofilina, teobromina i kofeina (slika 2.1.1.) prikazuju vrlo intenzivne maksimume u oblasti 1658-1720 cm^{-1} čime je moguća identifikacija karbonilnih skupina ($\text{C}=\text{O}$) prisutnih u stukturi navedenih derivata ksantina. Kod molekule teofilina izražen je apsorpcijski maksimum karbonilne skupine ($\text{C}=\text{O}$) na 1718,3 cm^{-1} , a kod molekula teobromina na 1691 cm^{-1} i kofeina na 1699,8 cm^{-1} . Spektri derivata ksantina pokazuju prisustvo apsorpcijskih maksimuma u oblasti 3000-2840 cm^{-1} koji potiču od vibracija istezanja C-H veza prisutnih metilnih grupa. Apsorpcijski maksimum vibracija istezanja C-H veza kofeina koji se javlja na 2954,2 cm^{-1} izražen je u odnosu na maksimume teofilina i teobromina zbog prisustva tri metilne skupine u stukturi kofeina. Identifikacija N-H veza prisutnih u strukturi purinskih jezgri moguća je zbog prisustva apsorpcijskih maksimuma na 3121, 3113 i 3111 cm^{-1} za teofilin, teobromin i kofein.

3.2. Masena spektrometrija (MS)

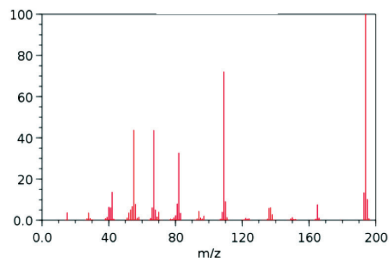
Masena spektrometrija (MS) je metoda koja se koristi za identifikaciju stabilnih izotopa na temelju njihove mase i naboja. Spektar masa predstavlja dijagram koji prikazuje relativne intenzitete signala za različite vrijednosti odnosa m/e i karakterističan je za određeni spoj. Molekulski ioni su najvažnija vrsta koja nastaje kada se molekule supstancije bombardiraju elektronima i označava se sa M^+ , a jednačina nastajanja je: $M+e \rightarrow M^+ + 2e$. Molekulski ion je značajan zbog toga što se po njegovoj masi u masenom spektru određuje molekulska masa spoja. Fragmentni ioni su nastali reakcijom kidanja veza u molekulskom ionu prema reakciji $M^+ \rightarrow (M-m)^+ + m$ i mogu se dalje fragmentirati. Obzirom na uzajamnu vezu novonastali jon iz procesa fragmentacije se naziva ionom potomkom, a ion koji je bio u procesu fragmentacije naziva se matičnim ionom.

S obzirom da svaki hemijski spoj daje karakterističan maseni spektar koji služi za njegovu identifikaciju, kod analize smjese s više komponenti svaka od njih će dati svoj karakterističan spektar, a ukupni

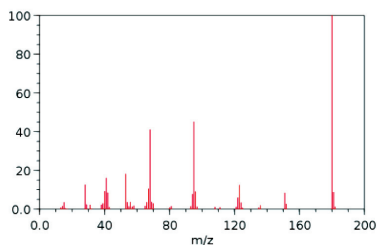
spektar smjese biti će rezultat linearnog zbrajanja komponenata. Struktura nepoznatog spoja može se odrediti preko molekularne težine ili preko molekularne formule. Na slici 3.2.1. je prikazan maseni spektar teobromina čiji je osnovni pik $m/e=180$ predstavlja masu molekule teobromina a daljom fragmentacijom nastali su joni $m/e=137$, $m/e=109$, $m/e=82$, $m/e=67$. Trimetilirani derivat ksantina (slika 3.2.2.) ima izražen glavni pik $m/e=194$ što odgovara molekularnoj masi kofeina. Na spektru se javlja serija pikova karakteristična za kofein $m/e=109$ ($C_5H_7N_3$) $m/e=55$, $m/e=67$, $m/e=82$. Slika 3.2.3. prikazuje glavni molekulski pik teofilina $m/e=180$ i njegove fragmente $m/e=151$, $m/e=123$, $m/e=95$, $m/e=68$. Osnovu karakterizacije purinskih alkaloida predstavlja njihova molekularna masa, tj. glavni pik masenog spektra.



Slika 3.2.1. Maseni spektar teobromina



Slika 3.2.2. Maseni spektar kofeina

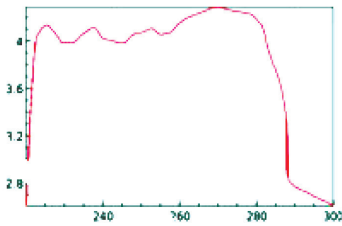


Slika 3.2.3. Maseni spektar teofilina

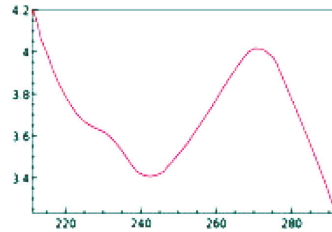
3.3. UV /VIS spektrofotometrija

Spektrofotometrija je apsorpciona metoda koja se zasniva na proučavanju zavisnosti apsorbance od talasne dužine zračenja koje je prošlo kroz analiziranu supstancu. Apsorpcija se može pratiti kako u ul-

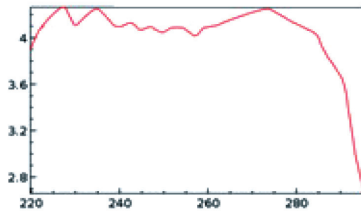
traljubičastoj i vidljivoj oblasti tako i u infracrvenoj, mikrotalasnoj i radiofrekventnoj oblasti. Ultraljubičasta/vidljiva (UV/Vis) spektrofotometrija je spektroskopska metoda koja obuhvata proučavanje apsorpcije elektromagnetnog zračenja u oblasti između 200-800 nm. UV/Vis spektri pružaju veoma korisne informacije o strukturi ispitivanog jedinjenja. Na primjer, ona je nezamjenljiva pomoćna (a često i glavna) metoda za identifikaciju prirodnih konjugovanih jedinjenja, kao što su: biljni pigmenti (karotenoidi), poliacetileni, porfirini, flavonoidi, itd.



Slika 3.3.1. UV/VIS spektralni graf za teobromin



Slika 3.3.2. UV/VIS spektralni graf za teofilin

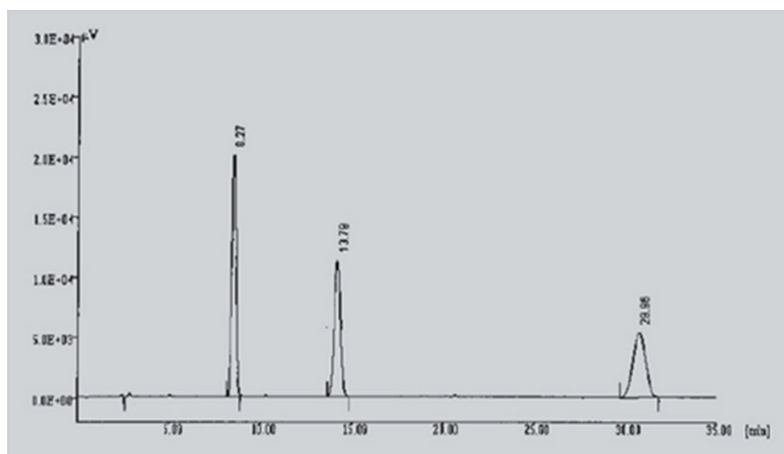


Slika 3.3.3. UV/VIS spektralni graf za kofein

Pored primjene za identifikaciju organskih jedinjenja, UV/Vis spektrofotometrija se prilično primjenjuje u kvantitativnoj analizi zbog svoje osjetljivosti i jednostavnosti metode. Na slici 3.3.1. prikazan je UV/VIS spektralni graf za teobromin čija je molarna apsorptivnost izražena na visokim valnim dužinama u oblasti 270-277 nm. Maksimalna vrijednost apsorpcije molekule teofilina prisutna je u oblasti 240-253 nm. Apsorpcijski maksimum kofeina izražen je u oblasti 240 – 277 nm, kao što i vidimo na slici 3.3.3.

3.4. Visokoefikasna tečna hromatografija (HPLC)

Visokoefikasna tečna hromatografija ili tečna hromatografija pod visokim pritiskom (HPLC) je metoda koja se koristi u svrhu razdvajanja komponenti iz smjese, radi identifikacije svake pojedinačne komponente, odnosno njene količine u smjesi. Ova metoda se bazira na prolasku uzorka smjese kroz kolonu koja je ispunjena čvrstim adsorbentnim materijalom. Glavni cilj tečne hromatografije jeste da se dobije zadovoljavajuće razdvajanje komponenti analizirane smjese u što kraćem vremenu. Vrijeme zadržavanja ili retencije (t_R) je vremenski period od momenta iniciranja uzoraka do momenta kada je signal ispitivane komponente uzoraka dostigao maksimum. Prema slici 3.4.1. relativna retenciona vremena za teobromin iznosi 8,27 min, teofilin 13,79 min i za kofein iznosi 29,96 min.



Slika 3.4.1. Hromatogram teobromina, teofilina i kofeina

3.5. Tankoslojna hromatografija (TLC)

Hromatografija na tankom sloju ima široku primjenu u analizi organskih spojeva, kojom se vrše preliminarna ispitivanja, separacija, identifikacija i određivanje čistoće različitih spojeva. Tankoslojna hromatografija se koristi za identifikaciju komponente upoređujući njenu R_f vrijednost sa R_f vrijednošću poznate komponente na ploči. Kod TLC-a stacionarna faza (adsorbens) je u tankom sloju nanešena na staklenu ploču određenih dimenzija i može biti silika gel, aluminij-

oksid, celulozni prah i poliamid. Povezivanje organske komponente na adsorbens ovisi o jačini ion-dipol interakcija, dipol-dipol interakcija, vodikovih veza i Van der Walsovih sila. Metodologija TLC hromatografije se bazira na nanošenju uzorka u odgovarajućem rastvaraču na startnoj liniji. Zatim se ploča stavlja u kolonu za hromatografiranje sa eluentom koji kapilarnim silama prolazi kroz adsorbens noseći sa sobom komponente uzorka do određenih udaljenosti zbog različitih afiniteta komponenti, što omogućava njihovu identifikaciju. Alkaloidi kao što su kofein, teofilin i teobromin takođe se mogu identificirati TLC metodom pri čemu R_f vrijednost za kofein iznosi 0,79, za teofilin, 0,29, teobromin 0,07. Detekcija alkaloida je moguća pod UV-svjetlom pri 254 i 365 nm kao i sa Dragendorff-im reagensom i jodoplatinatom.

3.6. Gasna hromatografija (GC)

Gasna hromatografija (GC) instrumentalna je separacijska metoda i najznačajnija za separaciju organskih spojeva, smjesa i čistih tvari. Nudi brzu kvalitativnu i kvantitativnu analizu kompleksnih smjesa, značajan uticaj ima na razvoj istraživanja tvari arome prirodnih materijala. Bazira se na diferencijalnoj sorpciji sastojaka smjese koja se kreće u odnosu na neki kruti ili tekući adsorbens. Mobilna faza kod gasne hromatografije je u gasnom stanju, a stacionarna faza je kruti adsorbens ili tekućina nanosena na kruti nosač, a smještena je u hromatografskoj koloni. Određena količina ispitivane smjese uvodi se strujom inertnog gasa (gas nositelj) u hromatografsku kolonu. Prolaskom kroz kolonu, smjesa se razdjeljuje između nepokretne faze i struje gasa nositelja (pokretna faza). Gas nositelj ispire iz kolone pojedine frakcije, pa su sastojci na taj način pomiješani samo s gasom nositeljem te je stoga olakšano kvalitativno i kvantitativno određivanje komponenata. Svi hemijski inertni gasovi mogu se koristiti kao gas nositelj, međutim najviše se koriste vodik (H_2), azot (N_2), helij (He) i argon (Ar). Kombinacijom sa drugim metodama, najpogodnije rezultate pokazuje sa masenom spektrometrijom. Gasna hromatografija-spektrometrija mase (GC-MS) je analitička metoda koja kombinira gasnu hromatografiju i masene spektrometriju za identifikaciju različitih

tvari u datom uzorku. Kombinacija ove dvije metode pokazuju dobre rezultate za identifikaciju derivata ksantina.

3.7. Talište i vrelište alkaloida

Talište je fizikalna konstanta koja se najviše koristi za karakterizaciju čvrstih organskih spojeva, a definira se kao temperatura na kojoj čisti organski spoj prelazi u tekućinu pri pritisku od 101 kPa. Talište je fizikalna konstanta na osnovu koje se određuje čistoća spoja. Čisti spojevi se tale u temperaturnom intervalu (0.5-1.5°C). Na vrijednost tališta bitno utiče prisustvo onečišćenja, tako da služi kao kriterijum čistoće. Purinski alkaloidi kofein, teofilin i teobromin određuju se u aluminijskom bloku. U aluminijski blok se stavi termometar i kapilara napunjena supstancom koja se određuje. Blok se lagano zagrijava plamenikom, u momentu kada se uzorak počne taliti očita se temperatura supstance. Postupak se radi tačnosti ponovi više puta.

Talište kofeina pri atmosferskom pritisku je 237°C, teofilina na 274°C i teobromina na 357°C. Vrelište nasuprot talištu mnogo ovisi od pritiska, kao vrelište najčešće se navodi temperaturni interval u kome supstanca ključa pri destilaciji.

4. ZAKLJUČAK

Kofein, teofilin i teobromin su sekundarni metaboliti koji pripadaju purinskim alkaloidima i koji se mogu analizirati različitim metodama. Ovi alkaloidi imaju stimulacijske učinke na centralni nervni, gastrointestinalni, kardiovaskularni, bubrežni i disajni sistem, rezultirajući u 'povećanju energije', povećanju motivacije za radom, povećanjem obzornosti i povećanjem funkcije. Za analizu derivata ksantina glavna metoda je infracrvena spektroskopija. Jedna od najpogodnijih metoda za dalju identifikaciju alkaloida purinske jezgre pokazuje gasna hromatografija u kombinaciji sa masenom spektrometrijom. Gasna hromatografija veoma lako razdvaja derivate ksantina, a masena spektrometrija se koristi za identifikaciju molekula alkaloida. Maseni spektar daje informacije o strukturi metilksantina i time identifikuje određeni alkaloid.

5. LITERATURA

1. African Journal of Pure and Applied Chemistry Vol. 5(1), pp. 1-8, January 2011.
2. Banjanin, Uputstva za izvođenje laboratorijskih vježbi iz organske hemije sa laboratorijskim dnevnikom, Tuzla, 2001.
3. Flavours. *Journal of the Science of Food Agriculture* 71: 329-336, 1996.
4. Florey. K. *Analytical Profiles of Drug Substances* Vol.15. USA, 1986.
5. <http://127.0.0.1:8081/plosone/article?id=info:doi/10.1371/journal.pone.0050019>
<http://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser.html>
<http://www.benjamin-mills.com/bristol/caffeine-HPLC-essay.pdf>

http://www.pmf.unsa.ba/hemija/files/Katedra%20za%20organsku%20hemiju%20i%20biohemiju/Predmeti%20K8.OHBH/I_ciklus/IV_godina/Hemija_prirodnih_produkata/HPP_Praktikum_2014-2015.pdf
6. Johnson IM, Prakash H, Prathiba J, Raghunathan R, Malathi R (2012) Spectral Analysis of Naturally Occurring Methylxanthines (Theophylline, Theobromine and Caffeine) Binding with DNA. *PLoS ONE* 7(12): e50019. doi:10.1371/journal.pone.0050019
7. Johnson IM, Prakash H, Prathiba J, Raghunathan R, Malathi R. Spectral Analysis of Naturally Occurring Methylxanthines (Theophylline, Theobromine and Caffeine) Binding with DNA. *PLoS ONE* 7(12): e50019. doi:10.1371/journal.pone.0050019, 2012.
8. Kubiček R, Budimir J, Marić S. *Osnove spektrofotometrijskih metoda*. Tuzla, 2004.
9. M. Jašić i L. Begić. *Biohemija hrane I*, Printcom Tuzla, Tuzla, 2008.
10. M. Maksimović S. Čavar D. Vidić, *Praktikum iz organske hemije*, Sarajevo, 2009.
11. Moslavac T: *Koncentriranje model otopina alkohola, estera i aldehida reverznom osmozom. Doktorski rad*. Prehrambeno tehnološki fakultet u Osijeku, 2003.
12. S. D. Petrović, D. Ž. Mijin, N. D. Stojanović, *Hemija prirodnih spojeva*, Beograd, 2009.
13. Skoog A, West D, Holler W. *Osnove analitičke hemije*. Školska knjiga Zagreb, 1999.
14. Šiftar Đ. D. *Osnovi plinske kromatografije*. Tehnološki fakultet, Zagreb, 1968.
15. Young H, Gilbert J M, Murray S H, Ball, R D: *Causal Effects of Aroma Compounds on Royal Gala Apple Flavours*, 1999

MIKROFITSKA FLORA I MIKROBIOLOŠKE OSOBINE VJEŠTAČKIH JEZERA PODRUČJA TUZLE

Jasmina Kamberović¹, Suad Širanović¹,
Zorana Lukić¹, Esad Zlatić¹, Aldina Kesić²

Sažetak

U radu su analizirane planktonske i perifitonske zajednice algi i cijanobakterija, te mikrobiološke osobine vode jezera Modrac, kopovskog jezera Šićki Brod i jezera Pannonica. Ciljevi rada su bili utvrditi biodiverzitet vrsta mikrofitita, procijeniti kvalitet vode po osnovu mikrobioloških pokazatelja i procijeniti trofički status jezera po osnovu indikatorskih vrijednosti dijatomeja. Uzorkovanje je izvršeno 2014. godine. Analiza mikrofitske flore i mikrobioloških parametara izvršena je prema standardnim metodama. U procjeni indeksa diverziteta algi korišten je Shannon – Wienerov indeks, a u procjeni trofije jezera indeks prema Rottu i sar. (1999). Rezultati istraživanja upućuju da se jezera Modrac i Šićki Brod po osnovu mikrobioloških parametara svrstavaju u drugu klasu kvaliteta i odlikuje ih prisustvo koliformnih bakterija fekalnog porijekla (*Enterobacter* sp.), dok jezero Pannonica ima vodu prve klase. Po osnovu trofičkih vrijednosti, jezero Modrac ima eutrofni status, dok jezero Pannonica i Šićki Brod odlikuje oligotrofni status jezera. Najviši broj vrsta algi i cijanobakterija determiniran je u uzorcima jezera Modrac s dominacijom vrsta *Ceratium hirundinella* (O. F. Müller) Dujardin, *Pediastrum* sp. Meyen, *Fragilaria capucina* Desmazières, *Navicula cryptotenella* Lange-Bertalot, *Cyclotella* sp. (Ehrenberg) Kützing, *Navicula capitoradiata* Germaini *Nitzschia palea* (Kützing) W. Smith. Najniži broj vrsta determiniran je u uzorcima jezera Pannonica s dominacijom halofilne vrste *Nitzschia pusilla* Grunow. U kopovskom jezeru Šićki Brod dominantne su *Desmidium* sp. C. Agardh ex Ralfs, *Phormidium* sp. Kützing ex Gomont, *Cyclotella* sp. (Ehrenberg) Kützing, *Epithemia adnata* (Kützing) Brébisson i *Navicula radiosa* Kützing.

¹ Univerzitet u Tuzli, Prirodno-matemati ki fakultet, Odsjek za biologiju

² Univerzitet u Tuzli, Prirodno-matemati ki fakultet, Odsjek za hemiju

Gljučne riječi: alge, diverzitet, mikrobiološke osobine, biomonitoring, kvalitet vode, trofija, jezero

1. Uvod

Monitoring životne sredine, pored fizičko-hemijskih se oslanja i na biološke indikatore, jer oni odražavaju dugoročne promjene u različitim ekosistemima. Vodeni ekosistemi su jako osjetljivi na zagađenje i praćenjem strukture planktonskih, perifitonskih i bentosnih zajednica i mikrobiološkom analizom vode, možemo dobiti uvid u kvalitet vodenih ekosistema, stepenu saprobnosti i trofije. Fitoplankton zajedno sa bentoskim algama i vodenim makrofitama čini primarne producente u vodenim ekosistemima. Upravo njihov položaj u osnovi lanca ishrane omogućava jedinstvene informacije o promjenama u vodenom ekosistemu. Bentosne alge (perifiton ili fitobentos) su vezane za supstrat i podložne su fizičko-hemijskim i biološkim uticajima, zbog čega mogu biti pouzdani indikatori kvalitete vode (Rott i sar. 1999). Osim algi kao bioindikatora, vrlo su bitne i mikrobiološke analize vode, kojim se dobija uvid u stanje fekalne ili drugih vidova kontaminacije. Bakterije indikatori fekalne kontaminacije su one vrste koje se kao normalna mikroflora nalaze se u ljudskim i životinjskim fekalijama (*Escherichia coli*, *Clostridium* spp., *Klebsiella* spp., *Enterobacter* spp. i dr.). U cilju utvrđivanja bioloških pokazatelja potencijalnog zagađenja vode istražene su mikrofitska i mikrobiološka flora tri vještačka jezera na području Tuzlanskog kantona: Modrac, Jezero Šićki Brod i Panonnica.

Materijal i metode

Mikrobiološke analize su rađene u septembru 2014. godine u mikrobiološkom laboratoriju Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Tuzli. Neposredno prije uzorkovanja, izmjerena je temperatura vode živinim termometrom. Uzorci vode za mikrobiološki pregled uzimani su u sterilne boce zapremine 1l a zatim su u rashladnom uređaju na +4°C transportovani u laboratoriju. Mikrobiološke analize vode su obuhvatale: određivanje broja mikroorganizama na 22°C i

37°C, određivanje najvjerojatnijeg broj koliformnih bakterija u 100 ml vode (MPN) i određivanje prisustva koliformnih bakterija fekalnog porijekla.

Određivanje broja mikroorganizama na 22°C i 37°C u 1 ml vode urađeno je po metodi ISO 6222, dok su najvjerojatniji broj koliformnih bakterija u 100 ml vode kao i prisustvo koliformnih bakterija fekalnog porijekla (*Escherichia coli*) urađeni po metodi ISO 9308-2. Kao kriteriji za ocjenu kvaliteta vode (kategorizaciju) korištene su Uredbe o klasifikaciji voda 19/80 i 42/01.

Metode analize mikrofitske flore obuhvatile su analizu zajednica fitoplanktona, epifitona i epilitona na tri istraživana jezera. Uzorkovanje fitoplanktona je vršeno pomoću fitoplanktonske mreže širine okaca do 30 µm u dužini poteza od 5 metara. Uzorci perifitona su uzeti uzorkovanjem submerznog bilja zajedno s jezerskom vodom, nakon čega su bočice s uzorcima energično homogenizirane radi oslobađanja epifita s makrofitske vegetacije. Uzorci epilitona uzorkovani su struganjem sloja algi s površine kamenja skalpelom, a potom četkicom. Svi su uzorci konzervirani u 4% formaldehidu. Kvalitativno - kvantitativna analiza uzoraka algi vršena je na mikroskopima marke Motic i Olympus BX41 korištenjem imerzionog objektiva (1000x uvećanje). U laboratoriju je prvo određivana apsolutna učestalost svih vrsta algi i dijatomeja kao skupine metodom prebrojavanja stanica pojedinih vrstau komorici po Nageotte i volumena 0,001 ml. Volumen uzorka i faktor koncentracije su uzeti u obzir prilikom preračunavanja broja jedinki na jedinicu volumena od 1 l. Diverzitet i brojnost dijatomeja utvrđivan je na trajnm preparatima, koji su izrađivani nakon hemijske obrade uzorka po Hustedtu (1930). Na preparatima je brojano do 400 frustula, a za determinaciju algi korišteni su sljedeći literaturni ključevi: Hustedt (1930), Hindak i sar. (1978), Krammer (2000; 2004; 2010), Lange-Bertalot (2001; 2002), Hofmann i sar. (2011), John i sar. (2002), Komárek i Anagnostidis (2005), Starmach (1985). Nomenklatura vrsta prati nomenklaturu navedenu u bazi alga (www.algaebase.org). U analizi podataka i procjeni kvaliteta vode korišten je trofički indeks prema Rottu (1999).

Rezultati

Rezultati mikrobioloških analiza jezera Modrac, Šićki Brod i Panonica te kategorizacija na osnovu najvjerovatnijeg broja koliformnih bakterija prikazani su u tabeli 1. Najniža temperatura vode od 16°C zabilježena je na jezeru Modrac a najviša od 19°C na jezeru Panonica. Temperatura vode 17°C zabilježena je na jezeru Šićki Brod.

Parametar ispitivanja	Modrac	Šićki Brod	Pannonica
Ukupan broj mikroorganizama na 22°C/ml	780	44	5
Ukupan broj mikroorganizama na 37°C/ml	560	130	37
Najvjerovatniji broj koliformnih bakterija (MPN/100ml)	2100	930	0
Koliformne bakterije fekalnog porijekla	Enterobacter sp.	Enterobacter sp.	-
Ocjena o kvalitetu vode	II kategorija	II kategorija	I kategorija

Tabela 1. Rezultati mikrobioloških analiza vještačkih jezera sa područja Tuzle

Mikrofitska flora jezera Modrac, Šićki Brod i Panonica predstavljena je u tabeli 2. sa vrijednostima procentualne zastupljenosti taksona.

Na jezeru Modrac sa tri različita mikrohabitata determinirano je 79 taksona, od kojih su najdominantniji *Achnanthydium minutissimum* (Kützing) Czarnecki, *Achnanthydium* sp. Kützing, *Encyonema vulgare* Krammer, *Nitzschia dissipata* (Kützing) Rabenhorst, *Navicula capitoradiata* Germain, *Cyclotella* sp. (Ehrenberg) Kützing, *Chlorophyta* i *Pediastrum* sp. Meyen. Na jezeru Šićki Brod najdominantniji taksoni su: *Navicula cryptotenella* Lange-Bertalot, *Navicula radiosa* Kützing (slika 1.) i *Cyclotella* sp. (Ehrenberg) Kützing, a na jezeru Panonica je najdominantnija *Nitzschia pusilla* Grunow. Indeks trofije u jezeru Modrac u odnosu na fitoplankton indicira namezotrofne – eutrofne vode, uzorak epilitona indicira na eutrofne vode, a epifiton na eutrofne – poli-

trofne vode. Trofički indeks za uzorke algi jezera Šićki Brod ukazuje na oligotrofni status vode, a na jezeru Panonica na ultraoligotrofne vode.

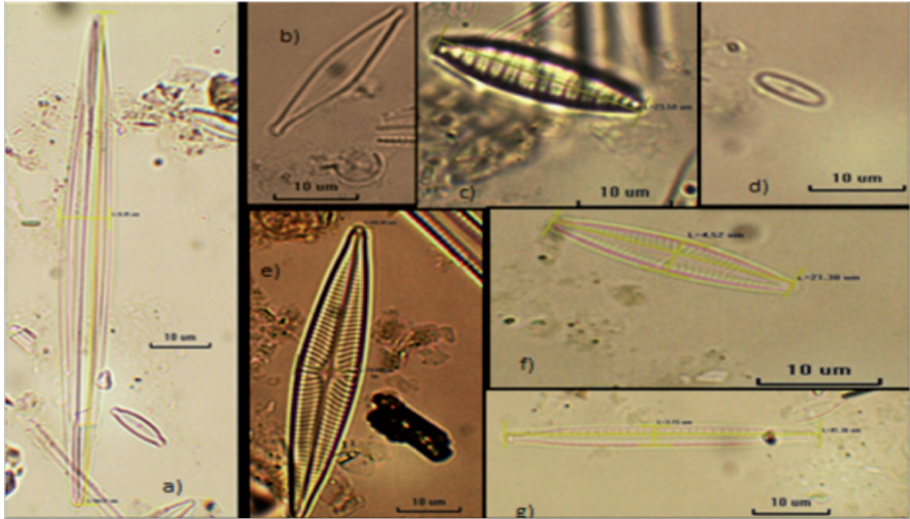
Tabela 2. Kavlitativno-kvantitativni sastav mikrofitita istraživanih jezera

Takson	Modrac			Šićki Brod	Panonica
	Fito plankton	Epiliton	Epifiton	Epifiton	Epiliton
<i>Achnanthydium minutissimum</i> (Kützing) Czarnecki			13,39		
<i>Achnanthydium</i> sp. Kützing		10,53	7,87	0,87	
<i>Amphipleura pellucida</i> (Kützing) Kützing				0,87	
<i>Amphora ovalis</i> (Kützing) Kützing	0,68	0,88	0,79		
<i>Amphora lange-bertalotii</i> Levkov & Metzeltin	0,68				
<i>Amphora pediculus</i> (Kützing) Grunow ex A.Schmidt			0,79		
<i>Amphora</i> sp. Ehrenberg ex Kützing				4,35	
<i>Brebissonia lanceolata</i> (C. Agardh) Mahoney & Reimer	1,14		0,79		
<i>Brachysira vitrea</i> (Grunow) R.Ross				7,83	
<i>Denticula tenuis</i> var. <i>tenuis</i> Kützing			1,57	0,87	
<i>Gomphonema acuminatum</i> Ehrenberg	0,68		4,72		
<i>Gomphonema italicum</i> Kützing	0,23				
<i>Gomphonema subclavatum</i> (Grunow) Grunow			0,79		
<i>Gomphonema</i> sp. Ehrenberg	0,23	2,63		3,48	
<i>Grunowia tabellaria</i> (Grunow) Rabenhorst		1,75	0,79		
<i>Halamphora oligotraphenta</i> (Lange-Bertalot) Levkov					0,16
<i>Hippodonta capitata</i> (Ehrenberg) Lange-Bertalot, Metzeltin & Witkowski			0,79		
<i>Nitzschia intermedia</i> Hantzsch ex Cleve & Grunow	0,91				

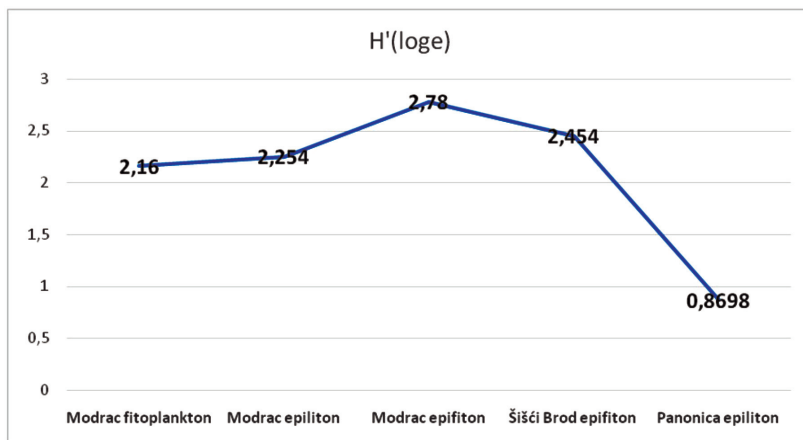
<i>Placoneis</i> sp.	0,23				
<i>Ulnaria capitata</i> (Ehrenberg) P. Compère	1,14			5,22	
<i>Cocconeis pediculus</i> Ehrenberg	0,23	2,63	0,79		
<i>Cocconeis placentula</i> var. <i>euglypta</i> (Ehrenberg) Grunow		0,88	0,79		
<i>Cocconeis placentula</i> var. <i>lineata</i> (Ehrenberg) van Heurck		2,63	1,57		
<i>Cocconeis placentula</i> Ehrenberg	0,23				
<i>Fragilaria capucina</i> Desmazières	2,5		0,79		
<i>Fragilaria amphicephaloides</i> Lange-Bertalot				0,87	
<i>Denticula tenuis</i> Kützing	0,23				
<i>Grunowia tabellaria</i> (Grunow) Rabenhorst	0,23				
<i>Nitzschia umbonata</i> (Ehrenberg) Lange-Bertalot	0,46				
<i>Fragilaria acus</i> (Kützing) Lange-Bertalot		1,75	0,79		
<i>Fragilaria capucina</i> var. <i>mesolepta</i> (Rabenhorst) Rabenhorst	0,46	1,75	0,79		
<i>Caloneis</i> sp. Cleve	0,23				
<i>Neidium dubium</i> (Ehrenberg) Cleve	0,23				
<i>Pinnularia rhombarea</i> Krammer	0,23				
<i>Pinnularia viridis</i> (Nitzsch) Ehrenberg	0,23				
<i>Epithemia adnata</i> (Kützing) Brébisson				7,83	
<i>Epithemia</i> sp. Kützing		0,88	0,79		
<i>Encyonema vulgare</i> Krammer		11,40	10,24		
<i>Encyonema caespitosum</i> Kützing	1,14	2,63	0,79		
<i>Encyonopsis cesatii</i> (Rabenhorst) Krammer				0,87	
<i>Encyonopsis krammeri</i> Reichardt				3,48	
<i>Nitzschia dissipata</i> (Kützing) Rabenhorst		10,53	2,36		
<i>Nitzschia amphibia</i> Grunow	1,14				
<i>Nitzschia brunoi</i> Lange-Bertalot			5,51		
<i>Cymatopleura elliptica</i> Boyer	0,46	0,88	0,79		
<i>Cymbella cymbiformis</i> C.Agardh		0,88	0,79	0,87	
<i>Cymbella</i> sp. C.Agardh			1,57		
<i>Cymboplectra amphicephala</i> (Nägeli) Krammer				6,96	

<i>Cymatopleura elliptica</i> Boyer			0,79		
<i>Cymatopleura solea</i> (Brébisson) W.Smith	0,23		1,57		
<i>Gyrosigma attenuatum</i> (Kützing) Rabenhorst	0,46				
<i>Navicula cryptotenella</i> Lange-Bertalot	2,28		3,15	12,7	
<i>Navicula capitoradiata</i> Germain	0,91	34,21	21,26		
<i>Navicula radiosa</i> Kützing				10,43	
<i>Melosira varians</i> C.Agardh	0,68				
<i>Melosira</i> sp.C.Agardh		0,88			
<i>Surirella ovalis</i> Brébisson	0,68		0,79		
<i>Surirella linearis</i> W.Smith	0,23		0,79		
<i>Cyclotella</i> sp. (Ehrenberg) Kützing	2,5	10,53	9,45	25,22	
<i>Nitzschia palea</i> (Kützing) W.Smith		0,88			
<i>Nitzschia paleaeformis</i> Hustedt				1,74	
<i>Nitzschia sigmoidea</i> (Nitzsch) W. Smith	0,23		0,79		
<i>Nitzschia pusilla</i> Grunow					65,19
<i>Nitzschia</i> sp. Hassall		0,88			
<i>Chlorophyta</i>	20,81				
<i>Scenedesmus</i> sp. Meyen, 1829	2,031				
<i>Chroococcales</i> R. von Wettstein von Westerheim	1,523				
<i>Pediastrum</i> sp. Meyen	48,73				
<i>Ulothrix</i> sp. Kützing	1,015				
<i>Cosmarium subtumidum</i> Nordstedt	2,03				
<i>Ceratium hirundinella</i> (O.F.Müller) Dujardin	1,523				
<i>Peridinium</i> sp. Ehrenberg	2, 24				
<i>Placoneis undulata</i> (Østrup) Lange-Bertalot				0,87	
<i>Pseudanabaena</i> sp. Lauterborn	2,54				
<i>Rhoicosphenia abbreviata</i> (C.Agardh) Lange-Bertalot			0,79		
<i>Rhopalodia gibba</i> (Ehrenberg) Otto Müller				4,35	
<i>Chlorococcaceae</i> Blackman & Tansley					27,17
<i>Chroococcales</i> R.von Wettstein von Westerheim					6,30
<i>Oscillatoriales</i> Cavalier-Smith					1,18
INDEKS TROFIJE	2,25	2,3	3,08	1,1	0

Najviša vrijednost Shannon-Wienor-ovog indeksa diverziteta vrsta (slika 2.) utvrđena je za uzorak epiliton jezera Modrac (2,78), a najniža za epiliton jezera Panonnica (0,869). Vrijednosti Shannon-Wienorovog indeksa, osim za uzorak jezera Pannonica ukazuju na visok diverzitet vrsta mikrofitita.



Slika 1. Perifiton kopovskog jezera Šiški Brod, silikatne alge: a) *Amphipleura pellucida* b) *Encyonopsis cesatii* c) *Denticula tenuis* d) *Achnanthidium* sp. e) *Navicula radiosa* f) *Navicula cryptotenella* g) *Nitzschia paleaeformis*



Slika 2. Raspon variranja Shannon-Wienorovog indeksa diverziteta (H') u istraživanim uzorcima

Diskusija

Jezero Pannonica, prema rezultatima biološkog istraživanja ukazuje na poboljšavanje kvaliteta vode sa mikrobiološkog aspekta u poređenju sa istraživanjima iz 2006. godine kada se ukupan broj mikroorganizama na 37°C u 1ml vode kretao od 220 do 285 (Mašala, 2006). Karakteristično je odsustvo koliformnih bakterija fekalnog porijekla i ultraoligotrofni sastav. Ovakvi rezultati se mogu pripisati salinitetu vode, procesima stalnog prečišćavanja i dezinfekcije, zbog čega se voda ovog jezera svrstava u I kategoriju kvaliteta.

Mikrobiološke analize jezera Modrac upućuju na II kategoriju a saprobní indeksi na I-II kategoriju. Trofičke vrijednosti jezera Modrac su relativno visoke, što ukazuje na određeno opterećenje vode organskim i neorganskim materijama, a to svakako uslovljava i dalji razvoj algi u fitoplanktonu. Većina fitoplanktonskih vrsta su tipične za mezotrofne-eutrofne kategoriju ($TI = 2,25$) perifitonske su tipične za eutrofne ($TI=2,3$), epilíton i epilítiske su tipične za eutrofno-polítrofne vode ($TI=3,08$). Najveća opterećenost organskim i neorganiskim materijama u jezeru Modrac je ustanovljena uz samu obalu, koju su pokazale alge obrasle na kamenju.

U odnosu na ostale istraživane lokalitete, jezero Modrac je najviše opterećeno, odnosno ima najveće trofičke vrijednosti, dok kopovsko jezero ima trofičku vrijednost tek 1,1 što ukazuje na oligotrofne vode, vrlo slabe produkcije. Najmanju produktivnost ima jezero Pannonica. Analiza vode na lokalitetu Kopovskog jezera Šićki Brod, je pokazala II kategoriju prema mikrobiološkim i I kategoriju prema analizama mikrofítske flore. Pronađena bakterija iz roda *Enterobacter* ukazuje na fekalno zagađenje jezera Modrac i Kopovskog jezera Šićki Brod. Neki od sojeva ovih bakterija su patogeni i mogu uzokovati infekcije urinarnog trakta i kože. U poređenju s mikrobiološkim istraživanjima iz ranijeg perioda, kvalitet voda svih jezera je u boljem stanju u odnosu na period od prije 7-8 godina.

Zaključci

Rezultati mikrobioloških istraživanja na jezeru Pannonica upućuju na I kategoriju vode, higijenski ispravnu bez prisustva koliformnih bakterija fekalnog porijekla. Zbog specifičnosti jezera koje odlikuje povećani salinitet u planktonu nisu determinirane alge, dok je dno jezera obraslo dijatomejama čije saprobne vrijednosti upućuju na I-II klasu.

Vrijednosti mikrobioloških parametara na jezeru Kop upućuju na II kategoriju kvaliteta vode, s prisustvom bakterija fekalnog porijekla (*Enterobacter* sp.). Saprobne i indikatorske vrijednosti algi i cijanobakterija indiciraju oligosaprobni i oligotrofni status kopovskog jezera (I kategorija). Rezultati mikrobioloških istraživanja na jezeru Modrac ukazuju na II klasu kvaliteta s najvećim brojem koliformnih bakterija u odnosu na prethodna dva jezera i s prisustvom fekalnih kontaminanata (*Enterobacter* sp.). Analize algi i cijanobakterija u planktonu, epifitonu i epilitionu upućuju na eutrofni status vode.

Literatura

1. Hindák, F., Cyrus, Z., Marvan, P., Javornický, P., Komarek, L., Ettl, H., Rosa, K., Sladečková, A., Popovski, J., Punccharova, J., Lhotsky, O. (1978): *Slatkovodne riasy*. Slovenske pedagogičke nakladateljstvo, Bratislava.
2. Hofmann, G., Werum, M. i Lange-Bertalot, H. (2011): *Diatomeen im Süßwasser - Benthos von Mitteleuropa*. Bestimmungsflorea Kieselalgen für die ökologische Praxis. Über 700 der häufigsten Arten und ihre Ökologie. 3522 Fig. auf 133 Tafeln. 908 S. Ganter, Rugell.
3. Hustedt, F. (1930): *Bacillariophyta*. – In: A. Pascher (ed.): Die Süßwasserflora Mitteleuropas 10. Jena.
4. International Organization for Standardization (1999) Water Quality – Enumeration of Culturable Microorganisms – Colony Count by Inoculation in a Nutrient Agar Culture Medium. ISO 6222:1999. Geneva, ISO.
5. International Organization for Standardization (2012) Water Quality – Enumeration of *Escherichia coli* and coliform bacteria- Part 2: Most probable number method. ISO 9308-2:2012. Geneva, ISO.
6. John, D. M., Whitton, B. A. i Brook, A. J. (2002). *The Freshwater Algal Flora of the British Isles. An Identification Guide to Freshwater and Terrestrial Algae*. Cambridge, Cambridge University Press.
7. Kamberović Jasmina, Barudanović Senka, Lonić Elvira, Ferizbegović Jasmin (2013): Biomonitoring kopovskog jezera Šićki Brod u funkciji očuvanja

- močvarnog biodiverziteta. Zbornik radova 1. Šesti međunarodni kongres „Ekologija, zdravlje, rad, sport“ Banja Luka 5.-8.9. 2013. Str. 537-544.
8. Komárek, J. i Anagnostidis, K. (2005): *Cyanoprokaryota* 2. Teil/ 2nd Part: *Oscillatoriales*. - In: Büdel, B., Krienitz, L., Gärtner, G. i Schagerl, M. (eds): Süßwasserflora von Mitteleuropa 19/2, Elsevier/Spektrum, Heidelberg.
 9. Krammer, K. (2000): The genus *Pinnularia*. – Diatoms of Europe 1: 1–703. Gantner, Ruggell.
 10. Krammer, K. (2003): *Cymbella*. – Diatoms of Europe 3: 1–584. Gantner, Ruggell.
 11. Krammer, K. (2010): *Naviculaceae*. Durchges. Nachdr. Der 1. Aufl. Spektrum Akad. Verl., Heidelberg.
 12. Krammer, K. i H. Lange-Bertalot (2004): *Bacillariophyceae*. 4. Teil: *Achnanthes*. Kritische Ergänzungen zu *Achnanthes s.l.*, *Navicula s.str.*, *Gomphonema*. Gesamtliteraturverzeichnis. Teil 1–4. – In: Ettl, H., Gerloff, J., Heynig, H. i Mollenhauer, D. (eds): *Süßwasserflora von Mitteleuropa*. 2(4). G. Fischer, Jena.
 13. Krammer, K. i Lange-Bertalot, H. (1997a): *Bacillariophyceae*. 1. Teil: *Naviculaceae*. – In: Ettl, H., Gerloff, J., Heynig, H. i Mollenhauer, D. (eds): *Süßwasserflora von Mitteleuropa*. 2(1). G. Fischer, Jena.
 14. Krammer, K. i Lange-Bertalot, H. (1997b): *Bacillariophyceae*. 2. Teil: *Bacillariaceae*, *Epithemiaceae*, *Surirellaceae*. – In Ettl, H., Gerloff, J., Heynig, H. i Mollenhauer, D. (eds): *Süßwasserflora von Mitteleuropa*. 2(2). G. Fischer, Jena.
 15. Krammer, K. i Lange-Bertalot, H. (2000): *Bacillariophyceae*. 3. Teil: *Centrales*, *Fragilariaceae*, *Eunotiaceae*. – In: Ettl, H., J. Gerloff, H. Heynig & D. Mollenhauer (eds): *Süßwasserflora von Mitteleuropa*. 2(3). Spektrum, Heidelberg & Berlin.
 16. Mašala, A., (2009): Bakteriološke osobine vode jezera na području Tuzlanskog kantona. Veterinaria, Sarajevo 58 (3-4), 219-228.
 17. Rott, E., Pfister, P., van Dam, H., Pipp, E., Pall, K., Binder, N. i Ortler, K. (1999): Indikationslisten für Aufwuchsalgen in Fließgewässern Österreichs, Teil 2: Trophieindikation und autökologische Anmerkungen. Wasserwirtschaftskataster. – Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft. Wien.
 18. Starmach, K. (1985): *Chrysophyceae* und *Haptophyceae*. In Ettl H., Gärtner, G., Heynig, H. i Mollenhauer, D. (eds): *Süßwasserflora von Mitteleuropa*. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart. Band 1.
 19. Uredba o klasifikaciji voda i kategorizaciji vodotoka. Službeni glasnik RS broj 42/01.
 20. Uredba o klasifikaciji voda i voda obalnog mora Jugoslavije u granicama Socijalističke Republike Bosne i Hercegovine. Službeni list SR BiH broj 19/80“.
 21. <http://algaebase.org/> (pristupljeno 20.10.2014.).

DOBIJANJE „STOČNE KREDE“ KORIŠTENJEM OTPADNIH TALOGA MEKŠANJA SLANE VODE KOD PROIZVODNJE SOLI I SODA

M. Burgić¹, J. Sadadinović¹, A. Kurtalić², A. Fazlić

Izvod

U ovom radu vršeno je istraživanje osnovnih fizičko – hemijskih karakteristika vapnenih muljeva generisanih mekšanjem slane vode iz vorišta Tetima u pogonima „Prečišćavanja slane vode“ fabrika „Solana Tuzla“ i „Sisecam Soda Lukavac“, predložen aplikativni postupak dobivanja kalcijum i magnezijum karbonata iz generisanih muljeva te pokazana mogućnost aglomeracije kalcijum karbonata.

Dobiveni rezultati eksperimenata vršenih u laboratorijskim uslovima potvrđuju da otpadni talog može biti upotrijebljen kao osnovna sirovina za dobivanje gore navedenih karbonatnih spojeva, jer isti imaju vrlo široku primjenu u industriji.

Ključne riječi: mekšanje – prečišćavanje slane vode, vapneni mulj, kalcijum karbonat, magnezijum hidroksid, magnezijum karbonat, aglomeracija.

Abstract

This paper concerns with a research of basic physical and chemical properties of lime sludges, generated by salt water softening from „Tetima“ salt water well in „Solana Tuzla“ and „Sisecam Soda Lukavac“ industrial plants. This paper also proposed a new production process for producing calcium and magnesium carbonate from sludges and showed ability of agglomeration calcium carbonate.

¹ Tehnološki fakultet Univerziteta u Tuzli,

² Sisecam soda Lukavac-Prva ulica br.1, Lukavac

Obtained experimental results conducted in laboratory conditions confirm that lime sludges may be used as a base raw material for producing aforementioned carbonates because of its wide industrial applications.

Key words: salt water softening, lime sludges, calcium carbonate, magnesium hydroxide, magnesium carbonate, agglomeration.

1. UVOD

Vapneni muljevi ili otpadni talozi koji nastaju kao nus produkt industrijskog procesa mekšanja slane vode, predstavljaju značajno ekološko i ekonomsko opterećenje ukoliko se kao otpadni materijal odlažu u lagune ili direktno ispuštaju u vodotoke. Alkalnost i sadržaj prije svega CaCO_3 i $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u otpadnom talogu otvara mogućnost njegovog razmatranja kao sirovine za različite namjene.

Rezultati dosadašnjih ispitivanja ukazuju na mogućnost primjene otpadnog taloga mekšanja slane vode za dobijanje CaCO_3 i MgCO_3 kao produkata koji figurišu u različitim vidovima primjene.

U slijedećoj tabeli dat je satav vlažnog otpadnog taloga Fabrike soli Tuzla, nastalog prečišćavanjem slanice postupkom $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3$ metodom, nakon njegovog filtriranja na filter presi.

CaCO_3	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	NaCl	H_2O	Na_2SO_4	NaOH	Na_2CO_3
66 %	2,2 %	10 %	20 %	1 %	0,5 %	0,5 %

Tabela 1. Sastav vlažnog taloga mekšanja slne vode nastao korištenjem $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3$ postupka

CaCO_3	CaO	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	netopivo
92,35%	9,36%	1,32%	0,19%	0,19%	0,21%	0,05 %

Tabela 2. Sastav vlažnog otpadnog taloga mekšanja slane vode $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ u fabrikaciji sode ima satav:

Dosadašnja istraživanja mogućih načina u stogodišnjoj tradiciji proizvodnje soli i soda nisu dala zadovoljavajuća rješenja komercijalnog zbrinjavanja ovog nus proizvoda i njegovog korištenja za dobijanje čistih proizvoda CaCO_3 i MgCO_3 ili nekih drugih, konverzijom istih u višu fazu prerade.

U ovom radu vršeno je istraživanje osnovnih fizičko-hemijskih karakteristika vapnenih muljeva generisanih mekšanjem slane vode u pogonima mekšanja slane vode Fabrika solane i sode.

Predložen je aplikativni postupak dobijanja CaCO_3 i MgCO_3 iz generisanih muljeva te pokazana mogućnost aglomeracije CaCO_3 u različite veličine granula.

Rezultati dobiveni eksperimentalnim putem, potvrđuju da otpadni talozi mogu biti upotrijebljeni kao osnovna sirovina za dobijanje gore navedenih karbonatnih spojeva, jer isti imaju veoma široku primjenu u industriji.

Dobiveni proizvodi CaCO_3 i MgCO_3 iz otpadnih taloga mekšanja slane vode za potrebe proizvodnje soli i sode, odgovaraju standardima proizvoda za komercijalnu upotrebu.

Istraživanjem se potpuno uspjelo da, CaCO_3 sa svojim fizičko-hemijskim svojstvima odgovara standardu za korištenje kao stočna kreda zbog čega je i granuliran za takvu primjenu.

Proizvedeni MgCO_3 uz dobivenu čistoću i kvalitet ima široku primjenu, a otvorena je mogućnost njegove hemijske transformacije u izrazito cijenjen $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (bišofit) za potrebe lijekova i farmaceutske industrije.

Izgled nastalih vlažnih taloga dati sa na slici 1:



Slika 1. Talogs nastali mekšanjem slanice izvorišta Tetima, (desno izgled taloga kod Solane Tuzla i lijevo talog Fabrike sode Lukavac)

Uzorak	CaCO ₃	Mg(OH) ₂	NaCl	Nerast.	As ppm	Cd ppm	Cr ppm	Fe ppm	Mn ppm	Pb ppm
Solana	71,25%	6%	19,1%	0,11%	1,35	0,15	1,15	205,95	23,5	0,55
Soda	72,5%	3%	9,28%	0,21%	1,10	0,15	2,10	342,55	32,60	0,75

Tabela 3. Tabela prikaz neobrađenih osušenih taloga mekšanja slane vode

Da bi bio dobiven CaCO₃ iz otpadnog taloga, potrebno je izdvojiti teško nerastvorni Mg(OH)₂ iz flokula koje su formirane kao (CaCO₃+Mg(OH)₂). Čvrsta faza Mg(OH)₂ se prevodi u rastvorni dio MgCl₂ ili neki drugi rastvorni oblik, pogodnim tretiranjem u odabranim uslovima najčešće kombinacijom reaktiva, kako bi smo oslobodili CaCO₃ kao samostalnu čvrstu fazu.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Hidroseparatorija kalcijumkarbonata od pratećih nečistoća

Vlažni talog CaCO₃ solane i sode osim jona hlorida vizualno sadrži nečistoće koje potiču iz samog procesa mekšanja slanice u solani a tu spadaju opiljci željeza te ostale mehaničke nečistoće poput prašine i kvarcnog pijeska koji dolaze sa slanicom Tetime ili sa krečnim mlijekom koje je upotrijebljeno kao reaktiv u sodi.

Oba taloga CaCO₃ nakon filtracije sa mehaničkim primjesama bez Mg(OH)₂ i osušena do konstantne mase ali sa zaostalim jonima hlorida prikazani su na slijedećim slikama.



Slika 2. Osušeni talog CaCO_3 Solane prije tretiranja hidroseparacijom



Slika 3. Osušeni talog CaCO_3 Sode sa primjesama prije tretiranja hidroseparacijom

Odstranjivanje pratećih primjesa i dobijanje CaCO_3 zadanog kvaliteta se veoma efikasno ostvaruje postupkom hidroseparacije kako je to dato na narednoj slici 4. Postupak je prilično jednostavan, efikasan i ne poskupljuje u značajnoj mjeri njegovu doradu u pogledu osiguranja potrebnog kvaliteta.

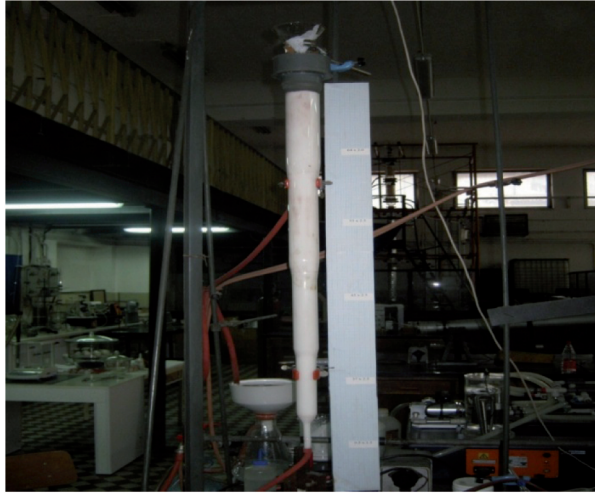
Analiza hemijskog sastava dobivenog proizvoda CaCO_3 prikazana je u slijedećim tabelama:

Kalcit mas. %	CaCO_3	MgO	Na_2O	SiO_2	Cl	SrO	SO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	ZrO_2
Solana	97,45	0,8501	0,6998	0,147	0,262	0,3057	0,2429	0,0352		0,0072
Soda	96,28	1,6347	0,7532	0,433	0,3013	0,1824	0,1674	0,1416	0,1	0,0063

Tabela 4. Kvalitet hemijskog sastava dobijenog CaCO_3

Kalcit	Kalcit	Dolomit	Kvarc	Pirit	Illit	Hlorit	CO_2 -XRD
Solana	98,85	0,44	0,04	0,05	0,55	0,06	43,67
Soda	98,8	0,42	0,04	0	0,1	0,64	43,64

Tabela 5. Mineraloški sastav dobijenog CaCO_3



Slika 4. Aparatura za hidrosepaparaciju

Vlažni, profiltrirani talozi kalcita - CaCO_3 podvrgnuti su sušenju na 105°C do konstantne mase.

Na slijedećim slikama dat je prikaz gotovog proizvoda, hidrosepapiranog i osušenog kalcita CaCO_3 porijeklom iz otpadnog taloga solane i sode.



Slika 5. Gotov proizvod CaCO_3
Solana Tuzla



Slika 6. Gotov proizvod CaCO_3
Soda Lukavac

Na slijedećim slikama dat je prikaz upotrijebljenog granulatora za aglomeraciju dobivenog CaCO_3 iz otpadnog taloga mekšanja slanice Tetima te izgled granula CaCO_3 različitog dijametra čestica .



Slika 7. Tanjirasti granulator

Slika 8. Pelet CaCO_3 ;
granule prečnika 3mm,

Dobivanje MgCO_3 konverzijom MgCl_2 sa Na_2CO_3 u autoklavu iz filtrata nastalog tretiranjem taloga sode.

Kao i u prethodnom dijelu, nastali filtrat nakon odvajanja kristala CaCO_3 sadrži pored ostalih soli i MgCl_2 koji je nastao rastvaranjem kristala $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sa odgovarajućom konverzijom. Potrebno je dobiveni MgCl_2 prevesti u MgCO_3 .

Slika Aparatura za dobijanje MgCO_3 Slika Prikaz gotovog proizvoda MgCO_3

Analiza dobivenog proizvoda MgCO_3 prikazana je u slijedećoj tabeli:

Komponenta	MgCO_3	CaCO_3	Na_2O	Cl	SiO_2	SO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	SrO
Mas. %	98,27	0,5	0,25	0,6	0,158	0,126	0,062	0,0179	0,0178

Proizvedena kreda navedene čistoće može da figuriše kao aditiv za stočnu hranu, kako je to dato u Pravilniku okvalitetu stične hrane.

Dobiveni CaCO_3 ovim postupkom, osim korištenja kao „stočne krede“ sa dobijenim kvalitetom može se koristiti i za slijedeće namjene:

- U poljoprivredi za povećanje plodnosti tla – kalcizacija tla (dodavanjem u određenoj količini smanjuje kiselost tla i pospješuje plodnost), koncentracija CaCO_3 ne mora biti velika.
- U prehrambenoj industriji kao dodatak hrani, kad je niska koncentracija kalcija u prehrani; služi za slabe kosti mišiće, nervni sistem i srce; kod hiperfosfatemije u slučajevima hronične bubrežne insuficijencije; za hiperaciditet želuca.
- Kao aditiv stočnoj hrani gdje treba da sadrži najmanje 96 mas.% CaCO_3 a Mg soli i primjesa od po 1 % max. sačinjava glavni dio tijela životinja te kostiju.

Dodaje se u obliku krede u količini od 10 g na 100 kg tjelesne mase po grlu.

ZAKLJUČAK

1. U okviru datog istraživanja prerade otpadnog taloga mekšanja slane vode za potrebe proizvodnje soli i soda, prvi puta se nudi mogućnost uspješnog razdvajanja čvrstih faza CaCO_3 i $\text{Mg}(\text{OH})_2$ i njihova pojedinačna obrada do komercijalne upotrebe ili konverzija istih u dalju finalizaciju što do sada nije bilo ponuđeno kao izvodljivo rješenje.
2. Dobijanje CaCO_3 samo kao „stočne krede“ nudi veoma jednostavan postupak uvođenja proizvodnje iste kao novog proizvoda

iz otpadnog toka proizvodnje soli i soda, te potpuno zatvaranje i smanjenje ekološkog tereta koji se do sada pojavljuje kao finansijski trošak.

3. Količine koje stoje na raspolaganju za proizvodnju čistog CaCO_3 i MgCO_3 zavise od potrošnje slane vode za potrebe soli i soda, a trenutno se procjenjuje da isti za solanu iznosi 1140 kg/dan a sode 11950 kg/dan.

- Na godišnjem nivou količine taloga su:
- Proizvodnja soli – 376,20 t;
- Proizvodnja sode – 4362,75 t

LITERATURA

1. P. Singh, M. D. Raush, T.E. Bitterwolf, J. Organomet, Chem.352 (1988) 273
2. B. Narayana, M.R.Gajendragad, J. IndianChe.Soc.64 (1987) 620.
3. A. Nityananda Shettu, R.V. gadag, M.R. Gajendragad, Talanta 35 (1988) 72
4. A. Joseph, B. Narayana, Asian J. Chem.6 (1994) 233
5. A. A.Nityananda Shettu, R.V. gadag, M.R. Gajendragad Indian J. Chem.27A (1988) 82
6. P. Shettu A. M, Khader, A. Nityanada Shettu, R.V. Gadag, Indian J. Chem. Technol.1 (1994) 129
7. Ulmans, Encyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 15, (1964), pp. 480-487.
8. Ć. Jelačić, Neorganska hemija II, 1966, Sarajevo.
9. M. B. Pozin, Tehnologija mineralnih solej, pp.364-368, Goschizdat (1961). Anorganischen Chemie, (1998). god.
10. H.J. Emelëus unleme der d J.S. Anderson Ergebnisse und Probleme der modernen Anorganischen Chemie,136 (1998). god.
11. Hans-Heinz Emons, Freiberg, Technische Anorganische Chemie, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig,343(1978).
12. Karl Heinz Buchel, Hans- Heinrich Morreto, Peter Woditsch, Industrielle Anorganische Chemie, Weinheim; New York; Chichester ; Brisbane; Sigapore; Toronto VCH,312 (1999).
13. Peter Hellmold, Merseburg, Technische Anorganische Chemie, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH. Leipzig,415 (1990).
14. Pravilnik o kvalitetu stočne hrane. Sl.list SFRJ br.15/89, Uredba RBIH. 2/92.

POLJOPRIVREDA I TURIZAM NA SEOSKIM GAZDINSTVIMA ZAPADNOBAČKOG I JUŽNOBAČKOG OKRUGA VOJVODINE (SRBIJA)

Dunja Demirovic¹, Adriana Radosavac^{2*}

ABSTRAKT

Turizam ruralnog područja ili seoski turizam je jedan od primarnih razvojnih turističkih proizvoda Republike Srbije, a naročito na području Vojvodine. Zanemarivanje ruralnog područja (varošica, sela i salaša) u prošlosti dovelo je do brojnih negativnih ekonomskih, socijalnih i demografskih posledica na tim područjima (jednosmerne migracije stanovnika sela ka gradovima, nezaposlenost, siromaštvo i drugo). Kako poljoprivreda prestaje biti glavni pokretač razvoja ruralne ekonomije, potrebno je delovati raznolikim aktivnostima zasnovanim na potencijalima ruralnih područja, kao što su multikulturalnost sredine, povoljni geografski položaj, očuvana životna okolina, mogućnost proizvodnje zdrave hrane i slično. U ovom radu autori su izabrali da na primeru područja Zapadnobačkog i Južnobačkog okruga, daju predloge kako se povezivanjem poljoprivrede i različitih oblika turizma i turističkih delatnosti na selu stvaraju nove poslovne šanse i doprinosi razvoju ruralnih područja. Turizam ruralnih područja se ne koristi u dovoljnoj meri kao sredstvo za aktiviranje i održivi razvoj ruralnih područja, iako mnoga od njih imaju brojne socio-ekonomske probleme.

Ključne reči: ruralni turizam, Vojvodina, seoska gazdinstva, integralni razvoj

¹ Dunja Demirović, MSc, student doktorant, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za geografiju, turizam i hotelijerstvo, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad, Srbija,

² Adriana Radosavac, Dr, Univerzitet Privredna Akademija u Novom Sadu, Fakultet za ekonomiju i inženjerski menadžment, Cvećarska 2, 21000 Novi Sad, Srbija,

1. UVOD

Jedno od centralnih pitanja evropske politike u oblasti poljoprivrede i regionalnog razvoja odnosi se na vitalnost ruralnih područja i poljoprivrednih gazdinstava. Starenje i devastacija, ne samo perifernih ruralnih područja, degradacija njihovih prirodnih potencijala i sveukupnog okruženja, značajno utiču na ukupne promene u privrednoj strukturi evropskih zemalja i impliciraju specifične socijalne distorzije. Zemlje u tranziciji, čiji je privredni sistem decenijama bio zasnovan na marginalizaciji i iscrpljivanju poljoprivrede i ruralnih prostora, suočene su sa istim problemom: kako dugoročno osigurati održivost resursa ruralnih područja i obezbediti ravnopravne uslove za njihovo uključivanje u privredni razvoj.

Nove politike ruralnog razvoja fokusirane su na definisanje efikasnih mehanizama kojima bi se obezbedila koordinacija razvoja poljoprivrede i drugih delatnosti u ruralnim područjima u skladu sa principima održivog razvoja, a u cilju poboljšanja životnog standarda i kvaliteta života stanovništva. Dosadašnje iskustvo velikog broja zemalja pokazuje da glavni oslonac ruralnoj ekonomiji više ne može biti poljoprivreda, već širok spektar aktivnosti zasnovanih upravo na neaktiviranim potencijalima ruralnih područja (Bogdanov, 2007).

Bačka je druga po veličini geografsko-istorijska celina u Vojvodini. To je najveći i za poljoprivredu najpogodniji prostor u Srbiji i predstavlja sinonim za ratarsku proizvodnju. Povoljni prirodni i društveni uslovi pružaju seoskom stanovništvu mogućnosti za bavljenje različitim privrednim aktivnostima. Jedna od tih mogućnosti je ruralni turizam. Autori na primeru Zapadnobačkog i Južnobačkog okruga daju predloge za povezivanje poljoprivrede i različitih oblika turizma koji mogu doprineti razvoju ruralnih područja.

2. METODOLOGIJA

Osnovna hipoteza koja se proverava u radu može se formulisati na sledeći način: poljoprivreda i turizam su međusobno komplementarni i u dobro osmišljenoj interakciji mogu generirati ekonomski razvoj ne-

razvijenih područja. U radu je kritički analizirano trenutno stanje ruralnog turizma s posebnim osvrtom na Zapadnobački i Južnobački okrug u Vojvodini i uočiti problemi koji se javljaju prilikom bavljenja ruralnim turizmom. Ovo istraživanje nije pravljeno na temelju uzoraka, njegova svrha je analiza pomenuta dva okruga kao ruralno turističkih destinacija u ovom delu Vojvodine. Naglasak se stavlja na potrebu povezivanja poljoprivrede i različitih oblika turizma, jer ovaj rad pretpostavlja da se na taj način može najkvalitetnije izvršiti pozicioniranje okruga kao ruralno turističkih destinacija.

U izradi ovoga rada, autori su upotrebili teorijski rad na literaturi (analiza knjiga, časopisa, projekata) iz oblasti poljoprivrede, ruralnog turizma i ruralnog razvoja, internet stranice povezane sa temom turizma, internet stranice seoskih gazdinstava, kao i informacije dobijene od zaposlenih u turističkim organizacijama i sektorima poljoprivrede pomenuta dva okruga u Vojvodini.

Dalji korak, kao ideja ovog rada, je organizovanje terenskog istraživanja u pomenuta dva okruga i svih zainteresovanih seoskih gospodarstava koji se bave ili se žele baviti turističkom delatnošću orijentisanom na ruralni turizam.

3. DISKUSIJA

3.1. Ruralni prostor Vojvodine

Od ukupno 465 naseljenih mesta u Autonomnoj pokrajini Vojvodina, 415 su seoska naselja. Oko 43% od ukupno oko 2.000.000 stanovnika živi u tim naseljima. Seoska gazdinstva su u ovom trenutku u procesu značajnih promena koje imaju uticaja na ruralni razvoj, kao i na svakog člana domaćinstva stavljajući ih u poziciju prilagođavanja radi ekonomskog opstanka.

U drugoj polovini 20. veka, seoska domaćinstva doživljavaju značajne promene. Promene u demografskim i socio-ekonomskim strukturama seoskog stanovništva su takođe imale uticaja na domaćinstva. Broj ukupnog i aktivno poljoprivrednog stanovništva je smanjen što dovodi do smanjenja broja aktivnog stanovništva u porodičnim do-

maćinstvima. Prosečno domaćinstvo je smanjeno zato što mladi odlaze u gradove u potrazi za boljim uslovima za život i rad, a sve to dovodi do promena u strukturi porodičnog domaćinstva i farmi (Tabela 1). Prosečno vojvođansko seosko naselje ima 2.200 stanovnika, a 22,94% njih imaju preko 60 godina. Zabrinjavajući podatak je da 87% od ukupno 415 naselja beleži negativan prirodni priraštaj. Negativan je u 38 od ukupno 45 opštine, što zajedno sa migracijama populacije iz sela u gradove ukazuje na neophodnost iznalaženja rešenja ovih problema.

Osnovna karakteristika seoskih gazdinstava u pogledu vlasničke strukture pokazuje da su ona mala i podeljena. Takva struktura ima negativan uticaj na obim poljoprivredne proizvodnje. Postojeći proces deagrarizacije i zakonskih mera ne pomaže mnogo uzimajući u obzir nasleđe i zakup. Ulaganja u poljoprivredu, pre svega melioraciju, nisu dovoljna i postojana. Sve ovo ima uticaja na seoska domaćinstva, a potom i na čitava ruralna područja. Poljoprivreda je i dalje osnovna privredna delatnost i glavni izvor prihoda. Međutim, nju odlikuje niska produktivnost i konkurentnost, visok nivo ekstenzivne proizvodnje sa niskim prihodima po domaćinstvu.

Pored niskih prihoda poljoprivrednih proizvođača, strane direktne investicije u poljoprivredu su ispod 1% od ukupnih investicija. Kupovna moć potrošača je takođe izuzetno niska. Pored navedenih, bitne karakteristike ruralnih područja Vojvodine su i nizak nivo diverzifikacije ekonomskih aktivnosti i visoka stopa nezaposlenosti.

Zbog svega ovoga postoji potreba za dodatnim izvorom prihoda. Razvoj seoskog turizma je jedna od mogućnosti. Postoje prirodne predispozicije za takav razvoj, ali ne i dobro dizajnirane društvene aktivnosti. Tako na primer, od 415 seoskih naselja u Vojvodini, samo u 17 su delimično razvijeni neki oblici ruralnog turizma (Jelić i drugi, 2010; Andrić i drugi, 2010).

Okrug	Ukupan broj stanovnika		Prosečan broj članova domaćinstva		Ukupan broj domaćinstava	
	2002.	2011.	2002.	2011.	2002.	2011.
Severnobački	200.140	185.552	74.359	70.939	2,62	2,69
Zapadnobački	214.011	187.581	74.627	69.366	2,88	2,70
Južnobački	593.666	607.835	207.848	222.164	2,86	2,73
Severnobanatski	165.881	146.690	61.396	57.127	2,70	2,69
Srednjobanatski	208.465	186.851	73.917	69.362	2,82	2,57
Južnobanatski	313.937	291.327	106.588	102.494	2,94	2,84
Sremski	335.901	311.053	111.222	105.985	3,02	2,93

Tabela 1. Ukupan broj stanovnika, domaćinstava i prosečan broj članova domaćinstva po popisu iz 2002. i 2011. godine, po okruzima AP Vojvodina
Izvor: Republički Zavod za statistiku, Knjige popisa broj 003 i 019 (2011. i 2002. g)

Razvoj sela obuhvata mnogo širu oblast od poljoprivrede, dometi politike razvoja sela prevazilaze farme i proizvođače. On se može shvatiti kao skup različitih socio-ekonomskih aktivnosti, definisanih ruralnom politikom, koje su usmerene na seoska područja. Suštinski, to su aktivnosti koje vode poboljšanju života i privređivanja na selu, a najčešće podrazumevaju: investicije u sredstva za poljoprivrednu proizvodnju i preradu, izgradnju i obnovu seoske infrastrukture, edukaciju i stručno usavršavanje seoskog stanovništva, unapređenje seoskog turizma, promovisanje tradicionalnih i kulturnih vrednosti, zaštitu prirodne sredine i okruženja i slično. Osnovni problemi, koji već dugi niz godina usporavaju razvoj seoskih područja, vezani su za migraciju seoskog stanovništva u urbana područja, nepovoljnu starosnu strukturu seoskog stanovništva, nedovoljne investicije u razvoj sela i života na selu, kao i ustaljeno prepoznavanje poljoprivrede kao delatnosti koja se poistovećuje sa razvojem sela, zanemarujući ostale delatnosti koje doprinose njegovom razvoju, kapaciteti, infrastruktura, seoski turizam i slično (Nacionalni program poljoprivrede Srbije 2010-2013).

3.2. Turizam na seoskim gazdinstvima Zapadnobačkog i Južnobačkog okruga AP Vojvodine

Zapadnobački i Južnobački okrug spadaju u najveće i za poljoprivredu najpogodnije prostore ne samo u Vojvodini, već i u Srbiji. Istovremeno, ovo je područje koje naseljava veliki broj nacionalnosti. Ova dva okruga imaju relativno mali broj naselja. Preovlađuju velika, međusobno udaljena sela, zbijenog, panonskog tipa. Odlikuju se širokim pravim ulicama, lepim kućama, prostranim dvorištima. Stare panonske kuće imaju karakterističnu fizionomiju, koja se ogleda kroz tri karakteristična elementa: trem, fasada i zabat. I ovaj prostor kao i drugi ruralni prostori u Vojvodini i Srbiji beleži pad broja domaćinstava i članova u

Opština	Broj poljoprivrednih gazdinstava*			Broj poljoprivrednih gazdinstava koja se bave turizmom**
	Popis 1991. godine	Popis 2002. godine	Popis 2012. godine	
Zapadnobački okrug				
Sombor	13632	10888	8.396	14
Apatin	4629	3800	2.291	
Kula	6479	4547	3.889	
Odžaci	6642	4853	3.761	
Južnobački okrug				
Bač	3490	2531	1.835	35
Bačka Palanka	8645	6482	5.352	
Bački Petrovac	3405	2484	1.661	
Bečej	5475	3985	2.814	
Beočin	1638	1349	1.082	
Srbobran	2412	1661	1.941	
Vrbas	4606	3312	3.289	
Žabalj	4138	3662	4.468	
Novi Sad	15085	10431	5.173	
Titel	3061	2655	2.200	
Temerin	3120	2393	1.774	
Sremski Karlovci	585	494	27	

Tabela 2. Ukupan broj poljoprivrednih gazdinstava u Zapadnobačkom i Južnobačkom okrugu i broj domaćinstava koja se bave turizmom

Izvor: * Republički zavod za statistiku, Knjige popisa broj 017 i 018 (1991. i 2002. godina); ** http://www.selo.co.rs/listing_browse.php?sortby=city&&objecttype=Ku%C4%87e+u+selu

njima. Zvanični podaci o broju domaćinstava su dostupni preko popisa stanovništva i poljoprivrede iz 1991., 2002. i 2012. godine (Tabela 2).

U *Planu strategije ruralnog razvoj Srbije* za period od 2009. do 2013. godine klaster analizom su identifikovane četiri homogene grupe opština - regiona, kao reprezentativni tipovi ruralnih oblasti u Srbiji. Ovako formirane grupe opština - regiona se mogu koristiti za identifikaciju specifičnih prednosti i slabosti ovih oblasti kao i za izradu odgovarajućih strategija i efektnih politika i mera za njihov razvoj. Od ukupno 16 opština u ova dva okruga u Bačkoj, 13 je po strategiji svrstano u Region 1. Ovaj region nosi naziv "Visoko produktivna poljoprivreda i integrisana privreda", a karakteristike regiona su: povoljni zemljišni i klimatski uslovi kao i odgovarajuća struktura poljoprivredne proizvodnje kojom dominiraju delatnosti sa intenzivnijim korišćenjem kapitala u odnosu na druge ruralne oblasti Srbije. U poređenju sa ostalim delovima Srbije, ovaj region poseduje adekvatno razvijen ljudski potencijal, izraženo preduzetništvo, dovoljno diverzifikovan sektor industrije i dobro razvijenu fizičku i ekonomsku infrastrukturu, a kao posledica toga ovaj region ima povoljnije društveno ekonomske pokazatelje ukupnog ekonomskog razvoja, integrisaniju i napredniju privredu. Prema Planu ove strategije diverzifikacija privredne delatnosti van gazdinstva bi omogućila stvaranje mogućnosti za zapošljavanje i stvaranje bogatstva ciljnoj kategoriji ruralnog društva, koja po svemu sudeći ne bi mogla da obezbedi održivu ekonomsku opravdanost u poljoprivrednoj delatnosti, što je u stvari slučaj sa velikim delom ruralnog društva u Srbiji. Potencijal za diverzifikaciju delatnosti u ruralnim oblastima leži u samoj srži savremenih tendencija ka specijalizovanim proizvodima i tržištima izvan konvencionalnog lanca prehrane, u različitim oblicima turizma i rekreacija, lokalnim zanatima, tradicionalnim receptima i ugostiteljskim objektima, i drugim oblicima roba i usluga koji odražavaju želje modernih potrošača za stvarnim promenama u proizvodima i uslugama, kao i turističkim destinacijama. U tom smislu, postoje mogućnosti za mikro i mala preduzeća na polju pružanja usluga u ruralnim oblastima, zanatske proizvodnje, prerade tradicionalnih jela manjeg obima, akvakulture, novih poslovnih poduhvata kao što su organska proizvodnja i proizvodnja biogoriva. U okviru mere diverzifikacije, za sprovođenje je odabrano četiri pod-mere, i to: (i) diverzifikacija

i razvoj delatnosti na gazdinstvu (turizam na gazdinstvu, pčelarstvo, lekovito i aromatično bilje, ukrasne biljke); (ii) lokalni zanati i mala preduzeća; (iii) seoski turizam; (iv); akvakultura (Plan strategije ruralnog razvoja, 2009).

Kako se vidi potreba povezivanja poljoprivrede sa turizmom, neophodno je istaći karakteristike Zapadnobačkog i Južnobačkog okruga koje mogu imati znatan uticaj na razvoj ovog područja. Osnovne turističke atraktivnosti Zapadnobačkog okruga bitne za turizam u seoskim sredinama su: Dunav i okolina sa posebnim akcentom na Specijalni rezervat prirode „Gornje Podunavlje“, kanalska mreža, termomineralne vode; šume, lovišta, poljoprivedno zemljište; dominirajuće srpsko stanovništvo sa značajnim grupama Mađara i Hrvata; grupa salaša kod Sombora; očuvana folklorna arhitektura i drugo. Osnovne turističke atraktivnosti Južnobačkog okruga bitne za turizam u seoskim sredinama su: Titelski breg; Dunav i vodene površine uz njega, kanalska mreža, kvalitetno zemljište, intenzivna poljoprivredna proizvodnja; bogata istorija; dominirajuće srpsko stanovništvo sa značajnim mađarskim, slovačkim i rusinskim prisustvom; skupine salaša kod Čeneja, Srbobrana i Bečeja, seoska arhitektura, manastiri Kovilj i Bođani; tvrđava u Baču; poznate seoske manifestacije i drugo. Regija ima najveći potencijal kada je u pitanju turistička tražnja. Novi Sad, kao drugi po značaju urbani centar Srbije, ima veliku emitivnu moć. Takođe, grad privlači veliki broj turista i poslovnih ljudi, od kojih se deo može usmeriti u okružujući ruralni prostor.

Povoljni prirodni i društveni uslovi pružaju seoskom stanovništvu mogućnosti za bavljenje različitim privrednim aktivnostima. Jedna od tih mogućnosti je ruralni turizam. Ravničarski teren je vrlo pogodan za praktikovanje sportsko-rekreativnih aktivnosti, čije je upražnjavanje olakšano zbog malih nagiba terena. Pešačenje i biciklizam, kao najrasprostranjenije sportsko-rekreativne aktivnosti na putovanjima, mogu se promovisati kao važne aktivnosti u okviru ruralnog turizma. Bačka raspolaže vodotokovima koji se mogu značajnije iskoristiti u razvoju ruralnog turizma. Najveću vrednost ima međunarodna reka Dunav, kao i manja jezera (Tikvara, Provala...) Posebno se ističe sistem kanala Dunav-Tisa-Dunav. Kanalska mreža u perspektivi predstavlja bitan atraktivni potencijal južne polovine Bačke.

Na prostranoj ravnici ova dva okruga živi više vrsta životinja i ptica. Neke su interesantne za lov, ali ima i takvih koje su zakonom zaštićene. Ova dva okruga, naročito Zapadnobački, na svojoj teritoriji imaju poznata lovišta koja posećuju brojni turisti (lovište "Kozara", Bački Monoštor; "Apatinski rit", Apatin; "Kamarište", Odžaci; "Plavna", Bač, "Koviljski rit", kod Novog Sada). Seosko domaćinstvo ili salaš ne može da se zamisli bez prisustva domaćih životinja.

Brojna sela se nalaze u blizini vrednih i poznatih kulturnih i istorijskih spomenika koji bi mogli biti interesantni za ekskurzije. Kulturne vrednosti, takođe, imaju tradicionalne zgrade, proizvodi starih zanata, ručno rađeni proizvodi, narodni običaji i slično.

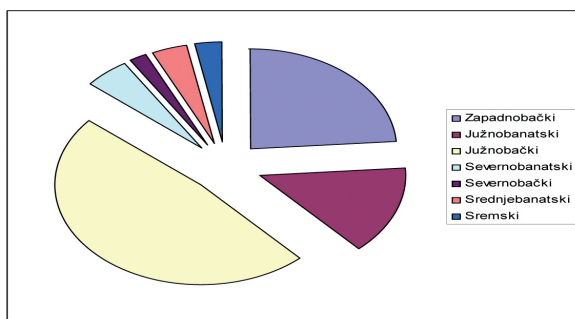
Seoske kuće su vrlo malo iskorišćene za potrebe turizma. Izdavanje soba, osnovna je karakteristika seoskog turizma u centralnoj Srbiji. Pored izdavanja soba u seoskim kućama, potrebno je renovirati stare objekte. To je posebno značajno kada se ima u vidu da su sela depopulaciona područja gde postoji veliki broj neiskorišćenih kuća. Pored pružanja ugostiteljskih usluga smeštaja, vrlo interesantna mogućnost je korišćenje seoskih kuća za pružanje usluga hrane i pića u formi restorana tradicionalne narodne hrane, ribljih, lovačkih i drugih vrsta restorana. Treća značajna uloga seoskih kuća, ogleda se u njihovoj „izložbenoj“, „ekspozicijskoj“ funkciji. Svako selo moglo bi da ima svoj muzej hrane, vina, starih alata, zanatskih proizvoda, arheoloških ekspozicija, galerije lokalnih umetnika i slično. U tom smislu, stare kuće su idealne za prodavnice suvenira, zanatskih proizvoda, ali i za turističke informativne centre.

Manifestacije koje se održavaju u selima Zapadnobačkog i Južnobačkog okruga najčešće se karakterišu etnografskim, privrednim i zabavnim motivima. Neke od brojnih manifestacija su: „Susreti u Pivničkim poljima“, „Bogatstvo naših sela“, „Haiku festival“, „Svadba - nekad i sad“ i brojne druge. Gastronomski proizvod može prožimati svaku vrstu turizma na prostoru ova dva okruga, ali posebnu ulogu igra u ruralnom turizmu. Pored služenja tradicionalnih jela u seoskim domaćinstvima, turisti se mogu uključiti i u njihovo pripremanje. Ponuda može uključivati, aktivno pripremanje dnevnih obroka, zimnice ili mesnih preradevina, ili pasivno posmatranje procesa pripreme (Stankov, 2007).

Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodoprivrede Republike Srbije od 2006. godine merama ruralnog razvoja podstiče i podržava razvoj seoskog turizma u Srbiji, kao i diversifikaciju ekonomskih aktivnosti u ruralnim područjima. Podsticajnim sredstvima se podržavaju investicije kojima se podstiče razvoj seoskog turizma, kao i proširenje i unapređenje ekonomskih aktivnosti na selu, kao što su:

1. Izgradnja i adaptacija objekata po ugledu na autentične seoske kuće: salaši, vajati i ostali prateći objekti;
2. Restauracija autentičnih objekata na selu – vodenice, vinski podrumi, valjarice...;
3. Nabavka opreme za bogaćenje sadržaja u ponudi seoskog turizma, promociju seoskog turizma, manifestacije koje neguju udruženja žena u seoskim područjima, kao i aktivnosti koje su usmerene na zapošljavanje žena u seoskim područjima i
4. Nabavka repromaterijala, sirovina i neophodne opreme u cilju održanja starih, tradicionalnih zanata, veština, rukotvorina i aktivnosti.

Pravo na korišćenje podsticajnih sredstava imaju: fizička lica - nosioci poljoprivrednih gazdinstava, preduzetnici, zemljoradničke zadruge, crkve i manastiri, udruženja građana i stručne poljoprivredne službe. Sredstva odobrena za razvoj ruralnog turizma po okruzima u Vojvodini prikazana su na grafikonu 1.



Grafikon 1. Odobrena sredstva za razvoj ruralnog turizma u AP Vojvodina po okruzima za period od 2010. do 2013. godine

zvor: Budžetska podrška Ministarstva poljoprivrede, šumarstva i vodoprivrede Republike Srbije za razvoj ruralnog turizma Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodoprivrede

Posmatrajući podatke po okruzima u Vojvodini (Grafikon 1.) može se zaključiti da je najveći iznos odobrenih sredstava za razvoj ruralnog turizma realizovan u Južnobačkom okrugu (48%), potom u Zapadnobačkom (24%) i Južnobačkom okrugu (14%). Ukupno realizovana sredstva za region Bačke čine 74%. Tako visok procenat u poređenju sa 26% sredstava koja su realizovana u Sremu i Banatu zajedno može se objasniti postojanjem tipičnog autohtonog poljoprivrednog domaćinstva u ovom regionu koji se zove salaš. Obnovljeni i renovirani salaši su postali jedinstveni ruralni turistički proizvod koji je pozicioniran na turističkom tržištu Srbije.

Međutim, ova sredstva nisu dovoljna za razvoj ruralnog turizma, ali su svakako dobar podsticaj. Članovi seoskog domaćinstva koji žele da se bave ruralnim turizmom suočavaju se sa brojnim preprekama i problemima čijem rešavanju se mora pristupiti u što skorijem roku. Brojni problemi se javljaju prilikom primene *Pravilnika o kategorizaciji* iz razloga što Pravilnik nije uzeo u obzir specifičnost seoskog turizma i seoskih domaćinstava. Turizam predstavlja dopunsku delatnost domaćinstava dok im je poljoprivredna primarna. Iz tog razloga nema namenski građenih turističkih objekata koji bi mogli da se kategorizuju prema pomenutom pravilniku. Zato je neophodno uskladiti Pravilnik sa realnim stanjem na selu i omogućiti domaćinstvima da u turističku ponudu uvrste stare izgrađene objekte koji po vazećem Pravilniku nisu mogući da se kategorizuju. Takođe javlja se i veliki problem kod naplaćivanja turističkih usluga od strane domaćina posetiocima jer je obavezna fiskalizacija. S obzirom da seoska domaćinstva prodaju svoje proizvode turistima ona su duplo oporezovana jer im se dodatno oporežuju već oporezovani poljoprivredni proizvodi. Zbog prethodno pomenutih razloga sve više domaćinstva se bavi seoskim turizmom na crno (Okrugli sto: Ruralni turizam, 2010).

Domaćinstva koja raspolažu malim površinama poljoprivrednog zemljišta, uspeavaju da ostvare samo osnovna novčana sredstva za život. U velikoj su zavisnosti od tržišnih i prirodnih uslova, te ponekada nisu u mogućnosti da otpočnu novi ciklus proizvodnje. Stoga je značaj razvoja ruralnog turizma nesumnjiv. Naročito zato što se kroz razvoj tih delatnosti i njegovim uklapanjem u ruralni prostor postižu mnogobrojni privredni i neprivredni efekti koji utiču kako na razvoj po-

ljoprivrednih gazdinstava, tako i na razvoj celokupne lokalne zajednice. To se ogleda, pre svega, kroz:

- *Razvoj nedovoljno razvijenih područja* kroz njihovo uključivanje u turističku ponudu;
- Zapošljavanje većeg broja članova domaćinstva pružanjem usluga turistima koji borave kod domaćina;
- Ostvarivanjem nevidljivog izvoza kroz plasiranje viška proizvoda seoskog domaćinstva (poljoprivredni proizvodi, meso, mleko, voće, povrće i sl.);
- Plasman proizvoda domaće radinosti (vez, pletivo, rezbarenje, narodne nošnje, umetnički predmeti naivaca i sl.) i samim tim očuvanje običaja i povratak starih zaboravljenih zanata;
- Stvaranje mogućnosti za povratak stanovništva u deo napuštenih sela i domaćinstava i njihova revitalizacija;
- Proširenje osnova razvoja turizma i povećanje prihoda od ove delatnosti;
- Očuvanje kulture i tradicije. Zbog važnosti koju kultura i tradicija imaju za posetioce, ruralni turizam može imati značajnu ulogu u obezbeđivanju njihovog dugoročnog očuvanja. Kultura i tradicija u Bačkoj ima naglašenu potrebu za očuvanjem. Mnoge etničke zajednice i pored ukupnih napora države i samih zajednica polako gube svoje specifičnosti. Pored doprinosa očuvanju kulture i tradicije srpskog naroda, kao dominantnog na području Bačke, ruralni turizam to može činiti i za svaku posebnu etničku grupu.

Ono što je važno naglasiti je da je ruralni turizam na seljačkim gazdinstvima dopunska delatnost, i kao takav u mnogim zemljama uživa posebne beneficije koje ne mogu koristiti drugi vlasnici turističkih objekata u ruralnom prostoru. Takođe, interesantno je naglasiti da u mnogim zemljama razvijenog ruralnog turizma važi uslov da prihodi od turizma na seljačkim gazdinstvima ne smeju biti veći od prihoda poljoprivrede. Samim tim, posebnu pažnju treba posvetiti svim segmentima koji čine turistički proizvod u destinacijama ruralnog i etno turizma (Pavlović i drugi, 2009).

4. ZAKLJUČAK

Ruralne oblasti imaju posebno mesto kao predeli izuzetnih vrednosti, kao ekološke oaze, osnova razvoja tradicionalne kulture i raznovrsnosti etno-kulturne baštine. Ruralni turizam predstavlja razvojni izazov. To bi trebale da budu aktivnosti sa kojima bi pojednici, koji žive u ruralnim oblastima i žele da ostvare dodatne prihode i poboljšaju svoju ekonomski položaj, trebali da se bave. Interes treba da pokažu ne samo lokalne zajednice, već i Vojvodina, pa čak i cela Srbija. Turizam je jedna od delatnosti koja može imati značajan uticaj na ekonomsku, socijalnu, funkcionalnu i fizionomsku strukturu ruralnog prostora.

Na primeru Zapadnobačkog i Južnobačkog okruga Vojvodine pokazano je da poljoprivreda i turizam mogu obezbediti socio-ekonomski razvoj ruralnih područja i potpuno ostvarenje njihovih potencijala, te su platforma ekonomske diversifikacije u ruralnim zajednicama.

Nove razvojne koncepcije, posebno multifunkcionalna poljoprivreda i multifunkcionalni ruralni razvoj, treba da promovišu rezistencijalnu funkciju ruralnih područja, značaj očuvanja prirodne sredine i biodiverziteta, etno-ambijenta i drugo, što sve skupa čini i mala gazdinstva značajnim razvojnim subjektima ruralnih područja, nezavisno od mogućnosti komercijalizacije njihovih proizvoda i usluga.

5. LITERATURA

1. Andrić, N., Tomić, D., Tomić, G. 2010. Status and perspectives of development of rural tourism in the autonomous province of Vojvodina. In: L. Juncic, ed. Proceedings of the 118th EAAE Seminar Rural development: governance, policy design and delivery. Ljubljana: Biotechnical Faculty, Zootechnical Department, pp. 611-621.
2. Bogdanov, N. 2007. Mala ruralna domaćinstva u Srbiji i ruralna nepoljoprivredna ekonomija. Beograd: UNDP.
3. Jelić, S., Gligić Dumonjić, J., Kuzman, B. 2010. Serbian family households in respect to rural tourism development. Economics of agriculture, International scientific meeting: Multifunctional agriculture and rural development (V), II Book, str. 275-280. Belgrade.

4. Nacionalni program poljoprivrede Srbije 2010-2013, nacrt. Beograd: Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodoprivrede, maj 2010.
5. Okrugli sto "Ruralni turizam", izveštaj. Selo Guberevac, opština Knić, 9. oktobar 2010. godine. Udruženje Turizmologa Srbije.
6. Pavlović, S., Štetić, S., Todorović M. 2009. Povezanost ruralnog i etno turizma. U: J. Plavša, ur. Zbornik naučnog skupa 2 Savremene tendencije u turizmu, hotelijerstvu i gastronomiji. Novi Sad: Prirodno-matematički fakultet, Departman za geografiju, turizam i hotelijerstvo, str. 13-16.
7. Plan strategije ruralnog razvoja 2009-2013. Beograd: Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodoprivrede, Februar 2009.
8. Stankov, U. 2007. Mogućnosti kreiranja održivog ruralnog turizma u Bačkoj. U: Ž. Bjeljac, ur. Zbornik radova Geografskog instituta "Jovan Cvijić" SANU. Beograd: Geografski institut "Jovan Cvijić", str. 251-259.

ORGANSKA POLJOPRIVREDA KAO PROIZVODNI IZAZOV U OČUVANJU ŽIVOTNE SREDINE

Mile Dardić¹

Konvencionalna poljoprivreda je u dvadesetom vijeku unapredila ukupnu proizvodnju hrane, ali nije osigurala potrebnu samodovoljnost i očekivanu zdravstvenu bezbijeđnost. Ova proizvodnja zasnovana je na visokim ulaganjima i nalazi se u potpunoj zavisnosti od eksternih inputa (nafta, mineralna đubriva, pesticidi), te je postala energetski neodrživa. Danas je ta zavisnost tolika da je konvencionalna poljoprivreda potpuno bespomoćna bez tehničke i tehnološke podrške čovjeka. Savremena (konvencionalna) poljoprivreda pretvorila je proizvodna polja u egoistični oblik industrijske proizvodnje čiji je jedini cilj profit.

Stalno povećanje stanovništva na zemlji i rast potreba za hranom, koja se proizvodi na konvencionaln način uticali su na to da se svjesno ili nesvjesno prekorače ekološke granice. Samo u pojedinačnim apelima naučna i stručna javnost ukazuje da je napredak u proizvodnji hrane ostvaren na račun prirodnih resursa izazvao ugrožavanje ekosistema planete do nedozvoljenih granica. Jasno je da je tako savremena poljoprivreda postala značajan kontaminator životne sredine i ušla u „sukob“ sa prirodnim okruženjem.

Osamdesetih godina prošlog vijeka u poljoprivredu tiho i nenameđljivo ulazi organska poljoprivreda. U javnosti je od pristalica predstavljena kao novi put u rješavanju mnogih problema zaštite životne sredine, a od onih koji je osporavaju kao utopija koja je daleko od realnosti. Podjela na pristalice i protivnike organske poljoprivrede ostala je sve do danas, a naučna istina koja je trebala da riješi dilemu zastala je između „moćne istine“, multinacionalnih hemijskih kompanija i sirove realosti.

Ključne riječi: *organska poljoprivreda, konvencionalna poljoprivreda, sertifikacija, sakupljačka proizvodnja, struktura korišćenja, životna sredina.*

¹ Univerzitet u Banjoj Luci, Poljoprivredni fakultet, Banja Luka

Uvod

Proizvodnja hrane, odnosno poljoprivreda, stalna je tema široke javnosti o kojoj brojni stručnjaci i naučnici govore. Na skupovima se uglavnom saopštavaju, samo proizvodni uspjesi bez obrazloženja na osnovu kojih resursa su oni ostvareni. Tako su na međunarodnom danu biodiverziteta 2010-te u Rimu, prisutni farmeri, poljoprivredni stručnjaci i istraživači zaključili "da je poljoprivreda nešto više od obične privredne djelatnosti - i da je zapravo kultura integralni dio poljoprivrede". Naučnici sve više priznaju i prihvataju da tradicionalna znanja farmera imaju vrijednost i da ih treba sačuvati i prenijeti sledećim generacijama (www.poljoprivreda.biz/stov).

Osnovni zadatak konvencionalne poljoprivrede je da proizvede dovoljno hrane za ishranu cijele ljudske populacije (Lazić i sar, 2008., Saunders, 2008., Milutinović, 2008.). Bez sumnje konvencionalna poljoprivreda unapredila je ukupnu proizvodnju hrane, ali nije osigurala potrebnu samodovoljnost i očekivanu zdravstvenu ispravnost hrane. Konvencionalna poljoprivreda zasnovana na visokim ulaganjima i potpunoj zavisnosti o eksternim inputima (gorivo, mineralna đubriva, pesticidi) postala je neodrživa. Takođe, ona ima nepovoljan uticaja na zemljište, životnu sredinu i ruralnu ekonomiju. Brojni su primjeri i još brojnija upozorenja da su konvencionalne tehnologije koje se danas koriste u poljoprivredi, u stvari tehnologije koje su same po sebi ne održive (www.tehnologija). Međutim, ostvarivanje profita u proizvodnji hrane toliko je jak motiv da je odgovornost prema sebi nedovoljna, a prema drugima potpuno upitna (Dardić, 2008.).

U Republici Srpskoj, odnosno u Bosni i Hercegovini, tokom ratnog perioda poljoprivreda je bila na margini investicionog interesa, a u poratnom periodu sa pojedinim mjerama usporavan je njen razvoj. U tom periodu stagnacije razvoja, poljoprivreda je bila privredna grana niskih ulaganja (male količine mineralnih đubriva i pesticida) što je uticalo da se poljoprivredna zemljišta biološki dobro revitalizuju i imaju prosječno nisku kontaminiranost sa hemijskim sredstvima. Prosječni prinosi glavnih poljoprivrednih usjeva kod nas su i danas relativno niski i nisu dostigli predratni nivo. Dug period niskih ulaganja, napuštene i neobrađene oranice, izdvojeni i netaknuti šumski predjeli dobra su

osnova za pokretanje razvoja organske poljoprivrede u Republici. Takođe, razvoju organske poljoprivrede doprinosi i zakonska regulativa. Republička Vlada je uvidjela potrebu razvoja organske poljoprivrede te je na vrijeme pristupila izradi i donošenju Zakon o organskoj proizvodnji hrane. Ovim zakonom regulisana su prava i obaveze proizvođača, zaštita životne sredine, a pravnim uređenjem ove oblasti stvoreni su preduslovi za nesmetan razvoj organske poljoprivrede.

Materijal i metod rada

Prvi koraci razvoja organske poljoprivrede u Republici Srpskoj ostvareni su tokom 2000. godine zahvaljujući SIDA projektu čiji zadatak je bio obuka savjetnika i inspektora za organsku poljoprivredu. Nekoliko godina kasnije formira se prva domaća sertifikacijska kuća (OK) koja u 2008. godini dobija međunarodnu IOAS (International Organic Accreditation Service) akreditaciju. U tom početnom periodu razvoju organske poljoprivrede u BiH povremena podrška pružana je od strane vlasti sa državnog nivoa. Odrađenu, uglavnom interesnu podršku razvoju organske poljoprivrede daju i strane sertifikacijske kuće, koje slobodno sertifikuju samo one proizvode za koje su zainteresovane. Od tada pa do danas organska poljoprivreda se razvija, ali još uvijek nije dostigla potpunu samoodrživost.

U radu su prikupljeni podaci o razvoju organske poljoprivrede u periodu 2008-2012. godina, ali samo za operatere koje je pratila domaća sertifikacijska kuća (OK). Od samog početka implementacije SIDA projekta pa do 2008. godine razvijana je zakonska osnova organske poljoprivrede (Zakon o organskoj proizvodnji hrane BiH), pružana je stručna i naučna podrška (savjetnici, inspektori) i provođena obuka proizvođača.

Tokom istraživanog period od 2008. do 2012. godine analizirani su podaci: o strukturi organskih proizvođača (biljna proizvodnja, stočarska proizvodnja, prerada, sakupljanje bilja), sertifikovanoj površini proizvođača ili sakupljača, obimu prerade i vrsti sakupljačkog bilja. Od prikupljenih podataka u radu su prikazani podaci koji se odnose na: strukturu organskih proizvođača i sakupljača, sertifikovane površine, vrste sakupljačkog bilja i navedene najznačajnije vrste organskih proizvoda.

Rezultati rada i diskusija

Struktura certifikacionog područja obuhvata sakupljačku proizvodnju, pčelarstvo, stočarstvo, preradu i rukovanje, te individualnu i kolektivnu biljnu proizvodnju (Tab. 1). Tokom istraživanog period od 2008. do 2012. broj certifikovanih farmi je sa 66 u 2008. godini porastao na 99 u 2012. godini. U strukturi certifikacionog područja dominira individualna biljna proizvodnja sa najvećim brojem farmera. Broj certifikovanih farmi koji su se 2008. godine bavili individualnom proizvodnjom iznosio je 25, a 2012. godine taj broj porastao je na 28. Najveći interes za certifikaciju i najbrži rast tokom petogodišnjeg istraživačkog perioda konstatovan je u sakupljačkoj proizvodnji. Početkom 2008. godine ovo certifikaciono područje imalo je samo 9 certifikovanih farmi, a 2012. godine broj certifikovanih farmi u području sakupljačke proizvodnje iznosio je 23.

Certifikaciono područje (program)	Broj certifikovanih farmi	
	2008	2012
Sakupljačka proizvodnja	9	23
Pčelarstvo	15	19
Stočarstvo	4	6
Prerada i rukovanje	3	7
Biljna proizvodnja – individualno	25	28
Biljna proizvodnja - kolektivno	10	16
UKUPNO	66	99

*Podaci se odnose samo na registrovane i certifikovane farme od strane domaće certifikacijske kuće

Tabela 1. Certifikaciono područje i broj certifikovanih farmi

Farme koje su bile certifikovane za sakupljačku proizvodnju većinom su se bavile sakupljanjem onih biljnih vrsta koje su u drugim dijelovima svijeta bile na listi ograničenog ili nedozvoljenog sakupljanja. Rijetke i zaštićene biljne vrste, čije sakupljanje je ograničeno ili nije dozvoljeno, u poratnom periodu su različitim kanalima i pod „dozvo-

ljenim" deklaracijama našle put do stranog tržišta. Najznačajnije biljne vrste koje su u istraživanom prirodi najviše sakupljane i izvožene navedene su u tabeli 2.

Redni broj	Biljna vrsta	
	Narodni naziv	Latinski naziv
1.	Divlji luk	<i>Allium ursinum</i> L.
2.	Borovica	<i>Juniperus comunis</i> L.
3.	Brusnica	<i>Vaccinium vitis idaea</i> L.
4.	Kadulja	<i>Salvia pratensis</i> L.
5.	Kantarion	<i>Hypericum perforatum</i> L.
6.	Matičnjak	<i>Melissa officinalis</i> L.
7.	Lincura	<i>Gentiana lutea</i> L.

Tabela 2. Najznačajnije biljne vrste koje su najviše sakupljane i izvožene u periodu do 2012. godine

Najsporiji rast tokom petogodišnjeg perioda istraživanja imala su certifikacijska područja prerada, pakovanje i stočarstvo. Broj certifikovanih farmi u stočarstvu porastao je od 4 koliko je registrovano 2008. na 6 koliko ih je evidentirano u 2012. godini.

Takođe treba napomenuti da je u toku istraživanog perioda dolazilo do promjena u strukturi interesa proizvođača prema programima certifikacije. Dok je u predhodnom periodu (do 2008. godine) značajno bio naglašen interes domaćih farmera za međunarodni program certifikacije u posljednjem periodu (2012. godine) zabilježen je stalni rast interesa farmera za lokalni (domaći) program certifikacije. Tako je u 2012. godini za lokalni program certifikacije (OK) prijavljeno čak 73% proizvođača. Pored domaće certifikacijske kuće na terenu je prisutno i nekoliko međunarodnih certifikacijskih kuća. Tokom ovih istraživanja utvrđeno je da se najviše domaćih farmera prijavljuje za programe certifikacije certifikacijskih kuća *Aranea* (Švedska) i *ICEA* (Italija).

Registrovane i certifikovane površine u Republici Srpskoj na kojima se odvija organska proizvodnja i organsko sakupljanje prikazane su u tabeli 3. Prema utvrđenim podacima ukupna certifikovana površina u 2008. iznosila je 701 ha, a u 2012. godini organska proizvodnja i sakupljanje u Republici Srpskoj organizovani su na 1.799 ha.

Struktura korišćenja	2008.	2012.
Organske proizvodne površine	163 ha	264 ha
Organske sakupljačke površine	538 ha	1.535 ha
UKUPNO	701 ha	1.799 ha

*Podaci se odnose samo na registrovane i certifikovane farme od strane domaće certifikacijske kuće

Tabela 3. Proizvodne i sakupljačke površine (ha) prema strukturi korišćenja

Primjetno je da je u periodu istraživanja (2008-2012) konstatovan rast registrovanih farmi i certifikovanih površina u ob dvije posmatrane oblasti (organske proizvodnje i sakupljanje). Prema strukturi korišćenja u 2008. godini površine namjenjenih za organsku proizvodnju činile su 23% ukupnih površina, a 77% odnosilo se na površine namjenjene za organsko sakupljanje. U periodu od 2008. do 2012. godine imamao rast površina na kojima se odvija organska proizvodnja za 101 hektar. Međutim, ako posmatramo učešće površina na kojima se odvija organska proizvodnja u ukupnoj strukturi površina tokom 2012. godini, uočavamo pad površina za 9% u odnosu na 2008. godinu. Organska proizvodnja u 2012. godini odvijala se na 14% ukupnih registrovanih i certifikovanih površina, a organsko sakupljanje na 86% površina (Tab. 3).

Za period 2008-2012. godina ne postoje pouzdani podaci o certifikovanim površinama od strane međunarodnih certifikacijskih kuća. Prema našim grubim procjenama strane certifikacijske kuće provode certifikaciju na još nekoliko hiljada hektara u različitim područjima Republike Srpske. Aktivnosti stranih certifikacijskih kuća uglavnom se odnose na certifikaciju površina namjenjenih za sakupljanje ljekovitog bilja, šumskih plodova i gljiva.

Prema podacima do kojih smo došli tokom naših istraživanja najznačajniji dio organske proizvodnje u Republici Srpskoj, odnosno Bosni i Hercegovini vezan je za proizvodnju meda, voća (šumsko voće, trešnje, jagode, kupine, maline, borovnice), pečurki, aromatičnog i ljekovitog bilje, te nekih vrsta žitarica.

Zaključak

Konvencionalna poljoprivreda je značajno unapredila proizvodnju hrane, ali je taj napredak ostvaren na račun visokih eksternih inputa koji su nepovoljno uticali na zemljište, životnu sredinu i ruralnu ekonomiju.

Dug period niskih ulaganja, napuštene i neobrađene oranice, izdvojeni i netaknuti šumski predjeli dobra su osnova za pokretanje i razvoj organske proizvodnje hrane, ali i pouzdan način zaštite životne sredine od svih oblika kontaminacije.

Prvi koraci razvoja organske poljoprivrede u Republici Srpskoj ostvareni su tokom 2000. godine zahvaljujući SIDA projektu.

U BiH urađena je zakonska osnova organske poljoprivrede (Zakon o organskoj proizvodnji hrane). Takođe, u cilju unapređenja organske proizvodnje i sakupljanja organizovana je obuka proizvođača i pružana im stručna i naučna podrška.

Formirana je preva domaća sertifikacijska kuća OK koja je 2008. godine dobila međunarodnu IOAS (International Organic Accreditation Service) akreditaciju.

Organska proizvodnja hrane u Republici Srpskoj bilježi stalni trend rasta. Broj certifikovanih farmi je u stalnom porastu. Najveći interes za certifikaciju i najbrži rast tokom petogodišnjeg istraživačkog perioda konstatovan je u sakupljačkoj proizvodnji.

U 2012. godini organska proizvodnja i sakupljanje u Republici Srpskoj odvijali su se na 1.799 ha certifikovane površine.

Značajan problem predstavlja nepostojanje evidencije površina koje certifikuju strane sertifikacijske kuće na području Republike Srpske.

U Republici Srpskoj uspješno je organizovana organska proizvodnja meda, te sakupljanje i proizvodnja voća, pečurki, aromatičnog i ljekovitog bilja i nekih žitarica.

Literatura

1. Altieri M.A. (1995): *Agroecology: The science of sustainable Agriculture*, 2nd Ed, Westview pres 1-419.
2. Dardić M. (2006): Osnivanje društva za certifikaciju organske i integralne proizvodnje. ORCES A.D. Projekt MGO. Banja Luka.
3. Dardić M. (2010): *Organska proizvodnja bilja*. Poljoprivredni fakultet Banja Luka.
4. Kljajić R. (2002): *Međunarodni standardi i bezbednost hrane*. Eko-konferencija. Novi Sad.
5. Lazić B., Dardić M. (2008): *Organska poljoprivreda kao dio multifunkcionalnog razvoja*. Agroznanje 1-2 (36-41) Baja Luka.
6. Milutinović Sonja (2008): *Poljoprivreda, perspektive za uzgoj organske hrane*, Sarajevo -5.
7. Pirecki J., Belić S. (2002): *Održiva poljoprivreda i principi sveobuhvatne ekologije*. Eko- konferencija. Novi Sad.
8. Saunders P.(2006): *Organic Agriculture can feed the World*.
9. Ivanović D.,(2001): *Biološko-dinamička poljoprivreda*. Antropozofsko društvo „Marija Sofija“ Zagreb.
10. *Regulativa savjeta (EC) br. 834/2007*
11. Trifunović S. (2007): *O nužnosti koncepta svrhovite poljoprivrede u Srbiji*. XII Savjetovanje o biotehnologiji, Zbornik radova, Vol.12. (13). 555.565. Čačak.
12. www.tehnologija.
13. www.poljoprivreda.biz/stov

ORGANIC AGRICULTURE AS A PRODUCTION CHALLENGE IN PRESERVATION OF THE ENVIRONMENT

Mile Dardić¹

In the twentieth century, the conventional agriculture improved the overall food production, but did not provide the necessary self-sufficiency and the expected health security. This production is based on high investments and in complete dependence on external inputs (oil, fertilizers, pesticides), and became unsustainable in terms of energy. Today, this dependency is such that conventional farming is completely powerless without the technical and technological support provided by men. Contemporary (conventional) agriculture has transformed production fields in the egoistic form of industrial production, which only goal is profit.

The continuous increase in population on the planet and increasing demand for food, which is conventionally produced, have consciously or unconsciously caused the exceeding of environmental limits. Only in individual appeals provided by the scientific community it is indicated that progress in food production, which was achieved at the expense of natural resources, caused a threat to the ecosystem of the planet to the impermissible limits. It is clear that modern agriculture has become such a significant environmental contaminator and entered into the "conflict" with the natural environment.

During the 1980s, organic farming came into the agriculture quietly and unobtrusively. It was presented to the public by supporters as a new approach to solving many problems in environmental protection, and those who opposed the organic farming presented it as a utopia that is far from reality. The division into supporters and opponents of organic agriculture has remained until today, and scientific truth that was supposed to solve this dilemma was stopped between the "power of truth", the multinational chemical companies and cruel reality.

Keywords: organic farming, conventional farming, certification, gatherers production, the structure of production, environment.

¹ Faculty of Agriculture, Banja Luka

PROCJENA RIZIKA I TOKSIČNOSTI SEDIMENTA RIJEKE SPREČE PO OKOLIŠ

ENVIRONMENTALLYRISK ASSESSMENTANDTOXICITY OF SEDIMENTSPREČA RIVER

Almir Šestan¹, Aida Crnkic¹, Aldina Kesić¹,
Nadira Ibrišimović-Mehmedinović¹, Benjamin Čatović¹

Primijenjena hemija

APSTRAKT

Metali su u vodenom okolišu uvijek prirodno prisutni, a njihova koncentracija regulisana je prirodnim procesima. Koncentracije metala u vodenim sistemima ovise od sastava stijena i tla područja u kojem se nalaze. Stoga se za svako karakteristično područje prirodna razina teških metala određuje pojedinačno i važeća je za date uslove. U istraživanju kontaminiranih uzoraka, određivanje mjere ili stepena onečišćenja određenim teškim metalom zahtijeva da se koncentracija metala u kontaminiranom uzorku uporedi sa koncentracijom metala u nezagađenom, referentnom materijalu. Za procjenu stepena kontaminacije teškim metalima sedimenta koji je analiziran u ovom radu korišten je faktor kontaminacije (KF). Da bi se procijenio obim zagađenjasedimenta teškim metalima primijenjen je pristup geohe-mijske normalizacije. Prema odabranom modelu procjene stepena kontaminacije, a vodeći računa prilikom računanja faktora kontaminacije (KF) da je sediment slične teksture i mineraloškog sastava. Dobi-vene vrijednosti KF prikazane su grafički, pojedinačno za svaki metal. Na osnovu vrijednosti faktora kontaminacije procijenjen je uticaj otpadnih voda na riječne tokove, kao i uticaj ulijevanja jedne rijeke na drugu. Faktor kontaminacije je izračunat pojedinačno za svaki od analiziranih metala. Vrijednosti KF se kreću u rasponu visoke do umjerene kontaminacije.

Ključne riječi: teški metali, faktor kontaminacije, geohe-mijska normalizacija

¹ Opšta i neorganska hemija, Prirodno-matematički fakultet Univerziteta u Tuzli, članovi UHTK.

UVOD

Metali su u vodenom okolišu uvijek prirodno prisutni, a njihova koncentracija regulisana je prirodnim procesima. Koncentracije metala u vodenim sistemima ovise od sastava stijena i tla područja u kojem se nalaze. Stoga se za svako karakteristično područje prirodna razina teških metala određuje pojedinačno i važeća je za date uslove. Raspon prirodnih koncentracija teških metala ("backgroundlevel") kreće se od nekoliko mikrograma do 1 ng/L. Zagađenje voda ekotoksičnim metalima usljed ljudskih aktivnosti (transport, poljoprivreda, industrija, komunalne otpadne vode...) postaje ozbiljan ekološki problem, jer metali nisu biorazgradivi te jednom uneseni u okoliš postaju trajno njegov dio. Tako su koncentracije ekotoksičnih metala vrlo bitan parametar u ocjeni stanja kvalitete prirodnih voda. Da bi mogli utvrditi antropogeni uticaj na neki riječni vodeni sistem mora se znati njen prirodni sastav od izvora do ušća.

U istraživanju kontaminiranih uzoraka, određivanje mjere ili stepena onečišćenja određenim teškim metalom zahtijeva da se koncentracija metala u kontaminiranom uzorku uporedi sa koncentracijom metala u nezagađenom, referentnom materijalu. Takav materijal bi trebao biti nezagađen ili netaknut materijal koji se može uporediti s ispitivanim uzorcima. U ranijim istraživanjima životne sredine korištena je metoda upoređivanja izmjerenih koncentracija metala sa prosječnim vrijednostima metala u sedimentnim stijenama (*Salomons & Förstner 1984*) i zemljinoj kori (*Turekian & Wedepohl 1961*) koji su uzeti kao standard (tabela 1.). Glavni nedostatak ove metode je to što ne uzima u obzir prirodne varijabilnostigeohemijskog sastava, što bi prilikom određivanja stepena zagađenjadovelo do određenih abnormalnosti na lokalnom nivou (*Wedepohl 1995*). U novije vrijeme teži se ka uspostavljanju referentnih vrijednosti na način da se vrši poređenje koncentracije ciljnog metala, kontaminiranih i nekontaminiranih sedimentata, slične ili identične teksture i mineraloškog sastava (*Covelli et al. 1997, Hornung et al. 1989*).

Metal	A [ppm]	B [ppm]
Cd	0,2	0,1
Cu	45	25
Co	30,74	24
Cr	203,51	126
Fe	47200	43200
Mn	1616,66	716
Ni	249,85	56
Pb	20	14,8
Zn	95	65

Tabela 1. Prosječne vrijednosti koncentracija odabranih teških metala u:
 (A) sedimentnim stijenama (Salomons & Förstner 1984) i
 (B) zemljinoj kori (Turekian & Wedepohl 1961)- "backgroundlevel"

MATERIJAL I METODE

Vodotoci na području Tuzlanskog kantona pripadaju slivovima-Spreče, Bosne i Tinje, pri čemu je sliv Spreče najprostraniji. Hidrografski sistem Spreče je smješten unutar sprečke zavale dinarskog pravca orijentacije sa osnovnim smjerom jugoistok-sjeverozapad. Rijeka Spreča je jedna od najdužih rijeka u našoj zemlji. Izvire ispod Velje Glave (619 m.n.v) u blizini Zvornika i ima dužinu toka od 115,7 km i površinu sliva od 1945 km² (Kulenović 1991, Ilesić 1947). Odabrani lokaliteti za uzorkovanje se nalaze u gornjem slivu rijeke Spreče od ušća Oskove pa do jezera Modrac, sapripadajućim vodotocima Oskova, Litva i Gostelja, koji zbog prijema otpadnih voda iz rudnika uglja (sa površinskih kopova i separacije), drvne industrije i drugih otpadnih voda ne zadovoljavaju propisan kvalitet vode i svrstane su u III–IV kategoriju kvaliteta voda. Akumulacija Modrac svrstana je u II kategoriju kvaliteta voda. U skladu sa navedenim izvršen je odabir 11 lokaliteta na kojima su vršena in situ mjerenja, a zatim uzorkovanje vode i sedimenta za laboratorijske analize. Za svaku od navedenih lokacija Garmin GPS uređajem (MAGELLANEXPLORIST 210) snimljena tačna

pozicija i nadmorska visina. Lokaliteti na kojima je vršeno uzorkovanje označeni su brojevima od 1 do 11 na situacionoj karti snimljenoj sa Google Earth-a, sa kratkim opisom kako slijedi:

- Lokalitet 1 – uzorak sedimenta iz korita rijeke Gostelje iznad ulijevanja otpadnih voda iz RMU Đurđevik;
- Lokalitet 2 – uzorak sedimenta iz korita rijeke Gostelje nakon ulijevanja otpadnih voda iz RMU Đurđevik;
- Lokalitet 3 – uzorak sedimenta iz korita rijeke Oskove nakon ušća Gostelje u Oskovu;
- Lokalitet 4 – uzorak sedimenta iz korita rijeke Spreče nakon ušća Oskove;
- Lokalitet 5 – uzorak sedimenta iz korita rijeke Spreče prije ušća Oskove;
- Lokalitet 6 – uzorak sedimenta iz korita rijeke Oskove prije ušća Litve, a iznad jalovišta sa minimalnim antropogenim djelovanjem;
- Lokalitet 7 – uzorak sedimenta iz korita rijeke Litve prije ulijevanja rijeke Draganje;
- Lokalitet 8 – uzorak sedimenta iz korita rijeke Litve iznad ulijevanja otpadnih voda iz RMU Banovići;
- Lokalitet 9 – uzorak sedimenta iz korita rijeke Litve nakon ulijevanja otpadnih voda iz RMU Banovići;
- Lokalitet 10 – uzorak sedimenta sa ušća rijeke Spreče u jezero Modrac;
- Lokalitet 11 – uzorak sedimenta iz korita rijeke Spreče poslije ušća Oskove;

Za određivanje sadržaja Zn i Cd u sedimentu primjenjena je plamena atomska apsorpcionaspektrofotometrija AAS, na Atomskom apsorpcionomspektrometru tip AANALIST 200, PerkinElmer, USA, uz primjenu standardnih rastvora za ispitivane elemente iste firme. Određivanje sadržaja Cu, Ni, Pb, Fe i Mn u sedimentu vršeno je na optičkom emisijonomspektrofotometru, koji radi na principu indukcionospregnute plazme – tip ICP – OES OPTIMA 2100 DV, proizvođača Perkin-Elmer USA uz primjenu standardnih rastvora za ispitivane ele-

mente iste firme. Rezultati za sadržaj metala su računati na suhu masu sedimenta.

REZULTATI I DISKUSIJA

Za procjenu stepena kontaminacije teškim metalima sedimenta koji je analiziran u ovom radu korišten je faktor kontaminacije (KF). Da bi se procijenio obim zagađenjasedimenta teškim metalima primijenjen je pristup geohemijske normalizacije. Geohemijskinormalizovan faktor kontaminacije izračunava se prema sljedećoj formuli (Williamson et al.1992):

$$KF = \frac{C_{metal}}{C_{pozadine}}$$

Gdje je C_{metal} ukupna koncentracija metala u uzorku a $C_{pozadine}$ predstavlja prosječne pozadinske vrijednosti metala u sedimentu ("backgroundlevel"). U ovom radu nije moguće uzeti jedan od uzoraka za tzv. "backgroundlevel" zbog toga što se u sedimentima značajno razlikuju koncentracije istraživanih metala u gornjem dijelu toka (iznad antropogenog uticaja) Gostelje, Litve i Oskove. Procjena je izvršena poređenjem koncentracije teških metala u sedimentu koji je uzorkovan prije i poslije ulivanja otpadnih voda u odabrane vodotoke, pri čemu jebitno da je sediment iz istog vodotoka, kako bi bio slične teksture i mineraloškog sastava. Nekoliko kategorija sistema rangiranja se koristi za označavanje stepena antropogenekontaminacije. Vrijednost faktora kontaminacije (KF) bi mogle da se nađu u bilo kojem od nivoa kontaminacije (tabela 2.) (Sabo et al. 2013, Nasr et al. 2006).

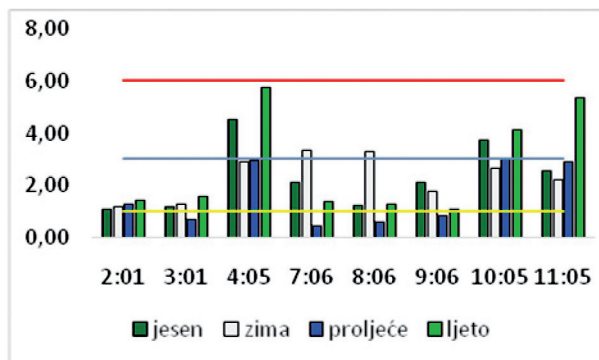
Vrijednost faktora kontaminacije KF	Opis stepena kontaminacije
$KF < 1$	Nizak nivo kontaminacije
$1 \leq KF < 3$	Umjeren nivo kontaminacije
$3 \leq KF < 6$	Visok nivo kontaminacije
$KF > 6$	Vrlo visoka kontaminacija

Tabela 2. Sistem rangiranja antropogenekontaminacije na osnovu vrijednosti KF (Sabo et al. 2013, Nasr et al. 2006)

Prema odabranom modelu procjene stepena kontaminacije, a vodeći računa prilikom računanja faktora kontaminacije (KF) da je sediment slične teksture i mineraloškog sastava, dobivene vrijednosti KF prikazanesugrafički, pojedinačno za svaki metal. Na osnovu vrijednosti faktora kontaminacije procijenjen je uticaj otpadnih voda na riječne tokove, kao i uticaj ulijevanja jedne rijeke na drugu. Faktor kontaminacije je izračunat pojedinačno za svaki metal kakos lijadi:

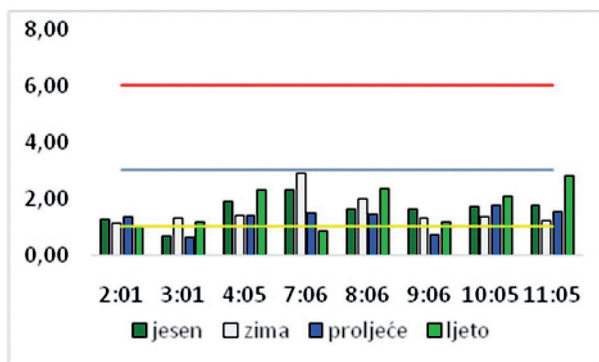
- 2:01 – za procjenu uticaja otpadnih voda iz RMU Đurđevik na vodotok rijeke Gostelje;
- 3:01 – za procjenu uticaja ulijevanja rijeke Gostelje u rijeku Oskovu;
- 4:05 – za procjenu uticaja ulijevanja rijeke Oskove u rijeku Spreču;
- 7:06 – za procjenu uticaja otpadnih voda prikupljenih iz Banovića na vodotok rijeke Litve;
- 8:06 – za procjenu uticaja otpadnih voda iz RMU Banovići na vodotok rijeke Litve;
- 9:06 – za procjenu uticaja otpadnih voda prikupljenih u vodotoku rijeke Litve na vodotok rijeke Oskove.

Vrijednost faktora kontaminacije za bakar se kreću od 0,44 do 5,75 pri čemu se može uočiti da je visok stepen kontaminacije izražen nakon ulijevanja rijeke Oskove u rijeku Spreču, $KF=5,75$ (slika 1.). Svakako ohrabruje činjenica da se taj nivo kontaminacije smanjuje duž toka rijeke Spreče i na ušću u Modraci znosi 2,8-5,35. Ova činjenica potvrđuje izuzetnu moć samoprečišćavanja vodotoka, mada se još uvijek radi o umjerenoj do visokoj kontaminaciji. Također se mogu uočiti variranja stepena kontaminacije ovisno o godišnjem dobu, količini otpadnih voda, protoku vode, količini padavina te fizičko-hemijskim promjenama u sistemu voda-sediment. Umjeren do visok stepen kontaminacije zapažamo nakon ulijevanja otpadnih voda iz RMU Đurđevik na vodotok rijeke Gostelje (1,07-1,44) i otpadnih voda iz RMU Banovići na vodotok rijeke Litve i rijeke Oskove (1,09-3,28).



Slika 1. Grafički prikaz faktora kontaminacije za Cu u sediment

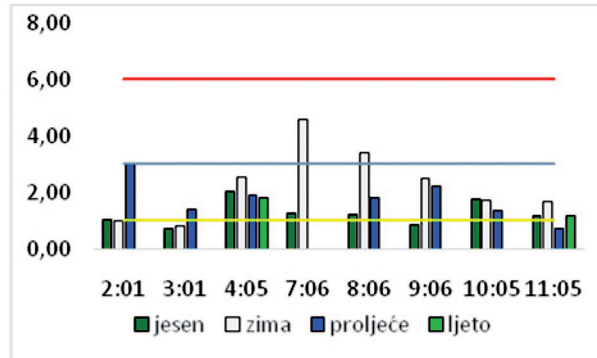
Na osnovu vrijednosti faktora kontaminacije za cink koje se kreću od 0,63-2,92 jasno je da se radi o slaboj do umjerenoj kontaminaciji sedimenta cinkom (slika2.). Najznačajniji uticaj je vodotoka rijeke Oskove vodotokom rijeke Litve sa pripadajućim otpadnim vodama. Što se tiče samog vodotoka rijeke Spreče najznačajniji je uticaj ulijevanja Oskove sa njenim pripadajućim otpadnim vodama, a to je najizraženije u ljetnom periodu (2,3-2,81).



Slika 2. Grafički prikaz faktora kontaminacije za Zn u sediment

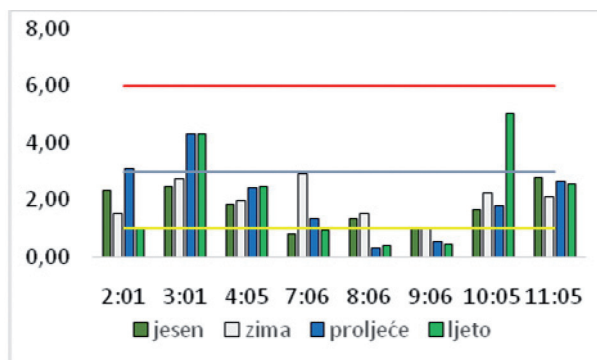
Prema izračunatim vrijednostima KF za kadmij (slika 3.) radi se o umjerenoj do visokoj kontaminaciji sedimenta na pojedinim dijelovima. Jasno je da najizraženiji uticaj ima vodotok rijeke Litve sa pripadajućim otpadnim vodama na vodotok rijeke Oskove (4,61), pri čemu

se ne može zanemariti ni uticaj otpadnih voda iz RMU na vodotoke rijeka Gostelje (3,06), Litve (3,39) i Oskove (2,22). Krajnji uticaj svih ovih vodotoka je umjerena kontaminacija sedimenta rijeke Spreče (2,55) i na ušće u jezero Modrac (1,68).



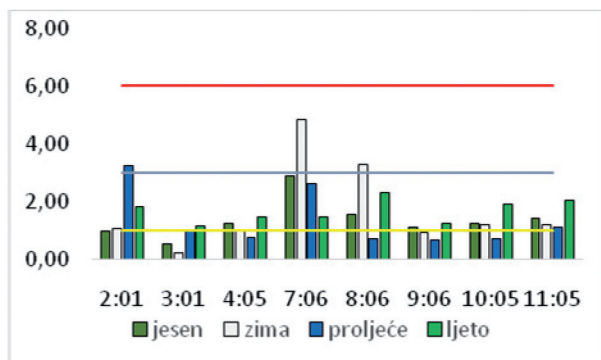
Slika 3. Grafički prikaz faktora kontaminacije za Cd u sediment

Karakteristično prisustvo nikla u vodotocima u koje se ulijevaju rudničke otpadne vode potvrđuju i dobijene vrijednosti KF u ovom radu (slika 4.). Jasno se može zaključiti da se radi o umjerenoj (0,97-2,93) i visokoj kontaminaciji (4,33-5,04), pri čemu je najizraženiji uticaj otpadnih voda iz RMU Đurđevik na vodotok rijeke Gostelje (3,1) kao ulijevanje Gostelje u Oskovu (4,33) i Oskove u Spreču (5,04).



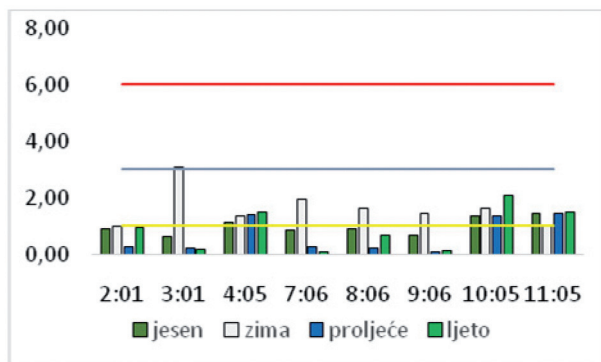
Slika 4. Grafički prikaz faktora kontaminacije za Ni u sedimentu

Kontaminacija sedimenta olovom je umjerena do visoka, što potvrđuju vrijednosti KFza olovo prikazane na slici 5. Najizraženiji je uticaj otpadnih voda iz RMU Đurđevik na vodotok rijeke Gostelje (3,25), otpadnih voda raznih efluenata (kanalizacije, autopraone i sl.) iz Banovića na vodotok rijeke Litve (4,84) i otpadnih voda iz RMU Banovići vodotoke rijeke Litve i Oskove (3,28).



Slika 5. Grafički prikaz faktora kontaminacije za Pb u sedimentu

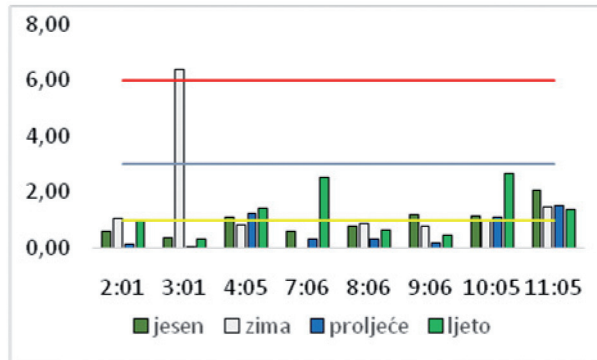
Na slici 6. grafički su prikazane vrijednosti faktora kontaminacije za mangan gdje se vidi da se radi o vrlo maloj do umjerenoj kontaminaciji sedimenta manganom (0,07-3,07).



Slika 6. Grafički prikaz faktora kontaminacije za Mn u sediment

Što se tiče stepena kontaminacije sedimenta željezom uglavnom se radi o vrlo maloj (0,05) do umjerenoj kontaminaciji (2,65) (slika

7.). Izuzetak je visok stepen kontaminacije zbog uticaja ulijevanja Gostelje u Oskovu (6,39) i vrlo visok stepen kontaminacije zbog uticaja otpadnih voda raznih efluenata u Banovićima na vodotok rijeke Litve (29).



Slika 7. Grafički prikaz faktora kontaminacije za Fe u sediment

ZAKLJUČAK

Procjenom uticaja pojedinih vodotoka na osnovu faktora kontaminacije za sediment konstatujemo da se uglavnom radi o umjerenom do visokom uticaju, ovisno o kom se elementu radi. Najizraženiji je uticaj Oskove na Spreču u prosjeku KF-a od 2,55 za Cd; pa sve do visokih 5,04 za Ni.

LITERATURA

1. Covelli S, Fontonlan G. Application of a normalisation procedure in determining regional geochemical baselines. *Environmental Geology*. 1997; 30: 34–45.
2. Hornung H, Karm MD, Cohen Y. Trace metal distribution on sediments and benthic fauna of Haifa Bay, Israel. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 1989; 29: 43–56.
3. Ilešić S. Rečni režimi u Jugoslaviji. *Geografskivesnik*, Ljubljana. (1947)
4. Kulenović S. Gračanica i okolina (antropogeografske i etnološke odlike). Muzej istočne Bosne, Tuzla. (1991)

5. Nasr SM, Okbah MA, Kasem SM. Environmental assessment of heavy metal pollution in bottom sediment of Aden port, Yemen. *Int. J. Ocean oceanography*. 2006; 1(1): 99-109.
6. Sabo A, Gani AM, Ibrahim AQ. Pollution Status of Heavy Metals in Water and Bottom Sediment of River Delimi in Jos, Nigeria, *American Journal of Environmental Protection*. 2013; 1(3): 47-53
7. Salomons W, Förstner U. *Metals in the hydrocycle*. Springer, Berlin Heidelberg Tokyo. (1984)
8. Turekian KK, Wedepohl DH. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Bulletin Geological Society of America*. 1961; 72: 175–192.
9. Wedepohl KH. The composition of the continental crust. *Geochimica Cosmochimica Acta*. 1995; 59: 1217–1232.
10. Williamson RB, Blom A, Hume TM, Glasby GP, Larcomb M. Heavy metals in Manukau Harbour sediments. *Water Quality Centre Technical Publication*. 1992;23.

METODE ZA ODREĐIVANJE I PRAĆENJE ELEMENATA U EKSTRAKTIMA BILJNIH ČAJEVA

*Mirzeta Saletović¹, Aldina Kesić¹, Jasmina Dedić¹,
Aida Taletović¹, Edina Huseinović¹*

Sažetak

Poznavanje sadržaja teških metala u proizvodima biljnog porijekla je od bitne važnosti sa aspekta hranljive i fiziološke vrijednosti, zdravstvene ispravnosti i primjenjenog procesa proizvodnje, odnosno prerade. Savremeni sistemi proizvodnje povećavaju rizik od akumulacije teških metala u biljkama zbog čega se nameće stalna potreba praćenja koncentracije teških metala u biljkama i biljnim proizvodima. U zadnje vrijeme se sve više primjenjuju metode hemijskih analiza koje imaju široku primjenu i sve veći značaj zbog: mogućnosti analiziranja veoma malih uzoraka, sve češća veća tačnost i preciznost pri radu, brže metode analize koje omogućavaju da se izbjegnu učestala veoma komplikovana hemijska odvajanja. Za određivanje sadržaja tragova teških metala koriste se atomske apsorpcione i emisione spektrometrijske tehnike ili plazma masena spektrometrija. UV/VIS spektroskopija je metoda koja je među prvim korištena za određivanje molekulske strukture. Apsorpcija svjetla u ultraljubičastom i vidljivom području koristi kvantitativnu i kvalitativnu analizu organskih i neorganskih supstanci kao što su: karotenoidi, poliacetileni, porfirini, ukupni fenoli, flavonoidi, ukupni antocijani, monomerni antocijani, ukupna antioksidativna aktivnost. Fourier transformacija u infracrvenoj spektroskopiji omogućava veću osjetljivost, manju količinu uzorka potrebnu za analizu. Primjenjuje se najčešće za analizu organskih spojeva, iako se može primjeniti i za analizu anorganskih spojeva koji sadrže višeaatomne katjone ili anjone. Tankoslojna hromatografija se koristi za brzo i efikasno ispitivanje čistoće farmaceutskih sirovina i ljekovitih oblika, odnosno ima široku primjenu u farmaceutskoj analitici.

¹ Univerzitet u Tuzli, Prirodno-matematički fakultet, Tuzla, UHTK, Bosna i Hercegovina

Ključne riječi: spektrometrija, hromatografija, aktivne supstance, teški metali, čajevi

Abstract

The content of heavy metals in products of plant origin is of fundamental importance in terms of nutritional and physiological value, food safety and applied the process of production or processing. Modern systems of production increase the risk of heavy metal accumulation in plants therefore imposes a continuing need for monitoring the concentration of heavy metals in plants and plant products. Recently more and more applied methods of chemical analysis that are widely used and the growing importance due to: able to analyze very small samples, more frequent greater accuracy and precision when working, faster analysis methods that make it possible to avoid frequent very complicated chemical separation. There is several methods for determination of trace metals by atomic absorption and emission spectroscopic techniques or plasma mass spectrometry. UV/VIS method was first used to determine the molecular structure. The absorption of light in the ultraviolet and visible region is used quantitative and qualitative analysis of organic and inorganic substances such as carotenoids, polyacetylene, porphyrins, total phenols, flavonoids, total anthocyanins, monomeric anthocyanins, total antioxidant activity. Fourier transform infrared spectroscopy in providing greater sensitivity and smaller amount of sample required for analysis. It is used most often for analyzing organic compounds, although it can be applied for the analysis of inorganic compounds containing pluriatomic cations or anjone. Thin layer chromatography is used for quickly and efficiently test for the purity of pharmaceutical raw materials and dosage form design, and is widely used in pharmaceutical analytics.

Keywords: spectrometry, chromatography, active substances, heavy metals, teas

1. UVOD

Biljke su direktan ili indirektan izvor teških metala u ljudskoj ishrani. Poseban značaj za čovjeka imaju biljne vrste koje služe za dobijanje fitopreparata u farmaceutskoj industriji u formi monokomponentnih čajeva ili čajnih mješavina, koje imaju veliku primjenu u tradicionalnoj medicini. Čaj je najpopularniji napitak u svijetu, čije se konzumiranje zbog nekoliko esencijalnih sastojaka smatra blagotvornim. Bez obzira da li se radi o crnom, zelenom ili nekom "biljnom" čaju, ovo piće je veoma prisutno u svakodnevnom životu ljudi, a na to ukazuje i njegova velika proizvodnja i potrošnja. Ljudski organizam ima potrebu za metalima unutar odgovarajućih koncentracija, radi normalnog održavanja životnih funkcija. U skladu s tim suficit ili deficit esencijalnih teških metala (Fe, Cu, Zn, Co, Mn, Mo), u ishrani može izazvati štetne efekte u organizmu (Vučetić, 2000. i Trajković-Pavlović, 1996). Toksični elementi (Hg, As, Pb i Cd) koji su prisutni u nekim biljkama mogu teško oštetiti imuni, nervni i reproduktivni sistem. Ovi elementi imaju osobinu da se akumuliraju, jer ne mogu u potpunosti da se ekskretuju iz organizma (Ražić, 2013).

Aktivne supstance se uglavnom nalaze na nivou traga, što nameće upotrebu sofisticiranih tehnika u kvalitativnoj i kvantitativnoj hemijskoj analizi. (Vandecasteele, 2001) Sadržaj minerala u suhoj materiji biljaka u prosjeku se kreće od 1-6 %. U biljkama se nalaze u vidu jona, neorganskih i organskih soli ugrađeni u razna organska jedinjenja (Kastori, 2008).

Učestvuju u katalizi brojnih hemijskih reakcija biljaka. Kada su u pitanju agrotehničke mjere, prvenstveno se misli na upotrebu pesticida i vještačkog đubriva. Tako, korištenje bakarnih fungicida uzrokuje prisustvo neželjenih koncentracija bakra i povećava akumulaciju olova i kadmijuma u crnom čaju (Seenivasan, 2008). Za određivanje sadržaja tragova metala koriste se atomske apsorpcione i emisione spektrometrijske tehnike ili plazma masena spektrometrija. (Fritz, 2000). Spektroskopija je grana analitičke hemije koja se bavi dobivanjem informacija o hemijskom sastavu i strukturi tvari na temelju separacije, detekcije i mjerenja energetskih promjena što se događaju u atomnim jezgrama, atomnom elektronskom omotaču ili u molekulama kao re-

zultat njihove interakcije s elektromagnetskim zračenjem sa česticama (*Skoog i sur., 1999; Maljković, 1992*). Spektroskopija se, prema fenomenu koji izaziva sprezanje elektromagnetskog zračenja može podijeliti na: rotacijsku spektroskopiju, vibracijsku spektroskopiju, elektronsku spektroskopiju. Spektrometrijske metode predstavljaju veliku grupu analitičkih metoda koje se baziraju na atomskoj i molekularnoj spektroskopiji. Prema vrsti energetske prelaza spektrometrijske metode se dijele na: apsorpcijske, emisijske i luminiscencijske.

2. SPEKTROMETRIJSKE ANALITIČKE TEHNIKE

2.1. Atomska apsorpciona spektrometrija (AAS)

Atomska apsorpciona spektrometrija (AAS) je destruktivna tehnika gdje uzorak mora biti u tečnom stanju. Suština AAS analize sastoji se u tome, što pri raspršavanju metalnih jona u plamenu, usljed dovođenja termičke energije dolazi do manje ili veće atomizacije. Ovi atomi usljed daljeg dovođenja toplotne energije djelimično ponovo prelaze u jone pri čemu dolazi do emisije odgovarajućeg zračenja. Ovaj efekat se koristi u plamenoj fotometriji, koja se zasniva na mjerenju intenziteta emitiranog zračenja. Međutim, najveći broj atoma ostaje u atomskom stanju, a samo mali broj njih jonizira. (*Milošević, 1981*)

Kod atomske apsorpcione spektrometrije uzorak se postavlja na putu snopa svjetlosti određene talasne dužine i mjeri se količina apsorbovanog zračenja. AAS je metoda koja mjeri smanjenje intenziteta monohromatskog zračenja pri prolasku kroz atomsku paru uzorka. Ako se propusti elektromagnetsko zračenje talasne dužine koja odgovara energetskej razlici između prvobitnog i prvog pobuđenog stanja atoma dolazi do apsorpcije zračenja i ekscitacije atoma. Atomi u osnovnom energetskeom nivou (Me) mogu da prime određenu količinu energije ($h\nu$) i da pri tome pređu na viši energetskei nivo tzv. ekscitirano stanje (Me^*)



Količina enrgije koja može da izazove prelaz atoma u ekscitirano stanje zavisi od elektronske strukture atoma u osnovnom stanju, od-

nosno od vrste elementa. Ako se kroz paru atoma u osnovnom stanju nekog elementa propuštaju elektromagnetni zraci, koji imaju upravo onoliku energiju koja je potrebna za izazivanje ekscitacije atoma (elektromagnetni zraci rezonantne talasne dužine), doći će do apsorpcije ovih zraka. U ekscitovanom stanju atomi ostaju oko 10^{-8} sekundi, nakon čega se ponovo vraćaju u osnovno stanje, oslobađajući višak energije djelimično u vidu toplotne energije (preko sudara), a djelimično u vidu elektromagnetnog zračenja u okolni prostor. Svaki element ima svoju karakterističnu talasnu dužinu, što zahtijeva da se za svaki element koristi različit izvor zračenja. Širina snopa talasnih dužina, koja se dobija od izvora mora odgovarati širini apsorpcione linije atoma koji se određuje. Zbog toga nije moguće mjeriti više elemenata istovremeno. Kao primarni izvor zračenja koriste se žarulje od kojih najčešće žarulja sa šupljom katodom. Tačnost mjerenja određuje kvalitet cijevi sa šupljom katodom (ili drugi odgovarajući izvor svjetlosti) i tačnost mjerenja inteziteta propuštene svjetlosti nakon atomske apsorpcije. Stepenn apsorpcije elektromagnetnog zračenja od strane slobodnih atoma biće srazmjeran njihovoj koncentraciji, što omogućava kvantitativnu analizu. Ova metoda se koristi se za određivanje niskih koncentracija. U zavisnosti od atomizacije uzorka, metoda AAS može biti:

- Plamena AAS (FL-AAS), gdje su uzorak uvodi aspiracijom u plamen. Najčešće od vazduh/acetilen smjese (rijeđe se koristi azot suboksid/acetilen);
- Atomska apsorpciona spektrometrija sa hidridnom ili tehnikom hladne pare (HG-, CV AAS) što se najčešće koristi za analizu elemenata koji lako formiraju metalne hidride (As, Se) i živu koja se prevodi u gasovito stanje. Prije uvođenja ovih elemenata u snop svjetlosti razvija se hemijska reakcija da bi se dobio željeni oblik elementa.
- Elektrotermalna AAS (GF-AAS) gdje se mala količina uzorka direktno injektira u grafitnu tubu koja se električno grije i zatim se izvede atomizacija.

Dijelovi AAS u principu su slijedeći: primarni izvor zračenja, atomizer, uzorak, gorivi gas, disperzioni sistem, detektor, uređaj za akviziciju i obradu podataka.

Atomski apsorpcioni spektrofotometar se sastoji iz četiri osnovna dijela: emisionog, apsorpcionog, selekcionog i mjernog dijela.

2.2. Optička emisiona spektrometrija sa indukovanom spregnutom plazmom (ICP-OES)

Emisijske metode zasnivaju se na analizi emitiranog elektromagnetnog zračenja. Talasna dužina emitiranog zračenja određena je strukturom elektronskog omotača i to je temelj kvalitativne analize, dok je intezitet emitiranog zračenja kvantitativna odrednica. Iako su elektronski atomski omotači različiti za sve elemente periodnog sistema u praksi se ova metoda koristi za određivanje samo oko 70 elemenata. Spoljni elektroni atoma metala mnogo lakše pobuđuju nego spoljni elektroni atoma nemetala. Emisiona spektroskopija najčešće se koristi pri analizi metala i metalnih soli. Izvori pobuđivanja mogu biti: plamen, plazma, iskra, luk, laser i rentgenska lampa. Pobuđivanje uzorka kod optičke emisiona spektrometrije sa indukovanom spregnutom plazmom (ICP-OES) ostvaruje se u plazmi argona pri čemu se emituje zračenje karakterističnih talasnih dužina. Plazma je vodljiva smjesa plinova koja sadrži značajnu koncentraciju slobodnih atoma, katjona i elektrona. U argonskoj plazmi joni argona i elektroni su osnovne provodne vrste, iako doprinos daju i katjoni uzorka. Joni argona jedanput stvoreni u plazmi, sposobni su za apsorpciju dovoljno energije iz vanjskog izvora, koja održava temperaturu na stepenu pogodnom za dalju jonizaciju i beskonačno održavanje plazme.

Kvalitativni i kvantitativni podaci se dobijaju na osnovu veoma izražene specifičnosti emitovanog zračenja i njegovog inteziteta. Uzorak se unosi u instrument aspiracijom i mora biti u tečnom stanju. Uređaj je povezan sa računarom za obradu podataka (izračunavanje koncentracija iz intenziteta snimljenih spektrograma odabranih analitičkih linija). Rastvori se uvode u plazmu ICP spektrometra preko peristaltičke pumpe, koja obezbeđuje stalan protok rastvora, i pneumatičkog raspršivača (nebulizer) koji rastvor prevodi u aerosol koji se uvodi u plazmu. Pri svakom određivanju mjere se intenziteti signala kalibracionih rastvora odgovarajuće koncentracije u odnosu na slijepu probu. Iz tih podataka dobija se kalibraciona kriva za svaki element koji se

određuje. Nakon mjerenja intenziteta signala nepoznate koncentracije u ispitivanim uzorcima, sa kalibracione krive se preračunava njena koncentracija. Izbor talasnih dužina linija na kojima se vrši mjerenje zavisi od vrste ispitivanog materijala, odnosno od sastava osnove uzorka i postojanja eventualne interferencije mjerene linije sa linijama osnove.

Kvantitativna analiza korištenjem plazme kao izvora za pobuđivanje omogućava dobivanje analitičkih rezultata visokih kvaliteta, jer izvor pobuđivanja ima visoku stabilnost, daje slab šum i nisku pozadinu u spektru, kao i nepostojanje interferencija u radu. Osjetljivost ICP-OES je mnogo veća nego kod AAS.

2.3. Masena spektrometrija sa indukovano spregnutom plazmom (ICP-MS)

Masena spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS) je tehnika u kojoj se induktivno spregnuta plazma koristi kao jonizacijski izvor, a detekcija se vrši masenom spektrometrijom. Uvođenje uzorka i pobuđivanje kod masene spektrometrije sa indukovano spregnutom plazmom ICP-MS je identično kao i kod ICP-OES, međutim, detekcijski sistem je potpuno drugačiji. Joni koji se dobijaju u plazmi razdvajaju se i identifikuju u masenom spektrometru. Maseni spektrometar visoke rezolucije, koji kombinacijom fizičkog ograničavanja snopa jona prolaskom kroz usku pukotinu različitih dimenzija, te specifične konstrukcije MS (dvostruko fokusiranje u elektrostatskom i magnetskom polju) omogućuju znatno preciznije fokusiranje izotopa i korištenje tri različite rezolucije (niske, srednje i visoke). Razdvajanje na temelju odnosa mase i naboja; detektor prima signale jona proporcionalnih koncentraciji.

Pored simulativne analize, ICP-MS omogućava i analizu izotopskog sastava. Izborom odgovarajuće rezolucije za pojedini element postiže se maksimalno razdvajanje izotopa koji želimo mjeriti od mogućih interferencija. Ova tehnika se odlikuje izuzetnom osjetljivošću za veliki broj elemenata, reda veličine kao za GF-AAS, a za dosta elemenata osjetljivost je čak i bolja.

Emisionih tehnika (plamena fotometrija i druge) uzorak odnosno atom u njemu se ekscitiraju i tek tako pobuđeni emituju karakteristične radijacije za ispitivani element. Pored ovih kakarakterističnih radijacija atomi emituju i nekarakteristične pa se zbog toga primenjuje sistem filtera da bi se izvršila potrebna selekcija i odabrale one talasne dužine svjetlosti koje analitičaru mogu da posluže u daljem radu. Ova karakteristična emisija svetlosti omogućava nam ne samo kvalitativnu već i kvantitativnu analizu, obzirom da je intenzitet emitovane svjetlosti upravo proporcionalan broju atoma ili jona koji je emituju. Odnos broja ekscitiranih prema broju neekscitiranih atoma (N_0) na temperaturi (T) plamena ili električnog luka može se izraziti Boltzmannovom jednačinom na slijedeći način:

$$N_j = N_0 \frac{P_j}{P_0} \exp \frac{-E_j - E_0}{kT}$$

gde su, P_j i P_0 statističke težine za stanje energije E_j (pobuđeno stanje) i E_0 (nepobuđeno stanje), a k je Boltzmannova konstanta. Iz izraza se vidi da je pri relativno niskim temperaturama broj ekscitiranih atoma (N_j) znatno manji od broja atoma u osnovnom stanju što ide u prilog primjeni apsorpcione spektro-fotometrije. Treba naglasiti da je čak i za elemente koji se lako pobuđuju kao što su alkalni i kalcijum, dio pobuđenih atoma relativno nizak kao i to da se udio pobuđenih atoma znatno mjenja sa promjenom temperature. Iz ovoga proizilazi zaključak da je kod emisionih tehnika potrebno koristiti plamen visoke energije što je jedan od ograničavajućih faktora emisione analize. U emisionoj tehnici plamen služi kao medijum za stvaranje atoma i istovremeno kao izvor energije za njihovo ekscitiranje, dotle kod atomske apsorpcije plamen isključivo služi za dobijanje plazme neutralnih atoma (atoma u nepobuđenom stanju) koji su sada sposobni da apsorbuju određene vrlo definisane talasne dužine svjetlosti i to upravo one koje bi bile emitovane od strane elementa kada bi on bio u ekscitiranom stanju.

2.4. Infracrvena spektroskopija

2.4.1. Fourier transform infracrvena spektroskopija (FTIR)

IR spektroskopija obuhvata niz tehnika koje su uglavnom zasnovane na apsorpcionoj spektroskopiji. Kao i nekoliko drugih spektroskopskih tehnika, ona se može koristiti za identifikaciju i proučavanje hemijskih jedinjenja. Veliko značenje infracrvene spektroskopije temelji se na visokoj informacijskoj vrijednosti spektra i na raznovrsnim mogućnostima mjerenja uzorka i pripravljanja spojeva (*Günzler i Gremlich, 2006*). Svjetlost ili bolje elektromagnetno zračenje može se opisati frekvencijom (cm^{-1}) ili talasnom dužinom (nm). Vidi se da energija zračenja raste sa porastom frekvencije, a opada povećanjem talasne dužine. IR je većih talasnih dužina (manje energije) nego vidljivo svjetlo. Apsorpcija elektromagnetne energije različitih talasnih dužina izaziva u molekulama različita uzbuđenja. IC zračenje, npr. odgovara energijama vibracija u molekuli. Postavili se uzorak u IC spektrofotometar i izloži kontinuiranoj promjeni talasnih dužina IC zračenja, on će apsorbirati svjetlo kad upadno zračenje bude odgovaralo energiji neke molekulске vibracije. Tipični IC spektrofotometri bilježe područja koja odgovaraju vibracijama istezanja i savijanja u molekuli. Apsorpcija zračenja se bilježi i tako dobijamo IC spektar uzorka. Apsorpcija zračenja iste frekvencije povećava se amplituda te vibracije. Savremeni IC instrumenti bilježe energiju apsorpcije kao funkciju smanjivanja frekvencije. Veličina koja je srodna i proporcionalna frekvenciji naziva se talasnim brojem, a izražava se recipročnim cm^{-1} . Talasni broj $= 1/\lambda$. Talasne dužine se obično izražavaju u mikrometrima (μm). IR područje elektromagnetnog zračenja nalazi se između vidljive i mikrotalasne oblasti. IC spektar: zavisi od frekvencije vibracije i inteziteta propuštene svjetlosti. Apsorbirana energija IC zračenja određene frekvencije zavisi od:

- strukture;
- koncentracije spoja.

Položaj apsorpcije u IC spektru označava se talasnim (valnim) brojem ν (cm^{-1}) ili talasnom dužinom (nm). Da bi se u apsorpcionom in-

francrvenom spektru uzorka dobila traka koja odgovara datoj vibraciji uslov je da ta vibracija mijenja dipolni momenat molekula (IC aktivna vibracija). Stoga će one vibracije koje to čine, a to su potpuno simetrične vibracije, biti neaktivne. Tako npr. homonuklearni dvoatomski molekuli (H_2 , O_2 , N_2 itd.) i jonski kristali sa monoatomskim jonima (NaCl, KBr, CsJ, koji se inače koriste za izradu optike u IC oblasti) imaju jednu valentnu vibraciju, ali je ona IC neaktivna, pa nemaju traku u IC spektru. Heteronuklearni dvoatomski molekuli su IC aktivni. U slučaju da molekul ima vibracije iste energije, ali u različitim ravnima, takve vibracije se nazivaju degenerisane, a ako su IC aktivne daju jednu traku u spektru. U IC spektru mogu da se jave trake zbog vodonične veze, zatim zbog sabiranja ili oduzimanja osnovnih vibracija kao trake zbira ili razlike i dr., što čini spektar složenijim.

IR spektri omogućavaju detekciju funkcionalnih grupa i identifikaciju organskog spoja u cijelini (npr. $-O-H$, CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $C-C$, $=C=C=$, $-C C-$ i dr.), za koje su karakteristične i određene vibracije. Važno je istaći da svaka funkcionalna grupa, nezavisno od ostatka molekula za koji je vezana, daje traku u IC spektru u određenoj oblasti, a što služi za njenu identifikaciju (kvalitativna analiza). Ostatak molekula utiče na to gde će se vrh trake naći u toj oblasti, jer jačina veze između funkcionalne grupe i ostatka molekula može da utiče i na jačinu veze u samoj funkcionalnoj grupi. Identifikacija nepoznatog spoja bazira se na postojanju u spektru područja "otiska prsta" ("finger print region"), koje se upoređuje sa spektrom poznate molekule. Svaki organski spoj ima karakterističan spektar u oblasti otiska prsta, koji ne pokazuje ni jedna druga supstanca. Područje apsorpcije infracrvenog zračenja proteže se od 0,75 do 1000 mm i dijeli se na: blisko infracrveno područje (0,75 do 2,5 mm), osnovno infracrveno područje (2,5 do 25 mm) i daleko infracrveno područje (25 do 1000 mm) (Maljković, 1992). Sve hemijske veze apsorbiraju zračenje talasnog broja u području od 4000 do 400 cm^{-1} što odgovara srednjem infracrvenom području. Tako acilne grupe apsorbiraju zračenje talasnog broja 3000 do 2800 cm^{-1} , peptidna veza 1700 do 1500 cm^{-1} , a esterska veza u triacilgliceridima oko 1175 cm^{-1} . Srednje infracrveno područje talasnog broja 3000 do 2800 cm^{-1} koristi se u određivanju građe i položaja fosfolipidnih veza (Casal i Mantsch, 1984).

Fourier transform spektrofotometri su značajno poboljšali kvalitetu infracrvenog spektra, ubrzali proces analize, omogućili ponavljanje spektara i njihovo poređenje sa bazom podataka, omogućili veću osjetljivost i upotrebu minimalnih količina uzorka (*R. Kubiček, 2004*). Kod spektroskopije s Furierovom transformacijom infracrvenog spektra (FTIR) sve frekvencije koje dolaze iz infracrvenog izvora padaju istovremeno na detektor i tokom mjerenja cijelo spektralno područje pridonosi signalu. Ova tehnika ima izuzetnu tačnost talasnih brojeva od $0,01 \text{ cm}^{-1}$, što ima za posljedicu utvrđivanje niskih koncentracija (*Günzler i Gremlich, 2006*). Voda vrlo dobro apsorbira zračenje infracrvenog spektra, pa može utjecati na interpretaciju rezultata. Infracrvena spektroskopija se može koristiti za određivanje proteina u vodenoj otopini. Tačno oduzimanje veza molekula vode je moguće zbog tačnosti spektroskopske tehnike s Furierovom transformacijom (FTIR) (*Karoui i sur., 2003*).

3. HROMATOGRFSKE METODE

3.1. Tankoslojna hromatografija

Tankoslojna hromatografija je osjetljiva, brza, jednostavna i jeftina analitička tehnika. Kod tankoslojne hromatografije tehnike razdvajanja su iste kao kod papirne hromatografije, izuzev što se umjesto papira kao stacionarna faza koristi tanki sloj neke čvrste porozne supstance (silikagel, praškasta celuloza, aluminijum-oksidi, diatomska zemlja i dr.), ili tanki sloj tečnosti nanosene na poroznu supstancu kao nosač ili eventualno tanki sloj jonoizmjenjivačke smole i sl.

Kap rastvora uzorka se stavi na jedan kraj tankog sloja stacionarne faze nanosene na staklenu, metalnu ili plastičnu ploču ili foliju i eluira mobilnom tečnom fazom, koja nosi komponente uzorka preko sloja stacionarne faze (*A. Skoog, 1999*).

Poslije razvijanja hromatograma (koja se može vršiti i u dvije dimenzije), pojedine hromatografske mrlje se lociraju i karakteristišu na osnovu njihovih R_f vrijednosti ili upoređivanjem s odgovarajućim standardima. Tip ravnoteže koja se u tankoslojnoj hromatografiji uspostavlja za-

visi od sastava tankog sloja. Tako npr. ako se upotrebljava tanki sloj silikagela na sobnoj temperaturi, njegove čestice su prekrivene tankim slojem adsorbovane vode (ili mogu poslužiti kao nosač za neki drugi polarni rastvarač), a eluiranje se vrši nekim organskim rastvaračem, pa se razdvajanje zasniva na raspodjeli između dvije tečnosti. Ako se, pak, sloj silikagela poslije pripreve zagrijavanjem osuši, u osnovi raspodjele može biti adsorpciona ravnoteža čvrsta supstanca-tečnost.

4. ZAKLJUČAK

Izbor metoda koji će se primjeniti u određenom slučaju zavisi od mnogo faktora. Najčešće se metoda bira prema elementu koji se ispituje i zahtjevanom detekcijskom limitu. Metali se mogu analizirati sa više metoda, a optimalna se najčešće utvrđuje na osnovu zahtjevane osjetljivosti i broja uzoraka. Nijedna od navedenih metoda ne može sama da pokrije kompletnu analizu, pri čemu se za određivanje i praćenje nekih elemenata koriste kombinacije navedenih metoda.

5. LITERATURA

1. Casal HL, Mantsch HH. Polymorphic phase behavior of phospholipid membranes studied by infrared spectroscopy. *Biochimica et Biophysica Acta*. 1984; 72 (7): 382-401.
2. Fritz JS, Gjerde DT. *Ion Chromatography*. Wiley-VCH. Weinheim. Germany. 2000.
3. Günzler H, Gremlich HU. Uvod u infracrvenu spektroskopiju, (preveli Meić Z. Baranović G.). Školska knjiga. Zagreb. 2006.
4. Karoui R, DE Baerdemaeker J. A review of analytical methods coupled with chemometric tools for the determination of quality and identity of dairy products, *Food Chemistry*. 2007: 102; 621-640.
5. Kastori R, Maksimović I. *Ishrana biljaka*. Vojvođanska akademija nauka i umjetnosti. Novi Sad. 2008.
6. Kubiček R, Budimir J, Marić S. *Osnove spektrofotometrijskih metoda*. Tuzla. 2004.

7. Maljković D. Spektrometrija. Tehnička enciklopedija. Sv. 12. Leksikografski Zavod "Miroslav Krleža" Zagreb. 1992; 150-178.
8. Mišović J. Ast T. Instrumentalne metode hemijske analize. Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu. Beograd. 1981.
9. Ražić S, Kuntić V. Diverse elements in herbal tea products consumed in Serbia using inductively coupled plasma mass spectrometry. *Int J Food prop.* 2013;16: 1-8.
10. Seenivasan S, Manikandan N, Muraleedharan NN, Selvasundaram R. Heavy metal content of black teas from south India. *Food Control* 2008; 19: 746-749.
11. Skoog A, West D, Holler W. Osnove Analitičke hemije. Školska knjiga Zagreb. 1999.
12. Skoog DA, West DM, Holler FJ. Osnove analitičke kemije, (preveli Kujundžić, N. Živčić-Alegretti, V. Živković A.). Školska knjiga. Zagreb. 1999.
13. Trajković-Pavlović LJ, Gajić I, Pecelj-Gec M. Preporučeni dnevni unos hranjivih materija. Vol.2. Mineralni sastojci. Savezni zavod za zaštitu i unapređenje zdravlja. Beograd. 1996.
14. Vandecasteele C, Block CB. Modern methods for Trace Element Determination. Wiley. New York. USA. 2001.
15. Vučetić IJ, Krstić T LJ. Mineralne supstance u ishrani i njihov biološki značaj. Velarta. Beograd. 2000.

KVALITET VODA RURALNIH PREDJELA NA PODRUČJU SREDNJE I SJEVEROISTOČNE BOSNE

QUALITY OF WATER OF RURAL AREAS IN CENTRAL AND NORTH-EASTERN BOSNIA

Šišić Minela¹, Kulić Samra¹, Kamenjaković Nihad²

ZAŠTITA OKOLIŠA

APSTRAKT

S ciljem ocjene kvaliteta voda provedena su istraživanja u ruralnim područjima srednje i sjeveroistočne Bosne. Fizičko-hemijske karakteristike vode određivane su za 14 uzoraka uzetih sa različitih lokaliteta iz rijeka Bosna, Lašva, Usora, Krivaja, Oskova, Jala, Spreča, Sokoluša i Turija. Parametri koji su određivani su pH, ukupna tvrdoća vode, karbonatna tvrdoća vode, alkalitet, aciditet, hloridi, sulfati, kalcij, magnezij, koncentracija teških metala (Cu, Pb), nitrati te utrošak kalij permanganata. Rezultati pokazuju da su rijeke sjeveroistočne Bosne veće tvrdoće i sadrže veće količine hlorida u odnosu na rijeke srednje Bosne, te da se radi o vodama koje pripadaju drugoj klasi kvaliteta voda dok se pH vrijednost na oba područja nije mnogo mijenjala i uglavnom je iznosila od 7,52 do 8,04 što označava blago alkalnu sredinu. Razvoj poljoprivrede u ruralnim područjima ima ključnu ulogu ekonomskog razvoja i napretka stanovništva. Ali, ispuštanje đubriva, pesticida, herbicida i njihove ambalaže u vodotoke rijeka doprinose povećanom prisustvu otrovnih supstanci u ovim vodama. Smatra se da bi redovan i kvalitetan monitoring stanja kvaliteta vode, organizovanje naučnih projekata koji će tretirati kvalitetu vode te pronalazak rješenja za odvoz otpada i uređenja kanalizacionih mreža doveli do poboljšanja voda na našim područjima.

Ključne riječi: fizičko-hemijska karakterizacija, teški metali, rijeke sjeveroistočne i srednje Bosne

¹ Farmaceutsko-zdravstveni fakultet, Univerzitet u Travniku

² JU Srednja mješovita škola „Mladost“ Zenica, Zenica

ABSTRACT

With the aim to evaluate the water quality, research was carried out in rural areas of central and north-eastern Bosnia. Physicochemical characteristics of water were determined for 14 samples taken from different localities of the river Bosna, Lasva, Natron, Krivaja, Oskova, Jala, Spreča, Sokoluša and Turin. The parameters measured were the pH, total hardness, water hardness, alkalinity, acidity, chlorides, sulfates, calcium, magnesium, heavy metals (Cu, Pb), nitrates, and the consumption of potassium permanganate. The results show that the rivers of northeast Bosnia have higher hardness and contain higher amounts of chloride in relation to the river in central Bosnia, and those are waters belonging to another class of water quality while the pH value in both areas has not changed much and generally ranged from 7,52 to 8,04 which means a slightly alkaline environment. The development of agriculture in rural areas play a key role for economic development and progress of the population. But the release of fertilizers, pesticides, herbicides and their containers in streams rivers contribute to the increased presence of toxic substances in these waters. It is believed that regular and quality monitoring of the water quality, organization of scientific projects that will treat the water quality and finding solutions for waste disposal and regulation of sewage networks have led to improvements in our water areas.

Key words: physicalchemical characterization, heavy metals, rivers Northeast and Central Bosnia

1. UVOD

Voda je veoma neobičan mineral, sa fizičkim i hemijskim osobinama kakve nema ni jedno drugo poznato jedinjenje ili materija (*Stumm and Morgan, 1966*). Kvalitet slatkovodnih ekosistema je promjenljiv jer mnogi od produkata ljudske aktivnosti neminovno završavaju u vodi, dok drugi koji su izbačeni u zrak ili tlo na kraju uglavnom opet završavaju u vodenim ekosistema. Određivanje kvalitativnih karakteristika voda vrši se u cilju utvrđivanja statusa vodnih tijela površinskih i

podzemnih voda, kvaliteta otpadnih voda koje se ispuštaju u okoliš i sl. Očuvanje usluga koje nam pruža vodeni ekosistem ovisi o kontinuiranom prisustvu osnovnih okolišnih komponenata (npr. vode, ključnih ribljih vrsta, zajednica u sedimentu, rubne vegetacije) i nismetanog odvijanja procesa u ekosistemu (npr. zadržavanje vode, uklanjanje zagađivača) (De Groot et al, 2010). Kvalitet površinskih voda na području sjeveroistočne i srednje Bosne je u dobroj mjeri ugrožen. Voda je potrebna za zadovoljenje stanovništva pitkom vodom, za potrebe industrije, poljoprivrede itd. Samim tim se povećava količina otpadne vode koja se ispušta u vodotoke i tako se povećava zagađenost površinskih slatkih voda. Otpadne vode sadrže rastvorljive i nerastvorljive materije, kao i neorganske i organske supstance različitog sastava. Prisustvo ovih materija mijenja prirodna svojstva vode i tako utiče na živi svijet u njoj. Najčešći zagađivači su komunalne otpadne vode koje nastaju kao rezultat aktivnosti stanovništva kako u urbanim tako i u ruralnim područjima. Kontrola hemijskog i biološkog zagađenja je od ključne važnosti za očuvanje vodenih ekosistema. Mnoge ljudske aktivnosti od vodosnadbijavanja preko transporta, rudarstva i hemijske industrije imaju potencijal od zagađenja vode. Pri tome, zagađenje vode se može definirati kao bilo kakva promjena fizičkih, hemijskih ili bioloških karakteristika vode koja je čini neupotrebljivom za upotrebu u prirodnom stanju (Kaushik and Kaushik, 2010). Teški metali (olovo i bakar) su široko rasprostranjeni u životnoj sredini. Njihova zastupljenost u radnoj i životnoj sredini predstavlja ozbiljan zdravstveni i ekološki problem zato što su toksični, nisu biorazgradivi, imaju veoma dugo poluvrijeme života u zemljištu i akumuliraju se u živi sistem kroz aktivni lanac ishrane. Teški metali se prirodno nalaze u zemljištu, u određenim koncentracijama. U površinskim horizontima zemljišta često se mogu naći teški metali koji nisu geohemijskog već antropogenog porijekla, što kao posljedicu može imati trajnu kontaminaciju zemljišta i podzemnih voda. U vodi mogu graditi teško rastvorljive karbonate, sulfate i sulfide koji se talože na dnu vodenih površina, gdje dolazi do njihove akumulacije (Obradović i Đekić, 2012). Razvoj poljoprivrede u ruralnim područjima ima ključnu ulogu ekonomskog razvoja i napretka stanovništva. Ali, ispuštanje đubriva, pesticida, herbicida i njihove ambalaže u vodotoke rijeka do-

prinese povećanom prisustvu otrovnih supstanci u ovim vodama. Vode Bosne su često izložene intenzivnom zagađenju različitog porijekla, ali i brojnim i različitim incidentnim zagađenjima. Pomenuta zagađenja su rezultat neriješenog odvoženja otpada, neriješene kanalizacione mreže u naseljima duž vodotoka, nepostojanja urbanističkih planova ili loših urbanističkih planova ili nastaju kao posljedica nekontrolisane gradnje. Rješenjem ili barem djelimičnim rješenjem pomenutih problema, za koje sigurno nisu potrebna velika finansijska sredstva, našim rijekama bi se povratila ljepota koja je donekle potisnuta (Adrović, 2010).

2. MATERIJAL I METODE

Uzorcima vode uzimani su na približno 15 cm ispod površine vode u polietilenske boce. Boce za uzorke su isprane destilovanom vodom a prije punjenja isprane 2-3 puta istom vodom. Za potrebe istraživanja uzeto je 14 uzoraka sa različitih lokaliteta iz rijeka Bosna, Lašva, Usora, Krivaja, Oskova, Jala, Spreča, Sokoluša i Turija (Tabela 1). U vode sjeveroistočne Bosne ubrajaju se Oskova, Spreča, Jala, Turija i Sokoluša dok su vode Srednje Bosne Lašva, Usora, Krivaja i rijeka Bosna.

Broj uzorka	Rijeka	Lokacija
1.	Lašva	Lašvanska petlja (Zenica)
2.	Bosna	Tičići (Kakanj)
3.	Bosna	Donja Vrača (Zenica)
4.	Bosna	Ljeskovicica (Žepče)
5.	Krivaja	Mustajbašići (Zavidovići)
6.	Bosna	Donji Ulišnjak (Maglaj)
7.	Bosna	Makljenovac (Doboj)
8.	Usora	Kraševo (Tešanj)
9.	Lašva	Dolac (Travnik)
10.	Oskova	Šarenjak (Živinice)
11.	Turija	Turija (Lukavac)
12.	Spreča	Dobošnica-Polje (Lukavac)
13.	Sokoluša	Ališevići (Gračanica)
14.	Jala	Bukinje (Tuzla)

Tabela 1. Lokaliteti uzetih uzoraka

Analiza voda obuhvatila je niz fizičko-hemijskih određivanja. pH vode određivana je potenciometrijski pomoću pH-metra; mutnoća uzoraka se određivala direktno na turbidimetru i izražena je u NTU jedinicama dok se elektroprovodljivost mjerila na konduktometru. Alkalitet se određivao volumetrijski titracijom sa sulfatnom kiselinom, određivao se p i m alkalitet te daljim proračunom utvrđivala se prisutnost hidroksilnih, karbonatnih i hidrogenkarbonatnih jona. Aciditet se takođe određivao volumetrijski pomoću titracije sa natrij hidroksidom uz fenolftalein kao indikator. Koncentracija hlorida se određivala Mohrovom metodom dok su se sulfati određivali pomoću turbidimetra mjerenjem mutnoće poslije dodavanja $BaCl_2$. Ukupna tvrdoća uzoraka se određivala u alkalnoj sredini titracijom sa kompleksonom III uz indikator eriohromcrno T dok se za određivanje kalcija kao indikator koristio mureksid. Karbonatna tvrdoća se određivala na isti način kao i alkalitet prema metiloranžu a magnezij se određivao računskim putem iz ukupne tvrdoće. Utrošak kalijum permanganata se određivao kuhanjem u kiseloj sredini i titracijom prema K bel – Tiemannu. Koncentracije teških metala su se određivale pomoću atomske apsorpcione spektrometrije za svaki element odvojeno kako bi se postigla kompletnija analiza. Kod atomske apsorpcione spektrometrije uzorak se postavlja na putu snopa svjetlosti određene talasne dužine i mjeri se količina apsorbovanog zračenja. Svaki element ima svoju karakterističnu talasnu dužinu, što zahtjeva da se za svaki element koristi različit izvor zračenja (*Onjia, 2007*). Koncentracija elemenata se određuju iz baždarnog dijagrama dobivenog pomoću niza standardnih otopina analiziranog elementa poznatih koncentracija. Noviji AAS opremljeni su kompijuterskim uređajem kojim se jednostavno programiraju parametri analize i ispis rezultata mjerenja. Instrument mjeri svaki standard, odnosno uzorak, tri puta, provodi statistiku mjerenja, konstruira baždarni dijagram i izračunava koncentraciju nepoznatog uzorka. Ispis na štampaču obično sadrži prikaz baždarnog dijagrama s očitanim apsorbancijama za pojedine koncentracije standarda te apsorbancije i izračunane koncentracije elementu u uzorku (*Veladžić i Čaklović, 2001*).

REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati fizičko-hemijske analize su podijeljeni u dvije grupe na opšte i ostale parametre. Opšti parametri su prikazani u Tabeli 2 dok su ostali parametri prikazani u Tabelama 3 i 4 te Slikama 1 i 2.

Br. uzorka	pH (6,8-8,5)	Mutnoća – NTU (0-1,2)	Boja (bez boje)	Elektroprovodljivost - μS (0,05-600)	Miris (bez mirisa)
1.	8,04	7,01	bez boje	748	bez mirisa
2.	7,9	4,33	bez boje	894	bez mirisa
3.	7,95	3,53	bez boje	856	bez mirisa
4.	7,87	3,77	bez boje	857	bez mirisa
5.	8	4,84	bez boje	815	bez mirisa
6.	7,93	3,85	bez boje	827	bez mirisa
7.	8,12	3,23	bez boje	841	bez mirisa
8.	8,01	2,59	bez boje	832	bez mirisa
9.	7,84	4,03	bez boje	800	bez mirisa
10.	7,52	2,26	bez boje	2290	vrlo jak miris
11.	7,85	2,87	bez boje	1643	bez mirisa
12.	7,87	12,8	bez boje	3150	primjetan miris
13.	8,00	1,49	bez boje	1513	bez mirisa
14.	7,59	9,23	bez boje	1715	primjetan miris

Tabela 2. Opšti parametri analiza

Na osnovu opštih parametara uočava se da svi uzorci imaju odgovarajuću pH vrijednost i pripadaju blago alkalnim sredinama. Najveću mutnoću pokazuju rijeke Spreča i Jala što znači da se ovdje usporava proces fotosinteze i da se količina O_2 smanjuje. Mutnoća se javlja kao posljedica prisustva nerastvorenih materija, zbog kojih dolazi do skretanja svjetlosti. Vrlo jak i neugodan miris se osjeti u uzorku koji pripada rijeci Oskovi dok je primjetan miris i rijeka Jala i Spreča. Kada je upitanju elektroprovodljivost rijeke srednje Bosne imaju vrijednosti u odgovarajućim granicama dok rijeke sjeveroistočne Bosne imaju povećane vrijednosti što ukazuje na veoma opterećenu vodu. Visoke

vrijednosti provodljivosti ukazuju na postojanje jona u vodi koje može biti rezultat taloženja otrovnih materija u samom sedimentu. Opšti parametri pokazuju da se radi o vodom II i III klase to su vode koje se u prirodnom stanju mogu upotrebljavati za kupanje i rekreaciju građana za sportove na vodi, za gajenje pojedinih vrsta ribe tj. vode koje se mogu upotrebljavati za navodnjavanje, ali poslije uobičajenih metoda obrade (kondicioniranje) i u industriji, osim prehrambenoj industriji.

Br. uzorka	CO ₃ ²⁻ (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	m-Alkalitet (mgCaCO ₃ /l)	Aciditet (mgCaCO ₃ /l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Ukupna tvrdoća (°d)	Karbonatna tvrdoća (°d)
1.	19	16	35	13	44,31	28	7,42	18,76
2.	6	25	31	12	42,54	39	8,96	20,16
3.	7	25	32	12	56,72	39,5	9,24	19,04
4.	5	28	33	10,2	38,28	38	9,29	18,2
5.	8	28	36	12	43,95	22	9,24	21,28
6.	7	24	31	10,4	42,54	35	9,24	18,2
7.	6	28	34	8,5	35,45	36	9,07	19,32
8.	6	30	36	10,5	36,15	12	9,38	20,38
9.	2	32	34	8	23,04	21	8,82	20,21
10.	2	47	49	18,5	36,51	36	17,78	30,24
11.	4	48	52	18	31,19	61	14,28	31,47
12.	2	36	38	16,5	49,63	37	20,77	21,56
13.	8	50	58	24	29,42	56	15,34	31,75
14.	2	52	54	28,6	51,40	57	10,08	30,40

Tabela 3. Ostali parametri analiza

Najveći alkalitet pokazuje rijeke Jala i Turija što znači da površinske vode sa visokom vrijednošću alkaliteta će neutralisati kisele kiše i spriječiti promjene pH, koje bi mogle biti pogubne po akvatične organizme. Ukoliko se pogleda parametar ukupna tvrdoća i karbonatna tvrdoća, svi uzeti uzorci vode uglavnom se mogu klasificirati u lagano do umjerene tvrde vode. Veću tvrdoću pokazuju rijeke sjeveroistočne

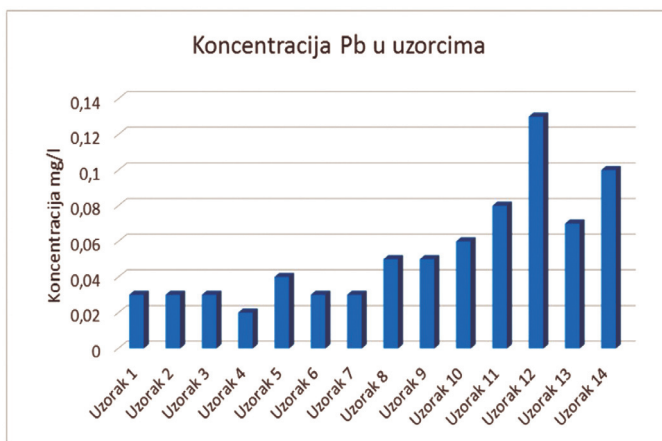
Bosne i to Sokoluša, Turija i Oskova u odnosu na ostale vode. Najveća količina sulfata prisutna je u uzorku vode koji je uzet u Lukavcu (rijeka Turija) dok je najmanja količina prisutna u uzorku vode koji je uzet u Tešnju (rijeka Usora) inače prirodne površinske vode sadrže relativno malo sulfata (koncentracija je uslovljena geološkim faktorima), a veće koncentracije sulfata posljedica su spiranja sa poljoprivrednih površina ili potiču iz otpadnih industrijskih i komunalnih voda. Veće količine hlorida sadrži rijeka Bosna na području općine Zenica dok najmanju sadrži rijeka Lašva. Njihovo povećanje može uticati na zagađenje vode ali njihovim smanjenjem voda je podložna zagađenju tj. nije zaštićena. Veće koncentracije hlorida mogu se javiti i zbog tretmana puteva u zimskom periodu.

Br. uzorka	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	Utrošak KMnO_4 (mg/l)	HPK (mg/l)	Nitrati
1.	64,4	7,04	12,64	3,19	0,26
2.	86,8	2,01	8,69	2,19	0,30
3.	79,8	9,05	11,06	2,79	0,21
4.	78,4	10,42	10,27	2,59	0,19
5.	86,8	4,02	15,01	3,79	0,20
6.	79,8	9,05	9,48	2,39	0,22
7.	74,48	11,71	7,11	1,79	0,19
8.	65,8	20,13	9,48	2,39	0,33
9.	84	3,01	3,79	0,95	0,20
10.	243,6	0	11,85	2,99	0,45
11.	126	12,07	11,85	2,99	0,40
12.	333,2	0	12,64	3,19	0,46
13.	138,6	10,64	16,43	4,15	0,38
14.	63	27,17	26,86	6,79	0,37

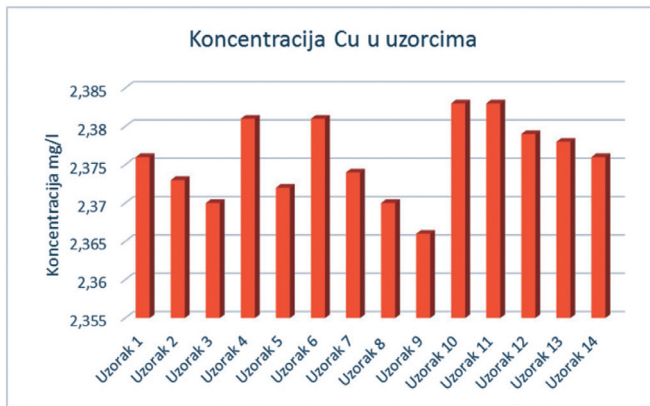
Tabela 4. Ostali parametri analiza

Najveći utrošak KMnO_4 pokazuje rijeka Jala što znači da sadrži najveću količinu organskih materija dok je najmanja količina utrošena za rijeku Lašvu, organske materije mogu da dospiju u vodu spontano kao proizvod biljnog i životinjskog svijeta ili mogu biti industrijskog porijekla. Količina nitrata u svim uzorcima je relativno mala ipak najveću količinu imaju rijeke Oskova, Turija i Spreča. Prisustvo nitrata ukazuje na stalno zagađenja voda. Najveći HPK pokazuje rijeka Jala a najmanju rijeka Lašva. HPK predstavlja količinu O_2 koja se potroši pri potpunoj oksidaciji organskih komponenti u neorganske proizvode. Nitrati su krajnji proizvod oksidacije, odnosno mineralizacije organskih supstanci koje sadrže azot. Njihovo prisustvo u vodi znak je „starog“ zagađenja vode organskim supstancama. Mogu biti i neorganskog porijekla (Jaffe, 2000).

Kada je upitanju koncentracija teških metala, analiza je rađena za Pb i Cu. Koncentracije Pb u svim uzorcima su male, najveća koncentracija je u rijeci Spreča dok najmanju koncentraciju olova sadrži uzorak rijeke Bosne uzet na području općine Žepče (Slika 1). Razlog male količine Pb jeste pH vrijednost naime koncentracija jona se smanjuje u neutralnim i slaboalkalnim rastvorima. U vodi za piće se može unižeti ukoliko se koriste olovne cijevi kod izgradnje vodovodne mreže. Trovanje olovom nastaje tek nakon dugotrajnog unosa malih količina olova u organizam, vrlo rijetko u obliku akutnog trovanja kada se slučajno unesu velike količine (Vučijak i saradnici, 2011).



Slika 1. Prikaz koncentracije Pb (mg/l) u uzorcima



Slika 2. Prikaz koncentracije Cu (mg/l) u uzorcima

Najveća koncentracija Cu je u rijekama Oskova i Turija pretpostavlja se da je razlog tome neposredna blizina rudnika jer se prisutnost bakra uglavnom vezuje za rudna tijela (Slika 2). Određena količina istaloženog metala može biti izgubljena i odnesena iz tla u podzemne vode. U kojoj će mjeri metal biti zadržan u tlu ili ispran iz njega, ovisi o sastavu tla i o vrsti metala (Berthelsen i drugi, 1995). Najčešći zagađivači u ruralnim područjima su mineralna đubriva i pesticidi. Mineralna đubriva biljke koriste u ishrani u obliku soli, najčešće azota, kalijuma i fosfora. Pošto su neorganskog porijekla, količine koje biljke ne iskoriste lako se rastvaraju u vodi, pa se na taj način povećavaju mineralne materije u vodi što omogućava razmnožavanje algi, vodenog bilja i drugih potrošača kiseonika, na taj način se ugrožavaju život riba i drugih živih organizama. Pesticidi dospijevaju u vodu spiranjem sa površine zemlje i biljaka, taloženjem iz vazduha pri aviotretiranju, kao i prskanjem i oprašivanjem. Takođe mogu biti prisutni u otpadnim vodama iz fabrika za proizvodnju pesticida. Na taj način se povećava broj patogenih mikroorganizama i smanjuje količina kiseonika u vodi, čime se mijenja ukus, boja i miris vode (Milojković, 2014).

ZAKLJUČAK

Nakon izvršene analize i obrade podataka došlo se do zaključka da na osnovu svih parametara više su zagađene vode sjeveroistočne

Bosne u odnosu na vode srednje Bosne. Koncentracije teških metala su relativno male naročito za olovo razlog tome jeste pH vrijednost koja za sve uzorke pokazuje blago alkalnu sredinu. Fizičko – hemijske karakteristike vode su pokazale loše stanje kvaliteta vode. Na pogoršanje ukazuje smanjenje prozirnosti vode, oscilacije kisika, velika količina otopljenih organskih materija, itd. Kvalitet vode odgovara II i III klasi voda. S obzirom na veliki problem zagađenja rijeka na području BiH u narednom periodu treba predvidjeti niz aktivnosti na sanaciji zagađenja, otklanjanje šteta na vodoprivrednim objektima, uspostavljenje stalnog monitorinoga kvaliteta vode, ograničenje primjena đubriva saglasno dobroj poljoprivrednoj praksi, zasnivanje sanacije zagađenja na ravnoteži između predviđenih zahtjeva usjeva sa azotom i snadbijavanje usjeva mineralizacijom organskog azota iz zemljišta i unošenjem đubriva. Na kraju treba napomenuti da za potvrdu ovih rezultata potrebno je vršiti stalna ispitivanje sa više uzoraka u različitim godišnjim dobima tako da bi se na taj način mogli dobiti relevantni podaci.

LITERATURA

1. Adrović, A. (2010). Kvalitet vode u rijekama i akvalnim akumulacijama sjeveroistočne Bosne. Studija o kvalitetu vode sjeveroistočne Bosne, Tuzla.
2. Berthelsen, B.O., Steinnes, E., Solberg, W., Jingsen, L. (1995). Heavy metal concentration in plant in relation to atmospheric to atmospheric heavy metal deposition. *J. Environ. Qual.* 24, 1018-1026.
3. De Groot, R. (2010). Integrating the Ecological and Economic Dimensions in Biodiversity and Ecosystem Service Valuation. In P. Kumar (Ed), *The Economics of Ecosystems and Biodiversity*.
4. Jaffe, D.A. (2000). The nitrogen cycle, In: M.C.Jacobson, R.J.Charlson, H.Rodhe, and G.H.Orians (eds.) *Earth system Esience: From Biogeochemical Cycles to Global Change*, International Geophysics Series, vol. 72, pp. 322-341. London: Academic Press
5. Kaushik, A. & Kaushik, C.P. (2010). *Basics of Environment and Ecology*. New Age International
6. Milojković, S.S. (2014). Fizičko-hemijska i mikrobiološka ispravnost vode za piće u seoskim naseljima na teritoriji grada Požarevca. Specijalistički rad, Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet, Beograd – Zemun.

-
7. Obradović, S. i Đekić, V., (2012). Ekološki menadžment teških metala u agroekosistemu, Međunarodna naučna konferencija Menadžment 2012, Mladenovac, Srbija
 8. Onjia, A. (2007). Analitičke tehnike za određivanje i praćenje hemijskih supstanci od uticaja na koroziju, *Integritet i vek konstrukcija*, 2 (7) 79-82
 9. Stumm, W. and Morgan, J.J. (1996). *Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters*, Third edition. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, USA.
 10. Veladžić, M., Čaklović, F. *Instrumentalne metode u biološkoj analizi*, IK Ljiljan, Sarajevo 2001.
 11. Vučijak, B., Čerić, A., Silajdžić, I. i Kurtagić, M.S. (2011). *Voda za život: Osnove integralnog upravljanja vodnim resursima*, Sarajevo.

KRUŽENJE AZOTA U PRIRODI

Ensar Salkić¹, Kemal Avdić¹

SAŽETAK

Ciklus kruženja azota u prirodi je proces u kojem azot prelazi u svoje različite forme. Ove transformacije mogu biti realizirane tokom bioloških ili fizičkih procesa. Ciklus kruženja azota u prirodi sastoji se od slijedećih procesa: fiksacija, amonifikacija, nitrifikacija i denitrifikacija. Azot je neophodan za sve postojeće forme života na zemlji. Pli-noviti azot ima najveći udio u zemljinom atmosferi, ali je u ovom obliku praktički neupotrebljiv za biljke.

Ključne riječi: kruženje azota, fiksacija, amonifikacija, nitrifikacija, denitrifikacija.

1. UVOD

Azot je hemijski element od ključne važnosti za život na Zemlji. To je inertan gas (ne reaguje sa drugim supstancama), bez boje i mirisa. Porijeklom je iz atmosfere (N_2), ali se usvaja u mineralnom obliku. Sastavni je dio svih aminokiselina, koje dalje grade proteine, a prisutan je i u bazama koje grade nukleinske kiseline (DNK, RNK). Kod biljaka azot se nalazi u sastavu molekula hlorofila koje su zadužene za fotosintezu. Hemija azota čini najvažniji dio agrohemije, odnosno ishrane biljaka. Azot konstantno kruži kroz atmosferu, vodu, zemljište i živa bića, pretvarajući se iz neorganskog oblika u organski i obrnuto. Ovaj proces naziva se proces kruženje azota.

U atmosferi se nalazi velika količina azota u gasovitom stanju (78,08 % volumno ili 75,51% težinski, odnosno ukupno $3,8 \times 10^{15}$ tona ili 86,5 t/ha) i mali broj organizama ga kao takvog može koristiti. Za prevodjenje molekularnog oblika azota do amonijaka i nitrata u kojem ga obliku biljke usvajaju potrebna je velika količina energije (946 KJ

¹ Tehnološki fakultet Tuzla, Odsjek agronomija

= 226 Cal), s druge strane azot se lahko vraća u molekularno stanje u kojem je i najstabilniji pa se lahko gubi iz tla gdje se njegova količina procjenjuje na ukupno 4×10^{14} tona.

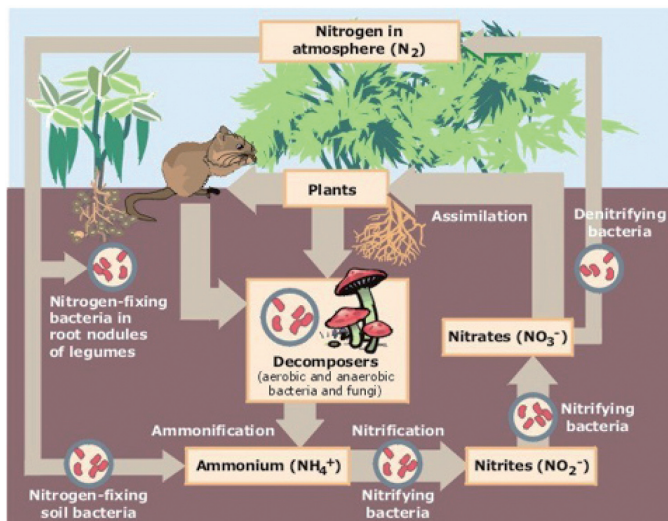
U zemljištu se azot nalazi u obliku organskih i neorganskih spojeva. Organski dio čine humus i nepotpuno razloženi biljni i životinjski ostaci. Neorganski dio, koji je potpuno raspoloživ, samo je mali dio ukupnog azota, uglavnom u količini koja je nedovoljna za dobru ishranu poljoprivrednih kultura. U poljoprivrednim zemljištima ukupna količina azota je najčešće 0,1-0,3 %, od čega je za ishranu biljka tokom vegetacije pristupačno samo 1-3%. Zbog male količine u zemljištu, a velikih potreba u ishrani biljaka, gnojidba azotom u savremenoj poljoprivrednoj proizvodnji je nezamjenjiva agrotehnička mjera (jer su pristupačne količine nedovoljne za postizanje visokih prinosa). Ukupna količina azota u zemljištu zavisi od niza faktora kao što su klima, vegetacija, topografija terena, matični supstrat, starost zemljišta i dr.

2. KRUŽENJE AZOTA U PRIRODI

Azot se u prirodi nalazi u raznim hemijskim oblicima, uključujući organski azot, amonijum (NH_4^+), nitrite (NO_2^-) nitrate (NO_3^-), azotni oksid (N_2O), azotni monoksid (NO) ili molekularni azot (N_2). Organski azot može biti u obliku živog organizma, humusa ili kao intermedijarnih proizvod razgradnje organske tvari. U toku kruženja azota u prirodi dolazi do transformacije jednog oblika azota u drugi. Mnogi od tih postupaka obavljaju mikroorganizmi, bilo da je to njihovo nastojanje da prikupe potrebnu energiju ili akumuliraju azot u obliku potrebnom za njihov rast.

Kruženje azota je jedan od osnovnih bioloških ciklusa u procesu kruženja materije i odvija se u više etapa (Slika 1.). Prva karika u azotnom ciklusu je vezivanje molekularnog azota. Sposobnost vezivanja, odnosno fiksacije atmosferskog azota razvile su samo pojedine bakterije, pojedini predstavnici Cyanoprocaryota i predstavnici nekih rodova carstva gljiva. Sposobnost azotofiksacije je određena postojanjem izvjesnog broja gena koji se označavaju kao Nif geni (prema engleskom nazivu - nitrogen fixation genes), odnosno kao geni fiksacije azota. Ispitivanja su pokazala da je sinteza glutamina kontrolno

mjesto za prepisivanje Nif gena, odnosno da to određuje sintezu sastojaka koji učestvuju u fiksaciji azota.



Slika 1. Etape kruženja azota u prirodi

3. FIKSACIJA AZOTA

U matičnom supstratu iz kojeg je neko zemljište nastalo nema azota, pa se on u procesu pedogeneze nakuplja uglavnom pod utjecajem živih organizama, biotskim putem, procesima simbiotske i nesimbiotske fiksacije elementarnog azota iz vazduha.

Najveći dio azota u zemljištu je rezultat aktivnosti mikroorganizama, isključivo prokariota koji mogu vezati molekularni azot iz atmosfere i graditi vlastitu organsku materiju.

Većina biljaka vrši sintezu aminokiselina i bjelančevina na račun nitrata iz zemljišta i vode, što znači da u zemljištu i vodi atmosferski azot mora da se prevede u takav oblik koji je biljkama pristupačan. Sam proces fiksacije azota predstavlja složenu seriju redukcionih reakcija. Atomi azota unutar molekula su međusobno povezani trostrukom kovalentnom vezom koja azot čini veoma stabilnim. Jedini oblici koji mogu redukovati ovu vezu su upravo azotofiksirajuće bakterije i oni oblici među cijanobakterijama koji posjeduju heterociste. Hetero-

ciste su nefotosintetičke ćelije unutar kojih se vrši fiksacija azota kod cijanobakterija. Ako analiziramo azotofiksatorske fotosintetičke cijanobakterije mogli bismo reći da su to organizmi koji su sami sebi dovoljni. Njima su potrebni samo ugljendioksid i neke neorganske materije za metabolizam, a sve ostalo su u stanju da same obezbjede. To je i razlog zašto ovi oblici pionirske zajednice uspjevaju da kolonizuju nova staništa (npr. stijene tek izložene na površini zemljišta poslije zemljotresa ili erupcije vulkana) prije nego bi bilo koja druga grupa organizama tu mogla da živi.

Za seriju redukcionih reakcija u procesu fiksacije azota neophodan je snažan redukujući agens, odnosno elektroni iz fotosinteze ili respiracije, ATP (adenozin-trifosfat) i enzim nitrogenaza. Enzim nitrogenaza je kompleks dva proteina od koji je prvi molekularne mase 200000-245000 i sadrži Fe, Mo, S, a drugi mase 50000-70000 s jednim atomom željeza. Redoks potencijal je -250 do -295 mV, pri čemu reducirani kompleks Fe-proteina veže 4Mg-ATP po jednom elektronu.

Izvor elektrona je Krebsov ciklus pa se uz promjenu konformacije proteina, elektronskog spin-rezonans signala i redokspotencijala, te uz hidrolizu ATP, elektron prenosi na kompleks FeMo-protein.

Kod bakterija iz roda *Rhizobium* Cu i Co su kao kofaktori procesa N-fiksacije. U nedostatku Co ne dolazi do sinteze leghemoglobina (bakterijskog pigmenta) koji reguliše ulazak O₂ i štiti Fe-protein od oksidacije.

Trostruka kovalentna veza u azotu je veoma stabilna i potrebna je velika količina energije za njeno kidanje; ona iznosi 15 ATP za fiksiranje svakog molekula azota. Enzim nitrogenaza je neophodan za ovaj proces, ali ovaj enzim biva veoma brzo inaktiviran prisustvom molekularnog kiseonika (O₂) i ne može funkcionisati u ćeliji u kojoj dolazi do proizvodnje kiseonika u toku fotosinteze.

Nastali amonijak veže se u procesu redukcijske aminacije na keto kiseline, najprije na -ketoglutaru i oksalocetnu uz stvaranje aminokiselina. Nitrogenaza je reduktaza širokog spektra i može reducirati više različitih spojeva kao što su, N₂, H₂, C₂H₂ itd.

Energetske potrebe za proces mikrobiološke fiksacije iskazane preko utroška ugljikohidrata u disanju su:

1 mol glukoze/1 mol N₂ = 2, 57 g C/g N => 35-40 ATP/g N₂.

Tehnikama genetskog inženjeringa moguće je prenijeti *nif operon* (nitrogen fixation operon) s jednog mikroorganizma na drugi ili na mikorizne gljive.

Inokulacijom mikoriznih gljiva na korijen viših biljaka ostvaruje se prenos mikrobiološki vezanog azota i na biljke koje ne pripadaju familiji leguminoza.

Bakterije koje fiksiraju azot su mnogo proučavane, posebno sa staništa njihovog značaja u poljoprivredi. Već je dugi niz godina poznato da biljke mahunarke ili leguminoze (fam. *Fabaceae*), kojima pripadaju grah, grašak, lucerka, djetelina, grahorica i dr. predstavljaju značajne kulture u rotiranju usjeva na poljoprivrednim površinama jer poboljšavaju plodnost zemljišta. Razlog za to je što na čvorićima (nodusima) korijena ovih biljaka žive bakterije iz roda *Rhizobium*. Ove bakterije koriste šećere koje proizvode biljke u procesu fotosinteze, a za uzvrat ih snabdijevaju amonijakom.

Azot u zemljište dolazi i iz atmosfere, abiotskim putem, stvaranjem oksida za vrijeme električnog pražnjenja ili otapanjem amonijaka u kišnici. Količina azota koja je rezultat pražnjenja u atmosferi, pa i onog koji je unesen gnojidbom, srazmjerno je mali udio ukupnog azota nekog zemljišta.

Fiksacija azota je vitalan ekološki proces jer sve zelene biljke imaju potrebu za azotom u obliku amonijaka ili nitrata koji im je neophodan za sintezu aminokiselina od kojih izgrađuju svoje proteine. Biljni proteini su jedini izvor proteina za životinje. Dakle, cio život na našoj planeti zasniva se praktično na direktnoj ili indirektnoj zavisnosti od organizama koji fiksiraju azot. Azotofiksatori obezbjeđuju vezu između neizmjernog bogatstva azota kao gasa u atmosferi i ostalog živog svijeta na planeti Zemlji.

Neke vrste bakterija, modrozelenih algi (*Chroococcales*, *Chamaetiphonales*, *Hormonogales*) mogu uz pomoć energije oslobođene oksidacijom organske materije zemljišta vezati atmosferski N_2 i koristiti ga za svoje potrebe (nesimbiotski diazotrofi). Od aerobnih slobodnoživućih fiksatora azota poznati su *Azotobacter*, *Azospirillum*, *Beijerinckia* s više vrsta, a od anaerobnih *Clostridium pasteurianum*, te fakultativno anaerobnih *Klebsiella*. Količine azota vezane nesimbiotskim putem su promjenjive, jer npr. *Azotobacter* ne veže N_2 ispod pH

5, a aktivnost mu zavisi od sadržaja Mo, K, Fe i Mn uz povoljno djelovanje dobre raspoloživosti fosfora. Potrebna je i dovoljna količina organske materija s povoljnim odnosom C:N. Nesimbiotska fiksacija je 13-38 kg N/ha godišnje. Plavozelene alge imaju značaj samo u vlažnim i toplim uslovima, kao što su rižina polja, gdje mogu vezati 40-150 kg n/ha godišnje

Na korijenju leguminoza česte su nodule koje čine nakupine kvržičnih bakterija (Slika 2.). Te bakterije iz roda *Rhizobium* žive u simbiotskoj (asocijativnoj) zajednici i snabdjevaju biljke redukovanim azotom, a preuzimaju od nje potrebne tvari za svoj život. Rod *Rhizobium* obuhvata više vrsta koje su specifične za pojedine leguminozne biljke.



Slika 2. Nakupine kvržičnih bakterija

4. AMONIFIKACIJA

Organski ostaci biljka i životinja u zemljištu podliježu procesu mineralizacije čiji intenzitet najviše zavisi od mikrobiološke aktivnosti ili biogenosti zemljišta. Različite organske materije ne razlažu se istim intenzitetom, što zavisi od njihovih hemijskih svojstava, uslova koji vla-

daju u zemljištu i prisustva potrebne grupe mikroorganizama. Razlaganje proteina je relativno usporeno jer lahko grade stabilne komplekse sa mineralnom frakcijom zemljišta. Proces njihove dekompozicije zavisi od prisustva i aktivnosti enzima peptidaza koji ih prvo razlažu do peptida, a zatim do aminokiselina. Ovaj dio procesa se naziva amonizacija.

Amonifikacija je proces koji obuhvata izdvajanje amonijaka iz oslobođenih aminokiselina tokom dezaminizacije pod uticajem enzima dezaminaze. Amonifikacija je proces koji je jako ovisan o odnosu C:N u organskoj materiji. Najpovoljniji odnos C:N je 20-25:1, odnosno organska materija mora sadržavati 1,5-2 % azota da bi u amonifikaciji došlo do oslobađanja amonijaka. Kod širokog C:N odnosa mikroorganizmi izdvajaju samo CO₂, a oslobođeni amonijak koriste samo za vlastite potrebe (organska materija sadrži puno energije, a malo azota. Kod omjera C:N 20-32:1 postoji ravnoteža između mobilizacije i imobilizacije, kod omjera šireg od 32:1 prisutna je samo biološka imobilizacija, a kod užeg od 20:1 samo mobilizacija azota.

Prisustvo lignina u organskoj materiji malo utiče na brzinu amonifikacije, dok veće količine poli- i oligosaharida znatno je usporavaju što ima praktičnu važnost kod zaoravanja žetvenih ostataka. Naime, velika količina slame može znatno usporiti mineralizaciju azota, ali i spriječiti prerano nastajanje nitrarnog oblika azota i njegovo ispiranje do početka vegetacije. Kritična vrijednost, pri kojoj mineralizacija kompenzira imobilizaciju azota, za stajsko đubrivo je 2%, a za osoku je 3-4% azota (što su najčešće znatno više vrijednosti od uobičajene vrijednosti azota u organskim đubrivima) pa unošenje većih količina stajnjaka izaziva prolazni 'azotni manjak'. Amonifikacija je proces osjetljiv i na nedostatak vlage u zemljištu. Oslobođeni amonijak, ovisno o potrebama mikroorganizama za azotom, može biti biološki imobiliziran, odnosno ugrađen u proteine mikroorganizama, usvojen od strane viših biljaka, fiksiran za adsorpcijski kompleks zemljišta, podvrgnut daljnjoj mineralizaciji. U navedenim slučajevima ne dolazi do gubitka amonijaka (izuzetno volatizacijom u baznoj sredini), jer se jon amonijaka veže na koloidnu frakciju zemljišta ili, ako je biološki imobiliziran, ipak ostaje u klasi lako mobilnih rezervi azota, budući da je dužina života mikroorganizama koji ga asimiliraju relativno kratka.

NITRIFIKACIJA

Nitrifikacija predstavlja proces transformacije redukovanog neorganskog oblika azota (amonijaka) u oksidativne oblike (nitrate i nitrite). Oksidaciju amonijaka do nitrata obavljaju nitrifikatori zemljišta (*Nitrosomonas*, *Nitrobacter*) koji spadaju u homotrofne bakterije. To su ne-fotosintetski mikroorganizmi koji u procesu hemosinteze obavljaju sintezu ugljenih hidrata za svoje potrebe na račun energije dobijene cijepanjem ugljikovih lanaca organske materije zemljišta, iz vode i CO₂. Hemotrofi ili hemoautotrofi (hemosintetički) su organizmi (bakterije) koji energiju za sintezu organskih materija dobijaju putem oksidacije nekih neorganskih jedinjenja. Sam proces se naziva hemosinteza i karakterističan je za neke vrste bakterija. U zavisnosti od neorganskih materija koje oksidišu postoje različite vrste ovih bakterija. Nitrifikacione bakterije, oksidišu jedinjenja azota i imaju glavnu ulogu u njegovom kruženju na našoj planeti; razlikuju se dvije vrste ovih bakterije:

- *Nitrosomonas*, bakterija koja oksidiše amonijak NH₃ (ili amonijum ion NH₄⁺) u nitrite (NO₂⁻) u procesu nitritacije:



- *Nitrobacter*, vrsta koja oksidiše nitrite u nitrate (NO₃⁻): u procesu nitratacije



Obje vrste bakterije omogućavaju biljkama da iz zemljišta koriste soli azota pošto ne mogu da apsorbuju atmosferski azot. Na taj način one vrše prirodno obogaćivanje zemljišta solima azota. Nitrifikacione bakterije su aerobni organizmi pa kada u zemljištu nema kiseonika njihovo dejstvo prestaje te se onda aktiviraju anaerobne denitrifikacione bakterije. Ove bakterije redukuju nitrite i nitrate do elementarnog azota. Proces denitrifikacije se u prirodnim uslovima može sprečiti stalnim preoravanjem zemljišta čime se omogućava njegova ventilacija. Nitrifikacijske bakterije su jako osjetljive na vanjske uslove, pa taj dio procesa mineralizacije azota često predstavlja 'usko grlo' ciklusa azota u zemljištu. Za nitrifikaciju je potrebna dobra prozračnost zemljišta, povoljna temperatura (opt. 26,5-32°C), povoljna vlažnost (50% popunjenosti pora vodom), pH 5,5-7,0, prisustvo kalcija, dobra op-

skrbljenost drugim hranjivima i povoljan odnos C:N. Intenzivna nitrifikacija može uticati na snižavanje pH zemljišta za jednu jedinicu, jer je nastala HNO_3 jaka kiselina. To može ubrzati proces ispiranja baza s kationskog izmjenjivačkog kompleksa zemljišta tamo gdje takva opasnost već postoji (nizak puferni kapacitet zemljišta, mala količina baza na apsorpcijskom kompleksu, nizak pH zemljišta). Stabilni humus ili organomineralni kompleksi proteina sporo se mineralizuju, ali kod unošenja svježe organske materije raste mobilizacija azota i iz hemijski postojanih jedinjenja (priming efekt). Sužavanje omjera C:N na 10:1 do 12:1 ne osigurava dovoljno energije za potrebe metabolizma mikroorganizama, pa je daljnja mineralizacija takve organske tvari praktički zaustavljena. Unošenjem svježe organske materije širokog C:N omjera, kao što je slama, koncentracija nitrata u zemljištu opada. Svukoličinu nastalih nitrata koriste mikroorganizmi za svoje potrebe, a moguće je pri tom da amonijak iz prethodne, kao i već prisutan mineralni azot, bude mikrobiološki vezan. Takva situacija se zove azotni manjak kada dolazi do prolaznog nedostataka azota u ishrani biljaka. Zato je potrebno izbjegavati zaoravanje žetvenih ostataka neposredno prije sjetve, ili ako se to radi zajedno s njom unijeti u zemljište potrebne količine azota za mineralizaciju da se omjer C:N dovede na potrebni nivo (100 kg slame sadrži otprilike 40 kg ugljika i 0,45 kg azota. U procesu mineralizacije iz slame mikroorganizmi asimiliraju oko 35% ugljika, pri čemu je njihova potreba za N oko 12% na usvojenu količinu ugljika). Mineralizirajuća sposobnost zemljišta može se utvrditi laboratorijskim metodama inkubacije. U takvim određivanjima imitiraju se prirodni uslovi, odnosno obavlja se inkubacija uzorka zemljišta bez prisustva O_2 za utvrđivanje intenziteta amonifikacije i uz prisustvo O_2 za utvrđivanje intenziteta nitrifikacije.

Intenzitet mineralizacije može se kvantitativno (empirijski) procijeniti:

$$N_s = N_0 \{1 - \exp(-k_{Ns})\}$$

N_t = iznos mineralizacije N-NH₄ i N-NO₃ u vremenu s (sedmice)

N_0 = nemineralizirani dio azota (g/g zemljišta)

k_n = temperaturno zavisna konstanta $3,08 \times 10^{-4} (Q_{10}^{0,1T})$

Odnosno $Q=2$, pa je $k_n=3,8 \times 10^{-4}$ ($2^{0,1T}$). Optimalni uslovi (maksimalna količina nitrifikacije) je pri pH 5,5 do 8,0 pod uslovom da su svi ostali uslovi zadovoljeni.

DENITRIFIKACIJA

Denitrifikacija označava redukciju nitrata i nitrita do oksida azota i molekuskog azota (N_2) čime se završava kruženje azota. Proces se odigrava pretežno biohemijskim putem, ali u kiselim zemljištima djelimično dolazi i do hemijskih reakcija. Denitrifikacija se vrši kod većeg stepena prezasićenosti tla sa vodom od ukupnog volumena pora (nedrenirana tla) što ograničava prozračivanje zemljišta. U ovakvim uslovima, neke bakterije heterofiti iz roda *Pseudomonas*, *Micrococcus* i *Bacillus* kod nedostatka kiseonika koriste nitritni i nitratni kiseonik, umjesto slobodnog atmosferskog kiseonika, kao akceptora hidrogena.

NITRATNA DIREKTIVA

Najveći izvor nitrata su umjetna đubriva iz raspršenih izvora tj. ratarskih površina. Osim raspršenih, u određenoj mjeri onečišćenju mogu doprinjeti i tzv. tačkasti izvori kao što su neadekvatno zbrinuto stajsko đubrivo i septičke jame domaćinstva. Ipak, s obzrom na ukupne udjele i vrlo laku distribuciju u vodi, najvažniji i daleko najopasniji izvor nitata upravo je đubrenje mineralnim đubrivima. Ono što znamo o nitratima je da dovode do brojnih loših posljedica po zdravlje. Odgovorni su za cijanozu kod male djece „blue babies sindrom“, dovode do reproduktivnih problema, hipertireoidizma, utiču na pojavu dijabetesa. Metaboličkim procesima prelaze u nitrite koji su izuzetno toksične tvari. Ovi opet u želucu dijelom prelaze u nitrozamine koji su jako kancerogeni. Najnovija saznanja potvrđuju sumnje da dugtrajna izloženost manjim dozama dovodi do mutacija na hromosomima te različitih obilka raka. Prema trenutno važećoj legisativi najveća dozvoljena koncentracija (MDK) nitrata (NO_3) u pitkoj vodi je 50 mg/L, prema američkoj FDA samo 10mg/L. Nitratna direktiva (Council Direktive 91/676/EEC) je propis Europske unije, koji se odnosi na zaštitu voda od zagađenja nitratima iz poljoprivrednih izvora. Direktiva

traži od zemalja članica Europske unije, da definišu područja koja su osjetljiva na zagađenje voda nitratima iz poljoprivrede, te da osmisle i primijene operativne programe sprječavanja takvih zagađenja. Prekomjerna primjena azota uzrokuje njegov gubitak i onečišćenje zemljišta, vode i vazduha. Ako dospiju u podzemne vode, nitrati izravno štete zdravlju ljudi. Šteta je tako višestruka - ugrožava se zdravlje ljudi i okolina, a gubi se vrijedan izvor azota koji treba nadomjestiti sve skupljim mineralnim đubrivima. Nitratna direktiva ne vrijedi nužno za sve regije unutar neke zemlje. Ona je obvezna samo u regijama koje su pojedine države članice proglasile područjima ranjivim na onečišćenje nitratima – dok je u svim ostalim regijama preporuka. Svi poljoprivredni proizvođači u ovim lokalnim samoupravama (čak i oni koji ne dobivaju izravna plaćanja) morat će poštivati odredbe Nitratne direktive, a njima je propisano da primjena azota iz organskih gnojiva godišnje ne smije preći mjeru od 170 kg N/ha (210 kg N/ha u prve četiri godine primjene); primjena fosfora 120 kg P₂O₅ /ha i primjena kalija 300 kg K₂O/ha. Farme, neovisno od veličine, moraju biti opremljene odgovarajućim spremnikom za skladištenje organskih gnojiva koji mora biti izgrađen tako da ne propušta vodu. Spremnici moraju svojom veličinom biti prilagođeni broju stoke, tako da omogućuće prikupljanje i skladištenje đubriva u roku od 6 mjeseci u kontinentalnom području i 4 mjeseca u primorskom području. Ako na farmi postoje viškovi đubriva, koje proizvođač ne može upotrijebiti na vlastitom zemljištu, ovakve viškove treba riješiti na odgovarajući način u skladu s propisima način i maksimalne količine hraniva koje je dopušteno davati ne samo đubrivom životinjskog porijekla, već i mineralnim gnojem.

ZAKLJUČAK

Zemlja je zatvoren sistem uzimajući u obzir materiju i može se reći da sva materija na Zemlji kruži. Proces kruženja azota (N) u zemljištu može se sagledati na osnovu mikrobiološke aktivnosti određenih grupa mikroorganizama, i prisustva određenih enzima. Atmosferski azot mora biti obrađen, odnosno fiksiran da bi bio usvojen od strane biljka. Većina fiksacije se obavlja putem simbiotskih bakterija koje se

zovu diazotrofi i žive u simbiozi sa leguminoznim biljkama ili putem slobodnih bakterija. Kad neka biljka ili životinja ugrine inicijalna forma azota je organska. Bakterije ili gljivice konvertuju organski azot iz ostataka u jon amonijuma, a taj proces se zove amonifikacija. U procesu nitrifikacije redukovani oblici azota se prevodi u oksidativne, nitrite i nitrate. Pošto se vrlo rastvorljivi u vodi i pošto su zemljišta u nemogućnosti da zadrže anione, dolazi do njihovog ispiranja u podzemne vode. Denitrifikacija je redukcija nitrata do inertnog azota (N_2) čime se ciklus kruženja azota završava. Sadržaj azota se javlja kao bitan faktor plodnosti tla, te ima veliko značenje karakter mobilizacije azotnog fonda u tlu i mogućnost njegovog iskorištavanja od strane biljaka. Nekontrolisani antropogeni unos azota može dovesti do prezasićenja azotom, što smanjuje produktivnost i može naštetiti zdravlju biljaka, ljudi i životinja. Nitratna direktiva (1991/676/EEC) propis je Evropske unije donesen s ciljem zaštite voda širom Evrope. Nitratnom direktivom obuhvaćena su dva načela zaštite voda: prevencija onečišćenja površinskih i podzemnih voda nitratima s poljoprivrednih površina i promocija i provedba dobre poljoprivredne prakse.

LITERATURA

1. Resulović, H., Čustović, H., Pedologija, Opći dio (Knjiga I), Poljoprivredni fakultet u Sarajevu, Sarajevo, 2002.g.
2. Vukadinović, V., Vesna Vukadinović, Ishrana bilja, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek, 2011.g.
http://en.wikipedia.org/wiki/Nitrogen_cycle

<http://jadran.izor.hr/hr/nastava/solic/EKOLOGIJA/PREDAVANJA/09.%20KRUZENJE%20TVARI%20KROZ%20EKOSISTEM.pdf>

FOSFOR KAO FAKTOR OGRANIČENJA PLODNOSTI TLA NA PODRUČJU SJEVERNE BOSNE

Vlado Kovačević i Jurica Jović¹

Sažetak

U ovome radu prikazani su razredi opsrbljenosti biljkama pristupačnim fosforom (AL-metoda) u površinskom sloju tla s područja općina Kozarska Dubica, Gradiška, Srbac, Modriča, Pelagićevo, Šamac i Odžak, smješteni u sjevernoj Bosni. Radom je obuhvaćeno ukupno 646 uzoraka s ovoga područja uzeto u posljednjih desetak godina s ciljem davanja preporuka za gnojidbu ratarskih kultura. Ukupno 393 uzorka ili 61% su prema opsrbljenosti fosforom u razredu vrlo niske i niske opsrbljenosti ovim elementom. Na nekim parcelama je stanje vrlo ozbiljno jer se pojavljuju tipični znakovi nedostatak fosfora, posebno na kukuruzu i pšenici. U cilju povećanja prinosa na takvim površinama se preporučuje jača gnojidba fosforom od uobičajene, čemu u prilog idu i rezultati pet stacioniranih poljskih gnojidbenih pokusa (A-E) postavljenih na ovim prostorima. Povećanje prinosa kukuruza uslijed gnojidbe fosforom na pokusima A, B i C (kontinuiran uzgoj 4 godine) iznosilo je ovisno o godini, od 17% do 40% (A), od 8% do 38% (B), i od 6 do 19% (C). Na pokusu D je u prvoj godini istraživanja (2011.) izostala reakcija kukuruza na gnojidbu fosforom, dok su na pokusu E soja i pšenica reagirale povećanjem prinosa do 20%, (2011.) odnosno do 13% (2012.) u odnosu na kontrolu.

Ključne riječi: tlo, fosfor, gnojidba, prinos zrna, kukuruz, soja, pšenica

¹ Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Poljoprivredni fakultet, Osijek, Hrvatska

Uvod

Iako u tlu ima dovoljno fosfora, većina ovog elementa nalazi su vezana u kemijske spojeve i u tom obliku nije pristupačan za biljke. S tim u vezi, ograničene količine pristupačnog fosfora su u dosta slučajeva faktor koji ograničava prinose ratarskih kultura širom svijeta. Sastav matičnog supstrata tla, te kemijska i fizikalna svojstva tla u velikoj mjeri utječu na pristupačnost fosfora. Tako u uvjetima kisele reakcije se pristupačnost fosfora može smanjiti uslijed stvaranja teško topivih fosfata aluminija, željeza i mangana, osobito ako je matični supstrat na kome se razvilo tlo, bogato ovim elementima (*Bergmann, 1992; Mengel i Kirkby, 2001; Marković i Supić, 2003; Petošić i sur., 2003; Rengel, 2003; Mesić i sur., 2009, Kadar i sur., 2010*).

Nedovoljne količine biljkama pristupačnog fosfora ograničavaju prinose na mnogim tlima Bosne i Hercegovine (BiH) i Hrvatske, a u prilog ovoj činjenici idu i rezultati gnojidbenih pokusa sažeti u preglednom radu Kovačević i sur., (2014).

Cilj ovoga rada je prikazati stanje opsrbljenosti fosforom na odabranim područjima regije sjeverne Bosne, uključujući i reakcije ratarskih kultura, uglavnom kukuruza, na gnojidbu meliorativnim količinama fosfornih gnojiva.

Materijal i metode rada

Agrobiološke karakteristike analiziranog područja

Na osnovu specifičnosti reljefa, klime i tla, prostor BiH je podijeljen u šest agrobioloških cjelina ili poljoprivrednih regija (*Bašić i Herceg, 2010*). Prostor u kome smo analiziralo stanje fosfora u tlu pripada Nižinskoj poljoprivrednoj regiji, koja obuhvaća sjeverni dio BiH s nadmorskom visinom do 300 m. Na ovom prostoru prevladavaju ravni i blago valoviti tereni s dominacijom hidromorfni zemljišta od koji je nazastupljeniji *pseudoglej*.

Hidromelioracije (detaljna odvodnja cijevnom drenažom, dubinsko rahljenje i podrivanje) i agrotehničke melioracije (kalcizacija, humizacija i fosfatizacija) su mjere za povećanje plodnosti ovih zemljišta

(Marković i Supić, 2003; Resulović i sur., 2008; Bašić i Horvat 2010). Klima ove regije je umjereno kontinentalna, a godišnja količina oborina raste od istoka prema zapadu, dok u tom pravcu opada srednja godišnja temperatura zraka (prosjek 1961.-1990.: Bijeljina 781 mm i 11,2°C, Kozarska Dubica 918 mm i 10,4°C - Šarić i sur., 1996).

Kloroza i zaostajanje kukuruza u rastu

Rezultati poremećaja rasta i kloroze kukuruza na kiselim tlima sjeverne Bosne su detaljno prikazani u radovima Kovačević i sur., (1988, 1992), te Marković i sur. (2006). U ovome radu prikazujemo rezultate analize nadzemnog dijela biljke s parcele lokaliteta Cerovljani kod Nove Topole u općini Gradiška.

Kontrola plodnosti tla

Poljoprivredni fakultet Univerziteta u Banjoj Luci, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu i Poljoprivredni fakultet Sveučilišta J. J. Strossmayer u Osijeku, redovito provode kontrolu plodnosti tla s ciljem davanja preporuka za gnojidbu. Uzimaju se uzorci tla (površinski sloj tla do 30 cm dubine) i obavljaju uobičajene agrokemijske analize (pH, sadržaj humusa, sadržaj biljkama pristupačnog fosfora po AL-metodi, Egner i sur., 1960), a po potrebi, obavljaju se i dodatne analize tla.

U ovome radu prikazujemo rezultate opskrbljenosti biljkama pristupačnim fosforom u tlima s područja općina Gradiška i Kozarska Dubica (ukupno 70 uzoraka uzetih tokom 2004. i 2005. godine: Marković i sur., 2006), s područja općina Šamac, Pelagićevo, Modriča, Srbac i Gradiška (ukupno 478 uzoraka uzetih tokom 2006.: Marković i sur. (2015) u entitetu Republika Srpska (RS), te s područja općine Odžak u Posavskom kantonu entiteta Federacije BiH. Na području općine Odžak uzeti su uzorci (ukupno 98) s obradivih površina Poljoprivrednik doo, Odžak (Kisić i sur, 2011) i OPG Jović iz Pruda (Jović, 2013). Uzorci s oranica OPG Jović uzeti su u proljeće 2011. (lokaliteti Prud, Vojskova, Trnjak i Gornja Dubica) s ciljem izbora parcela za gnojdbene pokuse.

Stacionirani poljski pokusi melioracijske gnojidbe fosforom na području sjeverne Bosne

Pet stacioniranih poljskih pokusa melioracijske gnojidbe fosforom (od A do E) postavljeni su u periodu od 2004. do 2011. na području sjeverne Bosne. Pokusi su smješteni na području općina Kozarska Dubica (A: Brekinja – postavljen 2004.g), Gradiška (B: Čatrnja – 2005. g) i Laktaši (C: Mahovljani – 2009. g), te u općini Odžak (D: Vojskova – 2011. g, E: Trnjak – 2011. g). Kao izvori fosfora poslužili su gnojiva trostruki superfosfat (45% P_2O_5) za pokuse A i B, odnosno monoamonijev fosfat (MAP: 12% N + 52% P_2O_5) za preostala tri pokusa. Pokusi su postavljeni u četiri ponavljanja, a veličina osnovne parcele bila je 32 m² (A), 40 m² (C), odnosno 60 m² (C, D i E). Rastuće količine fosfora dodane su na standardnu gnojidbu. Sljedećih godina pratili su se naknadni učinci gnojidbe, a pokusi su gnojeni standardno.

Rezultati prinosa zrna su statistički obrađeni analizom varijance (ANOVA), a prosjeci tretmana uspoređivani korištenjem t-testa i stupnjem vjerojatnosti P 0,05.

U ovome radu prikazan je kratak pregled rezultata prinosa zrna uzgajanih usjeva (kukuruz na pokusima A, B, C i D), odnosno soje i pšenice (pokus E), dok su ostali rezultati detaljno prikazani u izvornim znanstvenim radovima (Komljenović i sur., 2005, 2006, 2008, 2010, 2013, Antunović i sur., 2012; Jović i sur., 2013; Rastija i sur., 2014).

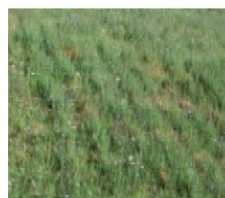
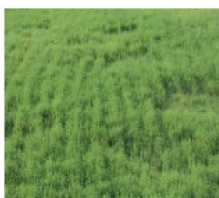
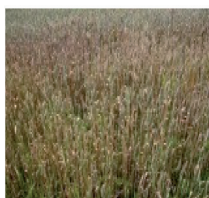
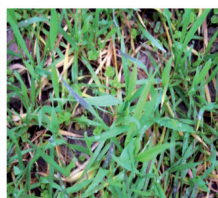
Rezultati istraživanja s raspravom

Zaostajanje kukuruza u početnom porastu i pojava tipičnih znakova nedostatka fosfora (ljubičasta boja listova) manje ili više su redovita pojava na nekim tlima bosanske Posavine. Vlažno i pro hladno proljeće intenzivira ovu pojavu. Postojanje oaza normalnog kukuruza na istoj parceli, bio je povod za komparativnu analizu klorotičnog i normalnog kukuruza. Normalan kukuruz imao je veću koncentraciju fosfora i značajno manje koncentracije željeza i aluminija u odnosu na klorotičan kukuruz. Na osnovu ovih rezultata ustanovljeno je da zaostajanje kukuruza u ranom porastu praćeno klorozom ima uzroke u neodstatku fosfora i toksičnosti aluminija i željeza (Tablica 1).

Znakovi nedostatka fosfora (ljubičasta boja listova) primijećeni su na kiselom tlu na području Brekinje u općini Kozarska Dubica. Pšenica je bila rijetkog sklopa, izostalo je busanje, biljke su bile nježne i niskog rasta, a u zriobi klas je bio kratak, s malim brojem zrna i sitnijim od uobičajenih za pšenicu (Slika 1). Naknadni učinak gnojidbe fosforom na sličnom tlu u Brekinji vizuelno je bio primjetan na usjevu lucerne. Predusjev kukuruz je prihranjen u zajedno s kultivacijom u ranom porastu (početak juna 2009.). Gnojivo NPK 10:30:20 inkorporirano je u trake pored redova kukuruza. Sljedeće godine na toj parceli je posijana lucerna, a učinci ove gnojidbe su vidljivi na usjevu u prvoj (2010.) i drugoj godini uzgoja (2011.). Lucerna je bila viša rastom na mjestu gdje je za pretkulturu dodano gnojivo u trake (Slika 2).

Nadzemni dio kukuruza u fazi 6-9 listova na parceli Cerovljani PIKa "Mladen Stojanović" Nova Topola (općina Gradiška): suha tvar (ST), visina biljaka (VB), sadržaj fosfora, željeza i aluminija u suhoj tvari – prosjeci četiri uzorka									
Klorotični kukuruz (većina biljaka)					Normalan kukuruz (oaze)				
Suha tvar	Visina	%	mg kg ⁻¹		Suha tvar	Visina	%	mg kg ⁻¹	
(g biljka ⁻¹)	(cm)	P	Fe	Al	(g biljka ⁻¹)	(cm)	P	Fe	Al
2.78	23	0.29	3470	3817	18.84	72	0.46	410	470

Tabela 1. Stanje usjeva kukuruza na PIK-u "Mladen Stojanović" Nova Topola (općina Gradiška) – poremećaj na kiselom tlu s nedostatkom fosfora (Kovačević i sur., 1988)



Slika 1.: nedostatak fosfora u pšenici (2. marta 2007. - lijevo) i stanje usjeva na istom mjestu pred žetvu (29. juna 2007. - desno) – Brekinja (općina Kozarska Dubica – foto Vlado Kovačević)

Slika 2: Učinak prihrane predusjeva (kukuruz) NPK-gnojivom (5. juna 2009.) na lucernu (Brekinja: lijevo = 11. jula 2010., i desno 28. jula 2011. – foto Vlado Kovačević)

Distribucija klasa opskrbljenosti pristupačnim fosforom na području općina Gradiška i Kozarska Dubica (N = broj uzoraka tla; uzorci uzeti tijekom 2004. i 2005.)						
	Klasa opskrbljenosti (mg P ₂ O ₅ /100 g ⁻¹)					Ukupno
	< 5,00	5,01-10	10,1-15	15,1-20	> 20,1	
Općina Gradiška (N = broj uzoraka)						
Broj uzoraka	23	9	12	3	6	53
Postotak	43.3	17,0	22,6	5,7	11,4	100%
Općina Kozarska Dubica (N = broj uzoraka)						
Broj uzoraka	6	4	2	2	3	17
Postotak	35.2	23.5	11.8	11.8	17.6	100%

Tabela 2 . Opskrbljenosti fosforom područja Gradiške i K. Dubice (Marković i sur., 2006)

U prilog konstataciji da je nedostatak fosfora raširena pojava na području sjeverne Bosne idu i rezultati kontrole plodnosti tla (Tablice 2-4). Tako je 43% uzoraka s područja općine Gradiška i 35% uzoraka s područja općine Kozarska Dubica bilo vrlo siromašno fosforom (Tablica 2). Također, u pet općina bosanske Posavine u RS ustanovljena je vrlo niska opskrbljenost tla biljkama pristupačnim fosforom na 35% uzoraka, kod dodatnih 32% uzoraka je ta opskrbljenost na niskoj razini, a samo kod preostale jedne trećine analiziranih uzoraka je opskrbljenost fosfora normalna (Tablica 3). Na području općine Odžak je stanje opskrbljenosti znatno bolje, jer je vrlo niska opskrbljenost fosforom evidentirana u 5%, a niska opskrbljenost u 27% uzoraka (Tablica 4).

Na osnovu navedenih podataka (Tab. 2-4), 393 uzorka ili 61% od ukupno 645 analiziranih uzoraka tla su prema opskrbljenosti fosforom u razredu vrlo niske i niske opskrbljenosti.

Uobičajena gnojidba fosforom u količinama do 50 kg P₂O₅ po hektaru nije dovoljna za takva tla, već bi ona trebala biti barem tri puta veća uz odgovarajuću raspodjelu. Dio fosfora treba za proljetne kulture zaorati još u jesen, dio dodati u proljeće, a kod širokorednih kultura (npr. kukuruz) dio ostaviti za gnojidbu u trake zajedno s kultivacijom.

Opskrbljenost fosforom uzoraka tla uzetih tijekom 2006. godine							
	Općina					Ukupno	
	Šamac	Pelagićevo	Modriča	Srbac	Gradiška		%
Broj uzoraka	25	92	52	173	136	478	
Postotak	5,2	19,2	10,9	36,2	28,5		100
Površina (ha)	40	142	82	221	178	663	
Postotak	6,0	21,4	12,4	33,3	26,9		100
P ₂ O ₅ mg 100 g ⁻¹	Razredi opskrbljenosti pristupačnim fosforom* (broj uzoraka)					Ukupno	
						N	%
< 5.0	4	11	35	74	43	167	34,9
5.1-12	11	39	13	54	36	153	32,1
12.1-20	6	23	3	20	28	80	16,7
20.1-30	2	15	0	12	13	42	8,8
> 30	2	4	1	13	16	36	7,5

* vrlo nizak (<5.0), nizak (5.1-12), dobar (12.1-20), visok (20.1-30) i vrlo visok (>30)

Tabela 3. Opskrbljenost fosforom područja općina Šamac, Pelagićevo, Modriča, Srbac i Gradiška (Marković i sur., 2015)

	Razredi opskrbljenosti pristupačnim fosforom*					N	%
	< 5,0	5,1-12	12,1-20	20,1-30	> 30		
	Broj uzoraka (N)						
a) Poljoprivrednik doo	2	15	50	11	0	78	79,6
b) OPG Jović	3	11	4	1	1	20	20,4
Ukupno	5	26	54	12	1	98	
	Postotak (%) i okvirna površina (ha)					ha	%
%	5.1	26.5	55.1	12.2	1.0		100
ha	4	61	192	39	1	297	

* vrlo nizak (<5.0), nizak (5.1-12), dobar (12.1-20), visok (20.1-30) i vrlo visok (>30)

Tabela 4. Opskrbljenost fosforom tla općine Odžak (Kisić i sur., 2011; Jović 2013).

Obzirom na činjenicu da je većina oranica sjeverne Bosne slabo opskrbljena biljkama pristupačnim fosforom, te da su na takvim parcelama postavljeni gnojdbeni pokusi (Tab. 5-7), bilo je za očekivati značajnu reakciju ratarskih kultura na gnojidbu ovim elementom.

Na pokusnim parcelama A i B, kukuruz je uzgajan u kontinuitetu četiri godine. Prinos zrna kukuruza (4-god. prosjek) u pokusu B bio je znatno niži (4,84 t ha⁻¹) nego u pokusu A (7.54 t ha⁻¹). Također, postojao je značajan utjecaj faktora "godina" tj. vremenskih prilika na pri

Reakcija kukuruza na gnojdbu fosforom (pokusi A i B)									
Pokus A (Brekinja) (Komljenović i sur., 2005, 2006, 2008)					Pokus B (Čatrnja) (Komljenović i sur., 2010)				
P ₂ O ₅ kg ha ⁻¹	Godina				P ₂ O ₅ kg ha ⁻¹	Godina			
	2004.	2005.	2006.	2007.		2005.	2006.	2007.	2008.
	Prinos zrna kukuruza (t ha ⁻¹)					Prinos zrna kukuruza (t ha ⁻¹)			
80	7,90	7,27	7,34	3,33	60	4,57	4,62	3,18	4,82
580	9,18	8,53	9,73	3,33	810	5,02	5,46	4,02	4,98
1080	9,85	8,38	10,26	3,44	1310	5,05	6,32	4,12	5,04
1580	10,40	8,42	9,81	3,55	1810	5,12	5,47	4,38	5,22
Prosjeak	9,33	8,15	9,28	3,41	Prosjeak	4,94	5,47	3,92	5,01
P 0,05	0,37	0,29	0,70	ns	P 0,05	0,43	0,41	0,55	0,35
Tlo (0-30 cm) prije postavljanja pokusa: reakcija tla i mobilni fosfor (AL-metoda)									
pH (1n KCl)		Pokus A: 6,84			Pokus B: 4,41				
mg P ₂ O ₅ 100 g ⁻¹		2,20			2,00				

Tabela 5. Ostvareni prinosi kukuruza na pokusima A i B

nose kukuruza (Tab. 5). Tako je u obadva pokusa najmanji prosječan prinos ostvaren u 2007. kao posljedica izrazite ljetne suše (Markulj i sur., 2010; Majdančić i sur., 2015).

Intenzitet reakcije kukuruza na gnojdbu fosforom bio je specifičan u pojedinim godinama.

U pokusu A su signifikantne razlike prinosa dobivene u tri godine, dok je u jednoj godini, vjerojatno uslijed suše, izostala reakcija na gnojdbu. Povećanje prinosa uslijed gnojdbu fosforom na pokusu A iznosilo je ovisno o godini, od 17% do 40%. U pokusu B je povećanje prinosa kukuruza, ovisno o godini, iznosilo od 8% do 38% (Tablica 5).

U pokusu C je kukuruz također uzgajan četiri godine u kontinuitetu, uz slične učinke faktora "godina" kao u pokusima A i B, s tim da je reakcija kukuruza na gnojdbu fosforom bila značajno slabija jer je povećanje prinosa ovisno o godini iznosilo od 6% do 19% (Tablica 6). Na pokusu D je u prvoj godini istraživanja izostala reakcija kukuruza na gnojdbu fosforom, dok su na pokusu E soja i pšenica reagirale povećanjem prinosa do 20%, odnosno do 13% u odnosu na kontrolu (Tablica 6).

Reakcija kukuruza na gnojidbu fosforom					Reakcija soje i pšenice				
Pokus C (Mahovljani) (Komljenović i sur., 2013, 2015)					Pokus D (Vojskova) (Jović i sur., 2013)		Pokus E (Trnjak) (Rastija i sur., 2014; Antunović i sur., 2012)		
P ₂ O ₅ kg ha ⁻¹	Godina				P ₂ O ₅ kg ha ⁻¹	Godina 2011. t ha ⁻¹	P ₂ O ₅ kg ha ⁻¹	Soja	Pšenica
	2009.	2010.	2011.	2012.				2011.	2012.
	t ha ⁻¹							t ha ⁻¹	
75	8,68	8,94	4,97	1,95	75	10,76	75	2,11	6,21
575	9,01	9,47	5,89	2,11	275	11,25	225	2,45	6,90
1075	9,13	9,73	5,85	2,11	475	10,94	375	2,53	6,81
1575	9,21	9,36	5,87	2,08	875	11,61	525	2,36	6,94
					1275	10,58	975	2,37	7,04
P 0,05	0,43	0,33	0,49	ns	P 0,05	ns	P 0,05	0,24	0,54
Prosjek	9,01	9,38	5,65	2,06	Prosjek	11,03	Prosjek	2,36	6,78
Tlo (0-30 cm) prije postavljanja pokusa: reakcija tla i mobilni fosfor (AL-metoda)									
pH (1n KCl)		Pokus C: 4,28			Pokus D: 7,95		Pokus E: 7,06		
mg P ₂ O ₅ 100 g ⁻¹		2,91			5,90		5,40		

Tab. 6. Ostvareni prinosi kukuruza, soje i pšenice na pokusima C, D i E

Zaključak

Niska opskrbljenost biljkama raširena je pojava na području analiziranih općina sjeverne Bosne i možemo pretpostaviti da je na više od 50% površina nivo fosfora ispod optimalne opskrbljenosti. S tim u vezi, javljaju se na nekim parcelama i tipični simptomi nedostatka fosfora, najčešće kod kukuruza i pšenice, praćeni pojavom ljubičaste boje listova. Vlažno i pro hladno proljeće intenzivira pojavu ovih simptoma. Kao rezultat takvog stanja opskrbljenosti fosforom, pokazalo se u poljskim pokusima djelotvornim primjena fosfornih gnojiva u količinama većim od uobičajenih. Za praktičnu primjenu možemo preporučiti najmanje 150 kg P₂O₅ po hektaru s tim da se barem trećina te količine za širokoredne kulture (npr. kukuruz) primjeni u prihrani zajedno s kultivacijom.

PHOSPHORUS AS A LIMITING FACTOR OF SOIL FERTILITY IN THE NORTHERN BOSNIA

Vlado Kovačević and Jurica Jović

Abstract

In this study was shown the classes of phosphorus (P) availabilities (AL-method) in the surface layer of soil from areas of municipalities Kozarska Dubica, Gradiška, Srbac, Modriča, Pelagićevo, Šamac and Odžak (646 samples taken in the last 10-year period), situating in the northern Bosnia with aim of recommendation for correspondingly NPK-fertilization. Total 393 samples (61%) were in the classes of very low and low supplies with P. Typical symptoms of P deficiency (violet coloration of leaves, particularly of wheat and maize) have been observed. With aim of increase of yield, application of the higher rates of P fertilizers is recommend. Also, the results of five stationary field experiments (A-E) under conditions of the northern Bosnia are contributions for these recommendations. Increases of maize yields as affected by P fertilization in the experiments A, B and C (maize growing four years in monoculture) were, depended on the year, from 17% to 40% (A), from 8% to 38% (B), and from 6 to 19% (C). In the experiment D, maize not responded to fertilization in the first year of testing (2011), while in the experiment E yield of soybean (2011) and wheat (2012) were increased for 20% and 13%, respectively.

Key words: soil, phosphorus, fertilization, maize, soybean, wheat

¹ University J. J. Srossmayer, Faculty of Agriculture, Osijek Croatia

Literatura

1. Antunović M., Rastija M., Sudarić A., Varga I., Jović J. (2012): Response of soybean to phosphorus fertilization under drought stress conditions. *Növénytermelés* 61 (Suppl.): 117-120.
2. Bašić F., Horvat N. (2010): Temelji uzgoja bilja. Sinopsis Zagreb.
3. Bergmann, W. (1992): Nutritional Disorders of Plants – Development, Visual and Analytical Diagnosis. Gustav Fischer Verlag Jena - Stuttgart – New York.
4. Egner, H., Riehm, H., Domingo, W.R. (1960): Untersuchungen über die chemische Bodenanalyse als Grundlage für die Beurteilung des Nährstoffzustandes der Boden II. Chemische Extraktionsmethoden zu Phosphor- und Kaliumbestimmung. *K. Lantbr. Högsk. Annl. W.R.* 26, p.199-215.
5. Jović J. (2013): Utjecaj fosfatizacije i godine uzgoja na prinos zrna kukuruza (diplomski rad - diplomski studij Bilinogojstvo), Poljoprivredni fakultet Sveučilišta J. J. Strossmayera u Osijeku (obranjen 13.06. 2013., mentor Mirta Rastija).
6. Jović J., Rastija M., Kovačević V., Iljkić D., Marković M. (2013): Response of maize to phosphorus fertilization in Posavina Canton. In: Proceedings, of the 48th Croatian & 8th International Symposium on Agriculture 17-22. February 2013 Dubrovnik (Marić S. and Lončarić Z. Editors), Faculty of Agriculture, University J.J. Strossmayer in Osijek (ISBN 978-953-7871-08-6), p. 494 - 498.
7. Kadar I., Ragalyi P., Lončarić Z., Kovačević V. (2010): Residual effect of superphosphate on a calcareous chernozem soil In: Proceedings of 45th Croatian and 5th International Symposium of Agriculture, Opatija 15-19 February 2010 (Maric S. and Lončarić Z. Editors), Faculty of Agriculture in Osijek, p. 766-770.
8. Kisić I., Mesić M., Zgorelec Ž., Jurišić A. (2011): Agroekološki elaborat korištenja obradivih površina Poljoprivrednik doo, Odžak. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za opću proizvodnju bilja, Zagreb. 85 str.
9. Komljenović I., Marković M., Djurašinović G., Kovačević V. (2013): Response of maize to liming and ameliorative phosphorus fertilization. *Advanced Crop Science* 13(3): 225-232.
10. Komljenović, I., Marković, M., Kondić D. (2008): Residual influences of phosphorus fertilization on maize status in Potkozarje area. *Cereal Research Communications* 36 (Suppl.): 699-702.
11. Komljenović I., Marković M., Djurašinović G., Kovačević V. (2013): Response of maize to liming and ameliorative phosphorus fertilization. *Növénytermelés* 64 (Suppl.) – in press.
12. Komljenović I., Marković M., Kondić D., Kovačević V. (2010): Response of maize to phosphorus fertilization on hydromorphic soil of Bosnian Posavina area. *Poljoprivreda*, Vol 16, No 2: 9-13.

13. Komljenović I., Marković M., Kovačević V., Vesković M. and Čustović H. (2005): Response of maize to phosphorus fertilization in the Potkozarje area. In: Proceedings of the XL Croatian Symposium on Agriculture with International Participation (Kovačević V. and Jovanovac Sonja Eds.), 15-18 February 2005, Opatija, Croatia, p. 449-450.
14. Komljenović I., Marković M., Todorović J., Kovačević V. (2006): Influences of phosphorus fertilization on maize yields in Potkozarje area. In: Proceedings, 41 Croatian & 1st International Symposium on Agriculture, (S. Jovanovac and V. Kovačević Eds.), 13-17. February 2006, Opatija, Croatia, Faculty of Agriculture, University J. J. Strossmayer in Osijek, p. 415-416.
15. Kovačević V., Bertić B., Josipović, M. (1992): Kalcizacija i fosfatizacija kao faktori proizvodnje kukuruza u istočnoj bosanskoj Posavini (Liming and phosphatization as factors affecting the maize production in the eastern Posavina of Bosnia). *Znan. prak. poljopr. tehnol.* 22 (2): 331-342.
16. Kovacevic V., Rastija M., Komljenovic I., Begic S., Jovic J. (2014): Response of field crops to ameliorative phosphorus fertilization. *Turkish Journal of Agricultural and Natural Sciences – Special Issue 1*, p. 783-788.
17. Kovačević V., Vukadinović V., Bertić B. (1988): Excessive iron and aluminium uptake and nutritional stress in corn (*Zea mays* L.) plants. *Journal of Plant Nutrition* 11 (6-11): 1263-1272.
18. Marković M., Komljenović I., Delalić Z., Kovačević V. (2006): Phosphorus as a limiting factor of the field crops yield under conditions of the northern Bosnia. *Lucrari Stiintifice. Seria Agronomie. Universitatea de Stiinte Agricole si Medicina Veterinara Iasi (1454-7414)* 49 (2006), 1; 218-222.
19. Marković M., Komljenović I., Kovačević V., Radić V., Mišić M. (2015): Soil reaction (pH) and status of mobile phosphorus and potassium in Sava valley area of Bosnia and Herzegovina. In: Proceedings of the 9th International Symposium on Plant-Soil Interactions at Low pH, October 18-23, 2015. Dubrovnik, Croatia (in press).
20. Majdančić M., Salkić B., Begić S., Kovačević V. (2015): Weather characteristics and yields of maize in Federation of Bosnia and Herzegovina with emphasis on Tuzla Canton.
21. In: Proceedings of the 26th International Scientific-Expert Conference of Agriculture and Food Industry, Sarajevo 27-30 Sept. 2015 (in press).
22. Marković M., Supić D. (2003): Osobine pseudogleja na području Gradiške s prijedlogom meliorativnih mjera (Characteristics of pseudogley of Gradiska area with recommendations for agromeliorative treatments). *Agroznanje*, IV (1): 142-154.
23. Markulj A, Marijanović M, Tkalec M, Jozić A, Kovačević V (2010): Effects of precipitation and temperature regimes on maize (*Zea mays* L) yields in northwestern Croatia *Acta Agriculturae Serbica*, Vol XV, 29: 39-45

24. Mengel K., Kirkby E. A. (2001): Principles of Plant nutrition (5th Edition). Kluwer Academic publishers Dordrecht / Boston / London.
25. Mesić M., Husnjak S., Bašić F., Kisić I. Gašpar I. (2009): Excessive Soil Acidity as a Negative Factor for Development of Croatian Agriculture. In: Proceedings, of the 44th Croatian & 4th International Symposium on Agriculture, February 2009 Opatija (Maric S. and Loncaric Z. Editors), Faculty of Agriculture, University J.J. Strossmayer in Osijek, p. 9 -18.
26. Petošić D., Kovačević V., Josipović M. (2003): Phosphorus availability in hydromorphic soils oh Eastern Croatia. *Plant, Soil and Environment*, 49(9): 394-401.
27. Rastija M., Jović J., Iljkić D., Kovačević V., Rastija D. (2014): Response of winter wheat to ameliorative phosphorus fertilization, In: Proceedings of the 49th Croatian and 9th International Symposium on Agriculture, February 16-21, Dubrovnik (Marić S. and Lončarić Z. editors), Faculty of Agriculture in Osijek, p. 412 – 415.
28. Rengel Z. (2003): Handbook of soil acidity. Marcel Dekker, Inc. New York – Basel.
29. Resulović H., Ćustović H., Čengić I. (2008): Sistematika tla/zemljišta, nstanak, svojstva i plodnost. Univerzitet u Sarajevu.
30. Šarić T., Đikić M., Gadžo D. (1996): Dvije žetve godišnje. Biblioteka Savremena poljopriveda, Zadrugar Sarajevo.

KARAKTERISTIKE PROIZVODNJE SADNOG MATERIJALA KROŠNJASTIH VOĆNIH VRSTA U VOŠNOM RASADNIKU D.O.O. SREBRENİK

Besim Salkić¹, Nermin Ramić², Ensar Salkić³, Kemal Avdić³

SAŽETAK

U ovom radu predstavljeni su podaci o količini proizvedenih sadnica u poslednjih 15 godina. Pored ukupne količine proizvedenog sadnog materijala dati su podaci o procentualnom učešću pojedinih vrsta voća kao i sortna zastupljenost unutar voćnih vrsta. Predstavljeni podaci daju sliku o dominantnosti pojedinih vrsta i sorata koje su proizvedene u našem najvećem rasadniku, a po proizvodnji su zasade u manje ili veće zasade koji sa prorođavanjem daju prinos interesantan za podmirenje domaćeg i inostranog tržišta. U poslednjih nekoliko godina ostvaren je značajan izvoz plodova, naročito šljive, na tržište EU u količini od oko 5000 – 6000t. Na osnovu izvoza BiH zaradi preko 6 mil KM na godišnjem nivou. U radu su obrađene i kategorije sadnog materijala kao i problemi u proizvodnji sadnog materijala. Voćni rasadnik Srebrenik proizvodnjom sadnog materijala autohtonih sorata, sa godišnjom proizvodnjom od oko 20 000, doprinosi očuvanju genfonda jabuke i kruške.

Ključne riječi: sadni materijal, vrsta, sorta, genfond, autohtone sorte

ABSTRACT

This paper presents data about quantity of produced fruit trees in the last 15 years. Besides the total quantity of planting material herein are given information on the percentage of certain species of fruit and representation of varieties within the fruit species. The data presented here give a picture about the prevalence of certain species

¹ Voćni rasadnik d.o.o, Magistralni put bb Srebrenik,

² Poljoprivredni zavod Tuzla,

³ Tehnološki fakultet Tuzla

and varieties which are produced in our largest nursery and after they are produced and planted in smaller or larger plantations which after fructification give yield interesting for the settlement of domestic and foreign market. The last few years there has been substantial exports of fruits, especially plums, to the EU market in an amount of about 5000 - 6000 t. Based on the export of fruit Bosnia and Herzegovina makes a profit over 6 million KM annually. In this paper are analyzed the categories of planting material as well as problems in the production of planting material.

'Voćni rasadnik' d.o.o. Srebrenik with the production of fruit trees of autochthonous varieties, about 20 000 per year, contributing to the preservation of genetic fond of apples and pears.

Key words: planting material, species, variety, genetic fond, autochthonous varieties

Uvod

Kvalitetan sadni material podrazumjeva zdravstveno ispravan i sortno čist materijal, koji predstavlja preduslov uspješne voćarske proizvodnje i postizanje visokih prinosa te je stoga u interesu svake države da ovu proizvodnju reguliše zakonskim propisima.

Proizvodnja sadnica u Bosni i Hercegovini regulisana je Pravilnikom o osnovnim zahtjevima, o kvalitetu poljoprivrednog sadnog material, načinu pakovanja, plombiranja, deklarisanja i uslovima čuvanja sadnog materijala poljoprivrednog bilja, a koji se oslanja na Zakon o sjemenu i sadnom materijalu poljoprivrednih biljaka u Bosni i Hercegovini "Službeni glasnik BiH", broj 03/05.

Uprava Bosne i Hercegovine za zaštitu zdravlja bilja donijela je Pravilnik o fitosanitarnom registru i o biljnim pasošima. Ovim Pravilnikom se propisuju uslovi za upis u registar proizvođača, prerađivača, uvoznika i distributera određenog bilja, biljnih proizvoda i reguliranih objekata (u daljnjem tekstu: Fitoregistar) u svrhu zaštite zdravlja bilja; kriteriji za stručne kvalifikacije; forma i sadržaj.

Pomenuti propisi (zakoni, pravilnici) trebali bi omogućiti proizvodnju dovoljnih količina kvalitetnog sadnog materijala i daljnji razvoj voćarstva.

Proizvodnja sadnog materijala u BiH svodi se na proizvodnju CAC materijala.

CAC je kratica za *Conformitas Agraria Communitatis*, što bi značilo da je proizveden prema „zajedničkim načelima u poljoprivredi“ europskih zemalja. CAC kategorija je najniža kategorija sadnog materijala voća zakonski propisana na području Evropske unije. Osim sorte čistoće, CAC sadni materijal mora, barem na temelju vizualnog pregleda, biti bez parazita i štetnika koji mogu značajno umanjiti vrijednost tog materijala. Proizvodnja CAC materijala je obavezujuća u zemljama EU dok proizvodnja certificiranog sadnog materijala nije obavezujuća i certifikacijske šeme u svim zemljama nisu uniformne i mogu se razlikovati, ali sve se u principu oslanjaju na sheme EPPO-a.

Proizvodnja sadnog materijala u sklopu certifikacijske šeme temelji se na drugačijem pristupu. U certifikacijskoj šemi definisano je nekoliko kategorija sadnog materijala, koji se rigorozno testiraju na biljne parazite, po potrebi ozdravljaju, te razmnožavaju u uslovima koji sma-

njuju mogućnost ponovne zaraze potomstva dobivenog razmnožavanjem od zdravih biljaka. Prema definiciji Europske i mediteranske organizacije za zaštitu bilja (EPPO/OEPP), certifikacijska šema je „sistem za proizvodnju vegetativno razmnoženog bilja za sadnju, namijenjenog za dalje razmnožavanje ili za prodaju, dobivenog iz predosnovnog matičnog materijala nakon nekoliko faza razmnožavanja pod uslovima koji osiguravaju da navedeni zdravstveni standardi budu zadovoljeni“ (Anonimus, 1999). Uopšteno, sve certifikacijske šeme temelje se na sličnim principima. Polazna tačka za proizvodnju certificiranih sadnica su pažljivo odabrane biljke kandidati, sortno čiste, bez vidljivih mutacija ili nedostataka

Certificirani sadni material voća u BiH se još uvijek ne proizvodi jer naša država nije stvorila uslove za takav vid proizvodnje. U zadnje dvije godine, Uprava za zaštitu zdravlja bilja u saradnji sa USAID/Sida FARMA projekat, CZECH DEVELOPMENT AGENCY (CZDA) radi na harmonizaciji BiH legistlative usaglašenoj sa EU o certifikaciji i kontroli biljnog materijala, uspostavi funkcionalnog sistema registracije novih sorata, uspostavi sistema kontrole sadnog materijala, te poboljšanju rasadničke proizvodnje.

Educiranost plantažera (farmera) razlog je tražnji različitih kategorija sadnog materijala. Neosporna je činjenica da jedino sortno čist i zdrav sadni materijala treba da proizvode rasadnici, međutim još uvijek postoji dilemma oko starosti sadnog materijala (jednogodišnje, dvogodišnje, trogodišnje) razgranate ili nerazgranate (štap sadnice). Stoga se naši rasadnici nalaze pred dilemom koju kategoriju sadnog materijala da proizvode. Plantažeri u zemljama EU traže dvogodišnje i trogodišnje razgranate sadnice, odnosno formirane sadnice koje će odmah po sadnji dati prinos. Dakle farmer hoće da rasadničari obave posao njege i formiranja krošnje.

U našoj zemlji od strane agronoma i farmera ovakav sadni material nije prepoznat iz razloga nepoznavanja tehnologije zasnivanja i održavanja voćnjaka sa ovakvim sadnim materijalom. Uglavnom je cijenjenija jednogodišnja sadnica koja podliježe daljnjoj njezi u zasadu i, normalno, takva sadnica odgađa prorođavanje a time i brzinu vraćanja uložених sredstava koja nikako nisu zanemariva.

Kako komercijalni rasadnici žive od prodaje, nužno su orijentisani na proizvodnju koja ima svog kupca. Obično kupci potiču iz različitih zajednica i sa različitim pogledima i shvatanjima prema sadnom materijalu i zadovoljavanje njihovih potreba tjera rasadnike na prilagođavanje i proizvodnju i jednogodišnjih i dvogodišnjih sadnica.

Primjera radi u Bosni i Hercegovini je zastupljena proizvodnja sadnica autohtonih sorata jabuke i kruške. Svake godine 'Voćni rasadnik' Srebrenik svojim kupcima na domaćem tržištu ponudi oko 20.000 sadnica autohtonih sorata. Od autohtonih sorata jabuke zastupljene su; Srebrenička, Samoniklica, Đulabija, Senabija, Ramička, Prijedorska zelenika, Lederka, Pamuklija. Od krušaka se kaleme: Huseinbegovača, Jeribasma, Takiša, Karamut, Stambolka, Šećerka, Lubeničarka.

Evropsko tržište je usmjereno na kvalitetne selekcionisane sorte koje privlače svojim izgledom, kalibražom, okusom i ukusom.

Proizvodnjom sadnica autohtonih sorata Voćni rasadnik daje veliki doprinos u očuvanju gen fonda koji je sigurno izvrstan polazni materijal za buduće selekcijske i oplemenjivačke programe.

Materijal i metod rada

Istraživanja su provedena u 'Voćnom rasadniku', d.o.o., Srebrenik koji je ujedno najveći rasadnik u Bosni i Hercegovini sa prosječnom godišnjom proizvodnjom od 412.000 komada sadnica krošnjastog voća.

Osnovna djelatnost 'Voćnog rasadnika' d.o.o. Srebrenik jeste proizvodnja sadnog materijala kontinentalnih voćnih vrsta gdje su dominantne vrste jabuka, šljiva, kruška, te ostale vrste: trešnja, višnja, dunja, mušmula, lješnik i druge krošnjaste voćne vrste.

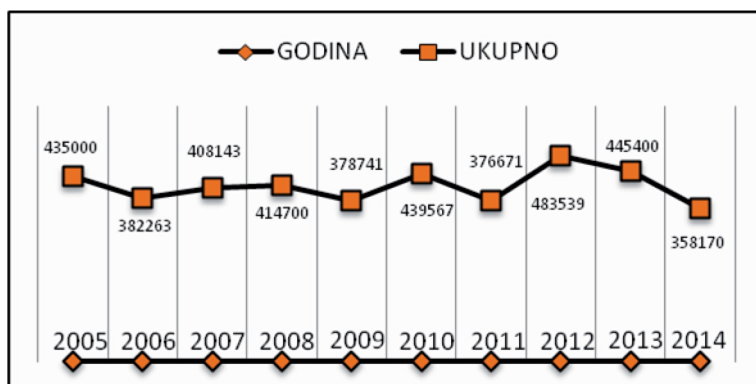
Ovom djelatnošću 'Voćni rasadnik' se bavi od 1977. godine kada je i osnovan u sklopu RO 'Majeвица' Srebrenik, a od 1994. godine posluje kao samostalni privredni subjekt organizovan kao društvo sa ograničenom odgovornošću. Od osnivanja do danas proizvedeno je preko 10 miliona sadnica.

U radu su korišteni podaci o godišnjoj proizvodnji sadnog materijala koji su kasnije obrađeni matematičko statističkim metodama, prikazani tabelarno i preko grafikona.

Rezultati

Bosna i Hercegovina ima povoljne uslove za razvoj voćarstva, tradicionalno se uzgajala šljiva u svim dijelovima naše domovine sa manjim ili većim uspjehom. Područje sjeverne i sjevero-istočne Bosne prepoznatljivo je po šljivi. Veliki doprinos popularizaciji uzgoja šljive dao je Gradačački sajam šljive koji se održava preko 40 godina. Drugi krajevi, naročito područje Potkozarja, prepoznatljivi su po uzgoju jabučastog voća (jabuka i kruška), a u zadnjih 10 godina zasnovano je dosta modernih zasada jabuke i kruške u Sjevernoj i Središnjoj Bosni. Potreba za konkretnim vrstama sadnog materijala orjentisala je proizvodnju 'Voćnog rasadnika' tako da su vodeće vrste u proizvodnji sadnog materijala jabuka, šljiva i kruška dok su ostale vrste zastupljene u manjem broju.

Proizvodnja sadnog materijala u 'Voćnom rasadniku' predstavljena je grafikonom br. 1



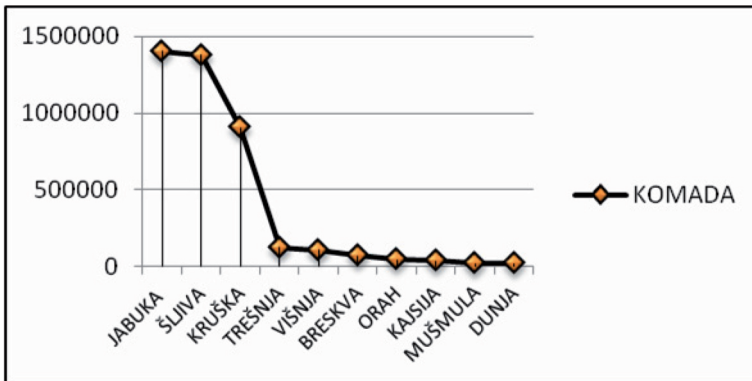
Grafikon br. 1 Proizvodnja sadnica po godinama

U posmatranom vremenskom period (10 godina) ukupna proizvodnja sadnica kretala se u rasponu od 358 000 komada u 2014. godini do 483 500 komada u 2012. godini. Prosječna proizvodnja sadnog materijala po godinama iznosila je 412 000 komada

Poslije agresije na Bosnu i Hercegovinu (1992-1995) nekoliko projekata humanitarnih organizacija na oživljavanju voćarske proizvodnje

ciljano je promjenilo tradiciju u sadnji šljive u korist jabučastog voća tako da je u tom periodu zasađen znatan broj plantaža jabuke i kruške. Kako je gustina sadnje faktor koji određuje broj sadnica tako je i proizvodnja sadnica jabuke i kruške u znatnoj mjeri povećana.

U tabeli br.1 i grafikonu br. 2 predstavljena je količina i procentualna struktura proizvodnje sadnog materijala po vrstama.



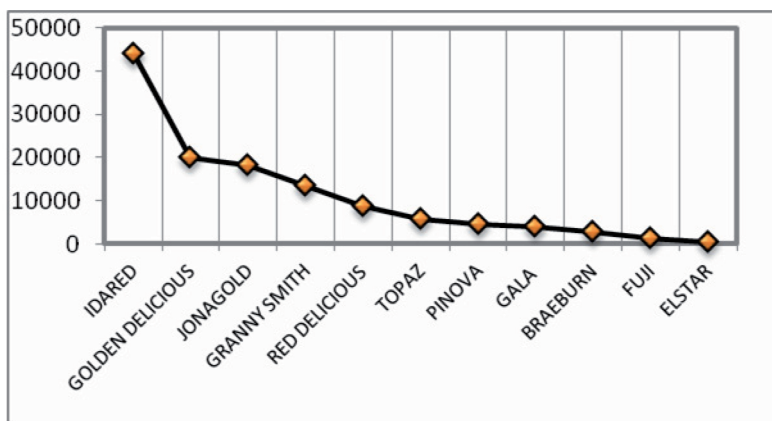
Grafikon br.2 Struktura proizvodnje

Podaci prezentirani grafikonom br.2 pokazuju da tri vrste (jabuka, šljiva i kruška) zauzimaju prve tri pozicije u proizvodnji sadnog materijala sa procentualnom zastupljenošću od 89,55% dok na ostale voćne vrste otpada svega 10,45 % ukupne proizvodnje u zadnjih 10 godina.

Kada se analizira sortiment jabuke kroz grafikon br. 3 uočava se da su vodeće sorte kod nas Idared, Golden delicious, Jonagold, Granny Smith i to standardi ovih sorata, a ne klonovi.

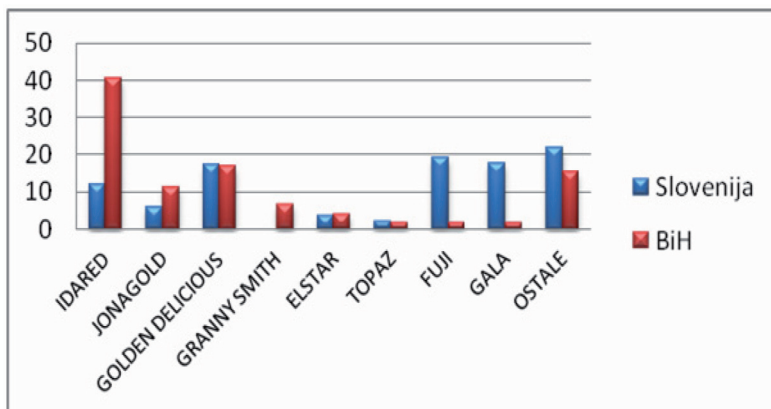
Malo se radilo na promjeni sortimenta nešto zbog tradicije i stručnih saznanja naših agronoma i farmera, a nešto i zahvaljujući zakonskim propisima koji su onemogućavali introdukciju različitog sortimenta.

Poznato je da u Evropi postoje na desetine oplemenjivačkih programa koji stvaraju nove klonove poboljšanih osobina. Klonovi Gale; (Schniga, Must, Brookfield, Annaglo, Buckaye, Rubigala), klonovi Fujija; (Kiku 8, Rakuraku, Naga Fu, Yataka), Golden delicious klon Reinders i dr.



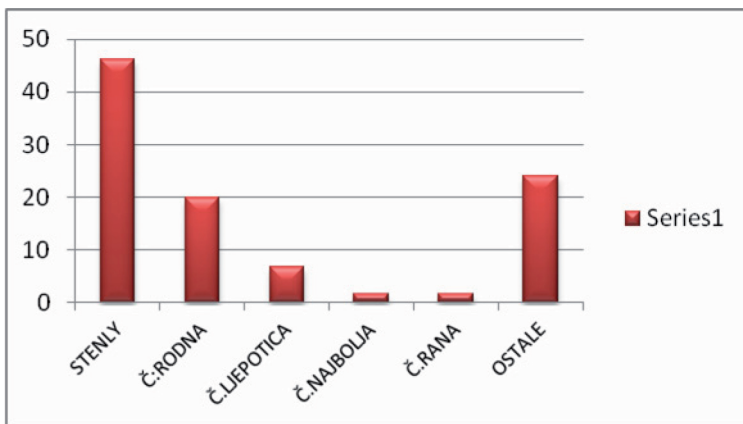
Grafikon br.3 Sortiment jabuke u F BiH.

U Sloveniji se dosta radilo na introdukciji vrsta, sorata i klonova u nekoliko centara, a iz podataka sa voćarske stanice Gačnik (grafikon br. 4) vidi se struktura sorata voća i poređenje sa proizvodnjom u Federaciji Bosne i Hercegovine. U sloveniji se forsiraju sorte i njihovi klonovi kao npr.: Fuji, Gala dok standardne sorte izuzev Golden delicious imaju manju zastupljenost. Naročito je jako izražena razlika kod sorte Idared.



Grafikon br. 4 Uporedba zastupljenosti sorata u Sloveniji i F BiH.

Tradicija u uzgoju šljive dovela je do potrebe za povećanom proizvodnjom sadnica šljive naročito u razdoblju 2000- 2010 godine kada se tražila sadnica više. U tom razdoblju za zadovoljenje potreba uvezile su se sadnice iz Srbije, a formirano je nekoliko novih rasadnika sa proizvodnjom oko 50 000 komada sadnica. Sve ovo je na žalost imalo i svoje negativne efekte jer se na tržištu prometovao sadni material sumnjivog kvaliteta. Sortiment, u nedostatku strategije, određivan je stihijski ili prema procjeni tražnje. Na taj način proširile su se sorte koje svojim kvalitetom i otpornošću na karantinske bolesti nikako ne bi trebale biti u proizvodnji. Uglavnom su se proizvodile sadnice sorata namjenjenih preradi sa epohama dospijevanja koje su dovodile do zasićenosti tržišta kada cijena ploda drastično pada (grafikon br.5). O produženju vremena sazrijevanja, ponude na tržištu, niko nije brinuo tako da vrlo često imamo pojavu razočarenih proizvođača plodova šljive, baš iz ovog razloga.



Grafikon br. 5. Sortiment šljive

Grafičkim prikazom proizvedenih sadnica sorata šljive vidljivo je da vodeću ulogu ima Stenly, a iza nje je Čačanska rodna. Obje sorte su višestruke namjene, ali uglavnom se koriste za sušenje i preradu u rakiju, dok su sorte Čačanska ljepotica, Čačanska rana i ostale namjenjene za potrošnju u svježem stanju .

U proizvodnji sadnica šljive najzastupljenija je sorta Stenly, skoro polovina od ukupne proizvodnje (46,13 %). Stenly je velike i redovne rodnosti, tolerantna na virus šarke (PPV), pa je iz tih razloga postojala velika potražnja za sadnicama ove sorte. Čačanske selekcije u sortimentu šljive učestvuju sa 29,8 %, naročito je sa velikim procentom zastupljena sorta Čačanska rodna bez obzira što pokazuje senzitivnost na virus šarke.

Među ostalim sortama šljive proizvođile su se California Blue (Kalifornijska plava), Ruth Gerstetter, Hanita, Katinka, Valjevka,. Nabrojane "ostale sorte" zastupljene su svega 24,07 % u ukupnoj proizvodnji i od ovih sorata nisu zasnivani veći zasadi već su se sadile na okućnicama u miješanoj sortnoj kompoziciji za vlastite potrebe.

Zaključak

1. Proizvodnja sadnog materijala u F Bosne i Hercegovine regulirana je zakonskom legistlativom koja se oslanja na europsku direktivu o proizvodnji i prometu sadnog materijala.
2. Sortiment proizvedenih sadnica je zastario i nužno je raditi na njegovom osvježanju i ažuriranju sortne liste.
3. Proizvodnjom sadnica autohtonih sorata Voćni rasadnik Srebrenik doprinosi očuvanju genfonda koji je osnova za oplemenjivanje i selekciju novih sorata.
4. Proizvodnja sadnog materijala u našoj državi je na nivou proizvodnje standardnog sadnog materijala - CAC sadnog materijala

Literatura

1. D. Ivić, Tina Fazinić; Certifikacijske sheme za proizvodnju sadnog materijala značajnih voćnih vrsta u Hrvatskoj, Pomologia croatica, Vol.17-2011., br. 1-2
2. P. Zdravec: Aktualni sortiment jabuka u Sloveniji i u EU, Zbornik radova II Savetovanja „Inovacije u voćarstvu“, Beograd, 2009, UDK: 634.11:631.526
3. D. Nikolić, M. Fotirić; Oplemenjivanje jabuke u svetu, Zbornik radova II Savetovanja „Inovacije u voćarstvu“, Beograd, 2009. UDK: 634.11:631.527
4. Zakon o sjemenu i sadnom materijalu poljoprivrednih biljaka u BiH
5. Pravilnik o osnovnim zahtjevima, o kvalitetu poljoprivrednog sadnog material, načinu pakovanja, plombiranja, deklarisanja i uslovima čuvanja sadnog materijala poljoprivrednog bilja
6. Pravilnik o fitosanitarnom registru i o biljnim pasošima.

KVALITET SIROVOG MLIJEKA NA PODRUČJU SJEVEROISTOČNE REGIJE BIH

H. Keran¹, E. Ibrišimović¹

SAŽETAK

Kvalitet mlijeka se može definirati fizikalnim, hemijskim, nutritivnim i mikrobiološkim karakteristikama. Higijenska ispravnost i ocjena kvaliteta mlijeka imaju primarnu ulogu u ishrani i zaštiti zdravlja svakog potrošača. Analizirani su udio laktoze, mliječne masti, bezmasna suha tvar, sadržaj proteina, udio suhe tvari, gustoća mlijeka. Cilj istraživanja je kontrola kvaliteta svježeg mlijeka na prijemnoj rampi.

Ključne riječi: mlijeko, analiza, kvalitet, zaštita zdravlja potrošača

Abstract

The quality of the milk can be defined in terms of physical, chemical, nutritional and microbiological characteristics. Hygienic safety and quality assessment of milk have vital role in nutrition and health protection of every consumer. Lactose content, fat percentage, fat-free dry matter, protein content, dry matter content and milk density are analyzed. The aim of this research is the quality control of raw milk on the loading ramp.

Key words: milk, analysis, quality, consumer health protection

¹ Univerzitet u Tuzli, Tehnološki fakultet

1. UVOD

Mlijeko je prirodni proizvod bogat proteinima, koji sadrži veliku količinu reduciranog šećera. Predstavlja složen fizikalno-hemijski sistem podložan brojnim biohemijskim transformacijama pod djelovanjem različitih parametara tehnološkog procesa¹. Kvalitet svježeg mlijeka i njegova higijenska ispravnost zahtijevaju svakodnevnu kontrolu i prava su potvrda njegove biološke vrijednosti i zdravstvene ispravnosti. U toj ocjeni kvalitativnih svojstava svježeg mlijeka kao sirovine za preradu u više faze, neophodno je vršiti stalnu kontrolu. Mlijeko je kvalitetno i higijenski ispravno ako sadrži nepromjenjene prirodne sastojke koji pozitivno djeluju na zadovoljenje potreba svakog potrošača.² Kravlje mlijeko u sebi sadrži gotovo sve energetske i gradivne materije potrebne za ljudski organizam. Ima veoma zadovoljavajući odnos proteina, masti i ugljenih hidrata. Sastav mlijeka tokom laktacije gotovo se i ne mijenja, dok se tokom 4 do 8 sedmica pred kraj laktacije postepno povećava udi omasti, bjelančevina i mineralnih tvari, a udio laktoze se smanjuje. Mlijeko se može smatrati emulzijom ili suspenzijom mliječne masti u vodi u kojoj se nalazi niz otopljenih tvari (laktoza i topljive mineralne tvari u obliku soli), te tvari u koloidnom obliku. Nutritivno gledano, mlijeko je najkompletnija i najizbalansiranija prehrambena namirnica.^{3,4,5,6,7,8}

Sirovo mlijeko mora zadovoljavati sljedeće standarde kvaliteta:

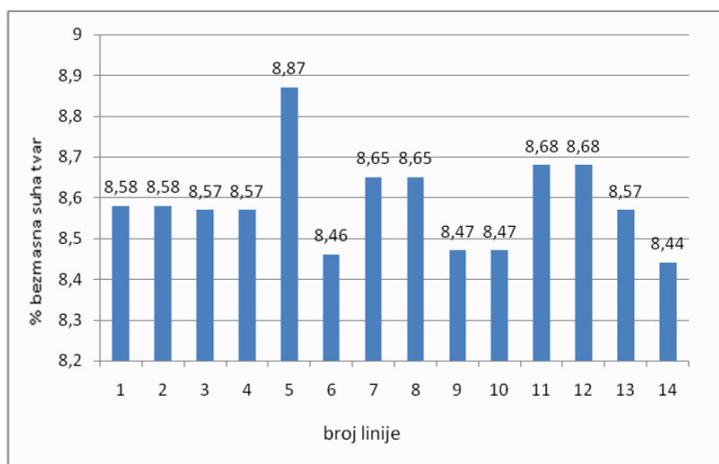
- da sadrži najmanje 3,2 % mliječne masti;
- da sadrži najmanje 2,8 % proteina;
- da sadrži najmanje 8,5 % suhe materije bez masti;
- da mu je gustoća od 1,028 do 1,034 g/cm³ na temperaturi od 2°C;
- da mu je stepen kiselosti od 6,6 do 6,8 °SH, a pH vrijednost od 6,4 do 6,8;
- da mu tačka smrzavanja nije viša od - 0,520°C;
- da mu je rezultat alkoholne probe s 72 % etilnim alkoholom negativan.⁹

2. MATERIJAL I METODE

Pri analizi sirovog mlijeka određivani su sljedeći parametri: udio bezmasne suhe tvari, udio laktoze, udio mliječne msti, udio proteina, udio suhe tvari i gustoća. Analizirano je mlijeko iz 14 linija. Određivanje fizičko hemijskih karakteristika vršeno je prema Pravilniku o metodama uzimanja uzoraka i metodama dokazivanja fizičkih i hemijskih osobina mlijeka.

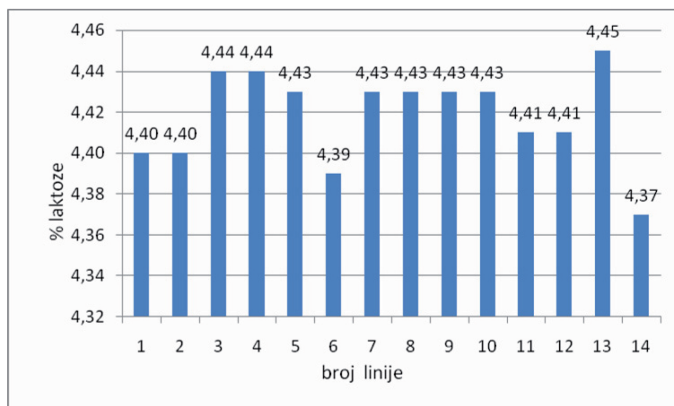
3. REZULTATI I DISKUSIJA

Prema Pravilniku o sirovom mlijeku, sadržaj bezmasne suhe tvari u mlijeku mora biti 8,5%. Analizom mlijeka iz 14 linija utvrđeno je da je minimalna vrijednost bezmasne suhe tvari iznosila 8,44% za liniju broj 14, a maksimalna 8,87% za liniju broj 5, što je prikazano i na dijagramu 1. Prosječna srednja vrijednost navedenog parametra iznosila je 8.58%.



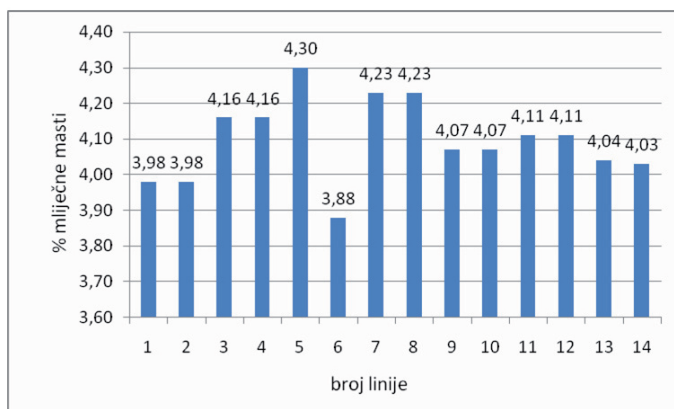
Dijagram 1. Ovisnost udjela bezmasne suhe tvari (%) u odnosu na broj linije

Sadržaj laktoze u mlijeku određivan je odmah po prijemu mlijeka i to za linije od broja 1 do broja 14. Minimalni sadržaj laktoze u mlijeku iznosio je 4.37% za liniju broj 14, a maksimalni 4.45% za liniju broj 13, što je prikazano na dijagramu broj 2. Prosječna vrijednost datog parametra iznosila je 4.42%. Dakle, sve vrijednosti su bile u optimalnom nivou.



Dijagram 2. Udio laktoze u mlijeku po prijemu

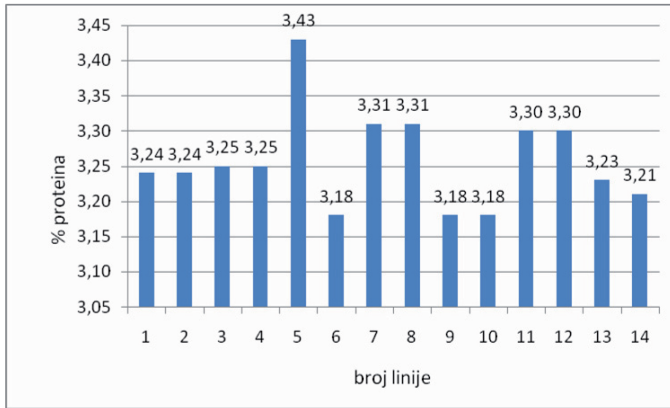
Pored % bezmasne suhe tvari i laktoze, određivan je i udio mliječne masti u mlijeku, kao jedan od pokazatelja kvaliteta mlijeka. Minimalni udio mliječne masti u mlijeku iznosio je 3.88 % za liniju broj 6, a maksimalni 4.30% na liniji broj 5., prikazano na dijagramu broj 3. Prosječna vrijednost mliječne masti za navedene prijemne linije iznosila je 4.10 % što je više od Pravilnikom propisane vrijednosti.



Dijagram 3. mliječne masti (M. M. %) u mlijeku po prijemu

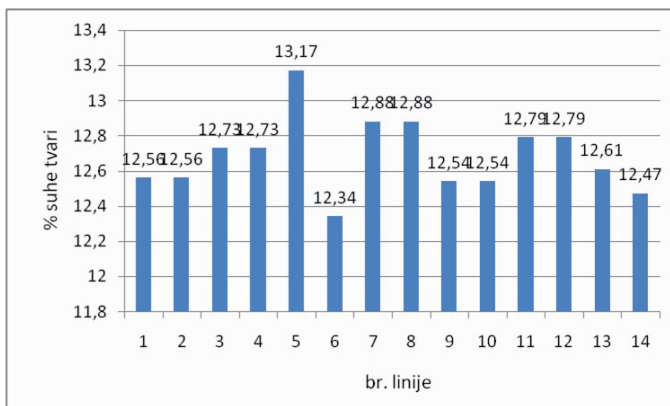
Kada je u pitanju udio proteina u mlijeku bilo je odstupanja od optimalne vrijednosti, ali ne tako drastičnih. Minimalni udio proteina u mlijeku iznosio je 3.18 % na prijemnim linijama broj 6, 9 i 10, a maksimalni 3.43 % na prijemnoj liniji broj 5, dok je prosječna vrijednost,

koja obuhvata sve linije prijema iznosila 3.26 %. Rezultati su prikazani na dijagramu broj 4.



Dijagram 4. Udio proteina (%) u mlijeku po prijemu

Udio suhe tvari u mlijeku određivan je, također, odmah po prijemu. Minimalna vrijednost suhe tvari u mlijeku iznosila je 12.34 % i ta vrijednost je utvrđena na liniji broj 6, dok je maksimalna vrijednost suhe tvari iznosila 13.17 % na prijemnoj liniji broj 5, što možemo vidjeti na dijagramu broj 5. Prosječna vrijednost ovog parametra za sve prijemne linije bila je 12.68 %.



Dijagram 5. Udio suhe tvari (%) u mlijeku po prijemu

Pored ostalih navedenih parametara, pri svakom uzorkovanju mlijeka određivana je gustoća istog. Minimalna vrijednost gustoće mlijeka iznosila je 1.0280 g/l na linijama broj 3 i 4, a maksimalna 1.0295 g/l na linijama broj 5, 11 i 12, dok je prosječna vrijednosti iznosila 1.0290 g/l za sve prijemne linije.

ZAKLJUČAK

Određena fizikalna i koligativna svojstva mlijeka pokazala su slijedeće prosječne vrijednosti za date parametre: BST 8.58 %, laktoza 4.42 %, M. M. 4.10 %, proteini 3.26 %, suhe tvari 12.685 % i gustoća mlijeka 1.0290 g/l. Kontrola kvalitete mlijeka je nužna kako zbog očuvanja zdravlja potrošača, tako i zbog ispunjavanja standarda koji su propisani Pravilnicima. Prema dobivenim rezultatima možemo zaključiti da je prema Pravilniku o sirovom mlijeku u optimalnim područjima samo gustoća mlijeka, dok ostali parametri koji su mjereni imaju više vrijednosti od onih Pravilnikom propisanih.

LITERATURA

1. I. Šestan, A. Odošić, A. Bratovčić „Korelacija fizičko-hemijskih parametara svježeg i termički obrađenog mlijeka i sadržaja kalcija“, Univerzitet u Tuzli, Tehnološki fakultet
2. Skender H., Patković S., 2007, Kvalitet i higijenska ispravnost mlijeka na području mljekare Zenica u 2006 godini, Neum
3. Zdravko Šumić: „Fizičke osobine mlijeka.“ Dostupno na: <http://www.tehnologijahrane.com/enciklopedija/fizicke-osobine-mlijeka>
Pristupljeno: 17. 03. 2015.
4. R. Božanić, I. Jeličić i T. Bilušić: „Analiza mlijeka i mliječnih proizvoda.“ Priučnik (2012). Dostupno na: <http://www.tehnologijahrane.com/knjiga/analiza-mlijeka-i-mlijecnih-proizvoda> Pristupljeno: 18.03.2015.
5. „Proizvodnja i prerada mlijeka“ Tehničke upute. Prehrambena industrija Sarajevo (2008). Dostupno na: http://www.fmoit.gov.ba/download/Proizvodnja_i_prerada_mlijeka.pdf Pristupljeno: 18.03.2015.
6. T. Lovrić: „Procesi u prehrambenoj industriji s osnovama prehramenog inženjersva“
Dostupno na: <http://www.hinus.hr/wp-content/knjige/2011/10/PROCESI-U-PREHRAMBENOJ-INDUSTRIJI.pdf> Pristupljeno: 18.03.2015.

-
7. D. Prokić: "Primena tabele za svođenje gustine mleka na referentnu temperaturu od 20°C"
Dostupno na: <http://search.tb.ask.com/search/GGmain.jhtml?searchfor=gustina+mlijeka&ts=1426683150232&p2=ČBBQČxdm007ČS12281Čba&n=781ae0&ss=sub&st=sb&ptb=567D236A-AB3E-4067-BDA6-0F5CEF2A178C&si=Cluhwp6hncQCFZMZtAodl2kA8w&tpr=sbt>
Pristupljeno: 18.03.2015.
 8. Lj. Sretenović, S. Aleksić, D. R. Muslić, M. M. Petrović, V. Partelić, R. Beskorovajni i R. Đedović: "Dobijanje mleka i mesa sa osobinama funkcionalne hrane." Zbornik naučnih radova. Vol. 15 br. 3-4 (2009)
 9. „Pravilnik o sirovom mlijeku“ Službeni glasnik BiH.
Dostupno na: http://www.fsa.gov.ba/fsa/images/pravni-propisi/bs-Pravilnik_o_sirovom_mlijeku_21-11.pdf
Pristupljeno 19. 03. 2015.

PROCJENA MOGUĆNOSTI PRIMJENE TLA U POLJOPRIVREDNE SVRHE SA ASPEKTA SADRŽAJA TEŠKIH METALA I BLIZINE INDUSTRIJSKIH OBJEKATA

Jozo Tunjić^a, Amira Cipurković^b, Vahida Selimbašić^c

Kratak sadržaj

Ekosistemi tuzlanskog regiona su decenijama bili pod utjecajem teških metala i ostalih polutanata emitovanih iz industrijskih postrojenja hemijske industrije i termoenergetskih objekata. Zbog toga zemljišta u ovim područjima mogu biti kontaminirana prekomjernim količinama teških metala, što predstavlja posebnu opasnost ako se tlo koristi za proizvodnju hrane. U ovom radu je istražena raspodjela teških metala prisutnih u uzorcima tla prikupljenih sa obala rijeke Jale, njenom dužinom od TE Tuzla do ušća u Spreču. Uzorkovanje tla je vršeno u blizini industrijskih objekata na mjernim mjestima uzvodno i nizvodno od mogućih izvora zagađenja. Dio ispitivanog tla na obalama rijeke Jale bliže njenom ušću intenzivno se koristi za poljoprivrednu proizvodnju. U cilju definisanja kategorije tla istraživanog područja korištenog za poljoprivrednu proizvodnju, određen je stepen zagađenja tla prisutnim metalima. Na temelju dobivenih rezultata utvrđeno je da se ispitivano tlo može klasificirati u: I klasu (na temelju zagađenja kadmijem) II klasu (na temelju stepena zagađenja kobaltom, olovom i cinkom); III klasu (na temelju stepena zagađenja kromom); odnosno V klasu (na temelju stepena zagađenja niklom i živom). Zbog ekstremnog zagađenja tla niklom i živom, a u cilju očuvanja zdravlja ljudi i cjelokupnog ekosistema, potrebno je obustaviti poljoprivrednu proizvodnju, poduzeti mjere za remedijaciju tla ili pristupiti njegovoj prenamjeni.

Ključne riječi: teški metali, tlo, poljoprivredna proizvodnja

^a Općina Lukavac, Lukavac, Bosna i Hercegovina,

^b Odsjek za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Tuzli, Bosna i Hercegovina

^c Odsjek za zaštitu okoline, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Tuzli, Bosna i Hercegovina

Abstract

Ecosystems of Tuzla region were under the influence of heavy metals and other pollutants emitted from industrial plants of chemical industries and thermo power objects for several past decades. That is a reason why soils of these areas may be contaminated by heavy metals, which is very dangerous in case of using these areas for food production. In this paper we investigated distribution of heavy metals in soil samples collected from banks of Jala River, from TPS Tuzla to its intake in Spreča River. Soil sampling was done near industrial objects at measurement points upstream and downstream from possible source of pollution. Some areas of investigated soils at Jala river banks closer to its – is intensively used for agricultural production. The degrees of soil pollution by metals were calculated in the aim of defining soil category at this area. Obtained results showed that investigated soils may be classified in: I class (on the basis of Cd pollution); II class (on the basis of Co, Pb and Zn); III class (on the basis of Cr pollution); and V class (on the basis of Ni and Hg pollution). Because of extremely soil pollution by nickel and mercury, in the aim of human health care and the entire ecosystem, it is necessary to suspend agricultural production and take measures to remediate soil or access to its conversion.

Key words: heavy metals, soil, agricultural production

1. UVOD

Tlo je osnovni prirodni, ali teško obnovljiv, resurs i zajedno sa vodom, zrakom i živim svijetom čini ekosistem. Njegova primarna namjena je proizvodnja hrane i sirovina. Kako se broj stanovnika na zemlji povećava, povećavaju se i potrebe za većom količinom hrane. S druge strane, razvoj industrijske proizvodnje, izgradnja naselja i putne infrastrukture, klimatske promjene i onečišćenje tla prouzročile su znatno smanjenje poljoprivrednih površina.

Zagađivanje tla teškim metalima i njihovo štetno djelovanje na okoliš predstavlja jedan od najvećih utjecaja na urbane regije u cijelom svijetu. Na području TK razvoj industrijske proizvodnje uticao je na povećanje broja izvora zagađenja, čemu su uveliko doprinijele hemijska i druge industrije. Proizvodnja energije u TE Tuzla utječe negativno na okolinu, zbog zagađivanja zraka, tla i vode usljed sagorijevanja uglja i odlaganja ostataka. Velike količine vode koriste se za transport šljake i pepela a veći dio se ispušta u rijeku Jalu kao otpadna voda. TE Tuzla je nekoliko godina nakon puštanja u rad direktno ispuštala šljaku i pepeo u vodotok rijeke Jale, koji se usljed čestog izlivanja vode iz korita rijeke, u velikoj mjeri deponovao na području koje je predmet istraživanja.

Osnovni oblik doline Spreče postao je za vrijeme prvog preoceanskog nabiranja i dobio dinarski pravac (Katzer; 1906). Za vrijeme eocena teritorij Bosne i Hercegovine je bio pod morem, a u drugoj polovini tercijera dolazi do formiranja kopna. Na pedološkoj karti sekcije Tuzla-3 (Slika 1.1), gledajući nizvodno od toka Jale, na desnoj obali, proteže se mineralno - močvarno – oglejeno karbonatno tlo, a na lijevoj obali smeđe karbonatno glejno (glinovito) tlo. Ova tla imaju slabu prirodnu dreniranost i visok stepen zamočvarenosti a sadržaj humusa im je sličan sadržaju humusa smeđih degradiranih glejnih tala. Uzrok zamočvarenosti je površinska i osrednje duboka donja voda. Nalaze se pod livadama i pašnjacima, a ukoliko su pod oraničnim kulturama izvršeno je površinsko odvodnjavanje.



Slika 1.1. Pedološka karta tla sekcije Tuzla-3

Ispitivano područje nalazi se u pojasu umjereno kontinentalne klime, čiji utjecaj dolinom rijeka Bosne i Spreče dolazi iz Panonske nizije. Osnovne odlike umjereno kontinentalne klime su oštre zime i topla ljeta. Srednja godišnja temperatura se kreće od 9.0°C do 10.6°C, a godišnja prosječna godišnja količina padavina iznosi 880 l/m². Temperaturne amplitude su znatne, a četiri godišnja doba su jasno izražena. U ovom tipu klime relativna vlažnost i oblačnost imaju ljetni minimum i zimski maksimum. Srednja relativna vlažnost zraka se kreće oko 80% što su normalne vrijednosti srednje relativne vlažnosti zraka za navedeno klimatsko područje. Pojava temperaturne inverzije se odražava na pojavu magle, tako da je broj dana sa maglom čest. Prema podacima meteorološke stanice Tuzla, oblik ruže vjetrova (učestalost, pravac i srednja brzina vjetrova) zavisi od konfiguracije terena. Dominantni su sjeveroistočni i zapadni pravci vjetrova.

Onečišćenje okoliša teškim metalima predstavlja ozbiljan problem moderne ekologije u mnogim zemljama svijeta, kao i kod nas.

Kritičnu grupu elemenata, koji su indikatori zagađenosti životne sredine, predstavljaju: olovo (Pb), kadmij (Cd), arsen (As), nikl (Ni), cink (Zn), bakar (Cu) i drugi teški metali. Mnogi metali su kancerogeni (As, Be, Cd, Cr) ili izazivaju razne druge bolesti. S druge strane, neki teški metali, kao što su: željezo (Fe), mangan (Mn), bakar (Cu), cink (Zn), molibden (Mo), kobalt (Co) i vanadij (V) pripadaju skupini esencijalnih elemenata i u malim količinama su neophodni za mnogobrojne

funkcije u živim organizmima. Neesencijalni teški metali, kao što su Pb, Cd, Ni, Cr, As i Hg, ispoljavaju toksične efekte u veoma niskim koncentracijama. Naj-opasnijim se smatraju olovo, kadmij i živa koji uopšte nisu potrebni živim organizmima. Pri većim koncentracijama ispoljavaju toksične efekte i, ukoliko se uključe u lanac ishrane, predstavljaju veliku opasnost za zdravlje životinja i čovjeka. Neki teški metali se mogu akumulirati u pojedinim dijelovima ljudskog organizma.

Distribucija teških metala pod utjecajem antropogenih aktivnosti uzrokuje različite i često nepredvidive ekološke posljedice. S obzirom da porast koncentracije teških metala u zraku, vodi i tlu predstavlja tako veliku opasnost za zdravlje ljudi, neophodno je njihovo dospijevanje u okoliš iz antropogenih izvora spriječiti ili bar kontrolisati, kako bi se izbjegli njihovi štetni efekti na okoliš, a posebno na čovjeka.

Teški metali u okoliš dospjevaju iz različitih antropogenih izvora, kao što su: stajsko đubrivo (Cu, Zn), komunalna otpadna voda, komunalni muljevi koji se koriste u poljoprivredi, poplavne vode bogate metalima, sredstva za zaštitu biljaka (Hg, Cu, Pb, Mn, Zn, As), sagorijevanje fosilnih goriva i dr.

Teški metali u okolišu su nerazgradivi i ne iščezavaju, već se kreću kroz ekosistem i imaju svoj biogeochemijski ciklus. Poznavanje mehanizama tokova teških metala u ekosistemu, kao i njihovog metabolizma u živim organizmima je od velikog ekološkog i praktičnog značaja. Metali, naročito u jonskom obliku, ne samo da su u određenim koncentracijama toksični, nego pri kombinovanom djelovanju mogu imati kumulativne ili sinergističke efekte. Prema uticaju na okoliš elementi mogu biti netoksični; toksični, ali teško topivi ili rijetki i veoma toksični i lako dostupni (Tabela 1.1).

Nekritični elementi
Na, K, Mg, Ca, H, O, N, C, P, Fe, S, Cl, Br, F, Li, Rb, Sr, Al, Si
Toksični ali teško topivi ili rijetki
Ti, Hf, Zr, W, Nb, Ta, Re, Ga, La, Os, Rh, Ir, Ru, Ba,
Veoma toksični i relativno lako dostupni
Be, Co, Ni , Cu, Zn , As, Se, Te, Pd, Ag, Cd, Cr , Au, Hg , Tl, Pb , Sb, Bi, Pt

Tabela 1.1. Grupiranje hemijskih elemenata na osnovu njihove rastvorljivosti, učestalosti i toksičnosti u okolišu (Banović, Arpadžić, 2000)

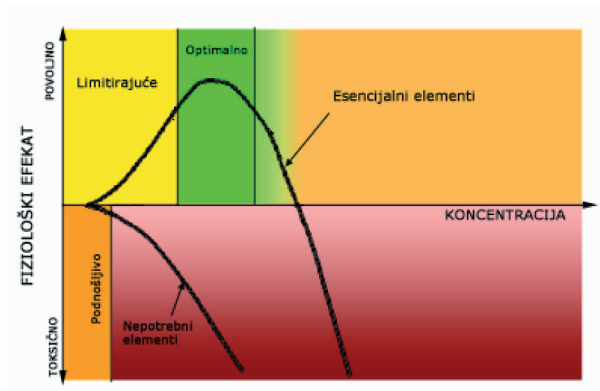
Jedan od glavnih principa otrovnog djelovanja supstanci na organizme je da ne postoje toksični i netoksični spojevi, nego da postoje samo opasne ili neopasne koncentracije ovih spojeva (Slika 1.2.) U principu fiziološki efekti esencijalnih teških metala rastu sa porastom njihove koncentracije u granicama optimalnog djelovanja. Svaki biološki sistem ima sposobnost da reguliše proces izmjene materije u području između donje i gornje granice optimalnog djelovanja koncentracija nekog metala ili drugog elementa (područje tolerancije).

Sistem toleriše teške metale u tim granicama, a izvan njih regulacija i tolerancija metala se narušava i javljaju se fiziološki poremećaji. Ako su koncentracije teških metala (esencijalnih i neesencijalnih) veće od granice tolerancije, onda metali ispoljavaju različite toksične efekte, što zavisi od nivoa koncentracije i vrste metala, vrste organizma, faze njegovog ontogenetskog razvića i drugih ekoloških faktora.

Aktivnost teških metala, posebno iz antropogenih izvora, uvjetovana je nizom faktora koji mogu bitno utjecati na njihovu mobilnost i dostupnost biljkama. Posebno se izdvajaju tri faktora: reakcija tla - pH vrijednost, sadržaj organske materije - P A H i količina koloidne gline u tlu.

Reakcija tla (pH vrijednost) ima presudan utjecaj na dostupnost teških metala. Na temelju ranijih istraživanja (Goletić, 2001), pH zemljišta znatno utječe na adsorpcijsko-desorpcijske procese. Tako po pravilu, u kiseloj sredini se zbog djelovanja H^+ jona, oslobađaju veće količine teških metala u zemljišni rastvor, što dovodi do njihove veće akumulacije u biljkama. Pored sadržaja koloidne gline i veći sadržaj humusa u tlu utječe na sadržaj i mobilnost formi teških metala, zbog obrazovanja njihovih helatnih kompleksa.

U Tabeli 1.2. navedene su, prema Pravilniku o utvrđivanju dozvoljenih količina i opasnih tvari u tlu i metode njihovog ispitivanja, granične vrijednosti teških metala (u mg/kg) u zavisnosti od teksture tla (*Službene Novine F BiH, broj 72/09*).



Slika 1.2. Fiziološki efekti esencijalnih i neesencijalnih metala u ovisnosti od koncentracije - Parcelsusov princip toksičnosti

Metal	Pjeskovito tlo	Praškasto ilovasto tlo	Glinovito tlo	Tlo za organsku proizvodnju
Kadmij (Cd)	0,5	1	1,5	1
Nikl (Ni)	30	40	50	30
Olovo (Pb)	50	80	100	30
Cink (Zn)	100	150	200	150
Krom (Cr)	50	80	100	-
Živa (Hg)	0,5	1	1,5	1
Kobalt (Co)	30	45	60	20

Tabela 1.2. Granične vrijednosti teških metala u zavisnosti od teksture tla (mg/kg)

Na temelju stepena zagađenja, tlo za poljoprivrednu proizvodnju klasificira se u pet klasa (Bašić i sar. 1998, Tabela 1.3). Stepem zagađenja (SZ) tla koje se koristi za poljoprivrednu proizvodnju, izračunava se prema formuli:

$$SZ (\%) = (C_M / C_{M(\text{granično})}) \times 100$$

gdje je:

C_M - koncentracije teških metala u tlu(mg/kg)

$C_{M(\text{granično})}$ - granične vrijednosti koncentracije teških metala u tlu (mg/kg)

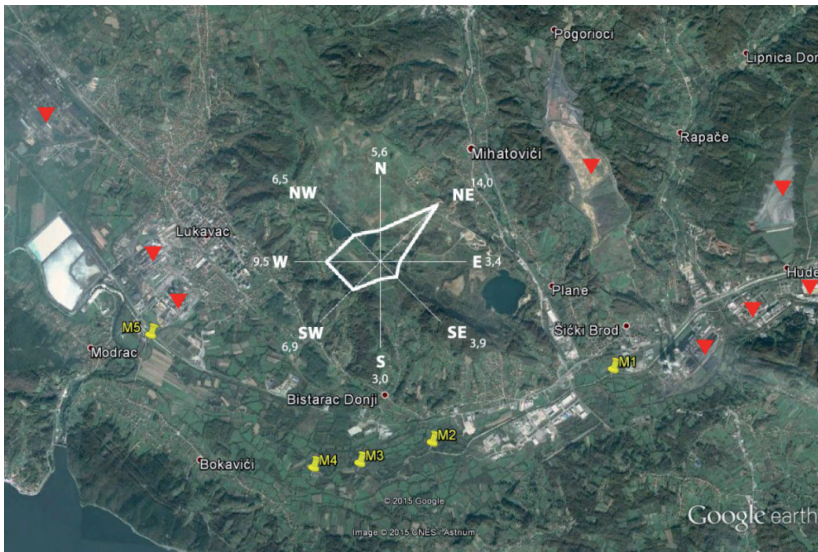
Klasa	Definicija klase
I	SZ < 25% , čisto tlo, pogodno za poljoprivrednu proizvodnju
II	SZ = 25 - 50 % , tlo povećanog zagađenja, uzgoj biljaka uz neopходу zaštitu od imisije teških metala
III	SZ = 50 -100%, tlo velike zagađenosti, uzgoj biljaka uz pojačane mjere zaštite imisije teških metala
IV	SZ = 100-200%, zagađeno tlo i nepogodno za uzgoj biljaka, nužne mjere sanacije
V	SZ > 200%, ekstremno zagađeno tlo, zabrana uzgoja biljaka za humanu i animalnu upotrebu, provesti cjelovite mjere sanacije i rekultivacije.

Tabela 1.3. Klasifikacije tla za poljoprivrednu proizvodnju

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Izbor lokaliteta

Cilj ovog istraživanja je utvrđivanje sadržaja i distribucije teških metala u tlu na obalama rijeke Jale, a u blizini industrijskih objekata, u aprilu 2012.. Uzorkovanje je vršeno na mjernim mjestima uzvodno i nizvodno od mogućih izvora zagađenja. Izbor pet lokaliteta za uzorkovanje izvršen je na osnovu udaljenosti od energetske i industrijske objekata, potencijalnih izvora zagađenja (TE Tuzla, Polihem Tuzla, Sisecam Soda Lukavac, FC Lukavac, Deponija Divkovići 2, Deponija Hudeč, Gikil Lukavac). Svi uzorci su uzeti u blizini korita rijeke Jale, na udaljenosti do 50 metara. Pregled položaja mjesta uzorkovanja (M1-M5) i mogućih izvora zagađenja prikazani su na slici 2.1.



Slika 2.1. Pregled lokacija mjesta uzorkovanja i mogućih izvora zagađenja

2.2. Uzorkovanje tla

Metodologija uzorkovanja tla izvršena je prema Upustvu o postupku, radnjama i uslovima za vršenje kontrole plodnosti tla (Službene novine FBiH br. 72/09). Uzorci tla za analizu uzimani su u plodonom sloju tla, na dubini između 15 cm i 30 cm; na svakoj lokaciji, lopatom se vršio iskop pet rupa promjera 30 - tak cm i dubine do 35 cm, pod kosinom od oko 70 stupnjeva. Svako mjesto uzorkovanja je uz pomoć plastičnog noža očišćeno radi sprečavanja sekundarne kontaminacije. Pojedinačni uzorci su sa svih pet mjesta uzimani pomoću plastične lopatice; od kojih je napravljen jedan prosječan uzorak težine oko 1500 g. Poslije uzimanja uzoraka na svakoj lokaciji, pribor i alat je temeljito očišćen od ostataka tla. Uzorci sa svih lokaliteta su pohranjeni u polivinilne vrećice. Vlažni uzorci su istreseni u plastične tacne, usitnjeni prstima do agregata 1-2 cm i stavljeni na zrak da se osuše.

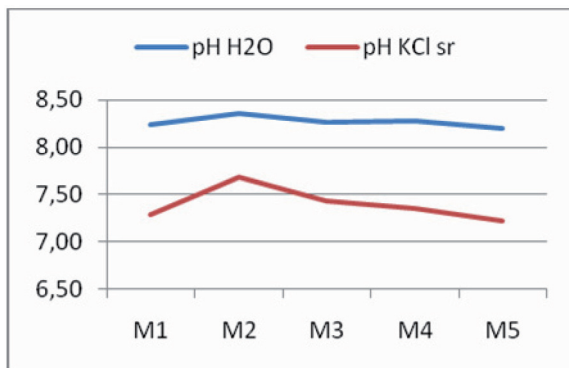
2.3. Priprema uzoraka i određivanje koncentracije metala metodom ICP-OES

Predtretman uzoraka zemljišta izvršen je uklanjanjem grube vlage i prosijavanjem uzoraka. Nakon sušenja na sobnoj temperaturi (zrakosuhi uzorci) uzorci su usitnjeni u porculanskom tarioniku uz prethodno uklanjanje biljnih ostataka i skeleta. Usitnjeni uzorci su prosijani na sistemu sita tipa „Fritsch“ promjera otvora 0,2 mm. Usitnjavanje je izvršeno zbog dobijanja višehomogeniziranog uzorka iz kojeg se uzima poduzorak i poboljšanja efikasnosti djelovanja zlatotopke usljed povećanja dodirne površine. Uzorci su zatim podvrgnuti razaranju zlatotopkom. Koncentracije teških metala izmjerene su metodom ICP-OES-u kojom se određuje ukupan sadržaj pojedinog metala u tlu. Uzorci zemljišta razoreni su prema ISO standardu na sljedeći način: 0.5 g zrakosuhog tla u teflonskoj kiveti preliveno je sa 12 ml svježje pripremljene zlatotopke (1/3 HNO₃ + 2/3 HCl) i ostavljeno da stoji 16 sati na sobnoj temperaturi. Nakon razaranja, ekstrakti razorenih uzoraka filtrirani su u tikvice volumena 50 ml koje su potom dopunjene deioniziranom vodom do mjerne oznake. Koncentracije teških metala mjerene su iz ekstrakata tla na ICP-OES-u (uređaj Optima 2100 DV, Perkin-ELmer).

Za pripremu radnih standardnih rastvora na ICP – OES – u korišteni su multielementarni standardi njemačkog proizvođača Merck – CertiPUR koncentracija 100 mg/l i 1000 mg/l. Radni standardi su pripremani u tikvicama od 50 ml koje su 24 sata bile potopljene u 10 % HNO₃. Nakon mjerenja inteziteta signala nepoznate koncentracije u ispitivanim uzorcima, sa kalibracione krive je preračunata koncentracija određenog metala. Izbor talasnih dužina linija na kojima se vrši mjerenje svakog pojedinog metala zavisi od vrste ispitivanog materijala, odnosno od sastava osnove uzoraka i eventualnog postojanja interferencije.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Na Slici 3.1 prikazane su pH-vrijednosti ispitivanih uzoraka tla na odgovarajućim mjernim mjestima.

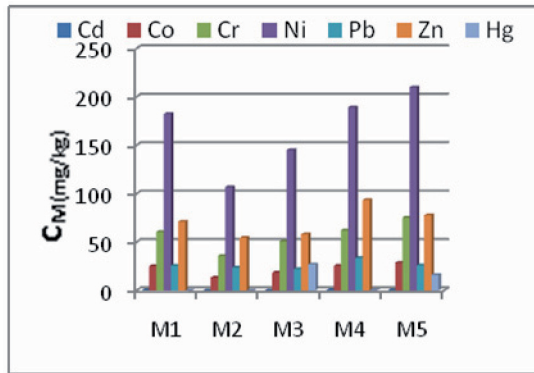


Slika 3.1. Vrijednosti pH(H₂O) i pH(KCl) na mjernim mjestima M1-M5

pH-vrijednosti tla od 8,20 - 8,36 u H₂O i 7,22-7,69 u KCl, što predstavlja neutralnu ili blago alkalnu sredinu, u kojoj je mobilnost teških metala ograničena.

Takođe je metodom rendgenske fluorescencije urađena analiza mineralogkog sastava ispitivanih uzoraka na uređaju marke *XRF Bruker F-4*. Rezultati dobiveni ovom metodom iskazani su kao maseni procentni udio oksida pojedinih elemenata. Srednje vrijednosti sadržaja CaCO₃, (preračunatog iz CaO) u istraživanom zemljištu iznosi 14,28; SiO₂ 55,53%; R₂O₃ (Al₂O₃ + Fe₂O₃) 18,48% a odnos SiO₂/R₂O₃ = 3,00. Prema klasifikaciji tla i na temelju prethodnih istraživanja (Pedološka karta Tuzla, Slika 2.1), ovo tlo pripada laporovitoj glini bajedelitskog sastava.

Sadržaj CaCO₃ u glinovitom tlu ovisi o vrsti gline. Tako laporovita glina sadži 5-15% CaCO₃, glinoviti laporac 15-35% CaCO₃, laporac 35-65% CaCO₃, krečnjački laporac 65-75% CaCO₃ i laporoviti krečnjak 75-95% CaCO₃. Na temelju dobivenih podataka o sastavu tla za klasifikaciju ispitivanog tla korištene su vrijednosti MDK za praškasto-iloasto tlo. Eksperimentalno dobiveni podaci o sadržaju metalnih jona u tlu na lokalitetima M1-M5 su prikazani na slici 3.2.



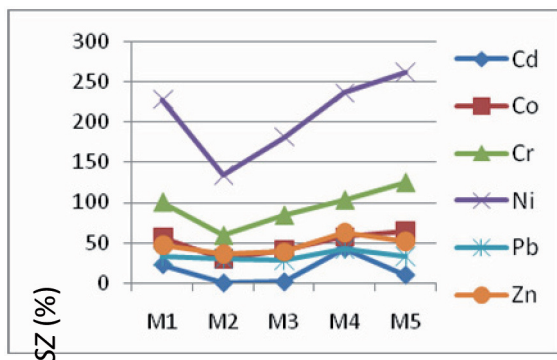
Slika 3.2. Koncentracije ispitivanih teških metala u tlu na mjernim mjestima M1-M5

Dobivene vrijednosti su komparirane sa MDK vrijednostima propisanim od strane Federalnog ministarstva poljoprivrede za praškasto-illovasto tlo i za poljoprivredno zemljište. Ukupna koncentracija svih teških metala najveća je na mjernom mjestu M_5 (533,38 mg/kg), na lokalitetu ušća Jale u Spreču. Izmjerena pH vrijednost na ovom mjernom mjestu je najmanja i iznosi 8,20. Najmanja ukupna koncentracija teških metala (234,12 mg/kg) je na mjernom mjestu M_2 , na kome je primijetna značajna degradacija tla usljed učestalih poplava. Koncentracija teških metala po mjernim mjestima se smanjuje sljedećim redoslijedom: $C_{M5} > C_{M1} > C_{M3} > C_{M4} > C_{M2}$. Ukupna koncentracija pojedinačno mjerenih teških metala, na svim mjernim mjestima iznosi 1765,35 mg/kg, a kreće se u rasponu od 0,93 mg/kg Cd do 833,06 mg/kg Ni. Redoslijed smanjenja koncentracije teških metala prikazan je sljedećim nizom:

$C_{Ni} > C_{Zn} > C_{Cr} > C_{Pb} > C_{Co} > C_{Hg} > C_{Cd}$ Koncentracije Ni, Co, Cr najmanje su na mjernom mjestu M_2 , zatim imaju trend rasta sve do mjernog mjesta M_5 , na kome je i najveća koncentracija ovih metala. Koncentracija Zn najveća je na mjernom mjestu M_4 , uzrokovana poljoprivrednim aktivnostima, a najmanja na mjernom mjestu M_2 . Olova najviše ima na mjernom mjestu M_4 , a najmanje na mjernom mjestu M_3 . Koncentracija Hg na mjernim mjestima $M_1 - M_2$ je 0,00 mg/kg, ali je značajno povećana na mjernim mjestima $M_3 - M_5$. Koncentracija Hg ovisna je o učestalosti i vremenskoj distanci plavljenja tla. Me-

tali čije koncentracije značajno prelaze dozvoljene propisane vrijednosti su nikel (2 puta) i živa (14,4 puta), dok su koncentracije ostalih metala u okviru MDK (osim Cr na M4 i M1).

Na osnovu sadržaja pojedinih metala, izračunat je SZ metalima ispitivanog tla, (prikazan na slici 3.3. za sve metale osim najvećeg, za živu), i izvršena klasifikacije tla istraživanog područja.



Slika 3.3. Stepen zagađenja ispitivanog tla teškim metalima na mjernim mjestima

Ukupni stepen zagađenja istraživanog tla kreće se od 15,50 % za kadmij do 1444,30 % za živu, i prikazan je sljedećim nizom:

$$S_{Hg} > SZ_{Ni} > SZ_{Cr} > S_{Co} > SZ_{Zn} > SZ_{Pb} > SZ_{Cd}$$

Na temelju dobivenih rezultata utvrđeno je da se ispitivano tlo može klasificirati u: I klasu (na temelju zagađenja kadmijem) II klasu (na temelju stepena zagađenja kobaltom, olovom i cinkom); III klasu (na temelju stepena zagađenja kromom); odnosno V klasu (na temelju stepena zagađenja niklom i živom).

Na temelju dobivenih rezultata, uzimajući u obzir klimatske karakteristike ispitivanog područja (padavine i struju vjetrova), dosadašnja istraživanja (Ćipurković i sar., 2014;), položaj lokaliteta u odnosu na industrijske objekte koji u svom proizvodnom procesu spaljuju fosilna goriva kao i njihovu udaljenost od mjesta uzorkovanja i primjenu vještačkih đubriva u poljoprivrednoj proizvodnji, može se konstatovati da su vjerovatni izvori zagađenja tla teškim metalima sljedeći: indu-

strijska postrojenja u kojima se vrši sagorijevanje fosilnih goriva (naročito nikla), ostali objekti hemijske industrije koji su intezivno radili u proteklom periodu (Polihem, Hg), primjena vještačkih đubriva i pesticida u poljoprivrednoj proizvodnji (Zn i Hg), te blizina saobraćajnica (Pb).

ZAKLJUČCI

Na temelju dobivenih rezultata istraživanja može se pouzdano zaključiti da je zagađenje živom posljedica dugogodišnjeg rada pogona elektrolize u Polihemu Tuzla, a da zagađenje cinkom i kromom može biti i geogenog i antropogenog porijekla. S ciljem zaštite podzemnih voda neophodno je izvršiti dodatna istraživanja kako bi se detaljnije utvrdio sadržaj teških metala na više dubina, kao i definirati strukturu tla po dubini. Zbog ekstremnog zagađenja tla niklom i živom, a u cilju očuvanja zdravlja ljudi i cjelokupnog ekosistema, potrebno je obustaviti poljoprivrednu proizvodnju, poduzeti mjere za remedijaciju tla ili pristupiti njegovoj prenamjeni.

LITERATURA

1. Banović, R., Arpadžić, E., (2000), Zaštita okolice, Infograf, Tuzla.
2. Bašić F., Kisić I., Mesić M., Butorac A. (1998), Studija stanja i projekt rekultivacije tla isplačne jame Okoli 53, Agronomski fakultet, Zagreb.
3. Cipurković, A. Tunjic, J. Selimbasic, V. Djozic, A. Trumic, I. (2014), Assessment of Heavy Metal Distribution and Contamination in Soils at Jala River Banks, European Journal of Scientific Research, 127(4) 392-405.
4. Goletić, Š. (2001), Teški metali u tlu, Univerzitet u Zenici, Zenica.
5. Katzer, F. (1906), Geološka karta BiH, Sarajevo
6. Pravilnik o utvrđivanju dozvoljenih količina i opasnih tvari u tlu i metode njihovog ispitivanja, Službene Novine FBiH, broj 72/09.
7. Zavod za Agropedologiju Sarajevo (1972), Pedološka karta Jugoslavije.

ODREĐIVANJE FIZIKALNO – HEMIJSKIH KARAKTERISTIKA ULJA ČOROKOTA DOBIVENOG HLADNIM PREŠANJEM

Husejin Keran¹, Melisa Ahmetović¹
Anela Skenderović², Maida Šljivić Husejnović²

Sažetak

Razvojem svijesti kod ljudi o načinu zdravog života i potrebi da konzumiraju hranu sa pozitivnim efektom na zdravlje, tj. hranu bogatu štitnim komponentama, shodno s tim se unapređuje i proces proizvodnje ulja. U skladu s tim, pojavila se i potreba za proizvodnjom jestivih nerafiniranih ulja, kako bi se sačuvale i zaštitile njegove prirodne i visoko vrijedne komponente. Biljna ulja su postala važan sastojak kvalitetne ishrane, zbog promoviranja zdravstvenih efekata esencijalnih masnih kiselina, fenolnih jedinjenja, karotenoida, tokoferola i dr. Iako su jestiva ulja bogat izvor masnih kiselina i bioaktivnih sastojaka, obradom i rafinacijom dolazi do gubitaka u hranjivoj vrijednosti ulja.

U ovom radu su ispitane fizičko – hemijske karakteristike ulja čorokota dobivenog hladnim prešanjem. Rezultati pokazuju njegova svojstva i vrijednosti koja će se postupkom hladnog prešanja sačuvati.

Ključne riječi: čorokotovo ulje, fizičke karakteristike, hemijske karakteristike, hladno prešanje.

¹ Tehnološki fakultet Tuzla, Bosna i Hercegovina

² Farmaceutski fakultet Tuzla, Bosna i Hercegovina

1. UVOD

Da bi jestiva nerafinirana ulja sačuvala svoja specifična svojstva, karakteristična za sirovinu, proizvode se po specijalnoj tehnologiji u malim pogonima, tzv. mini uljarama, na uređajima malog ili srednjeg kapaciteta preradom sirovine iz regionalnog okruženja. To podrazumjeva dobijanje ulja iz sjemena isključivo mehaničkim cijedenjem. Po završenom prešanju ulja se dodatno prečišćavaju filtracijom ili sedimentacijom, dok naknadno poboljšanje kvaliteta ulja primjenom procesa rafinacije nije dozvoljeno. Zahvaljujući vrsti sirovine, i u odsustvu rafinacije, u ulju su sačuvani veoma bitni kontituitivni elementi, te se jestiva nerafinirana ulja znatno razlikuju od rafiniranih po izgledu, boji, aromi (mirisu, ukusu), hemijskom sastavu, nutritivnoj vrijednosti i održivosti.

U ovom radu ispitana su hemijska i fizička svojstva ulja čorokota dobivena hladnim prešanjem.

Ulje čorokota ili kako se još zove ulje crnog kumina je ulje koje se koristi hiljadama godina. Smatra se korisnim u tolikoj mjeri da može da izliječi sve osim smrti. Sadrži više od 100 aktivnih sastojaka od kojih su neki: vitamini B kompleksa, folna kiselina, minerali gvožđa, kalcijuma, cinka, bakra, fosfora, omega-3 masnih kiselina itd. Za dobijanje ovog ulja koriste se zrele sjemenke crnog kima (*Nigella Sativa*) koje se postupkom hladnog cijedenja prešaju i dobiva se željeno ulje. Hladno prešano ulje dobiva se mehaničkim cijedenjem sjemena za razliku od industrijskog dobivenog ulja koje se dobiva hemijskim postupkom prilikom kojeg se sjeme uljarice potapa u heksan, derivat nafte te ovim postupkom u potpunosti zadržava sve hranjive sastojke iz sjemena, prije svega esencijalne masne kiseline, kojima sjeme prirodno obiluje. Kao nusproizvod prešanja nastaje pogača koja se može mljeti i koristiti za daljnju preradu u različite prehrambene proizvode ili kao stočna hrana.

Karakteristike ulja i masti određuju se fizikalnim i hemijskim metodama, kojima se upoznaju njihov sastav i osobine, te se vrši njihova identifikacija. Na osnovu fizikalnih i hemijskih analiza može se odrediti kvalitet, njihova primjena u ljudskoj ishrani i u tehničke svrhe. U ovom radu u okviru fizičkih osobina određivane su sljedeće karakteristike:

- a) Viskozitet
- b) Vrelište
- c) Indeks loma masnih kiselina
- d) Površinska napetost

Za ispitivanje, određivanje i identifikaciju hemijskih svojstava ulja ćurokota određivani su:

- saponifikacijski broj
- kiselinski broj

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijal i metode

U ovom radu ispitivane su sljedeće fizičke karakteristike:

- viskozitetni broj – određivan uz pomoć Oswaldowog viskozimetra, a temelji se na mjeranju istjecanja tekućine kroz kapilaru (zabilježi se vrijeme kad razina tekućine stigne od gornjeg meniskusa (meniskusa A) do donjeg meniskusa (meniskusa B)).

Instrument se prvo baždari tekućinom poznatog viskoziteta kao što je čista (deionizirana) voda. Poznavajući viskozitet jedne tekućine lako se izračuna viskozitet druge

$$\eta_1 = \eta_2 \cdot \frac{\rho_1 t_1 \rho_2 t_2}{\rho_2 t_2}$$

η_1 – viskozitet ispitivane tečnosti;
 η_2 – viskozitet vode

$$\rho_1 t_1 \rho_2 t_2$$

- površinska napetost – određivana metodom stalagmometra. Metoda za brzo utvrđivanje relativne napetosti površine temelji se na brojanju kapljica potrebnih za izlivanje određenog volumena tekućeg uzorka iz stalagmometra, najprije standardne tečnosti a zatim ispitivane tečnosti.

Gdje je:

- σ – površinska napetost ispitivane tečnosti na zadatoj temperaturi
- ρ_2 – površinska napetost vode na zadatoj temperaturi – tablični podatak
- η_1 – broj kapi ispitivane tečnosti
- η_2 – broj kapi referentne tečnosti
- ρ_1 – gustina ispitivane tečnosti
- ρ_2 – gustina vode

– *vrelište*

– *indeks loma masne supstance* - određivan uz pomoć refraktometra, i korišten za određivanje identifikacije, čistoće te praćenje procesa katalitičke hidrogenizacije i izomerizacije.

U okviru hemijskih osobina određene su :

– *saponifikacijski broj* - Saponifikacija masti i ulja se vrši pomoću alkoholnog rastvora kalijum-hidroksida poznatog titra, a višak neutrošenih alkalija se retitrira rastvorom hlorovodonične kiseline. Saponifikacioni broj (Sb) predstavlja broj mg KOH koji je potreban za potpunu saponifikaciju (slobodnih i estarski vezanih) masnih kiselina u 1 g masti ili ulja.

$$\text{saponifikacijski broj} = 28,05 \times (V_b - V_u) / \text{masa biljnog ulja (g)}$$

V_b je utrošak 0,5 M hloridne kiseline za slijepu probu (bez procesa neutralizacije i saponifikacije)

V_u je utrošak 0,5 M hloridne kiseline za uzorak 1 mL 0,5 M hloridne kiseline odgovara 28,05 mg kalijeve lužine

– *Kiselinski broj* - Određivan je titracijom s kalijevom lužinom tačno poznate koncentracije gde dolazi do neutralizacije slobodnih masnih kiselina uz nastajanje kalijeve soli masnih kiselina. Titracija se odvija uz pomoć indikatora koji mijenja boju u trenutku kada kalijeva lužina neutralizira sve slobodne masne kiseline.

Kiselinski broj se računa prema formuli:

$$\text{kiselinski broj} = (V \times F \times 5,610) / m$$

V - volumen utrošenog 0,1 M kalijeve lužine u mililitrima

F - faktor 0,1 M kalijeve lužine (i obično je 1)

m - masa biljnog ulja u gramima

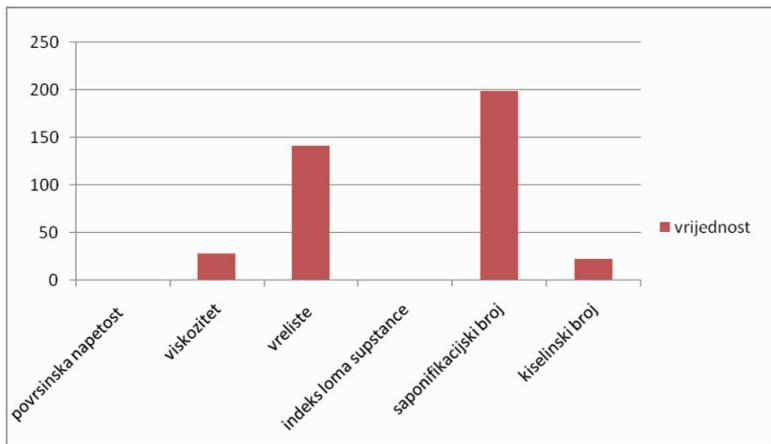
Broj 5,610 je broj kojim se množi volumen kako bi se dobili grami kalijeve lužine (1 mL 0,1 M kalijeve lužine sadrži 5,610 mg kalijeve lužine).

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Ulje čorokota (čurekota, čurokota) i njegovo sjeme (*Nigella Sativa*) koriste se već hiljadama godina. i vrijednosti njegovog djelovanja su dokazane kroz upotrebu od strane najvećih ljekara u historiji čovječanstva. Njegova svojstva odnosno njegove fizičke i hemijske karakteristike su ispitivane u ovom radu te tokom ispitivanja dobivene su sljedeće vrijednosti:

Pokazatelj	Vrijednost
površinska napetost	$\sigma = 0,12815 \text{ N/m}$
viskozitet	$\eta_1 = 28,152 \text{ Pa} \cdot \text{s}$
Vrelište	$T = 142 \text{ }^\circ\text{C}$
Indeks loma supstance	$n = 1,4745$
Saponifikacijski broj	$S_b = 199,27 \text{ mg KOH} / 1 \text{ g uzorka}$
Kiselinski broj	$K_b = 22,5522 \text{ mg KOH} / 1 \text{ g uzorka}$

Tabela 1. Fizičko – hemijske karakteristike čorokotovog ulja



Slika 1.

Grafički prikaz ispitanih fizičko – hemijskih karakteristika ćorokotovog ulja

S obzirom da se radi o ulju koje je dobiveno hladnim prešanjem a ne rafiniranim postupkom, ćorokotovo ulje sadrži veći broj niskomolekularnih masnih kiselina, veću dužinu ugljikovog lanca, veću količinu slobodnih masnih kiselina. Te s obzirom da sadrži veći broj niskomolekularnih masnih kiselina manje su viskozna od ostalih ulja koja sadrže masne kiseline veće molekularne težine.

4. ZAKLJUČAK

Hladno prešano ulje koje se dobija mehaničkim postupkom prešanja sjemena, za razliku od industrijski dobijenog ulja koje se dobija hemijskim postupkom prilikom kojeg se sjeme uljarice potapa u heksan, derivat nafte. Za razliku od industrijski dobijenog ulja, hladno prešano ulje u potpunosti zadržava sve hranjive sastojke, prije svega esencijalne masne kiseline, kojima ovo sjeme prirodno obiluje. Industrijski proizvedeno ulje, koje mora proći kroz najmanje 6 faza rafinacije, jer inače nije za ljudsku upotrebu, hladno prešano ulje je potpuno čisto i ne mora da prođe ni kroz jednu fazu rafinacije. U procesu industrijske rafinacije iz ulja se uklanjaju fosfolipidi, minerali, izbjeljivanjem se uklanjaju klorofil i beta karoten, a uništavaju se i korisne tvari poput tokoferola (vitamin E) i fitosterola. S druge strane hladnim prešanjem moguće je sačuvati optimalnu količinu korisnih tvari, a to

se naročito odnosi na esencijalne masne kiseline. Kako se ovdje radi o veoma korisnom čorokotovom ulju za čovjeka i njegovo zdravlje postupak dobijanja hladnim prešanjem igra veliku ulogu, čime i njegove fizičko- hemijske karakteristike ostaju iste.

5. LITERATURA

1. Čorbo Selma. Tehnologija ulja i masti. Poljoprivredno prehrambeni fakultet, Sarajevo, 2008.
2. Cvrk R. Tehnologija jestivih masti i ulja, Tehnološki fakultet Univerziteta u Tuzli, Materijali sa predavanja, 2013.
3. Swern D. Industrijski proizvodi ulja i masti po Baileyu, Nakladni zavod „Znanje“, Zagreb, 1972.
4. Characteristic of oils and nutrient contents of *Nigella sativa* Linn. and *Trigonella foenum-graecum* seeds. M. Abbas Ali, M. Abu Sayeed, M. Shahinur Alam, Mst. Sarmina Yeasmin, Astaq Mohnal Khan, Ida I. Muhamad, Bull. Chem. Soc. Ethip. 2012.
5. Stepanović Borivoje, Radanović Dragoja, Marković Mihajlo, Todorović Jovan, Komljenović Ilija. Tehnologija proizvodnje ljekovitih aromatičnih i začinskih biljaka, Banja Luka, 2001.
6. Devetak Zdravko. Ljekovito bilje od znanja do branja, Praktikum za berače ljekovitog bilja, Sarajevo, 2004.

INTERNET IZVORI

http://www.fsa.gov.ba/fsa/images/pravni-propisi/bs-Pravilnik_o_jestivim_biljnim_uljima_jestivim_biljnim_mastima_i_majonezama_21-11.pdf

Use of linseed oil in preventing peri-ileostomy skin excoriation. Saxena S, Suryawanshi S, Somashekar U, Sharma D. Indian J Gastroenterol. 2009 Sep-Oct;28(5):190-1.

PLASTENIČKA PROIZVODNJA PARADAJZA SORTE „BELLE“

Sead NOĆAJEVIĆ¹; Sabina BEGIĆ¹; Husejin KERAN¹;
Besim SALKIĆ¹; Mehmed SMAJIĆ¹

SAŽETAK

U plastenicima se kao glavne povrtlarske kulture najčešće uzgajaju: paradajz, paprika i krastavac. Interesovanje za proizvodnju u zatvorenom prostoru ovih biljnih vrsta u posljednje vrijeme značajno je poraslo. U vrijeme globalnih klimatskih promjena, koje se negativno reflektuju na živi svijet, uzgoj osjetljivih biljnih vrsta na otvorenom imaju za posljedicu smanjenih prinosa, te pristupa se plasteničkom načinu uzgoja, posebno povrtlarskih kultura. Plastenički način je preferiran, jer u tom slučaju imamo mogućnost kontrolisanja agrokoloških uvjeta (toplota, svjetlost, voda). U proizvodnji povrća u zaštićenim prostorima u dominantna kultura je paradajz i zauzima relativno velike površine. Paradajz (*Solanum lycopersicum*) je jednogodišnja vaskularna biljka iz porodice Solonaceae. Proizvodnja paradajza u posljednjoj deceniji pokazuje tendenciju širenja, posebno u zaštićenim prostorima gdje se može kontrolisati uzgoj. Proizvodnja se uglavnom organizuje u objektima bez dopunskog zagrijavanja, u dva ciklusa proljetnom i jesenjem, dok je mali broj savremenih objekata sa dopunskim zagrijavanjem gdje se može organizovati proizvodnja tokom cijele godine, kao što je proizvodnja u *Plantu doo*, Tuzla. U praksi je sve prisutnija ponuda velikog broja inostranih sorti i hibrida paradajza, tako da izbor sortimenta postaje jedan od najvažnijih uvjeta uspješne proizvodnje i postizanja visokih rentabilnih prinosa. Na osnovu navedenih činjenica, proizašao je cilj ovih istraživanja – odabiranje sorti i hibrida, sa njihovim karakteristikama u pogledu strukture prinosa, ujednačenosti i kvalitetu plodova. Proizvodnja povrtlarskih kultura je naročito uspješna poslije usjeva koji se rano skidaju kao što je salata, špinat, rotkvica itd. Uspješna proizvodnja paradajza kao drugog usjeva može se ostvariti sa sortama kratke vegetacije, kao što su sorte: Ivet F1, Minaret F1, Zagrebačka rana, Belle. Rana sorta „Belle“, danas najčešće zastupljena i uzgajana sorta, te pokazala se kao jedna

¹ Tehnološki fakultet, odsijek Agronomija, Univerzitet u Tuzli, Bosna i Hercegovina

od najprihvatljivijih od strane konzumenata. Standardni i najrasprostranjeniji rani hibrid paradajza kojeg odlikuje jednostavnost u uzgoju. Plodovi su težine od 200-220g savršeno okrugli. Boja je sjajno tamno-crvena, odličnog okusa, ujednačeni i nisu skloni pucanju. Najvažnija karakteristika ploda je izuzetno dugo skladištenje „shell life“ što ga svrstava na prvo mjesto kod proizvođača. Biljka je poluotvorenog rasta, ali s dovoljno lisne mase što omogućava konstantno i ravnomjerno zametanje pri stresnim uvjetima.

Ključne riječi: paradajz, plastenici, proizvodnja, sorte, „Belle

GREENHOUSE PRODUCTION OF TOMATO VARIETIES “BELLE”

Sead NOĆAJEVIĆ¹; Sabina BEGIĆ¹; Husejin KERAN¹;
Besim SALKIĆ¹; Mehmed SMAJIĆ¹

SUMMARY

In greenhouses as the main vegetable crops commonly grown: tomatoes, peppers and cucumber. Interest in the production of indoors these species in recent times has been significantly increased. At a time of global climate change, which reflected negatively on the living world, the cultivation of sensitive plant species in the open result in reduced yields, and access to the greenhouse method of cultivation, particularly vegetable crops. Greenhouse method is preferred, because in this case we have the ability to control agro-ecological conditions (heat, light, water). The production of vegetables in greenhouses in the dominant culture of the tomato and occupies a relatively large area. Tomato (*Solanum lycopersicum*) is a hardy vascular plant from the family Solonaceae. Tomato production in the last decade shows a tendency to spread, especially in protected areas where you can control the breeding. Production is mainly organized in the facilities without additional heating, in two cycles of spring and autumn, while

¹ Faculty of Technology, Agronomy engineering department, University of Tuzla, Bosnia and Herzegovina

a small number of modern facilities with additional heating where you can organize production throughout the year, as production in Plant Ltd. Tuzla. In practice, all the vast array of foreign tomato cultivars and hybrids, so the choice of cultivars one of the most important conditions of successful production and high cost-effective yield. Based on the above facts served the purpose of this research - the selection of varieties and hybrids, with their characteristics in terms of the structure of yield, uniformity and quality of the fruit. Production of vegetable crops is particularly successful after crops that are removed early as lettuce, spinach, radishes and so on. Successful production of tomatoes as a second crop can be achieved with short varieties of vegetation, such as varieties: Ivet F1, F1 minaret, Zagreb wounds, Belle. Early variety "Belle", today most common and cultivated varieties, and proved to be one of the most acceptable by consumers. Standard and most widespread early tomato hybrid which is characterized by simplicity in cultivation. The fruits have a weight of 200-220 perfectly round. Color is a glossy dark-red, tastes great, uniform and are not prone to cracking. The most important characteristic of the fruit is extremely long storage "shell life" which puts him in the first place by the manufacturer. The plant is semi-growth, but with enough foliage that provides a constant and uniform seeding in stressful conditions.

Keywords: tomato, greenhouses, production, varieties, "Belle

UVOD

Proizvodnja u zaštićenim prostorima je važna i brzorastuća komponenta agrobiznisa u razvijenih državama. Interesovanje za proizvodnju u zatvorenom prostoru povrtnarskih vrsta, a posebno paradajza u posljednje vrijeme značajno je poraslo, gdje u strukturi proizvodnje zauzima značajne površine. I kod nas takav vid proizvodnje je u porastu, a za to je posebno zaslužan Projekt MFR iz Francuske, i PREC-a iz Živinica (Udruženje porodica Porodični Ruralni Edukativni Centar - PREC Živinice, 20015.) u razvoju ruralnih sredina koje su se do tada bavile poljoprivredom koja nije bila manje rentabilna. Plastenički način je preferiran, imamo mogućnost kontrolisanja agroekoloških uvjeta (toplota, svjetlost, voda) (Kurtović, O., Lokvanjčić, L. 2011). U odnosu na pomenute agroekološke uvjete, paradajz se svrstava u usjeve sa srednjim zahtjevima. Njegova proizvodnja se uglavnom organizuje u platenicima bez dopunskog zagrijavanja, i to u dva ciklusa proljetnom i jesenjem. Mali je broj savremenih objekata sa dopunskim zagrijavanjem, gdje se može organizovati proizvodnja tokom cijele godine. U cilju ispunjavanja zahteva tržišta i omogućavanja većeg plasmata, proizvodnja se sve više odvija u zaštićenim prostorima, sa tendencijom širenja savremenih objekata sa regulacijom mikroklimata (Preduzeće "Plant" d.o.o. Tuzla). Ovakve karakteristike proizvodnje uz ogromna ulaganjaneminovno zahtevaju i primenu savremene tehnologije proizvodnje, visoku stručnost i znanje. U okviru tehnologije proizvodnje jedan od najvažnijih faktora je pravilan izbor hibridaza željeni cilj proizvodnje sa svim osobinama u pogledu prinosa, ujednačenosti plodova, dinamike sazrevanja, tolerantnosti i otpornosti, oblika i dijametra ploda, transportabilnosti i mogućnosti čuvanja, i dr. (Takač i sar., 2004). Stoga trenutno najviše se koriste inostrani hibridi paradajza.

MATERIJAL I METOD

Podaci za ovo istraživanje dobiveni su iz mjesta Savica okolica Zagreba, u platenicima visokog tipa bez dopunskog zagrijavanja. Dobiveni su podaci o površini platenika, strukturi, analizi tla, agroekološkim uvjetima, sorti paradajza (Belle i Mathias). Platenici su tipa B, koristi za proizvodnju na manjim površinama, za predsezonsku proizvodnju bez zagrevanja, ventilacija se obično izvodi samo kao pasivna, otvara-

njem vrata i bočnih stranica, upravljanje sistemom navodnjavanja/fer-tigacija (Kurtović, O., Lokvanjčić, L. 2011). Tlo je plodno, lakšeg mehaničkog sastava, dobre strukture, te prema analizama slabo kisele reakcije pH 6,0-6,5 što je vrlo pogodno za uspješnost i krajnje visok prinos. Veličina plastenika u kojima se uzgaja iznosi 50 x 10 x 4,5 m. Podaci se odnose za vegetacionu sezonu paradajza 2013. i 2014. godine, u proljetnom ciklusu gajenja. Sjetva sjemenog materijala vršena je u PVC kontejnerima. Sijanje je obavljeno u kvalitetnom supstratu (Klasmann). Paradajz u zatvorenom prostoru je osjetljiv na temperaturna kolebanja. Minimalna temperatura za klijanje je 10°C, a optimalna iznosi od 22-25°C, te klijanje traje od 4 -7 dana. Još jedan važan uvjet u procesu sjetve, a kasnije i u samom procesu uzgoja ove povrtarske kulture jeste vlažnost zraka, koja treba da se kreće u intervalima od 55- 65%. Pikiranje (presađivanje) je vršeno nakon što biljka razvije 1-2 prava lista, obično 20 dana nakon sjetve. Sadnja se vrši kada biljka formira 5-6 listova. Sadi se sredinom mjeseca aprila, sa razmakom između redova od 70 cm, te međurednom razmaku od 30-40 cm. Sadnja se obavlja na malč folije, gdje su prije svega postavljeni sistemi za navodnjavanje kap po kap, kako bi tokom cijele sezone biljka imala kvalitetno navodnjavanje i prihranu. U strukturi proizvodnje u plastenicima predusjev za paradajz je bila zelena salata (*Sativa lacutca*) i rotkvice (*Raphanus sativus*). Paradajz nikako ne treba uzgajati iza kultura iz porodice Solanaceae (paprika, patlidžan, krompir). Prije početka sadnje paradajza uzeti su uzorci tla, radi utvrđivanja hemijskog sastava tla. Što se tiče gnojidbe, koriste se razne kombinacije NPK mineralnih gnojiva. Pošto je uzgoj u punom razviću već posljednjih 13 godina, svake dvije do tri godine vrši se gnojidba stajskim đubrivom u količini od 40-50 t/ha (Pavlović, 1996). Što se tiče prihrane, rađena je na osnovu analize tla i preporuke agronoma. Najčešća prihrana vodotopivim gnojivima u sistemu navodnjavanja kap po kap. Za prihranjivanje se najčešće koristi KAN (200-300 kg/ha), ali je najbolje za prihranjivanje koristiti NPK gnojiva u obliku kristalonske formulacije koja je pristupačna biljci. Njega nasada sastojala se iz: pinciranja, dekaptacije, šišanje donjeg lišća i oplodnja. Pinciranje (otklanjanje zaperaka) vrši se redovno svakih par dana. Uklanjanjem zaperaka sprječava se crpeljenje dodatnih hranjiva, biljka ima održivi iz-

gled, smanjuje se mogućnost razvića fungičnih oboljenja i biljka ima veći pristup svjetlosti što je vrlo bitno.



Slika 1. Pinciranja, dekapacije, šišanje donjeg lišća

Dekaptacija (zalamanje vrha biljke) se vrši nakon razvijanja 6 do 7 rodova. Šišanje donjeg lišća se obavlja nakon ubjeranja prvog roda, te nakon toga se vrši prskanje fungicidima da se zaštite rane od napada uzročnika bolesti. Zbog poboljšavanja oplodnje, a smanjenog broja korisnih insekata (pčela, bumbara) u plastenike ubacuju kutije sa bumbarima koji pospješuju polinaciju (Denis, et.al 1979). Berba počinje skoro uvijek 90-120 dana od sadnje, ovisno od tretmana prema biljci. U početku se berba vrši svakih 4-5 dana, a kasnije češće svaki dan ili svaki drugi dan.

REZULTATI I DISKUSIJA

Paradajz je kultura koja pripada grupi povrtarskih vrsta sa dobro razvijenim korijenovim sistemom, za njegovu uspješnu proizvodnju u zaštićenim prostorima potrebno je odabrati plodna tla u kojima se nalaze na raspolaganju dovoljne količine pristupačnih hranjiva. Plodno tlo je posebno značajno ako se zna da mlada biljka rasada paradajza nakon presađivanja na stalno mjesto doživljava stres, te joj prema tome treba obezbijediti dovoljno hranjiva kako ona ne bi zaostajala u porastu i kako bi postigla visoke prinose. U plasteniku se zasađuje 10 redova sa po 125 biljaka u jednom redu ($10 \times 125 = 1250$ presadnica), što ukupno na površini od 500m² iznosi 1250 strukova. U tabeli su uneseni podaci nakon što je uzet prosjek po stabljici sortimenta i pomnožen sa količinom strukova na jedinici od 500m² (npr. 16,5 kg x 1250 kom. = 20,625). Plastenička površina u kojoj se vršio uzgoj pa-

radajza bilasa plodnimtlom, lakšeg mehaničkog sastava i dobre strukture. U tabeli 1. možemo vidjeti pH tla u plasteniku.

Lokacija	Godina	pH/H ₂ O	pH/KCl
Zagreb, Savica	2013.	6,11	6,32
	2014.	6,41	6,49

Tabela 1. pH tla u plastenicima na lokalitetu Savice, Zagreb

Prema analizama rađenim za dvije navedene godine utvrdilo se da je tlo slabo kisele reakcije pH 6,0-6,5 što odgovara zahtjevima ove uzgajane kulture. Površine pod zasadom paradajza dale su visoke prinose, dobrog kvaliteta. Za normalno funkcionisanje biljke i stvaranje uslova za ostvarenje visokih i kvalitetnih prinosa potrebno je obezbijediti odgovarajuću ishranu koja se najvećim dijelom sastoji iz prihranjivanja vodotopivim gnojivima koja se unose putem sistema za navodnjavanje "kap po kap" te folijarnoj ishrani. Prvo prihranjivanje obavlja se 15 – 20 dana nakon sadnje i to kombinacijom NPK 7:14:21 25-30 kg/1000m² + 10 kg KAN-a. Zalijevanje se obavlja svakih 10-12 dana sa 20-30 l vode/m² (Kljajić, et. al, 2009). Površina od 500m², koliko iznosi veličina jednog plastenika. Objekat je svakodnevno ventiliran. U plastenicima su se uzgajaladvahibrida (Belle i Mathias). Najkraći vegetacioni period utvrđen je kod hibrida Belle iznoso je prosjek 114 dana, dok je vegetacija kod hibrida Mathias iznosila je prosjek 116 dana, predstavljeno u tabeli 2., gdje obadva sortimenta pripadaju ranim sortama (Takač et. al, 1992).

Hibrid	2013.	2014.	Prosjek
Belle	115	113	114
Mathias	117	115	116

Tabela 2. Dužina vegetacionog perioda

Masa plodova predstavlja važnu komponentu prinosa, koja je uslovljena genetski i sortna je karakteristika (Pavlović, 1993). Plodovi uzgajani u plastenicima na lokalitetu Savice namjenjenisu za potrošnju

u svježem stanju. Rezultati istraživanja (tabela 3) pokazuju razlike između uzgajanih hibrida u pogledu mase plodova. Hibrid Belleobilno plodonosi te je doprinijelo je naglom širenju u zatvorenom prostoru (slika 2.). Prosječna masa ploda (216,25g) sa dobrom čvrstoćom, veliki, ujednačeni plodovi, dok je hibrid Mathias imao nešto krupniju masu ploda (prosjeak 255,5g) i odlikuje se kratkim internodijama (slika 3.).



Slika 2. Hibrid Belle



Slika 3. Hibrid Mathias

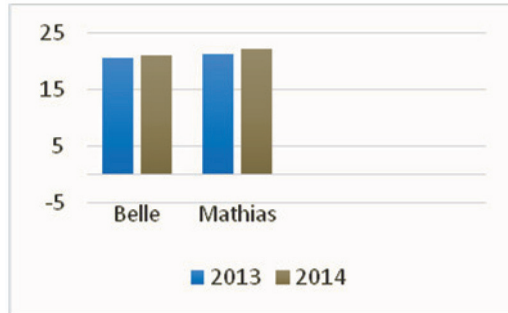
Jedna biljka (struk) hibrida Belle u prosjeku za godinu dana daje oko 15-17 kg, dok hibrid Mathias u prosjeku daje od 16-18 kg (Takač, et.al 1992). Od toga koliko će jedna biljka dati prinosa najviše ovisi od klimatskih uslova, način tretiranja (njega nasada) te od toga na kojem rodu završimo rast biljke tj. obavimo dekaptaciju.

Hibrid	2013. god	2014.god	Prosjeak
Belle	214,5g	218g	216,25g
Mathias	253,2g	257,8g	255,5g

Tabela 3. Prosječna masa ploda paradajza (g)

Prinos u toku dvije godine (2013., 2014.god.) praćenja predstavljen je u grafikonu 1, gdje se vidi da je da hibrid Mathias (prosjeak

21,75 t/ 500 m²) u obadvije godine daje bolje prinose i ako nije velika razlika u odnosu na hibrid Belle (20,87 t/500 m²).



Grafikon 1. Prinose u toku jedne godine (t/500m²)

ZAKLJUČCI

Na osnovu izvršenih dvogodišnjih sortnih ispitivanja paradajza namijenjenog za gajenje u zaštićenim prostorima došlo se do nekih važnih saznanja.

S obzirom da je plastenički prostor imao plodno tlo sa povoljnim pH omjerom, te relativno pogodnim temperaturama za 2013. i 2014.-tu godinu i uz dobre agrotehničke mjere, rezultati su bili zadovoljavajući.

U ove dvije ispitne godine na 7000m² proizvodnog plasteničkog prostora hibrid „Belle“ je u prosjeku dao prinos od oko 147t za cijelu godinu, dok je hibrid „Mathias“ na istom prostoru ima nešto veći prinos od oko 151t.

Proizvodni rezultati bili nešto veći u 2014.-toj u odnosu na prethodnu godinu, iz razloga što je klima bila nešto povoljnija te su poboljšane agrotehničke mjere, uvedena su neka nova kvalitetnija gnojiva (Hakaphos Violeta, NovaTec solub).

Hibrid „Belle“ zauzme glavninu u uzgoju, iako daje neznatno manji prinos, preferira se iz razloga jer ga odlikuje jednostavnost u uzgoju, plodovi su ukusni, ujednačeni te nisu skloni pucanju.

Jedna od najvažnijih karakteristika ovog ploda je izuzetno dugo skladištenje „shell life“ što ga svrstava na prvo mjesto kod proizvođača.

LITERATURA

1. Bošković Rakočević Ljiljana, Pavlović, R. (2007): Nitrogen fertilization influences on nitrate contents in spinach. *Cereal Research Communications*. Vol.35, No. 2, 289-292.
2. Damjanović, M., Marković, Ž., Zdravković, J., Stevanović, D., Starčević, M. (1992): Rana proizvodnja paradajza. *Savremena poljoprivreda*, Vol.40, 1-2, str. 94-98, Novi Sad.
3. Denis, B., Mayse, M., Otto, C.H. (1979): The effect of fertilization on yield and quality of tomatoes on lettuce in greenhouse. *Gartenbau-Wissenschaft*, 44 (2), p. 53-55.
4. Pavlović, R. (1993): Uticaj sorte i načina formiranja stabla na prinos paradajza gajenog u plasteniku. Magistarska teza, Agronomski fakultet, Čačak.
5. Pavlović, R. (1996): Uticaj različitih organskih đubriva i zeoplanta na kvalitet rasada i produktivnost paradajza gajenjem u plasteniku. Doktorska disertacija, Poljoprivredni fakultet, Beograd-Zemun.
6. Takač, A., Gvozdrenović, Đ., Jovičević, D., Gvozdrenović-Varga J. (1992): Neki uporedni rezultati sorata i hibrida paradajza. *Savremena poljoprivreda*, Vol.40, 1-2, str. 72-75, Novi Sad.
7. Takač, A., Gvozdrenović, Đ., Gvozdrenović-Varga J., Črvenski, J. (2004): Nove indeterminantne linije paradajza. Zbornik radova VIII Naučno-stručnog simpozijuma "Biotehnologija i agroindustrija", str. 159-165, Velika Plana.
8. Kurtović, O., Lokvanjić, L. (2011) Proizvodnja u zaštićenim prostorima, Federalni zavod za poljoprivredu, Sarajevo
9. Kljajić, N., Subić, J., Vuković, P. (2009) Proizvodnja povrća u plastenicima uz primjenu navodnjavanja, Zbornik naučnih radova sa XXIII savjetovanja agronomima, veterinarima i tehnolozima Vol. 15. br. 1-2
<http://www.pkbae.rs/files/pdf/2009Vol1-2.pdf> (pristup 30.05)
<http://www.agroklub.com/sortna-lista/povrce/rajcica-169/> (pristup 01.06)
http://www.enzazaden.com/binaries/Tomato_Croatia_2013_LR_tcm13-20408.pdf (pristup 02.06)

<http://www.poljoberza.net/AutorskiTekstoviJedan.aspx?ime=PG2810002.htm&autor=7> (pristup 10.06)
<http://www.seminarski-diplomski.co.rs/Poljoprivreda/Uzgoj-paradajza.html> (05.06)

UTJECAJ PH NA RASPOLOŽIVOST Fe i Zn U KISELIM I BAZNIM TLIMA

Emir Imširović¹, Husein Keran², Besim Salkić³, Ahmed Salkić²

Sažetak

Hemijske materije koje se mogu naći u prirodi, sve su brojnije i raznovrsnije. Pored onih koje su po porijeklu prirodni proizvodi, postoji i sve veći broj sintetičkih, kao i onih koje se dobijaju hemijskom transformacijom prirodnih proizvoda u našim tehnološkim procesima. Teški metali u zemljištu imaju višestruku važnost. Oni predstavljaju značajnu sirovinu za brojne industrijske grane, neki od njih su neophodni za žive organizme, mogu djelovati povoljno na produktivnost poljoprivrede a većina od njih je često značajan zagađivač životne sredine. Porijeklo teških metala u tlu je različito. Može biti geogeno, kada teški metali u tlo dospjevaju trošenjem matične stijene iz koje su nastali ili je njihovo porijeklo u tlu vezano za vanjske faktore, najčešće pod utjecajem čovjeka (antropogeno i imisijsko). U tlu će se teški metali vezati na adsorpcijski kompleks ili će se nalaziti u ionskom obliku u otopini tla. Biljci su pristupačni iz vodene otopine ili nespecifično vezani na adsorpcijskom kompleksu. Sposobnost sorpcije iona nekog metala najviše ovisi o obliku u kojem se nalazi u tlu i pH tla a manje o njegovoj količini. Sposobnost akumulacije teških metala razlikuje se kod pojedinih biljnih vrsta, a najveći afinitet prema tim elementima pokazuje povrće. Visoke koncentracije teških metala u biljci izazivaju anatomske, morfološke i fiziološke promjene na biljkama, utječu na metabolizam fitohormona tj. na rast biljaka, smanjuju intenzitet fotosinteze, utječu na vodni režim biljaka itd.

Prisustvo nekog jedinjenja, u određenoj količini, ne mora izazvati poremećaj u biljnoj proizvodnji kod jednog tipa zemljišta, ali njegovo prisustvo u drugom tipu zemljišta, može smanjiti kvalitet i količinu prinosa. Znatan dio teških metala dospijeva u zemljište primjenom hemijskih sredstava u industrijskim i poljoprivrednim procesima.

¹ Hemijska škola Tuzla, Tuzla, B&H

² Tehnološki fakultet Univerziteta u Tuzli, Tuzla, B&H

³ Voćni rasadnik Srebrenik d.o.o, Srebrenik, B&H

Izvori unošenja teških metala u zemljište mogu da budu i organska, mineralna gnojiva i pesticidi.

Mnogi teški metali unose se sredstvima za zaštitu biljaka, a gradsko smeće (komunalni otpad) se sve više pominje kao potencijalni izvor ovih elemenata.

Ključne riječi: teški metali, mobilnost, svojstva zemljišta.

THE EFFECTS OF PH ON THE AVAILABILITY OF FE AND ZN IN ACIDIC AND BASIC SOILS

Emir Imširović¹, Husein Keran², Besim Salkić³, Ahmed Salkić²

Abstract

The chemical substances which are found in nature, are becoming more numerous and more diverse. In addition to those at the origin of natural products, there is a growing number of synthetic, as well as those which are obtained by chemical transformation of natural products in our technological processes. Heavy metals in the soil have multiple importance. They represent an important raw material for many industries, some of which are essential for living organisms, can act favorably on the productivity of agriculture and most of them are often significant pollutants of the environment. The origin of heavy metals in the soil is different. It can be geogenic, when heavy metals originated from their parent rocks get in the soil as a result of decay or their origin in the soil is related to external factors, mostly caused by human influence (anthropogenic and immissions). In the ground heavy metals will be bound to the adsorption complex or will be in ionic form in the soil solution. Plants are accessible from aqueous or non-specifically bound to the adsorption complex. The ability of a metal ion sorption depends mostly on the form in which it is found in the soil and soil pH and less of its quantity. The ability of accumulation of heavy metals differs in different plant species, and vegetables show the largest affinity for these elements. High concentrations of heavy metals in the plant cause anatomical, morphological and physiological changes in plants, affecting the metabolism of phytohormones i.e. on plant growth, reduce the intensity of photosynthesis, affect the water regime of plants, etc. The presence of a compound, in certain amount, does not necessarily cause disturbance in plant

¹ Chemical High School of Tuzla, Tuzla, B&H

² Faculty of Tehnology, Univerzity of Tuzla, Tuzla, B&H

³ Wood gardens Ltd., Srebrenik, B&H

production in one type of soil, but its presence in another type of soil can reduce the quality and quantity of yield. A substantial portion of heavy metals are found in the soil as a result of application of chemical substances in industrial and agricultural processes. Sources of heavy metals in the soil can be organic and mineral fertilizers and pesticides. Many heavy metals are entered in plant protection products, and urban garbage (waste) is increasingly mentioned as a potential source of these elements.

Keywords: heavy metals, mobility, soil properties.

UVOD

U kiselim zemljištima sa niskom pH vrijednošću raste toksična mobilnost teških metala usljed rastvaranja organske materije i opada proces degradacije (Kabata-Pendias, 2001). Toksičnost i mobilnost teških metala je veća u kiselim zemljištima. Proces desorpcije metala opada sa rastom pH vrijednosti, usljed ireverzibilnog vezivanja metala stvaranjem kompleksnih jedinjenja i obrnuto, pri smanjenju pH vrijednosti, opada proces adsorpcije metala i povećava se njihova toksičnost usljed rastvaranja organske materije (Kabata-Pendias & Pendias 2001).

Granična toksičnost teških metala u ekosistemu zavisi od mnogobrojnih hemijskih, fizičkih i bioloških osobina sistema zemljište-voda-biljka, a na osnovu inputnih parametara može se izvršiti procjena negativnih uticaja metala na sastavne segmente ekosistema. Ispoljavanje vidljivih simptoma posrednog uticaja depozicije polutanata je u zavisnosti od pufernog kapaciteta zemljišta.

Puferna svojstva zemljišta zavise od prirode polutanata i mnogih svojstava zemljišta, a prije svega: Ph vrijednosti, sadržaja organske materije, količine i tipa gline, oksida Fe, Mn i Al i redoks potencijala.

EKSPERIMENTALNI DIO

Uzorci tla koje smo odabrali za analizu su sa alkalizacijskog i kalcizacijskog pokusa iz Špionice (općina Srebrenik). Uzorci su uzimani sa dubine 0 - 60 cm te potom sušeni na zraku i samljeveni na mlinu za tlo. Na uzorcima tla provedena je osnovna hemijska analiza tla: pH tla u H₂O i 1 M KCl (ISO 10390 1994.), elektroprovodljivost (μS), organska materija (%), granulometrijski sastav tla.

Materijal i metode

pH vrijednost uzoraka tla određena je elektrometrijski (ISO 10390, 1994.) u suspenziji tla s destiliranom vodom (aktualna kiselost) i u 1M KCl-u (supstitucijska-potencijalna kiselost). Organska materija u tlu određena je spaljivanjem uzoraka do konstantne mase u peći za žarenje.

Nakon analize tla, istom se povećala tj. smanjila kiselost sa amonijum-sulfatom i krečom i isto se tretiralo rastvorom dva metala (Zn i Fe) u količini od po 10 ml čistog rastvora svakog metala. Ukupni sadržaj teških metala u tlu nakon određenog vremenskog perioda, određen je mikrovalnom tehnikom gdje se tlo razaralo sa zlatotopkom (ISO 11466, 1995.), a za određivanje biljci pristupačnih teških metala koristila se ekstrakcija s EDTA (*Vukadinović i Bertić 1989.*). Razaranje tla zlatotopkom daje najbrže, najsigurnije i najpreciznije analitičke rezultate s tačnošću većom od 5% za determinaciju teških metala u tlu. Koncentracije teških metala dobivene mjerenjem na ICP-OES-u predstavljaju njihov ukupan sadržaj u tlu. Uzorci tla razoreni su prema sljedećem postupku (ISO 11466, 1995.): 0.5 g zrakosuhog tla u teflonskoj kiveti preliveno je sa 12 ml svježe pripremljene zlatotopke (1/3 HNO₃ + 2/3 HCl). Nakon razaranja ekstrakti razorenih uzoraka tla filtrirani su u tikvice volumena 50 ml koje su potom do mjerne oznake dopunjene destiliranom vodom. Koncentracije teških metala mjerene su na atomskom apsorpcijskom spektrofotometru AAS – u (Analyst 200) i na induktivno spregnutoj plasmu metodom optičke emisije ICP – OES (Optima 2100 DV).

REZULTATI I DISKUSIJA

Određivanje sadržaja teških metala u tlu osnovni je pokazatelj za utvrđivanje stepena onečišćenosti i podobnosti tla za biljnu proizvodnju. Biopristupačnost i bioakumulacija teških metala u biljkama izravno je vezana za njihov sadržaj i mobilnost u tlu.

U tabeli 1. prikazana su osnovna kemijska svojstva istraživanog tla i sadržaj teških metala u tlu.

Jedinica	Rezultati parametara
pH (voda)	5.27
pH (KCl)	6.85
Elektroprovodljivost (μ S)	36.30
Organska materija (%)	7.68
Granulometrijski sastav tla	praškasto-ilovasto
<i>Teški metali</i>	<i>mg/kg</i>
Zn (mg/kg)	38.30
Fe (mg/kg)	15481.00

Tabela 1. Svojstvo zemljišta (prosječan uzorak) prije acidifikacije, kalcifikacije i doziranja teških metala

U tabeli 2. i 3. prikazana su svojstva ispitivanog tla nakon mijenjanja pH i doziranja teških metala.

Jedinica	Rezultati parametara
pH (voda)	6.99
pH (KCl)	6.27
Elektroprovodljivost (μ S)	74.30
Organska materija (%)	6.09
Granulometrijski sastav tla	praškasto - ilovasto
<i>Teški metali</i>	<i>mg/kg</i>
Zn (mg/kg)	317.63
Fe (mg/kg)	16206.0

Tabela 2. Svojstvo zemljišta (prosječan uzorak) poslije acidifikacije i doziranja teških metala

Jedinica	Rezultati parametara
pH (voda)	7.82
pH (KCl)	7.05
Elektroprovodljivost (μ S)	35.50
Organska materija (%)	6.84
Granulometrijski sastav tla	praškasto - ilovasto
Teški metali	mg/kg
Zn (mg/kg)	233.6
Fe (mg/kg)	12466.66

Tabela 3. Svojtvo zemljišta (prosječan uzorak) poslije kalcifikacije i doziranja teških metala

Cilj istraživanja je bio da se utvrdi koncentracija teških metala pri različitim fizikalno-hemijskim svojstvima tla na kiselim i baznim tlima, poslije tretiranja istim koncentracijama teških metala.

Aktivna kiselost prosječnog uzorka prije bilo kakvog tretiranja bila je u granicama jako kiselog (5.27), dok je potencijalna kiselost bila u granicama neutralnog (6.85) jer za tlo neutralnost je u granicama 6.7 – 7.3. Udio cinka u istom tlu bio je 38.30 mg/kg dok je udio željeza bio 15481.0 mg/kg. Elektroprovodljivost tla je bila 36.30 μ S a organska tvar 7.68 %.

Svojtvo zemljišta (prosječan uzorak) poslije acidifikacije (zakiseljavanja) i doziranja teških metala dovela su do toga da se aktivna kiselost znatno povećala (sa 5.27 na 6.99) dok se potencijalna kiselost blago spustila (sa 6.85 na 6.27). Ovakvo stanje tla (blago kiselo) dovelo je do povećanja elektroprovodljivosti tla i to za duplo u odnosu na neutralno tlo i takođe je uočljivo smanjenje organske materije u blago kiselom tlu.

Ovakvo stanje dovelo je i do očekivanog povećanja cinka u tlu u odnosu na početno stanje.

Svojstvo zemljišta (prosječan uzorak) poslije kalcifikacije (povećanja alkalnosti) i doziranja teških metala, u blago alkalnom tlu došlo je do neznatne promjene elektroprovodljivosti i nešto veće vrijednosti organske materije za razliku u kiselijem tlu. Udio cinka je u znatno manjem omjeru nego u kiselijem tlu što se može reći i za željezo. Takođe, aktivna i potencijalna kiselost su u približnom omjeru tj. netralnom do blago alkalnom.

Iz rezultata se može zapaziti da je koncentracija teških metala u kiselom tlu ostala znatno veća nego u baznom. pH tla ima značajan utjecaj na pristupačnost mikroelemenata posebno cinka u kiselim tlima. Sve ovo govori u prilog činjenici da koncentracija cinka i željeza tj. njihove specijacije u zemljištu mogu varirati sa profilom zemljišta. Maksimalno dopuštene količine u tlu za željezo nisu propisane pravilnikom dok maksimalno dopuštene količine cinka u tlu su za pjeskovito tlo 0-60 mg/kg, za praškasto-ilovasto tlo 60-150 mg/kg, za glinasto tlo 150-200 mg/kg. Kako su koncentracije cinka u oba slučaja ostale znatno iznad MDK, s tim da je u alkalnom tlu nešto niža nego u kiselom tlu, govori u prilog činjenici da se udio cinka u rastvoru zemljišta povećava sa smanjenjem pH i može biti jako toksičan.

Biodostupnost cinka je kontrolirana sa pH vrijednošću i redoks potencijalom zemljišta, koncentracijom njihovih i drugih jona u rastvoru zemljišta, prirodom i brojem adsorpcionih mjesta na čvrstoj fazi zemljišta i koncentracijom liganada koji su pogodni za formiranje organo-cinkovih kompleksa. Kod pH većem od 6,5 dominantna je interakcija cinka sa organskim ligandima. Cink formira kompleks sa hloridima, fosfatima, nitratima i sulfatima. Kompleksi sa sulfatima i fosfatima su najvažni kada se radi o ukupnom cinku u rastvoru. Nastajanje karbo-nata je takođe moguće, a vjerovatno je važan faktor kod objašnjenja vezivanja cinka kod visokih pH vrijednosti.

Zemljišta sa visokim sadržajem gline ili organske materije imaju veće kapacitete adsorpcije cinka nego pjeskovita zemljišta sa malim sadržajem organske materije. Dalje smanjenje adsorpcionog kapaciteta za cink u pjeskovitim zemljištima u odnosu na zemljišta sa visokim sadržajem koloidnih materija objašnjava se sa niskom pH vrijednošću. Cink se akumulira u organskom horizontu pjeskovitih zemljišta, a u malim koncentracijama u mineralnom horizontu.

ZAKLJUČAK

Reakcija tla, izražena kao pH vrijednost, pokazatelj je niza agrokemijskih svojstava tla važnih za ishranu bilja. Jedinica pH vrijednosti predstavlja negativan logaritam aktiviteta H^+ te kao jedno od temeljnih svojstava tla kontrolira kemijska, biološka i fizikalna svojstva tla (*Vukadinović i Lončarić, 1998.*).

Organske materije koje formiraju komplekse u rastvorima zemljišta imaju veći uticaj na sorpciju nego rastvorena organska materija u zemljištu. Ogranski ligandi mogu biti veoma važan faktor sorpciji metala u zemljištu. Teški metali imaju sposobnost bioapsorpcije i bioakumulacije. Na absorpciju i bioakumulaciju teških metala u biljkama veliki utjecaj ima njihov sadržaj u tlu, kemijska reakcija i apsorpcioni kompleks tla i drugi ekološki faktori.

Zbog toga je potrebno obezbijediti monitoring teških metala u tlu i biljkama u cilju praćenja stanja kvaliteta okoliša, zaštite zdravlja stanovništva i efekata realizacije mjera za smanjivanje emisija prašine i teških metala iz metalurških i termoenergetskih postrojenja.

Veoma je značajno da se preduzmu sve neophodne mjere da do kontaminacije okoliša ne dolazi jer se posljedično prenose lancem: zemljište - biljka - čovjek.

Ukoliko je rastvorljivost unesenih metala, npr. željeza slična njihovoj prirodnoj rastvorljivosti u nekom zemljištu, eventualna akumulacija neće imati značajan negativan efekat na sami sistem ili životnu sredinu. Međutim, akumulacija cinka uglavnom podrazumijeva stalan porast njegove aktivnosti i mobilnosti u zemljištu i vodi, zbog čega po pravilu nastaju mnogobrojne štetne pojave.

Stopa njihovog povećanja zavisi od puferskog kapaciteta zemljišta i ulaznog suficita u bilansu stanja (Riemsdijk et al., 1987). Takva dinamika rezultira različitim karakteristikama i akumulacionim bilansima za različite elemente (Frissel, 1978).

U kiselim zemljištima sa niskom pH vrijednošću raste njihova toksična mobilnost usljed rastvaranja organske materije i opada proces degradacije (Kabata-Pendias, 2001). Proces desorpcije metala opada sa rastom pH vrijednosti, usljed ireverzibilnog vezivanja metala stvaranjem kompleksnih jedinjenja i obrnuto, pri smanjenju pH vri-

jednosti, opada proces apsorpcije metala i povećava se njihova toksičnost usled rastvaranja organske materije (Kabata-Pendias & Pendias 2001).

LITERATURA

1. De Haan, F.A.M. (1996): Soil quality evaluation. F.A.M. de Haan and M.I. Visser Reyneveld (eds), *Soil Pollution and Soil Protection*, Wageningen: Wageningen Agricultural University and International Training Centre (PHLO), pp. 1–17.
2. Frissel, M.J. (ed.) (1978): Cycling of mineral nutrients in agricultural ecosystems. *Agroecosystems*, 4, 1–354.
3. KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H., 2001: Trace elements in soils. 3rd Ed. Boca Raton, London, New York, CRC Press. 413 pp.
4. Makela-Kurtto, R. (1996): Heavy metal balances in Finnish cultivated soils (unpublished report of the Agricultural Research Centre of Finland).
5. McLaughlin, M.J., N.A. Maier, K. Freeman, K.O. Tiller, C.M.J. Williams and M.K. Smart (1995): Effect of potassic and phosphatic fertilizer type, fertilizer concentration and zinc rate on cadmium uptake by potatoes. *Fertilizer Research*, 40, 63–70.
6. Moolenaar, Simon W. (1998): Sustainable Management of Heavy Metals in Agro-ecosystems, PhD thesis, Wageningen Agricultural University, Wageningen. The Netherlands, p 245.
7. Moolenaar, Simon W., Theo M. Lexmond and S.E.A.T.M. van der Zee (1997):
8. Calculating heavy metal accumulation in soil: A comparison of methods illustrated by a case-study on compost application. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 66, 71–82.
9. Nriagu, Jerome O. (1988): A silent epidemic of environmental metal poisoning. *Environmental Pollution*, 50, 139–61.
10. Pettersson, O. (1993): Agriculture, ecology and society. International Conference of the Fertilizer Society. December 8–9, Cambridge, UK. 515
11. Tyteca D. (1999): Sustainability indicators at the firm level. Pollution and resource efficiency as a necessary condition toward sustainability. *Journal of Industrial Ecology*, 2(4), 61.
12. Vukadinović V., Bertić B. (1989): Praktikum iz agrokemije, Poljoprivredni fakultet Osijek.
13. Vukadinović V., Lončarić Z. 1998. Ishrana bilja. Udžbenik za studente. Poljoprivredni fakultet u Osijeku.

OČUVANJE PRIRODNIH RESURSA I RURALNI RAZVOJ

Desimir Knežević¹, Adriana Radosavac^{2*}, Danica Mićanović³,
Veselinka Zečević⁴, Radivoj Prodanović²

Abstrakt

Intenzivna poljoprivredna proizvodnja je uslovljena industrijsko-tehnološkom revolucijom. Proizvodnja snažnih poljoprivrednih mašina, mineralnih đubriva, hemijskih sredstava (pesticida, antibiotika) doprneli su razvoju novih tehnologija obrade zemljišta i gajenja biljaka i životinja. Na ovaj način je smanjen udeo ljudskog rada u poljoprivredi, ostvareni su veći prinosi zahvaljujući boljoj obradi zemljišta većoj primeni mineralnih đubriva po jedinici površine, smanjeni gubici usled primene zaštitnih sredstava a time i veća ekonomska dobit. Razvijeni sistemi irigacije su doprneli povećanju obradivih površina i obezbeđenju useva sa vodom. Ovaj višedecenijski pristup u poljoprivrednoj proizvodnji usled enormnog korišćenja hemijskih sredstava (mineralna đubriva, pesticida) je doveo do degradacije strukture i plodnosti zemljišta, zagađenja vode i vazduha. Takođe hemijska i crna industrija su uticale na zagađenje vazduha, voda i zemljišta, dok su zagađivači (kisele kiše, teški metali) štetno delovali na biljke i životinje. Osim toga u industrijskim preduzećima su bili potrebni radnici što je doprnelo migraciji seoskog stanovništva i do formiranja novih naselja u blizini industrijskih preduzeća i sve to na poljoprivrednom zemljištu. Savremeni imperativ da se smanji upotreba pesticida i mineralnih đubriva u poljoprivrednoj proizvodnji, zahteva iznalaženje novih tehnologija u cilju očuvanja prirodnih resursa, koje se zasnivaju na: pravilnom odabiru setvenih površina, sorti i hibrida za setvu, plodoredu u proizvodnji, setvi certifikovanog semena u optimalnom roku, primeni adekvatnih agrotehničkih mera. Na ovaj način bi se povećala efi-

¹ Univerzitet u Prištini, Poljoprivredni fakultet, Kosovska Mitrovica-Lešak, Kosovo i Metohija Srbija,

² Fakultet za ekonomiju i inženjerski menadžment, Univerzitet Privredna Akademija u Novom Sadu, Srbija,

³ Privredna Komora Srbije, Beograd, Srbija

⁴ Univerzitet 'John Nežbit', Beograd, Fakultet za Biofarming, Bačka Topola, Srbija

kasnost suzbijanja bolesti i štetočina. Za razvoj poljoprivrede na selu i uopšte, potrebno je iskoristiti nove informacione tehnologije za praćenje ekoloških parametara (temperature, padavine...) važnih za poljoprivrednu proizvodnju, što bi doprinelo efikasnijoj primeni hemijskih sredstava i isključenju sredstava sa toksičnim efektom na životnu sredinu. U cilju smanjenog korišćenja pesticida a time i smanjenog zagađivanja životne sredine, primenom klasičnih i biotehnoloških metoda oplemenjivanja, kreiraju se sorte i hibridi sa većom otpornosti na bolesti i štetočine, većim prinosom i boljim tehnološkim i nutritivnim kvalitetom.

Ključne reči: resursi, selo, razvoj, poljoprivreda, očuvanje životne sredine

Abstract

Intensive agricultural production is conditioned by the industrial-technological revolution. Production of strong agricultural machines, mineral fertilizers, chemicals (pesticides, antibiotics) have contributed to the development of new technologies of cultivation and breeding of plants and animals. In this way, the reduced share of human labor in agriculture, achieved higher yields through better soil tillage greater use of fertilizer per hectare, reduced losses by the application of pesticides as well as higher economic profits. Developed irrigation systems have contributed to increasing of surface of arable land and supplying crops with water. This long term approach in agricultural production due to the enormous use of chemicals (fertilizers, pesticides) has led to the degradation of the structure and fertility of soil, air and water pollution. Also, heavy and chemical industry influenced the pollution of air, water and soil, while polluted agents (acid rain, heavy metals) had an harmful effect on plant and animals. In addition to industrial companies were needs the workers which contributed to the migration of the rural population and the formation of new settlements in the vicinity of industrial enterprises on plots of agricultural land. Contemporary imperative to reduce the use of pesticides and fertilizers in agricultural production, require finding of new technolo-

gies in order to preserve natural resources, which are based on: the proper selection of sowing areas, cultivars and hybrids for sowing, crop rotation in the production, use of certified seeds at optimal time of sowing and application of adequate agro-technical measures. On this way could be increase efficiency of control of pests and diseases. For the development of agriculture in rural region, as well as in general, it is necessary to use new information technologies for monitoring environmental parameters (temperature, precipitation...) important for agricultural production, which would contribute to more efficient application of chemical substances and exclusion of chemicals with toxic effects to environment. In order to reduced use of pesticides and thus reduced environmental pollution, by using conventional and biotechnological breeding methods, are create cultivars and hybrids with higher resistance to diseases and pests, higher yields and better technological and nutritional quality.

Keywords: resources, rural development, agriculture, environmental protection

UVOD

Očuvanje prirodnih resursa predstavlja osnovu za održavanje ravnoteže u biosferi, koja ima svoju dinamiku promenljivosti, zavisno od pritiska faktora koji deluju, kao što su intenzifikacija industrijske proizvodnje, saobraćaja, urbanizacije i građevinarstva, energetike, poljoprivrede, biotehnologije, nanotehnologije itd. Takođe očuvanje prirodnih resursa je uslov za očuvanje kvaliteta životne sredine, zdravlja ljudi i razvoj ruralnih područja, koja su na globalnom nivou ekonomski i socijalno nerazvijena, čiji prirodni potencijali su zapostavljeni i narušeni (Subić, i sar., 2008). Proces u biosferi se odvijaju po uređenim prirodnim zakonitostima koji su uticali na čoveka kao dela životne zajednice, a koji je svojim aktivnim ponašanjem isticao specifičan odgovor na dešavanja u prirodi u cilju, prvenstveno, svog opstanka, unapređenja svog života i prilagođavanja prirode svojim potrebama. Ovi motivi su doprineli razvoju civilizacije, neprijateljstva (ratova), ujedinjenja (zajedništva), diverzifikacije ekonomskog, socijalnog i kulturnog razvoja, narušenosti ekosistema i biodiverziteta. Poseban značaj izraženim razlikama u regionalnom razvoju privrede i društva na svim meridijanima, planete Zemlje, imao je razvoj industrijske i drugih tehnologija, koje su doprinele većoj i efikasnijoj eksploataciji prirodnih resursa (Ravallion et al., 2007), promeni proizvodnih snaga i proizvodnih odnosa, promeni profesionalne orijentacije seljačkog stanovništva koje odlazi u fabrike i dolazi do ubrzane depopulizacije sela. Smanjenje radno sposobnog stanovništva na selu, u početku, je nadoknađeno upotrebom poljoprivrednih mašina i uvođenjem novih tehnologija u obradi zeljišta i gajenju biljaka i životinja.

Međutim, nekontrolisana eksploatacija obnovljivih i neobnovljivih resursa je narušavala postojeću ravnotežu u ekosistemima (Rosandic i Knezevic, 2014). Seča šuma je imala za posledicu narušavanje biocenoza, promenu klime, eroziju zemljišta i zagađivanje vazduha, izdanskih i izvorskih voda. Povećanju stepena zagađenja vazduha vode i zemljišta doprinosi povećanje koncentracije zagađujućih materija koje potiču iz vulkana, rudnika, rafinerija sirove nafte, termoelektrana, topionica, čeličana, motornih vozila, aerodrome, luka, pristaništa, gasovoda, kamenoloma (sumpor dioksid, olovo, živa, azotni oksidi, ugljen monoksid, benzen, itd.), poljoprivrede (pesticida) naselja (komunalni

otpad, komunalne vode). Ovaj primer ilustruje da zagađenje jednog ekosistema nije izolovan proces, već zahvata druge ekosisteme u određenom stepenu. Najveći stepen zagađenosti je u blizini zagađivača, a zagađujuće materije se mogu širiti, nošene vetrom, vodotocima, padavinama, što zahteva sprovođenje mera zaštita na lokalnom, nacionalnom i internacionalnom nivou.

Koncentracija aerosola je povećana u blizini industrijskih objekata (metalurgije, petrohemije, prehrambene industrije) čime je narušena čistoća vazduha. Zagađujuće supstance koje izazivaju najštetniji uticaj na ljudsko zdravlje su troposferski ozon i suspendovane čestice, naročito sumpor dioksid, azotni oksidi, ugljen monoksid, koji u reakciji sa vodenom parom grade sumporastu, azotasta i ugljeničnu kiselinu koje se talože se na zemlju u vidu kiselih kiša koje izazivaju oštećenje biljaka, zagađenje voda i zemljišta itd.

Cilj vog rada da se sagleda značaj prirodnih resursa, stepen ugroženosti i potencijali u očuvanju životne sredine za obezbeđenje opstanka i unapređenja biodiverziteta i ekonomskog razvoja u svetu.

Bezbednost ekosistema

Procena da će se ljudska populacija u 2050. godini uvećati do 9 milijardi ljudi, nameće razvoj novih tehnologija za obezbeđenje dovoljne količine hrane. Trend povećanja brojnosti populacije je izazvan geometrijskom progresijom, a proizvodnja hrane se povećava aritmetičkom progresijom što ukazuje da je rast ljudske populacije neusklađen sa ekonomskim i ukupnim razvojem što može da prouzrokuje promene na Zemlji koje mogu ozbiljno da ugroze ljudski opstanak. Postojeće interakcije u prirodi treba proučavati za potrebe društvenog, ekonomskog i političkog razvoja (Martinez-Alier, 2002). U uslovima neracionalnog iskorišćavanja prirodnih resursa (zemljište, voda) ugrožava se postojeći biodiverzitet (Altieri, 2003). Posledice su: negativna zoogena selekcija, degradacija, livada, pašnjaka u nereproduktivne zajednice tipa Nardetum, zbijanje zemljišta, povećanje koncentracije nitrata i nitrita, zabarivanje zemljišta, erozije (vetrom, vodom, kišnicom, snegom i ledom). Neracionalno iskorišćavanja biljaka, posebno seča šumskog drveća imalo je za posledicu eroziju zemljišta pod uticajem vode, vetra, snega i leda. Postoje neka tuma-

čenja da su usled prekomernog iskorišćavanja prirodnih resursa i erozije nestale stare civilizacije: Egipta, Mesopotamije, Grčke, Rima, Vavilona.

U Srbiji je vodnom erozijom zahvaćeno 87% teritorije, od čega je na 59% vrlo slaba i slaba erozija, a na 28% srednja, do vrlo jaka vodna erozija. U Vojvodini je malo a na Kosovu i Metohiji jako izražena. U SAD erozija je proglašena nacionalnom nesrećom (60%). U Turskoj oko 74% teritorije. Ekološka erozija je izražena za vreme dugotrajnih suša i jakih vetrova i predstavlja problem na lokalnom regionalnom i globalnom nivou. U Srbiji je ekološka erozija najizraženija u Vojvodini, jer poljoprivredne biljne vrste su slaba zaštita, a posle žetve zemljište je ogoljeno, isušeno i snaga vetra ga lako prenosi na drugo mesto.

Zagađivanje i erozija zemljišta, pogoduju širenju pustinja, posebno u sušnim i polusušnim reonima, tako tople i suve pustinje zauzimaju oko 18% kopna planete Zemlje. Širenje pustinja je u porastu na račun uništavanja prirodnih ekosistema (šumskih i stepskih) u čemu veliki doprinos ima globalno otopljavanje i degradacija zemljišta. Prema procenama Ujedinjenih nacija, 1/3 poljoprivrednih površina više od milijardu ljudi na Zemlji pogođeni su širenjem pustinja. Glavni uzroci širenja pustinja su: prenaseljenost, seča šuma, šumski požari, kultivacija zemljišta i prevelika ispaša. Prema podacima UNEP-a prekomernom ispašom je ugroženo oko 34% svetskog zemljišta. Oranice i pašnjaci sve više ustupaju mesto pustinjama. Najugroženije su oblasti istočne Afrike, južno od Sahare, gde gusta naseljenost i preveliki broj grla stoke doprinose alarmantnom širenju pustinje, gde je polovina zemljišta neplodno što je uzrok ubrzanog iseljavanja. Na drugim kontinentima je slično stanje. U Kini naučnici upozoravaju da bi čitav severozapadni deo mogao da se pretvori u pustinju. U Koreji i Japanu se registruju peščane oluje, koje stižu čak i do SAD. Šumski požari predstavljaju ozbiljnu opasnost za Severnu i Južnu Ameriku, kao i za oblast Mediterana.

Do danas nije pouzdano utvrđena ukupna površina plodnog zemljišta u svetu, koje je blokirano urbanim razvojem, ali smo svedoci da se urbani objekti, industrijske zone, stovarišta, saobraćajnice grade na plodnom zemljištu što ukazuje da se radi o većim površinama (Ravallion i sar., 2007). Nebriga, urbanista koji projektuju objekte i naselja

na lokacijama sa plodnim zemljištem je podeljena sa organima vlasti i politike na svim nivoima (opštinskom, državnom, regionalnom, svet-skom) koji usvajaju detaljne i generalne planove razvoja i izgradnje je presuđujući faktor u uništenju plodnog zemljišta i povećanju zagađenja životne sredine. Iste strukture donose brojne direktive o očuvanju prirodnih resursa i planete Zemlje, što ima paradoksalni karakter, a što potvrđuje dosadašnja praksa u sprovođenju istih, i ne samo u sprovođenju već i u odbijanju potpisivanja obaveza predviđenih brojnim deklaracijama i protokolima. Iako nije uvek moguće zaobići plodno zemljište u okviru urbanizacije, infrastrukturnih objekata, elektrifikacije, sigurno je moguće racionalnije ulaziti u prostor i planirati minimalne zahvatanje plodnog zemljišta, rečnih dolina i ravnica. U SAD oko 2,5% od ukupne površine zemljišta je izgubljeno dosadašnjom urbanizacijom i infrastrukturom, što je oko 255000 km² (približno površini nekadašnje SFRJ). U Srbiji, Čačak, Pančevo, Novi Sad, Zemun Polje, Surčin itd. su naselja koja su izgrađena na plodnom zemljištu, neka od njih su izložena intenzivnom uticaju zagađujućih materija usled izdrađenih industrijskih postrojenja ili pak površine. Osim toga plodno zemljište je blokirano brojnim hidrotehničkim radovima i izgradnji akumulacionih jezera, odbrambenih nasipa, kanala za navodnjavanje i odvodnjavanje (npr. hidroakumulacija "Perućac" na Drini, Zaovinsko jezero na planini Tari, Gružansko jezero u opštini Knić).

Zagađenje životne sredine

Zagađenje predstavlja određene neželjene promene u karakteristikama vazduha, vode, zemljišta ili hrane koje imaju štetan uticaj na zdravlje, aktivnosti i opstanak ljudske populacije i drugih živih organizama. Najčešće se pojavljuju u obliku čvrstih, tečnih ili gasovitih hemikalija proizvedenih kao nusproizvod ili otpad u procesu ekstrakcije, prerade i pretvaranja u gotove proizvode određenih resursa, ili u procesu potrošnje finalnih proizvoda. Efekti zagađujućih materija zavise od hemijskog sastava i njena štetnost za organizme, koncentracije i vremena postojanosti u sredini u koju dospeju. Ukupno zagađenje i degradacija resursa zavisi od brojnosti populacije (intenziteta iskorišćavanja), broja i kapaciteta resursa, količine zagađivača.

Zagađenje vazduha nastaje kada se iz različitih izvora u enormnim količinama nagomilaju gasovi, pare, prašina ili nove do tada nepoznate materije koje pri tom imaju štetan uticaja na zdravlje ljudi, bezbednost životne sredine i materijalnih dobara. Osim štetnog uticaja na zdravlje ljudi, prateće negativne pojave pri zagađenju vaduha su: smanjena vidljivost, neprijatni mirisi, prljavština, oštećenje biljaka, korozija metala. Na širenje zagađivača u vazduhu utiču, količina i osobine zagađujuće materije, specifična težina, hidrofilnost, zatim stanje atmosfere, strujanje vazduha, vlažnost, toplotna stratifikacija atmosfere, kao i visina dimnjaka od zagađivača. Najveći zagađivači vazduha su u privrednoj grani industrije: energetske objekti, hemijska industrija, crna i obojena metalurgija, industrija nemetala i građevinskog materijala, industrija celuloze i papira.

Glavni izvori zagađenja površinskih voda često se nalaze na obalama mora jezera reka, a to su: industrijska postrojenja (hemijska, metaloprerađivačka, prerada ruda, prehrambena, celuloza i papir, tekstil, građevinski materijal), energetske objekti (termoelektrane, toplane, nuklearne elektrane, hidroelektrane), poljoprivredni objekti (tov stoke) i deponije smetlišta (Silajdžić, i sar., 2003). Osim toga vode se zagađuju iz rasutih izvora u procesu hemizacije zemljišta u poljoprivrednoj proizvodnji usled korišćenja pesticida i veštačkih đubriva, usled taloženja kiselih kiša, transportnih sredstava u vodnom saobraćaju, komunalnih voda i deponija i otpada, lokacije eksploatacije peska i šljunka.

Ukupna količina vode je oko 1,4 milijarde km^3 od čega 2,5% su slatke vode od kojih se samo 20% uz prečišćavanje može koristiti za piće. Oko 0,8% je pitka vode od ukupnih rezervi u svetu a od toga 50% svetskih rezervi pitke vode se nalazi u šest država (Brazil, Kanada, Rusija, Indonezija, Kina i Kolumbija). Resursi pitke vode su veći nego što postoji u tečnom stanju a dostupna je za oko 2,5 milijardi ljudi, a više od 50% ljudi na Zemlji oboleva usled korišćenja neispravne vode. Prema podacima Ujedinjenih nacija se predviđa da polovinom 21 veka oko 7 milijardi ljudi će biti suočeno sa nedostatkom vode.

U svetskoj potrošnji vode oko 90% se koristi u poljoprivredi a preostalu količinu koristi industrija (5%) i domaćinstva (5%). Voda predstavlja jedan od najznačajnijih prirodnih resursa, koji je obnovljiv, mada u ciklusu kruženja je izložena kontaminaciji biološkim, hemijskim i ra-

dioaktivnim agensima. Osim smanjenja količine raspoložive vode u svetu, postoji opasnost od dugotrajnog zagađenja postojećih resursa. Godišnje u zemljama Mediterana se unese u zemljište 120000 t mineralnih ulja, 60000 t detergenata, 320000t fosfora, 21000 t cinka, 12000t fenola, 3800 tona olova, 2400 t hroma, 100t žive, koje se izliju u mora, reke i druge vodene površine. Sve ove materije se razgrađuju sporo.

Prema podacima FAO (2002) Srbija sa raspoloživim resursima i kvalitetom vode je rangirana na 47 mestu od 180 država. Obzirom na postojeće kapacitete koji se ne koriste i nisu istraženi Srbija može povećati kapacitete korišćenja kvalitetne vode a time i smanjiti ekonomske štete usled gubitka neiskorišćene vode (oko 5m^3 u sekundi).

Postoje brojni izvori zagađivanja zemljišta i često blokiranje plodnog zemljišta formiranjem deponija (170 zvaničnih i preko 3000 divljih) komunalnog otpada. U Srbiji prosečno godišnja količina komunalnog otpada iznosi preko 4,0 miliona m^3 što je prosečno po stanovniku oko 0,6 kg dnevno. Osim toga direktno zagađenje zemljišta predstavljaju i deponije industrijskog otpada. U Srbiji se godišnje produkuje oko 7 miliona tona pepela. Termoelektrana Kostolac ima pepelište na 250 ha, a u Srbiji deponije pepela i šljake zauzimaju 1800 ha plodnog zemljišta. Osm toga deponije flotacijske jalovine iz rudnika obojenih metala, u Srbiji zauzimaju 13500 ha plodnog zemljišta. Veliko zagađenje zemljišta je naneto deponijom od topionice bakra u Boru, u flotaciji Bor-Cerovo stvara 11500 t jalovine dnevno.

Na poseban način dolazi do izuzimanja zemljišta pri eksploataciji ruda, uglja otvaranjem površinskih kopova, pri čemu se u svetu premeštanjem zemljišta uništi preko 40 miliona tona plodnog zemljišta. U Srbiji su poznati površinski ugljenokopi Kosmetski, Kolubarski i Kostolački rudnik lignite (površinski kop Drmno). Osim očuvanja zemljišta pri eksploataciji uglja, značajno je sprovesti racionalnu eksploataciju uglja, kao ograničenog energetskeg resursa čije rezerva u Kostolcu i Kolubari mogu podmiriti potrošnju na sadašnjem nivou (42 miliona tona godišnje) u narednih 50-60 godina, dok sa rezervama na Kosmetu bilo bi dovoljno za narednih 300 godina.

Proizvodnja bezbedne hrane

Početak Zelene revolucije, povećanje prinosa je ostvareno zahvaljujući uvođenju novih genotipova kao i povećanoj primeni đubriva i pesticida u proizvodnoj praksi biljaka. Stvaranje novih sorti i hibrida sa većim prinosom i boljim kvalitetom je postignut zahvaljujući naučnim principima (Knežević i sar., 2009). Biljke su izvor važnih hranljivih komponenti i nehranljivih produkata, zbog čega je oplemenjivanje usmereno u cilju poboljšanja prinosa i kvaliteta (Knežević et al 2006). Poboljšanje biološkog kvaliteta je značajno za zdravlje ljudi, jer nam je poznato da se javljaju određene bolesti, zbog nedostatka na pr. vitamina D javlja se rahitis.

U cilju proizvodnje bezbedne hrane neophodno je sprovesti permanentna istraživanja u vezi sa hemijskom bezbednošću u cilju unapređenja znanja o hemikalijama i rizicima njihovog korišćenja, odlaganja i formiranja svesti o odgovornost proizvođača, uvoznika i korisnika, procene rizika i upravljanje rizikom i pružanje adekvatnih informacija. Značaj preduzimanja mera za unapređenje smanjivanja korišćenja azota u ishrani životinja kao i veštačkih đubriva dok se u delu koji se odnosi na ruralni razvoj ukazuje na potrebu smanjivanja emisija amonijaka iz poljoprivrednih izvora naročito kroz modernizaciju farmi.

Upotreba toksičnih chlorinatid hydrocarbona, npr. Dichloro-diphenyl-trichloroethan (DDT) i polychlorinat biphenyl (PCB) negativno utiče na vrste koje su pri vrhu lanca ishrane (omekšavaju ljusku jajeta i remete ravnice ptica i razmnožavanje mezoždera). Zato treba održavati koegzistenciju gajenih biljaka i korova adekvatnom primenom herbicida, u suprotnom se narušava mikrofauna zemljišta, lanci ishrane i nestaju brojni insekti, beskičmenjaci i druge vrste u ekosistemu (Pachepsky i sar., 2007). Racionalna primena pesticida je ekonomski opravdana i ekološki prihvatljiva (Cvetković i sar., 2000). Primena integralne zaštite obuhvata proizvodnju otpornih sorti, prognozu pojave štetočina, primena adekvatnih agrotehničkih mera, primena bioloških mera, mehaničko fizičkih mera zaštite racionalna primena pesticida uz korišćenje mašina i aparata za tretiranje, kao setva u bilnom karantinu. Vrlo je važno izvršiti izbor setvenih površina, adekvatno oranje da bi smanjili izvor inokuluma patogena i napad insekata, analizirati plodnost zemljišta, zastupiti plodored u cilju suzbijanja štetočina, odabrati sorte

otporne na bolesti i štetočine a time i smanjenje primene pesticida (Warrior, 2000).

Primena pesticida iz jedne grupe preko zemljišta isključuje primenu drugog sistemika iz iste grupe u sledećoj godini ako nije udaljen 400 i više metara (primer krompirove zlatice). Princip suzbijanja insekata je primena insekticida na početku pojave i menjati preparate po mehanizmu delovanja. Fungicidi se primenjuju naizmenično zavisno od parcele i od sezone. Pesticide treba koristiti onoliko koliko je potrebno, odnosno toliko malo koliko je moguće, za što treba da postoji ekonomska opravdanosot na bazi poznavanja praga štetnosti. Gubici koji nastaju usled bolesti gajenih biljaka mogu se smanjiti uspostavljanjem strategije praćenja njihove pojave i suzbijanja, uz prethodno tačnu identifikaciju bolesti i poznavanje uslova koji odgovaraju razvitku bolesti i izbor odgovarajućih mera suzbijanja. Korišćenje novih tehnologija GPS (sistem globalnog pozicioniranja) i GIS (geografski informacioni system) u formiranju elektronskih baza podataka, prikupljanje podataka na parcelama, formiranje mapa polja itd.

Postoji velika zabrinutost zbog mogućih uticaja GMO (genetički modifikovanih organizama) na životnu sredinu i zdravlje nešto je novijeg datuma, u odnosu na inicijative koje su se odnosile na hemikalije (Knežević i sar., 2012). Pre četiri decenije pojavili su se prvi znaci zabrinutosti, od strane zaposlenih i naučnih radnika u pojedinim istraživačkim laboratorijama. U današnjim uslovima najznačajnije aktivnosti su usmerene ka preduzimanju mera kontrole rizika podržane su od svih subjekata u oblasti životne sredine i zaštite potrošača. Danas se smatra da su neka pitanja u vezi sa GMO (kao što su namerno ispuštanje GMO u životnu sredinu, GM hrana i genetske modifikacije na životinjama) u značajnoj meri politizovana, za razliku od primene biotehnologija u medicinske svrhe.

ZAKLJUČAK

Primarni zadatak čovečanstva je sačuvati čistu atmosferu, vodu i zemljište i smanjiti zagađenje u postupku korišćenja ovih resursa. Iako svest o očuvanju prirodnih resursa postoji, postupanja u praksi su su-

protina formiranoj svesti, što potvrđuje stepen zagađenja vode, vazduha i zemljišta. Postojeći drugi oblici zagađenja kao što su zagađenje bukom, moralno zagađenje, informaciono-tehnološko zagađenje, socio-kulturno i istorijsko-pravno zagađenje itd., predstavljaju faktore dodatnog kumulativnog zagađenja životne sredine i usporavanje sprovedena mera za očuvanje životne sredine, usled devalviranja neprolaznih vrednosti naučnih znanja, zdravlja, slobode i sveukupne ravnopravnosti pojedinaca i društvenih zajednica koja su usmerena na odžanje ljudske vrste i svih prirodnih resursa u biosferi. Ugroženost obnovljivih i neobnovljivih prirodnih resursa opominje čovečanstvo da zaustvi agresivno iskorišćavanje resursa i narušavanje kvaliteta života i da sveobuhvatnije i intenzivnije uvodi tehnologije proizvodnje koje nemaju negativan uticaj na zdravlje i životnu sredinu, da se uvode bezbednije alternativne tehnologije bez upotrebe opasnih hemikalija. Odgovorno postupanje sa prirodnim resursima mora biti zadatak čovečanstvu ako se ima u vidu da je za formiranje 2,5 cm sloja zemljišta potrebno oko 5 vekova, pa se sa aspekta dužine ljudskog života smatra neobnovljivim resursom. Efikasan način za očuvanje kvaliteta vazduha vode, zemljišta zajedničko donošenje i sprovođenje mera u međunarodnim forumima i u bilateralnoj i međunarodnoj saradnji.

Zahvala:

Istraživanja u ovom radu su finansirana u okviru projekta TR 31092 „Izučavanje genetičke osnove poboljšanja prinosa i kvaliteta strnih žita u različitim ekološkim uslovima“, od strane Ministarstva Prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

LITERATURA

1. Altieri, M. A. (2003): Biodiversity and pest management in agroecosystems. 2nd ed .NY:Haworth Press
2. Cvetković, R., Oljača S., Kovačević, D., Momirović, N. (2000): Potreba i značaj ekologizacije biljne proizvodnje, Eko-konferencija, Zbornik radova, 63 – 68, Novi Sad.
3. FAO (2002): Agriculture and Agri-Food Canada, 2001
4. Knežević, D., Zečević Veselinka, Djukić Nevena, Cvijanović, D., Ivanović Lana,

- Jeločnik M. (2006): Značaj odabiranja i identifikacije sorti pšenice za razvoj poljoprivrede. *Ekonomika poljopr.*, TB 53, 541-548.
5. Knezevic, S.D., Djukić Nevena, Paunović, A., Madić Milomirka (2009): Amino acid content in grains of different winter wheat (*Triticum aestivum* L.) varieties. *Cereal Research Communications*, 37, 647-650.
 6. Knezevic, D., Kondic, D., Markovic, S. (2012): Importance of genetically modified organisms. Proceedings. Third International Scientific Symposium "Agrosym Jahorina 2012", Editorial in Chief: Dušan Kovačević, 15-17. novembar 2012. Jahorina, pp. 117-121.
 7. Martinez-Alier, J. (2002): *The Environmentalism of the poor: a study of ecological conflicts and valuation*. Edward Elgar, Cheltenham, UK, Northampton MA USA.
 8. Pachevsky, E., Bown, J.L., Eberst, E., Bausenwein, U., Millard, P., Squire, G.R., Crawford, J.W. 2007. Consequences of intraspecific variation for the structure and function of ecological communities Part 2: Linking diversity and function, *Ecological Modelling* 207, 277-285.
 9. Silajdžić, I., T.Marjanović, T., Gajinov, J., Mitrov, B. (2003): Mine water and the environment on the Balkans. *Zbornik radova, Ekoist*, 122-127.
 10. Subić J., Cević, N., Cicea, C., (2007) Financing Rural Development and Environment Protection in Serbian Economy, „European Standards Context in the Scientific Papers The Impact of Romania’s Entry Into the European Union on Agriculture“. University of Agricultural Sciences and Veterinary medicine Bucharest – Romania, Faculty of Management, Economic Engineering in Agriculture and Rural Development, Academy of Agricultural Sciences and Forestry, Bucharest – Romania, Institute for Research and Development in Agricultural Economy and Rural Development. Ed. Domino, pp. 427–432.
 11. Subić, J., Bekić, B., Cvijanović, D., (2008) Doprinos organske poljoprivrede očuvanju životne sredine u ruralnim područjima. „13. Savetovanje o biotehnologiji“, Zbornik radova, Kragujevac, Univerzitet u Kragujevcu, Čačak, Agromski fakultet, Vol. 13. (14), 28–29. mart 2008, str. 31–37.
 12. Ravallion, M., Chen, S., Sangraula, P. (2007): *New Evidence on the Urbanization of Global Poverty*, Policy Research Working Paper 4199, World Bank, Washington, D.C.
 13. Rosandic Anja, Knezevic, D. (2014): Economic aspects sustainability of the natural and social resources. 65th Anniversary of the Institute of Agricultural Economics Belgrade. International Scientific Conference. In: (eds. D.Cvijanović, J.Subić and Andrei Jean Vasile), „Sustainable agriculture and rural development in terms of the republic of serbia strategic goals realization within the danube Region“ - rural development and (un)limited resources- Tara Beograd, 5-7 jun 2014. Proceeding pp. 580-596.
 14. Warrior, P. (2000): Living systems as natural crop-protection agents. *Pest Manag. Sci.*, 56, 681-687.

ISPITIVANJE MOGUĆNOSTI ISKORIŠĆENJA OTPADA PRI PROIZVODNJI AMBALAŽE OD DRVETA

INVESTIGATION OF POSSIBILITY OF MANUFACTURING WA- STES DURING MANUFACTURING OF WOOD PACKAGING

Stefan Pavlović, Vojislav Aleksić, Zoran Petrović,
Vladan Mičić, Biljana Milovanović

Rezime

Za branje, transport, skladištenje i čuvanje voća i povrća koriste se gajbe izrađene od drveta, plastičnih masa i kartona. U cilju sprečavanja kvarenja voća i povrća potrebno je nakon svakog korišćenja ambalaže vršiti sterilizaciju iste bez obzira od kojih je materijala napravljena. Pošto je sterilizacija ambalaže skup proces potrebno je koristiti gajbe za jednokratnu upotrebu napravljene od najpovoljnijeg izabranog ambalažnog materijala. Plastična ambalaža je izrađena od sintetičkih polimernih materijala, čija je bazna sirovina nafta. Poznato je da su zalihe nafte ograničene, a rastom cijene iste raste i cijena gajbe. Kartonska ambalaža je neotporna na vlagu prisutnu u voću i povrću, pa se za njenu izradu često koristi polietilenom oslojeni karton ili lepenka. Međutim, postupak dobijanja kartona i lepenke je skup, te je i ova vrsta ambalaže skupa, obzirom da se koristi za jednokratnu upotrebu. Drvo za izradu gajbi je veoma dostupno i ubraja se u obnovljive sirovine, a nakon korišćena može se koristiti kao energent. Izrada gajbi od drveta je relativno jednostavan postupak, ali treba imati u vidu da pri tome dolazi do nastanka 15-30 % otpada, računato na polaznu masu drveta. Imajući u vidu da je osnovna sirovina drvo-obnovljiva i biorazgradiva to znači da će ubuduće ova vrsta ambalaže zauzimati značajno mjesto.

¹ Tehnološki fakultet Zvornik Univerziteta u Istočnom Sarajevu

U okviru rada ispitivana je mogućnost smanjenja i/ili iskorišćenja drvnog otpada koji nastaje pri proizvodnji drvenih gajbi, koje se koriste za branje, transport i skladištenje nekih vrsta voća i povrća. Ispitivanja su pokazala da se primjena predloženih rješenja ne samo ekonomski, nego i ekološki značaj.

Ključne riječi: ambalaža, drvena gajba, biorazgradivost, bioobnovljivost, otpad od drveta

Abstract

For harvesting, transportation, storage and preservation of fruits and vegetables are used crates made of wood, plastic and cardboard. In order to prevent spoilage of fruits and vegetables is necessary after each use packaging sterilization performed the same regardless of which material is made. Since the sterilization packaging collection process must use disposable crates made of winning the chosen packaging materials. Plastic packaging is made from synthetic polymer materials, whose raw material base oil. It is known that oil reserves are limited, and the growth rates of the same price increases and crates. Cardboard packaging is not resistant to moisture present in fruits and vegetables, and for its development often uses polyethylene coated paperboard or cardboard. However, the process of obtaining paperboard and cardboard is expensive, and it is this kind of package together, as they are used for one-time use. Wood for making boxes is very accessible and is one of the renewable raw materials, and after used can be used as an energy source. Production of wooden crates is a relatively simple procedure, but it should be borne in mind that when it comes to the formation of 15-30% is calculated on the starting weight of the tree. Forasmuch that the basic raw material wood-renewable and biodegradable, this means that in the future this type of packaging occupy an important place.

As part of the work the possibility of reducing and / or utilization of wood waste generated in the production of wooden boxes, which are used for picking, transport and storage of some fruits and vegetables. Investigations

have shown that the application of the proposed solutions are not only economical, but also ecological significance.

Key words: packaging, wooden crates, biodegradability, bioobnovljivost, waste wood

UVOD

Danas se za branje i transport, skladištenje i čuvanje većeg broja vrsta voća i povrća koriste gajbe izrađene od nekoliko vrsta materijala i to: drveta, plastike, kartona ili lepenke i oslojenog kartona ili lepenke. [3] U cilju sprečavanja da se voće i povrće zagadi ambalažom ista se sterilizuje. Sterilizacija je skup postupak pa se drvena ambalaža samo jednokratno koristi. Osnovna prednost ove vrste ambalaže je u tome što je drvo lako dostupna i obnovljiva sirovina koja je nakon upotrebe biorazgradiva ili se može koristiti kao energent.

Plastična ambalaža se izrađuje od sintetičkih polimera čija je bazna sirovina nafta, čije se zalihe stalno smanjuju, tj. ona je neobnovljiva sirovina [1]. Nakon jedne upotrebe mora se ista sterilisati, što je relativno skupo, to za korisnika ove ambalaže njena ponovna upotreba postaje skuplja od nove drvene ambalaže.

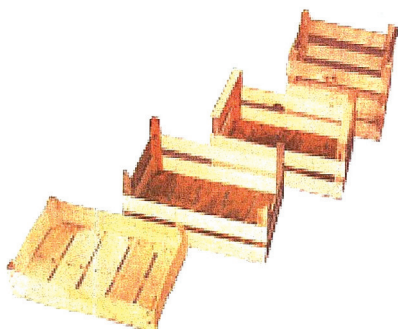
Kartonska ambalaža je neotporna na vlagu prisutnu u voću i povrću pa se često za njenu preradu koriste polietilenom oslojen karton ili lepenka ili se od sintetičkih folija izrađuju ulošci tako da proizvod ne dolazi u direktan kontakt sa kartonom ili lepenkom. Imajući u vidu da je polazna sirovina za proizvodnju kartona ili lepenke [9] uglavnom drvo to je ona u prednosti nad plastičnom ambalažom po istim uslovima kao i drvena.

Međutim, postupak izrade kartona ili lepenke je dosta složen, ekološki nepovoljan uz veliki utrošak sirovina i energije, odnosno krajnji proizvod je dosta skup pa je i ambalaža izrađena od istog prilično skupa uzimajući u obzir i jednokratnost upotrebe [1].

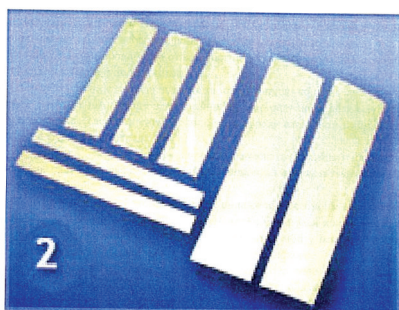
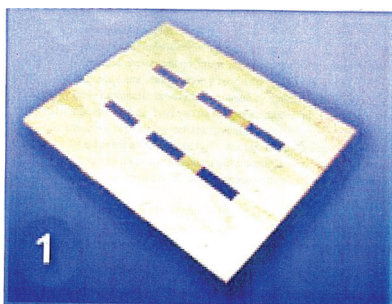
Na osnovu iznetog se nameće zaključak da će u konkurenciji navedenih materijala za izradu gajbi i dalje dominirati drvo, pogotovo kada

se relativno jednostavan postupak izrade gajbi učini ekonomičnijim i ekološki povoljnijim što je i predmet ovog rada.

TEHNOLOŠKI POSTUPAK PROIZVODNJE DRVENIH GAJBI



Slika 1. Izgled gotovih drvenih gajbi



Slika 2. Delovi drvenih gajbi
(1-patos; 2- stranice)

Osnovna sirovina za proizvodnju drvenih gajbi je drvo topole (*populus nigral*). Drvo topole izrađeno je od celuloze 31-60 %, lignina 13,8-24,5 %, hemi-celuloze 15-23 % i mineralnih materija 0,5-0,7 % Š7Ć. Topolovo drvo se mašinski dobro obrađuje, rendiše, seče, ljušti i ivera. Upotrebljava se u proizvodnji furnira šperploča, konstrukcionih ploča, kao masivno drvo za proizvodnju nameštaja i za unutrašnje opremanje objekata. Takođe se samo ili u mešavini sa drugim vrstama drveta može koristiti za proizvodnju iverja za ploče vlaknatice, proizvodnju celuloze i papira, celuloznih hemijskih vlakana i ambalaže [5].

Kao pomoćni materijali se koriste specijalna čelična žica za zakivanje, ekseri i sl. Zbog velike potražnje za ovim proizvodom u inostranstvu – zemljama koje imaju veliku proizvodnju voća i skupog transporta izvoze se kao elementi gajbi od kojih sam proizvođač spaja gajbu.

Dakle, domaći proizvođači proizvode:

- gotove gajbe raznih dimenzija (slika 1)
- elemente za gajbe, stranice i patosi (slika 2.).

Proces proizvodnje se može podeliti u 4 faze i to:

- priprema drveta
- izrada furnira i elemenata od furnira
- spajanje elemenata furnira (zakivanjem) u elemente gajbe
- spajanje elemenata gajbe u gotov proizvod gajbu.

U okviru faze pripreme drveta zastupljene su sledeće operacije:

- poprečno sečenje trupaca na potrebne dimenzije (elemente trupaca)
- skidanje kore sa elemenata trupaca.

Već u prvaj fazi izrade drvenih gajbi nastaje nekoliko vrsta drvnog otpada i to:

- vlažna piljevina sirovog topolovog drveta koja se uglavnom baca
- komadi trupaca koji su manjih dimenzija od elemenata trupaca (panjića)
- kora nastala otkoravanjem (skidanjem kore sa drveta).

Komadi trupaca koji preostaju od trupaca njihovim sečenjem na elemente se obično prodaju kao otpadno ogrevno drvo ili delimično koristi u sopstvenim kotlarnicama kao energent. Kora se skida sa elemenata trupaca ručno ili mašinski i čini obično 8-15 % drvene mase. Ona se prodaje kao otpadno drvo sitnim proizvođačima hleba i peciva, proizvođačima rakije i sl. Piljevina nastaje poprečnim sečenjem trupaca sa motornim testerama ili specijalnim mašinama (kratilicama).

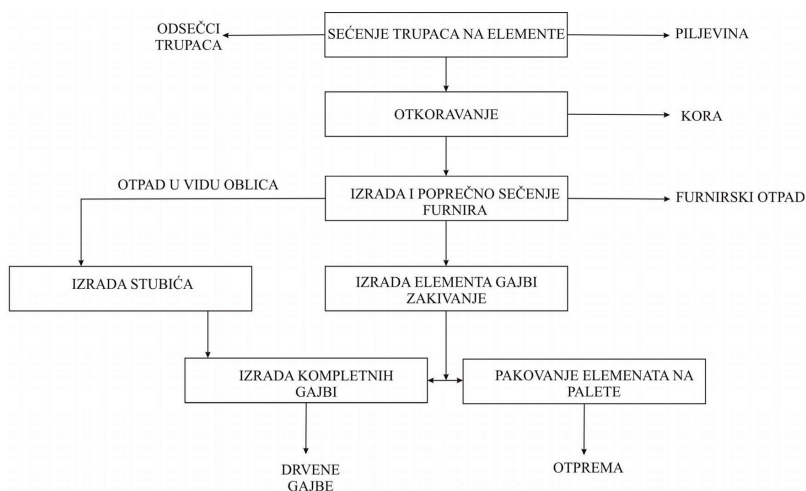
Sledeća faza je izrada furnira debljine 4-6 mm od odkorenih elemenata trupaca. Ova faza se izvodi na mašinama za izradu furnira tzv. ljuštilicama. Zavisno od tehničkih karakteristika odnosno savremenosti ovih mašina od elemenata, čiji se prečnik smanjuje, nastaju oblice većeg prečnika od 10-12 cm. Ove oblice se delom koriste za izradu tzv. stubića za uglove gajbi a delom prodaju kao otpad. Zbog eventualnih čvorova ili nepravilnosti na drvetu ovde nastaje furnirski otpad. Elementi od furnira se dobijaju poprečnim sečenjem furnira na let-

vice zadate širine. Ove operacije obavljaju tzv. makaze- uređaji koji čine sastavni element linije za izradu elemenata gajbi. Takođe, i u ovoj fazi nastaje dio furnirskog otpada.

U sledećoj fazi se od furnirskih elemenata (letvica) na mašinsizvanoj "patoserka" sistemom spajanja (zakivanja) sa čeličnom žicom i tako se izrađuju patosi i bočne strane gajbi. Ukoliko se izrađuju kompletne gajbe onda se na posebnoj mašini od tzv. oblica prave stubići i na drugoj mašini od elemenata pravi kompletna gajba. Ako se gajbe prave za inostrano tržište onda se elementi gajbi u oresi vezuju i pakuju na palete radi lakšeg utovara nižih transportnih troškova.

Dakle, zavisno od kvaliteta trupaca kanadske topole, savremenosti opreme i obučenosti rukovalaca nastaje 10-30% raznih oblika otpada od zapremine prerađenih trupaca.

Na slici 3. je prikazana blok šema izrade gajbi sa mestima i vrstom nastalog otpada.



Slika 3. Osnovna tehnološka šema izrade drvenih gajbi

Pri izradi drvenih gajbi nastaje 15-30% otpada računato na polaznu masu drveta zavisno od kvaliteta, savremenosti opreme, racionalnosti u vođenju procesa, obučenosti izvršilaca i sl. Prilično visok nivo otpada otvara prostor i stvara obavezu postupanja sa istim. Opšte prihvaćeno pravilo je da efikasno upravljanje otpadom obuhvata tri glavna nivoa [6]:

- Smanjenje otpada
- Ponovno korišćenje podrazumeva njegovo ponovno korišćenje u svojoj prvobitnoj nameni,
- Recikliranje- korišćenje materijala u različite svrhe ili prerađivanje u drugi oblik.

EKSPERIMENTALNI DIO

U cilju rmatranja mogućnosti u prvom redu smanjenja, a zatim što ekonomičnijeg korišćenja drvnog otpada bilo je nužno da se utvrdi približna struktura istog i eksperimentalno odrede neke od karakteristika koje mogu doprineti iznalaženju što eknomičnijeg rešenja za njegovu upotrebu. U ovom radu je određivani gornja i donja toplotna vrednost drvnog otpada, kao i procenat vlage u ispitivanom otpadau. Određivanje gornje i donje toplotne moći drvnog otpada je rađeno prema standardnoj metodologiji u kalorimetrijskoj bombi. Procenat vlage je određen standardnim postupkom sušenja u laboratorijskoj sušnici na 110°C u trajanju od 3 h.

REZULTATI I DISKUSIJA

Nakon izvršenih analiza dobijeni su sledeći rezultati:

Materijal	%
Odseći trupaca	8
Piljevina	4
Kora	10
Furnirski otpad	9

Tabela 1. Struktura drvnog otpada

Znači ukupna količina drvnog otpada iznosi 31 %.

Toplotna vrijednost i sadržaj vlage drvnog otpada data je u tabeli 2.

Vrsta drvnog otpada	Gornja (H_g) i donja (H_d) toplotna vrijednost, MJ/kg	Sadržaj vlage (W), %
Odsečci i oblice	19,8 8,0	50
Piljevina	19,8 8,0	50
Furnirski otpad	19,8 12,2	30
Kora	19,2 4,8	63

Tabela 2 Toplotne vrijednosti i sadržaj vlage drvnog otpada

Otpad u vidu odsečaka trupaca (panjići) može se drastično smanjiti dobrim planiranjem pri seči stabala (narudžba trupaca po meri). Na ovaj način se ova vrsta otpada može minimizirati, ali u praksi ne može izbeći. Pošto je po sastavu i strukturi ovaj otpad sa viškom otpada od oblica (koji se ne koristi za izradu koljica) kao i furnirskim otpadom, to će i ovaj otpad imati istu primenu. Zbog niske toplotne vrijednosti ovu vrsta otpada ne treba koristiti kao energent (nije ekonomično i nastaje veća količina pepela kao nova vrsta otpada) pa se predlaže novo područje primene a to je izrada kompozitnog materijala od usitnjenog drveta (ploče iverice i sl.). Potpuna probna primena izvršena je u firmi koja proizvodi ove ploče (ŠPIK Ivanjica) i postignuti su izvanredni rezultati.

Otpad u vidu piljevine i kore takođe za sada nema neku ozbiljnu primenu (zbog male energetske vrijednosti), ali je nakon sušenja na suncu izvršena probna primena njegovog mešanja sa otpadom drveta tvrdih lišćara gde su postignuti izvanredni rezultati. U proizvodnji drvenih briketa uz učešće do 20 % u mešavini [9].

ZAKLJUČAK

Na osnovu detaljnog izučavanja vrste i količine drvnih otpadaka i probne primene u proizvodnji ploča iverice i pelete došlo se do sledećih zaključaka:

U proizvodnji ambalaže od drveta (gajbi) nastaje otpad koji zavisno od tehničke opremljenosti, kvaliteta drvenih toplovnih trupaca i obučenosti radne snage iznosi 10-30 % od ulazne drvne mase.

Otpad se kod većine proizvođača koristi nepotpuno i neracionalno uz minimalnu dobit.

Drvni otpad, posebno piljevina i kora, se odlažu uglavnom na nepropisanu deponiju gde razlaganjem zagađuju zemljište i vodotoke. Ispitivanja su pokazala da se otpad u vidu kore i piljevine može koristiti u određenom udelu (do 20 %) u proizvodnji briketa. Veće učešće je nepoželjno zbog raspadanja granula usled nedostatka lignina kao prirodnog veziva. Sa većim učešćem otpada briket ima tamnu boju, može se pretpostaviti da će mu i toplotna moć znatno pasti.

Drvni otpad sastavljen od drvne mase (furnirski otpad i ostaci trupaca) se može uspešno koristiti u proizvodnji ploča iverice, takođe u nižem udelu.

Imajući u vidu udaljenost proizvođača otpada od potencijalnih korisnika potrebno je načiniti tehno-ekonomske analize vezano za transportne troškove i s tim u vezi obavljanje prve faze grubog drobljenja otpada na mestu nastanka-fabrics drvene ambalaže.

Na ovaj način preradom otpada iz proizvodnje drvene ambalaže rešavaju se istovremeno dva ključna problema:

Povećava se ekonomičnost procesa proizvodnje drvene ambalaže

Razrešava se problem čvrstog otpada koji zauzima korisnu površinu zemljišta i truljenjem zagađuje vodotoke.

Organizovanim upravljanjem korišćenim mazivima bi se ispunili zahtjevi Evropske unije, ali i ostvarili ne samo ekološki nego i ekonomski efekti.

LITERATURA

- [1] B. Šoškić, Svojstva drveta, Šumarski fakultet, Beograd, 1991.
- [2] D. Škobalj, Prerada biomaterijala u pelete i briketa, Drvo-tehnika 26, Beograd, 2010.
- [3] I. Vujković, K. Gajić, M. Vereš, Ambalaža za pakiranje namirnica, Zagreb, 2007.
- [4] I. Vujković, Polimerna i kombinovana ambalaža, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2006
- [5] J. Makvić, G. Vasiljević, Vrste drvnog otpada, mesta nastanka i mogućnosti njegove prerade, Prerada drveta 14, IV-VI 2005.
- [6] J. Miljković, Kompozitni materijal od usitnjenog drveta-iverice, Naučna knjiga, Beograd, 2004.
- [7] N. Ilišković, Organska hemijska tehnologija, Svjetlost, Sarajevo, 1992.
- [8] R. Vasović, Šta je to pelet, Drvo-tehnika 29, Beograd, 2011.
- [9] T. Stevanović-Jenezić, Hemija drveta sa hemijskom preradom, Beograd, 1996.
- [10] Tehnička dokumentacija firme Nova pelet, Udine, Italija

PRIJEDLOG RJEŠENJA ORGANIZOVANOG UPRAVLJANJA KORIŠĆENIM MAZIVIMA U SEOSKIM PODRUČJIMA

PROPOSED SOLUTIONS OF ORGANIZED MANAGEMENT BY USED LUBRICANTS IN RURAL AREAS

Biljana Milovanović¹, Zoran Petrović¹, Pero Dugić²,
Raja Maksimović¹, Jelena Mihajlović¹

Rezime

U seoskim područjima maziva se koriste za podmazivanje motor-nih vozila, građevinske, poljoprivredne i druge mehanizacije (auto-mobili, traktor, kamioni, kombajni, kosačice, motorne pile i dr.). Nakon zamjene korišćena maziva, kao opasan otpad bi trebala da se na bez-bjedan način zbrinu. Međutim, zbog toga što u našoj zemlji, još uvi-jek nema organizovanog načina upravljanja ovim opasnim otpadom, uglavnom nisu poznati načini njegovog odlaganja. Korišćena maziva i ambalaža se odlažu ne samo na divlje deponije pored saobraćajnica i vodotokova, nego i na oranicama i šumskim površinama. Takođe, ova otpadna maziva seosko stanovništvo koristi i za druge namjene (spa-ljivanje korova, impregnacija drveta, podmazivanje motornih pila, kao gorivo i dr.). Poznate su činjenice da neki sastojci korišćenih maziva imaju ne samo toksična, nego i kancerogena svojstva.

U ovom radu je provedeno ispitivanje o tipu i količinama maziva, te načinu tretmana istih nakon zamjene, u seoskim područjima Birača i Majevice. Za ispitivanje je korišćen anketni upitnik i dostupni stati-stički podaci. Nakon analize rezultata predložena je šema organizova-nog upravljanja ovim opasnim otpadom u seoskim područjima. U organizovano upravljanje otpadom će biti uključeni ne samo potrošači, nego i proizvođači, prodavci, opštine, te inspekcijски organi. Takođe, neophodno je permanentno vršiti edukaciju stanovništva o štetno-stima korišćenih maziva, kao i načinima bezbjednog tretmana istih.

Ključne riječi: korišćena maziva, opasan otpad, tretman, seoska područja, anketa, organizovano upravljanje

¹ Tehnološki fakultet Zvornik Univerziteta u Istočnom Sarajevu

² Rafinerija ulja Modriča

Abstract

In rural areas, lubricants are used for lubrication of motor vehicles, construction, agricultural and other machinery (cars, tractors, trucks, combines, mowers, chainsaws etc.). Used lubricants after their replacing should be disposed of in a safe way as hazardous waste. In Bosnia and Herzegovina there is still no organized way of managing these hazardous wastes yet and because are not well-known ways of its disposal. Used lubricants and packaging are desposed not only at illegal dumps near the road and waterways, but also on arable land and forest areas. Some ingredients of used lubricants are not only toxic, but also have carcinogenic properties and it is well known fact. Also this waste lubricants, rural population used for other purposes (burning of weeds, impregnation of wood, as a fuel etc.).

In this paper was conducted testing on the type and quantity of lubricant and the treatment of the same after the replacement in rural areas of Birač and Majevisa. For this testing, we used a questionnaire and available statistical data. After analyzing of results is proposed a scheme of organized management of this hazardous waste in rural areas. In an organized management of waste will be involved not only consumers but also producers, retailers, municipalities and inspection authorities. In addition, permanently education of population about harmfulness of used lubricants as well as ways to safety treatment is necessary.

Key words: used lubricants, hazardous waste, treatment, rural areas, questionnaire, organized management

UVOD

Maziva su materije koje imaju široku primjenu i koriste se za smanjivanje trenja i habanja između tarućih površina koje su u relativnom kretanju. Osnova za proizvodnju maziva su bazna ulja, koja se dobijaju postupcima konvencionalne tehnologije (fizički postupci), savremenim postupcima obradom vodonika (promjena strukture) i kombinacijom navedenih postupaka [1,8]. U maziva se ubrajaju različite vrste mineralnih i sintetičkih ulja za podmazivanje (industrijskih, termičkih, motornih, turbinskih i hidrauličkih ulja), tečnosti i emulzija za obradu metala, kao i mazive masti. Najviše se primjenjuju različite vrste motornih ulja, koja prema novim specifikacijama uključuju smanjenje potrošnje goriva, produžene periode zamjene, te ograničenje sadržaja S, P, Cl i sulfatnog pepela, a sve u cilju zaštite životne sredine. Potrebno je istaći da je u seoskim područjima zbog poboljšanja standarda i intenziviranja poljoprivredne proizvodnje povećana potrošnja maziva za podmazivanje motornih vozila, građevinske, poljoprivredne i druge mehanizacije (traktori, kamioni, kombajni, kosačice, motorne pile i dr.).

Tokom primjene dolazi do degradacije i kontaminacije maziva, a u momentu kada fizičko-hemijske i funkcionalne karakteristike izađu iz propisanih okvira, mazivo se mora ispustiti iz sistema, tj. postaje korišćeno mazivo. Korišćena maziva spadaju u opasni otpad ukoliko posjeduju neke od sljedećih karakteristika opasnih po životnu okolinu i zdravlje stanovništva: štetnost, kancerogenost i ekotoksičnost. U korišćenim mazivima se mogu nalaziti policiklična aromatična jedinjenja, koja su štetna po zdravlje stanovništva, a neka od njih mogu imati i kancerogeno djelovanje [6,10,11]. O štetnosti korišćenih maziva može se zaključiti na osnovu niza činjenica, a neke od njih su: 1 litar korišćenog maziva prosut na poljoprivredno zemljište čini ga neupotrebljivim za narednih 20 godina, a negativno utiče na životnu sredinu kao otpadne vode naselja od 40.000 stanovnika, oko 1/5 zagađenja svih voda potiče od korišćenih ulja, 1 litar mineralnog baznog ulja učini neupotrebljivom za piće milion litara pitke vode, i dr. [2,7]. Zbog štetnosti koju imaju korišćena maziva posvećena im je posebna pažnja u tretmanu i načinu zbrinjavanja nakon zamjene, te organizovanom upravljanju, posebno u razvijenim zemljama EU.

Danas, se način zbrinjavanja korištenih mazivih ulja može podijeliti u četiri grupe [9]:

- a) Recikliranje korištenog ulja (re-rafinacija u ulje i prevođenje u gorivo),
- b) Kontrolisano spaljivanje ulja radi dobijanja energije (insineracija).
- c) Prodaja i izvoz u zemlje koje raspoložu tehnologijom re-rafinacije.
- d) Kontrolisano deponovanje i ostali vidovi upotrebe.

U Evropskoj uniji su donešene niz direktiva (75/439, 87/101, 91/692) koje propisuju odlaganje, uništavanje i preradu korišćenih ulja. Razvijene zemlje EU u velikoj mjeri poštuju propisane Direktive, te vrše organizovano upravljanje korišćenim mazivima.

Međutim, zbog toga što u našoj zemlji, još uvijek nema organizovanog načina upravljanja ovim opasnim otpadom u gradskim i seoskim područjima, te uglavnom nisu poznati načini njegovog zbrinjavanja. Ovaj problem je naročito izražen u seoskim područjima gdje se otpadna ambalaža od maziva jednostavno nakon zamjene istog ostavlja na saobraćajnicama, poljoprivrednom i šumskom zemljištu i vodocima, a korišćena maziva koriste za druge svrhe (kao energent, za motorne pile, za impregnaciju drveta i dr.) te na taj način ugrožava životnu sredinu i zdravlje stanovništva.

EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom radu je provedeno ispitivanje o primjeni maziva, te načinu tretmana korišćenih maziva nakon zamjene. Ispitivanja su provedena u seoskim područjima nekih opština regija Birača (Šekovići) i Majevice (Lopare i Ugljevik).

Materijali

- Uzorci korišćenih maziva (KM1 i KM2).

Metode rada

- Anketiranje građana i obrada rezultata
- Standardizovane metode za ispitivanje korišćenih maziva.

Metoda anketiranja je postupak kojim se na temelju anketnog upitnika istražuju i prikupljaju podaci, informacije, stavovi i mišljenja o predmetu istraživanja [4]. Za anketiranje je napravljen upitnik od 8 pitanja: vrsta motornog vozila, tip motora, vrsta posude za skupljanje korišćenih maziva, količine produkovanih maziva, način zbrinjavanja korišćenih maziva, mogućnost reciklaže, organizovanog načina sakupljanja itd. Anketiranje je bilo otvorenog tipa, besplatno i dobrovoljno. Nakon prikupljanja, podaci su analizirani uz korištenje različitih analitičkih metoda. Anketirano je ukupno 219 građana, od toga 89 građana na opštini Lopare, 86 na opštini Ugljevik i 44 na opštini Šekovići.

Od anketiranih građana su uzeta dva uzorka korišćenih maziva, koja su u laboratorijama Rafinerije ulja Modriča ispitana primjenom standardizovanih metoda ispitivanja.

REZULTATI I DISKUSIJA

Opština Lopare je smještena na prelazu planine Majevice prema ravninama Semberiji i Posavini. Opština Lopare zauzima površinu od 299,8 m², a prema preliminarnim rezultatima popisa stanovništva za 2013. godinu u njoj živi oko 16.568 stanovnika. Opštinu čine 33 naseljena mjesta organizovana u 25 mjesnih zajednica. Cijelo područje karakteriše veliki broj manjih vodenih tokova, a kroz grad Lopare protiče rijeka Gnjica. Opština Lopare spada u red nerazvijenih opština u Republici Srpskoj, te je stanovništvo prinuđeno da se bavi poljoprivredom i stočarstvom [4].

Opština Ugljevik se nalazi u sjeveroistočnom dijelu Republike Srbije u BiH, na obroncima planine Majevice, orjentisana prema ravni Semberiji. Površina opštine iznosi 164 m² i u 25 naseljenih mjesta živi oko 16.538 stanovnika (75 % seoskog stanovništva). Ova opština spada u red razvijenih opština, a pored uglja raspolaže i prirodnim resursima, kao što su poljoprivredno zemljište i šume [12].

Opština Šekovići se nalazi u Republici Srpskoj, tj. u sjeveroistočnoj Bosni i Hercegovini. Na zapadu se graniči sa opštinama Kladanj, Živnice i Kalesija, na sjeveru sa opštinama Osmaci, a na istoku i jugu sa opštinama Zvornik i Vlasenica. Zauzima površinu od 272 m² i u njoj

živi oko 7.771 stanovnika. U opštini Šekovići ima pet mjesnih zajednica Šekovići, Željeznik, Tišča, Papraća i Kaštijelj, a kroz nju prolazi regionalni put Tišča-Šekovići-Caparde, kojim je povezana sa susjednim opštinama. Privreda je slabo razvijena, te većina stanovnika zavisi djelimično ili potpuno od prihoda ostvarenim bavljenjem poljoprivredom i stočarstvom [5].

Rezultati dobijeni analizom anketnih upitnika građana na opštini Lopare su:

- Anketirani građani sa područja opštine Lopare posjeduju 146 potrošača motornih ulja: 94 automobila, 17 traktora, 7 teretnih vozila i 28 motornih pila.
- Značajno je da 86,5 % anketiranih građana imaju saznanje da korišćena maziva spadaju u opasan otpad, a 66,3 % da se ista mogu reciklirati.
- Motorna vozila sa dizel motorom posjeduju 54,24 % anketiranih građana, sa gasom 3,39 %, a sa benzinom 42,37 %.
- Čak 91,01 % anketiranih građana spremno je za organizovano sakupljanje korišćenih maziva.

Rezultati dobijeni analizom anketnih upitnika građana na opštini Ugljevik su:

- Anketirani građani sa područja opštine Ugljevik posjeduju 148 potrošača motornih ulja: 86 automobila, 6 traktora, 39 teretnih vozila i 17 motornih pila.
- Značajno je da 91,8 % anketiranih građana imaju saznanje da korišćena maziva spadaju u opasan otpad, a 80 % da se ista mogu reciklirati.
- Motorna vozila sa dizel motorom posjeduju 68,70 % anketiranih građana, sa gasom 3,82 %, a sa benzinom 27,48 %.
- Čak 98,08 % anketiranih građana spremno je za organizovano sakupljanje korišćenih maziva.

Rezultati dobijeni analizom anketnih upitnika građana na opštini Šekovići su:

- Anketirani građani sa područja opštine Šekovići posjeduju 61 potrošača motornih ulja: 39 automobila, 7 traktora, 2 teretna vozila i 14 motornih pila.

- Značajno je da 75 % anketiranih građana imaju saznanje da korišćena maziva spadaju u opasan otpad, a 79,55 % da se ista mogu reciklirati.
- Motorna vozila sa dizel motorom posjeduju 40,38 % anketiranih građana, sa gasom 5,77 %, a sa benzinom 53,85 %.
- Čak 97,73 anketiranih građana spremno je za organizovano sakupljanje korišćenih maziva.

Analiza rezultata je pokazala da je udio potrošača maziva koje posjeduju anketirani građani ispitivanih opština slijedeći: 56,78 % automobila, 9,46 % traktora, 15,14 % teretnih vozila i 18,62 % motornih pila.

U tabelama 1-3 je prikazan način tretmana korišćenih maziva dobijen analizom anketiranih građana u navedenim seoskim područjima.

Načini zbrinjavanja korišćenih maziva	Udio anketiranih građana, %
Ovlašteni servis	50,50
Uništavanje korova	12,20
Impregnacija drveta	23,40
Kao gorivo	10,80
Za rad motornih pila	3,10

Tabela 1. Načini tretmana korišćenih maziva u seoskim područjima opštine Lopare

Način zbrinjavanja korišćenih maziva	Udio anketiranih građana, %
Ovlašteni servis	58,50
Uništavanje korova	9,70
Impregnacija drveta	17,40
Kao gorivo	10,80
Za rad motornih pila	3,60

Tabela 2. Načini tretmana korišćenih maziva u seoskim područjima opštine Ugljevik

Način zbrinjavanja korišćenih maziva	Udio anketiranih građana, %
Ovlašteni servis	52,65
Odlaganje sa drugim otpadom	1,75
Uništavanje korova	17,54
Impregnacija drveta	21,05
Kao gorivo	3,51
Prodaja	1,75
Nešto drugo	1,75

Tabela 3. Načini tretmana korišćenih maziva u seoskim područjima opštine Šekovići

Analiza dobijenih rezultata pokazuje da ovlašteni servisi obavljaju zamjenu maziva u motornim vozilima 50,5% anketiranih građana seoskih područja opštine Lopara, 52,65% građana seoskih opštine Šekovići i 58,5% građana seoskih područja opštine Ugljevik. Anketirani građani su naveli da korišćena maziva koriste za uništavanje korova, impregnaciju drveta i kao gorivo, međutim i na taj način zagađuju životnu sredinu (vodu, vazduh i zemljište), a time i zdravlje stanovništva. Dio anketiranih građana seoskih naselja Šekovića se izjasnilo da korišćena maziva odlažu sa drugim otpadom (1,75%) i na neki drugi način zbrinjava (1,75%). U tabelama 4 - 6 dati su rezultati analize korišćenih motornih ulja dobijenih ispitivanjima u akreditovanim laboratorijama Rafinerije ulja Modriča.

R.b.	Karakteristika KM1	Metoda ispitivanja	Rezultati
1.	Viskoznost na 40°C	BAS ISO 3104	36,22 [mm ² /s]
2.	Viskoznost na 100°C	BAS ISO 3104	6,74 [mm ² /s]
3.	Indeks viskoznosti	BAS ISO 2909	146
4.	Totalni bazni broj (BN)	BAS ISO 3771	3,24 [mgKOH/g]
5.	Kiselinski broj – ukupni (TAN)	ASTM D 664	1,25 [mgKOH/g]
6.	Gustina na 15°C	ASTM D 5002	857,7 [kg/m ³]
7.	Tačka paljenja	ISO 2592	188 [°C]

Tabela 4. Karakteristike korišćenog maziva KM1

R.b.	Elementi	Metoda ispitivanja	Rezultati
1	Sumpor	ASTM D 8754	0,248
2	Cink	ASTM D 6481	0,457
3	Kalcijum	ASTM D 6481	0,0773
4	Sadržaj metala Srebro Aluminijum Bor Barijum Kalcijum Hrom Bakar	ASTM D 5863	0,1 ppm 0,9 ppm 26,1 ppm 1,5 ppm 730,3 ppm 0,2 ppm 7,9 ppm

Tabela 5. Sadržaj nekih elemenata u korišćenom mazivu KM1

R.b.	Karakteristika	Metoda ispitivanja	Rezultati
1.	Viskoznost na 40°C	BAS ISO 3104	60,51 [mm ² /s]
2.	Viskoznost na 100°C	BAS ISO 3104	9,34 [mm ² /s]
3.	Indeks viskoznosti	BAS ISO 2909	135
4.	Totalni bazni broj (BN)	BAS ISO 3771	3,67 [mgKOH/g]
5.	Tačka paljenja ISO	2592	220 [°C]
6.	Gustina na 15°C	ASTM D 5002	873,6 [kg/m ³]
7.	Sadržaj sumpora	ASTM D 6481	0,4180 [% m/m]
8.	Sadržaj fosfora	ASTM D 6481	0,0568 [% m/m]
9.	Oksidni pepeo	BAS ISO 6245	0,49 [% m/m]
10.	Sadržaj vode	BAS ISO 3733	3,0 [% m/m]

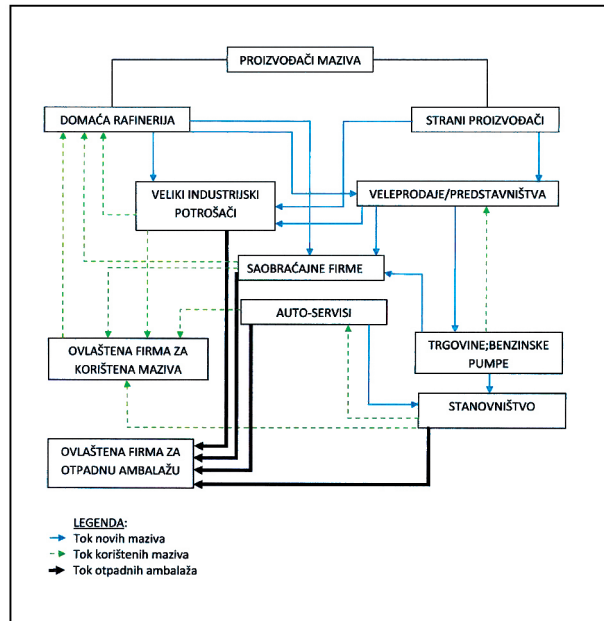
Tabela 6. Rezultati analize korišćenog maziva KM2

Na slici 1. prikazane su fotografije sa nekih lokacija snimljenih na područjima ispitivanih opština sa kojih se može vidjeti formirane divlje deponije na kojima se pored ostalog otpada odlaže i ambalaža od maziva.



Slika 1. Fotografije snimljene na području ispitivanih opština

Nelegalne deponije otpada tzv. divlje deponije najčešće se formiraju duž važnijih saobraćajnica, kraj većih i manjih vodotokova, na izvorima pitke vode, u šumi i dr. Republika Srpska, a time i BiH ako želi postati punopravna članica Evropske unije moraće da sprovede propisane Direktive o upravljanju svih vidova otpada, a naročito Direktive koje se odnose na korišćena maziva, kao opasnog otpada. Pošto u Republici Srpskoj, a i u BiH ne postoji firma koja se bavi rerafinacijom ili regeneracijom korišćenih maziva nameće se jedino rješenje organizovanog sakupljanja i rješavanje istog u nekoj inostranoj kompaniji. Za organizovano upravljanje korišćenim mazivima predložena je šema prikazana na slici 2 [3].



Slika 2. Prijedlog šeme organizovanog upravljanja za upravljanje korišćenim mazivima

U navedenoj blok šemi uključeni su tokovi novih maziva, korišćenih maziva i otpadne ambalaže, proizvođači maziva, veleprodaje i malo-prodaje, građani, te ovlaštene firme za korišćena maziva i otpadnu ambalažu. Za uspješnu realizaciju iste neophodno je uključivanje svih nivoa vlasti (opštinske, entitetske i republičke), inspeksijskih organa i prosvjetnih ustanova za edukaciju o navedenoj problematici.

Za realizaciju organizovanog upravljanja korišćenim mazivima u seoskim područjima potrebno je uzeti u obzir slijedeće činjenice:

- U većim naseljenim mjestima gdje postoje benzinske pumpe ili mjestima za odmaranje na glavnim saobraćajnicama trebalo bi da se postave adekvatni kontejneri za korišćeno mazivo i zamljenu otpadnu ambalažu.
- U manjim naseljenim mjestima takođe bi trebalo da se nalazi jedan kontejner za odlaganje korišćenih maziva.
- Građanima koji bezbjedno odlažu korišćena maziva, ovlašćena firma u saradnji sa opštinskim vlastima trebala bi da obezbijedi neki vid nadoknade.

- Ekološke inspekcije trebalo bi da povećaju nadzor nad primjenom i prometom maziva i u seoskim područjima.

ZAKLJUČAK

Provedena ispitivanja su pokazala da na području opština Lopare, Ugljevik i Šekovići ne postoji organizovano upravljanje korišćenim uljima, što se može zaključiti sa prikazanih fotografija na slici 1. i rezultata dobijenih anketiranjem građana.

Ispitivanjem anketiranjem je obuhvaćeno 219 građana u seoskim područjima navedenih opština, bez obzira što je anketiranje bilo dobrovoljno. Građani iz neobjašnjivih razloga jedino nisu odgovarali na pitanje o količinama korišćenih maziva.

Rezultati ankete su pokazali da je većina građana svjesna opasnosti od korišćenih maziva i da su spremni učestvovati u organizovanom upravljanju istim.

Iako se radi o seoskim područjima Lopara, Šekovića i Ugljevika značajno je istaći da 50,5%; 52,65% i 58,5% građana vrši zamjenu maziva u ovlaštenim servisima.

Ostali dio anketiranih građana korišćena maziva koriste za uništavanje korova, impregnaciju drveta i kao gorivo, međutim i na taj način zagađuju životnu sredinu (vodu, vazduh i zemljište), a time i zdravlje stanovništva.

Mali dio anketiranih građana Šekovića korišćena maziva odlažu sa drugim otpadom ili u druge svrhe (po 1,75 %).

Organizovano upravljanje korišćenim mazivima i zauljenom ambalažom u opštinama i regijama (slika 2) obuhvata i upravljanje u seoskim područjima, s tim da se u većim naseljenim mjestima na benzinskim pumpama ili mjestima za odmaranje na glavnim saobraćajnicama trebalo da postave adekvatni kontejneri za korišćeno mazivo i zauljenu otpadnu ambalažu. U manjim naseljenim mjestima takođe bi trebalo da se na pristupačnoj lokaciji nalazi jedan kontejner za odlaganje korišćenih maziva.

Za realizaciju predloženog organizovanog upravljanja korišćenim mazivima odgovorni bi bili izvršni organi opštine i mjesnih zajednica, inspekcije, proizvođači i prodavci maziva, te potrošači.

Organizovanim upravljanjem korišćenim mazivima bi se ispunili zahtjevi Evropske unije, ali i ostvarili ne samo ekološki nego i ekonomski efekti.

LITERATURA.

- [1] E.Cerić, Tehnologija prerade nafte, IBC doo Sarajevo, 2012, 359-404.
- [2] G. Rasulić, Nafta i životna sredina- zaštita, zagađivanje i remedijacija, Naftna industrija Srbije, 2007, pp. 9-10, 14-24.
- [3] G.Tadić, Z.Petrović, P. Dugić, i dr., Upravljanje korišćenim mazivima, Naučno-istraživački projekat sufinansiran od MNT Republike Srpske, Tehnološki fakultet Zvornik, 2011
- [4] <http://opstinalopare.com/>
- [5] <http://sekovici.org/>
- [6] IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: Volume 92, Some non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures: Lyon, France 2009, pp.774-818.
- [7] P. Dugić, Z. Petrović, M. Petković, T. Botić: „Prednost hidrokrekovanih baznih ulja sa aspekta primjene i zaštite životne okoline“, Naučni skup „Savremeni materijali“ ANURS Banja Luka, 04-05.juli 2008., Knjiga 8, 297-310.
- [8] S.Sokolović, Tehnologija proizvodnje i primene tečnih maziva, Tehnološki fakultet Novi Sad, 1998, 1-27.
- [9] T. Botić, Hemijsko-tehnološka i ekološka istraživanja re-rafinacije korištenog motornog ulja, doktorska disertacija, Tehnološki fakultet Banja Luka, 2012.
- [10] Z. Petrović, P. Dugić, G. Tadić, V. Aleksić, V. Mičić, T. Botić, S.Begić: Korišćena maziva, stanje i način zbrinjavanja, III Međunarodni kongres „Inžinjering, ekologija i materijali u procesnoj industriji“ Tehnološki fakultet Zvornik, Jahorina, 04.-06.marta 2013, Zbornik radova 71-82.
- [11] Wang, J., Jia, C.R., Wong, C.K. and Wong, P.K. Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
- [12] www.opstinaugljevik.net.

ISHRANA BILJAKA I ISKORIŠĆENJE BILJNIH HRANIVA U USLOVIMA NAVODNJAVANJA POD UTICAJEM KLIMATSKIH PROMJENA

Stevan Mesarović, dipl. ing. agro.

UVOD

Prema studiji USAID-a „Analiza ranjivosti sektora voće i povrće na sušu u sjeveroistočnoj BiH“, srednje dnevne temperature u vegetaciji, na području Tuzle, Doboja i Bijeljine, su veće u prosjeku za 0,83°C ako poredimo periode od 1960-1990 i 1999-2008. Značajno povećanje srednjih dnevnih temperatura je u skladu sa „globalnim zagrijavanjem“ na cijeloj Planeti. Takođe, postudiji imamo promjene u rasporedu padavina i posljedice suše su značajno smanjile učinak u sektoru u gajenju biljaka, a posebno u sektoru voće i povrće na otvorenom polju. Poslijednjih petnaest godina došlo je do prilagođavanja gajenja biljaka novonastalim promjenama i primjene tehnoloških unapređenja u gajenju biljaka, sve više proizvodnje je u plastenicima i sa upotrebom sistema za zalivanje kap po kap kao i gajenja na otvorenom polju uz upotrebu istih sistema. To je agrotehnička mjerakolja je najviše implementirana u potrebi prilagođavanja gajenja biljaka i zalivanja u skladu sa nastalim klimatskim promjenama. Sistemi kap po kap su pokazali mnoge prednosti i omogućili su veću iskorištenost vode, zalivanje na parcelama gdje to nije bilo moguće i sa manje novca ostvariti intenzivnu proizvodnju voća i povrća uz dobijanje boljeg kvaliteta i većeg prinosa. Takođe, u ukupnom tehnološkom napretku uvedene su nove sorte i hibridi koji zahtijevaju drugačiji pristup u ishrani i zaštiti usjeva. Međutim, došlo je do pojave određenih problema koji su uzrokovali manju efikasnost naših odgajivača u odnosu na odgajivače iz zemlja okruženja. Pokazalo se da tehnološki napredak nije usklađen sa povećanjem ukupnog fonda znanja i da je u proizvodnji „mnogo improvizacija“ i da uvođenje tehnološkog napretka nije pratila adekvatna edukacija odgajivača. Kada je došlo do masovnijeg unapređenja tehnološkog nivoa 2000-2003. rezultati su još uvijek bili zadovoljavajući

Yara Hungaria Kft.

i bolji u poređenju sa ranijim periodom, ali je nakon nekoliko godina primijećeno dosta problema, uglavnom poremećaju na biljkama fiziološke prirode, a izazvanih narušavanjem hemijskih osobina zemljišta i to: nepoštovanjem plodoreda, nepreciznom ishranom biljaka čime su narušeni osnovni parametri zemljišta (pH, i EC) i došlo je do povećanja sadržaja većine hranljivih elemenata preko optimalnog nivoa što je izazvalo antagonizme u ishrani biljaka. Zaključili smo da je priprema programa ishrane biljaka, receptura i priprema hranljivih rastvora u odnosu na potrebe biljaka neprecizna i da će nakon nekoliko godina dovesti do narušavanja kvaliteta zemljišta. U svrhu praćenja promjena hemijskih osobina zemljišta izabrali smo tri odgajivača povrća iz Seberije u platenicima tipa tunela, visine 2,3-3,8 m, dužine 20-50 m i širine 5-8 m. Platenici su postavljeni u 2010. godini i početak gajenja, prvu sadnjaje bila u 2011. godini.

PRAĆENJE PROMJENA HEMIJSKIH OSOBINA TLA - analize tla prije trogodišnje proizvodnje

Zemljište na kome su postavljeni platenici ranije nije korišćeno na isti način i kod Odgajivača 1. i 2. je u pitanju okućnica koja je korištena kao bašta (uglavnom povrće za sopstvene potrebe i dtržište) dugi niz godina i na parcelama je unošen stajnjak prilično redovno ali se koristilo dosta sintetičko hemijskih sredstava i mineralnih đubriva zbog nepoštovanja plodoreda i gajenja intenzivnih kultura. U slučaju Odgajivača 3. parcela je korištena za ratarsku i povrtarsku proizvodnju na otvorenom polju gdje nije bilo preciznog plodoreda ali je ipak postojala plodosmjena. Na parceli su korištena mineralna đubriva i sintetičko hemijske materije u skladu sa propisanim preporukama proizvođača repromaterijala.

Prije početka praćenja situacije urađene su analize zemljišta kod sva tri odgajivača:

Parametar analize	pH	Hum %	P	K	S	Ca	Mg	Fe	Zn	Mn	Cu	B	Mo
Sadržaj ppm	7,0	3,4	27	208	79	3274	326	347	5,6	156	17	2,15	0,02

Tabela 1. Analiza tla Odgajivač 1.

Parametar analize	pH	Hum %	P	K	S	Ca	Mg	Fe	Zn	Mn	Cu	B	Mo
Sadržaj ppm	5,7	2,8	15	136	21	2314	286	533	3,1	129	11,9	1,39	0,02

Tabela 2. Analiza tla Odgajivač 2.

Parametar analize	pH	Hum %	P	K	S	Ca	Mg	Fe	Zn	Mn	Cu	B	Mo
Sadržaj ppm	6,1	3,1	24	202	9	2967	581	580	4,1	62	4,6	0,99	0,02

Tabela 3. Analiza tla Odgajivač 3.

- količine upotrebljenih đubriva i način primjene

Plodored su sami određivali na osnovu lične želje i procjene stanja na tržištu. Razlika je bila u pristupu ishrane biljaka, te su svaki izabrali različite načine na osnovu iskustva drugih odgajivača i ličnog nivoa saznanja o budućoj proizvodnji. Rasad su proizvodili samostalno, sadnje su obavljanje u periodu 15. mart do 5. aprila u proljeće, a u ljetnim mjesecima od 20. juna do 5. jula. Plodored na nivou vegetacija je bio slijedeće strukture: krastavac-paprika, paprika cijelu sezonu, paradajz-krastavac. Period vegetacije je bio od 23 do 33 nedelje, s tim što je ishrana biljaka hranljivim rastvorima trajala od 18 do najviše 28 nedelja po sezoni, zavisno od temperatura.

Odgajivač 1. Izabrao je tehnologiju u kojoj je prije sadnje radio kalcifikaciju hidratnim krečom, unosio stajnjaku prvoj i trećoj godini, u osnovnoj gnojidbi koristio NPK granulirano đubrivo na hlornoj osnovi 15-15-15i KAN 27. Kroz sistem kap po kap koristio je rastvor NPK granuliranog đubriva 16-16-16, ureu i amonijum nitrat. Folijarno je tretirao biljke različitim kristalnim ili tečnim đubrivima koja sadrže NPK, bor, magnezijum, kalcijum, druge mikroelemente i amino kiseline. Količine u osnovnoj gnojidbi, po fazama razvoja, pojedinačnim zalivanjima ili vremenskim periodima su bile lični izbor odgajivača na osnovu njegovih opservacija i zaključaka o potrebama biljaka. Zalivanja su vršena u raznim dijelovima dana od ranih jutarnjih sati do kasnih

večernjih u razmacima od 1 do više dana, ponejad bez preciznog praćenja stanja vlažnosti u tlu.

Odgajivač 2. Izabrao je tehnologiju u kojoj je koristio stajnjak svake godine, osnovna gnojidba sa granulisanim NPK 7-20-30 na hlornoj osnovi, kroz sistem kap po kap vodotopivo đubrivo NPK 20-20-20 sa Mg i mikroelementima, urea 46%N, amonijum nitrat 33%N, vodotopivi kalcijum nitrat, magnezijum sulfat, kalijum nitrat. Folijarno je tretirao biljke sa tečnim đubrivom koje sadrži bor 10%. Količine po fazama razvoja je određivao na osnovu saznanja od prodavaca repromaterijala, iz literature koja prati proizvode i brošura o gajenju biljaka bez kontrole EC hranljivog rastvora. Zalivanja su vršena u raznim dijelovima dana od ranih jutarnjih sati do kasnih večernjih u razmacima od 1 do više dana, uz praćenje stanja vlažnosti u tlu otvaranjem profila i opservacijom.

Odgajivač 3. Izabrao je tehnologiju u kojoj je koristio industrijski obrađeni stajnjak (peletirano organsko gnojivo NPK 5-3-2 + 9% CaO), u osnovnoj gnojidbi NPK granulisano đubrivo na sulfatnoj osnovi kalijuma 11-11-21 sa Mg i mikroelementima, u sistemu kap po kap vodotopiva NPK đubriva 15-30-15, 14-11-25 i 12-12-36 sa Mg i mikroelementima, kalcijum nitrat, kalijum nitrat, amonijum nitrat, magnezijum sulfat, tečno đubrivo na osnovi bora 15 % kroz kap po kap. Količine đubriva određivane su na osnovu analize tla, tabela o potrebama biljaka po pojedinim fazama razvoja uz odgovarajući EC, pravilima o pripremi hranljivih rastvora pri čemu se vodilo računa o odnosu $\text{NO}_3:\text{NH}_4$ jona, sve to iz stručne literature koja prati proizvode i brošura o gajenju biljaka. Zalivanja su vršena u ranim jutarnjim satima u početku vegetacije, a kako su rasle potrebe biljaka za vodom 2/3 potreba vode u ranim jutarnjim satima te 1/3 od podneva do 17 h popodne, u razmacima od 1 do više dana, uz praćenje stanja vlažnosti u tlu otvaranjem profila i opservacijom.

Gnojivo	Hidratni kreč	Stajnjak	NPK 15-15-15	KAN 27	NPK 16-16-16	Urea 46	AN 32	Tečna folijarna gnojiva	Kristalna folijarna gnojiva
Količina gr/m ²	30	1000	250	50	380	70	90	0,03	0,07

Tabela 4. Prosječne godišnje količine đubriva upotrebene po m² Odgajivač 1.

Gnojivo	Stajnjak	NPK 7-20-30	NPK 20-20-20	Urea 46	AN	Kalcijum nitrat	Magnezijum sulfat	Kalijum nitrat	Folijarno gnojivo Bor
Količina gr/m ²	2000	150	160	32	46	48	20	70	0,05

Tabela 5. Prosječne godišnje količine đubriva upotrebene po m² Odgajivač 2

Gnojivo	Peletirani stajnjak	NPK 11-11-21	NPK 15-30-15	NPK 14-11-25	NPK 12-12-36	Kalcijum nitrat	Kalijum nitrat	Amonijum nitrat	Magnezijum sulfat	Tečni Bor
Količina gr/m ²	180	70	8	50	65	38	270	48	10	0,3

Tabela 6. Prosječne godišnje količine đubriva upotrebene po m² Odgajivač 3.

- prosječni prinosi po godinama za različite kulture

U svrhu praćenja rezultata analizirani su prinosi u kilogramima po m² za paradajz, papriku i krastavac, tabela 7:

Odgajivač	Paradajz	Paprika	Krastavac
1.	9	7	9
2.	12	13	14
3.	15	14	17

Tabela 7. Prosječan godišnji prinos izražen u kg/m²

- analize tla nakon trogodišnje proizvodnje

Nakon tri sezone proizvodnje urađene su analize zemljišta:

Parametar analize	pH	Hum %	P	K	S	Ca	Mg	Fe	Zn	Mn	Cu	B	Mo
Sadržaj ppm	8,0	3,7	69	276	75	3660	336	331	5,4	157	16	2,03	0,02

Tabela 8. Analiza tla Odgajivač 1.

Parametar analize	pH	Hum %	P	K	S	Ca	Mg	Fe	Zn	Mn	Cu	B	Mo
Sadržaj ppm	6,0	2,9	32	157	23	2395	290	539	3,1	130	11,8	1,27	0,02

Tabela 2. Analiza tla Odgajivač 2.

Parametar analize	pH	Hum %	P	K	S	Ca	Mg	Fe	Zn	Mn	Cu	B	Mo
Sadržaj ppm	6,2	3,2	31	212	11	3054	592	578	4,0	61	4,5	1,02	0,02

Tabela 3. Analiza tla Odgajivač 3.

ZAKLJUČAK:

Primjećeno je znatno povećanje pH tla, sadržaja fosfora, kalijuma i kalcijuma kod Odgajivača 1. Što znači da je pristup sa velikom dozom improvizacije i naslanjanja na tradicionalne načine razmišljanja poguban za održanje kvaliteta zemljišta u plastenicima. Takođe, primjećen je i znatno manji prinos i kvalitet, ali nije detaljno analizirano da se statistički izrazi. Uočena je i razlika u dužini berbi kod sva tri odgajivača. Upotrebe sistema kap po kap se pokazala boljom tehnološkom mjerom za zalivanje od ranijih metoda potapanja ili kišenja. Za pos-

tizanje dobrih rezultata i očuvanje resursa zemljišta potrebno je preciznije pratiti potrebe biljaka za vodom izračunavanjem hidrofittermičkog koeficijenta posebno u uslovima pojačane radijacije koja je zabilježena u u posljednjih 20 godina (globalno zagrijavanje). Bilo kakav višak ili manjak vode u tlu smanjuje prinos te preciznost u potrebama biljaka za vodom je neophodna.

Ono što se pokazalo štetnim za zemljište je to da se pH i EC nekontrolisano povećavaju iz godine u godinu na mjestu gdje je direktno kapanje iz sistema i uopšteno u plasteničkoj proizvodnji. Razlog je stalno donošenje prirodno sadržanih primjesa u vodi i dodatih mineralnih đubriva, koji se na adsorptivnom kompleksu zemljišta talože i vremenom smanjuju njegov kapacitet i menjaju pufernu sposobnost tla. Sva količina đubriva iz hranljivog rastvora se ne može iskoristiti te zaostaje u tlu kao rezerva ili je trajno vezana jer biljke zahtijevaju određeni EC hranljivog rastvora za pojedine faze razvoja. Kada je u pitanju gajenje na otvorenom polju zemljište je izloženo mrazu i uticaju padavina koji dijelom ispiraju donesene primjese iz vode i manji je uticaj na povećanje pH i EC zemljišta.

Potrebno je raditi analizu vode i koristiti sredstva za neutralizaciju primjesa u vodi (uglavnom kiseline ili jedinjenja kiselina). Optimalan pH hranljivog rastvora koji se primjenjuje kroz sistem kap po kap treba da je od 5,5 do 5,8, međutim jednostavnim pristupom odgajivača pH je nekontrolisan i relativno visok što smanjuje iskorišćenje hraniva iz rastvora. U slučaju tri odgajivača on se kretao od 6,5 do 7,8 (povremeno uzorkovanje rastvora i kontrola). Prilikom pripreme hranljivih rastvora potrebno je uskladiti odnos svih hranljivih jona i pripremati hranljive rastvore tako da sadrže sve elemente ishrane u potrebnim koncentracijama za pojedine faze razvoja, to omogućuje proračunata upotreba gotovih kombinacija NPK, Mg, S, mikroelementi i dopunskih dvokomponentnih đubriva koja sadrže N, Ca, K, Mg, i komplekse koji sadrže mikroelemente. Posebno je potrebno pratiti odnos nitratnog i amonijačnog azota u hranljivom rastvoru, te odnos Ca:K, Ca:Mg, K:Mg.

Za osnovno đubrenje koristiti granulirana đubriva boljeg kvaliteta prilagođena upotrebi u zaštićenom prostoru i većoj iskorišćenosti tokom vegetacije.

Za ishranu biljaka hranljivim rastvorima se moraju koristiti đubriva koja su za to namjenjena i koja imaju takav sastav da prilikom pripreme rastvora čine isti stabilnim. Količine đubriva po razvojnim fazama, danima i nedeljama je potrebno uskladiti sa iznošenjem hraniva.

Upotreba granuliranih đubriva za otvoreno polje kao komponenti koje se otapaju u hranljivom rastvoru i koriste kroz sistem kap po kap pokazuje neiskorištenost velikog dijela primjenjenih hraniva i stvaranje rezervi u tlu koje narušavaju proizvodne osobine tla. Ovakav pristup najviše utiče na poremećaje u hemijskoj strukturi tla i smanjuje vrijeme proizvodnje u plastenicima.

Unošenje organske materije (stajnjak) poboljšava osobine i povećava iskorištenost hraniva bilo da su sadržana u tlu ili se dodaju kao mineralna đubriva.

Kalcifikacija zemljišta u plasteničkoj proizvodnji, bilo kakvim materijalima koja su na osnovi kalcijum karbonata, hidroksida, oksida, nije potrebna jer se suviše naglo povećava pH zemljišta i to je mjera koja smanjuje vrijeme gajenja za više od 50%.

Na osnovu trogodišnjeg istraživanja tla na kojima se vrši plastenička proizvodnja kod tri odgajivača, uz pravilan pristup u ishrani i navodnjavanju, mogu obezbjediti povoljne uslove za gajenje u periodu od 12 do najviše 20 godina. Ukoliko se nekontrolisano primjenjuje ishrana hranljivim rastvorima (Odgajivač 1.), gajenje će biti moguće znatno manje od 10 godina jer će zemljište će biti prezasićeno hranljivim materijama, pH i EC su previsoki i rentabilno gajenje povrća će biti nemoguće. U tim sličajevima se mora prekinuti gajenje u zemljištu, te početi gajiti biljke u organskim ili neorganskim supstratima (kokos, treset, kamena vuna, perlit...) što značajno poskupljuje proizvodnju zbog ulaganja u skupu opremu i druge repromaterijale.

Literatura:

1. Fertigation A Tool for Efficient Fertilizer and Water Management; U. Kafkafi and J. Tarchitzky
2. International Fertilizer Industry Association (IFA), International Potash Institute (IPI) Paris, France, 2011
3. Proizvodnja povrća i cveća u zaštićenom prostoru; M.Đurovka, B.Lazić, A.Bajkin, A.Potkonjak, V.Marković, Ž.Ilin, V.Todorović, Poljoprivredni fakultet Novi Sad i Poljoprivredni fakultet Banja Luka
4. Yara Fertigation Manual, Yara International ASA, Haninghof and Vlaardingen research stations

pH VRIJEDNOST I KALCIZACIJA

Srabović Edina i Grbić Mirela

Uvod

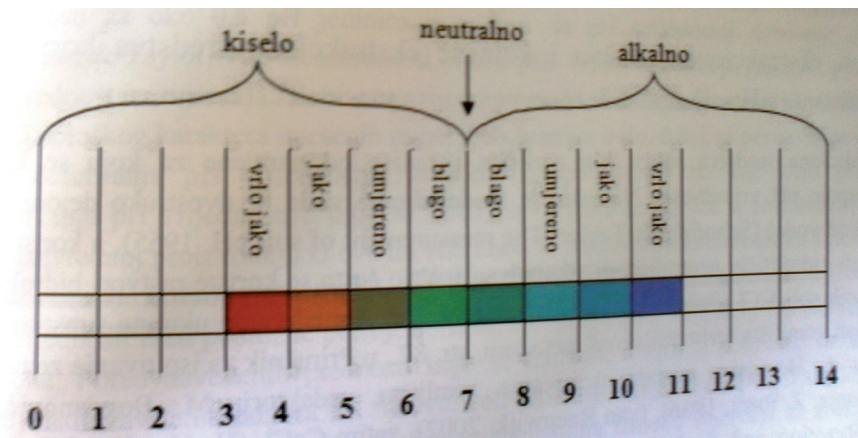
Reakcija zemljišta ili njegova pH vrijednost javlja se kao edafski faktor, a upozorava na stepen zasićenosti bazama adsorptivnog kompleksa i rastvora zemljišta. pH vrijednost ili reakcija tla može mnogo varirati od velike kiselosti do izražene bazičnosti. Zapravo, pH vrijednost označava koncentraciju vodonikovih jona i veoma je bitno svojstvo zemljišta. Poznavanje reakcije tla ima značajnu ulogu kod uspostavljanja dijagnostike o plodnosti tla

pH vrijednost

Reakciju zemljišnog rastvora određuje koncentracija disociranih H^+ - jona u rastvoru, a izražavamo je pH vrijednošću. Disocirani vodikovi joni u zemljišnom rastvoru stoje u dinamičkoj ravnoteži sa adsorbovanim H^+ - jonima. Da bi mjerenje reakcije zemljišnog rastvora bio što probližnije prirodnom stanju određujemo pH u suspenziji sa vodom. Prema tome koje su vrijednosti u pitanju, pH vrijednost može biti alkalna, neutralna ili kisela. (slika 1.) Kod pH 7, izjednačena je koncentracija H^+ i OH^- iona u rastvoru, tj. I njoj se nalazi 10^{-7} grama H^+ iona, odnosno 10^{-7} gram ekvivalenata OH^- iona u jednom litru vode. Prema tome sva tla čija je pH ispod 7 su kisela, a iznad 7 su bazična, dok su tla koja imaju pH 7, neutralna. Tla humidnih područja imaju kiseliju (nižu), a aridnih alkalniju (višu) pH reakciju. Treba razlikovati dva oblika aciditeta tla i to:

- aktivni aciditet- aktivnu kiselost tla, koja je karakteristična za tečnu fazu tla i
- potencijalnu kiselost- potencijalni aciditet, koji je karakterističan za čvrstu fazu tla.

Pri određivanju reakcije tla izdvajaju se aktivna kiselost i bazičnost i kiselost čvrste faze.



Slika 1. pH vrijednost u tlima

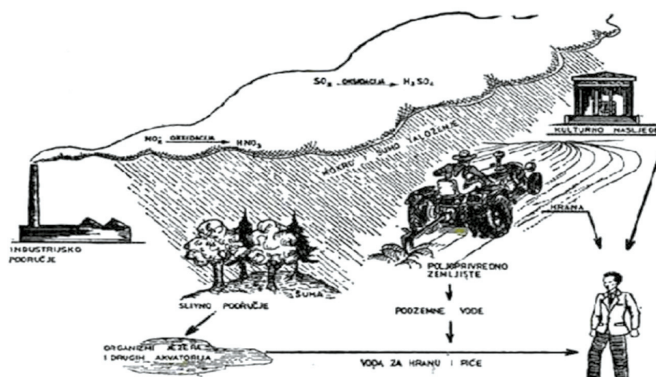
Faktori koji određuju reakciju zemljišnog rastvora

U procesu razlaganja organske materije nastaje niz organskih i mineralnih kiselina: oksalna, mliječna, fulvo-kiseline zatim ugljena kiselina, azotna, sumporna i dr. U industrijskim regionima velike količine sumporne kiseline mogu doći u zemljište putem atmosferskih taloga. Među izvorima kiselosti najveći značaj ima ugljena kiselina koja se stalno stvara u zemljištu i čiji sadržaj u rastvoru stoji u ravnoteži sa CO_2 iz vazduha. U odsustvu karbonata ove kiseline mogu biti neutralisane adsorbovanim bazičnim katjonima i katjonima koji se oslobađaju pri raspadanju primarnih minerala.

Uticaj kiselih kiša na zemljište

Kisela kiša je padalina zagađena sumpornim i dušičnim oksidima i drugim kemijskim spojevima. Dok se normalna pH vrijednost kiše nalazi otprilike oko 5,5, pH vrijednost kisele kiše iznosi u prosjeku 4 do 4,5. To otprilike odgovara 40 puta većoj količini kiseline u odnosu na neopterećenu kišnicu. Pri procesima sagorijevanja nastaju sumporov dioksid, dušikovi oksidi i drugi plinovi koji pospješuju nastajanje kiselina. Takvi slobodni nemetalni oksidi oksidiraju u vlažnoj atmosferi sa vodenom parom u sumpornu i dušičnu kiselinu. Ove tvari se otpljene nalaze u zraku tako da onda na zemlju padaju sa padalinama. Pošto ovi proizvodi sagorijevanja nastaju u povećanoj količini u gra-

dovima i industrijskim zonama, i pH vrijednost je većinom tamo niža nego na selu. (slika 2.) U tlu kiseline započinju svoje štetno djelovanje. Kisela kiša prije svega štetno djeluje na oskudne brdske predjele, jer kiselina otapa hranjive tvari, kao npr. kalcij iz tankog sloja humusa, pa stabla ostaju bez kalcija koji im je prijeko potreban za izgradnju njihovih stanica. Kiseline izravno oštećuju korijenje stabala ili vodom dopijevaju u lišće ili iglice drveća, te oštećuju njihova tkiva. Posljedica su mrlje smeđkaste boje. Također otapaju teške metale i aluminij u tlu.



Slika 2. Shematski prikaz djelovanja kiselih kiša na okoliš i čovjeka

Određivanje reakcije tla

pH metar (slika 3.) mjeri razliku potencijala, odnosno napon između dvije elektrode uronjene u suspenziju tla, a koji ovisi o koncentraciji vodikovih jona. Jedna elektroda ima stalan potencijal neovisan o koncentraciji vodikovih jona u suspenziji tla i naziva se referentna elektroda. Druga elektroda ima promjenljiv potencijal koji je ovisan o koncentraciji vodikovih jona i naziva se mjerna elektroda. pH vrijednost određena korištenjem destilovane vode naziva se aktivna kiselost a sa 1MKCl potencijalna kiselost. Pored toga pH možemo odrediti i bez laboratorijske analize na licu mjesta sa papirićima za analizu. (slika 4.)



Slika 3. pH metar



Slika 4. Papirići za analizu

Distribucija kiselih zemljišta u BiH

Na području Bosne i Hercegovine značajno su zastupljena kisela tla. Udio kiselih tala posebno izdvojenih na području BiH iznosi 2. 256 272 ha ili 44,12%. Velike površine zemljišnog prostora naročito u centralnom dijelu BiH nalaze se pod distričnim tlima. Značajne površine sa ovim tlom nalaze se pod šumskom vegetacijom. Posebno je važan aspekt sanacije ovih zemljišta, sa posebnim naglaskom sanacije erozionih žarišta, kao i praćenje i utvrđivanje prisustva i količina teških metala u tlu. Mjerama kalcizacije kiselih tala značajno se mogu ublažiti nepovoljni uticaji niskih pH vrijednosti.

Kalcizacija

Kalcizacija je poboljšanje svojstva kiselih tala unošenjem različitih vapnenih-krečnih materijala. Pravovremenim planiranjem provođenja kalcizacije tla i unosa vapnenih materijala u tlo možemo osigurati kvalitetno pripremljeno tlo za narednu sjetvu ili tlo ostaviti da miruje nakon skidanja usjeva. (Slika 5.) Potrebno je stalno povećavati plodnost tla, prvenstveno provođenjem gnojidbe i mjerama kalcizacije tla. Poznato je da kalcizacija sudjeluje u povećanju biljne proizvodnje sa ostalim faktorima, izuzevši gnojidbu, oko 30-40%. Višegodišnjom proizvodnjom, jednostranim iscrpljivanjem tla i sve manjim vraćanjem potrošenih hranjiva iz tla, nužno je tlo kalcizirati kako bi vratili onaj dio

kalcija koji je izgubljen ispiranjem i iznesen prinosima. (Slika 6.)

Sa kalcizacijom (kalcifikacijom) se postiže nekoliko važnih momenta, kao što su:

- Dolazi do neutralizacije kiselosti u tlu
- Povećava se količina pristupačnog Ca za biljke
- Dolazi do povećanja mobilizacije fosfora u tlu iz nerastvorljivih željeznih fosfata
- Poboljšavaju se mikrobiološki procesi u tlu
- Dolazi do poboljšanja strukture tla, jer Ca-ion dovodi do koagulacije teksturnih elemenata u mikrostrukturne agregate, a takođe CaCO_3 služi kao lijepak (cement) za povezivanje mikro u makro agregate
- Pri povoljnijem pH poboljšava se usvajanje mikroorganizama



Slika 5. Način kalcizacije u praksi



Slika 6. Izgled tla nakon kalcizacije

Zaključak

Poznavanje reakcije tla, posebno učešće kisele reakcije, značajno je za probleme vezane za plodnost tla, te za probleme kontaminacije tla. U tlima sa kiselom reakcijom dolazi do povećane rastvorljivosti teških metala i aluminija, kao i intenziviranja procesa osjetljivosti tla na različite vidove oštećenja; kvarenje strukture, zbijenost, smanjenje aeracije, smanjenje poroznosti, te intenziviranje procesa ispiranja hrana i čestica gline, kao i smanjenje otpornosti tla na erozione procese, itd. Generalno se može konstatovati da u kiselim uvjetima tla imaju smanjenu otpornost na najrazličitije vidove oštećenja

Literatura

1. Bušatlija, I. (1998) Geomorfološka karta Bosne i Hercegovine. Atlas svijeta za osnovne i srednje škole. Sejtarija, Sarajevo
2. Ćirić, M. (1989) Peologija, III izdanje, Sarajevo
3. Gračanin, M. (1951) Pedologija, III dio, Sistematika tla. Sveučilište, Zagreb
4. Kovačević, V. (2014) Interna skripta Uvod u poljoprivrednu proizvodnju. Sveučilište, Osjek
5. Pamić, J., Sijarić, Galiba (1998) Geološka karta Bosne i Hercegovine. Atlas svijeta za osnovne i srednje škole. Sejtarija, Sarajevo
6. Resulović, H., Ćustović, H., Čengiđ, I. (2008) Sistematika tla/zemljišta- Nastanak, svojstva i plodnost. Univerzitetski udžbenik, Sarajevo
7. Resulović, H., Ćustović, H. (2002) Pedologija. Sarajevo

CIKLUS KRUŽENJA UGLJIKA

Amela Tanović, Merima Ključanin

1. UVOD

Ugljik je temelj svih organskih spojeva u organizmima, 49% suhe tvari organizma čini ugljik, jedan je od elemenata koji ima potpuniji ciklus, zbog veće brzine kojom kruži kroz neživo i živo, posredovanjem hranidbenih lanaca. Temeljni je njegov oblik CO_2 , koji se kruženjem uključuje u sve komponente biosfere.

Ugljik je najzastupljeniji element u živim organizmima. Približno 50% suhe tvari u ljudskom tijelu čini ugljik. Ugljik je najvažniji sastojak svih organskih spojeva. On povezuje atmosferu, litosferu, pedosferu, hidrosferu i biosferu. Hidrosfera je najveći spremnik za globalnu cirkulaciju ugljika (sadrži približno 40000 GtC, najvećim dijelom u srednje dubokom i dubokom oceanu), a atmosfera je najmanji spremnik za globalnu cirkulaciju ugljika (sadrži približno 750 GtC). Izmjena se odvija putem ugljikova dioksida odnosno razlikama njegova parcijalnog tlaka u ovim medijima, što godišnje iznosi gotovo 90 GtC.

Hidrosfera sadrži 65 puta više ugljikova dioksida, a može upiti i više, što je ograničeno polaganim transportom u dublje slojeve. Kopneni dio biosfere i atmosfera izmjenjuju ugljik fotosintezom i respiracijom. Antropogene emisije procjenjuju se na do 10 GtC godišnje.

Osnovni tok ugljika usmjeren je iz atmosfere prema proizvođačima autotrofnim biljkama. Procesom fotosinteze ugljikov dioksid se troši za sintezu primarne organske tvari ugljikohidrate. Aerobnim disanjem životinja i ljudi troši se kisik, a izlučuje ugljikov dioksid koji se vraća u atmosferu. Dio ukupnog ugljika živih organizama iz prijašnjih milenija pohranjen je u fosilnim gorivima (nafta, ugljen, zemni plin).

Povećanom potrošnjom fosilnih goriva u prošlom stoljeću naglo se povećalo oslobađanje ugljikova dioksida u atmosferu. Došlo je do neravnoteže od potrošnje autotrofnih organizama i emisije ugljikova dioksida. Dio ukupnog ugljika deponira se u sedimentnim stijenama u

Univerzitet u Tuzli, Tehnološki fakultet, Odsjek: Agronomija

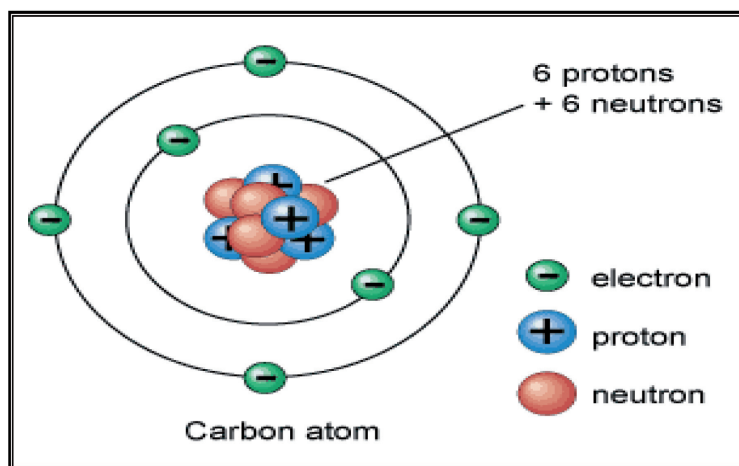
obliku kalcijeva karbonata (CaCO_3). Kruženje ugljika u biosferi može se podijeliti na biološko kruženje (malo kruženje ugljika) i na abiotsko kruženje (veliko kruženje ugljika).

Hidrosfera ima 40.000 GtC, atmosfera sadrži 750 GtC, a kopnena biosfera i tlo sadrže 2190 GtC u posljednjih 150 godina atmosfera je obogaćena s 210 GtC, (1 GtC = milijardu tona C ili 3,67 milijarde tona CO_2) u procesu kruženja ugljika u biosferi određeni dio se isključuje u fosiliziranom obliku (kameni ugljen, lignit, nafta, zemni plin).

2. REZULTATI RADA I DISKUSIJA

2.1. Opšte osobine ugljika

Ugljik, karbon ili ugljenik (od latinskog *carboneum*) jeste hemijski element sa simbolom C i atomskim brojem 6. U periodnom sistemu elemenata nalazi se u IV glavnoj grupi, nazvanoj po njemu, i u 2. periodu. Spada u nemetale.



Slika 1. Struktura atoma ugljika

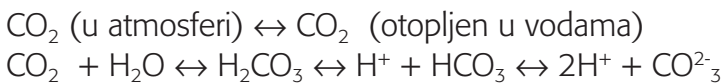
U prirodi se javlja u dvije alotropske modifikacije u obliku dijamanta i grafita, a mnogo više u obliku brojnih hemijskih spojeva. Ugljik je esencijalni element u biosferi, te po masenom udjelu drugi najrasprostranjeniji element nakon kisika u živim organizmima. Sva živa tkiva

su sastavljena iz organskih spojeva ugljika. Međutim, geološki gledano on se ne ubraja u najrasprostranjenije elemente. Ugljik je zastupljen u zemljinoj kori u količini od 0,087%. On se nalazi u neživoj prirodi pretežno u obliku spojeva, ali i slobodan u obliku dijamanta i grafita. Ugljik se u prirodi najčešće može naći u obliku neorganskih karbonatnih stijena (oko $2,8 \cdot 10^{16}$ t). Karbonatne stijene su veoma rasprostranjene na Zemlji i ponegdje formiraju i cijele planine. Jedna od najpoznatijih primjera planina sastavljenih iz ovih stijena su Dolomiti u Italiji. Najvažniji karbonatni minerali su kalcij karbonat CaCO_3 (sa brojnim modifikacijama: krečnjak, kreda, mramor), kalcij magnezij karbonat $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ (dolomit), željezo(II) karbonat FeCO_3 i cink karbonat ZnCO_3 .

U pogledu količine najveći dio ugljika nalazi se u sastavu stijena (litosfera).

2.2. Biogeohemijski ciklusi

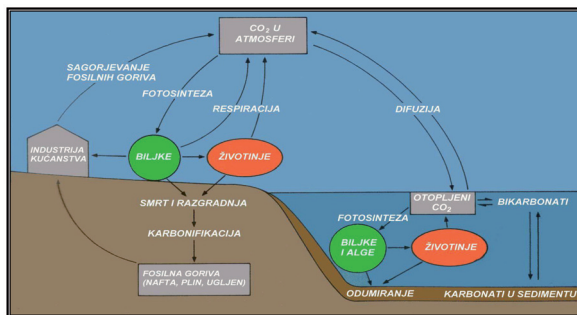
Kružni procesi hemijskih elemenata u biosferi nazivaju se biogeochemijskim ciklusima hemijski elementi, koji ulaze u sastav živih organizama, kruže kroz biosferu, od anorganskih oblika, do živih organizama i obrnuto i u tom procesu prolaze kroz različite kemijske transformacije ugljik je temelj svih organskih spojeva u organizmima 49% suhe tvari organizma čini ugljik jedan je od elemenata koji ima potpuniji ciklus, zbog veće brzine kojom kruži kroz neživo i živo, posredovanjem hranidbenih lanaca temeljni je njegov oblik CO_2 , koji se kruženjem uključuje u sve komponente biosfere izmjena CO_2 između hidrosfere, atmosfere i litosfere temelji se na sklopu reakcija:



ugljična kiselina u kopnenim vodama razara karbonatne stijene, pretvarajući ih u topiv oblik $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3$, $\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$ koji odnosi u mora i oceane velika količina karbonatnih stijena nastala je ugradnjom karbonata u kosture različitih životinja te poslije uginuća taloženjem karbonata na dnu.

Procesi u kojima autotrofni organizmi troše ugljikov dioksid koji je nastao respiracijom živih organizama i razgradnjom organske tvari uzrokuju biološko kruženje ugljika.

To su procesi stvaranja organske tvari putem fotosinteze i hemo-sinteze.



Slika 2. Ciklus kruženja ugljika

U okolišu postoje i drugi putovi kojima se na jednoj strani stvara ugljikov dioksid (vulkanske erupcije i djelomično odvajanje iz bikarbonata), a na drugoj se strani stvaranjem vapnenca gotovo nepovratno troši, sa stajališta dostupnosti živim organizmima. Svi su ti oblici ugljikova dioksida izdvojeni iz kruženja u biosferi i nazivaju se abiotsko kruženje ugljika.

Ciklus kruženja ugljika povezuje živu i neživu prirodu. Dio ugljika iz organskih spojeva prelazi u tkiva faune i mikroba razlagača odakle se oslobađa kao CO_2 u sekundarnom ciklusu razlaganja. Ugljik koji je ugrađen u humus isključuje se za duži period iz biološkog kruženja.

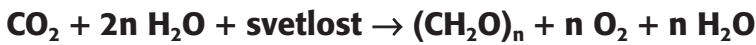
Manji dio CO_2 u obliku ugljične kiseline učestvuje u zemljišnim reakcijama obrazujući karbonate. U obliku karbonata alkalnih i zemnoalkalnih metala ugljenik može biti ispran drenažnim vodama u podzemlje čime prelazi na put geološkog kruženja.

Najvažniji procesi u kojima se odvija kruženje ugljika u prirodi jesu fotosinteza i ćelijsko disanje.

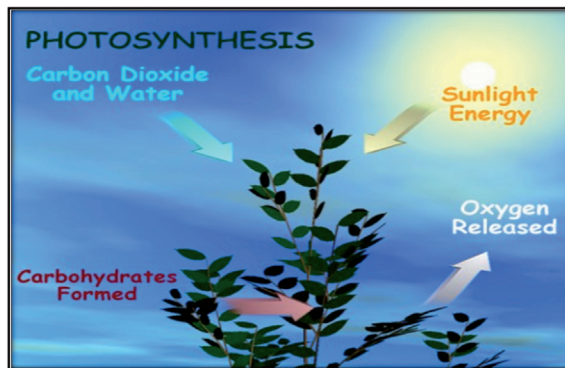
2.3. Fotosinteza

Fotosinteza je važan biohemijski proces u kojem biljke, alge i neke bakterije koriste energiju sunčevog zračenja kao izvor energije za sintezu hrane. Tada se od prostog neorganskog materijala (ugljenik(IV)-oksid i voda) sintetisuje šećeri - monosaharidi. Ovako sintetisane organske materije predstavljaju izvor hrane i energije kako biljkama u kojima se sintetisuje, tako i ostalim organizmima na Zemlji, što čini ovaj proces ključnim za opstanak života na Zemlji. Fotosinteza je zaslužna i za konstantnu proizvodnju kiseonika.

Jednačina fotosinteze je:



ili



Slika 3. Fotosinteza

Proces suprotan fotosintezi je ćelijsko disanje, to je proces u kome glukoza izgara sa kisikom iz zraka pri čemu nastaju ugljikov dioksid i voda uz oslobađanje energije.

Jednačina ćelijskog disanja je:



3. ZAKLJUČAK

Iz ovog seminarskog rada možemo zaključiti da se ciklus kruženja ugljika obavlja u dva procesa, proces u kome nastaje CO₂ tj. ćeliljsko disanje i proces u kojem se CO₂ koristi za sintezu hranjivih materija, odnosno šećera, pri čemu se oslobađa O₂ tj. Fotosinteza.

4. LITERATURA

1. Ćirić M. (1989): Pedologija. Sarajevo, SOUR „Svijetlost“ oour Zavod za udžbenike i nastavna sredstva.
2. <http://www.eduvizija.hr>
3. <http://www.slideshare.net>
4. <http://www.bionet-skola.com>
5. <http://www.scribd.com>

UZGOJNI OBLICI I SORTE ZA INTENZIVAN UZGOJ TREŠNJE

Zlatko Čmelik

Trešnja se tradicionalno uzgaja na generativnim podlogama, pri čemu razvija bujna stabla te je od svih problema najveći berba, jer od ukupnih troškova proizvodnje na berbu otpada 60%. Pošto su plodovi trešnje sitni, a za stolnu potrošnju beru se s peteljkom, berba je mukotrpana, dugotrajna i skupa. Ovaj problem je tim veći što danas nedostaje ljudska radna snaga za obavljanje sezonskih poslova. Zbog opadanja proizvodnje uslijed skupe i teško izvedive berbe, danas se traže povoljnija rješenja da bi se zaustavio pad proizvodnje i unaprijedila kultura trešanja. Ova složena problematika pokušava se riješiti na više načina:

- Uzgojem trešanja s niskim stablima čime se pridonosi pojeftinjenju, odnosno većem učinku ručne berbe.
- Odabirom novih sorata vrlo krupnog ploda.
- Uvođenjem samooplodnih sorata koje nalaze prednost u uzgoju nad stranooplodnim jer se izbjegavaju mnogi nepovoljni čimbenici koji mogu smanjiti prirodu kao što su: nepodudarnost cvatnje, nepovoljni klimatski uvjeti koji onemogućavaju prijenos polena, te različiti stupanj kompatibilnosti polena jedne sorte s drugom koju oprašuje.
- Izborom uzgojnog oblika i sustava reza, kako bi se ograničile negativne posljedice koje proizlaze iz visokog stabla uz bolje iskorištenje potencijala rodnosti.

Za ostvarivanje ovih pretpostavki osnovni preduvjet je da voćke u vrlo kratkom razdoblju postignu konačnu veličinu produktivnog habitusa. Ovo neminovno dovodi do povećavanja broja stabala po hektaru, odnosno do tzv. gustog sklopa. U gustom sklopu voćke zahtijevaju povoljnije ekološke uvjete. Voćke malog habitusa razvijaju slabiju mrežu korijenja te su vrlo osjetljive na nedostatak vode i biljnih hranjiva, a znatno su osjetljivije i na temperaturna kolebanja i ekstreme u odno-

Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu

su na bujna stabla. Zbog toga se prije podizanja nasada posebna pozornost mora pokloniti izboru proizvodnog prostora, a zatim izboru sorte u kombinaciji s podlogom te izboru uzgojnog oblika i sustava uzgoja.

U nižoj gustoći sklopa prevladavaju uzgojni oblici bez provodnice izvedeni iz vaze: španjolska (katalanska) vaza, australska vaza (Aussie Bush), vazoliko multivreteno (Kim Green Bush) i dr. U gustom sklopu najzastupljeniji uzgojni oblik je vitko i vrlo vitko vreteno.

U novije vrijeme u proizvodnju je uveden veći broj gospodarski vrlo interesantnih sorata među kojima se ističu sorte selekcionirane u: Češkoj (Aranka, Helga, Kasandra, Early Korvik, Techlovan, Christiana, Tim, Tamara), Italiji (Sweet Aryana, Sweet Lorenz, Sweet Gabriel, Sweet Valina, Sweet Marysa, Sweet Saretta), Kanadi (Satin, Sovereign, Sentennial, Suit Note), Njemačkoj (Narana, Swing, Hamid), SAD (Black Pearl, Burgundy Pearl, Ebony Pearl) i dr.

Budući da izravan transfer na osnovi spoznaja iz drugih ekoloških uvjeta nije u potpunosti moguć nameće se potreba provjere sorte u kombinaciji s podlogom u konkretnim uvjetima uzgoja. Realno je očekivati, a to potvrđuju brojna istraživanja u zemljama u kojima je proizvodnja trešanja na visokoj tehnološkoj razini, da će pojedine sorte svoje značajke očitovati sukladno povoljnosti ekoloških čimbenika.