

Koncentracija i specijacija bakra u procjednoj vodi vinogradskog padinskog tla

Pavlović, Ena

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:204:440252>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-13**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet

University of Zagreb
Faculty of Agriculture



KONCENTRACIJA I SPECIJACIJA BAKRA U PROCJEDNOJ VODI VIHOGRADSKOG PADINSKOG TLA

DIPLOMSKI RAD

Ena Pavlović

Zagreb, rujun, 2021.



Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet

University of Zagreb
Faculty of Agriculture



Diplomski studij:

Agroekologija

KONCENTRACIJA I SPECIJACIJA BAKRA U PROCJEDNOJ VODI VINOGRADSKOG PADINSKOG TLA

DIPLOMSKI RAD

Ena Pavlović

Mentor:
Doc. dr. sc. Lana Filipović

Zagreb, rujan, 2021.



Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet

University of Zagreb
Faculty of Agriculture



IZJAVA STUDENTA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Ja, **Ena Pavlović**, JMBAG 1003127961, rođena 05.02.1997. u Zagrebu, izjavljujem da sam samostalno izradila diplomski rad pod naslovom:

KONCENTRACIJA I SPECIJACIJA BAKRA U PROCJEDNOJ VODI VINOGRADSKOG PADINSKOG TLA

Svojim potpisom jamčim:

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

U Zagrebu, dana _____

Potpis studentice



Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet

University of Zagreb
Faculty of Agriculture



IZVJEŠĆE

O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA

Diplomski rad studentice **Ena Pavlović**, JMBAG 1003127961, naslova

KONCENTRACIJA I SPECIJACIJA BAKRA U PROCJEDNOJ VODI VINOGRADSKOG PADINSKOG TLA

obranjen je i ocijenjen ocjenom _____, dana _____.

Povjerenstvo:

potpisi:

1. Doc. dr. sc. Lana Filipović mentor

2. Doc. dr. sc. Igor Bogunović član

3. Doc. dr. sc. Vilim Filipović član

Zahvala

Ovime zahvaljujem svojoj mentorici doc. dr. sc. Lani Filipović na mentorstvu, susretljivosti i svim savjetima kojima mi je pomogla izraditi ovaj diplomski rad.

Zahvaljujem svojoj obitelji na strpljenju i podršci kroz cijelo moje školovanje koje su mi i omogućili.

Također želim zahvaliti svojim kolegicama s Agronomskog fakulteta koje su mi ovo razdoblje olakšali i učinili ga nezaboravnim.

Sadržaj

| | |
|---|----|
| 1. Uvod..... | 1 |
| 1.1. Cilj rada | 1 |
| 2. Pregled literature | 2 |
| 2.1. Uvjeti uzgoja vinove loze | 2 |
| 2.1.1. Bolesti i zaštita vinove loze | 4 |
| 2.1.1.1. Zaštitna sredstva na bazi bakra | 7 |
| 2.1.2. Značajke vinogradskog tla | 8 |
| 2.2. Voda u tlu | 10 |
| 2.2.1. Tok vode i sadržaj vode u tlu..... | 12 |
| 2.2.2. Kakvoća vode..... | 14 |
| 2.3. Bakar u okolišu | 18 |
| 2.4. Modeliranje kemijske specijacije metala u otopini tla..... | 20 |
| 3. Materijali i metode..... | 21 |
| 3.1. Lokacija pokusa: Pokušalište Jazbina | 21 |
| 3.2. Postupak instalacije tlačnih lizimetara | 23 |
| 3.3. Određivanje kemijskih pokazatelja kakvoće vode..... | 24 |
| 3.3.1. Uzorkovanje | 24 |
| 3.3.2. Mjerenje kemijskih parametara u uzorcima vode | 24 |
| 3.3.3. Određivanje specijacije bakra | 27 |
| 3.3.4. Statistička obrada podataka | 27 |
| 4. Rezultati i rasprava..... | 28 |
| 5. Zaključak | 39 |
| 6. Popis literature..... | 40 |
| Životopis | 44 |

Sažetak

Diplomskog rada studentice **Ena Pavlović**, naslova

KONCENTRACIJA I SPECIJACIJA BAKRA U PROCJEDNOJ VODI VIINOGRADSKOG PADINSKOG TLA

Bakar se u vinogradarstvu učestalo koristi za zaštitu vinove loze od gljivičnih oboljenja. Kvaliteta tla i procjedne vode usko je povezana, a mjere koje se primjenjuju na površini tla odražavaju se i na kvalitetu procjedne vode. Stoga je u ovome radu određena koncentracija i specijacija bakra u procjednoj vodi vinogradskog padinskog tla na pokušalištu Jazbina u Zagrebu. Rezultati su pokazali statistički značajno povećanje koncentracije bakra u procjednoj vodi uzorkovanoj iz lizimetara na dnu padine u odnosu na vrh i sredinu padine, između kojih nije bilo značajne razlike, što upućuje na mobilnost bakra niz padinu vinogradskog padinskog tla. Kemijska specijacija bakra u procjednoj vodi pokazala je da je najzastupljeniji oblik bakra bio kompleks bakra s otopljenim organskim ugljikom (Cu-DOC), koji je imao > 98,9 % udjela u ukupnoj koncentraciji bakra u procjednoj vodi, neovisno o tomu radi li se o vrhu, sredini ili dnu padine.

Ključne riječi: bakar, kemijska specijacija, procjedna voda, nagib terena

Summary

Of the master's thesis – student **Ena Pavlović**, entitled

CONCENTRATION AND SPECIATION OF COPPER IN LEACHATE FROM SLOPED VINEYARD SOIL

Copper is frequently used in viticulture for the protection of vineyards from fungal diseases. The quality of soil and leachate (i.e., percolation water) is closely connected, and agricultural treatments applied at the soil surface are reflected on percolation water quality. Therefore, in this study, the concentration and speciation of copper in percolation water from sloped vineyard soil at the Jazbina experimental station in Zagreb was determined. Results showed statistically significant increase of copper concentration in leachate from the bottom of the slope compared to leachate from the top and the middle of the slope, between which no significant difference was found. Data suggest that copper in sloped vineyard soil migrates downward the slope. Chemical speciation showed that the majority of copper was found as copper complexed with dissolved organic carbon (Cu-DOC), with > 98,9% of total copper concentration in percolated water, regardless of the position on the slope.

Keywords: copper, chemical speciation, leachate, terrain slope

1. Uvod

Onečišćenje tla i podzemnih voda sve je važnija problematika današnjeg vremena. Monitoring metala koji mogu biti opasni za zdravlje okoliša zbog svojstva nerazgradivosti, bioakumulacije, mobilnosti u okolišu te toksičnosti za organizme, ključan je za očuvanje okoliša (Divković D. 2010). Bakar, ali i drugi metali, u povećanim koncentracijama u tlu i vodi predstavljaju rizik za zdravlje biljaka, životinja pa tako i ljudi. Iako je esencijalni element potreban za pravilno funkcioniranje organizma, u prevelikim količinama bakar će uzrokovati poremećaj razvoja biljke, mutacije produktivnih organa, klorozu i nekrozu listova te smanjenje njihove površine te osim vanjskih promjena bakar dovodi do oksidativnog stresa stanica te negativno utječe na ravnotežu ostalih elemenata esencijalnih za biljku (Bosnić, 2020). Kada se u većim količinama nađe u vodi, bakar je iznimno toksičan za vodene organizme, što je i dokazalo istraživanje Tišler i Zagorc-Končar (2003.) u kojem se vide toksični učinci bakra u svim ispitivanim organizmima, a najizraženije u planktonskih rakova. Kod ljudi se kod trovanja bakrom javlja malaksalost, povraćanje, akutna hemolitička anemija, a u nekim slučajevima dolazi i do oštećenja jetre, bubrega i mozga što može dovesti do kome i smrti (Galić, 2010).

Poljoprivreda je jedan od glavnih izvora onečišćenja okoliša. Oko trećine površine kopna Republike Hrvatske koristi se za poljoprivredu, a od toga se oko 21.454 ha u 2020. godini koristilo za vinograde (Državni zavod za statistiku, 2021) te se na istoj tolikoj površini koriste veće ili manje količine pesticida, gnojiva i ostalih pripravaka potrebnih za uzgoj kultura, a koje mogu uzrokovati onečišćenje voda. Prema podacima Državnog zavoda za statistiku, u Hrvatskoj se samo u 2020. godini potrošilo oko 99 tisuća tona dušika i preko 15 tisuća tona fosfora (Romić i sur., 2014). Korištenje zaštitnih sredstava, osobito u količinama većim od propisane i kroz duže vrijeme ugrožava kvalitetu tla i vode. Vinogradari se često suočavaju s raznim mikoza i pseudomikoza te su zbog toga primorani koristiti razne fungicide kako bi očuvali urod. Najčešće korištena skupina fungicida za primjenu na vinovoj lozi je na bazi bakra, primjerice modra galica. Duljim korištenjem preparata na bazi bakra može doći do njegove akumulacije u tlu te pronosa do podzemnih voda. Prema podacima Državnog zavoda za statistiku u Hrvatskoj se u 2019. godini prodalo više od 656 tona fungicida i baktericida, a od toga više od 98 tona pripada bakrovim spojevima (Državni zavod za statistiku, 2021). Najčešći način onečišćenja podzemnih voda je ispiranje onečišćivača iz površinskih slojeva tla procjednom vodom. Upravo to razlog je zbog kojeg je provjera kvalitete procjedne vode na rizičnim područjima od iznimne važnosti, a istraživanja koncentracije bakra i njegova specijacija omogućavaju uvid u aktualno stanje procjedne vode povezano s primjenom fungicida, što bi uvelike moglo pomoći pri prevenciji onečišćenja podzemne pitke vode.

1.1. Cilj rada

Cilj ovog rada je odrediti koncentraciju i specijaciju (kemijske oblike) bakra u uzorcima procjedne vode vinogradskog padinskog tla na pokušalištu Jazbina.

2. Pregled literature

Vinogradarstvo kao grana poljoprivrede koja se bavi proizvodnjom vinove loze i grožđa za izravnu konzumaciju ili preradu, važan je dio poljoprivredne proizvodnje Hrvatske. Prema podacima Državnog zavoda za statistiku Republike Hrvatske (2017.) površina vinograda u Hrvatskoj je 1,5 % ukupne poljoprivredne površine, što čini 23 400 ha. Razlikujemo četiri regije za uzgoj vinove loze u Hrvatskoj: Vinogradarska regija Slavonija i hrvatsko Podunavlje, Vinogradarska regija Središnja bregovita Hrvatska, Vinogradarska regija Hrvatska Istra i Kvarner te Vinogradarska regija Dalmacija (Ministarstvo poljoprivrede 2019.). Svaku regiju karakteriziraju određeni uvjeti koji uvelike utječu na kvalitetu vinove loze. Kako bi dobili što kvalitetnije plodove vinove loze te samim time i kvalitetnije vino, odabir sorata za uzgoj i vrsta agromelioracijskih mjera mora biti temeljen na klimatskim i pedološkim komponentama pojedinog područja.

2.1. Uvjeti uzgoja vinove loze

Kvaliteta grožđa važna je radi ostvarivanja željene dobiti proizvođača, ona ovisi o čimbenicima na koje se u manjoj ili većoj mjeri može utjecati. Klimatski uvjeti se ne mogu kontrolirati, ali se njihov negativan utjecaj može minimalizirati primjenom odgovarajućih agrotehničkih mjera i pravilnim odabirom položaja za podizanje vinograda. Sortu loze potrebno je odabrati na temelju klimatskih uvjeta određene lokacije. Kontinentalna Hrvatska pogodna je za uzgoj sorti koje podnose vlažniju i hladniju klimu s toplim ljetima i vrlo hladnim zimama. Kod ovakvih uvjeta izabiru se povišena i nagnuta južna područja. Sortama uzgajanim u primorju više odgovara mediteranska klima koja se odlikuje vrućim, suhim ljetima, a hladnim i vlažnim zimama (Maletić i sur. 2018.). Temperatura je jedan od ključnih faktora za rast i razvoj vinove loze te veća odstupanja od optimalne dovode do redukcije prinosa. Dovoljna količina sunčeve svjetlosti također je važna za odgovarajući razvitak biljke i plodova. Zbog velikih potreba za sunčevom svjetlošću, nedovoljna insolacija usporit će pravilan razvoj loze (Maletić i sur. 2018.). Kako bi se osvijetljenost iskoristila u što većoj mjeri, za nasade vinograda biraju se tla na južnim, jugozapadnim i jugoistočnim stranama. Dubok i razvijen korijen omogućuje preživljavanje vinove loze u sušnijim razdobljima. Unatoč dobro razvijenom korijenovom sustavu, duža razdoblja bez dovoljno fiziološki aktivne vode dovode do pada komercijalne vrijednosti konačnog proizvoda. Prevelika vlažnost tla kod vinove loze također znači pad prinosa i kvalitete te pojavu nepoželjnih mikroorganizama, ponajviše plijesni. Štetan utjecaj na vinograde imaju i jaki i topli vjetrovi. Ipak, nešto blaži vjetrovi mogu pogodno utjecati na umnažanje biljke i smanjenje količine suvišnih voda s površine tla i biljke (Gašpar i Karačić 2011.). Pošto je vinova loza višegodišnji nasad koji može trajati nekoliko desetaka godina, odabir kvalitetnog područja za podizanje nasada vinograda mora biti dobro promišljen kako bi ta investicija ostvarila što veću dobit. Kod odabira položaja vinograda važan čimbenik je geografska širina, koja je u cijeloj Hrvatskoj prikladna za uzgoj, te nadmorska visina. Zbog tipa

reljefa, nagiba i izloženosti terena, vinogradima najviše odgovaraju brežuljkasta područja gdje postoji manja opasnost od vremenskih neprilika kao što je smrzavanje i prevelika vlaga zraka. Kod brežuljkastog reljefa pogodnije je prozračivanje i osvjetljenje. Šume u neposrednoj blizini vinograda djeluju kao regulator klime tako što štite vinograd od destruktivnih vjetrova i u određenoj mjeri reduciraju promjene vlažnosti zraka. Uz šume, bitan čimbenik kod regulacije klime je i blizina jezera ili drugih vodenih površina. Blizina vode znači održavanje humidnosti zraka i odgovarajuće temperature. Prije podizanja vinograda potrebno je odabrani teren urediti počevši s potpunim krčenjem. Rezultat nestručnog i nepotpunog krčenja može biti pojava populacija gljivica koje će predstavljati opasnost od truljenja. Izbjegavanje takvih neželjenih situacija mogu se riješiti „odmorom“ tla, to jest odgodom podizanja vinograda za dvije do tri godine kako bi se popravila fizikalno kemijska svojstva tla. Za vrijeme „odmora“ poželjno je posijati razne kulture za zelenu gnojidbu (siderate). Drugi dio uređenja je sustavno uređenje terena, to jest popravak nesavršenosti terena te olakšavanje pristupa strojeva. Udubine i izbočine se poravnavaju, uvodi se sustav odvodnje prilagođen potrebama i karakteristikama područja (Mirošević i Kontić 2008.). Sustavi odvodnje važni su kako bi se zbog suvišnih voda spriječilo zamočvarivanje. Odvodnja suvišnih voda određuje se prema normi odvodnje, razini ispod površine na kojoj treba održavati podzemnu vodu ovisno o uzgajanoj kulturi. Obrana od suvišnih voda može se uspostaviti na nekoliko načina. Od suvišnih površinskih voda štiti se gradnjom nasipa koji sprječava izlivanje većih vodotoka. Lateralnim ili obodnim kanalima štiti se od slivnih voda s brdskih područja, koje osim problema sa suvišnim vlaženjem uzrokuju i pojačanu eroziju. Opasnost od izlivanja većih vodotoka smanjuje se i gradnjom odteretnih kanala, kanala koji se odvajaju od vodotoka prije štice področja kako bi višak vode preveli izvan zone u kojoj nastaje opasnost od poplave. Osim nasipa i kanala, obrana od suvišnih vanjskih voda uspostavlja se i gradnjom brdskih i nizinskih akumulacija ili retencija. Područja u kojima se višak vode privremeno ili trajno zadržava. Višak podpovršinskih voda regulira se krličnom drenažom ili ugradnjom podzemnih drenažnih cijevi s ciljem snižavanja razine podzemne vode to jest cijevnom drenažom. Hoće li drenaža biti kosa, okomita ili uzdužna ovisi o padu terena. Sisala, hvatala i kolektori su tipovi drenažnih cijevi, svaka različitog promjera koja se odabiru ovisno o funkciji. Dubina postavljanja, promjer, razmak, pad i dužina postavljanja su elementi i normativi koje je nužno odrediti kako bi se dobio funkcionalan drenažni sustav. Dubina na koju će se postavljati ovisi o kulturi za koju se tlo priprema, uslojenosti tla, oplavi, razmaku cijevi i budućim agrotehničkim mjerama koje zahvaćaju dublji sloj tla. Frekvencija postavljenih cijevi ovisi o količini oborina i brzini procjeđivanja vode. Promjer cijevi ovisi o najvećoj mogućoj količini vode koja će kroz tu cijev protjecati. Ukoliko postoji problem s površinskim i podpovršinskim vodama koristi se kombinirani način odvodnje. Sustav odvodnje posebno je bitan korak uređenja na ravnim terenima (Petošić i Tomić 2011.).

Kod nagnutih terena zbog različite ekspozicije važan je odabir postavljanja smjera redova. Smjer postavljanja može biti usporedno nagibu ili okomito na nagib terena. Vinogradi s postavljenim redovima u smjeru pada terena karakteristični su za manja gospodarstva. Glavni problem koji se javlja kod takvog načina postavljanja redova je erozija koja se najučinkovitije

rješava zatravljivanjem terena (Telak i sur., 2021). Okomito postavljeni redovi u jednoj mjeri reproduciraju uvjete ravnog terena. Kod terena s većim padom koristi se sustav „sedla“, konture i „cik-cak“, te terasiranje. Takvim načinom uređenja umanjuju se erozivni procesi i olakšava se pristup strojevima. Nakon uređenja terena potrebno je poboljšati fizikalna, kemijska i biološka svojstva tla kako bi mu se povećala plodnost. Jedan od primarnih zahvata je meliorativna gnojidba kojom se osigurava dovoljna količina hranjiva potrebna za rast i razvoj biljke. Meliorativna gnojidba vrši se dodavanjem mineralnih i organskih tvari u tlo. Provode se različite metode obogaćivanja ovisno o suficitu određene tvari. Manjak humusa, što je nerijetko situacija u tlima vinograda, uzrokuje smanjenje kvalitete svojstava tla. Nedostatak humusa nadoknađuje se humizacijom koja se provodi organskom gnojidbom, to jest unošenjem stajskog gnoja, treseta ili zelenom gnojidbom. Manjak mineralnih tvari najčešće se nadoknađuje dodavanjem fosfora (fosforizacija) i kalija (kalizacija). Nepovoljan pH tla popravljiva se metodom kalcifikacije kojom se smanjuje njegova kiselost ili gipsanja s čime se smanjuje salinizacija i alkalnost. Drugi primarni zahvat popravka plodnosti je rigolanje. Rigolanje, dubinska obrada tla, je zahvat kojim se popravljiva struktura, kapacitet tla za vodu i zrak te biološka aktivnost u slojevima tla dubljim od 50 cm. Rigolanjem se također uklanjaju ostaci korijenja biljaka koje su prethodno rasle na tom području te se miješaju plići s dubljim horizontima tla što dovodi do povećanja koncentracije mineralnih i organskih tvari u dubljim slojevima. Nakon rigolanja, odabira smjera i razmaka te obilježavanja mjesta, odabiru se sadni materijali i pripremaju se cjepovi kako bi se moglo započeti sa sadnjom. Vrijeme sadnje razlikuje se ovisno o klimi podneblja, tipu tla, vrsti cjepova, a u našim krajevima to je najčešće proljeće. Rast biljke najintenzivniji je u prvih par godina i za to vrijeme potrebno joj je posvetiti posebnu pažnju. Tlo treba prorahliti kako bi popravili potencijalnu štetu nastalu za vrijeme sadnje, potrebno je poduzeti mjere za sprječavanje nastanka korova, redovno štititi kulturu od bolesti i štetnika, te po potrebi gnojiti. Unatoč stručnom i redovitom provođenju svih potrebnih mjera, vinogradu prijete opasnosti na koje se ne može utjecati. Niske i visoke temperature i pojava mraza, tuča te požari uzrokuju štete na koje se treba pripremiti kako bi se, ukoliko do njih dođe, ublažile i kasnije sanirale (Mirošević i Kontić 2008.).

2.1.1. Bolesti i zaštita vinove loze

Štetu u nasadima mogu uzrokovati razni paraziti. Štetnici poput gusjenica, uši i grinja hraneći se mladim lišćem i peteljka narušavaju kvalitetu kulture. Na mjestu oštećenih dijelova nastaju izboji, a starija lišća se deformiraju. Te organizme poželjno je suzbiti zimskim prskanjem čokota za vrijeme mirovanja vegetacije. Groždani moljci napadaju sve razvojne stadije loze. Moljce je najbolje suzbijati biološkim insekticidima kako se ne bi štetno djelovalo na okoliš i ljude. Problem stvaraju i ose i ptice što se rješava postavljanjem mreža i uništavanjem osinjaka (Kantoci D. 2008.).

U nastavku su prema Cvjetković (2010) opisane bolesti biljaka koje izazivaju mikroorganizmi kao što su virusi, bakterije, gljive.

Bakterije, najčešće štapićasti fitopatogeni, uzrokuju bakterioze, bolesti loze koje uzrokuju nekroze, uvenuća, truljenje i nastanak mutiranih izraslina. Zbog mogućnosti brzog razmnožavanja, fitobakterije uzrokuju epifitocije, brzo širenje bolesti kulture. Preventivne mjere su ključne jer je suzbijanje već prisutnih bakterija često neučinkovito. Fitobakterije su paraziti koji se uz prenošenje vegetativnim dijelovima biljke prenose i kukcima koje parazitiraju. Uzrokuju promjene boja listova i latica te sterilnost i vunuće. Zbog načina prijenosa i zahtjevnog suzbijanja ovi mikroorganizmi smatraju se opasnim patogenima za biljke.

Viroze su bolesti uzrokovane virusima. Ovu vrstu patogena nemoguće je suzbiti zaštitnim sredstvima. Ovisno o vrsti virusa prenošenje može biti dodiranjem ili brojnim organizmima (Cvjetković 2010.).

Najveći broj bolesti biljaka izazvane su fitopatogenim gljivama i pseudogljivama. Gljive parazitiraju zdrave dijelove biljke, u povoljnim uvjetima klijaju te penetriraju u tkivo i tako uzrokuju mikoze (u slučaju pseudogljiva nastaju pseudomikoze). Nakon propadanja tkiva koje parazitiraju, velik dio gljiva i pseudogljiva prelaze u oblik trajnih spora, micelija ili sklerocija kako bi preživjeli do nastanjanja novog domaćina. Micelij ulazi u i oko stanica biljaka i tako omogućuje prehranu gljive. Spore koje mogu nastati na raznim medijima a prenose se vjetrom, oborinama i insektima ključne su za umnažanje gljiva. Od trenutka invazije do pojave prvih znakova bolesti može proći i do dva tjedna što otežava njihovu ranu detekciju. Jedna od mikoza vinove loze je pepelnica koja se očituje nastajanjem pepeljastih prevlaka na svim zelenim organima biljke. Takvo oštećenje najizraženije je na bobama grozda koje mogu biti zaostalog razvoja, debele i tvrde kožice te sklone pucanju. Upotreba fungicida jedina je učinkovita metoda suzbijanja ovog parazita a treba ih koristiti promišljeno zbog opasnosti od razvoja rezistencije. Plamenjača je bolest koja prvo zahvaća listove a zatim bobice, može zahvatiti i cvijet i mladicu. Simptom bolesti je djelomična promjena pigmentacije lista i sušenje bobica. Spore ove pseudogljive mogu opstati na biljci i u tlu na vrlo niskim temperaturama i tako biti opasnost za nove biljke. Najučinkovitija zaštita počinje od podizanja vinograda odabirom otporne sorte, u suprotnom bolest se pokušava suzbiti fungicidima. Fungicidno djelovanje u potpunosti je učinkovito jedino u početnoj fazi bolesti, u kasnijem stadiju oni samo ograničavaju masovno širenje. Vinova loza na područjima kod kojih izostane dovoljno oborina kroz proljeće može biti izložena parazitima koji uzrokuju crvenu palež vinove loze. Crvena palež je bolest koja se očituje odumiranjem isključivo lista, najčešće onih koji su najosvjetljeniji, na lišću se pojavljuju svijetlo žute i crveno-smeđe pjege omeđene žilama. Uz korištenje fungicida crvena palež suzbija se i zaoravanjem lišća. Antraknoza jedna je od najstarije otkrivenih bolesti koje pogađaju vinovu lozu. Uočavaju se nepravilnosti u obliku ulegnuća obrubljena crvenim ili smeđim rubom na svim zelenim dijelovima biljke. Kada se pojavljuje na mladicama, koje su osjetljivije od starijih biljki, rezultira neishranjenom korom sklonoj lomljenju i sasušanim listovima. Parazit na listu može prezimjeti te u proljeće ponovno uzrokovati infekciju. Zaštita se provodi kao i kod zaštite od plamenjače, fungicidima preporučeno nakon oborina. Crna pjegavost rozgve bolest je uzrokovana gljivama koja iscrpljuje biljku i smanjuje njezin prinos.

Do infekcije dolazi kada je tkivo biljke vlažno. Bolešću su zahvaćeni skoro svi dijeli biljke osim bobica koje rijetko obolijevaju. Razvoj micelija pod korom uzrokuje ulazak zraka što dovodi do izbjeljivanja kore zbog čega ona poprima srebrnastu boju. Zakašnjelo pupanje, nekroze i deformacije također su uzrokovane zarazom crnom pjegavosti. Sanacije kod ove bolesti je dugotrajna i zahtjevna, zaražene rozgve najbolje je ukloniti jer može biti potencijalni izvor zaraze. Gnojidba dušikom povećava osjetljivost loze pa se treba provoditi racionalno. Fungicidi na osnovi bakra primjenjuju se u zimi prije početka vegetacije te se po potrebi koriste još jedan do dva puta kroz godinu ovisno o vlažnosti. Ovaj način suzbijanja koristi se i kod pojave ekscorioze i upale kore vinove loze. Ekscorioza se očituje simptomima poput smeđih pruga na mladicama, pukotinama i zadebljanju kore, nekroze, lezije i specifična izbjeljivanje i pucanje kore. Tamno smeđe upale, raspucano tkivo, sušenje mladica, ugibanje pupova, izbjeljivanje kore i prugaste nekroze javljaju se kod infekcija gljiva uzročnika mikoze „upala kore vinove loze“. Apoplektično venuće ili eska vinove loze može biti klasična ili mladenačka, u oba slučaja uzrokuje trulež stabla loze. Klasična eska pojavljuje se kod biljaka starijih od osam godina, patogeneza započinje s kroničnom fazom, promjenama na listu u obliku šara različitih boja a kasnije i pucanjem kore. Znak da je nastupila akutna faza bolesti je naglo sušenje uzrokovano promjenama unutar stabla. Učinkovito rješenje za smanjenje simptoma bolesti je korištenje fungicida na bazi bakra i folpeta, premazivanje rezova pastom za premazivanje rana ili fungicidom na bazi bakra. Preventivnim mjerama poput sadnje provjerenih sadnica, odgodom podizanja vinograda na tlima gdje je bila prisutna eska te pravilnom gnojdbom i rezidbom infekcija se može spriječiti. Mladenačka eska za razliku od klasične pojavljuje se kod biljaka mlađih od tri godine. Vlažna trulež korijenovog vrata javlja se kod kultura podizanim na vlažnim tlima. Mladice koje rastu na već kontaminiranom tlu ubrzo se suše, korijen se ne razvija pravilno. Kod starijih biljaka bolest započinje na listovima koji su svjetliji od zdravih i savijenih plojki, u ljetnim mjesecima otpadaju. Na dijelovima korijena pojavljuje se nekroza, inficirani dio korijenovog vrata tamni, a tijekom narednih godina infekcija se širi prema deblu i ostatku korijena. Kada bolest zahvati većinu stabla i/ili korijena biljka se suši. Mjere sanacije slabo su učinkovite pa je prevencija najbitnija stavka zaštite. Nakon višegodišnje kulture tlo treba ostaviti da „miruje“ par godina, poželjno je izabrati provjerene sadnice ili korijen potopiti otopinom bakrenog sulfata a tlo je potrebno racionalno navodnjavati. Fungicidima poput kristala bakrenog sulfata, modre galice ili odabranih sistemskih fungicida, simptomi se mogu ublažiti ali ne i riješiti. Lišajevi i mahovine su paraziti koji se nalaze na vlažnijih dijelovima nasada, nemaju izravan učinak na kulturu ali su često medij za rast nekih štetnika i patogena. Sposobnost mahovine da zadržava vlagu idealna je za razvoj gljiva. Mehaničkim skidanjem mahovine i lišajeva te primjene fungicida na bazi bakra štiti se biljka od razvoja potencijalnih bolesti (Cvjetković 2010.).

2.1.1.1. Zaštitna sredstva na bazi bakra

Fungicidi su sredstva za kemijsko suzbijanje gljiva i pseudogljiva. Imaju širok spektar djelovanja zbog raznih organskih i anorganskih kemijskih tvari koje djeluju na različite načine te su pogubne za mnogo vrsta. Neorganski fungicidi su oni koji imaju površinsko djelovanje, biljka ih ne usvaja nego štite od infekcije na njezinoj površini. Njihova zaštita djelotvorna je samo kao prevencija. Sistemski fungicidi čine dio organskih sredstava za suzbijanje mikoza, koji djeluju tako što penetriraju kroz tkivo te se kreću unutar same biljke. Biofungicidi su biološkog podrijetla, napravljeni su na bazi mikroorganizama, patogena, biljnih ekstrakata, spora i ostalih tvari koje su u kompeticiji s gljivama koje nastanjuju mjesto primjene. Djelovanje fungicida ovisi o pokretljivosti djelatne tvari koju sadrže. Razlikuju se nesistemski (oni koji ne prodiru u organizam biljke) i sistemski fungicidi (prodiru u tkivo biljke te se šire unutar tretiranog organa, prenose se do ksilema ili floema). Kemijski sastav je ključan element za podjelu fungicida. Prema tome razlikuju se neorganski, organski s površinskim djelovanjem i sistemski i ograničeno sistemski fungicidi (Cvjetković 2010.).

Fungicidi na osnovi bakra pripadaju skupini neorganskih fungicida. Bakar je uz sumpor bio univerzalni fungicid a njihovo je korištenje bilo najčešće sve do razvoja organskih fungicida koji postaju najprimjenjiviji. Bakar ima fungicidno i baktericidno djelovanje. Za dobro fungicidno djelovanje bakra zaslužan je njegov Cu ion toksičan za gljive. Zbog djelovanja na različite sustave (respiratorni, stanična membrana, denaturacija proteina...) gotovo da ne postoji opasnost od razvoja rezistencije gljive na bakar. Korištenje bakra u zaštiti biljaka donosi i određene rizike kao što je fitotoksičnost. Biljka usvaja ionski oblik bakra koji uzrokuje fitotoksičnost. Bakreni ion ubrzano se izdvaja u uvjetima povećane vlažnosti što znači veći rizik za pojavu oštećenja biljke, nakupljanje u tlu i zagađenje podzemnih voda. Fungicidi i ostali pripravci na bazi bakra imaju produženo djelovanje zbog otežanog ispiranja iz tla zbog čega se njihovo korištenje ograničava na maksimalno dva puta tijekom vegetacije. Tlo na kojem se više godina tretirao vinograd bakrenim pripravcima potencijalna je opasnost od razvoja fitotoksičnosti za buduće kulture koje bi se na istom uzgajale. Zadnje tretiranje mora se provesti minimalno 28 do 35 dana prije berbe, ovisno o sorti. Fungicidi na osnovi bakra razlikuju se po djelatnoj tvari. Bakreni sulfat je najmanje aktivan pri jednakoj količini bakra a najpoznatiji je pod imenom modra galica i plavi kamen. Koristi se kao bordoška juha ili suspenzija koja se dobiva miješanjem modre galice, gašenog vapna i živog ili hidratiziranog vapna s 20% djelatne tvari. Kod bolesti vinove loze koristi se za suzbijanje plemenjače, crvenog paleža, crne truleži boba i crne pjegavosti rozgve. Osim za održavanje zdravlja vinove loze koristi se i u suzbijanju određenih bolesti voćaka poput breskve, kruške i jabuke. Bakreni (I) oksid djelatna je tvar u pripravcima Nordox 75 WG i Nordox Super koji sadrže 75% aktivne tvari, a primjenjuju se kod suzbijanja plemenjače i crne pjegavosti rozgve i bolestima jabuke, kruške i masline. Bakreni oksid je biološki najaktivniji oblik bakra. Bakreni oksiklorid osnova je fungicida poput Bakrenog vapna i Gypso s 50% djelatne tvari, kojima se suzbija plemenjača, crvena palež, crna trulež boba i nekih bolesti voćaka. Kod suzbijanja bolesti vinove loze koristi

se dva puta tijekom vegetacije minimalno 35 dana prije berbe. 50% djelatne tvari također imaju i Champion i Blauvit čiji je osnovni sastojak bakreni hidroksid. Djelotvorni su kod suzbijanja plemenjače, crvenoga paleža i crne truleži boba kao i kod zaštite voćaka. Aktivne tvari bakra također se mogu miješati s organskim fungicidima te se dobivaju proizvodi poput Bakrenog Antracola. Kombinirani fungicidi imaju produženo vrijeme djelovanja, njima se smanjuje opasnost od razvitka fitotoksičnosti a neki imaju i sinergističko djelovanje. Karence kod ovakvih mješavina je 35 dana (Cvjetković 2010.).

2.1.2. Značajke vinogradskog tla

Vinova loza može se prilagoditi i uspjeti na različitim tipovima tla. Karakteristike dobivenog vina ovise o karakteristikama tla, pa su tako vina dobivena od loze uzgajane na propusnijim tlima kiselijska i siromašnija ekstraktom (Mirošević i Kontić 2008.). Također, prema Mirošević i Kontić (2008.), vina dobivena na težim tlima su ekstraktnija i u puno slučajeva neharmonična, a vapnena tla često uzrokuju nastanak manje kiselih aromatičnih vina s većim udjelom alkohola. Tla s većim postotkom skeleta, šljunka i pijeska te tla na lesu, lakšeg mehaničkog sastava najpogodnija su za sadnju vinograda, zbog velikog kapaciteta za vodu i zrak i bogatom mikrobiološkom raznolikošću (Mirošević i Kontić 2008.). Takav mehanički sastav omogućuje korijenu da prodire duboko u tlo i time si osigurava potrebne hranjive tvari i vodu što jamči grožđe visoke kakvoće. Glinasto-ilovasta koja imaju velik kapacitet za vodu, zbog svoje hladnoće, loše vodozračne propusnosti i siromašne mikrobiološke aktivnosti nezahvalna su za uzgoj vinove loze. Uz dobre agromelioracijske mjere, takva teška tla mogu biti medij za nastanak plodova iz kojih nastaju vrhunska vina. Tamna, svijetla tla i crvenica su kategorije tla po boji kod kojih se također razlikuje kvaliteta prinosa. Svjetlija tla karakteristična su za siromašniju bujnost, rodnost i kakvoću loze. Crvena tla su tla na kojima je bujnost i kakvoća osrednja. Tla za uzgoj vinove loze spadaju pod tip rigosol, podtip vitisol (Mirošević i Kontić 2008.). Kako navodi Husnjak (2014.), rigosol ili rigolano terestričko tlo, koje spada pod razred antropogenih terestričkih tala, je tlo čiji je nastanak povezan s agrotehničkom mjerom rigolanja, načinom obrade kod koje se uz pomoć pluga dubinski obrađuje tlo namijenjeno za višegodišnje nasade. To dovodi do nastanka antropogenog kombiniranog horizonta izmijenjenih svojstava i prekida pedogenetskih procesa koji kreću iznova vrlo polaganim tokom. Nastanak ovog tipa tla povezan je s karakterističnim terenom na brežuljkastom i brdovitom reljefu koji ima blago-umjerenu padinu i dobru dreniranost. Tlo je dubine dovoljne za provedbu rigolanja, ispod kojeg je rastresiti matični supstrat. Nastanak tla neovisan je o klimatskim uvjetima. Rigolano tlo vlaži se samo oborinskim vodama, te se one procjeđuju bez zadržavanja u profilu tla. Podtipovi ovog tla dijele se prema tipu tla od kojega su nastali. Zbog različitog načina upotrebe razlikuju se plantažna ili voćarska, oranična i vinogradska tla ili vitosoli (Mirošević i Kontić 2008.). Vitosol je prema formi plitko rigolano tlo jer obrada zahvaća tlo dubine od 50 do 65 centimetara. Kroz cijelo područje Hrvatske u kojem postoje trajni nasadi

nalazi se rigosol, unatoč velikoj rasprostranjenosti ta tla ne obuhvaćaju veliku površinu zbog rascjepkanosti terena koja su površinski malena. Svojstva tla se razlikuju ovisno o izvornom tlu te o nastalom horizontu. Karakteristike tla rezultat su rigolanja, vrste gnojidbe i ostalih agrotehničkih mjera. Većina rigolanih tla je duboke ili vrlo duboke ekološke dubine, povoljnih kemijskih i fizikalnih svojstava, stabilne do umjereno nestabilne mrvičasto graškaste strukture te ilovaste do praškasto glinaste teksture. Tlo ima povoljne vodozračne odnose i velik kapacitet za vodu i zrak. Reakcija (pH) tla je najčešće slabo kiseli do kiseli, humoznost je slaba do dobra. Uz kvalitetnu gnojidbu i ovakve vodozračne uvjete tlo je velikog potencijala za razvoj velike mikrobiološke aktivnosti a time i željenim procesima mineralnih i organskih tvari. Vrijednost ovih tala je velika zbog formiranih horizonata dobrih svojstava i visokog potencijala za uzgoj raznih kultura.

Pravilna obrada tla ključna je za održavanje kvalitete tla, redovnom gnojidbom mineralnim i organskim gnojivima poboljšava se prirodna plodnost tla, a raznim agrotehničkim mjerama njegova fizikalna, kemijska i biološka svojstva. Mehaničkom obradom tla prilagođenoj dubini korijenovog sustava, poboljšavaju se uvjeti za rast korijena, vodozračni odnosi te se uklanjaju korovi i razni štetnici, a unose se potrebne mineralne i organske tvari. U prošlosti su se općenito definirale tri vrste obrade vinogradskog tla, jesensko-zimska je obrada koja se vrši nakon berbe grožđa radi očuvanja i poboljšanja narušene strukture (Mirošević i Kontić 2008.). Tla lakše strukture obrađuju se pliće, a ona teže podvrgavaju se dubljoj obradi kako bi se prozračila. S ovakvom obradom također se u dublje slojeve unose gnojiva. Druga vrsta obrade je proljetna koja se provodi plitko, za vrijeme fizičke zrelosti za obradu tla s ciljem očuvanja vlage koja se nakupila tijekom zimskog razdoblja. Ljetna obrada provodi se u tijeku vegetacije ovisno o vremenskim uvjetima i prisutnosti korova. Svrha ove obrade također je očuvanje vlažnosti tla (Mirošević i Kontić 2008.). Od ostalih načina uzdržavanja tla vinograda može se koristiti malčiranje i zatravljivanje a nužno je redovito uklanjanje i sprječavanje rasta korova. Uz mehaničke metode obrade zadovoljavajući prinos ovisi i o dostupnim hranivima i plodnost tla. Količina hraniva koju je potrebno dodati ovisi o početnom stanju hranjiva u tlu i količini prinosa koji se iznosi iz vinograda. Povećanje hranjiva osigurava se mineralnom, pojedinačnom ili složenom gnojidbom najčešće dušikom, fosforom i kalijem (NPK). Organskom gnojidbom obogaćuje se tlo organskim tvarima što doprinosi poboljšanju mikrobioloških i fizikalnih svojstava tla. Koncentracija organske tvari može se uspješno povećati i zelenom gnojidbom čime se biljne mase zaoravaju te se razgrađuju i tako doprinose razvoju potrebnih mikroorganizama i humusa.

Održavanje i poboljšanje plodnosti tla usko je povezano s njegovim navodnjavanjem jer je biljka u nemogućnosti usvojiti hranivo bez dovoljne količine vode, stoga je osiguravanje dovoljne količine vode nužno je za njezin uspjeh. Premala kao i prevelika količina vode narušit će zdravlje loze, stoga je važno meliorirati promišljeno i stručno. Količina potrebne vode ovisi o raznim faktorima kao što su klimatski čimbenici, karakteristike tla i odabrana sorta. Navodnjavanje vinograda najčešće se vrši ljeti u fazi rasta grozdova. Navodnjavati se može u otvorene brazde u sredini međureda, kroz cijelu površinu ili instaliranim sustavima kojima se postiže veća kontrola navodnjavanja (Mirošević i Kontić 2008.), međutim ova praksa nije

primjenjiva ukoliko se vinograd nalazi na padinskom tlu, odnosno ako je prisutan i nagib terena.

2.2. Voda u tlu

Voda kao tekuća faza, je uz krute čestice i zrak dio tla kao trofaznog sustava. Zbog svojih mnogobrojnih uloga voda je od iznimne važnosti za održavanje svih procesa u tlu. Nastanak tla, oblikovanje strukturnih agregata, mikrobiološka aktivnost i prijenos hranjivih tvari samo su neki od procesa koji bi bili nemogući bez prisutnosti dovoljne količine vode. Voda u tlu dio je ciklusa kruženja vode u prirodi. U tlo najčešće dolazi putem oborina, podizanjem podzemnih voda, slijevanjem s viših područja ili kao posljedica poplava. Dio vode koji se ne gubi površinskim otjecanjem i zadržavanjem na vegetaciji upija se odnosno infiltrira u tlo. Tlo zbog određenih fizikalnih značajki, kao što su zasićenost i zamuljivanje površinskog sloja, količina prisutne organske tvari, tekstura i struktura tla, određuje koliko će se i kojom brzinom površinska voda infiltrirati. Za tlo je povoljnije da ima što veću mogućnost infiltracije kako bi površinski gubitci bili što manji. Ulaskom u tlo voda ispunjava sve njegove pore čime tlo postaje saturirano. Ukupna količina vode u saturiranom tlu odgovara maksimalnom kapacitetu za vodu tog tla. Makro pore, za razliku od mikro pora, ne zadržavaju vodu duže vrijeme već kroz njih voda samo prolazi i tako se procjeđuje iz tla. Voda koja nakon procjeđivanja ostane u mikroporama jednaka je poljskom ili retencijskom kapacitetu za vodu. Fiziološki aktivna voda je ona koja se nalazi u mikroporama s promjerom većim od 0,2 μm . Tu vodu biljka može lakše ili teže iskoristiti. Lakoća pristupačnosti vode ovisi o lentokapilarnoj točki. Nestajanjem fiziološki aktivne vode dolazi do točke venuća, stanja u kojima je jedina voda u tlu ona u porama promjera manjeg od 0,2 μm , a koju zbog prejakih sila kojoj krute čestice drže vodu, biljka ne može iskoristiti, te zato počinje venuti. Higroskopicitetom se naziva vlaga koju tlo dobiva vežući na sebe vlagu iz zraka (Sraka 2013.). Gubici vode iz tla ostvaruju se i evapotranspiracijom, isparavanjem s površina i izlučivanjem kroz pore biljaka. Nakon ulaska u tlo voda se nastavlja kretati različitim smjerovima. Kada se voda kreće u smjeru gravitacije cijedenjem kroz pore, kreće se descendentnim tokom. U suprotnom se voda kreće ascendentno, odupirući se sili gravitacije uz pomoć kapilarnosti i razlike potencijala. Lateralna kretanja moguća su zbog teorije potencijala, kapilarnosti, opnene vode i osmotskog tlaka. Na poboljšanje vodnog režima tla moguće je utjecati. Melioracijske mjere, malčiranje, obrada za vrijeme fiziološke zrelosti, povećanje postotka organske tvari u tlu, uklanjanje korova samo su neki od postupaka kojima se može regulirati ulaz, izlaz i zadržavanje vode u tlu. Procjeđivanje vode uvelike ovisi o teksturnom sastavu tla. Glinasta tla teške teksture imaju velik kapacitet za vodu zbog velikog sadržaja mikro pora što usporava njeno procjeđivanje. Velika količina vode u tim tlima je adsorbirana na krute čestice i ispunjava najmanje pore što ju čini fiziološki nepristupačnom za biljke. Zbog velikog sadržaja makro pora teksturno lakša tla, kao što je treset, imaju mali kapacitet za vodu a brzina procjeđivanja je puno veća nego kod glinastih tla (Sraka 2013.).

O količini vode koja će se zadržati a koja će se izgubiti iz tla govori bilanca vode, odnosno količinski izraz koji ubrajajući oborine, infiltraciju, evapotranspiraciju, dubinsko otjecanje i promjenu zalihe vode u tlu utvrđuje ukupan izlaz i ulaz vode u tlo (Ondrašek i sur. 2015.). U aridnim i semiaridnim klimatskim područjima, gdje su oborine rijetke a insolacija i temperatura povećane, najistaknutiji način izlaza vode iz tla bit će evapotranspiracija a infiltracija vode bit će smanjena. U vlažnijim klimama gdje su oborine česte i obilne osim evapotranspiracije kao gubitka vode izraženo je i njezino otjecanje. Vode koje se procjeđuju kroz tlo završavaju u morima, rijekama ili podzemnim vodama. Kvaliteta te procjedne vode iznimno je bitna zbog potencijalnog zagađenja pitke vode. Povećan razvoj industrije, poljoprivrede i ostalih gospodarskih sektora, globalno zatopljenje kao i naglo povećanje svjetskog stanovništva i onečišćenja drastično smanjuje zalihu vode kvalitetne za piće. Poljoprivreda je područje na koje se troši enormna količina vode kojom se nadomješta nedostatak prirodnih izvora vode potrebne za rast i razvoj kultura. Utrošena količina vode korištena tijekom navodnjavanja nerijetko je veća od potrebite, da bi se to izbjeglo potrebno je utvrditi bilancu vode, odnosno razliku ulaza i izlaza vode u sustavu. Bilanciranje započinje određivanjem granica sustava za koji želimo izračunati bilancu. Kako bi se izračunao ukupan ulaz vode potrebno je odrediti količinu oborina izuzevši količinu izgubljene vode, primjerice evaporacijom. Osim oborina važna vrijednost u bilanciranju je kapilarnost i pritjecanje vode. Najznačajniji načini izlaza su evapotranspiracija, otjecanje vode na ili pod površinom te količina vode procijeđena izvan granice rizosfere. Utvrđivanjem bilance vode saznaje se količina dostupne vode čime se sprječava nepotrebna potrošnja vode prekomjernih navodnjavanjem. Površinsko navodnjavanje je metoda koja je u uporabi od početka korištenja agro-hidro-tehničkih mjera. Voda se raznim putevima dovodi do željene lokacije gdje se ulijeva u brazde iz kojih se vlaži rizosfera. Ovakav način navodnjavanja ima velike gubitke zbog čega je najmanje učinkovita, unatoč tome najviše je korišten zbog uzgoja visokoprirodnih kultura poput žitarica za koje je takav način vlaženja nužan. Kišenje postaje sve popularnija metoda irigacije. Oponašanje kišenja stvaranjem kapi ili maglice natapa se poljoprivredna površina. Ovakva metoda prihvatljivija je od površinskog navodnjavanja zbog velike ušteda vode. Zbog manjih gubitaka metoda se može koristiti uvjetima i na različitim tlima za razliku od površinske kod koje se izbjegavaju teksturno laka tla. Modernizacija ovog sustava dovela je do automatizacije kojom se omogućava precizna primjena i kontrola intenziteta irigacije. Unatoč brojnim pogodnostima ovaj način nije dovoljno primijenjen. Velika ulaganja, nužno korištenje energenata, zahtjevi za kvalitetnom vodom i obradom samo su neki od razloga zašto se ova metoda zaobilazi. Lokalizirano navodnjavanje koristi podzemne i nadzemne sustave kojima se voda u manjim količinama aplicira kako bi se održavala optimalna vlažnost isključivo rizosfernog dijela tla čime se štede velike količine vode. Pravilnim navodnjavanjem smanjuje se opasnost od iscrpljivanja vodnih resursa ali i od njihove eutrofikacije uzrokovane ispiranjem hraniva, te zasljanjavanja tretiranih površina (Ondrašek i sur. 2015.). Prevelike količine vode uzrokovane prekomjernim navodnjavanjem i prisutnosti voda iz okoliša dovode do nakupljanja suvišne površinske i podpovršinske koje mogu biti stagnirajuće, sporoprocjedne i podzemne. Kada se takvo nakupljanje javi u agroekosustavima može doći do propadanja kultura i nemogućnosti

izvođenja agrotehničkih zahvata. Hoće li doći do propadanja kulture ovisi o potrebnom vremenu odvodnje, odnosno maksimalnom vremenu u kojem neće doći do propadanja kulture.

Tok podzemnih voda može biti vertikalna, karakterističan za nesaturirano tlo i horizontalna, karakterističan za saturirano tlo. Voda koja se ne izgubi evapotranspiracijom i površinskim otjecanjem procjeđuje se zbog čega je kvaliteta procjedne vode od iznimne važnosti kako ne bi došlo do kontaminacije podzemne vode. Kako bi se kontaminacija pokušala spriječiti izračunava se model toka podzemne vode kojim se prikazuje tok vode i pronos kontaminanata (Ondrašek i sur. 2015.). Prvi korak izrade modela je zamjena fizikalnog sustava, sustavom za koji se mogu primijeniti matematičke jednadžbe. Potrebno je prikupiti dostupne podatke kako bi se prikazalo funkcioniranje prirodnog sustava te izradio model na računaru koji će simulirati uvjete na terenu. Ovaj model pokazuje promjenu razine vode na crpnim zdencima vodozahvatnog područja. Kod zagađenosti podzemnih voda sustav pomaže predvidjeti vrijeme u kojem će kontaminat doći od mjesta zagađenja do vodozahvatnog mjesta. Kod nesaturiranog tla može doći do nakupljanja kontaminanata u slojevima tla i/ili površinskim vodama te se procjeđivanjem mogu zagađivati podzemne vode. Industrijska poljoprivreda zbog korištenja raznih sredstava za zaštitu i povećanje prinosa uzrokuje nakupljanje većih količina tvari što povećava rizik od zagađenja voda toksičnim supstancama. Kako bi se napravio model pronosa u nesaturiranom tlu ključno je odrediti vodnu bilancu tla. Kod izračunavanja važno je uzeti u obzir kemijske i mikrobiološke procese, izračunati relativnu količinu vode u tlu i njegovu provodljivost. Hidraulička provodljivost omogućuje prijenos vode kroz tlo. Velik utjecaj na provodljivost ima otpor toka vode i količina vode, pa se ona smanjuje padom količine vode u tlu i prijelazom od saturiranog do nesaturiranog dijela tla. Teksturno lakša tla poput pijeska imaju izrazito veću hidrauličku provodljivost nego ona teža, glinovita tla. Za hidrauličku provodljivost važno je izračunati gravitacijski, hidrostatski i matrični potencijal. Čestice koje se prenose vodom kroz tlo mogu biti topive i netopive u vodenom mediju. Netopive čestice ostaju iste tijekom cijelog transporta te ne dolazi do reakcija između njih i čestica tla a njihova masa ostaje ista. Prijenos takvih čestica naziva se konzervativan pronos. Masa čestica koje se razgrađuju u vodi se transportom smanjuje zbog raznih reakcija u kojima sudjeluju. Ovaj način pronosa naziva se nekonzervativan (Ondrašek i sur. 2015.).

2.2.1. Tok vode i sadržaj vode u tlu

Poznavanje bilance vode u tlu iznimno je važno za kvalitetno i što preciznije provođenje agromelioracijskih zahvata. Zbog toga važno je odrediti određene parametre na terenu i u laboratoriju. Brzina ulaska vode u tlo, to jest upijanje ili infiltracija ovisi o više čimbenika kao što su: zasićenost tla vodom, sadržaj organske tvari, tekstura i struktura tla (Sraka 2019.).

Za izračunavanje infiltracije koriste se infiltrometri. Primjerice, kod jednog tipa infiltrometra, mjerenje se odvija na terenu gdje se na tlo postavljaju dva cilindra, jedan unutar drugoga, te se u njih dodaje voda. U vanjskom cilindru se održava razina voda, a u unutarnjem se mjeri opadanje vode mjereno u više vremenskih intervala. U početku infiltracija je puno brža a zatim povećanjem vlažnosti brzina opada. Zasićenje vodom dovodi do prelaska infiltracije u filtraciju te je tok vode kontinuiran, što znači da se voda počinje kretati uglavnom pod utjecajem gravitacijskog potencijala. Tok vode u zasićenim uvjetima izračunava uz pomoć Darcy-ove jednadžbe. Kako bi se izračunala propusnost potrebno je izračunati koeficijent propusnosti tla za vodu, pomoću laboratorijske metode u kojoj se koriste aparati s konstantnim ili promjenjivim hidrostatskim tlakom. Tlo u prirodnom stanju stavlja se u aparat te se kroz njega propušta voda, mjeri se količina vode propuštene kroz uzorak u određenom vremenu. Osim u laboratoriju propusnost se izračunava i na terenu sondažnim postupkom. Provodi li se određivanje na tlu kod kojeg je prisutna podzemna voda mjeri se horizontalna propusnost ispod njene razine (Auger-Holle) metodom. Sondom se tlo izbuši do ispod razine podzemne vode, odredi se dubina nepropusnog sloja te se pomoću plovka utvrdi nivo stagnirajuće vode. Dio vode se izbacuje te se mjeri vrijeme podizanja vode do početnog nivoa. Kod tla kod kojeg nije prisutna podzemna voda, sondom se napravi bušotina u koju se nalijeva voda te se mjeri vrijeme opadanja iste. Sadržaj vode u tlu može se odrediti u laboratoriju ili u poljskim uvjetima. Gravimetrijski se mjeri sadržaj vode u laboratoriju, tako što se mjeri voda koja je isparila nakon sušenja uzorka. Hidropedološke konstante određuju se pF-aparatom kojim se određenim tlakom zrak upuhuje u aparat te se na taj način istiskuje voda iz uzorka ukoliko je za njega vezana istom ili slabijom silom od korištene za upuhivanje. Količina pora određuje se pomoću kutije s pijeskom u kojoj se negativnim tlakom voda izvlači iz uzorka nakon njegove saturacije. Količina vode na terenu se mjeri elektrometrijski, tenziometrijski ili korištenjem radioaktivnog zračenja. Elektrometrijom se određuje elektroprovodljivost tla koja se mijenja promjenom njegove vlažnosti. Tenziometrima se mjeri vlažnost nesaturiranog tla, zbog razlike u tlaku vode nesaturiranog tla i onog atmosferskog dolazi do nastajanja vakuuma u tenziometru zbog izlaska vode iz porozne čašice ukopane u tlo. Radioaktivnim zračenjem mjeri se količina vode pomoću neutronske ili gama zrake. Intenzitet zrake se smanjuje povećanjem koncentracije vode u tlu i obratno što omogućuje precizno određivanje količine vode u tlu (Sraka 2019).

Gubitak vode evaporacijom i transpiracijom moguće je odrediti teorijskim, analitičkim, empirijskim postupcima, te postupcima direktnog mjerenja lizimetrima. Lizimetri su uređaji kojima se mjeri količina procijeđene vode i određuje njezin kemijski sastav. Postoji nekoliko vrsta lizimetara a njihova uloga je praćenje promjene količine vode u tlu uzrokovano isparavanjem i/ili procijeđivanjem (Sraka 2019.). Težinski lizimetri detektiraju promjenu ulaza i izlaza vode mjereći promjenu u masi. Gravitacijski lizimetri mogu biti:

- lizimetri bez vodenog sloja koji na dnu imaju posudu u kojoj se sakupljaju digesti ili perkolati,

- lizimetri kod kojih se održava razina podzemne vode u njihovom donjem dijelu, a gubitak vode se volumetrijski određuje,
- lizimetri kod kojih je prisutan površinski sloj vode koji se održava konstantnim,
- lizimetri koji su skupina svih drenirajućih lizimetara karakterističnih obilježja,
- tlačni lizimetri kojima je moguće uzorkovati vodu iz tla kod negativnog tlaka.

Pri izravnom mjerenju evapotranspiracije kod tla u narušenim uvjetima lizimetri se postavljaju u zidu profila tla gdje na određenoj dubini sakupljaju procijeđenu vodu iz viših slojeve. Sakupljena voda može se iskoristiti za razne analize određivanja kemijskih i bioloških reakcija i koncentraciju elemenata. Lizimetri koji mjere kretanje vode tlom u nenarušenom stanju vrlo precizno utvrđuju količinu izgubljene vode evapotranspiracijom. Postavljanje ovakvih lizimetara zahtjevan je i skup proces. Kod postavljanja važno je paziti da se struktura volumena tla u što manjoj mjeri naruši. Količina vode izgubljene evapotranspiracijom mjeri se na temelju izgubljene mase vodene pare ili energetskog toka koji se prenosi kroz vodenu paru do atmosfere. Osim izravnim određivanjem evapotranspiracije, ona se može procijeniti i neizravnim načinom (Ondrašek i sur. 2015.). Uz korištenje određenih metoda na temelju raznih varijabli (klimatskih, vegetacijskih...) koje imaju utjecaj na elemente bilance vode, moguće je procijeniti evapotranspiraciju.

2.2.2. Kakvoća vode

Podzemne vode Hrvatske podijeljene su na vode jadranskog i crnomorskog sliva, njihova količina varira ovisno o klimatskim uvjetima. Najveća količina obnovljivih podzemnih voda nalazi se u jadranskom dalmatinskom dijelu jadranskog sliva. Kvaliteta voda je uglavnom zadovoljavajuća, s povremenim povećanjem zamućenja ili kontaminacije bakterijama uzorkovane pojačanim oborinama. Povećanjem broja svjetskog stanovništva i gospodarski razvoj zahtijevaju sve veće količine vode što predstavlja rizik od drastičnog smanjenja i/ili zagađenja vodnih resursa. Onečišćenje se javlja iz točkastih (kanalizacijski sustav, industrijski pogoni) i raspršenih (poljoprivredna proizvodnja, otjecanje oborinske vode s kontaminiranih područja, promet) izvora (Strategija upravljanja vodama 2009.). Podrijetlo otprilike 90% zahvaćenih voda u Hrvatskoj su podzemne vode, stoga su one glavni izvor vode za piće, te bi se očuvanje njihove kvalitete trebalo smatrati prioritetom.

Podzemne vode prirodno sadrže određenu koncentraciju metala što govori da njihova prisutnost ne znači uvijek antropogeno onečišćenje. Organska tvar, minerali tla i sediment izvor su prirodno prisutnih metala. Razlike u uvjetima i građi vodonosnika utječu na razlike u prirodnim koncentracijama metala u određenim vodama. Većina teških metala tope se u kiselom mediju, metali poput mangana, kadmija i srebra topljivi su pri pH vrijednosti kakvu ima većina voda u prirodi. Osim pH vrlo važan čimbenik reakcija metala je oksidacijsko-redukcijski potencijal. Željezo se u prirodi javlja u rudama (najviše u ultrabazičnim stijenama)

i organskoj tvari. Antropogeni izvori željeza kao što su odlagališta otpada potencijalan su izvor onečišćenja tla i voda. Na željezove je spojeve često vezan mangan. Osim u sedimentnim, magmatskim i metamorfnim stijenama, gdje se mangan prirodno javlja, izvor su često odlagališta metala, poljoprivreda i upotreba fungicida te otpadne vode. Bakar se u prirodi nalazi u stijenama kao bakreni mineral, osim tog oblika za povećane koncentracije odgovorna su odlagališta ruda i metala, otpadne vode te poljoprivreda s upotrebom fungicida na bazi bakra. Stijene poput granata, biotita i magmatita stvorene su od minerala u kojima se nalazi cink, također prisutan je i u mineralima gline. Olovo se javlja u ugljenu i rudama uz cink i kadmij. U tlu su prisutniji pri površini nego u dubljim slojevima. Odlagališta ruda i metala te poljoprivreda također su izvor olova. Živa se uprirodi može naći u mineralu cinabaritu. Kada živa dođe u dodir s kisikom lako isparava, a nastale pare su izuzetno toksične. Iako predstavlja opasnost kada se nalazi u atmosferi u vodi je zbog manjka kisika prilično nestabilna a da bi bila slobodna podzemna voda mora biti vrlo niskog pH. Živa se povezuje s organskom tvari što dovodi do njezine akumulacije u vodenim organizmima. Arsen, kadmij, krom i nikal se uz svoje prirodne izvore kao i ostali metali često pojavljuju iz odlagališta otpada i poljoprivrede (Marković i sur. 2015.).

Temperatura, pH, salinitet, mineralizacija, koncentracija dušičnih soli, fosfora i teških metala samo su neki od pokazatelja kakvoće podzemnih voda. Kvaliteta podzemnih voda Hrvatske za sada je zadovoljavajuća a raznim mjerama zaštite takvu kvalitetu moguće je održati. Unatoč trenutnoj kvaliteti vode, antropogeni utjecaj i više je nego vidljiv. Povećane količine ulja i masti, nitrata, sulfata i klorida, u urbanijim područjima rezultat su djelovanja čovjeka i predstavljaju rizik od smanjenja kvalitete (Samokovlija 2007).

Unatoč tome što je kvaliteta naših voda zadovoljavajuća postoje povremena povećanja koncentracija neželjenih tvari na određenim lokalitetima. Upravo to ističe istraživanje Marković i sur. (2015.) u kojemu se ispitalo stanje podzemnih voda s obzirom na njihov prirodan sadržaj metala i antropogeni utjecaj na vodnom području Dunava. Određene lokacije u sjevernoj Hrvatskoj imaju porast koncentracije (često i iznad maksimalno dozvoljenih koncentracija u vodi za ljudsku potrošnju) željeza, mangana, cinka, arsena i olova. Podrijetlo arsena koje se primjećuje je prirodno. Prisutnost željeza u većini područja je prirodnog podrijetla, izuzetak je područje Zagreba i Varaždina gdje postoje dodatni antropogeni izvori. Cink i mangan u povišenim koncentracijama prisutni su uz povišene koncentracije željeza što se povezuje s istim izvorom. Na području sliva Orjava pojavljuje se povišenje koncentracije mangana.

Mnoga istraživanja potvrđuju utjecaj poljoprivrede na onečišćenje procjedne vode, jedno od njih je istraživanje Jungić i Ćorić (2013.) u kojem su se ispitali teški metali potekli od voćnjaka jabuke. Pronađena koncentracija teških metala dovela je do zaključka da je procjedna voda tog područja ugrožena. Od pronađenih metala najveći onečišćivači su olovo i bakar.

Poljoprivreda je jedan od najvećih onečišćivača vode i tla. Glavni problem koji dovodi do onečišćenja je nestručno i pretjerano korištenje gnojiva, zaštitnih sredstava te teških

metala. Istraživanje Petošića i sur. (2011.) provedeno na području kanala Dunav-Sava u Biđ polju, u kojem se analizirala procjedna voda na polju tretiranom organskim i mineralnim gnojivima, pokazalo je povremeno povišenu koncentraciju dušika i fosfora što može dovesti do onečišćenja površinskih i podzemnih voda.

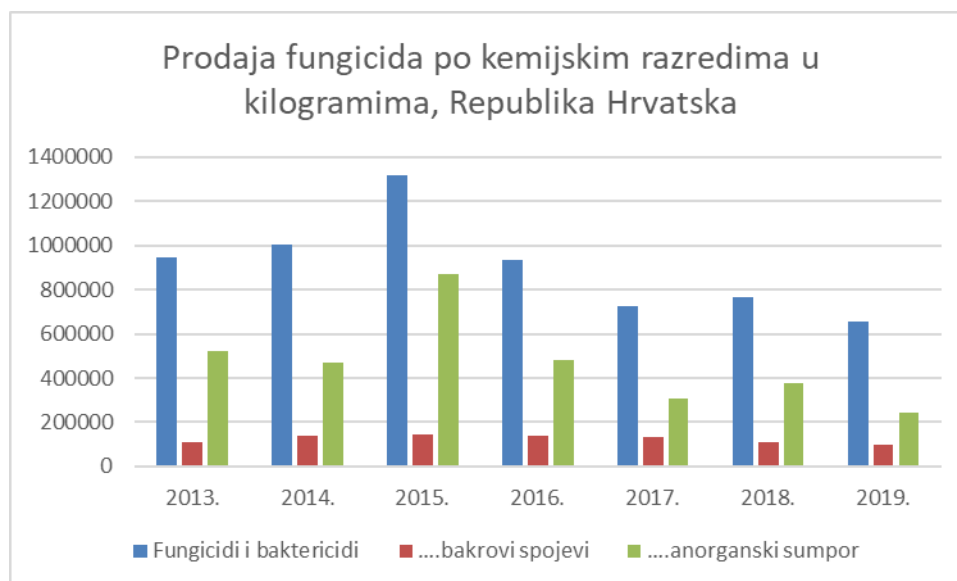
Kako navode Romić i sur. (2014.) potrošnja mineralnih gnojiva među osnovnim je pokazateljima intenziteta poljoprivredne djelatnosti. U 2012. godini količina potrošenih mineralnih gnojiva u Republici Hrvatskoj iznosilo je 422 000 tona od čega se 58 % aktivne tvari odnosi na dušik odnosno potrošeno je nešto više od 137 tisuća tona dušika i 19 % ili više od 46 tisuća tona fosfora. Uspoređujući te podatke s rezultatima preuzetih sa stranica Državnog zavod za statistiku (Grafikon 2.2.2.1.), potrošnja mineralnih gnojiva u tonama aktivne tvari bilježila je značajan pad u 2013. godini kada je potrošnja dušika pala ispod 80 000 tona, nakon 2017. brojke ponovno rastu te je potrošnja sve do danas blizu 100 000 t. Količine utrošenog fosfora u novije vrijeme nešto su i više nego u 2012. godini. Uspoređujući količine fosfora s 2016. god. kada je ta količina iznosila nešto manje od 6 tisuća tona, u 2020. god. bilježi se višestruki rast te ta količina tada iznosi preko 15 tisuća tona.



Grafikon 2.2.2.1. Potrošnja mineralnih gnojiva u tonama aktivne tvari u Republici Hrvatskoj za razdoblje od 2012. do 2020. godine

Izvor: Državni zavod za statistiku, Potrošnja mineralnih gnojiva u tonama aktivne tvari, Republika Hrvatska.
https://www.dzs.hr/PXWeb/Selection.aspx?px_tableid=PMG1.px&px_path=Poljoprivreda,%20lov,%20%a1umarstvo%20i%20ribarstvo_Potro%a1nja%20mineralnih%20gnojiva%20u%20poljoprivredi&px_language=hr&px_db=Poljoprivreda,%20lov,%20%a1umarstvo%20i%20ribarstvo&rxid=af85addc-7b1b-4d7e-8ead-6a03b09e2b12 – pristup 28.07.2021.

Osim mineralnih gnojiva izvor zagađenja također mogu biti razna sredstva za zaštitu kultura poput pesticida. Osim određivanja količine utrošene aktivne tvari pesticida, nužno je ne zanemariti njihove varijabilne reakcije u okolišu koje ovise o tipu i karakteristikama tla i klimatskim čimbenicima. Zbog velikog broja aktivnih tvari monitoring pesticida u tlu i vodi zahtjevan je i skup proces koji se unatoč tome ne bi smio zanemariti. U 2012. godini potrošeno je više od 2 200 tona aktivne tvari pesticida, većina skupine fungicida i herbicida. Taj podatak pokazuje da se u Hrvatskoj po ha tla koji se obrađuje u svrhu poljoprivredne proizvodnje, potroši oko 2 kg aktivne tvari pesticida godišnje. Utrošeno je preko 1 500 tona herbicida i 1 000 tona fungicida. Najveća količina pesticida, gotovo trećina, potroši se za zaštitu vinograda. Fungicidi, iako zbog najčešće primjene za vrijeme pune vegetacije uglavnom ostaju na površini tla, predstavljaju opasnost od onečišćenja voda zbog svojstva duge razgradnje, posebno izražena kod nagnutih reljefa. Fungicidi koji se najčešće koriste su na bazi sumpora i bakra (Romić i sur. 2014). Prema podacima Državnog zavoda za statistiku od 2013. do 2019. godine, kako je prikazano u grafu 2.2.2.2. količina prodanih fungicida nakon 2015. godine (kada je prodano oko 131 500 t fungicida; 14 600 t na bazi bakra i 86 800 na bazi sumpora) bilježi značajan pad, te je 2019. godine prodano oko 65 600 tona fungicida, od čega nešto oko 9 900 t fungicida na bazi bakra i oko 24 300 t na bazi sumpora.



Grafikon 2.2.2.2. Prodaja fungicida po kemijskim razredima u kilogramima u Republici Hrvatskoj

Izvor: Državni zavod za statistiku. Prodaja pesticida po kemijskim razredima u kilogramima, Republika Hrvatska. https://www.dzs.hr/PXWeb/Selection.aspx?px_tableid=PP1.px&px_path=Poljoprivreda,%20lov,%20c5%a1umarstvo%20i%20ribarstvo_Prodaja%20pesticida&px_language=hr&px_db=Poljoprivreda,%20lov,%20c5%a1umarstvo%20i%20ribarstvo&rxid=af85addc-7b1b-4d7e-8ead-6a03b09e2b12 – pristup 28.07.2021.

2.3. Bakar u okolišu

Bakar, Cu (lat. *cuprum*) meki je crvenkasti metal. Zbog svojstva dobre provodljivosti i otpornosti na koroziju, uz srebro najbolji je električni i toplinski vodič. U svojem elementarnom stanju nije čest u prirodi, a takvog se najviše može naći u stijenama. U rudama se nalazi sa sulfidima željeza i ostalih metala. Bakar dobiven iz ruda taljenjem ili elektrolizom čisti se od raznih primjesa. U spojevima se javlja kao jednovalentan i dvovalentan. Bakrov(I)oksid (Cu_2O) koristi se za elektroplatanje, kao sredstvo protiv gljivica te kao pigment za bojanje za što se koristi i bakrov(II)oksid (CuO). Otapanjem bakra u sumpornoj kiselini dobiva se modra galica ili bakrov(II)sulfat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$), oblik je bakra vrlo važan u poljoprivredi, najpoznatiji u vinogradarstvu kao fungicid. Bakrov(II)karbonat ($\text{CuCO}_3 \times \text{Cu}(\text{OH})_2$) koristi se kao insekticid i može se razviti u prirodi kao malahit ili kao patina na predmetima od bakra. Slitine s elementima poput cinka i nikla čvršće su od samog bakra te se su praktičnije za obradu. Iako je esencijalan element, u većim koncentracijama izrazito je otrovan. Otopljeni oblik bakra je toksičan za biljne štetnike (Hrvatska enciklopedija, 2021.).

Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (2018.), maksimalno dopuštena koncentracija (MDK) bakra u poljoprivrednom tlu ovisi o kiselosti/lužnatosti tla, kada je koncentracija viša od navedene tlo se smatra onečišćenim. Maksimalna dopuštena koncentracija bakra za tlo čiji je pH u M otopini KCl-a manji od 5 iznosi 60 mg kg^{-1} , u tlu pH od 5 do 6 MDK iznosi 90 mg kg^{-1} , a za tla s višim pH vrijednostima 120 mg kg^{-1} .

Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće NN 47/08 (2008.) MDK u vodi za piće je $2000 \text{ Cu } \mu\text{g/l}$.

Osim same koncentracije metala, važno je uzeti u obzir njihov međusoban utjecaj zbog kojeg se mogu promijeniti svojstva i reakcije određenog metala. Arias i sur. (2006.) ispitivali su međusoban utjecaj bakra i cinka na apsorpciju i desorpciju u kiselim tlima. Apsorpcija bakra iz otopine bakra bila je veća od apsorpcije cinka iz otopine cinka iste koncentracije. Količina apsorbiranog cinka opada povećanjem koncentracije bakra, dok u suprotnoj situaciji u kojoj se povećava koncentracija cinka, količina apsorbiranog bakra opada ali ne u velikoj mjeri kao u prvoj situaciji. Što se tiče izdvajanja prisutnost cinka pospješuje desorpciju bakra ali ne u tolikoj mjeri kao što to bakar pospješuje za cink. Sinergizam ova dva elementa ne smije se zanemariti tijekom izračuna njihove koncentracije u tlu.

Bakar kao i ostali teški metali u povišenim koncentracijama onečišćuju tlo i narušavaju njegova svojstva što se odražava na poljoprivrednoj dobiti u vidu smanjenja prirasta i/ili kontaminaciji hrane. Teški metali u tlo dolaze iz prirodnih ili antropogenih izvora. Trošenje zemljine kore, oksidacija minerala sumpora, erupcije vulkana ili požari geogeni su procesi kojima se povećavaju koncentracije metala u tlu. Ljudska aktivnost odgovorna je za povećanje te koncentracije razvojem industrije, prometa i poljoprivredne proizvodnje u čijoj je uporabi

gnojdba mineralnim i organskim gnojivima, korištenje pesticida, navodnjavanje i kondicioniranje tla (Lončarić i sur. 2014).

Zbog onečišćenosti zraka, vode, hrane i tla ljudi su izloženi metalima koji će unosom u organizam ovisno o koncentraciji i vrsti uzrokovati različite poremećaje. Bakar je jedan od značajnijih toksičnih metala, a kao vrlo reaktivan metal predstavlja opasnost od akumulacije u tlu uslijed primjene gnojiva i fungicida kojima je on aktivna tvar (Romić i sur 2014.).

Onečišćenje bakrom rizik je za sve poljoprivredne djelatnosti ali vinogradarstvo je grana koja se posebno ističe zbog primjene raznih fungicida na bazi bakra kojima se štiti vinova loza od mikoza i pseudomikoza. Rusjan i sur. (2007.) proučavali su akumulaciju bakra u tlima vinograda u submediteranskim područjima u Sloveniji. Dobiveni rezultati potvrđuju puno veću koncentraciju bakra u tlima vinogradima uspoređujući ih s onima u šumskom tlu. Najveće koncentracije izmjerene su u površinskom sloju tla a koncentracije rastu proporcionalno s vremenom korištenja tla za uzgoj vinove loze.

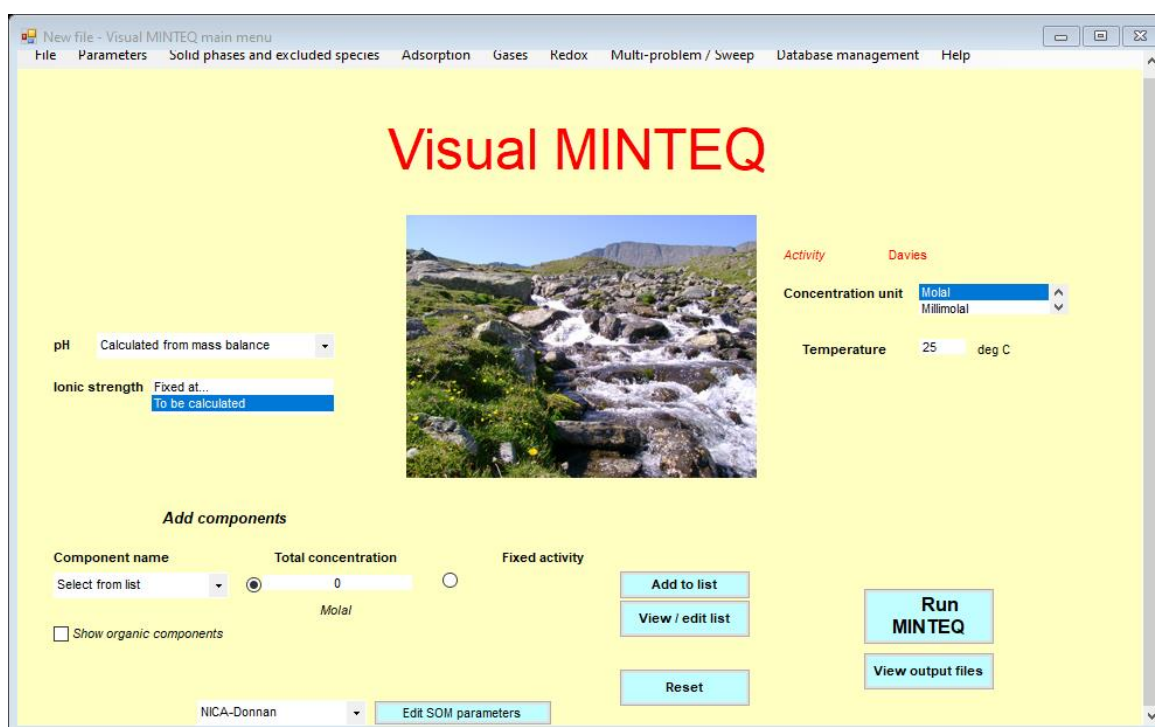
U istraživanjima Romića i sur. (2014) u kojima se pratila akumulacija bakra u tlima, pronašle su se visoke koncentracije u površinskim slojevima vinogradskog tla. U profilu tla koji se nalazi na visokoj nadmorskoj visini, s izraženim znakovima erozije i tanjim slojem tla promijenjenim antropogenim djelovanjem i s dubokom zonom zakorjenjivanja, pronađene su visoke koncentracije bakra do 20 cm dubine. U profilu tla debljeg antropogenog horizonta pronađene su koncentracije bakra do 30 cm dubine (nešto manje koncentracije nego u prethodno navedenom profilu) čak i na dijelovima tla koji nisu bili tretirani pripravcima na bazi bakra čemu je uzrok erozija tla. U kolutivnom tlu pronađene su povišene koncentracije bakra kroz cijeli humusno-akumulativni sloj tla do 30 cm ali u najmanjim koncentracijama. Razlike u koncentraciji akumuliranog bakra potvrđuju kako akumulacija ovisi o razlici u tipu i svojstvima tla.

2.4. Modeliranje kemijske specijacije metala u otopini tla

Toksičnost i ostali utjecaji metala razlikuju se ovisno o kemijskom obliku u kojemu se pojavljuju, odnosno poznato je da određeni kemijski oblici metala mogu biti značajno mobilniji u okolišu od drugih kemijskih oblika. Stoga je određivanje oblika metala koji se nalaze u procjednoj vodi važan alat u istraživanjima njihove potencijalne toksičnosti (Filipović, 2016.).

Kemijska specijacija metala u otopinama predstavlja sumu pojedinih koncentracija različitih kemijskih oblika metala, a koji zajedno čine njegovu ukupnu koncentraciju u otopini. Za potrebe procjene kemijske specijacije metala koriste se razni računalni programi, koji na temelju kemijskih (aciditet, aktivitet, pojedinačne koncentracije) i fizikalnih (temperatura, parcijalni tlak) parametara, po termodinamičkom konceptu, procjenjuju ponašanje metala tijekom kemijskih reakcija u otopinama (Filipović, 2016.).

Program Visual MINTEQ je softver za određivanje kemijske ravnoteže u otopinama (Gustafsson, 2013.) koji za specijaciju metala koristi Non-Ideal Competitive Adsorption (NICA) - Donnan Model (Kinniburgh i sur., 1999.) te se smatra jednim od naprednijih modela za kompetitivno kompleksiranje metala s DOC kompleksima u otopinama (Slika 2.4.1.).



Slika 2.4.1. Glavni izbornik programa Visual MINTEQ (verzija 3.1) za određivanje kemijske ravnoteže.

3. Materijali i metode

Istraživanje koncentracije i specijacije bakra u procjednoj vodi vinogradskog padinskog tla u ovom diplomskom radu dio je projekta Hrvatske Zaklade za Znanost pod nazivom „Podpovršinski preferencijalni transportni procesi u poljoprivrednim padinskim tlima - SUPREHILL“.

3.1. Lokacija pokusa: Pokušalište Jazbina

Pokušalište Jazbina je znanstveno-nastavno pokušalište Agronomskog fakulteta u Zagrebu. Pokušalište se nalazi na Bišupovom čretu, brijegu na južnom obronku Zagrebačke gore. Nadmorska visina je od 202 do 289 metara a nagib terena je u prosjeku 16%. Prevladava podzolirano tlo; smeđe ili antropogenizirano. Tip tla na lokaciji istraživanja je pseudoglej obronačni. Dio Zagreba u kojem se nalazi zahvaćen je kontinentalnom klimom te je pokušalište izloženo uglavnom blagim zimama i ljetima. (Pajač Živković i sur. 2012). Prema podacima Državnog hidrometeorološkog zavoda računajući podatke od 1949. do 2019. godine srednje mjesečne temperature kreću se od 0.2 °C u siječnju do 21.1 °C u kolovozu kada je i zabilježen apsolutni maksimum od 40.4 °C. Insolacija je najveća u srpnju i iznosi u prosjeku 282.8 sati a najmanja je u prosincu s 48.3 sati. U prosjeku najkišniji mjesec je lipanj kada padne oko 96.9 mm oborina. U prva tri mjeseca 2021. godine, mjesecima kada je provedeno uzorkovanje vode za istraživanje, na ovom području palo je 135,3 mm oborina. Od toga 70,2 mm u siječnju koji je bio kišniji od prosjeka, te 29 mm u veljači i 36,1 mm u ožujku koji su usporedivši srednje mjesečne vrijednosti prethodnih godina sušniji.

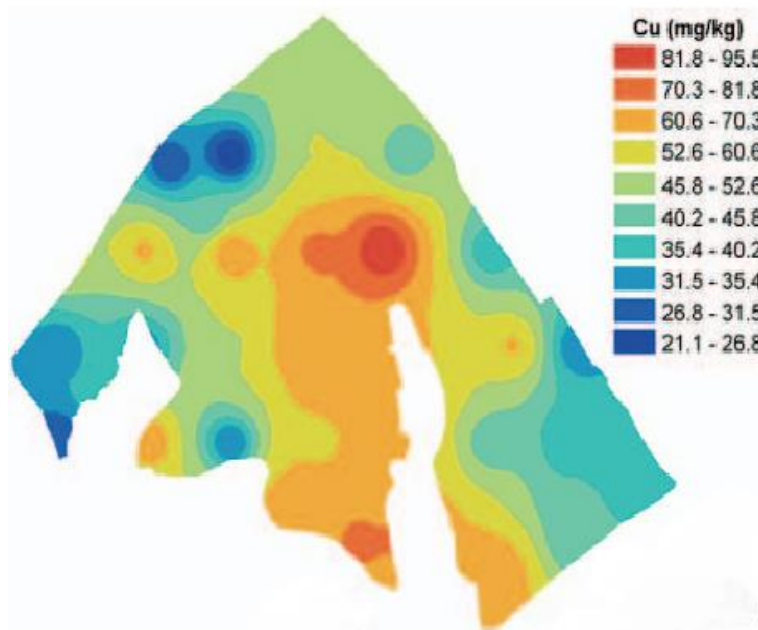


Slika 3.1.1. Pokušalište Jazbina

Izvor: Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet.

<https://www.agr.unizg.hr/hr/group/209/Poku%C5%A1ali%C5%A1te+Jazbina> – pristup 13.08.2021

Od ukupnih 25 ha, vinogradi, na kojima se zahvaljujući dobrim uvjetima uzgaja grožđe visoke kvalitete, zauzimaju 10 ha pokušališta. Zbog suvišnih voda, nagnutosti terena te karakteristika tla pokušalište je podvrgnuto raznim agromelioracijskim zahvatima. Bažon i sur. (2013.) izmjerili su pH tla u površinskom sloju koji je u prosjeku iznosio 6,08, a u dubljim slojevima 5,87. Sadržaj organske tvari u prosjeku je 2,21% u površinskom horizontu i 1,62% u podpovršinskom. U površinskom sloju količina bakra u prosjeku je 51,1 mg kg⁻¹, a u podpovršinskom 47,4 mg kg⁻¹. Koncentracija bakra na različitim dijelovima vrlo je različita (Slika 3.1.2.), u nižim horizontima ona je znatno manja nego u višim, te ne prelazi maksimalne dopuštene količine propisane Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (2014.). Iako nisu prijeđene dopuštene granice, prosječna koncentracija bakra na ovom području višestruko je veća od prosjeka središnje Hrvatske i Zagrebačke županije što je rezultat dugoročnog korištenja zaštitnih sredstava na bazi bakra (Bažon i sur., 2013).



Slika 3.1.2. Interpolirana karta koncentracija bakra u površinskom horizontu tla na pokušalištu Jazbina, Zagreb.

Izvor: Bažon, I., Bakić, H., Romić, M. (2013.). Soil geochemistry as a component of terroir of the wine-growing station Jazbina, Zagreb. *Agriculturae Conspectus Scientificus*, (78):2, 95-106.

3.2. Postupak instalacije tlačnih lizimetara

Prije početka instalacije određeno je 9 lokacija na kojima je postavljeno ukupno 36 tlačnih lizimetara na ispitivanom području, od čega se uzorci procjedne vode za analize kemijske kakvoće uzorkuju iz ukupno 9 lizimetara (iz jednog lizimetra po poziciji na padini). Na određenim lokacijama, na vrhu, sredini i dnu padine iskopane su rupe u koje se postavlja sustav tlačnih lizimetara i spremnici za procijeđenu vodu na određenoj dubini (40 cm) koja je važna kako bi se ostvario odgovarajući pad cijevi te podtlak. Tlo koje je preostalo nakon kopanja prosuši se i usitnjuje te se kasnije koristi za punjenje tlačnih lizimetara. Kako ne bi došlo do začepeljivanja sustava lizimetra, kroz cijeli sustav postavljeno je stakleno užje i filter mrežice. Na tlačni lizimetar zatim se spajaju fleksibilne cijevi koje su za njega pričvršćene obujmicom. Lizimetri se pune s onim tlom koje je iskopano s dubine gdje se postavlja taj tlačni lizimetar. Kako bi se ostvario maksimalni kontakt s površinskim tlom koristi se vlažno kvarcno brašno za zasipavanje. Tlačni lizimetar instalira se u iskopinu u profilu tla, te se neposredno ispod postavljaju čvrsti materijali poput crijepa kako bi dodatno poboljšali kontakt s tlom a praznine se ispunjuju tlom. Vertikalne cijevi instaliraju se kako bi se omogućilo uzorkovanje procjedne vode. T-koljenom i gumenim manžetama spajaju se armirane fleksibilne cijevi i spremnik u koji će se prikupljati voda te se spojevi osiguravaju silikoniranjem kako ne bi došlo do neželjenog propuštanja. Kada je instalacija završena postepenim utiskivanjem tla rupa se zatrpava te se time dovršava postupak instalacije.



Slika 3.2.1. Postavljene armirane fleksibilne i horizontalne cijevi te spremnik za prikupljanje procjedne vode.

Izvor: Defterdarović, J. (2020.)

3.3. Određivanje kemijskih pokazatelja kakvoće vode

3.3.1. Uzorkovanje

Voda procijeđena u tlačnim lizimetrima uzorkovana je tri puta s razmakom od mjesec dana; 07. siječnja, 26. veljače i 30. ožujka 2021. godine.

Za mjerenje koncentracije bakra i kemijskih parametara, na terenu je po svakom uzorkovanju uzeto 18 uzoraka vode iz tlačnih lizimetara instaliranih na vrhu, sredini i dnu padine, odnosno manje ukoliko nije bilo vode u sustavu. Na vrhu padine uzorci su uzeti iz 6 tlačnih lizimetara te na sredini i dnu padine također iz 6 lizimetara. Ukupno je bilo predviđeno uzimanje 54 uzorka procjedne vode, međutim zbog nedostatka oborina, a posljedično i manjka vode u sustavu, u razdoblju od siječnja - ožujka 2021. godine ukupno je uzorkovano 40 uzoraka procjedne vode.

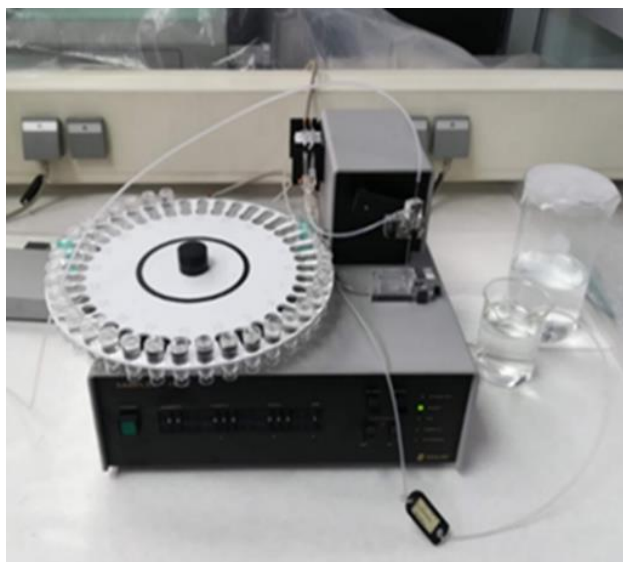
3.3.2. Mjerenje kemijskih parametara u uzorcima vode

Kemijski parametri u uzorcima vode mjereni su u laboratoriju Zavoda za melioracije – MELILAB, čije je područje rada akreditirano od strane Hrvatske Akreditacijske Agencije (17025 · HAA).

Od kemijskih parametara, u uzorcima procjedne vode mjereni su pH i električna vodljivost (E.C.) te koncentracije nitrita (NO_2^-), nitrata (NO_3^-), amonijaka (NH_4^+), klorida (Cl^-), hidrogenkarbonata (HCO_3^-), fosfata (PO_4^{3-}), sulfata (SO_4^{2-}), kalcija (Ca^{2+}), kalija (K^+), magnezija (Mg^{2+}), natrija (Na^+) te otopljenog organskog ugljika (DOC), a rezultati mjerenja koristili su se za određivanje specijacije bakra. Kako bi se osigurala ispravnost i kvaliteta postupaka u analizama su za provjeru koriste referenti uzorci vode iz međunarodne usporedbe laboratorija za analizu vode IZA-Tulln, Austrija (*Interlaboratory Proficiency Testing Scheme*).

Analiza pH provedena je na pH-metru *Mettler Toledo*, prema normi HRN EN ISO 10523:2012. Električna vodljivost (E.C.) uzoraka vode ispitivana je na EC-metru MPC 227, *Mettler Toledo*, prema normi HRN EN 27888:2008.

Analiza DOC-a započinje filtracijom uzorka s bijelom vrpcom, posude s filtriranim uzorkom postavljaju se u držač automatskog uzorkivača instrumenta. Automatski uzorkivač (slika 3.3.2.1.) usisava uzorak te ga ubrizgava u cijev za sagorijevanje gdje dolazi do katalitičke oksidacije. Udio ugljika iz volumena uzorka izračunava računalo iz signala detektora na dobivenoj kalibracijskoj krivulji.



Slika 3.3.2.1. Automatski uzorkivač u MELILAB-u.

Izvor: Defterdarović, J. (2020.)

Ukupni organski ugljik (engl. Total Organic Carbon – TOC) se dobije nakon zakiseljavanja uzorka a DOC njegovim filtriranjem kroz filter s membranama promjera 0,45 μm . TOC i DOC analizirani su prema normi HRN EN 1484:2002. na analizatoru ukupnog organskog ugljika (Vario TOC Cube, *Elementar*; Slika 3.3.2.2.).



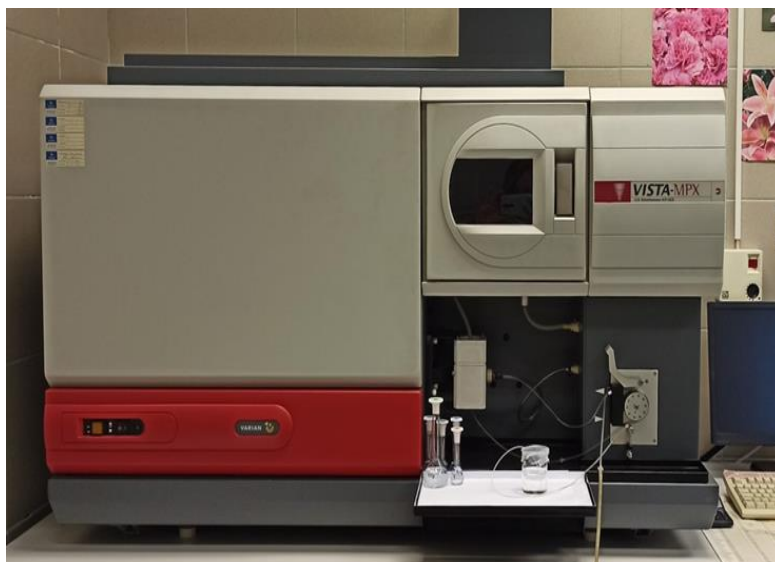
Slika 3.3.2.2. Analizator ukupnog organskog ugljika (Vario TOC Cube)

Izvor: *Elementar*, http://www.vertex.es/portal/docs/elementar/C_Elementar_vario_TOC_cube.pdf

Na automatskom analizatoru kontinuiranog protoka (San ++ Continuous Flow Auto-Analyzer, *Skalar*) određuje se amonijak (NH_4^+) prema normi HRN EN ISO 11732:2008, nitrati prema normi HRN EN ISO 13395:1998, nitriti HRN EN ISO 13395:1998, kloridi prema dokumentu SKALAR METHODS No. 514 (ref. ISO 15682:1992) te fosfati (PO_4^{3-}) i sulfati (SO_4^{2-}) također prema dokumentu SKALAR METHODS. Nitrati i nitriti se određuju metodom temeljenoj na metodi reduciranog kadmija. Uzorak se puferira dok ne dostigne pH 8,2 te se propušta kroz kolonu s granulirani bakar-kadmijem zbog redukcije nitrata i nitrita. Reakcijom dijazotizacije sulfanilamidom i spajanjem s N- (1-naftil) etilendiamin dihidrokloridom dobiva se azo-bojilo koje se očitava na 540 nm te se tako određuju nitrati. Modificiranom Berthelotovom reakcijom dobiva određuje se amonij koji se nakon dijalize klorira do monokloramina koji s salicilatom reagira na 5-aminosalicilatu, dolazi do oksidacije zbog čega nastaje zeleni kompleks koji se mjeri na 660 nm. Kloridi se određuju tako što se kloridima iz živinog tiocijanata oslobađa tiocijanat, te reagira s Fe^{2+} ionima pri čemu se stvara crveni željezni (III) tiocijanat čija se apsorpcija mjeri pri 470 nm.

Hidrogenkarbonati, kalcij i magnezij određeni su titracijski, dok su se koncentracije kalija i natrija očitavale korištenjem Atomskog Apsorpcijskog Spektrometra - AAS (Atomic Absorption Spectrometer 3110, Perkin–Elmer).

Optičkom emisijskom spektroskopijom induktivno spregnutom plazmom (engl. Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry - ICP-OES, Vista MPX AX, Varian) (Slika 3.3.2.3.) određena je koncentracija bakra u uzorcima vode tako što se mjeri atomska emisija tehnikom optičke spektroskopije. Uzorci se filtriraju bijelom vrpcom te se tako uklanjaju nečistoće koje predstavljaju rizik od začepljenja sustava. Uzorak se zatim dovodi do raspršivača koji od njega stvara aerosole, aerosoli se zatim transportiraju u plazmu gdje dolazi do pobuđivanja to jest eksitacije. Utjecaj radio-frekvencije induktivno spregnute plazme dovodi do stvaranja atomskih linijskih emisijskih spektara. Određene valne duljine se u spektrometru odvajaju, a linijski intenzitet se prati detektorom. Preko sustava na računalu kontrolira se signal bakra s detektora. Bazne linije se korigiraju te se tako neutraliziraju pozadinski utjecaju pri određivanju bakra. Najmanja koncentracija bakra koja se može precizno odrediti je $10 \mu\text{g L}^{-1}$, a svi rezultati s nižim koncentracijama bakra izraženi su kao $< 10 \mu\text{g L}^{-1}$.



Slika 3.3.2.3. Optički emisijski spektrometar induktivno spregnutom plazmom (Vista MPX AX, Varian).

Izvor: Defterdarović, J. (2020.)

3.3.3. Određivanje specijacije bakra

Za određivanje udjela (%) pojedinih vrsta (specijesa) Cu u ukupnoj koncentraciji Cu u uzorcima procjedne vode koristili su se rezultati mjerenja koncentracije bakra i kemijskih pokazatelja kakvoće procjedne vode. Specijacija je provedena korištenjem Visual MINTEQ specijacijskog softvera, verzije 3.1 (Gustafsson, 2013) i Non-Ideal Competitive Adsorption (NICA) - Donnan modela.

3.3.4. Statistička obrada podataka

Statistička obrada podataka s obzirom na poziciju uzorkovanja na padini – vrh, sredina ili dno padine, provedena je u SAS programu (Statistical Analysis Software, SAS Institute Inc., Version 8.3 Update 1, Cary NC USA, 2019-2020). One-Way ANOVA korištena je za analizu varijance, a značajnost razlike između srednjih vrijednosti određena je Tukeyevim testom (Tukey's Studentized Range Honest Significant Difference - HSD Test) pri $P < 0,05$.

4. Rezultati i rasprava

Uzorci procjedne vode vinogradskog padinskog tla na pokušalištu Jazbina uzeti su iz lizimetara označenih oznakom lizimetar - L i rednim brojevima. Uzorci L1 – L6 uzeti su iz lizimetara koji su se nalazili na vrhu padine, L7-L12 na sredini padine te L13 – L18 na dnu padine.

Prvo uzorkovanje obavljeno je 07. siječnja 2021. godine. Analizom pH vrijednosti utvrdilo se da je procjedna voda blago kisela. Vrijednosti pH kretale su se od 6,2 do 6,9. Najveće vrijednosti zabilježene su na sredini padine (L9) a na dnu i vrhu padine voda je nešto kiseliya, prosječnog pH oko 6,4, najmanje izmjenenog na lizimetrima L2 i L17. Električna vodljivost (E.C.) varirala je od 11,3 mS m⁻¹ (L5) do 19,3 mS m⁻¹ (L16). Iako je maksimalna vrijednost zabilježena na dnu padine, prosječne su vrijednosti E.C. sa svih lizimetara podjednake. Koncentracije hidrogenkarbonata (HCO₃⁻) u procjednim vodama najveća je iz lizimetara na dnu padine. Vrijednosti HCO₃⁻ kretale su se od 26 mg L⁻¹ (L6) do 85 mg L⁻¹ (L16). Najveće koncentracije amonijaka (NH₄⁺) pronađene su na dnu padine (2,3 mg L⁻¹) iz lizimetra L18. Najmanje NH₄⁺ vrijednosti nalazile se u procjednim vodama uzorkovanim na sredini padine (1,2 mg L⁻¹ – L11). Najviše koncentracija nitrata (NO₃⁻) zabilježene su na sredini padine s maksimalnom koncentracijom od 2,3 mg L⁻¹ (L11). Najviša koncentracija nitrita (NO₂⁻) od 0,13 mg L⁻¹ zabilježena je na sredini padine (L7) ali su ukupne koncentracije najviše na vrhu padine. Najviše koncentracije fosfata (PO₄³⁻) izmjerene su u vodi s dna padine, s maksimalnom koncentracije od 0,21 mg L⁻¹ (L13). Količina klorida najmanja je na dnu a najveća na vrhu padine, a kreće se od 4,7 mg L⁻¹ (L16) do 8,4 mg L⁻¹ (L6). Koncentracija sulfata (SO₄²⁺) varira od 12 mg L⁻¹ (L10) do 27 mg L⁻¹ (L2 i L9), najviše prosječne koncentracije su na dnu a najmanje na sredini padine. Kalcij (Ca²⁺) je u najmanjoj koncentraciji detektiran na vrhu padine s minimalnih 8,1 mg L⁻¹ (L5), a u najvišoj na dnu padine s maksimalnih 25 mg L⁻¹ (L16). Vrijednosti kalija (K⁺) kretale su se od 1,1 mg L⁻¹ (L5) do 4,3 mg L⁻¹ (L3). Magnezij (Mg²⁺) najmanjom koncentracijom od 3,5 mg L⁻¹ (L5) pojavljuje se na vrhu padine a najvećom od 6,6 mg L⁻¹ (L16) na dnu. Koncentracija natrija (Na⁺) kretala se od 1,4 mg L⁻¹ (L14) do 5,4 mg L⁻¹ (L9). Unatoč daleko najvišoj vrijednosti izmjerene na sredini padine, prosjek koncentracije najveći je u uzorcima s vrha padine. Najviša (9,4 mg L⁻¹ – L16) i najniža (5,0 mg L⁻¹ – L15) koncentracija otopljenog organskog ugljika (DOC) izmjerena je na dnu padine. Procjedne vode s vrha padine imale su u prosijeku najviše koncentracije DOC-a. Najviša izmjerena vrijednost bakra (Cu) izmjerena je na dnu padine a iznosila je 21,1 µg L⁻¹ (L14). Više uzoraka sadrži količinu bakra koja je ispod granice detekcije, pogotovo uzetih u lizimetrima na vrhu i sredini padine (Tablica 4.1.).

Tablica 4.1. Kemijska kakvoća procjedne vode vinogradskog padinskog tla na pokušalištu Jazbina od 07. siječnja 2021. godine.

| OZNAKA UZORKA | | pH 25 °C | E.C. mS m ⁻¹ | HCO ₃ ⁻ | NH ₄ ⁺ | NO ₃ ⁻ | NO ₂ ⁻ | PO ₄ ³⁻ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | Ca ²⁺ | K ⁺ | Mg ²⁺ | Na ⁺ | DOC | Cu | |
|----------------|----------------|-------------|----------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|------------------|----------------|------------------|-----------------|-----|-----|--------------------|
| | | | | mg L ⁻¹ | | | | | | | | | | | | | µg L ⁻¹ |
| PROCJEDNA VODA | VRH PADINE | L – 1 | 6,6 | 11,8 | 38 | 1,7 | 1,5 | 0,11 | 0,10 | 6,1 | 25 | 11 | 3,6 | 5,3 | 2,4 | 6,3 | 15,6 |
| | | L – 2 | 6,2 | 13,1 | 46 | 1,6 | 1,3 | 0,066 | 0,034 | 7,1 | 27 | 12 | 2,6 | 5,2 | 2,8 | 7,9 | <10 |
| | | L – 3 | 6,6 | 14,4 | 61 | 1,4 | <0,35 | 0,069 | 0,077 | 6,4 | 26 | 14 | 4,3 | 5,7 | 3,0 | 8,1 | 12,1 |
| | | L – 4 | 6,3 | 15,3 | 63 | 2,0 | <0,35 | 0,062 | <0,031 | 7,0 | 14 | 15 | 2,0 | 5,5 | 3,0 | 6,3 | <10 |
| | | L – 5 | 6,3 | 11,3 | 26 | 1,7 | 0,57 | 0,062 | <0,031 | 7,8 | 20 | 8,1 | 1,1 | 3,5 | 4,0 | 5,4 | <10 |
| | | L – 6 | 6,5 | 15,3 | 52 | 1,7 | 0,84 | 0,046 | 0,034 | 8,4 | 18 | 14 | 1,7 | 5,3 | 3,5 | 6,0 | <10 |
| | SREDINA PADINE | L – 7 | 6,6 | 11,5 | 44 | 1,4 | 0,49 | 0,13 | 0,17 | 5,5 | 15 | 12 | 3,7 | 4,8 | 1,5 | 5,9 | 16,9 |
| | | L – 8 | 6,4 | 14,4 | 53 | 1,6 | 0,67 | 0,053 | 0,043 | 5,9 | 18 | 14 | 2,0 | 5,6 | 2,1 | 5,3 | <10 |
| | | L – 9 | 6,9 | 14,7 | 40 | 1,5 | 2,1 | 0,059 | 0,055 | 8,2 | 27 | 12 | 1,6 | 5,6 | 5,4 | 5,2 | <10 |
| | | L – 10 | 6,6 | 13,1 | 47 | 1,4 | 1,0 | <0,033 | 0,031 | 5,5 | 12 | 14 | 1,5 | 4,7 | 1,9 | 5,2 | <10 |
| | | L – 11 | 6,5 | 13,0 | 46 | 1,2 | 2,3 | 0,059 | 0,061 | 6,0 | 17 | 14 | 2,2 | 4,8 | 2,2 | 5,3 | 12,2 |
| | | L – 12 | 6,6 | 13,9 | 55 | 1,3 | 0,53 | 0,039 | 0,043 | 5,5 | 17 | 15 | 1,7 | 5,0 | 2,1 | 5,4 | <10 |
| | DNO PADINE | L – 13 | 6,4 | 12,5 | 43 | 1,6 | 1,2 | <0,033 | 0,21 | 6,2 | 22 | 13 | 3,5 | 5,0 | 1,6 | 6,0 | 17,5 |
| | | L – 14 | 6,4 | 11,5 | 37 | 1,5 | 2,0 | 0,099 | 0,13 | 5,7 | 24 | 12 | 3,5 | 4,8 | 1,4 | 6,2 | 21,1 |
| | | L – 15 | 6,2 | 13,7 | 49 | 2,2 | 0,92 | <0,033 | 0,19 | 7,0 | 22 | 14 | 2,4 | 5,1 | 2,1 | 5,0 | 12,3 |
| | | L – 16 | 6,6 | 19,3 | 85 | 1,4 | 0,56 | <0,033 | 0,049 | 4,7 | 23 | 25 | 2,7 | 6,6 | 1,6 | 9,4 | 11,9 |
| | | L – 17 | 6,2 | 11,4 | 37 | 1,7 | <0,35 | 0,056 | 0,092 | 5,6 | 24 | 11 | 2,9 | 4,3 | 1,9 | 6,2 | 14,6 |
| | | L – 18 | 6,3 | 12,7 | 46 | 2,3 | <0,35 | 0,033 | 0,046 | 5,8 | 24 | 12 | 2,3 | 4,3 | 2,0 | 6,0 | <10 |

< označava granicu kvantifikacije analitičkog instrumenta

Drugo uzorkovanje obavljeno je 26. veljače 2021. godine. Na dan uzorkovanja lizimetri L5, L6, L11, L12 i L13 nisu imali vode te se za ta mjesta nije provela analiza. Analizom kiselosti ponovno je zabilježena blaga kiselost procjedne vode koja se kretala od 6,0 (L14) do 6,7 (L9). Procjedna voda najneutralnijih pH vrijednosti ponovno je na sredini padine. E.C. varirala je od 10,6 mS m⁻¹ (L14) do 20,9 mS m⁻¹ (L8), prosječno najmanja električna provodljivost detektirana je na dnu padine. Količina HCO₃⁻ kreće se od 32 mg L⁻¹ (L17) do 105 mg L⁻¹ (L8). Za razliku od prvog uzorkovanja, najmanje vrijednosti ove analize su zabilježene za dno padine, dok vrh i sredina padine bilježe znatno više prosječne vrijednosti. Koncentracija NH₄⁺ kreće se od 1,1 mg L⁻¹, što je i najčešća vrijednost u uzorcima na vrhu i sredini padine, do 3,8 mg L⁻¹ (L16) na dnu padine. Najviša koncentracija NO₃⁻ iznosila je 1,8 mg L⁻¹ (L8). Najviša koncentracija NO₂⁻ iznosa 0,15 mg L⁻¹ (L14), kao i najniža koncentracija pronađena je na dnu padine. Najviša koncentracija PO₄³⁻ je 0,23 mg L⁻¹ (L15). Vrijednosti koncentracije Cl⁻ kretale su se od 4,3 mg L⁻¹ (L15) do 7,1 mg L⁻¹ (L1). Količina SO₄²⁻ kreće se od 8 mg L⁻¹ (L4) do 28 mg L⁻¹ (L17), kao i kod prvog mjerenja najmanje koncentracije nalaze se u uzorcima sa srednje padine ali za razliku od prvog mjerenja prosječne koncentracije zabilježene u uzorcima s vrha padine nešto su više od onih s vrha. Najmanja detektirana količina Ca²⁺ iznosila je 9,6 mg L⁻¹ (L7) a najveća 24 mg L⁻¹ (L8). Uzorak s najvećom koncentracijom K⁺ uzet je s dna padine a iznosio je 4,1 mg L⁻¹ (L16). Vrijednosti Mg²⁺ kreću se od 3,9 mg L⁻¹ (L17) do 8,0 mg L⁻¹ (L8). Najmanja koncentracija Na⁺ je 1,3 mg L⁻¹ (L16), a uvjerljivo najveća 7,4 mg L⁻¹ (L3). DOC u analiziranoj procjednoj vodi nalazi se u koncentracijama od 4,2 mg L⁻¹ (L3) do 8,4 mg L⁻¹ (L4) koje su izmjerene na vrhu padine gdje je u prosjeku i najveća koncentracija. Svi uzorci prikupljeni na vrhu i sredini padine imaju koncentracije bakra manje od one koja se može detektirati. Na dnu padine maksimalna koncentracija iznosila je 19,3 µg L⁻¹ (L15) (Tablica 4.2.).

Tablica 4.2. Kemijska kakvoća procjedne vode vinogradskog padinskog tla na pokušalištu Jazbina od 26. veljače 2021. godine.

| OZNAKA UZORKA | | pH 25 °C | E.C. mS m ⁻¹ | HCO ₃ ⁻ | NH ₄ ⁺ | NO ₃ ⁻ | NO ₂ ⁻ | PO ₄ ³⁻ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | Ca ²⁺ | K ⁺ | Mg ²⁺ | Na ⁺ | DOC | Cu | |
|----------------|----------------|--------------------|----------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|------------------|----------------|------------------|-----------------|-----|--------------------|------|
| | | mg L ⁻¹ | | | | | | | | | | | | | | µg L ⁻¹ | |
| PROCJEDNA VODA | VRH PADINE | L – 1 | 6,3 | 16,6 | 70 | 1,1 | <0,35 | 0,036 | 0,043 | 7,1 | 27 | 16 | 1,9 | 6,6 | 4,0 | 5,1 | <10 |
| | | L – 2 | 6,4 | 14,6 | 64 | 1,6 | 0,50 | 0,099 | 0,14 | 6,5 | 21 | 14 | 3,9 | 5,3 | 2,1 | 6,9 | <10 |
| | | L – 3 | 6,3 | 17,8 | 64 | 1,1 | 0,90 | 0,033 | 0,046 | 8,5 | 23 | 14 | <1,0 | 7,1 | 7,4 | 4,2 | <10 |
| | | L – 4 | 6,5 | 17,0 | 85 | 1,1 | <0,35 | 0,036 | 0,052 | 6,4 | 8 | 18 | 1,7 | 6,1 | 3,0 | 8,4 | <10 |
| | | L – 5 | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * |
| | | L – 6 | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * |
| | SREDINA PADINE | L – 7 | 6,4 | 11,1 | 35 | 1,2 | 0,91 | 0,079 | 0,13 | 4,9 | 24 | 9,6 | 1,7 | 4,1 | 2,1 | 4,3 | <10 |
| | | L – 8 | 6,6 | 20,9 | 105 | 1,2 | 1,8 | 0,062 | 0,064 | 5,5 | 16 | 24 | 2,3 | 8,0 | 2,0 | 7,1 | <10 |
| | | L – 9 | 6,7 | 14,0 | 56 | 1,1 | 0,58 | 0,079 | 0,064 | 4,4 | 23 | 15 | 1,4 | 4,5 | 2,4 | 5,2 | <10 |
| | | L – 10 | 6,4 | 16,4 | 78 | 1,1 | 0,36 | 0,039 | <0,031 | 5,0 | 13 | 20 | 1,6 | 5,6 | 1,9 | 6,0 | <10 |
| | | L – 11 | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * |
| | | L – 12 | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * |
| | DNO PADINE | L – 13 | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * |
| | | L – 14 | 6,0 | 10,6 | 35 | 1,6 | 1,3 | 0,15 | 0,19 | 4,8 | 20 | 9,9 | 3,0 | 4,1 | 1,6 | 5,4 | 15,1 |
| | | L – 15 | 6,5 | 11,6 | 46 | 1,2 | 1,1 | 0,12 | 0,23 | 4,3 | 19 | 12 | 3,5 | 4,6 | 1,4 | 5,3 | 19,3 |
| | | L – 16 | 6,5 | 13,7 | 64 | 3,8 | <0,35 | 0,039 | 0,11 | 4,7 | 14 | 13 | 4,1 | 4,8 | 1,3 | 7,2 | 16,3 |
| | | L – 17 | 6,1 | 12,8 | 32 | 1,1 | <0,35 | 0,039 | 0,052 | 6,0 | 28 | 11 | <1,0 | 3,9 | 2,4 | 4,6 | <10 |
| | | L – 18 | 6,3 | 14,4 | 59 | 1,5 | <0,35 | <0,033 | <0,031 | 5,9 | 17 | 15 | 1,8 | 4,9 | 2,0 | 7,1 | <10 |

* Na datum uzorkovanja nije bilo uzorka (vode) u sustavu
< označava granicu kvantifikacije analitičkog instrumenta

Treće uzorkovanje obavljeno je 30. ožujka 2021. godine. Pri ovom uzorkovanju lizimetri L3, L7, L9, L11, L13, L14, L15, L16 i L17 nisu imali vode te se za te lokacije nisu provele analize. U usporedbi s prve dvije analize voda je nešto kiseliya pH od 6,0 do 6,5. E.C. kreće se od 10,4 mS m⁻¹ (L1) do 17,9 mS m⁻¹ (L5) što je niže od rezultata prve dvije analize. Koncentracija HCO₃⁻ kreće se od 34 mg L⁻¹ do 90 mg L⁻¹. Koncentracija od 0,93 mg L⁻¹ NH₄⁺ (L8) najmanje je izmjerena u sva tri ispitivanja, najveća za treće ispitivanje je iznosila 2,5 mg L⁻¹ (L12). Najveća koncentracija NO₂⁻ iznosila je 6,7 mg L⁻¹ (L1), dva od tri uzorka sa srednje padine te uzorak s dna padine imali su koncentraciju ispod granice detekcije. NO₂⁻ se u najvećoj količini od 0,12 mg L⁻¹ (L1) pojavljuje na vrhu padine. Koncentracija PO₄³⁻ kreće se od 0,049 mg L⁻¹ (L10) do 0,25 mg L⁻¹ (L1) što je i najviše izmjerena koncentracija fosfata u sve tri analize. Najviša koncentracija također je izmjerena za Cl⁻ s 8,9 mg L⁻¹ (L6), najmanja vrijednost ovog uzorkovanja je 5,9 mg L⁻¹ (L12). Koncentracija SO₄²⁻ kreće se od 11 mg L⁻¹ (L2 i L18) do 15 mg L⁻¹ (L6 i L12) što je skoro duplo manje od maksimalne koncentracija sulfata u prve dvije analize. Količina Ca²⁺ u uzorkovanim procjedom vodama kreće se od 8,3 mg L⁻¹ (L1) do 19 mg L⁻¹ (L5). K⁺ se javlja u koncentracijama od 1,1 mg L⁻¹ (L10) do 2,9 mg L⁻¹ (L1). Koncentracija Mg²⁺ varira od minimalnih 3,7 mg L⁻¹ (L1) do maksimalnih 7,7 mg L⁻¹ (L8). Najmanja koncentracija Na⁺ od 2,4 mg L⁻¹ (L10 i L18) detektirana je na sredini i dnu padine a najveća, 5,4 mg L⁻¹ (L5) na vrhu. Treće mjerenje bilježi maksimalnu koncentraciju DOC-a od 7,5 mg L⁻¹ je najmanja maksimalna koncentracija svih mjerenja. Svi uzorci sadrže koncentraciju bakra koja je ispod granice detekcije (<10 µg L⁻¹) (Tablica 4.3.).

Tablica 4.3. Kemijska kakvoća procjedne vode vinogradskog padinskog tla na pokušalištu Jazbina od 30. ožujka 2021. godine.

| OZNAKA UZORKA | | pH 25 °C | E.C. mS m ⁻¹ | HCO ₃ ⁻ | NH ₄ ⁺ | NO ₃ ⁻ | NO ₂ ⁻ | PO ₄ ³⁻ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | Ca ²⁺ | K ⁺ | Mg ²⁺ | Na ⁺ | DOC | Cu | | |
|----------------|----------------|--------------------|----------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|------------------|----------------|------------------|-----------------|-----|-----|--------------------|---|
| | | mg L ⁻¹ | | | | | | | | | | | | | | | µg L ⁻¹ | |
| PROCJEDNA VODA | VRH PADINE | L – 1 | 6,0 | 10,4 | 34 | 1,2 | 6,7 | 0,12 | 0,25 | 6,5 | 12 | 8,3 | 2,9 | 3,7 | 2,5 | 7,3 | <10 | |
| | | L – 2 | 6,3 | 15,8 | 70 | 1,1 | 0,49 | <0,033 | 0,074 | 7,2 | 11 | 15 | 1,8 | 6,0 | 5,3 | 6,6 | <10 | |
| | | L – 3 | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * |
| | | L – 4 | 6,1 | 11,7 | 50 | 1,1 | <0,35 | 0,11 | 0,11 | 7,0 | 14 | 9,5 | 2,0 | 4,4 | 4,4 | 5,8 | <10 | |
| | | L – 5 | 6,5 | 17,9 | 78 | 1,1 | 2,9 | 0,082 | 0,10 | 7,5 | 12 | 19 | 1,9 | 5,9 | 5,4 | 5,9 | <10 | |
| | | L – 6 | 6,1 | 15,0 | 55 | 1,4 | 1,8 | <0,033 | 0,061 | 8,9 | 15 | 14 | 1,7 | 4,9 | 4,1 | 6,2 | <10 | |
| | SREDINA PADINE | L – 7 | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * |
| | | L – 8 | 6,3 | 17,8 | 90 | 0,93 | <0,35 | 0,033 | 0,055 | 6,7 | 14 | 16 | 1,2 | 7,7 | 4,1 | 4,1 | <10 | |
| | | L – 9 | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * |
| | | L – 10 | 6,3 | 14,6 | 53 | 1,1 | 6,4 | 0,053 | 0,049 | 6,3 | 12 | 15 | 1,1 | 4,8 | 2,4 | 4,1 | <10 | |
| | | L – 11 | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * |
| | | L – 12 | 6,2 | 14,6 | 66 | 2,5 | <0,35 | 0,082 | 0,086 | 5,9 | 15 | 13 | 1,5 | 5,0 | 3,4 | 6,4 | <10 | |
| | DNO PADINE | L – 13 | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * |
| | | L – 14 | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * |
| | | L – 15 | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * |
| | | L – 16 | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * |
| | | L – 17 | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * |
| | | L – 18 | 6,2 | 13,6 | 61 | 1,6 | <0,35 | 0,059 | 0,052 | 6,2 | 11 | 14 | 1,6 | 4,3 | 2,4 | 7,5 | <10 | |

* Na datum uzorkovanja nije bilo uzorka (vode) u sustavu
 < označava granicu kvantifikacije analitičkog instrumenta

Koncentracije bakra u procjednoj vodi razlikovale su se ovisno o mjestu na padine s koje su sakupljene, odnosno o poziciji lizimetra na padini iz kojega se vršilo uzorkovanje procjedne vode.

Minimalna koncentracija bakra na svim dijelovima padine bila je ispod granice detekcije, dok je maksimalna izmjerena vrijednost koncentracije bakra u procjednoj vodi bila na dnu padine gdje je 07. siječnja 2021. iznosila $21,1 \mu\text{g Cu L}^{-1}$ (Tablica 4.1. i Tablica 4.4.).

Utvrđena je statistički visoko značajna razlika ($P < 0,001$) u ukupnoj koncentraciji bakra u procjednoj vodi vinogradskog padinskog tla na pokušalištu Jazbina za razdoblje od 07. siječnja - 30. ožujka 2021. godine s obzirom na poziciju lizimetra na padini iz kojega se vršilo uzorkovanje – vrh, sredina ili dno padine (Tablica 4.4).

Statistički značajno viša koncentracija bakra u procjednoj vodi vinogradskog padinskog tla na pokušalištu Jazbina za cjelokupno razdoblje ispitivanja (07. siječnja - 30. ožujka 2021. godine) utvrđena je u uzorcima uzetim s dna padine, gdje je srednja vrijednost iznosila $14,01 \mu\text{g Cu L}^{-1}$, u usporedbi s koncentracijama bakra u procjednoj vodi uzorkovanoj iz lizimetara koji su se nalazili na vrhu ($10,39 \mu\text{g Cu L}^{-1}$), odnosno sredini padine ($10,70 \mu\text{g Cu L}^{-1}$).

Nije bilo statistički značajne razlike u koncentraciji bakra u procjednoj vodi uzorkovanoj s vrha i sredine padine, što upućuje na podjednako procjeđivanje bakra u tlu koje se nalazi na vrhu i na sredini padine (Tablica 4.4).

Rezultati upućuju i na to da se više bakra procjeđuje na dnu padine u usporedbi s vrhom i sredinom padine, dok se procjeđivanje bakra na vrhu i sredini padine značajno ne razlikuje. Rezultati stoga ukazuju na veću akumulaciju, a time i procjeđivanje bakra na dnu padine u odnosu na vrh i sredinu padine, što može biti rezultat transporta bakra niz padinu površinskim (erozija vodom) i pod-površinskim (preferencijalnim i lateralnim) tokom vode u tlu.

Tablica 4.4. Rezultati statističke obrade podataka ukupne koncentracije bakra u procjednoj vodi vinogradskog padinskog tla na pokušalištu Jazbina za razdoblje od 07. siječnja - 30. ožujka 2021. godine s obzirom na poziciju lizimetra na padini iz kojega se vršilo uzorkovanje.

| <i>Statistički parametar</i> | <i>Pozicija lizimetra na padini</i> | Cu |
|---|-------------------------------------|----------------------|
| | | $\mu\text{g L}^{-1}$ |
| Srednja vrijednost | VRH | 10,39 b |
| | SREDINA | 10,70 b |
| | DNO | 14,01 a |
| <i>Statistička značajnost</i> | | <i>P<0,001</i> |
| Standardna devijacija | VRH | 1,3 |
| | SREDINA | 1,9 |
| | DNO | 3,9 |
| Standardna pogreška | VRH | 0,3 |
| | SREDINA | 0,5 |
| | DNO | 1,1 |
| Varijanca | VRH | 1,7 |
| | SREDINA | 3,8 |
| | DNO | 15,4 |
| Minimalna vrijednost | VRH | < 10 |
| | SREDINA | < 10 |
| | DNO | < 10 |
| Maksimalna vrijednost | VRH | 15,6 |
| | SREDINA | 16,9 |
| | DNO | 21,1 |
| <i>< označava granicu kvantifikacije analitičkog instrumenta</i> <i>Srednje vrijednosti označene istim slovom nisu značajno različite pri P<0,05</i> | | |

Kemijska specijacija bakra (%) s obzirom na poziciju lizimetra na padini iz kojega se vršilo uzorkovanje procjedne vode vinogradskog padinskog tla na pokušalištu Jazbina učinjena je primjenom programa Visual MINTEQ (ver. 3.1) i NICA-Donnan modela za razdoblje od 07. siječnja - 30. ožujka 2021. godine i pokazala da je najzastupljeniji kemijski oblik bakra bio DOC-Cu, odnosno bakar vezan s otopljenim organskim ugljikom (Tablica 4.5).

U uzorcima vode prikupljenim na vrhu padine pri prvom uzorkovanju 07. siječnja 2021. godine DOC-Cu činio je 99,506% ukupne koncentracije bakra. U drugom uzorkovanju 26. veljače 2021. godine udio DOC-Cu na vrhu padine bio je 99,413% što je 0,093 % manje od prvog uzorkovanja. Prilikom zadnjeg uzorkovanja 30. ožujka 2021. udio DOC-Cu iznosio je 98,309%, 0,197% manje od udjela u prvom i 0,104% u drugom uzorkovanju.

U uzorcima procjedne vode sa sredine padine za vrijeme prvog uzorkovanja bakar u obliku DOC-Cu iznosi 99,395% ukupnog bakra što je za 0,111% manje od udjela u uzorku na vrhu padine uzetog istog dana. U drugom uzorkovanju udio DOC-Cu je 99,391% što je za samo 0,004% udjela manje od prvog uzorkovanja na sredini padine, uspoređujući s uzorcima s vrha padine uzetog na isti dan, u procjednoj vodi sa sredine padine nalazi se 0,022% DOC-Cu-a manje. Za trećeg uzorkovanja udio DOC-Cu u uzorcima sa sredine padine iznosi 98,885% što je za 0,510% manje od prvog odnosno 0,506% manje od drugog uzorkovanja s istog mjesta. Istog datuma na vrhu padine udio DOC-Cu-a iznosi 0,424% više.

U uzorcima procjedne vode uzete s dna padine za prvog uzorkovanja određen je udio DOC-Cu od 99,257%, 0,249% manje od udjela iz uzoraka s vrha i 0,138% manje od udjela iz uzoraka sa sredine padine na isti datum. Uspoređujući rezultate dobivene iz uzoraka s istog dijela padine za vrijeme drugog uzorkovanja, udio DOC-Cu povećava se za 0,089% kada udio iznosi 99,346% što je za 0,067% manje od udjela u uzorcima s vrha i 0,045% manje od udjela u uzorcima sa sredine padine prikupljenim na isti datum. Pri trećem uzorkovanju udi DOC-Cu-a iznosi 99,503% što je za 0,246% više od prvog i 0,157% više od drugog uzorkovanja. U uzorcima istog datuma na dnu padine nalazilo se 0,194% više udjela nego u uzorcima s vrha i 0,618% više udjela nego u uzorcima sa sredine padine.

Dakle, rezultati kemijske specijacije bakra u procjednoj vodi pokazuju da je najzastupljeniji oblik bakra u procjednoj vodi bio kompleks bakra s otopljenim organskim ugljikom (Cu-DOC), s > 98,9 % udjela u ukupnoj koncentraciji bakra u procjednoj vodi, neovisno o tomu radi li se o vrhu, sredini ili dnu padine. Navedeni rezultati, zajedno s rezultatima o statistički visoko značajno većoj ukupnoj koncentraciji bakra na dnu padine u usporedbi s vrhom i sredinom padine (Tablica 4.4), upućuju na mogućnost da se bakar u vinogradskom padinskom tlu niz padinu transportira kao kompleks s otopljenim organskih ugljikom (Tablica 4.5).

Tablica 4.5. Procjena prosječne kemijske specijacije bakra (%) za razdoblje od 07. siječnja - 30. ožujka 2021. godine primjenom programa Visual MINTEQ (ver. 3.1) i NICA-Donnan modela u procjednoj vodi vinogradskog padinskog tla na pokušalištu Jazbina, prikazano s obzirom na poziciju lizimetra na padini iz kojega se vršilo uzorkovanje procjedne vode.

| Položaj na padini | Kemijski oblik ^{1,2} | 07. siječanj 2021. | 26. veljače 2021. | 30. ožujak 2021. |
|-------------------|---------------------------------|--|-------------------|------------------|
| | | UDIO U UKUPNOJ KONCENTRACIJI (%) U PROCJEDNOJ VODI | | |
| VRH PADINE | Cu ²⁺ | 0,347 | 0,387 | 0,539 |
| | CuOH ⁺ | 0,024 | 0,026 | 0,024 |
| | CuSO ₄ (aq) | 0,011 | 0,011 | 0,011 |
| | CuCO ₃ (aq) | 0,081 | 0,132 | 0,076 |
| | CuHCO ₃ ⁺ | - | 0,013 | 0,011 |
| | DOC-Cu (aq) | 99,506 | 99,413 | 99,309 |
| SREDINA PADINE | Cu ²⁺ | 0,365 | 0,369 | 0,806 |
| | CuOH ⁺ | 0,040 | 0,032 | 0,044 |
| | CuSO ₄ (aq) | - | 0,010 | 0,016 |
| | CuCO ₃ (aq) | 0,162 | 0,169 | 0,194 |
| | CuHCO ₃ ⁺ | - | 0,013 | 0,023 |
| | DOC-Cu (aq) | 99,395 | 99,391 | 98,885 |
| DNO PADINE | Cu ²⁺ | 0,522 | 0,492 | 0,382 |
| | CuOH ⁺ | 0,036 | 0,027 | 0,017 |
| | CuSO ₄ (aq) | 0,018 | 0,015 | - |
| | CuCO ₃ (aq) | 0,126 | 0,082 | 0,058 |
| | CuHCO ₃ ⁺ | 0,012 | - | - |
| | DOC-Cu (aq) | 99,257 | 99,346 | 99,503 |

Za razdoblje od 07. siječnja - 30. ožujka 2021. godine, osim DOC-Cu kao najzastupljenijeg oblika bakra, u uzorcima procjedne vode, iako u vrlo malom postotku, odnosno vrlo malom udjelu u ukupnoj koncentraciji bakra u procjednoj vodi, nalazili su se i:

- Cu²⁺ - najzastupljeniji u trećem uzorkovanju, 30. ožujka 2021. na sredini padine kada je njegov udio iznosio 0,806%, 0,441% više od udjela u prvom i 0,437% u drugom uzorkovanju. Udio Cu²⁺ također je za 0,267% veći od udjela s vrha padine i za 0,424% veći od udjela s dna padine. U prvom uzorkovanju Cu²⁺ oblika bilo je u uzorcima s dna padine (0,522%), a u drugom na dnu padine (0,492%). Bakar u obliku slobodnog iona (Cu²⁺) smatra se najmobilnijim te povećanje udjela Cu²⁺ oblika može upućivati na povećanje mobilnosti bakra u tlu.
- CuOH⁺ - najzastupljeniji u uzorcima vode uzete u trećem uzorkovanju 30. ožujka 2021. sa sredine padine kada je udio bakra u tom obliku iznosio 0,044%, 0,004% više od prvog

uzorkovanja i 0,012% više od drugog uzorkovanja sa sredine padine. Tog datuma na vrhu padine bilo je 0,02% manje CuOH^+ na vrhu i 0,027% manje na dnu padine. U sva tri uzorkovanja najveću količinu ovog oblika bakra sadrži procjedna voda sa sredine padine.

- CuSO_4 – najzastupljeniji je na dnu padine prilikom svakog uzorkovanja. Najveći udio pronađen je u uzorcima prikupljenim prvim uzorkovanjem kada iznosi 0,018 %, 0,003% više od drugog uzorkovanja s istog mjesta i 0,007% više od uzoraka s vrha padine. U uzorcima sa sredine padine prvog uzorkovanja i uzorcima s dna padine trećeg uzorkovanja nije detektiran ovaj oblik bakra.
- CuCO_3 - najvećeg udjela u uzorcima sa sredine padine, gdje u uzorcima trećeg uzorkovanja iznosi 0,194%, što je za 0,032% više u odnosu na prvo to jest 0,025% više u odnosu na drugo uzorkovanje. Udio CuCO_3 sa sredine padine za trećeg uzorkovanja veći je za 0,118% od udjela s vrha i za 0,136% više od udjela u uzorcima s dna padine uzetih na isti datum.
- CuHCO^+ - najzastupljeniji je u uzorcima prikupljenim trećim uzorkovanjem na sredini padine kada je iznosio 0,023%, 0,01% više od drugog uzorkovanja s istog mjesta i 0,012% više od uzoraka s vrha padine na isti dan. U uzorcima s dna padine prikupljenim na taj datum nije bio detektiran ovaj oblik bakra, kao i u uzorcima prvog testiranja sa sredine padine.

Stoga, iako tek u vrlo malom udjelu u ukupnoj koncentraciji bakra u procjednoj vodi, prisutnost drugih oblika bakra osim DOC-Cu kompleksa ukazuje na to da bi promjenom uvjeta u tlu, kao što je primjerice promjena pH, promjena koncentracije drugih iona zbog npr. gnojidbe, promjena temperature i sl., u istraživanoj procjednoj vodi vinogradskog padinskog tla na pokušalištu Jazbina moglo doći do preraspodjele bakra s DOC-Cu kompleksa na neke druge oblike bakra, iako rezultati (Tablica 4.5) ukazuju i na to da, bez izrazito značajne promjene uvjeta u tlu, takva preraspodjela najvjerojatnije neće biti u većem postotku, odnosno ne očekuje se da bi mogla biti od većeg značaja u odnosu na udjel DOC-Cu kompleksa u ukupnoj koncentraciji bakra u procjednoj vodi. Primjerice, Matijević i sur. (2014) u svom istraživanju također su pokazali da se većina bakra u otopini tla nalazi kao kompleks s DOC-om, međutim ukoliko nema povećanja udjela organske tvari u tlu, a time posljedično ni povećanja koncentracije DOC-a u otopini tla, povećanjem koncentracije bakra u otopini tla (pri čemu svi ostali parametri ostaju nepromijenjeni), dolazi do preraspodjele bakra s Cu-DOC kompleksa na druge kemijske oblike. U njihovom istraživanju, bakar se u prvom redu preraspodijelio na slobodni ion i karbonate, međutim u istraživanju Matijević i sur. (2014) se radilo o tlu čija je reakcija bila neutralna do slabo karbonatna, dok je pH tla u ovome radu bio u kiselom rasponu te nije za očekivati da će nakon Cu-DOC kompleksa, dominantna kemijska vrsta bakra biti bakar vezan s karbonatima, nego bi vjerojatno moglo doći do povećanja Cu^{2+} , odnosno najreaktivnijeg oblika bakra u tlu. Stoga, rezultati upućuju da bi daljnje povećanje koncentracije bakra u vinogradu moglo dovesti do negativnog učinka primijenjenog bakra na okoliš, s obzirom na to da bi moglo doći do povećanja udjela slobodnog bakrovog iona u otopini tla (Tablica 4.5).

5. Zaključak

Kvaliteta tla i procjedne vode usko je povezana te se mjere koje se primjenjuju na površini tla odražavaju i na kvalitetu procjedne vode. Stoga, kako bi se odredila koncentracija i specijacija bakra u procjednoj vodi vinogradskog padinskog tla, provela su se ispitivanja kakvoće procjedne vode na pokušalištu Jazbina u Zagrebu. Uz koncentraciju bakra u procjednoj vodi, mjereni su i drugi kemijski pokazatelji kakvoće vode čije su se vrijednosti koristile za provođenje kemijske specijacije bakra pomoću Visual Minteq računalnog programa i NICA-Donnan modela.

Rezultati analiza ukupne koncentracije bakra u procjednoj vodi vinogradskog padinskog tla na pokušalištu Jazbina za razdoblje od 07. siječnja - 30. ožujka 2021. godine pokazali su statistički značajno povećanje koncentracije bakra u procjednoj vodi uzorkovanoj iz lizimetara na dnu padine ($14,01 \mu\text{g Cu L}^{-1}$) u odnosu na vrh i sredinu padine, između kojih nije bilo značajne razlike u koncentraciji bakra ($10,39 \mu\text{g Cu L}^{-1}$ na vrhu i $10,70 \mu\text{g Cu L}^{-1}$ na dnu padine). Rezultati upućuju na to da se više bakra procjeđuje na dnu padine u usporedbi s vrhom i sredinom padine, dok se procjeđivanje bakra na vrhu i sredini padine značajno ne razlikuje. Rezultati stoga ukazuju na veću akumulaciju, a time i procjeđivanje bakra na dnu padine u odnosu na vrh i sredinu padine, što može biti rezultat transporta bakra niz padinu površinskim (erozija) i pod-površinskim (preferencijalnim i lateralnim) tokom vode u tlu.

Kemijska specijacija bakra u procjednoj vodi pokazala je da je najzastupljeniji oblik bakra bio kompleks bakra s otopljenim organskim ugljikom (Cu-DOC), s $> 98,9 \%$ udjela u ukupnoj koncentraciji bakra u procjednoj vodi, neovisno o tomu radi li se o vrhu, sredini ili dnu padine. Navedeni rezultati, zajedno s rezultatima o statistički visoko značajno većoj ukupnoj koncentraciji bakra na dnu padine u usporedbi s vrhom i sredinom padine, upućuju na mogućnost da se bakar u vinogradskom padinskom tlu niz padinu transportira kao kompleks s otopljenim organskim ugljikom. Također, iako tek u vrlo malom udjelu u ukupnoj koncentraciji bakra u procjednoj vodi, prisutnost drugih oblika bakra osim DOC-Cu kompleksa ukazuje na to da bi promjenom uvjeta u tlu moglo doći do preraspodjele bakra s DOC-Cu kompleksa na neke druge oblike bakra, ali se bez izrazito značajne promjene uvjeta u tlu ne očekuje da bi takva preraspodjela mogla biti od većeg značaja u odnosu na udjel DOC-Cu kompleksa u ukupnoj koncentraciji bakra u procjednoj vodi.

Stoga možemo dodati i to da rezultati u konačnici sugeriraju da je potrebno nastaviti s racionalnim gospodarenjem vinogradom te je potrebno i dalje provoditi istraživanja poput ovog kako bi se pratilo trenutno stanje koje je lako promjenjivo.

6. Popis literature

- 1) Arias M., Pérez-Novo C., Lopez E., Soto B. (2006). Competitive adsorption and desorption of copper and zinc in acid soils. *Geoderma*. [online] 133 (3), 151-159, <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2005.07.002> – pristup 26.07.2021.
- 2) Bakar. Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje (2021). Leksikografski zavod Miroslav Krleža. <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=5344> – pristup 29. 7. 2021.
- 3) Bažon I., Bakić H., Romić M. (2013). Soil Geochemistry as a Component of Terroir of the Wine-growing Station Jazbina, Zagreb. *Agriculturae Conspectus Scientificus*, 78 (2), 95-106. <https://hrcak.srce.hr/104638> – pristup 09.08.2021.
- 4) Bosnić S. D. (2020). Uloga silicijumove kiseline u modulaciji odgovora krastavca (*Cucumis sativus* L.) na oksidativni stres izazvan toksičnim koncentracijama bakra. Biološki fakultet, Beograd. <https://nardus.mpn.gov.rs/bitstream/handle/123456789/17638/Disertacija.pdf> – pristup 11.08.2021.
- 5) Bubola M., Stupić D., Andabaka Ž., Marković Z., Šimon S., Žulj M.M., Ilijaš I., Marković D.), Hrvatska agencija za okoliš i prirodu, Zagreb, Hrvatska, str. 19-23
- 6) Cvjetković B. (2010). Mikoze i pseudomikoze voćaka i vinove loze. Zdrinski d.d. Čakovec.
- 7) Divković D. (2010). Teški metali arsen, kadmij i bakar u prirodnim vodama. Matica Hrvatska, Tuzla
- 8) Državni hidrometeorološki zavod - Srednje mjesečne vrijednosti i ekstremi. https://meteo.hr/klima.php?section=klima_podaci¶m=k1 – pristup 10.09.2021.
- 9) Državni zavod za statistiku Republike Hrvatske (2017). Statistički ljetopis republike Hrvatske 2017. https://www.dzs.hr/Hrv_Eng/ljetopis/2017/sljh2017.pdf – pristup 06.04.2021.
- 10) Državni zavod za statistiku. Potrošnja mineralnih gnojiva u tonama aktivne tvari, Republika Hrvatska. https://www.dzs.hr/PXWeb/Selection.aspx?px_tableid=PMG1.px&px_path=Poljoprivreda,%20lov,%20%20c5%a1umarstvo%20i%20ribarstvo_Potro%20c5%a1nja%20mineralnih%20gnojiva%20u%20poljoprivredi&px_language=hr&px_db=Poljoprivreda,%20lov,%20%20c5%a1umarstvo%20i%20ribarstvo&rxid=af85addc-7b1b-4d7e-8ead-6a03b09e2b12 – pristup 28.07.2021.
- 11) Državni zavod za statistiku. Prodaja pesticida po kemijskim razredima u kilogramima, Republika Hrvatska. https://www.dzs.hr/PXWeb/Selection.aspx?px_tableid=PP1.px&px_path=Poljoprivreda,%20lov,%20%20c5%a1umarstvo%20i%20ribarstvo_Prodaja%20pesticida&px_language=hr&px_db=Poljoprivreda,%20lov,%20%20c5%a1umarstvo%20i%20ribarstvo&rxid=af85addc-7b1b-4d7e-8ead-6a03b09e2b12 – pristup 28.07.2021.

- 12) Filipović L. (2016). Modifikacija biopristupačnosti bakra i kadmija biljci boba (*Vicia faba* L.) pod utjecajem organske tvari i saliniteta tla. Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet.
- 13) Galić K. Onečišćivači iz materijala i predmeta u dodiru s hranom: Metali i slitine. U: Kemijske i fizikalne opasnosti u hrani (Ur. Hengl B.) Grafika d.o.o., Osijek. 150-168.
- 14) Gašpar M. i Karačić A. (2011). Podizanje vinograda sa zaštitom vinove loze. Federalni agromediteranski zavod Mostar, Mostar. <https://www.faz.ba/sites/default/files/publikacije/Prirucnik%20Vinova%20loza.pdf> — pristup 11.04.2021.
- 15) Gustafsson, J. P. (2013). Visual MINTEQ Version 3.1. Stockholm, Sweden. <https://vminteq.lwr.kth.se/> - pristup 19.08.2021.
- 16) Husnjak S. (2014). Sistematika tala Hrvatske. Hrvatska sveučilišna naklada. Zagreb
- 17) Jungić D. i Ćorić R. (2013.) Teški metali u antropogenom tlu i procjednoj vodi u voćnjaku jabuka na području donjeg Međimurja. Agronomski glasnik, 75 (4), 157-180. <https://hrcak.srce.hr/118491> pristup – 13. 08. 2021.
- 18) Kantoci, D. (2008). Obrada tla u vinogradu, gnojidba i zaštita vinograda. Glasnik Zaštite Bilja, [online] 31 (6), 41-50, <https://hrcak.srce.hr/163981> — pristup 01.04.2021.
- 19) Kinniburgh D. G., Milne C. J., Benedetti M. F., Pinheiro J. P., Filius J., Koopal L. K. (1996). Metal ion binding by humic acid: Application of the NICA-Donnan model. Environ Sci Technol 30: 1687-1698.
- 20) Lončarić Z., Rastija D., Baličević R., Karalić K., Popović B., Ivezić V. (2014). Plodnost i opterećenost tala u pograničnome području. Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Osijek. https://bib.irb.hr/datoteka/699360.Handbook_01_Internet.pdf - pristup 26.07.2021.
- 21) Maletić Z. i Ilijaš I. (2018). Tradicijsko vinogradarstvo Hrvatske. U: Zelena knjiga: Hrvatske izvorne sorte vinove loze (Maletić E., Karoglan K.J., Pejić I., Preiner D., Zdunić G.,
- 22) Marković T., Larva O., Brkić Ž., Dolić M., Kuhta M. (2015.) Stanje podzemnih voda na vodnom području rijeke Dunav s obzirom na prirodan sadržaj metala i njihov antropogeni utjecaj. Hrvatski geološki institut, Zagreb
- 23) Matijević L., Romić D., Romić M. (2014). Soil organic matter and salinity affect copper bioavailability in root zone and uptake by *Vicia faba* L. plants. Environmental Geochemistry and Health, 36, 883–896.
- 24) Ministarstvo poljoprivrede (2019). Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/2019). https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019_07_71_1507.html - pristup 20.08.2021.
- 25) Ministarstvo poljoprivrede (2019). Pravilnik o zemljopisnim područjima uzgoja vinove loze (NN 76/2019). https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/full/2019_08_76_1603.html — pristup 06.04.2021.

- 26) Ministarstvo zdravstva i socijalne skrbi (2008). Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (NN 47/2008-153). https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2008_04_47_1593.html – 04.08.2021.
- 27) Mirošević N. i Kontić K. J. (2008). Vinogradarstvo. Nakladni zavod Globus. Zagreb
- 28) Ondrašek G., Petošić D., Tomić F., Mustać I., Filipović V., Petek M., Lazarević B., Bubalo M. (2015). Voda u agroekosustavima. Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet Zagreb
- 29) Pajač Živković I., Britvec M., Pajač M., Vitasović Kosić I., Karoglan Kontić J., Ostojić Z., Ljubičić I. (2012). Samonikla flora pokušališta "Jazbina" u Zagrebu. Agronomski glasnik, 74 (4), 173-188. <https://hrcak.srce.hr/97743> – pristup 09.08.2021.
- 30) Petošić D. i Tomić F. (2011). Reguliranje suvišnih voda. Agronomski fakultet Zagreb
- 31) Petošić D., Kovačević V., Mustać I., Filipović V., Dujlović D. (2011). Utjecaj poljoprivrede na kakvoću procjednih voda na području melioracijskih kanala za navodnjavanje Biđ-Bosutskog polja. Hrvatske vode 19 (78), 241-250.
- 32) Poljoprivredne tehnike. Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet, Zavod za pedologiju, Zagreb
- 33) Romić D., Husnjak S., Mesić M., Salajpal K., Barić K., Poljak M., Romić M., Konjačić M., Vnučec I., Bakić H., Bubalo M., Zovko M., Matijević L. (2014). Utjecaj poljoprivrede na onečišćenje površinskih i podzemnih voda u Republici Hrvatskoj. Sveučilišta u Zagrebu, Agronomski fakultet, Zagreb. https://www.voda.hr/sites/default/files/dokumenti/utjecaj_poljoprivrede_na_oneciscenje_povrsinskih_i_podzemnih_voda_u_republici_hrvatskoj.pdf – pristup 26.07.2021.
- 34) Romić M., Matijević L., Bakić H., Romić D. (2014). Copper Accumulation in Vineyard Soils: Distribution, Fractionation and Bioavailability Assessment. U: Environmental Risk Assessment of Soil Contamination (ur. Hernandez Soriano M. C.) IntechOpen, Rijeka. 799-825.
- 35) Rusjan D., Strlič M., Pucko D., Korošec-Koruza Z. (2007). Copper accumulation regarding the soil characteristics in Sub-Mediterranean vineyards of Slovenia. Geoderma. [online] 141 (1), 111–118, <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2007.05.007> – pristup 01.04.2021.
- 36) Samokovlija D. J. (2007). Rezerve i kakvoća podzemnih voda u Hrvatskoj. Građevinar 59 (10), 925-930.
- 37) Sraka M. (2013). Meliorativna pedologija: autorizirana predavanja. Agronomski fakultet Zagreb
- 38) Sraka M. (2019). Fizika tla: interna skripta za studente Agroekologije i
- 39) Strategija upravljanja vodama (2009). https://www.voda.hr/sites/default/files/dokumenti/strategija_upravljanja_vodama.pdf - pristup 26.07.2021.

- 40) Telak L. J., Dugan I., Bogunović I. (2021). Soil management and slope impacts on soil properties, hydrological response, and erosion in hazelnut orchard. *Soil Systems* 5, 1-13.
- 41) Tišler T., Zagorc-Končan J. (2003). Aquatic Toxicity of Selected Chemicals as a Basic Criterion for Environmental Classification. *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju*, 54 (3), 207-213. <https://hrcak.srce.hr/350> – pristup 11.08.2021.

Životopis

Ena Pavlović rođena 05.02.1997. godine u Zagrebu, srednju školu upisala je 2013. godine na Zdravstvenom učilištu, istu je završila kao sanitarni tehničar 2016. godine. Preddiplomski studij upisan 2016. god. završila je na Zdravstvenom veleučilištu u Zagrebu kao Sanitarni inženjer 2019 godine, nakon čega je upisala diplomski studij Agroekologije na Agronomskom fakultetu u Zagrebu. Za vrijeme studija prisustvovala je na raznim konferencijama, kao i na međunarodnoj znanstveno stručnoj konferenciji „Dani kriznog upravljanja“ održanoj u Šibeniku 2019. god. Od stranih jezika koristi engleski jezik na razini B1-B2. Od vještina može izdvojiti sklonost timskom radu, komunikativnost, kreativnost i maštovitost kao i razvijene organizacijske vještine. Poznaje rad na Office alatima.