

## VEZA IZMEĐU UDJELA ŽELJEZA I BAKRA U TLIMA I VINIMA IZ DOMAĆIH VINOGRADA KONTINENTALNE HRVATSKE, PRELIMINARNO ISTRAŽIVANJE

### THE RELATIONSHIP BETWEEN THE CONTENT OF IRON AND COPPER IN SOILS AND WINES FROM THE LOCAL VINEYARDS OF THE CONTINENTAL CROATIA: A PRELIMINARY RESEARCH

STANKO RUŽIČIĆ, ALAN BAČIĆ, MARIANA BAL, MATEA DOMITROVIĆ, VIKTOR HORVAT,  
JOZSEF MAJOR, IVAN PETRIČEVIĆ, MIRJANA SEKUŠAK, IRENA TARNAJ, IVAN ZALEZNIK,  
SIBILA BOROJEVIĆ ŠOŠTARIĆ

*Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Pierottijeva 6, HR-10000 Zagreb, Hrvatska*

**Ključne riječi:** tlo, vino, željezo, bakar, kontinentalna Hrvatska, domaći vinogradi

**Key words:** soil, wine, iron, copper, continental Croatia, local vineyards

#### Sažetak

Crvena i bijela vina iz domaće proizvodnje i pripadajuća tla vinograda uzorkovana su na području kontinentalne Hrvatske. Uzorci tla (pseudoglej i rendzina) razvijeni su na pliokvartarnim nevezanim naslagama šljunaka, pijesaka, siltova i gline ili laporovitim vapnencima. U tlima razvijenim na nevezanim naslagama izmjerene su pH vrijednosti u rasponu od 5,4 do 6,6, dok je maksimum od 7,5 izmjereno u tlu razvijenom na laporovitim vapnencima.

U uzorcima tla i vina određen je ukupni sadržaj bakra i željeza pomoću plamene atomske apsorpcije (FAAS). Rezultati ispitivanja uspoređeni su s maksimalno dopuštenim koncentracijama (MDK) prema pripadajućim pravilnicima Republike Hrvatske. Vrijednosti bakra povišene su u svim uzorcima vina (od 1,7× do 2,0× u odnosu na MDK) i u dva uzorka tla (do maksimalno 2,4× u odnosu na MDK), što je najvjerojatnije posljedica intenzivne primjene agrokemikalija u vinogradarstvu. Povišena je i koncentracija željeza u tlu i pripadajućem vinu na jednom od lokaliteta s tлом niskog pH (5,5).

Preliminarna istraživanja ukazuju na moguću povezanost između sadržaja elemenata u tlu razvijenom na određenoj litološkoj podlozi i vinu. Povišene vrijednosti bakra u vinima domaće proizvodnje ukazuju na potrebu edukacije stanovništva o upotrebi eko-agrokemikalija. Potrebna su detaljnija istraživanjima sa ekstenzivnim uzorkovanjem i fizikalno-kemijskom obradom uzoraka tla.

#### 1. Uvod

Vino je jedno od najpopularnijih alkoholnih pića. Dobiva se vrenjem groždanog soka odnosno grožđa – ploda vinove loze. Osim vode, etanola, saharida, amino kiselina, fonola i drugih pigmenata, vino sadrži i određenu količinu elemenata u tragovima. Koncentracija elemenata u tragovima u vinu ovisi o

#### Abstract

Samples of red and white wine together with corresponding soils from the domestic vineyards of the continental Croatia were selected for analysis. Vineyard soil cover (Stagnosols and Rendzina) is developed over the Plio-Quaternary non-consolidated deposits (gravel, sand, silt, clay) or marly limestones. Within soils overlying non-consolidated deposits containing clays pH value range from 5.4 to 6.6, whereas maximum measured pH of 7.5 is attributed to soil developed over marly limestones.

Soil and wine samples was determined by the total content of copper and iron using flame atomic absorption spectrometry (FAAS). Results are compared to the maximum permitted concentrations (MPC) by the relevant Croatian regulations. Copper concentrations are elevated within all measured wines (from 1.7× to 2.0× with respect to MPC) and two soil samples (up to 2.4× with respect to MPC), due to extensive use of agrochemicals in the vineyards. Increased concentrations of iron within wine and corresponding soil were determined at locality with low soil pH (5.5).

Preliminary research demonstrate a plausible link between the content of elements within soils developed over a specific lithology and associated wines. Increased copper concentration within wines of domestic production points to need for education of population in line with use of eco-agrochemicals. Further extensive studies with detailed physico-chemical processing of soil samples are needed.

tlu, lokaciji, sorti vinove loze, klimi i o primjeni kemijskih sredstava u vinogradu. Vino sadrži mnoge elemente (Fe, Mn, Zn, Cu) koji su neophodno potrebni za ljudski organizam (Dobrinić i Kunić, 2000), ali mnogi od njih postaju toksični za organizam ako je njihova koncentracija previsoka. Tako je npr. bakar jedan od najvažnijih sastojaka fungicida koji se koriste u vinogradima. Sekundarno,

metali u vinu mogu dospjeti tijekom različitih faza u proizvodnji vina, kao što su npr. berba grožđa, flaširanje, skladištenje u podrumu i dr. (Pohl, 2007).

Metali u vinima mogu biti različitog podrijetla, iz prirodnih ili antropogenih izvora, a svojim koncentracijama znatno utječu na faktore koji su bitni u uspješnom rastu vinove loze kao i samoga ploda. Koncentracija elemenata u vinima ovisi o sadržaju metala u tlu vinograda i bio-raspoloživosti metala vinovoj lozi. Upotreba pesticida, fungicida i gnojiva koji sadrže Cd, Cu, Mn, Pb i Zn tijekom uzgajanja vinove loze uzrokuje povećanu koncentraciju spomenutih elemenata u vinu (Galani-Nikolakaki i dr., 2002; Kment i dr., 2005; Álvarez i dr., 2007). Povećane koncentracije željeza se mogu naći u većini varijeteta vina (Lara i dr., 2005). Navedeni autori odredili su koncentracije bakra u rasponu od 23  $\mu\text{g/l}$  do 28  $\mu\text{g/l}$  te željeza od 480  $\mu\text{g/l}$  do 790  $\mu\text{g/l}$ . Neka domaća vina imaju povećane koncentracije metala, zbog kontaminacije tijekom proizvodnje vina i/ili procesa miješanja/skladištenja i korištenih aditiva (Kostić i dr., 2010). Navedenim istraživanjem određena je povećana koncentracija MDK željeza za crvena vina od 12%.

Povećane koncentracije bakra u tlu mogu biti iz različitih antropogenih i geogenih izvora. Najčešće su ti izvori na tlima na kojima se uzgaja vinova loza antropogeni. Nekontrolirano korištenje umjetnih gnojiva koji u sebi sadrže mikroelemente dovodi do njihovog antropogenog unosa u tlo, a na nekim područjima i vodni sustav.

Nekolicina autora objavila je da ne postoji korelacija između ukupnog i/ili biodostupnog sadržaja bakra u tlu i njegovog sadržaja u biljkama odnosno biljnim organima (Marschner, 1995; McLaughlin i dr., 1998; Hinsinger, 2001). Kment i dr. (2005) proveli su multivarijatnu analizu nakon određivanja koncentracija teških metala u uzorcima tla i vina pomoću ICP-MS i AAS metoda, te su došli do rezultata da samo magnezij pokazuje statistički značajnu ovisnost između njegove koncentracije u vinu i tlu iz vinograda. Provenzano i dr. (2010) uspoređivali su koncentracije bakra iz grožđa i vina nekoliko vinskih sorti sa koncentracijama bakra iz tla jednog vinograda. Otkrili su da bijela vina sadrže veće koncentracije bakra od crnih vina. Multi elementnu analizu (ICP-MS) groždanog soka, vina i tla iz vinograda napravili su Almeida i dr. (2003) kako bi utvrdili u kojoj mjeri vinifikacijski procesi i tlo iz vinograda utječu na sastav vina. Uzorci su prikupljeni iz dva vinograda u Portugalu, a značajne korelacije za skup elemenata, uključujući Cu i Fe utvrđene su između sastava vina i odgovarajućeg soka od grožđa, a također i između vina i vrste tla vinograda.

Sa područja Republike Hrvatske dosad je objavljen znatan broj radova u kojima je određivana koncentracija određenih metala u vinima i/ili tlima iz vinograda. Bukovčan i dr. (2009) su pomoću ICP-OES metode određivali koncentracije odabranih

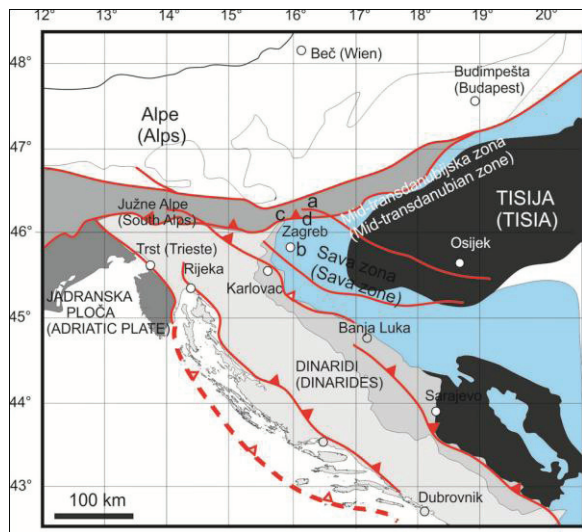
metalnih iona iz 43 uzorka bijelih vina iz kontinentalnog dijela Republike Hrvatske. Romić i dr. (2004a) istraživali su ponašanje pojedinih metala u tlima vinograda sjeverozapadne Hrvatske. Jurišić i dr. (2012) istraživali su utjecaj padine i raslinja na vertikalnu i horizontalnu distribuciju bakra i sumpora u tlima vinograda sjeverozapadne Hrvatske. Fiket i dr. (2011) su pomoću ICP-MS metode odredili sadržaj arsena i ostalih elemenata u tragovima u uzorcima vina različitih sorti iz Slavonije, Vojvodine i Istre. Oreščanin i dr. (2003) određivali su pomoću rendgenske fluorescentne spektrometrije (EDXRF) koncentracije devet elemenata iz uzoraka vina, grožđa i tla uzetih s otoka Krka. Otkrili su da unatoč povišenoj razini Cu u tlu, njegov sadržaj u vinu je mnogo niži od dopuštene vrijednosti. Koncentracije željeza u vinu su povišene zbog dugotrajnog skladištenja vina.

U okviru kolegija Instrumentalne analitičke metode, Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu (ak.god.2012/13), provedeno je istraživanje odabranih uzoraka bijelih i crnih vina, uglavnom priređenih od više različitih sorta grožđa i tala iz kontinentalnog dijela Hrvatske. Ciljevi istraživanja su: (i) odrediti pH vrijednost tala potenciometrijskom metodom pH-metra; (ii) utvrditi koncentracije sadržaja bakra i željeza u vinu i tlu vinograda u pet uzoraka vina i tala iz sjeverozapadne i središnje kontinentalne Hrvatske metodom plamene atomske apsorpcijske spektroskopije (FAAS); i (iii) utvrditi moguću korelaciju koncentracija Cu i Fe u tlu i vinima.

## 2. Geologija istraživog područja

Istraživano područje nalazi se u sjeverozapadnoj i središnjoj Hrvatskoj i pripada dvjema velikim geotektonskim jedinicama: Mid-Transdanubijskoj zoni (MTZ) i Sava-Vardar zoni (SVZ; Sl. 1). Mid-Transdanubijska zona je kompleksna mješavina jedinica Južnih i Istočnih Alpa i Dinarida smještenih između dva velika rasjedna sustava, Periadriatsko-balatonski i Zagreb-Zemplin lineament. ZMTZ odvaja dvije tektonske mikroploče europskog afiniteta; Pelso na sjeveru i Tisiju na jugu (Haas i dr., 2000; Haas i Kovacs, 2001).

Područje Sava-Vardar zone predstavlja suturnu zonu zaostalu nakon završnog stadija kolizije između Tisijske ploče europskog afiniteta i Adrijske ploče afričkog afiniteta (Schmid i dr., 2008). Oba područja izgrađena su od planinskih masiva pred-neogenske starosti koji su okruženi mlađim neogenskim sedimentima („otočne gore“ prema Šikić, 1995) nastalim uslijed povlačenja Panonskog mora (sjeverozapadna Hrvatska) ili taloženja lesnih naslaga (središnja Hrvatska). Kvartarni aluvijalni sedimenti karakteristični su za oba područja.

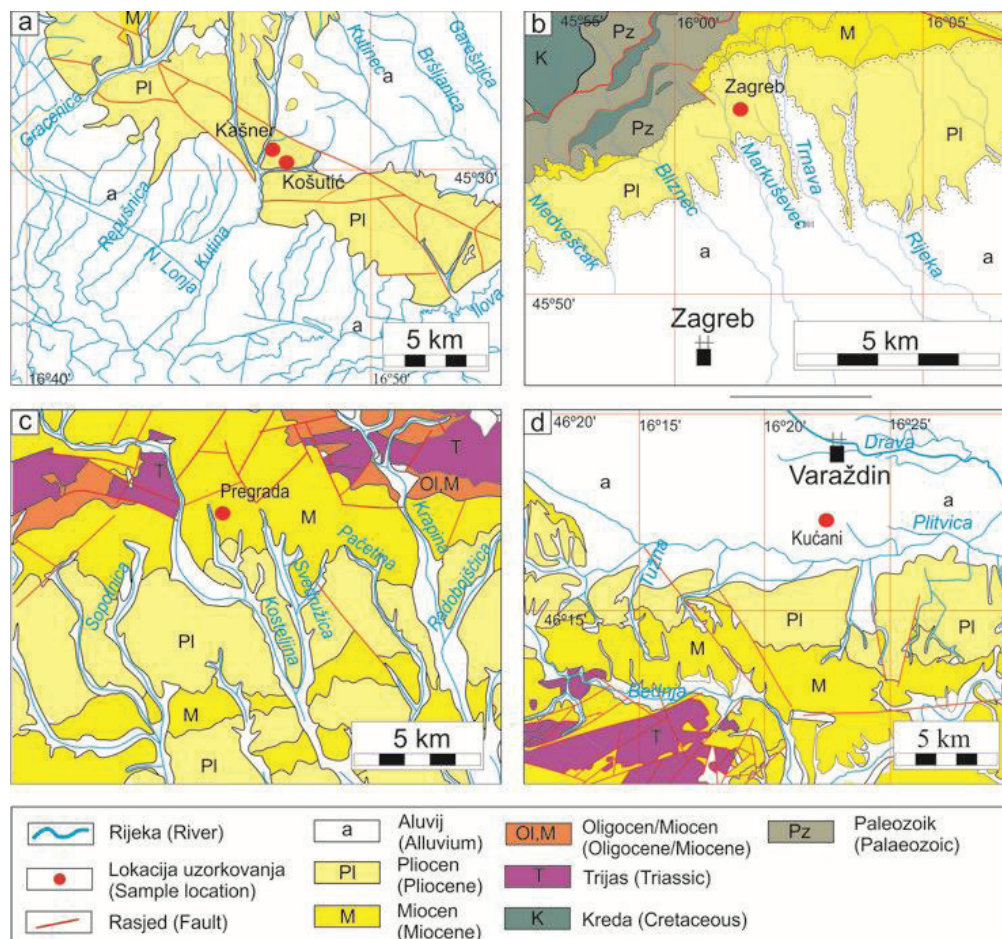


Slika 1. Karta geotektonskih jedinica s obilježenim područjima istraživanja (prilagodena prema Tomljenović, 2000).

Figure 1. Geotectonical map with studied areas (modified according to Tomljenović, 2000).

### 2.1. Sjeverozapadna Hrvatska (Mid-transdanubijska zona)

MTZ obuhvaća nekoliko gorskih masiva pred-neogenske starosti u sjeverozapadnoj Hrvatskoj, poimence Samoborsku goru s Žumberkom, Medvednicu, Ivanščicu i Kalnik. Gorski masivi se sastoje od sljedećih tektonostratigrafskih jedinica: Varsicijski niskometamorfni kompleks (podloga Dinarida), trijaski karbonatne naslage (uglavnom dolomiti), tertonizirani jursko-kredni ofiolitni melange i gornjokredno do paleogenske flišne formacije (Pamić i Tomljenović, 1998). Obodi navedenih gorskih masiva prekriveni su neogenskim sedimentima, a najniži dijelovi ZMTZ zapunjeni su s kvartarnim aluvijalnim sedimentima velikih rijeka (Sava, Drava, Krapina, Lonja). Vinogradi se uglavnom nalaze na južnim padinama spomenutih masiva, unutar neogenskih ili kvartarnih aluvijalnih sedimenata, dok su spomenute starije jedinice smještene na višim nadmorskim visinama drenažnog sustava u neposrednom zaleđu (Slika 1; 2a, b, c, d).



Slika 2. Geološke karte istraživanih područja. a) Kašner i Košutić (Prilagodeno prema OGK Bjelovar, Korolija i Crnko, 1985); b) Zagreb (Prilagodeno prema OGK Zagreb, Šikić i dr., 1977); c) Pregrada (Prilagodeno prema OGK Čakovec, Mioč i Marković, 1998); d) Kućani (Prilagodeno prema Mioč i Marković OGK Varaždin, Šimunić i dr., 1983).

Figure 2. Geological maps of studied areas. a) Kašner and Košutić (modified according to OGK Bjelovar, Korolija and Crnko, 1985); b) Zagreb (modified according to OGK Zagreb, Šikić et al., 1977); c) Pregrada (modified according to OGK Čakovec, Mioč and Marković, 1998); d) Kućani (modified according to Mioč and Marković OGK Varaždin, Šimunić et al., 1983).

## 2.2. Središnja Hrvatska (Sava-Vardar zona)

Sava Vardar zona regionalnog je karaktera. Pruža se u smjeru istok-zapad obuhvaćajući Moslavačku goru u središnjoj Hrvatskoj i planinske masive Prosaru, Motajicu, Cer i Bukulju koji su uglavnom izgrađeni od granitoida kredne do miocenske starosti intrudiranih unutar variscijskih nisko do srednje metamorfih stijena. Okružene su mladim miocenskim i pliokvartarnim sedimentima.

Jezgra Moslavačke gore izgrađena je od biotit-muskovitnih granodiorita i granita kredne starosti. Obavijena je migmatitima, a vanjsku zonu čine metamorfiti amfibolitnog facijesa (Korolija i Crnko, 1985; Pamić, 1990). Izdizanje Moslavačke gore započelo je u miocenu i nastavilo se u pliocenu i kvartaru. Tijekom izdizanja po obodima Moslavačke gore taloženi su lesni nanosi miocena, pliocena i kvartara koji se sastoje od siltova i praha te kvartarni aluvijalni sedimenti.

## 3. Tlo

Općenito u području sjeverozapadne i središnje Hrvatske nalazimo više tipova tala: koluvijalna tla (koluviumi), crnice, smeđa tla, smeđa tla na vapnencu i dolomitu (kalcikambisol), rendzine, rankeri, lesivirana tla (luvisoli) i pseudoglej (Bašić, 2013). Tla s

uzorkovanih lokacija pripadaju dvjema tipovima (i) pseudoglej i (ii) rendzina.

(i) Pseudoglej s slabo izraženim horizontima i glinovitim matičnim supstratom je uzorkovan na lokaciji Zagreb (sjeverozapadna Hrvatska), Košutić i Kašner (središnja Hrvatska). Kod pseudogleja se u teksturi ispod razmjerno propustljiva površinskog sloja javlja vodonepropusni sloj, koji je vezan za ravničarske terene i terene s blagim nagibima i šume hrasta.

(ii) Na lokacijama Kućani i Pregrada (sjeverozapadna Hrvatska) nalazimo tip tla rendzina dok se matični supstrat sastoji od vapnenaca, vapnenačkih pješčenjaka i lapora. Rendzine su tla nastala na rastresitom vapnenastom, laporastom ili dolomitnom supstratu u klimatski humidnim područjima, manje ili više skeletna i porozna tla prekrivena šumskom vegetacijom.

## 4. Uzorci i analitički postupak

### 4.1. Terenski rad

Uzorkovanje je izvršeno u listopadu 2012. godine. Uzorkovano je 5 različitih vina (tri bijela i dva crvena vina) i tala iz sjeverozapadne i središnje Hrvatske (Tablica 1).

Tablica 1. Lokaliteti s litološkom podlogom, vrstom vina i tla te vrijednosti pH.

Table 1. Locations with lithological source, wine and soil types and pH values.

| Lokalitet<br>(Locality)                             | Litološka podloga<br>(Lithological source)                          | Vrsta tla<br>(Soil type)   | pH  |
|---|---|----------------------------|-----|
| <b>Sjevero zapadna Hrvatska (Northeast Croatia)</b> |   |                            |     |
| Kućani*   | siltovi, pijesci i šljunci<br>(silts, sands and gravels)            | rendzina                   | 5,5 |
| Zagreb  | pijesci, lapori, gline<br>(sands, marls, clays)                     | pseudoglej<br>(pseudogley) | 5,4 |
| Pregrada  | lapor, laporoviti vapnenac<br>(marls, marly limestone)              | rendzina                   | 7,5 |
| <b>Središnja Hrvatska (Central Croatia)</b>         |   |                            |     |
| Košutić*  | šljunci, pijesci, siltovi, lapori<br>(gravels, sands, silts, marls) | pseudoglej<br>(pseudogley) | 4,9 |
| Kašner  | šljunci, pijesci, siltovi, lapori<br>(gravels, sands, silts, marls) | pseudoglej<br>(pseudogley) | 6,6 |
| *crveno vino (red wine)                             |   |                            |     |

U području MTZ uzeta su tri uzorka vina i tala iz vinograda koji leže na (Slika 1; 2a, b, c, d; Tablica 1):

- pliokvartarnim siltovim, pijescima i šljuncima jugoistočnih obronaka Medvednice, uz gornji tok potoka Medveščak u Zagrebu. Područje je prekriveno kontinentalnim, molasno-predgorim, slatkovodnim sedimentima. Pretežito se

sastoje od izmjene slabo sortiranih do nesortiranih šljunaka, pijesaka, siltova i glina, proluvijalno-fluvijalnog, fluvijalnog i flu-vijalno-jezerskog podrijetla (Basch, 1983; Šikić, 1995).

- srednje miocenskim pjeskovitim laporima i laporovitim vapnencima južnih obronaka Ivanščice u Pregradi u Hrvatskom Zagorju, većinom

dobro uslojenim i transgresivno položenim na starije sedimente. Radi se o litoa-renitima i pjeskovitim biosparitima kod kojih odnos karbonatnog i nekarbonatnog detritusa varira, sivi kalcitični lapori, pjeskovito-glinoviti mikritni vapnenci te kalkareniti (Aničić i Juriša, 1985).

- aluvijalnim nanosima rijeke Drave, u Kućanima južno od Varaždina, koji se uglavnom sastoje od nevezanih pijesaka, šljunaka i gline.

U području južnog oboda Moslavačke gore, oko 2 km SZ od centra Kutine (Slika 1; 2d; Tablica 1) uzeta su dva uzorka tala iz vinograda u Košutiću i u Kašneru koji leže na području paludinskih naslaga (dacij, romani) koje je sastavljeno od šljunaka, kvarcnih pijesaka, siltova, konglomerata, pješčenjaka, lapora s paludinama i lignita.

Porušeni uzorci tla uzeti su sa dubine od 5-20 cm (cca 0,5 kg). Nakon sušenja od nekoliko dana na sobnoj temperaturi uzorci su prosijani na situ frakcije <2 mm, zdrobljeni i homogenizirani u ahatnom tarioniku.

#### 4.2. Laboratorijske metode

U uzorcima tla određen je pH. Određivanje pH vrijednosti provedeno je na uzorcima frakcije manje od 2 mm na pH metru Multi 340i WTW u vodenoj suspenziji uzorka 1:2,5. Određivanje pH napravljeno je metodom prema normi: Određivanje pH vrijednosti (ISO 10390, 2005). Mjerenje je očitavano 3 puta za svaki uzorak. Srednje vrijednosti prikazane su u Tablici 1.

U uzorcima tla i vina određen je ukupni sadržaj bakra i željeza pomoću plamene atomske apsorpcije (AAS). Ukupni sadržaj elemenata u tragovima utvrđen je nepotpunim otapanjem u smjesi jakih

kiselina (ekstrakcija zlatotopkom). Zlatotopka je smjesa koncentrirane dušične kiseline (HNO<sub>3</sub>) i kloridne kiseline (HCl) u omjeru 1:3 (Chen i Ma, 2001). Analiza uzoraka izluženih u zlatotopci na AAS-u obuhvatila je mjerenje ukupnih koncentracija bakra i željeza u uzorcima frakcije < 2mm. Koncentracija elemenata određena je metodom plamene atomske apsorpcije prema normi: Kakvoća tla- Određivanje bakra, cinka, kadmija, kobalta, kroma, mangana, nikla i olova nakon ekstrakcije zlatotopkom (HRN ISO11047: 1998). U uzorcima vina određivane su koncentracije bakra i željeza na AAS-u, prema postupku opisanom u Aceto i dr. (2002), i Grindlay i dr. (2011), bez tretiranja s otopinama. Koncentracije su izračunate iz kalibracijskih krivulja i izražene u mg/l vina i mg/kg tla. Postupak mjerenja je ponavljan tri puta, a srednje vrijednosti prikazane su u Tablici 2.

## 5. Rezultati

### 5.1. Bakar

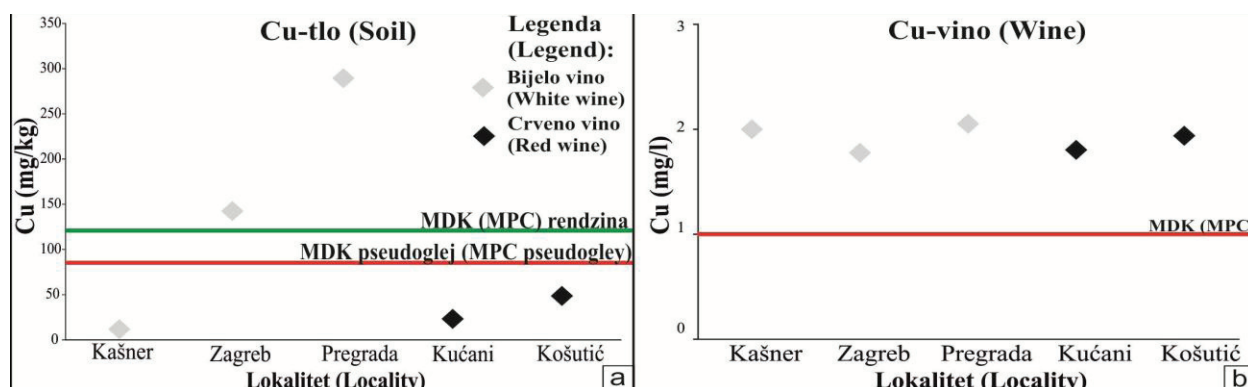
Rezultati određivanja koncentracije bakra u *tlu* variraju u širokom rasponu od 14,1 mg/kg do maksimalnih 289,3 mg/kg. Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja maksimalno dopuštene koncentracije bakra u tlu iznose CuMDK (rendzina) = 120,0 mg/kg i CuMDK (pseudoglej) = 90,0 mg/kg (NN 9/14). Rezultati ukazuju na povišene vrijednosti na lokalitetima Pregrada, Hrvatsko Zagorje (veće za 2,4× u odnosu na MDK) i Kašner, Moslavina (veće za 1,6× u odnosu na MDK; Tablica 2; Sl. 3a).

Tablica 2. Koncentracije željeza i bakra u uzorkovanim vinima i tlima.

Table 2. Copper and iron concentrations in wines and soils.

|                         |                         | Sjeverozapadna Hrvatska<br>(Northeast Croatia) |        |          | Središnja Hrvatska<br>(Central Croatia) |        |
|-------------------------|-------------------------|--|--------|----------|---|--------|
|                         |                         | Kućani*  | Zagreb | Pregrada | Košutić*                                | Kašner |
| <b>Tlo</b><br>(Soil)    | Fe (mg/kg)              | 304,9  | 280,4  | 247,1    | 288,1                                   | 211,4  |
|                         | Cu (mg/kg)              | 14,1   | 48,6   | 289,3    | 25,5                                    | 142,5  |
|                         | <i>Cu (MDK)</i> (mg/kg) | 120,0  | 90,0   | 120,0    | 90,0                                    | 90,0   |
| <b>Vino</b><br>(Wine)   | Fe (mg/l)               | 26,5   | 13,8   | 7,9      | 10,8                                    | 7,5    |
|                         | <i>Fe (MDK)</i> (mg/l)  | 20,0   | 10,0   | 10,0     | 20,0                                    | 10,0   |
|                         | Cu (mg/l)               | 1,8  | 1,7    | 2,0      | 1,9                                     | 2,0    |
|                         | <i>Cu (MDK)</i> (mg/l)  | 1,0  | 1,0    | 1,0      | 1,0                                     | 1,0    |
| crveno vino (red wine)* |                         |  |        |          |   |        |

Napomena: MDK vrijednosti Fe u tlu nisu propisane trenutnom legislativom RH te zato nisu navedene u tablici.



Slika 3. a) koncentracije bakra u tlima uzorkovanim na različitim lokalitetima, crvena linija označava MDK za pseudoglej, dok zelena linija označava MDK za rendzina; b) koncentracije bakra u vinima, crvena linija označava MDK za bijela i crvena vina.

Figure 3. a) copper concentrations in soils sampled from different locations, red line represent MPC for pseudogley, while green line represent MPC for rendzina; b) copper concentrations in wines, red line represent MPC for white and red wines.

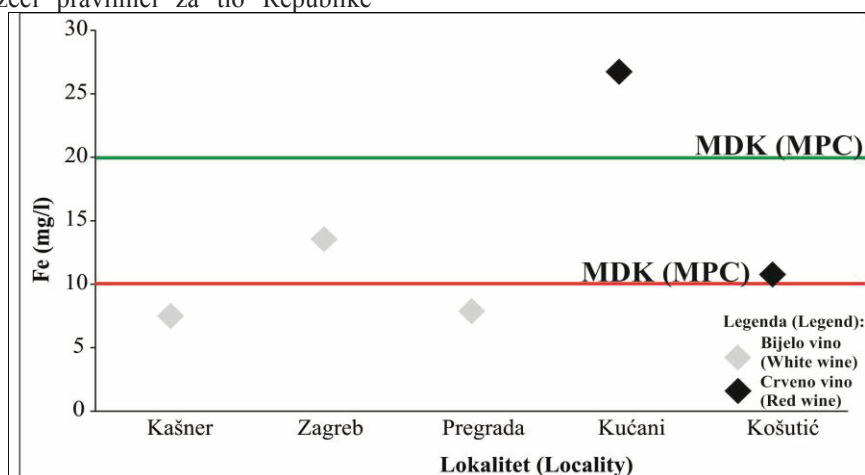
Rezultati određivanja koncentracije bakra u uzorcima vina ukazuju na povećane koncentracije s obzirom na maksimalno dopuštene koncentracije prema Pravilniku o toksinima, metalima, metaloidima te drugim štetnim tvarima koje se mogu nalaziti u hrani (CuMDK (vino) = 1,0 mg/l; NN 16/05) u svim uzorkovanim područjima Hrvatske. Koncentracije u vinima su uniformne i kreću se od 1,7× do 2,0× u odnosu na MDK, a maksimalna koncentracija određena je u vinu s lokaliteta Pregrada u Hrvatskom Zagorju (Tablica 2; Sl.3b).

## 5.2. Željezo

Rezultati određivanja koncentracije željeza u *tlima* ujednačeni su i kreću se od 211,4 mg/kg do 304,9 mg/kg. Važeći pravilnici za tlo Republike

Hrvatske ne definiraju gornju granicu dopuštene koncentracije željeza.

Rezultati određivanja koncentracije željeza u *vinu* pokazuju uniformne vrijednosti kod bijelih vina (7,5 mg/l – 13,8 mg/l), a varijabilne kod crvenih vina (10,8 mg/l – 26,5 mg/l). Važeći Pravilnik toksinima, metalima, metaloidima te drugim štetnim tvarima u hrani propisuje MDK: Fe (bijelo vino) = 10 mg/l i Fe (crveno vino) = 20 mg/l (NN 16/05; Sl. 4; 5b). Povećana je koncentracija u uzorku s lokaliteta Kućani za 1,3× u odnosu na MDK. Isti uzorak bilježi i najveću izmjerenu koncentraciju željeza u tlu (304,9 mg/kg). Za točnije definiranje veze povećanja koncentracija željeza u tlu i vinu trebali bismo uzeti veći broj uzoraka sa iste lokacije.



Slika 4. Koncentracije željeza u vinima uzetim na različitim lokalitetima. Crvena linija označava MDK za bijelo vino, dok zelena linija označava MDK za crveno vino.

Figure 4. Iron concentrations in wine sampled from different locations. Red line represent MPC for white wine, while green line represent MPC for red wine.

## 6. Diskusija

### 6.1. Bakar u tlu i vinima kontinentalne Hrvatske

Naši preliminarni rezultati sa područja kontinentalne Hrvatske ukazuju da koncentracije Cu izrazito variraju u tlu (14,1 mg/kg – 289,3 mg/kg) i na nekim mjestima prelaze dopuštenu CuMDK tla (Kašner i Pregrada), prema važećim pravilnicima Republike Hrvatske (NN 9/14; Poglavlje 5). Razlozi povišenju Cu u tlu u uzorcima Kašner i Pregrada mogu biti slijedeći:

- Uzorkovanje tla je izvršeno neposredno nakon gnojidbe vinograda. Poznato je da umjetna gnojiva osim kalija, fosfora i dušika sadrže elemente u tragovima poput željeza, mangana, molibdena, bakra i cinka (Stewart i dr., 2005).
- U svakom je vinogradu uzet samo jedan točkasti uzorak tla, dok vino iz istog vinograda predstavlja kompozitni uzorak s znatno veće površine. U slučaju točkaste kontaminacije tla (npr. izljevom agro-kemikalije kod tretiranja vinograda) kompozitni uzorak s istog vinograda bi dao drugačiji rezultat.

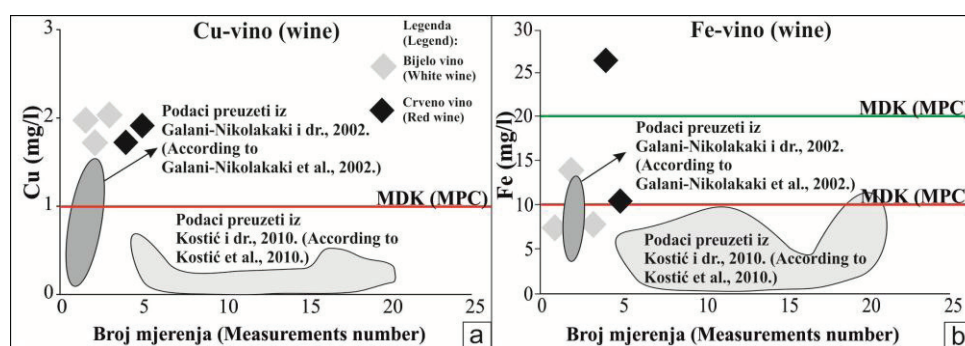
Povećane koncentracije bakra nisu neuobičajena pojava u tlima na kojima se uzgaja vinova loza. Romić i dr. (2004b) su prilikom usporedbe koncentracije elemenata u tlima iz vinograda Zagrebačke regije sa srednjom koncentracijom elemenata u gornjoj kori (Wedepohl, 1995) i sa vrijednosti medijana koncentracije elemenata tala u svijetu (Reinmann i De Caritat, 1998; Romić i Romić, 2003) ustanovili povišene koncentracije bakra u tlu za 50%. U njihovom istraživanju preko 65% istraživanih vinograda bili su stari preko 40 godina i neki su kontinuirano kultivirani više od 100 godina. Mješavina Bordo (eng. Bordeaux) koja je učinkovito sredstvo za prevenciju peranospore vinove loze u Hrvatskoj se upotrebljava od 19 stoljeća. Njena koncentracija i broj tretmana ovisi o vremenskim uvjetima, intenzitetu infekcije i lokaciji vinograda. Također, koncentracija bakra se može povećati u tlu kao rezultat ispiranja sa listova vinove loze (Paradelo i dr., 2008) ili slučajnih izljeva fungicida pri čemu se bakar sorbira i koprecipitira u tlu.

Prilikom geokemijskih istraživanja riječnih sedimenata drenažnog bazena planine Medvednice, koji uključuje i jedan dio područja istraživanog u ovom radu, Halamić i dr. (2003) su odredili koncentracije bakra u tlu do maksimalno 248 mg/kg te pretpostavili antropogeni utjecaj iz vinograda.

Rezultati određivanja koncentracije bakra u crvenim i bijelim vinima domaće proizvodnje su uniformne i povišene u odnosu na CuMDK vina (1 mg/l) prema Pravilniku o toksinima, metalima, metaloidima te drugim štetnim tvarima koje se mogu nalaziti u hrani (NN 16/05) u svim uzorkovanim područjima Hrvatske. Razlozi povišenja koncentracije bakra u vinima mogu biti zbog pretjerane upotrebe agrokemikalija u vinogradarstvu. Naime, maksimalne izmjerene koncentracije u vinima podudaraju se s maksimalnim izmjerenim koncentracijama bakra u tlu.

Tariba i dr. (2011) su u tri ispitana vina domaće proizvodnje odredili koncentracije Cu iznad najviše dopuštene od 1 mg/l. Prema navedenim vrijednostima izračunali su dnevni unos Cu (u slučaju konzumacije vina domaće proizvodnje) te utvrdili da ne prelaze gornju granicu tolerancije unosa od 5 mg/dan i ne predstavlja zdravstveni rizik umjerenim potrošačima vina.

Na slici 5a prikazana je usporedba mjerenih koncentracija bakra u vinima s publiciranim istraživanjima (Galani-Nikolakaki i dr., 2002; Kostić i dr., 2010) s područja Krete i Srbije. Istraživanje koncentracije bakra (metoda plamene apsorpcijske spektrometrije) u 34 uzorka vina koje su proveli Galani-Nikolakaki i dr. (2002) pokazuje povećanu koncentraciju MDK bakra za vino. Istraživanja su napravljena na području Chanie (Kreta) u uzorcima vina i grožđa koje raste na tlima razvijenim na aluvijalnoj podlozi.



Slika 5: a) Usporedba izmjerene koncentracije bakra u vinima prijašnjih istraživanja s ovim istraživanjem, crvena linija označava Cu MDK za bijela i crvena vina; b) usporedba izmjerene koncentracije željeza u vinima s ovim istraživanjem, crvena linija označava Fe MDK za bijela vina, a zelena za crvena vina.

Figure 5. a) Correlation between cooper concentrations in wines from previous studies with this study, red line represent MPC for red and white wines; b) correlation between iron concentrations in wines from previous studies with this study, red line represent MPC for white wines, and green line for red wines.

## 6.2. Željezo u tlu i vinima kontinentalne Hrvatske

Kod rezultata određivanja Fe uočava se drugačiji trend. U uzorcima vina izmjerene vrijednosti su uniformne kod bijelih vina (7,5 mg/l – 13,8 mg/l), a varijabilne kod crvenih vina (10,8 mg/l – 26,5 mg/l; Sl.4) uz manje promjene koncentracije željeza u tlu (211,4 mg/kg – 304,9 mg/kg; Tablica 2).

Razlozi povećane koncentracije Fe u vinu jednom od uzoraka mogu biti:

- (i) kontaminacija vina željezom tijekom procesa proizvodnje (vina domaće proizvodnje);
- (ii) litološka podloga s povišenim udjelom biodostupnog željeza. Ovu tvrdnju bilo bi potrebno provjeriti dodatnim analizama.

Na slici 5b prikazana je usporedba mjerenih koncentracija željeza u vinima s publiciranim istraživanjima (Galani-Nikolakaki i dr., 2002; Kostić i dr., 2010) s područja Krete i Srbije. Istraživanje koncentracije željeza (metoda plamene apsorpcijske spektrometrije) u 34 uzorka vina koje su proveli Galani-Nikolakaki i dr. (2002) pokazuje povećanu koncentraciju MDK željeza za crveno vino. Istraživanja su napravljena na području Chanie (Kreta) u uzorcima vina i grožđa koje raste na tlima razvijenim na aluvijalnoj podlozi. Koncentracije željeza, bakra i cinka (metoda plamene apsorpcijske spektrometrije) u 20 uzoraka vina s područja jugo-istočne Srbije određivali su Kostić i dr. (2010). Autori su utvrdili povišene koncentracije željeza s obzirom na MDK za crvena vina.

## 7. Zaključak

Provedena su preliminarna istraživanja ovisnosti udjela željeza u tlima (pseudoglej i rendzina) iz kontinentalne Hrvatske i vina (crveno i

bijelo). Podaci su uspoređeni s geološkom i pedološkom podlogom. U tlu je određen pH (pseudoglej od 4,9 do 6,6 i rendzina od 5,5 do 7,5). Koncentracije željeza u bijelom vinu iznosile su od 7,5 do 13,8 mg/l, dok su za crveno vino iznosile od 10,8 do 26,5 mg/l. Bijelo vino uzorkovano na lokalitetu Zagreb te crveno vino na lokalitetu Košutić prelaze granicu MDK željeza za vina (26,5 mg/l za crveno i 13,8 mg/l za bijelo vino). S obzirom da su uzimana vina domaće proizvodnje moguće je da se tijekom procesa proizvodnje vino onečistilo željezom. Koncentracije bakra u bijelom vinu iznosile su od 1,7 do 2,0 mg/l, dok su za crveno vino iznosile od 1,8 do 1,9 mg/l. S obzirom na MDK bakra za vino, koncentracija bakra povišena je u svim uzorcima. Upotreba različitih agrokemikalija može povećati sadržaj Cu u vinima. Utvrđene su povišene vrijednosti Cu u odnosu na MDK bakra za tla na lokalitetu Kašner za 56% te na lokalitetu Pregrada za 112%, kao najvjerojatnija posljedica upotrebe agrokemikalija u vinogradima.

## 8. Literatura

- Álvarez, M.; Moreno, I. M.; Jus, Á. M.; Cameán, A. M.; González, A.G. (2007): Study of mineral profile of Montilla-Moriles "fino" wines using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry methods. *Journal of Food Composition and Analysis*, 20, 391-395.
- Aceto, M.; Abollino, O.; Concetta Bruzzoniti, M.; Mentasti, E.; Sarzanini, C.; Malandrino, M. (2002): Determination of metals in wine with atomicspectroscopy (flame-AAS,GF-AAS and ICP-AES); a review. *Food Additives and contaminants* 19/2, 126-133
- Almeida, C. M. R.; Vasconcelos, M. T. S. D. (2003): Multielement Composition of Wines and Their Precursors Including Provenance Soil and Their



- Potentialities As Fingerprints of Wine Origin. *J. Agric. Food Chem.*, 51/16, 4788–4798.
- Aničić, B.; Juriša, M. (1985): Tumač za list Rogatec, Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, Savezni geološki zavod, 76.str., Beograd
- Bašić, F. (2013): The Soils of Croatia. Series: World Soils Book Series XIII, 179 pp
- Bukovčan, R.; Kubanović, V.; Banović, M.; Vahlić, N.; Gešparec-Skočić, L.J. (2009): Determination of selected metallic ions in Croatian white wines by ICP-OES method. 32nd World Congress of Vine and Wine of the OIV. U: Kubanović, V. (ur.) Final papers: 32nd World Congress of Vine and Wine of the OIV. Zagreb, 2009, 1-7.
- Chen, M. & Ma, L. Q. (2001): Comparison of Three Aqua Regia Digestion Methods for Twenty Florida Soils. *Soil Science Society of American Journal*, 65, 491-499.
- Dobrinčić, J.; Kunić, M. (2000): Određivanje tragova elemenata u vinima ICP-AES metodom. U: Piližota, V. (ur.) Knjiga sažetaka/10. Ružičkinih dana. Vukovar, 2000, 32.
- Fiket, Ž.; Mikac, N.; Kniewald, G. (2011): Arsenic and other trace elements in wines of eastern Croatia. *Food Chemistry* 126, 941–947.
- Galani-Nikolakaki, S.; Nallithrakas-Kontos, N.; Katsanos, A.A. (2002): Trace element analysis of Cretan wines and wine products. *Science of the Total Environment*, 285, 155-163.
- Grindlay, G.; Mora, J.; Gras, L.; Loos-Vollebregt, L.T.C. (2011): Atomic spectrometry methods for wine analysis: A critical evaluation and discussion of recent applications. *Analytica Chimica Acta* 1-2, 18-32.
- Halamić, J.; Galović, L.; Šparica, M. (2003): Heavy Metal (As, Cd, Cu, Hg, Pb and Zn) Distribution in Topsoil Developed on Alluvial Sediments of the Drava and Sava Rivers in NW Croatia. *Geologia Croatica* 56/2, 215–232.
- Haas, J.; Mioč, P.; Pamić, J.; Tomljenović, B.; Arkai, P.; Bercezi-Makk, A.; Koroknai, B.; Kovacs, S.; Felganhauer, E. (2000): Complex structural pattern of the Alpine-Dinaric-Pannonian triple junction. *Int. J. Earth Sci. (Geol Rundsch)* 89, 377–389.
- Haas, J.; Kovacs S. (2001): The Dinaridic-Alpine connection – as seen from Hungary. *Acta Geol. Hung.* 44, 345–362.
- Hinsinger, P. (2001): Bioavailability of trace metals as related to root-introduced chemical changes in the rhizosphere. In: G. R. Gobran, W. W. Wenzel, & E. Lombi (ed.), Trace elements in the rhizosphere, Boca Raton, London, New York, Washington, 25–41.
- HRN ISO 11047 (1998): Kakvoća tla - Određivanje bakra, cinka, kadmija, kobalta, kroma, mangana, nikla i olova nakon ekstrakcije zlatotopkom - Metoda plamene tehnike i bez plamene atomske apsorpcijske spektrometrije (ISO 11047:1998).
- ISO 10390 (2005): Soil quality: Determination of pH, International Organisation for Standardisation.
- Jurišić, A.; Kisić, I.; Zgorelec, Ž.; Kvaternjak, I. (2012): Influence of water erosion on copper and sulphur distribution in vineyard soils. *Journal of Environmental Protection and Ecology* 13/2A, 880-889.
- Lara, R.; Cerutti, S.; Salonia, J.; Olsina, R.; Martinez L. (2005): Trace element determination of Argentine wines using ETAAS and USN-ICP-OES. *Food and Chemical Toxicology*, 43/2, 293-297.
- Karlsson, T.; Persson, P.; Skyllberg, U. (2006): Complexation of copper (II) in organic soils and in dissolved organic matter – EXAFS evidence for chelate ring structures. *Environmental Science Technology* 40, 2623–2628.
- Kment, P.; Mihaljević, M.; Ettlér, V.; Šebek, O.; Strnad, L.; Rohlová, L. (2005): Differentiation of Czech wines using multielement composition – A comparison with vineyard soil. *Food Chemistry*, 91, 157–165.
- Korolija, B.; Crnko, J. (1985): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100000, L 33–82 list Bjelovar. Geološki zavod Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd.
- Kostić, D.; Mitić, S.; Miletić, G. (2010): The concentrations of Fe, Cu and Zn in selected wines from South-East Serbia. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 75/12, 1701–1709.
- Marschner, H. (1995): Mineral nutrition of higher plants 2nd ed., Cambridge: Academic Press, 889 pp.
- McLaughlin, M. J.; Smolders, E.; Merckx, R. (1998): Soil root interface: Physicochemical processes. In: Huang, P. M.; Adriano, D. C.; Logan, T. J.; Checkai, R. T. (ed.) Chemistry and ecosystem health. Special edition. Soil Science Society of America, Madison, USA (52) 233–277.
- Mioč, P.; Marković, S. (1998): Osnovna geološka karta Republike Slovenije i Republike Hrvatske 1:100.000. Tumač za list Čakovec L33-57.
- Narodne novine (2014): Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja, Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja, br. 9/14.
- Narodne novine (2005): Pravilnik o toksinima, metalima, metaloidima te drugim štetnim tvarima koje se mogu nalaziti u hrani, br. 16/05.
- Oreščanin, V.; Katunar, A.; Kutle, A.; Valković, V. (2003): Heavy Metals in Soil, Grape, and Wine. *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, 21, 171-180.
- Pamić, J. (1990): Alpine granites, migmatites and metamorphic rocks from Mt. Moslavačka Gora and the surrounding basement of the Pannonian Basin (Northern Croatia, Yugoslavia). *Rad Jugoslavenske akademije znanosti i umjetnosti Zagreb*, 10, 7–121.
- Pamić, J.; Tomljenović, B. (1998): Geological data from the Croatian part of the Zagorje-Mid-Transdanubian zone, *Acta Geologica Hungarica*, 41/4, 389-400.
- Paradelo, M.; Arias-Estévez, M.; Nóvoa-Muñoz, J. C.; Pérez-Rodríguez, P.; Torrado-Agrasar, A.; Eugenio López-Periago, J. (2008): Simulating Washoff of Cu-Based Fungicide Sprays by Using a Rotating Shear Device. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56/14, 5795–5800.
- Pohl, P. (2007): What do metals tell us about wine? *Trends in Analytical Chemistry*, 26/9, 941–949.
- Provenzano, M. R.; El Bilali, H.; Simeone, V.; Baser, N.; Mondelli, D.; Cesari, G. (2010): Copper contents in grapes and wines from a Mediterranean organic vineyard. *Food Chemistry*, 122, 1338–1343.
- Romić, M.; Romić, D. (2003): Heavy metals distribution in agricultural topsoils in urban area. *Environmental Geology*, 43, 795–805.
- Romić, M.; Romić, D.; Dolanjski D.; Stričević, I. (2004a): Heavy Metals Accumulation in Topsoils from the Wine-growing Regions. Part 1. Factors which Control Retention. *Agriculturae Conspectus Scientificus*, 69/1, 1-10.
- Romić, M.; Romić, D.; Ondrašek, G. (2004b): Heavy Metals Accumulation in Topsoils from the Wine-growing Regions. Part 2. Relationships between soil properties and extractable copper contents.

- Agriculturae Conspectus Scientificus (ACS), 69/2-3, 35-41.
- Schmid, S.M.; Bernoulli, D.; Fügenschuh, B.; Matenco, L.; Schefer, S.; Schuster, R.; Tischler, M.; Ustaszewski, K. (2008) : The Alpine-Carpathian-Dinaridic orogenic system: correlation and evolution of tectonic units. *Swiss J. Geosci.* 101, 139–183.
- Stewart, W.M.; Dibbb, D. W.; Johnstone, A. E.; Smyth, T. J. (2005): The Contribution of Commercial Fertilizer Nutrients to Food Production. *Agronomy Journal* 97, 1-6.
- Šikić, L. (1995.): *Geološki vodič Medvednice*. Inst. geol. istraživanja Zagreb, 7-8.str., Zagreb.
- Šikić, K.; Basch, O.; Šimunić, A. (1977): *Osnovna geološka karta, list Zagreb (K 38-80) 1:100.000, Izradio: Institut za geološka istraživanja Zagreb (1972), Sav. geol. zavod, Beograd.*
- Šimunić, An.; Pikija, M.; Hečimović, I.; Šimunić, Al. (1983): *Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000. Tumač za list Varaždin L 33-69*. Geološki zavod Zagreb (1982), Savezni geol. zavod, Beograd.
- Tariba, B.; Kljaković-Gašpić, Z.; Pizent, A. (2011): Estimation of copper intake in moderate wine consumers in Croatia. *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju* 62, 229-234.
- Tomljenović, Bruno (2000): *Zagorje - Mid-Transdanubian Zone*. *Vijesti Hrvatskog geološkog društva*. 37/2, 27-33.
- Wedepohl, K.H. (1995): The composition of the continental crust. *Geochimica Cosmochemica Acta* 59, 1217–1232

## THE RELATIONSHIP BETWEEN THE CONTENT OF IRON AND COPPER IN SOILS AND WINES FROM THE LOCAL VINEYARDS OF THE CONTINENTAL CROATIA: A PRELIMINARY RESEARCH

Samples of red and white wine together with corresponding soils from the domestic vineyards of the continental Croatia were selected for analysis. Investigated area is situated within northwestern and central Croatia and lithostratigraphically belongs to two large geotectonical units: Mid-Transdanubian zone (MTZ) and Sava-Vardar zone (SVZ; Fig. 1). MTZ encompasses several mountain massifs pre-Neogene in age, located in northwesternmost Croatia, namely Samoborska gora with Žumberak Mts., Medvednica, Ivanščica and Kalnik Mts. Investigate vineyards are situated on the southern slopes of massifs and associated with Neogen and Quaternary alluvial sediments (Fig. 1; 2a, b, c, d). Within MTZ, three wine and soil samples were taken from vineyards associated with (Fig. 1; 2a, b, c, d; Table 1):

- Plio-Quaternary silts, sands and gravels of the southeastern Medvednica Mts. slopes, within the upper part of stream Medveščak in City of Zagreb.
- Middle Miocene sandy marls and marly limestones within the southern Ivanščica Mts. slopes in Pregrada (Hrvatsko Zagorje region).
- Alluvial deposits of the Drava River, location Kućani, south of City of Varaždin. These sediments are mainly composed of unconsolidated sands, gravels and clays.

SVZ is a zone of regional character. It stretches in east-west direction encompassing Moslavačka gora (MG) mountain in central Croatia and mountain massifs Prosar, Motajica, Cer and Bukulja. The core of MG is built of biotite-muscovite granodiorites and granites, Cretaceous in age. Within the outer zone of the MG medium-grade metamorphic rocks prevail (Korolija and Crnko, 1985; Pamić, 1990). Two soil samples were taken from vineyards at the location Košutić and Kašner which are developed on the southern slope of the MG, about 2 km NW from town Kutina (Fig. 1; 2d; Table 1). These vineyards are developed on paludine deposits (Dacium, Romanium) comprising gravels, quartz sands, silts, conglomerates, sandstones, marls and lignite. Sampled soils belong to two basic types: (i) pseudogley and (ii) rendzina (Table 1). Pseudogley with poorly developed horizons and clayed parent substrate is sampled from locations Zagreb (NW Croatia), Košutić and Kašner (Central Croatia). Rendzina is usually developed over the limestones, sandstones, and marls parent substrate. Rendzina is

sampled from the Kućani and Pregrada locations (NW Croatia) location.

Disturbed soil samples were taken from 5-20 cm depth (approx. 0.5 kg). After drying process, which is held at room temperature, samples were sieved, crushed and homogenized (< 2 mm). A soil pH value was determined using pH meter Multi 340i WTW in water suspension. Total concentration of copper and iron were measured within soil and wine samples using flame atomic absorption (FAAS). Soil samples were extracted using aqua regia solution. Wine samples are not treated with solutions according to procedure described by Aceto et al. (2002), and Grindlay et al. (2011). Total concentrations of analysed elements in wine are expressed in mg/l and for soil samples are expressed in mg/kg. All samples were measured in three replicates and average values are shown in Table 2.

Copper concentration in *soil* samples vary from 14.1 mg/kg to 289.3 mg/kg. According to Official Gazette (NN 9/14) copper concentrations are increased at location Pregrada, Hrvatsko Zagorje region 2.4× over the maximum permitted concentrations (MPC) and Kašner, Moslavačka gora region (1.6× over the MPC; Table 2, Fig. 3a). Copper concentrations within all wine samples are increased comparing to Official Gazette (NN 16/05) (Fig. 3b). Soils pH values range from 5.4 to 6.6, whereas maximum measured pH of 7.5 is attributed to soil developed over the marly limestones (Table 1). Iron concentration in soil samples vary from 211.4 mg/kg to 304.9 mg/kg (Table 2). Higher concentration of iron (1.3× over the MPC) was determined within wine sample taken from location Kućani (Fig. 4). Maximum iron concentration (304.9 mg/kg) was measured in soil sample from the same location. Our preliminary results of copper concentration for Continental Croatia exceeded MPC level according to NN 9/14. The reasons for this trend at locations Kašner and Pregrada may be as follows:

- Soil sampling was done immediately after fertilization of the vineyard. Fertilizers beside potassium, phosphorus and nitrogen are composed of trace elements such as iron, manganese, molybdenum, copper and zinc (Stewart et al., 2005).
- Single-point soil sample (spot analysis) was taken from each vineyard, while wine represent composite sample taken from much wider area. In the case of spot soil contamination (e.g. agrochemical used for vineyard treatment) composite sample would have given us different result.

Higher copper concentrations are not uncommon in soils from wine producing regions. Romić et al. (2004b) were correlated trace element concentration in soils taken from Zagreb vineyards with average element concentrations in the Upper Crust

(Wedepohl, 1995) and with median values of soil element concentrations in the World (Reinmann and De Caritat, 1998; Romić and Romić, 2003) and have obtained increased concentrations of copper in soils for 50%. During geochemical studies of river sediments of the Medvednica Mts. drainage basin, which includes a portion of our studied area, Halamić et al. (2003) determined the highest concentration of copper in the soil of 248 mg/kg and assumed that contamination was the result of extensive use of vineyards agrochemicals.

Copper concentrations are elevated within all measured *wines* (from 1.7× to 2.0× with respect to MPC) due to extensive use of agrochemicals in the vineyards. Maximum copper concentration was measured in wine from Pregrada location in Hrvatsko Zagorje (Table 2; Fig. 3b). Tariba et al. (2011) tested three wine-producing locally and determined Cu concentrations above the maximum permitted of 1 mg/l. According to these values, they have been computed daily intake of Cu (in the case of consumption of locally produced wines) and found not to exceed the upper limit of tolerance limits of 5 mg/day and does not represent a health risk for moderate wine consumers.

Iron concentrations show uniform values for white wine samples (7.5 mg/l – 13.8 mg/l), and variable for red wines (10.8 mg/l – 26.5 mg/l). The reasons of this trend may be as follows:

- contamination of wine with iron during production process (homemade wines);
- lithological source with higher amount of bio-available iron.

Figure 5 shows correlation of published values of wines Cu, Fe concentrations (Galani-Nikolakaki et al., 2002; Kostić et al., 2010) within the area of Crete and Serbia for comparison. Concentration of copper and iron (FAAS method) in 34 wine samples obtained by Galani-Nikolakaki et al. (2002) shows increased values in respect to MPC. This research was done in Chania (Crete) region within wine and grape samples growing over the alluvial soils. Kostić et al. (2010) analysed iron, copper and zinc concentrations (FAAS method) within 20 wine samples from southeast Serbia. Authors had determined increased iron concentration in respect to MPC for red wines.

Our preliminary research demonstrates a plausible link between the content of elements within soils developed over a specific lithology and associated wines. Increased copper concentration within wines of domestic production points to need for education of population in line with use of eco-agrochemicals. Further extensive studies with detailed physico-chemical processing of soil samples are needed.