Utjecaj primjene fungicida na prostornu i vertikalnu raspodjelu bakra u tlu

Poljak, Marija

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:204:862897

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**



Repository / Repozitorij:

Repository Faculty of Agriculture University of Zagreb







Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet
University of Zagreb
Faculty of Agriculture

UTJECAJ PRIMJENE FUNGICIDA NA PROSTORNU I VERTIKALNU RASPODJELU BAKRA U TLU

DIPLOMSKI RAD

Marija Poljak

Zagreb, srpanj, 2020.

Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet
University of Zagreb
Faculty of Agriculture

Diplomski studij:

Ekološka poljoprivreda i agroturizam

UTJECAJ PRIMJENE FUNGICIDA NA PROSTORNU I VERTIKALNU RASPODJELU BAKRA U TLU

DIPLOMSKI RAD

Marija Poljak

Mentor:

doc.dr.sc. Aleksandra Perčin

Zagreb, srpanj, 2020.

Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet

University of Zagreb
Faculty of Agriculture

IZJAVA STUDENTA

O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Ja, **Marija Poljak**, JMBAG 0108035408, rođen/a 06.06.1983. u Ptuju, Slovenija, izjavljujem da sam samostalno izradila/izradio diplomski rad pod naslovom:

UTJECAJ PRIMJENE FUNGICIDA NA PROSTORNU I VERTIKALNU RASPODJELU BAKRA U TLU

Svojim potpisom jamčim:

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

U Zagrebu, dana _____ _____

Potpis studenta / studentice

Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet

University of Zagreb
Faculty of Agriculture

IZVJEŠĆE

O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA

Diplomski rad studenta/ice **Marije Poljak**, JMBAG 0108035408, naslova

UTJECAJ PRIMJENE FUNGICIDA NA PROSTORNU I VERTIKALNU RASPODJELU BAKRA U TLU

obranjen je i ocijenjen ocjenom _____ , dana _____ .

Povjerenstvo: potpisi:

1. doc.dr.sc. Aleksandra Perčin, mentor _____
2. prof.dr.sc. Ivica Kisić, član _____
3. doc.dr.sc. Tomislav Karažija, član _____

Zahvala

Zahvaljujem mentorici doc.dr.sc. Aleksandri Perčin na ukazanom povjerenju te nesebičnoj pomoći i prenesenom znanju prilikom pisanja ovog rada.

Prof.dr.sc. Ivici Kisiću zahvaljujem na pomoći prilikom uzorkovanja tla te uloženom vremenu i trudu prilikom čitanja ovog rada.

Članu stručnog povjerenstva doc.dr.sc. Tomislavu Karažiji zahvaljujem na vremenu i trudu koji je uložio u čitanje rada.

Zahvaljujem Upravi NZZJZ dr. Andrija Štampar na ukazanom razumijevanju i potpori koju su mi pružali za vrijeme studiranja.

Posebno zahvaljujem voditeljici Centra za integrirani sustav upravljanja pri NZZJZ dr. Andrija Štampar, Antoniji Galić, čija je podrška za vrijeme mog studiranja bila neograničena.

Zahvaljujem djelatnicima Laboratorija za tlo i otpad pri NZZJZ dr. Andrija Štampar na nesebično prenesenom znanju i ugodnoj suradnji. Posebna zahvala kolegi Davoru Malenici zbog čijeg sam strpljenje, znanja i vještina uvijek s radošću dolazila u laboratorij.

Jasenki Šabarić, voditeljici Laboratorija za atomsku spektroskopiju i spektrometriju masa, puno hvala na pomoći pri provođenju analiza na AAS-u.

Na kraju najveća hvala mojoj obitelji čija je podrška, razumijevanje i ljubav veća od svemira.

Sadržaj:

1. Uvod 1
2. Pregled literature 3
2.1. Fungicidi na bazi bakra i okoliš 3
2.2. Varijabilnost bakra u tlima 4
3. Materijali i metode istraživanja 7
3.1. Lokacija i uvjeti istraživanja 7
3.2. Pokusna površina 7
3.2.1. Zatravljeni vinograd 8
3.2.2. Ne zatravljeni (goli) vinograd 9
3.2.3. Oranica 10
3.2.4. Livada 10
3.3. Uzorkovanje tla 10
3.4. Laboratorijske analize 10
3.4.1. Određivanje reakcije tla 11
3.4.2. Određivanje ukupne koncentracije bakra u tlu 11
3.5. Statistička analiza 15
4. Rezultati i rasprava 16
4.1. Reakcija tla 16
4.2. Prostorna raspodjela bakra s obzirom na nagib padine i načine korištenja zemljišta 17
4.3. Vertikalna raspodjela bakra u vinogradima s obzirom na zatravljenost 21
4.4. Stanje onečišćenosti tla istraživane lokacije 23
5. Zaključak 26
6. Literatura 27

Sažetak

Dugotrajna uporaba fungicida može dovesti do povećanih koncentracija bakra u tlu. Na daljnju distribuciju bakra u tlu utječu brojni faktori. Cilj ovog rada bio je utvrditi utjecaj nagiba padine i različitog načina korištenja zemljišta na prostornu raspodjelu bakra u površinskom sloju tla poljoprivrednih tala: dvaju vinograda, oranice i livade te utvrditi vertikalnu raspodjelu bakra u dva ispitivana vinograda koji su različiti s obzirom na stupanj zatravljenosti. Sa svakog zemljišta prikupljeno je devet prosječnih uzoraka s tri dubine (0-10 cm, 10-20 cm te 20-30 cm) i tri položaja na padini (vrh, sredina i podnožje). Laboratorijskom analizom je određena ukupna koncentracija bakra AAS metodom i reakcija tla potenciometrijskom metodom. Za analizu prostorne distribucije bakra korištena je deterministička prostorna interpolacijska tehnika (IDW). Rezultati ukazuju kako se raspon koncentracije bakra u tlu kretao od 35,9 do 271,9 mg kg^{-1}. Značajno najviše bakra akumulirano je u površinskom sloju (0-10 cm) zatravljenog vinograda. U ukupno 61,1 % uzoraka iz oba vinograda koncentracija bakra prelazila je nacionalnu MDK vrijednost (120 mg kg^{-1}). Razlika u značajnoj vertikalnoj distribuciji bakra u dva vinograda je posljedica različite obrade tla. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da su različiti način korištenja zemljišta, obrada tla i nagib padine važni faktori koji utječu na distribuciju bakra u tlu.

Ključne riječi: bakar, distribucija bakra, fungicidi, obrada tla, vinograd

Summary

Soil pollution by Cu can be a result of long-term fungicides applications. However, many factors are affecting the Cu distribution in the soil. This study aimed to define an impact of land use, management, and scope on horizontal copper distribution in four different cropland (vineyard with grass-covered topsoil, freshly tilled vineyard, grassland, and arable crop) and vertical Cu distribution in two vineyards. Nine soil samples were collected, from each cropland, at three different slope positions (top, middle, and bottom) at three different depths (0-10, 10-20, and 20-30 cm). The samples were analyzed for total Cu content (aqua regia digestion) and pH. GIS software vas used to map the Cu concentration in topsoils of investigated croplands. Total Cu ranged from 35,88 to 271,91 mg kg^{-1}. The highest concentration was observed in the topsoil (0-10 cm) of the grass-covered vineyard. A total of 61,11% soil samples from both vineyards showed Cu concentration above the prevention level for Croatia. Results also indicate a strong affect of tillage practice on Cu distribution within the vineyards. Also, land use is an important factor that affects Cu distribution. Based on the findings, we can conclude that land use, management, and scope are playing important role in Cu soil variation.

Keywords: Copper, Cu distribution, Fungicides, Tillage, Vineyard

1. Uvod

Bakar je prvi metal koji je čovjek koristio za razne potrebe. Povijesni podaci ukazuju da su ga upotrebljavale stare civilizacije prije više od 10.000 godina (Panagos i sur. 2018.). Koliko je bio važan u čovjekovoj povijesti govori činjenica da je cijelo jedno povijesno razdoblje, Brončano doba, nazvano po slitini bakra. Danas je, iza željeza i aluminija, rangiran kao treći najkorišteniji metal u svijetu (Wuana i Okieimen 2011.). Bakar živim bićima predstavlja esencijalni mikro element koji im je, u malim količinama, neophodan za životno važne fiziološke procese. Njegov manjak u organizmima dovodi do različitih poremećaja (Merrington 2018.; Sharma i Sehkon 2009). S druge strane, u većim količinama kod živih bića uzrokuje oštećenja i oboljenja. Hoće li bakar biti neophodan mikro element ili otrov ovisi o njegovoj koncentraciji.

Kada o bakru govorimo kao kemijskom kontaminantu tla treba napomenuti da izvori onečišćenja bakrom mogu biti različiti. Grubo ih možemo podijeliti na prirodne izvore i izvore nastale antropološkim djelovanjem. Prirodno se bakar u Zemljinoj kori pojavljuje u koncentracijama između 25-75 mg kg^{-1} (Romić i sur., 2014.; Kabata-Pendias i Mukherjee 2007.). U najvišim koncentracijama ga nalazimo u magnetnim stijenama, nešto manje ga ima u sedimentnim stijenama, a u vrlo malim količinama u karbonatnim stijenama. S obzirom na prirodu matičnih stijena koncentracija bakra u svjetskom tlu kreće se od 1 do 140 mg kg^{-1} (Romić i sur. 2014). Kao što je spomenuto vrlo značajan utjecaj na koncentracije bakra u tlu imaju i antropološke aktivnosti. Najznačajnije su: primjena fungicida na bazi bakra, primjena tekućeg stajskog gnoja, ispuštanje kanalizacijskog mulja, industrijske aktivnosti, rudarenje, ispuštanje čestica iz automobilskih kočnica te taloženje bakra iz atmosfere (Panagos i sur. 2018.).

Akumulacija bakra u tlu ovisi o različitim parametrima. Prije svega o fizikalno-kemijskim svojstvima tla (pH, struktura tla, sadržaj organske tvari, sadržaj gline, sadržaj Fe^{-}) (Kelepertzis i sur. 2016). Osim navedenog na akumulaciju bakra u tlu može utjecati vegetacija (Jurisic i sur. 2012), klima (padaline) te antropološke aktivnosti u vidu provođenja agrotehničkih mjera: obrade tla i zaštite nasada od bolesti (Ballabio i sur. 2018).

Ovim istraživanjem obuhvaćena su četiri načina korištenja zemljišta. Dva vinograda koja se nalaze na istoj padini, istog prosječnog nagiba, ali različitog stupnja zatravljenosti te oranica i livada. Pretpostavka je da će se utvrditi značajne razlike u koncentracijama bakra u tlu

pojedinih zemljišta zbog njihovog različitog korištenja te provedbe različitih agrotehničkih mjera. Također, istraživanjem se očekuje potvrditi značajan utjecaj padine na površinsku raspodjelu bakra u oba vinograda, koja će biti izraženija u vinogradu manjeg stupnja zatravljenosti. Uz navedeno se pretpostavlja da će koncentracije bakra biti više u vinogradu većeg stupnja zatravljenosti u odnosu na vinograd manjeg stupnja zatravljenosti.

1.1 Cilj rada

Cilj ovog rada je utvrditi utjecaj nagiba padine i načine korištenja zemljišta na površinsku raspodjelu bakra u poljoprivrednim tlima dva vinograda, oranice i livade te utvrditi vertikalnu raspodjelu bakra u dva ispitivana vinograda koji su različiti s obzirom na stupanj zatravljenosti.

2. Pregled literature

2.1. Fungicidi na bazi bakra i okoliš

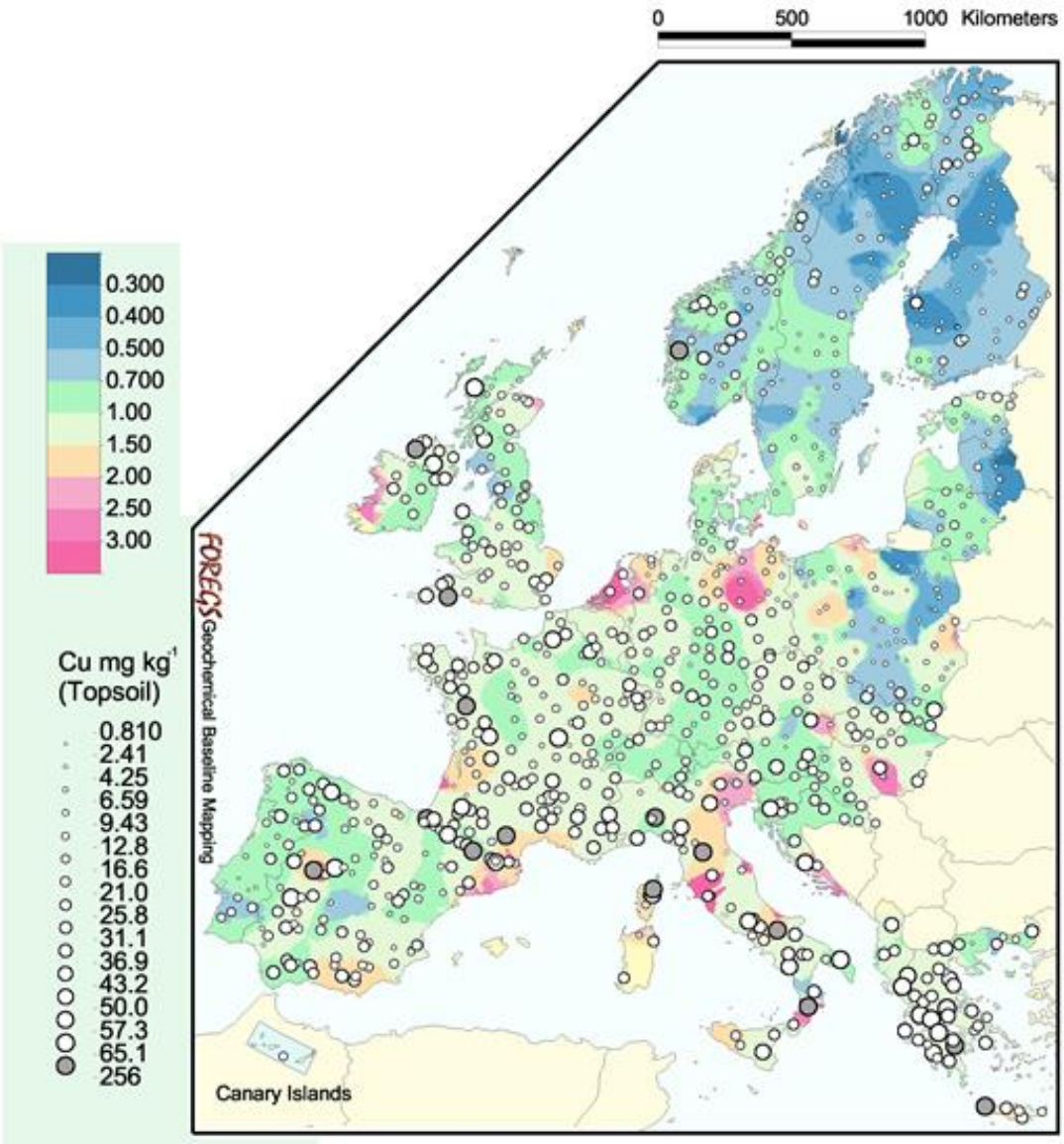
Revolucija u primjeni bakra u poljoprivredi počinje 1885. godine kada je prvi puta primijenjena bordoška juha, otopina modre galice i gašenog vapna (Klittich 2008). Bordoška juha smatra se prvim folijarnim fungicidom. Iako je otkrivena prije više od 130 godina njena primjena u zaštiti od gljivičnih bolesti aktualna je i danas. Uporaba bordoške juhe počela je na globalnoj razini rasti 1987. godine, nakon što su 50-tih godina prošlog stoljeća prezentirani prvi znanstveni dokazi o fungicidnim svojstvima bakra (Panagos i sur. 2018). U današnje vrijeme godišnja primjena fungicida u Europi iznosi oko 8 kg ha^{-1} u trajnim nasadima te oko 1-2 kg ha^{-1} na oranicama. Druge svjetske regije imaju znatno veću primjenu fungicida (Panagos i sur. 2018). Dugotrajno i intenzivno korištenje fungicida na bazi bakra za suzbijanje gljivičnih bolesti dovelo je do akumulacije bakra u poljoprivrednim tlima (Kelepertzis i sur. 2016). Najizloženija su tla vinograda u kojima se fungicidi na bazi bakra koriste za prevenciju i suzbijanje peronospore (*Plasmopara viticola*) (Jurisic i sur. 2012; Komárek i sur. 2008; Kelepertzis i sur. 2016; Mackie i sur. 2013). Osim vinograda, u puno većoj mjeri u odnosu na oranice i travnjake, akumulaciji bakra u tlu izloženi su drugi trajni nasadi (maslinici i voćni nasadi) (Jurisic i sur. 2012; Panagos i sur. 2018). Nisu pošteđeni ni ekološki vinogradi niti drugi trajni nasadi u ekološkoj proizvodnji jer se u njima također provodi zaštita fungicidima na bazi bakra. Zbog strogih pravila ekološke proizvodnje ne postoji zamjena za pesticide na bazi bakra te su tla u ekološkim vinogradima češće onečišćena od onih u konvencionalnoj ili integriranoj proizvodnji (Mackie i sur. 2013).

Zbog akumuliranja bakra u tlu i njegovog potencijalnog štetnog djelovanja Vijeće Europskih zajednica je 1986. godine Direktivom Vijeća 86/278/EEZ definiralo granične vrijednosti za koncentracije bakra u tlu gdje je koncentracija od 50 mg kg^{-1} navedena kao upozoravajuća, a koncentracija od 140 mg kg^{-1} kao kritična. U Hrvatskoj je MDK definiran u odnosu na pH vrijednost tla, pa se tako poljoprivredno zemljište kojem je pH vrijednost < 5 smatra onečišćenim kada sadrži više od 60 mg kg^{-1}, zemljišta s reakcijom tla od 5-6 smatraju se onečišćenima kada sadrže više od 90 mg kg^{-1}, a zemljišta koja imaju pH vrijednost > 6 smatraju se onečišćenima kada sadrže više od 120 mg kg^{-1} .

2.2. Varijabilnost bakra u tlima

Svjetska prosječna koncentracija bakra u tlu iznosi 30 mg kg^{-1} dok je u europskom tlu ona gotovo dvostruko manja te iznosi 16.86 mg kg^{-1} (Ballabio i sur. 2018.). Ipak, varijabilnost bakra u europskom tlu je velika, a ovisi o faktorima koji su ranije spomenuti. Ako se pogleda prikaz prostorne raspodjele bakra u površinskom sloju tla zemalja Europe (slika 1.) vidljivo je da su više koncentracije bakra zabilježene u tlima zemalja južne Europe u odnosu na tla zemalja sjeverne Europe. Pojedina područja kao što su područje Mediterana, Kanarski otoci, Bretanja u Francuskoj te neka područja u Velikoj Britaniji sadrže više bakra u odnosu na druga područja. De Vos i Tarvainen (2006) navode kako su razlozi tome različiti: klima, balzatne stijene ili antropološki utjecaj u vidu korištenja pesticida ili svinjskog gnoja u poljoprivredi. Koliko je značajan antropološki utjecaj na koncentraciju bakra u poljoprivrednom tlu vidljivo je u rezultatima istraživanja koje su proveli Panagos i sur. 2018. godine. Oni su na temelju 21.682 uzorka tla iz 27 zemalja Europske unije promatrali prostornu raspodjelu bakra s obzirom na način korištenja poljoprivrednog zemljišta. Navedeni uzorci su preuzeti iz LUCAS baze (*Land Use/Cover Area frame statistical Survey*), a kako se radilo o uzorcima uzorkovanim u 2009. i 2012. godini Hrvatska, a koja u to vrijeme nije bila članica EU, nije bila uključena u istraživanje. Rezultati njihovog istraživanja pokazali su da najviše koncentracije bakra sadrže tla vinograda ($\bar{x}$ = 49,26 mg kg^{-1}), a slijede ih ostali trajni nasadi ($\bar{x}$ = 22,55 mg kg^{-1}), oranice ($\bar{x}$ =16,7 mg kg^{-1}), livade ($\bar{x}$ = 18.23 mg kg^{-1}) i šume čija tla sadrže najniže koncentracije bakra ($\bar{x}$ = 11,98 mg kg^{-1}).

Prostorna raspodjela bakra u tlu Hrvatske također varira. Opisali su je, u Geokemijskom atlasu Republike Hrvatske, Halamić i Miko (2009.) te istaknuli kako su područja s višim koncentracijama bakra najčešće vinogradarske regije ili područja intenzivne poljoprivrede u kojima se često primjenjuju sredstva za zaštitu bilja na bazi bakra. U središnjoj Hrvatskoj to je područje Hrvatskog zagorja, Medvednice i Vukomeračkih gorica, u Posavini Požeška gora, u Podravini sjeverna padina Ivanščice, a u Primorskoj Hrvatskoj područje: Bakra, vinodolske zavale, drniškog platoa, Konavala, ušća Neretve te otoka; Cresa, Paga, Korčule, Mljeta i Visa. Gorska Hrvatska za razliku od ostalih regija ima ujednačeniju raspodjelu bakra u tlu. Raspon koncentracije bakra u pet hrvatskih regija prikazan je u tablici 1.



Slika 1. Raspodjela bakra u površinskom sloju europskih tala

Izvor: De Vos i sur. (2006.)

Tablica 1. Prostorna raspodjela bakra po regijama Republike Hrvatske

Regija	Raspon koncentracije bakra u tlu (mg/kg)	Medijan (mg/kg)
Središnja Hrvatska	3-248	19
Posavina	4-172	20
Podravina	5-239	21
Primorska Hrvatska	7-429	35,5
Gorska Hrvatska	6-85	25

Izvor: Halamić i Mi ko (2009.)

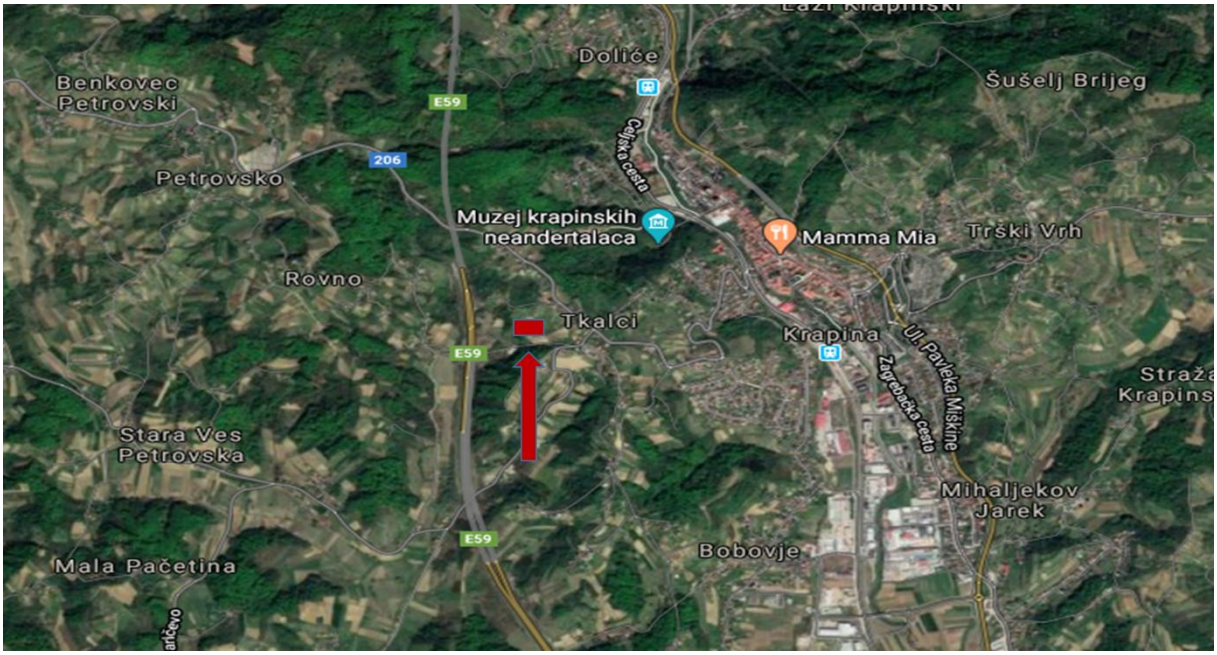
Tla vinograda su u velikoj mjeri izložena akumulaciji bakra zbog česte primjene fungicida na bazi bakra kojima se preveniraju i liječe gljivične bolesti vinove loze. Stoga ne čudi da je velik broj istraživanja o bakru u tlu proveden u vinogradima. Na temelju do sada provedenih istraživanja maksimalne izmjerene koncentracije bakra u tlima vinograda kreću se u rasponu od 77-3200 mg kg^{-1}, (Komárek i sur., 2010.; Ruyters i sur., 2013.). Najviša koncentracija bakra u tlu vinograda izmjerena u Europi je ona u francuskoj pokrajini Bordeaux (1500 mg kg^{-1}), a u svijetu u južnom Brazilu (3200 mg kg^{-1}) (Mirleana i sur., 2007). Vrijednosti koncentracije bakra u tlu vinograda pojedinih europskim zemljama kreću se u rasponima koji dosta variraju pa se tako u tlima francuskih vinograda koncentracija bakra kreće u rasponu od 264-519 mg kg^{-1}, talijanskih 133-253 mg kg^{-1}, španjolskih 25-666 mg kg^{-1}, odnosno prema drugom izvoru 104-632 mg kg^{-1}, hrvatskih 30-700 mg kg^{-1} (Jurisic i sur., 2012.) i slovenskih 40-560 mg kg^{-1} (Komárek i sur., 2010). Varijabilnost u rasponima možemo povezati s velikim brojem različitih čimbenika koji utječu na sadržaj bakra u tlu. Mirleana i sur. (2007.) ističu kako je vrlo značajan čimbenik klima, odnosno padaline i vlažnost zraka te kako tla vinograda zasađenih u vlažnim regijama sadrže više bakra u odnosu na tla vinograda u suhim regijama zbog češće primjene fungicida. Do istog zaključka došli su i Ballabio i sur. (2018.).

Tri istraživanja provedena su u relativnoj blizini predmetne lokacije ovog istraživanja. Jedno je provedeno na dvije vinogradarske regije šireg zagrebačkog područja (Zelina i Žumberak). Raspon koncentracije bakra u istraživanim vinogradima kretao se od 29,8-700 mg kg^{-1} (Romić i sur., 2004.). Drugo istraživanje proveli su Ružičić i sur. (2014.) u tri vinograda sjeverozapadne Hrvatske (Kućani, Zagreb i Pregrada) te dva vinograda središnje Hrvatske (Košutić i Kašner). Raspon koncentracije bakra u ispitivanim vinogradima kretao se od 14,1-289,3 mg kg^{-1}. Treće istraživanje provedeno je u Zagrebu na pokušalištu Jazbina u vinogradima koji su u sklopu Agronomskog fakulteta. Istraživanje su proveli Bažon i sur. (2013.), a raspon izmjerenih koncentracija bakra kretao se od 19,1 do 133 mg kg^{-1} u površinskom sloju profila (0-30 cm) te od 21,1 do 95,5 mg kg^{-1} u dubljem sloju profila (30-60 cm).

3. Materijali i metode istraživanja

3.1. Lokacija i uvjeti istraživanja

Istraživanje u sklopu ovog diplomskog rada provedeno je na području općine Petrovsko, u mjestu Rovno, nedaleko od grada Krapine (slika 2.). Klima šireg ispitivanog područja je humidna. Prosječna godišnja količina oborina, u 2019. godini, iznosila je 1.153,6 mm. Za razdoblje mjerenje od 1861. do 2018. godine srednja godišnja temperatura iznosi 13,2 °C s rasponom od najniže prosječne mjesečne temperature od 0,5 °C (siječanj) do najviše 21,9 °C (srpanj) (DHMZ, 2018.). U razdobljima proljeća i ljeta, naročito posljednjih 5 godina, bilježe se jača olujna nevremena koja doprinose eroziji tla.



Slika 2. Lokacija istraživanja
Izvor: Google maps, 2020.

3.2. Pokusna površina

Istraživanje je provedeno na poljoprivrednoj čestici koja je u vlasništvu triju vlasnika, služi različitoj namjeni te se na njoj provode različiti postupci obrade tla i zaštite usjeva. Čestica obuhvaća dva vinograda, jedan zatravljen i jedan ne zatravljen (golo tlo), te oranicu i livadu. Zemljišta su smještena na padini koja je orijentirana jugozapadno. Vinogradi se protežu od sredine padine (iznad njih su vinogradi u drugom vlasništvu), ispod njih je oranica, a ispod

oranice livada (slika 3). Oba istraživana vinograda smještena su paralelno jedan uz drugi na padini s prosječnim nagibom od 26,79 %. Vrh oba vinograda je na 374,80 m nadmorske visine, a podnožje na 364,01 m nadmorske visine.



Slika 3. Istraživana poljoprivredna čestica
Foto: Poljak, M., 2020.

3.2.1. Zatravljeni vinograd

Vinograd površine 0,03 ha zasađen je 1970. na zemljištu na kojem je iskrčen stari vinograd. Prema navodima vlasnika na toj površini je povijest proizvodnje vinove loze starija od 80 godina. Vinograd je formiran u šest redova dužine 37,7 m. U vinogradu se unatrag sedam godina ne provodi obrada tla među redovima već samo oko trsova pa je tlo u međurednom prostoru prekriveno travnatom vegetacijom. Zaštita vinove loze provodi se pet do šest puta godišnje primjenom pesticida od čega se u dva navrata koriste fungicidi na bazi bakra, a u slučaju lošijih vremenskih uvjeta i češće.

3.2.2. Ne zatravljeni (goli) vinograd

Starost vinograda je oko 30 godina. Vinograd je podignut nakon iskrčivanja starog vinograda što znači da se proizvodnja vinove loze na zemljištu provodi više od 80 godina. Nasad je formiran u devet redova dužine 38,2 m, a površina zemljišta iznosi 0,04 ha. Tlo vinograda kroz cijelu godinu nema vegetacijskog pokrova što se postiže čestom obradom tla. Krajem zime se u vinogradu provodi duboka obrada (štihanje), a kroz proljeće i ljeto okopavanje. Razlika u obradi tla između dva vinograda vidljiva je na slici 4. Zaštita vinove loze provodi se osam puta godišnje od čega se dva puta koriste sredstva na bazi bakra, a po potrebi i češće.



Slika 4. Razlika u stupnju zatravljenosti dva istraživana vinograda; a) zimi b) u proljeće
Foto: Poljak, M., 2020.

3.2.3. Oranica

Oranica površine 0,11 ha je smještena ispod vinograda. Prosječni nagib parcele je 20,35 % . U vrijeme uzorkovanja na oranici je bila zasijana ozima pšenica koja još nije niknula. Predusjev pšenici bio je kukuruz.

3.2.4. Livada

Četvrto istraživano zemljište se koristi kao livada duže od 10 godina. Prosječni nagib parcele je 18,35 % , a površina 0,15 ha. Prostorno je smještena na podnožju padine ispod oranice.

3.3. Uzorkovanje tla

Uzorkovanje tla je provedeno krajem listopada 2019. godine tri mjeseca nakon zadnje primjene bakra u vinogradima. Na oranici i livadi u toj sezoni nisu primjenjivana sredstva na bazi bakra. Uzorkovanje je proveo tim sa Agronomskog fakulteta u Zagrebu kojeg je sačinjavao prof. dr.sc. Ivica Kisić, Domina Delač, mag.ing.arg. i autor ovog rada. Ukupno je prikupljeno 36 prosječnih uzoraka tla s veće opisane padine s tri dubine (0-10 cm, 10-20 cm te 20-30 cm) i tri položaja (vrh, sredina i podnožje). Dakle, 9 prosječnih uzoraka prikupljeno je sa zatravljenog vinograda, 9 sa golog vinograda, 9 sa oranice i 9 sa livade. Svaki od 36 prosječnih uzoraka bio je sačinjen od četiri pojedinačna uzorka prikupljena na već opisani način. Uzorkovanje je provedeno pedološkom sondom, a uzorci su nakon uzorkovanja pohranjeni u plastične vrećice i dopremljeni u Analitički laboratorij Zavoda za opću proizvodnju bilja na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

3.4. Laboratorijske analize

Priprema uzoraka za kemijske analize provedena je prema ISO protokolu (HRN ISO 11464:2009), a uključivala je sušenje uzoraka na zraku (T<40˚C), mljevenje i prosijavanje kroz sito promjera 2 mm te homogenizaciju istih.

3.4.1. Određivanje reakcije tla

Određivanje reakcije tla odnosno pH vrijednosti u uzorcima tla provedeno je elektrokemijskom metodom zasnovanoj na potenciometriji, mjerenjem razlike potencijala između dviju elektroda (radne i referentne) uronjenih u suspenziju tla. Određivanje pH vrijednosti provedeno je u 1 mol/L otopini KCl u omjeru 1:2,5 (w/v) prema ISO protokolu HRN ISO 10390:2005. Za mjerenje je korišten Bechamov Φ 72 pH-metar i kombinirana staklena elektroda. Prije samog mjerenja provedeno je baždarenje mjernog instrumenta sa standardima pH 4 i pH 7, dok je točnost mjerenja provjerena sa standardnom otopinom pH 5.

3.4.2. Određivanje ukupne koncentracije bakra u tlu

Ukupna koncentracija bakra određena je metodom atomske apsorpcijske spektofotometrije prema protokolu HRN EN 13657:2008. Atomska apsorpcijska spektofotometrija je analitička tehnika koja koristi karakteristiku slobodnih atoma da u osnovnom stanju apsorbiraju elektromagnetsko zračenje točno određene valne duljine te pritom stvaraju mjerljivi apsorpcijski signal. Uzorak se prvo atomizira, a potom elektromagnetsko zračenje prolazi kroz atomsku paru pri čemu se dio zračenja određene valne duljine apsorbira. Smanjenje intenziteta ulaznog zračenja koje je izmjereno proporcionalno je koncentraciji bakra u uzorku (Ivanova, 2005.).

Određivanje ukupne koncentracije bakra na AAS-u provodi se u tri koraka:

- priprema uzoraka
- mjerenje na AAS-u
- kvantifikacija.

3.4.2.1. Priprema uzoraka

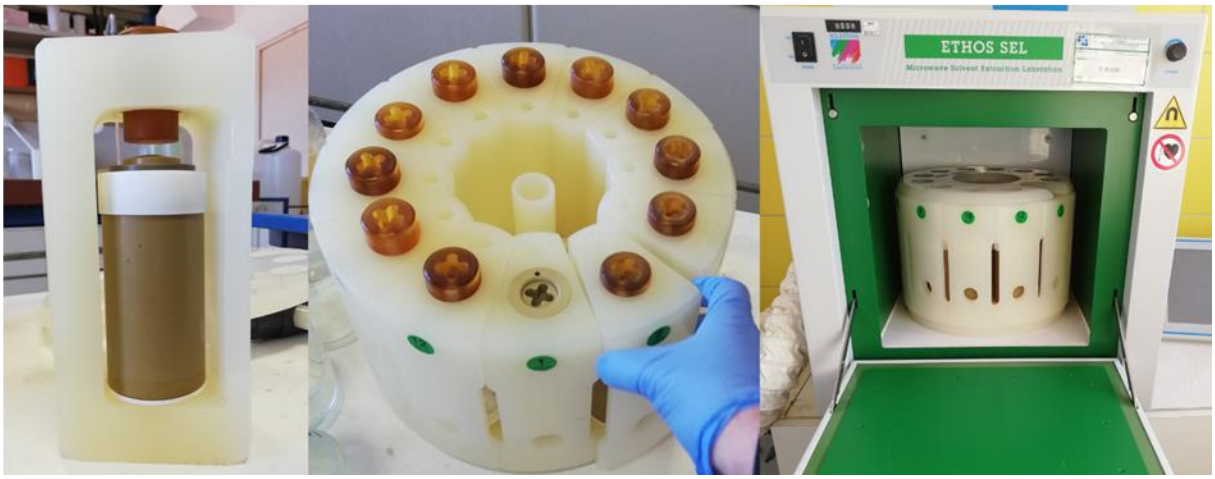
Prije mjerenja uzoraka na AAS-u proveden je postupak kisele razgradnje pomoću mikrovalnog uređaja. Pribor i kemikalije koje su potrebne za pripremu uzoraka za mjerenje navedene su u tablici 2. Postupak započinje vaganjem oko 1 g uzorka na preciznoj laboratorijskoj vagi. Prilikom vaganja uzorak se stavlja u teflonsku kivetu. Potom mu se dodaje četiri mililitra zlatotopke (1 ml koncentrirane HNO_3 i 3 ml koncentrirane HCL). Kiveta se zatvori poklopcem

(slika 5.a) te se više kiveta stavlja u bubanj (mobilni dio mikrovalnog uređaja) (slika 5.b). Oko bubnja se stavlja prsten koji se pričvrsti moment ključem, a potom se sve zajedno stavlja u mikrovalni uređaj te se odabere program digestije (slika 5.c). Nakon završetka programa kivete s uzorkom se hlade na sobnu temperaturu. Ohlađeni uzorak se prebaci u odmjerenu tikvicu od 100 ml koja se dodatno napuni destiliranom vodom do oznake (slika 6.). Kisela otopina se profiltrira, a dobiveni filtrat spreman je za analizu bakra na AAS instrumentu.

Tablica 2. Pribor i kemikalije potrebne za pripremu uzoraka

Pribor i oprema	Kemikalije
Teflonske kivete s poklopcima	Koncentrirana HNO_3
Odmjerne tikvice od 100 ml	Koncentrirana HCL
Filter papir	Destilirana voda
Moment ključ	
Analitička vaga	
Laboratorijska žlica	
Mikrovalni uređaj	

a) b) c)



Slika 5. a) Zatvorena kiveta s uzorkom b) Bubanj-mobilni dio mikrovalnog uređaja c)Mikrovalni uređaj

Foto: Poljak, M., 2020.



Slika 6. Filtriranje kisele otopine uzorka
Foto: Poljak, M., 2020.

3.4.2.2. Mjerenje uzoraka na AAS-u

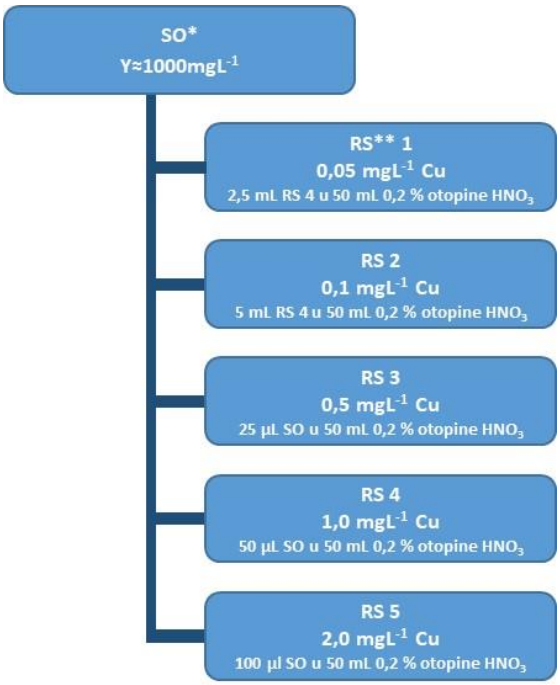
Pribor i kemikalije potrebni za provedbu mjerenja uzoraka na AAS-u prikazani su u tablici 3., a uređaj na slici 7. Postupak započinje mjerenjem slijepe kalibracijske probe što podrazumijeva mjerenje 0,2 % HNO_3. Nakon toga mjeri se pet kalibracijskih otopina kako bi se izradio kalibracijski pravac. Kalibracijske otopine su razrjeđenja standardne otopine bakra (slika 8.). Za svaku od pet kalibracijskih otopina provode se tri mjerenja, a srednje vrijednosti od tri mjerenja uzimaju se kao podaci za kalibracijski pravac. Ako kalibracijski pravac zadovoljava kriterij ($R \geq 0,995$) pristupa se mjerenju kalibracijskog standarda. Rezultati mjerenja kalibracijskog standarda također moraju zadovoljiti određene kriterije te ako su i oni zadovoljeni može se pristupiti mjerenju uzoraka. Svaki uzorak se, baš kao i kalibracijska otopina, mjeri tri puta te se za kvantifikaciju rezultata uzima srednja vrijednost rezultata triju mjerenja. Nakon svakog desetog uzorka mjeri se kalibracijska slijepa proba i radni standard RS 3 te ako su rezultati mjerenja zadovoljavajući nastavlja se mjerenje preostalih uzoraka.

Tablica 3. Oprema i pribor potrebni za određivanje bakra na AAS

Pribor i oprema	Kemikalije
Instrument AAS s plamenikom za zrak-acetilen Lampa za bakar Odmjerne tikvice: 20,50,100 i 1000 ml A klase Mikro pipete od 10-100 µL i 100-1000 µL Acetilen visoke čistoće 2.6 Kompresor zraka Plamenik za zrak-acetilen Dispenzor za kiseline	Standardna otopina bakra $Y \approx 1000 mgL^{-1}$ s izraženom mjernom nesigurnošću CRM s matriksom Nitratna kiselina $\omega(HNO_3)=65\%$



Slika 7. Atomski apsorpcijski spektofotometar
Foto: M. Poljak 2020.



*Standardna otopina bakra
**Radni standard

Slika 8. Shema pripreme radnih standarada za izradu kalibracijskog pravca bakra
Izvor: Interni dokument NZZJZ dr. Andrija Štampar: Standardni operativni postupak za metodu M-42-053

3.4.2.3. Kvantifikacija rezultata

Rezultat analize uzoraka na AAS-u je masena koncentracija bakra (mg L^{-1}) dobivena iz jednadžbe kalibracijskog pravca. Sadržaj bakra W_a (mg kg^{-1}) dobiven je izračunom na temelju formule:

$$W_a = \frac{Y_a * Y_{SP} * V}{m}$$

Sastavnice formule objašnjene su u tablici 4.

Tablica 4. Legenda simbola sastavnica formule za kvantifikaciju rezultata

Ulazna veličina	Definicija	Mjerna jedinica
W_a	Sadržaj Cu	mg kg^{-1}
Y_a	Masena koncentracija Cu u pripremljenom uzorku	mg L^{-1}
Y_{sz}	Masena koncentracija Cu u laboratorijskoj slijepoj probi	m gL^{-1}
m	Volumen tikvice s pripremljenim uzorkom	L
V	Masa uzorka uzeta u postupak	g

3.5. Statistička analiza

Statistička obrada podataka provedena je u statističkom programu SAS 9.1.3. analizom varijance (ANOVA). Razlike srednjih vrijednosti sadržaja bakra u tlu u ovisnosti o smještaju na padini (vrh, sredina, podnožje) pri različitim načinima korištenja zemljišta testirane su Fisher LSD testom uz vjerojatnost pogreške od 5 % (p=0,05). Također istim Fisher LSD testom uz istu vjerojatnost pogreške od 5 % (p=0,05) testiran je i utjecaj dubine profila tla (0-10 cm, 10-20 cm te 20-30 cm) na varijabilnost sadržaja bakra s obzirom na zatravljenost odnosno ne zatravljenost vinograda.

Za utvrđivanje prostorne varijabilnosti bakra u tlu i izradu kartografskog prikaza korištena je deterministička prostorna interpolacijska tehnika Inverse Distance Weighting (IDW). Točke uzorkovanja tla na padini su geopozicionirane u ArcMap 9.3 programskom paketu. Svakoj pojedinoj točki uzorkovanja u atributnoj tablici pridružen je rezultat sadržaja bakra u površinskom sloju tla te je izvršena interpolacija IDW metodom u već navedenom programskom paketu ArcMap 9.3.

4. Rezultati i rasprava

4.1. Reakcija tla

Analizirajući pH vrijednost uzoraka ustanovljeno je kako su svi uzorci alkalni. Raspon izmjerenih pH vrijednosti kreće se od 7,44 do 7,71 (Tablica 5.). Relativno najviša vrijednost (7,71) izmjerena je na vrhu vinograda s travnatom vegetacijom na dubini od 10-20 cm. Relativno najniža vrijednost (7,44) izmjerena je u dva uzorka. Oba su uzorkovana na livadi sa sredine padine, jedan na dubini od 0-10 cm, a drugi na dubini od 10-20 cm. U vinogradu golog tla i oranici pH vrijednost tla se relativno smanjuje s porastom dubine uzorkovanja. Trend snižavanja pH vrijednosti s porastom dubine prisutan je i na podnožju padine zatravljenog vinograda, no suprotno tome, na preostale dvije točke uzorkovanja na padini u vinogradu sa zatravljenim tlom i livadi izmjerene pH vrijednosti su relativno više na dubini od 20-30 cm u odnosu na površinski sloj tla (0-10cm).

Tablica 5. Varijabilnost reakcije tla istraživanog područja

Zemljište	Lokacija na padini zemljišta	Dubina uzimanja uzorka (cm)		
		0-10	10-20	20-30
Vinograd trava	Vrh	7,63	7,66	7,71
	Sredina	7,66	7,61	7,69
	Podnožje	7,66	7,61	7,61
Vinograd golo tlo	Vrh	7,69	7,63	7,63
	Sredina	7,70	7,62	7,58
	Podnožje	7,59	7,59	7,57
Oranica	Vrh	7,68	7,62	7,56
	Sredina	7,65	7,62	7,63
	Podnožje	7,67	7,62	7,61
Travnjak	Vrh	7,47	7,52	7,48
	Sredina	7,44	7,44	7,45
	Podnožje	7,47	7,51	7,51
	$\bar{x}$	7,61	7,59	7,59
	SD	0,09	0,06	0,08

Tla vinograda su najčešće alkalna što potvrđuju i rezultati istraživanja drugih autora (Romić i sur., 2004.; Komárek i sur., 2008.; Mackie i sur., 2013.; Kelepertzis i sur., 2016.). pH je važan čimbenik koji utječe na koncentraciju bakra u tlu, jer alkalne pH vrijednosti smanjuju mobilnost bakra u profilu tla (Nachtigall i sur., 2007.; Mackie i sur., 2013.; Kelepertzis i sur., 2016.; Ballabio i sur., 2018.) te dovode do njegove akumulacije. S porastom pH vrijednosti povećava se KIK što dovodi do povećanja elektrostatičke privlačnosti adsorbensa i bakra, odnosno

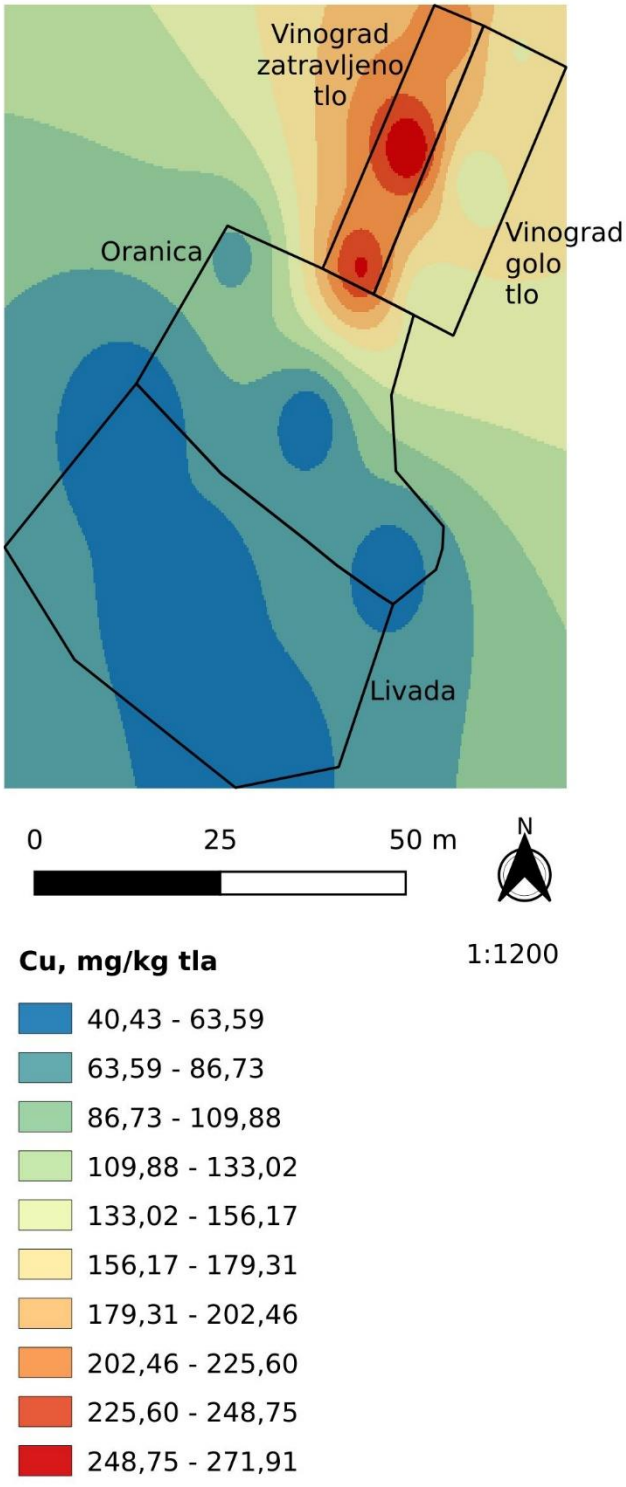
metala općenito (Nachtigall i sur., 2007.) pa se tako pri višem pH javlja veća adsorpcija bakra od strane organske tvari, minerala gline, oksida Mn, Al i Fe (Romić i sur., 2014.).

4.2. Prostorna raspodjela bakra s obzirom na nagib padine i načine korištenja zemljišta

Trend kretanja koncentracije bakra u tlu s četiri različita načina korištenja zemljišta niz padinu prikazan je na slici 9. Izmjerene koncentracije bakra u površinskom profilu svih ispitivanih zemljišta su više u odnosu na svjetsku prosječnu koncentracije bakra u tlu koja prema Ballabio i sur. (2018.) iznosi 30 mg kg^{-1}, te europsku prosječnu koncentraciju bakra u tlu koja prema istom autoru iznosi 16,86 mg kg^{-1}. Analizom varijance je utvrđeno kako se sva četiri ispitivana zemljišta međusobno značajno razlikuju s obzirom na koncentraciju bakra u tlu. (Tablica 6.). Najviše koncentracije izmjerene su u vinogradu zatravljenog tla ($\overline{x}$=251,8 mg kg^{-1}), slijedi vinograd golog tla ($\overline{x}$=145,3 mg kg^{-1}), potom oranica ($\overline{x}$= 60,4 mg kg^{-1}) i na kraju livada (41,9 mg kg^{-1}). Koncentracije bakra u tlu oranice i livade su značajno niže u odnosu na ispitivane vinograde što potvrđuje tvrdnju kako su tla vinograda naročito izložena povećanim koncentracijama bakra u tlu. Isto navode Panagos i sur. (2018.) koji su proveli veliko istraživanje na 21.682 uzoraka europskih poljoprivrednih tala i došli do zaključka kako su najviše koncentracije bakra prisutne u tlima vinograda, a slijede ih ostali višegodišnji nasadi (maslinici i voćnjaci) dok je najmanje bakra prisutno u tlu na kojem se uzgajaju jednogodišnje kulture. Isto potvrđuje i ovo istraživanje.

Tablica 6. Rezultati analize varijance srednjih vrijednosti koncentracije bakra površinskog sloja tla (0-10 cm) četiri istraživana zemljišta

	Vinograd trava	Vinograd golo tlo	Oranica
Vinograd golo tlo	p<0,001		
Oranica	p<0,001	p<0,001	
Livada	p<0,001	p<0,001	p=0,0013



Slika 9. Distribucija bakra u površinskom sloju četiri istraživana zemljišta

Značajno više koncentracije bakra u tlu zatravljenog vinograda u odnosu na vinograd golog tla su vjerojatno uzrokovane većim sadržajem organske tvari u zatravljenom vinogradu. Organska

tvar ima sposobnost vezanja bakra i smanjivanje njegove mobilnosti kroz profil (Van Der Perk i sur., 2004.; Shi i sur., 2018.). Osim navedenog, razlici u koncentraciji bakra između dva istraživana vinograda je vjerojatno doprinijela primjena različite obrade tla. Obrada tla smanjuje koncentraciju bakra u površinskim slojevima (Ballabio i sur., 2018.), a Bažon i sur. (2013.) naglašavaju kako osim na vertikalnu redistribuciju obrada tla utječe i na prostornu redistribuciju bakra s obzirom da pospješuje eroziju.

Uspoređujući koncentraciju bakra dva istraživana vinograda s rezultatima istraživanja provedenim u vinogradima drugih europskim zemalja možemo utvrditi kako su koncentracije bakra u vinogradu sa zatravljenim tlom ($\overline{x}$=245,5 mg kg^{-1}) i u vinogradu golog tla ($\overline{x}$=145,3 mg kg^{-1}) više u odnosu na koncentracije bakra u vinogradima Francuske ($\overline{x}$= 99 mg kg^{-1}) i Italije te grčke regije Nemea ($\overline{x}$= 111 mg kg^{-1}) (Kelepertzis i sur., 2016.). S druge strane koncentracije bakra u oba istraživana vinograda su niže u odnosu na koncentraciju bakra u tlu vinograda francuske pokrajine Bordeaux (1500 mg kg^{-1}) (Mirleana i sur., 2007.), sjeverne Italije ($\overline{x}$= 297 mg kg^{-1}) (Romić i sur., 2014.) te vinograda Zagrebačke županije ($\overline{x}$= 368 mg kg^{-1}) gdje su Romić i sur. 2004. godine proveli istraživanje u vinogradima na obroncima Medvednice i Žumberačke gore. Daleko niže koncentracije bakra su prisutne u tlu istraživanih vinograda u odnosu na vinograd u južnom Brazilu gdje je izmjerena najviša koncentracija bakra u tlu vinograda (3200 mg kg^{-1}) (Mirleana i sur., 2007.).

U površinskom sloju tla oba vinograda koncentracija bakra u svim uzorcima prelazi nacionalnu MDK vrijednost (120 mg kg^{-1}). Visoke koncentracije bakra u oba ispitivana vinograda su vjerojatno posljedica starosti vinograda. Dugogodišnja neprekidna kultivacija vinove loze (više od 80 godina) u direktnoj je vezi s dugogodišnjom primjenom sredstava za zaštitu bilja na bazi bakra. Do sličnih zaključaka došli su i (Mirleana i sur., 2007.; Rusjan i sur., 2007.; Kelepertzis i sur., 2016.; Ballabio i sur., 20018.). Osim starosti, na visoke koncentracije bakra bi mogla utjecati godišnja količina oborina. Mirleana i sur. (2007) navode kako je koncentracija bakra u tlu vinograda povezana s godišnjom količinom padalina, jer više vlažnog vremena pogoduje razvoju gljivičnih bolesti te zahtijeva primjenu većeg broja zaštite sredstvima na bazi bakra. Do istog zaključka došao je i Ballabio i sur. (2018). Količina godišnjih oborina na području ispitivanih vinograda iznosi 1.153,6 mm što su poprilično visoke količine u odnosu na neka poznata vinogradarska područja u južnoj Francuskoj (450 mm, x_{max} = 250 mg kg^{-1}), sjevernoj Francuskoj (750 mm, x_{max} = 500 mg kg^{-1}), pokrajini Bordeaux (850 mm, x_{max} = 1500 mg kg^{-1}),

sjevernoj Italiji (700 mm, x_{max} = 297 mg kg^{-1}) te Australiji (500 mm, x_{max} = 250 mg kg^{-1}) (Mirleana i sur., 2007). Navedena vinogradarska područja imaju manje oborina u odnosu na istraživane vinograde no koncentracije bakra u njihovim tlima su slične ili više u odnosu na koncentracije bakra u tlu istraživanih vinograda. Treba naglasiti kako su vinogradi obuhvaćeni ovim istraživanjem male proizvodne jedinice u privatnom vlasništvu, gdje proizvodnja nije motivirana ekonomskom zaradom. Vlasnici istraživanih vinograda provode ležerniju primjenu zaštitnih sredstava od one koja se primjenjuje na velikim proizvodnim jedinicama. To može biti razlog što su unatoč dugogodišnjoj proizvodnji (dužoj od 80 godina) i velikoj godišnjoj količini padalina koncentracije bakra u istraživanim vinogradima niže u odnosu na koncentracije bakra u navedenim vinogradarskim regijama.

Istraživana oranica sadrži vrlo visoke koncentracije bakra ($\bar{x}$= 60,42 mg kg^{-1}) za takav tip zemljišta budući da je prema Panagosu i sur. (2018.) prosječna vrijednost koncentracije bakra u tlu europskih oranica 16,7 mg kg^{-1}. Isti autori u europske oranice s najvišim koncentracijama bakra svrstava oranice: Cipra, Italije, Bugarske i Grčke u čijim tlima je prosječna koncentracija bakra viša od 25 mg kg^{-1}. Naročito je visoka koncentracija bakra izmjerena na vrhu oranice 81,7 mg kg^{-1} što je lokacija koja se nalazi neposredno ispod ispitivanih vinograda i dokaz je translokacije bakra iz vinograda erozijom. Dalje niz padinu oranice su zabilježene niže koncentracije bakra (slika 9.) zbog manjeg utjecaja erozije. Dva su razloga tome. Prvi se odnosi na prosječni nagib oranice (20,35 %) koji je niži u odnosu na prosječni nagib vinograda (26,79 %) te je samim time utjecaj erozije manji. Drugi se odnosi na uzgajane kulture. Na oranici se uzgajaju ratarske i povrtlarske kulture koje doprinose smanjenju erozije tla tako da se većina bakra translociranog iz vinograda zadržava na vrhu padine oranice.

Prosječna koncentracija ispitivane livade je 41.85 mg kg^{-1} čime se svrstava među europske livade s najvišom koncentracijom bakra u tlu kao što su livade Cipra ($\bar{x}$= 48,74 mg kg^{-1}), Italije ($\bar{x}$=39.83 mg kg^{-1}), Malte ($\bar{x}$=33,66 mg kg^{-1}) i Grčke ($\bar{x}$=30.59 mg kg^{-1}) (Panagos i sur., 2018.).

Može se pretpostaviti da su visoke koncentracije bakra u tlu istraživane oranice i livade vjerojatno posljedica dugogodišnje (više od 80 godina) primjene fungicida u vinogradima, odnosno translokacije bakra erozijom niz padinu. Kako istraživanje nije obuhvatilo nepoljoprivredno, prirodno tlo, u kojem bi se mogao utvrditi prirodni sadržaj bakra u tlu istraživanog područja, navedeno se ne može kategorički tvrditi. Također valja istaknuti kako

je ne uzorkovanje prirodnog tla (bez antropogenog utjecaja) jedan od nedostataka provedenog istraživanja.

4.3. Vertikalna raspodjela bakra u vinogradima s obzirom na zatravljenost

Raspon izmjerenih koncentracija bakra u vinogradima kreće se od 44,5 do 271,9 mg kg^{-1}. U oba ispitivana vinograda značajno najviše bakra akumulirano je u površinskom sloju (0-10 cm). Takvo zapažanje potkrijepljeno je rezultatima istraživanja drugih autora (Van Der Perk i sur., 2004.; Komárek i sur., 2008.; Miotto i sur., 2017. Kelepertzis i sur., 2016.). Analizom varijance utvrđene su značajne razlike u koncentraciji bakra s obzirom na dubinu profila (0-10, 10-20 i 20-30 cm) u oba vinograda na svim položajima na padini (slika 10. i tablica 7.). Međutim, trendovi distribucije koncentracije bakra kroz profile dvaju vinograda se razlikuju. U vinogradu zatravljenog tla prisutan je trend snižavanja koncentracije bakra s porastom dubine profila (slika 10a.). Isti trend snižavanja koncentracije bakra s porastom dubine profila prisutan je u vinogradu golog tla na sredini i podnožju padine no ne i na vrhu padine (Slika 10b). Trend snižavanja koncentracije bakra s dubinom zapazili su i drugi autori (Mirleana i sur., 2007.; Komárek i sur., 2008.; Babcsány i sur., 2016.) no on nije prisutan kod svih istraživanih vinograda (Mirleana i sur., 2007.; Kelepertzis i sur., 2016.). Kelepertzis i sur. (2016.) navode kako bi glavni razlog većeg sadržaja bakra u dubljim slojevima profila u odnosu na površinski mogla biti obrada tla. Ovim istraživanjem obuhvaćena je dubina profila od 0-30 cm, a to su dubine u kojima prilikom obrade tla dolazi do premještanja čestica, a s njima i do translokacije bakra kroz profil. Stoga možemo zaključiti da su utvrđeni rezultati vjerojatno posljedica česte obrade tla u vinogradu golog tla.

Tablica 7. Rezultati analize varijance s obzirom na dubinu uzorkovanja na pojedinoj točci na padini s prikazom najmanje značajne razlike prema Fisherovom testu

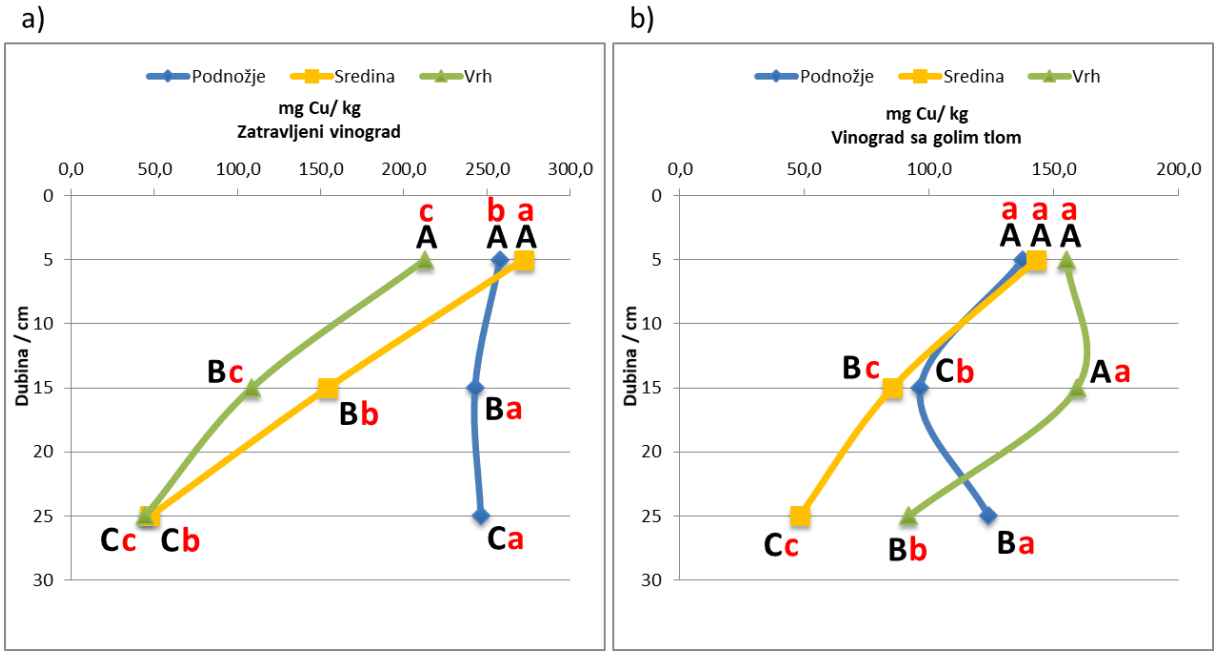
	Položaj na padini	Pr > F	LSD (mg kg^{-1})
Vinograd zatravljeno tlo	Vrh	<0,0001	1,89
	Sredina	<0,0001	2,84
	Podnožje	0,0008	2,73
Vinograd golo tlo	Vrh	0,0005	21,35
	Sredina	<0,0001	0,596
	Podnožje	<0,0001	4,24

S obzirom na položaj uzorkovanja na padini (vrh, sredina, podnožje) analizom varijance je utvrđena značajna razlika u koncentraciji bakra u svim dubinama uzorkovanja oba vinograda, osim u površinskom sloju (0-10 cm) vinograda golog tla gdje nema značajne razlike u koncentraciji bakra od vrha prema podnožju padine (tablica 8.).

Tablica 8. Rezultati analize varijance s obzirom na položaj na padini na pojedinoj dubini uzorkovanja s prikazom najmanje značajne razlike prema Fisherovom testu

	Dubina uzorkovanja (cm)	Pr > F	LSD (mg kg^{-1})
Vinograd zatravljeno tlo	0-10	<0,0001	3,15
	10-20	<0,0001	3,00
	20-30	<0,0001	0,367
Vinograd golo tlo	0-10	0,6263	21,4
	10-20	<0,0001	3,00
	20-30	<0,0001	2,55

U površinskom sloju (0-10 cm) zatravljenog vinograda izmjerena koncentracija bakra na vrhu vinograda iznosila je 212,9 mg kg^{-1}, spuštanjem niz padinu koncentracija bakra raste te u sredini vinograda postiže značajno najvišu utvrđenu koncentraciju od 271,9mg kg^{-1}, a na podnožju padine koncentracija bakra iznosi 251,8 mg kg^{-1}. U dva dublja sloja (10-20 cm i 20-30 cm) koncentracija bakra raste od vrha prema podnožju padine (slika 10a.).



Slika 10. Varijabilnost koncentracije bakra u tlima vinograda s obzirom na dubinu uzorkovanja i položaj na padini

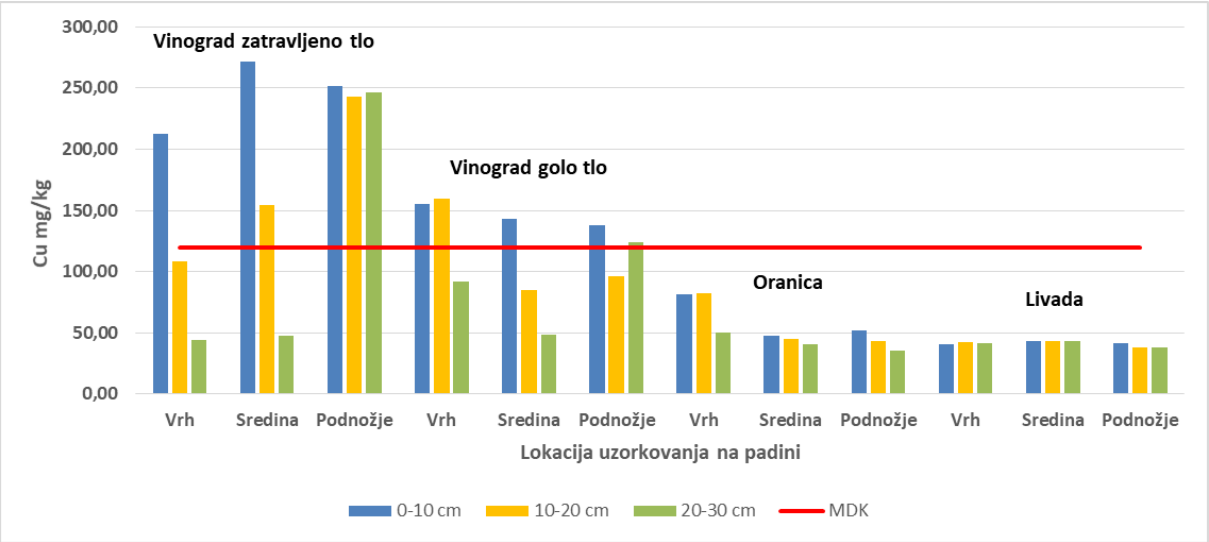
Različita velika crna slova (**A, B, C**) označavaju značajnu razliku u koncentraciji bakra na pojedinoj točci padine s obzirom na dubinu profila

Različita mala crvena slova (**a, b, c**) označavaju značajnu razliku u koncentraciji bakra u pojedinoj dubini profila s obzirom na lokaciju na padini

Trend distribucije koncentracije bakra niz padinu vinograda golog tla je nepravilniji u odnosu na zatravljeni vinograd. Najviše koncentracije bakra na podnožju padine prisutne su samo na dubini od 20-30 cm, a u preostala dva sloja (0-10 cm i 10-20 cm) najviše koncentracije bakra su one izmjerene na vrhu padine (slika 10b.). To je rezultat koji nije očekivan. Očekivalo se da će utjecaj erozije biti puno izraženiji u vinogradu golog tla te da će koncentracije bakra na podnožju tog vinograda biti znatno više u odnosu na koncentracije bakra na vrhu vinograda. Takvim rezultatima vjerojatno je doprinio antropogeni utjecaj u vidu česte obrade tla te postupak mehaničkog transporta ispranog tla s podnožja vinograda, tačkama, na vrh vinograda koje primjenjuje vlasnik nakon pojave jake erozije. Navedeni postupak vlasnik je proveo u jesen 2019. g. u vremenu prije uzorkovanja tla. Osim navedenog, može se pretpostaviti da se s obzirom na veliki nagib padine (26,79 %) značajne količine bakra prilikom djelovanja erozije translociraju iz vinograda dalje niz padinu na oranicu. Također treba istaknuti kako se vrh istraživanog vinograda nalazi na sredini spomenute padine, a iznad njega je smješten vinograd golog tla. Stoga visoke koncentracije bakra na vrhu istraživanog vinograda mogu djelomično biti uzrokovane i translokacijom bakra iz susjednog vinograda.

4.4. Stanje onečišćenosti tla istraživane lokacije

Koncentracija bakra u tlu na sva četiri različita načina korištenja zemljišta i tri promatrane dubine kreće se u rasponu od 35,88 do 271,91 mg kg^{-1} (slika 11.). Najviša koncentracija bakra izmjerena je na sredini vinograda sa zatravljenim tlom na dubini od 0-10 cm, a najniža koncentracija bakra izmjerena je na podnožju oranice na dubini 20-30 cm. Koncentracija bakra u 61,11% uzoraka uzorkovanih u vinogradima prelazi maksimalno dopuštenu koncentraciju bakra od 120 mg kg^{-1} koja je definirana Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/2019) (slika 11.). Svi uzorci uzorkovani u vinogradu s dubine 0-10 cm prelaze navedenu MDK granicu. Na dubini od 10-20 cm tri uzorka prelaze MDK granicu, a na dubini od 20-30 cm dva uzorka prelaze MDK propisanu nacionalnom zakonskom regulativom.



Slika 11. Koncentracije bakra u tlu ispitivanih zemljišta s obzirom na dubinu i lokaciju uzorkovanja u odnosu na MDK

Koncentracije bakra utvrđene u uzorcima s oranice i livade ne prelaze MDK vrijednost. Također, dokazana je slaba korelacija između pH vrijednosti i koncentracije bakra u tlu (*r=0.40)* koja nije značajna (*p>0.05*). Romić i sur. (2014.) navode kako su brojni autori u svojim istraživanjima dokazali pozitivnu korelaciju između pH tla i koncentracije bakra u tlu no kod nekih istraživanih tala korelacija između dvije varijable nije dokazana (Vavoulidou i sur., 2005.).

U uvjetima kada je bakar u tlu mobilan, samim time i dostupniji organizmima, uočava se njegov negativan utjecaj na makro faunu i mikroorganizme, a u većim količinama i toksičnost za biljke (Mackie i sur. 2013.). Povišene koncentracije bakra u tlu smanjuju brojnost, raznolikost i aktivnost mikroorganizama u tlu (Komárek i sur., 2008.) što dovodi do smanjenja stope nitrifikacije (Mackie i sur., 2013.). Brojni autori navode kako unatoč visokim koncentracijama bakra u tlu vinograda, vinova loza najčešće ne pokazuje simptome toksičnog djelovanja bakra. Razlog tome je što je većina bakra akumulirana u površinskom sloju tla dok se korijen vinove loze nalazi dublje u tlu gdje su koncentracije bakra niže pa je samim time i manje bakra dostupno za apsorpciju (Komárek i sur., 2008.; Ruyters i sur., 2013.; Mackie i sur., 2013.). Isto ne vrijedi za mlade vinograde čije korijenje seže pliće u tlo (Komárek i sur., 2008.; Miotto i su., 2014.). Ruyters i sur. (2013.) navode kako je najveći problem prenamjena starih vinograda u oranice na kojim se uzgajaju kulture čije korjenje raste u površinskom sloju tla gdje je akumulirano najviše bakra. Osim navedenog, povišene koncentracije bakra u tlima vinograda predstavljaju rizik za kontaminaciju podzemnih voda bakrom (Komárek i sur., 2008.).

Prema Ruyters i sur. (2013.) godišnja primjena 6 kg bakra po hektaru dovodi do akumulacije dodatnih 5 mg kg^{-1} bakra u gornjih 10 cm tla, pod pretpostavkom da se ništa bakra ne gubi. Zbog svega navedenog i činjenice da je koncentracija bakra u tlu istraživanih vinograda vrlo visoka s tendencijom daljnjeg rasta bilo bi dobro provesti postupke remedijacije kojima bi se smanjila koncentracija bakra u tlu. S obzirom da su istraživani vinogradi male, obiteljske proizvodne jedinice ograničenog budžeta, najednostavnije bi bilo primijeniti *in situ* metodu poboljšanja tla unosom fosfata ili organske tvari koje u tlu smanjuju bioraspoloživost bakra (Lombi i sur. 1998.) u sinergiji s povećanjem biljne i mikrobne bioraznolikosti te smanjenom upotrebom bakra koje preporučuje Mackie i sur. (2012.).

5. Zaključak

Dugotrajna uporaba fungicida na bazi bakra u istraživanim vinogradima dovela je do akumulacije bakra u njihovim površinskim profilima tla gdje koncentracije bakra prelaze nacionalnu MDK vrijednost od 120 mg kg^{-1}. Geostatička analiza ukazuje da uporaba fungicida u vinogradima, zbog djelovanja erozije, ima utjecaj na koncentraciju bakra u tlu oranice koja ja prostorno smještena na padini ispod vinograda. Također, rezultati analize varijance ukazuju na značajnu razliku u koncentraciji bakra u tlima četiri različita načina korištenja zemljišta iz čega proizlazi da način korištenja zemljišta, nagib padine i obrada tla, u kombinaciji s drugim faktorima, imaju ključnu ulogu u prostornoj distribuciji bakra u tlu.

U zatravljenom vinogradu prisutan je trend značajnog snižavanja koncentracije bakra s porastom dubine profila dok u vinogradu golog tla navedeni trend nije prisutan na svim lokacijama na padini, što je vjerojatno uzrokovano obradom tla. Utjecaj erozije na koncentraciju bakra u tlu vidljiv je u vinogradu zatravljenog tla gdje su, statistički značajno, najviše vrijednosti izmjerene u podnožju padine. U tlu vinograda golog tla utjecaj erozije, s obzirom na utvrđene vrijednosti koncentracije bakra na pojedinim lokacijama na padini, nije zabilježen. Autor pretpostavlja da je takav rezultat posljedica antropološkog utjecaja u vidu česte obrade i premještanja tla u kombinaciji s nagibom padine i lokacijom istraživanog vinograda na padini.

6. Literatura

1. Babcsányi I., Chabaux F., Granet M., Meite F., Payraudeau S., Duplay J., Imfeld G. (2016). Copper in soil fractions and runoff in a vineyard catchment: Insights from copper stable isotopes. Science of the Total Environment, 557-558:154-162.

2. Ballabio C., Panagos P., Lugato E., Huang JH., Orgiazzi A., Jones A., Fernández-Ugalde O., Borrelli P., Montanarella L. (2018). Copper distribution in European topsoils: An assessment based on LUCAS soil survey. Science of The Total Environment 11: 282-298.

3. Bažon I., Bakić H. i Romić M. (2013). Soil Geochemistry as a Component of Terroir of the Wine-growing Station Jazbina, Zagreb. Agriculturae Conspectus Scientifi cus 78(2): 95-106.

4. De Vos W. i Tarvaine, T. (2006). Geochemical Atlas of Europe Part 2. Geological Survey of Finland, Espoo

5. DHMZ (Državni hidrometeorološki zavod) https://meteo.hr/klima.php?section=klima_podaci&param=k1&Grad=zagreb_gric – pristup 05.06.2020.

6. Direktiva Vijeća od 12. lipnja 1986. o zaštiti okoliša, posebno tla, kod upotrebe mulja iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda u poljoprivredi (86/278/EEZ)

7. DIREKTIVA VIJEĆA od 12. lipnja 1986. o zaštiti okoliša, posebno tla, kod upotrebe mulja iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda u poljoprivredi (86/278/EEZ)

8. GOOGLE MAPS https://www.google.com/maps/search/49000,+Krapina+ravno/@46.1584324,15.8471436,4132m/data=!3m1!1e3 – pristup 12.06.2020.

9. Halamić J. i Miko S. (2009). Geokemijski atlas Republike Hrvatske. Hrvatski geološki institut, Zagreb

10. HRN ISO 10390:2005 Kakvoća tla-Određivanje pH-vrijednosti (ISO 10390:2005)

11. HRN ISO 11464:2009 Kakvoća tla-Priprema uzorka za fizikalno-kemijske analize (ISO 11464:2006)

12. Ivanova E. H. (2005). Atomic Absorption Spectrometry | Principles and Instrumentation. In: Encyclopedia of Analytical Science. Drugo izdanje. (P. Townshend W.A. i Poole C.), Elsevier Ltd, Oxford, 149-156.

13. Jurisic A., Kisic I., Zgorelec Z. i Kvaternjak I. (2012). Influence of Water Erosion on Copper and Sulphur Distribution in Vineyard Soils. Journal of Environmental Protection and Ecology. 880-889.

14. Kabata-Pendias A. i Mukherjee A. (2007). Trace Elements of Group 11 (Previously Group Ib). In: Trace Elements from Soil to Human. Springer-Verlag, Berlin, 257-282.

15. Kelepertzis E., Hashimoto Y., Wang S-L., i Ban T. (2016). Copper Accumulation in Vineyard Soils from Nemea, Greece. Bulletin of the Geological Society of Greece. 2192-2199.

16. Klittich C. J. (2008). Milestones in Fungicide Discovery: Chemistry that Changed Agriculture. [Mrežno] https://apsjournals.apsnet.org/doi/pdfplus/10.1094/PHP-2008-0418-01-RV - pristup 11.06.2020.

17. Komárek M., Száková J., Rohošková M., Javorská H., Chrastný V., i Balík J. (2008). Copper contamination of vineyard soils from small wine producers: A case study from the Czech Republic. Geoderma. 16-22.

18. Komárek M., Čadková E., Chrastný V., Bordas F. i Bollinger J-C. (2010). Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects. Environment International. 138-151.

19. Lombi E., Wenzel W.W. i Adriano D.C. (1998). Soil contamination, risk reduction and remediation. Land Contamination & Reclamation, 6 (4): 183-197.

20. Mackie K.A., Müller T. i Kandeler E. (2012). Remediation of copper in vineyards e A mini review. Environmental Pollution, 167:16-26

21. Mackie K. A., Muller T., Zikeli S. i Kandeler E. (2013). Long-term copper application in an organic vineyard modifies spatial distribution of soil micro-organisms. Soil Biology and Biochemistry, 245-253.

22. Merrington G. (2018). The Good, the Bad and the Ugly: Copper and Arsenic in Soils. In: Soil Health: the Foundation of Sustainable Agriculture, Wollongbar Agricultural Institute: Wollongbar, Australia, 52-57.

23. Miotto A., Ceretta C.A.,Brunetto G., Nicoloso F.T., Girotto E., Farias J.G., Tiecher T.L., De Conti L. i Trentin G. (2014). Copper uptake, accumulation and physiological changes in adult grapevines in response to excess copper in soil. Plant soil, 374:593-610.

24. Miotto A., Ceretta C.A., Girotto E., Trentin G., Kaminski J., De Conti L., Toselli M., Baldi E. i Brunetto G. (2017). Copper Accumulation and Availability in Sandy, Acid, Vineyard Soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 48(10): 1167-1183.

25. Mirleana N., Roisenberg A. i Chie J. O. (2007). Metal contamination of vineyard soils in wet subtropics (Southern Brazil). Environmental Pollution, 10-17.

26. Miotto G. R., Nogueirol R.C., Alleoni L.R.F. i Cambri M.A. (2007). Copper Concentration of Vineyard Soils as a Function of pH Variation and Addition of Poultry Litter. Brazilian Archives pf Biology and tehnology, 50(6): 941-948.

27. Norma HRN EN 13657:2008 Karakterizacija otpada-Digestija zlatotopkom za naknadno određivanje topivih elemenata (EN 13657:2002)

28. Panagos P., Ballabio C., Lugato E., Jones A., Borrelli P., Scarpa S., Orgiazzi A. i Montanarella L. (2018). Potential Sources of Anthropogenic Copper Inputs to European Agricultural Soils. Sustainability, 1-17.

29. Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/2019)

30. Romić M., Romić D., Dolanjski D. i Stričević, I.(2004). Heavy Metals Accumulation in Topsoils from the Wine-growing Regions Part 1. Factors which Control Retention. Agriculturae Conspectus Scientificus, 1-10.

31. Romić M., Matijević L., Bakić L. i Romić D. (2014). Copper Accumulation in Vineyard Soils: Distribution, Fractionation and Bioavailability Assessment. U: Hernandez-Soriano M. C. Environmental Risk Assessment of Soil Contamination. InTech, Rijeka, 799-825.

32. Rusjan D., Strlič M., Pucko D. i Korošec-Koruza Z. (2007). Copper accumulation regarding the soil characteristics in Sub-Mediterranean vineyards of Slovenia. Geoderma, 111-118.

33. Ruyters S., Salaets P., Oorts K. i Smolders E. (2013). Copper toxicity in soils under established vineyards in Europe: A survey. Science of the Total Environment, 443: 470-477.

34. Ružičić S., Bačić A., Bal M., Domitrović M., Horvat V., Major J., Petričević I., Sekušak M., Tarnaj I., Zaletnik I. i Borojević Šoštarić S. (2014). Veza između udjela željeza i bakra u tlima i vinima iz domaćih vinograda kontinentalne hrvatske, preliminarno istraživanje. Rudarsko-geološko-naftni zbornik, 29: 17-28.

35. Sharma S. K. i Sehkon N. S. (2009). Transport and Fate of Copper in Soils. International Journal of Civil and Environmental Engineering, 3(3): 145-150.

36. Shi J., Wu Q., Zheng C. i Yang J. (2018). The interaction between particulate organic matter and copper, zinc in paddy soil. Environmental Pollution, 243: 1394-1402.

37. Van Der Perk M., Jetten V., Heskes E., Segers M. i wijntjens I. (2004). Transport and retention of copper fungicides in vineyards. In: (Proceedings ot a symposium held in Moscow. August 2004). (Golosov V., Belyaev V. i Walling D.E.). IAHS Publication,Moscow, 288: 437-443.

38. Vavoulidou E., Avramides E. J., Papadopoulos P. i Dimirkou A. (2005). Copper Content in Agricultural Soils Related to Cropping Systems in Different Regions of Greece. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 36: 759-773.

39. Wuana R. A. i Okieimen F. E. (2011). Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources,Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. ISRN Ecology, 1-20.

Životopis

Marija Poljak rođena je 06.06.1983. godine u Ptuju, Sloveniji. Završila je osnovnu školu Antuna Mihanovića Petrovsko u maloj općini Petrovsko koja se nalazi u blizini grada Krapine u Hrvatskom zagorju. Srednju školu za medicinske sestre Mlinarska pohađala je u razdoblju od 1997. do 2001. godine te ju završila kao najbolja učenica generacije. Nakon završene srednje škole upisuje Studij sanitarnih inženjera na Visokoj zdravstvenoj školi u Zagrebu kojeg pohađa u razdoblju od 2001. do 2005. godine. Na istom studiju je akademske godine 2003/2004 dobila priznanje za najuspješniju studenticu Studija sanitarnih inženjera. Od siječnja 2006. godine zaposlena je u Zavodu za javno zdravstvo grada Zagreba, današnjem Nastavnom zavodu za javno zdravstvo dr. Andrija Štampar, gdje radi i danas. 2007. godine upisuje diplomski studij sanitarnog inženjerstva na Zdravstvenom veleučilištu, Zagreb gdje je diplomirala 2011. godine. Trenutno je studentica diplomskog studija Ekološka poljoprivreda i agroturizam kojeg je upisala 2018. godine. Aktivno se služi engleskim, a pasivno španjolskim jezikom. Posjeduje znanja i vještine rada na računalu. Aktivno se bavi sportom.