

Određivanje pronosa nitrata na padinskom tlu pomoću lizimetara i u kontroliranim uvjetima

Kober, Ema

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:204:331698>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet

University of Zagreb
Faculty of Agriculture



ODREĐIVANJE PRONOSA NITRATA NA PADINSKOM TLU POMOĆU LIZIMETARA I U KONTROLIRANIM UVJETIMA

DIPLOMSKI RAD

Ema Kober

Zagreb, rujan, 2022.



Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet

University of Zagreb
Faculty of Agriculture



Diplomski studij:

Agroekologija - Agroekologija

ODREĐIVANJE PRONOSA NITRATA NA PADINSKOM TLU POMOĆU LIZIMETARA I U KONTROLIRANIM UVJETIMA

DIPLOMSKI RAD

Ema Kober

Mentor:

Izv.prof.dr.sc. Vilim Filipović

Zagreb, rujan, 2022.



Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet

University of Zagreb
Faculty of Agriculture



IZJAVA STUDENTA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Ja, Ema Kober, JMBAG 1003128974, rođena 02.09.1997. u Zagrebu, izjavljujem da sam samostalno izradila diplomski rad pod naslovom:

ODREĐIVANJE PRONOSA NITRATA NA PADINSKOM TLU POMOĆU LIZIMETARA I U KONTROLIRANIM UVJETIMA

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 **Ema Kober**, JMBAG 1003128974, naslova

ODREĐIVANJE PRONOSA NITRATA NA PADINSKOM TLU POMOĆU LIZIMETARA I U KONTROLIRANIM UVJETIMA

obranjen je i ocijenjen ocjenom _____, dana _____.

Povjerenstvo:

potpisi:

1. Izv.prof.dr.sc. Vilim Filipović mentor

2. doc.dr.sc. Lana Filipović član

3. Izv.prof.dr.sc. Igor Bogunović član

Zahvala

Ovime zahvaljujem svom mentoru doc.dr.sc. Vilimu Filipoviću na mentorstvu, susretljivosti, strpljenju te na korisnim i konkretnim savjetima koji su mi bili od velike pomoći prilikom izrade ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima na strpljenju i podršci kroz cijelo moje akademsko obrazovanje.

Također, želim zahvaliti svim svojim kolegama s Agronomskog fakulteta koji su mi ovo životno razdoblje olakšali i učinili ga nezaboravnim.

Sadržaj

1. Uvod	1
1.1. Cilj istraživanja.....	1
2. Pregled literature	2
2.1. Dušik	2
2.2. Ciklus kruženja dušika u prirodi	4
2.2.1. Fiksacija dušika.....	4
2.2.2. Amonifikacija.....	5
2.2.3. Nitrifikacija.....	5
2.2.4. Denitrifikacija.....	5
2.3. Dušik u podzemnim vodama	6
2.4. Voda u tlu	7
2.4.1. Uloga vode u tlu	7
2.4.2. Poroznost tla	7
2.4.3. Vodni režim tla	8
2.4.4. Infiltracija.....	8
2.4.5. Kretanje vode u tlu	9
2.4.6. Hidraulička svojstva tla	10
2.5. Lizimetarska tehnologija	12
3. Materijali i metode	14
3.1. Vinogradarsko–vinarsko pokušalište Jazbina	14
3.1.1. Tip tla	15
3.1.2. Klimatološki podaci za 2021. godinu	15
3.2. Instalacija tlačnih lizimetara	17
3.3. Laboratorijske analize.....	20
3.3.1. Laboratorijske analize tla	20
3.3.2. Laboratorijske analize eluata iz tlačnih lizimetara	20
3.3.3. Laboratorijske analize eluata iz neporušenih kolona s tlom	22
3.4. Statistička obrada podataka	26
4. Rezultati i rasprava.....	27
5. Zaključak	41
6. Popis literature	42

Sažetak

Diplomskog rada studentice **Ema Kober**, naslova

ODREĐIVANJE PRONOSA NITRATA NA PADINSKOM TLU POMOĆU LIZIMETARA I U KONTROLIRANIM UVJETIMA

U uvjetima intenzivne poljoprivredne proizvodnje koristi se značajna količina gnojiva i sredstava za zaštitu bilja kako bi se osigurali visoki i stabilni prinosi. Ovim istraživanjem kvantificirao se pronos nitrata (NO_3^-) na padinskom tlu u procjednoj vodi kombinacijom terenskog monitoringa i istraživanja u kontroliranim uvjetima. Nitrati u uzorcima vode iz lizimetara određeni su spektrofotometrijski primjenom metode segmentiranog protoka na ionskom analizatoru, a nitrati iz uzoraka vode u kontroliranim uvjetima multiparametarskim fotometrom. Mjereni su i pH te električna vodljivost (E.C.) procjedne vode koristeći pH/EC metar. Najveća koncentracija NO_3^- isprana je iz kolone tla uzorkovane sa dna padine u rednom prostoru vinograda, a najmanja iz kolone tla uzorkovane sa vrha padine u međurednom prostoru vinograda. Statistički značajna razlika u koncentraciji s obzirom na položaj na padini utvrđena je za E.C. i NO_3^- , dok za pH nije. Najveće vrijednosti E.C. i koncentracije NO_3^- bile su na dnu padine. Najmanji iznos E.C. izmjeren je na sredini padine, a najmanja koncentracija NO_3^- na vrhu padine. Rezultati sugeriraju da nagib terena ima statistički značajan utjecaj na koncentraciju nitrata u procjednoj vodi.

Ključne riječi: pronos nitrata, padinsko tlo, tlačni lizimetri, kolone s tlom, poljoprivreda

Summary

Of the master's thesis – student **Ema Kober**, entitled

DETERMINATION OF NITRATE TRANSPORT ON HILLSLOPE SOIL WITH LYSIMETERS AND EXPERIMENTS UNDER CONTROLLED CONDITIONS

In intensive agricultural production significant amounts of fertilizers and plant protection products are used to ensure high and stable yields. This research quantified the transport of nitrates (NO_3^-) on hillslope soil by measuring its concentration in leachates and using a combination of field monitoring and research under controlled conditions. Nitrates in water samples from lysimeters were determined spectrophotometrically using the segmented flow method on an ion analyzer, and nitrate concentrations from water samples under controlled conditions were measured using multiparameter photometer. Leachate pH and electrical conductivity (E.C.) were also measured using pH/EC meter. The highest concentration of NO_3^- was leached from the soil column sampled from the bottom of the hillslope in the row area of the vineyard, and the lowest from the soil column sampled from the top of the hillslope in the interrow area. Statistically significant difference with respect to the position on the hillslope was found for E.C. and NO_3^- concentration, but not for pH. The highest values of E.C. and NO_3^- concentrations were at the bottom of the hillslope. The lowest E.C. was measured at the middle of the hillslope, and the lowest NO_3^- concentration was recorded at the top of the hillslope. Results suggest that the slope of the terrain has a statistically significant effect on the nitrate concentration in the leachate.

Keywords: nitrate transport, hillslope soil, wick lysimeters, soil columns, agriculture

1. Uvod

Rastuća potreba za proizvodnjom hrane zahtijeva sve veću primjenu agrokemikalija i vode za navodnjavanje kako bi se održala i poboljšala postojeća plodnost poljoprivrednih površina i osigurala zaštita usjeva. Velike količine agrokemikalija, ponajviše korištenje mineralnih i organskih gnojiva, izazivaju negativan učinak na okoliš. Dolazi do smanjenja biološke raznolikosti, javljaju se sve veći problemi vezani uz eroziju tla, onečišćenje tla i onečišćenje površinskih i podzemnih voda. Sve većom uporabom dušičnih gnojiva rastu koncentracije dušičnih spojeva, najviše nitrata, u podzemnim vodama. Za razumijevanje nastajanja pojedinih oblika dušika u prirodi potrebno je poznavanje ciklusa kruženja dušika. Nitratni ioni, kao anioni, nemaju sposobnost vezanja na adsorpcijski kompleks tla te su zbog toga podložni ispiranju u dublje slojeve tla i podzemnu vodu. Stoga, zaštita podzemnih voda kao izvora pitke vode predstavlja jedan od glavnih ekoloških zadataka. Kako bi se smanjio negativan učinak dušikovih spojeva na okoliš, danas postoji nekoliko pristupa na nacionalnoj, europskoj i međunarodnoj razini. Jedan od poznatijih dokumenata koji se tiču zaštite onečišćenog okoliša, uzorkovanog nitratima, je Nitratna direktiva koju je usvojila Europska unija 1991. godine.

U okolišu razlikujemo mnoge izvore onečišćenja podzemnih voda dušikom, a dijelimo ih na prirodne i antropogene. Danas se sve više pažnje posvećuje upravo smanjenju onečišćenja nesaturirane zone tla, kako bi se spriječilo onečišćenje podzemnih voda.

Tri osnovna oblika gibanja vode u tekućem obliku su kapilarno gibanje, infiltracija i filtracija. Gibanje vode je moguće kroz nezasićeno i zasićeno tlo. Kretanje je moguće descendentno, ascendentno i lateralno. Smjer kretanja i brzina ovise o agregatnom stanju vode, količini vode, teksturi, strukturi, porozitetu tla, količini organske tvari te silama koje su uzrok kretanja (kapilarne sile, gravitacija i hidrostatski tlak). Uslijed navedenih procesa na padinskim tlima hidrologija tla ima značajan utjecaj na dinamiku i procjeđivanje nitrata.

1.1. Cilj istraživanja

Cilj istraživanja bio je kvantificirati pronos nitrata na padinskom tlu u procjednoj vodi iz lizimetara i na neporušenim kolonama s tlom. Analizirale su se razlike u pronosu obzirom na poziciju na padini: vrh, sredina i dno padine.

2. Pregled literature

2.1. Dušik

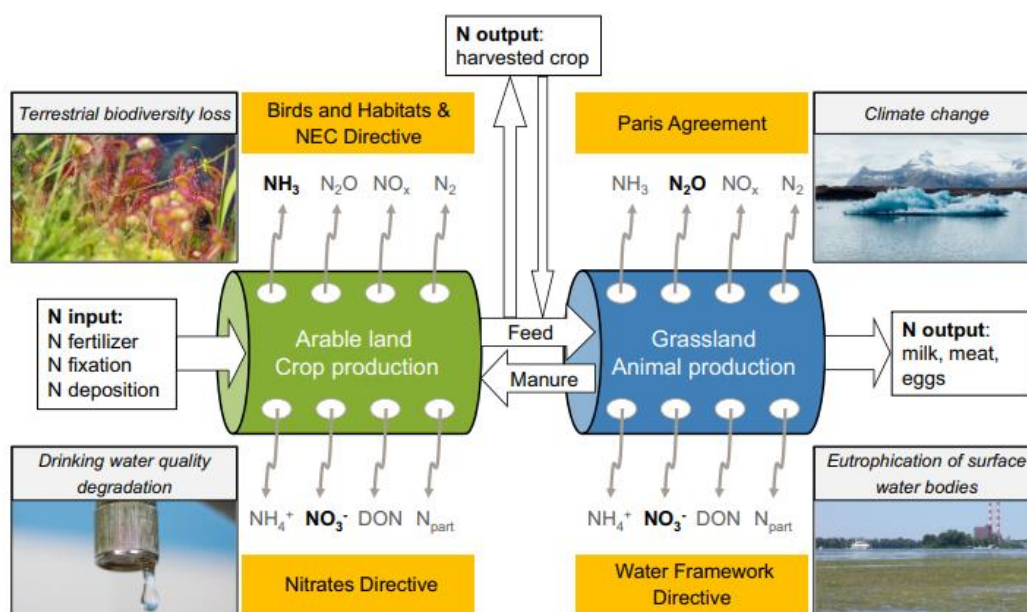
Dušik je kemijski element atomskog broja 7 i atomske mase 14,0067. Inertan je plin bez boje, mirisa i okusa. Dušik je biogeni element, ulazi u sastav proteina i nukleinskih kiselina. Ne gori i ne podržava gorenje. Lakši je od zraka i slabo je topiv u vodi. U prirodi se pojavljuje u raznim oblicima. U atmosferi je najzastupljeniji u plinovitom obliku, dok se u biljkama, životinjama i tlu pojavljuje u obliku nitrata, nitrita te amonijaka. Dušik je jedan od najčešće korištenih elemenata za ishranu biljaka. Biljka usvaja dušik uglavnom u mineralnom obliku. Najveća količina dušika u tlu nalazi se u humusu i nepotpuno razloženim biljnim i životinjskim ostacima. Mineralni dio dušika koji je potpuno raspoloživ za usvajanje od strane biljaka samo je mali dio ukupnog dušika u tlu (Ravnjak, 2016.). Za razumijevanje postojanja pojedinih oblika dušika potrebno je poznavati ciklus kruženja dušika u prirodi.

Najveći unosi dušika u poljoprivredi na razini Europske unije zabilježeni su oko 1988. Prema podacima FAOSTAT-a (2021.) između 1988. i 2010. zabilježeno je smanjenje unosa dušika za 28%, dok su prinosi nastavili rasti. To je postignuto zahvaljujući primjeni boljih poljoprivrednih praksi implementacijom europskog zakonodavstva. Međutim, danas još uvijek ne postoje objedinjene informacije o ukupno primijenjenim količinama dušičnih gnojiva na polju i kasnijem prinosu. U svrhu zaštite okoliša, očuvanja biološke raznolikosti i smanjenja klimatskih promjena razvila se i nova strategija 'Farm to Fork' (FFS). Cilj FFS-a je osigurati održivu proizvodnju hrane, povećati recikliranje otpada iz proizvodnje i poboljšati učinkovitost korištenja hranjivih tvari. Time bi se istovremeno povećao prinos za najmanje 50% i smanjilo korištenje gnojiva za najmanje 20% do 2030. (Europska komisija, 2020.).

U Europi od ukupno primijenjenog dušika na poljoprivrednim tlima, iz dušičnih gnojiva samo je 60% iskorišteno od strane poljoprivrednih kultura, dok se ostatak gubi u okolišu (Leip i sur., 2011.). Od 1990-ih, učinkovitost upotrebe dušičnih gnojiva u poljoprivredi se povećala, ali nedovoljno za smanjenje negativnih učinaka na okoliš. Dušik koji se gubi u okoliš dovodi do neželjenih posljedica (De Vries i sur., 2010.) koje uključuju: emisije amonijaka koji uzrokuje obogaćivanje biljke hranjivim tvarima ali istovremeno i smanjenje biološke raznolikosti nekog područja; smanjenje kvalitete zraka; eutrofikaciju površinske vode; ispiranje nitrata u podzemne vode što uzrokuje pogoršanje kvalitete vode za piće; emisije dušik oksida koje doprinose klimatskim promjenama. Danas postoji nekoliko pristupa i regulativa na međunarodnoj, europskoj i nacionalnoj razini čija implementacija pomaže smanjenju negativnih učinaka viška dušika u okolišu. Oni uključuju:

- Direktivu o nacionalnim gornjim granicama emisija za određene onečišćujuće tvari (EZ, 2001.) s ciljem smanjenja emisija amonijaka i dušikovog oksida;
- Direktivu o staništima (EC, 1992.) koja neizravno regulira emisije dušika;
- Nitratnu direktivu (EZ, 1991.) kojom se promiče dobra poljoprivredna praksa uz smanjenje korištenja agrokemikalija;
- Okvirnu direktivu o vodama (EC, 2000) s graničnim vrijednostima koncentracija dušika i fosfora u vodenim ekosustavima;
- Pariški sporazum (UN, 2015.) s ciljevima za smanjenje emisija stakleničkih plinova (de Vries i sur., 2021.).

Grafički prikaz gubitaka dušika iz poljoprivrede i povezanih posljedica te europskih direktiva i sporazuma kojima je cilj smanjiti negativan učinak dušika prikazan je na Slici 2.1.1.

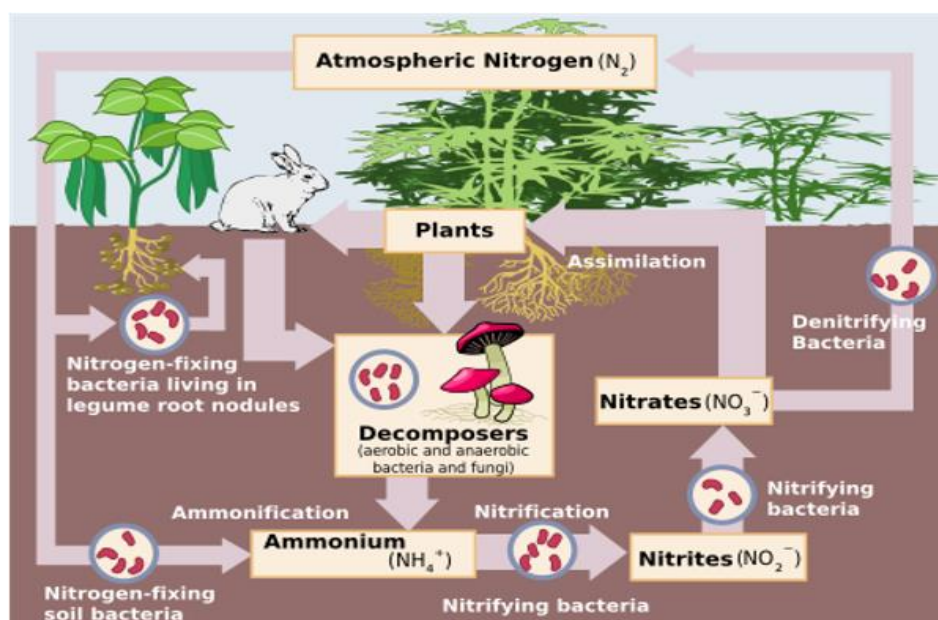


Slika 2.1.1. Gubitak dušika iz poljoprivrede (strelice) i povezanih posljedica (ilustrirano fotografijama) te europskih direktiva i sporazuma kojima je cilj smanjiti negativan učinak dušika (žuta polja)

Izvor: De Vries i sur. (2021). Spatially explicit boundaries for agricultural nitrogen inputs in the European Union to meet air and water quality targets.

2.2. Ciklus kruženja dušika u prirodi

Dušik je jedan od esencijalnih i najčešće korištenih elemenata za ishranu biljaka te je važno poznavanje i razumijevanje ciklusa kruženja dušika u prirodi kako bi se mogao očuvati zdravi okoliš. Od ukupne količine dodanog dušika u tlo oko 50% osvaja biljka, 25% se veže u tlu i 25% se gubi putem ispiranja i denitrifikacije. Proces koji ulaze u ciklus kruženja dušika u prirodi su: fiksacija dušika, amonifikacija, nitrifikacija i denitrifikacija (Slika 2.2.1.). Ciklus kruženja dušika u prirodi odvija se kroz biljke, životinje i bakterije te tlo, vodu i zrak. Bakterije koje sudjeluju u ciklusu dušika omogućavaju dušiku prijelaz iz jednog oblika u drugi. Nitrifikacija i denitrifikacija predstavljaju najvažnije procese u ciklusu dušika. Oni direktno utječu na koncentraciju nitrata u vodi i tlu.



Slika 2.2.1. Kruženje dušika u prirodi

Izvor: Wikipedia. https://bs.wikipedia.org/wiki/Fiksacija_du%C5%A1ika -

pristup: 11.05. 2022.

2.2.1. Fiksacija dušika

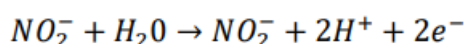
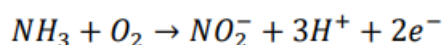
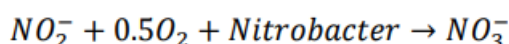
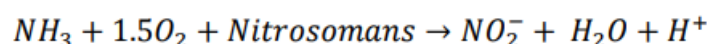
Fiksacija dušika je proces koji obuhvaća vezanja dušika iz zraka i njegovu pretvorbu do amonijaka. Fiksacija se odvija uz pomoć bakterija (fiksatora dušika ili rizobija) koje se nalaze u tlu ili na korijenu biljaka. Fiksaciju dušika mogu pratiti i događaji u prirodi kod kojih dolazi do oslobađanja velike količine energije (šumski požari, vulkanske erupcije) (Baleta i sur., 2020.).

2.2.2. Amonifikacija

U procesu amonifikacije bakterije (amonifikatori) razgrađuju biljne i životinjske ostatke (proteine) do amonijaka. Amonijak dobiven procesom amonifikacije dalje se, pomoću nitritacijskih i nitratacijskih bakterija procesima nitritacije i nitratacije prevodi prvo u nitrite, a zatim u nitrate.

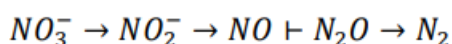
2.2.3. Nitrifikacija

Nitrifikacija je proces biološke oksidacije amonijevih iona. Odvija se u dva stupnja; prvo do nitrita, a zatim do nitrata (prema Hanson i sur., 2006.). Nitrati koji nastaju su biljci pristupačni i ona ih koristi za rast i razvoj. Također, nastali nitrati mogu se reducirati procesom denitrifikacije. Kako bi se proces nitrifikacije mogao odvijati neophodno je prisustvo kemoautotrofnih bakterija. One koriste anorganski ugljik kao izvor staničnog ugljika te omogućavaju reakcije koje su opisane formulama:



2.2.4. Denitrifikacija

Denitrifikacija je proces koji obuhvaća redukciju nitrata u plinovite oblike (N_2O i N_2), što je prikazano formulom, i njihov povratak u atmosferu. Kako bi se proces denitrifikacije mogao odvijati neophodno je prisustvo heterotrofnih bakterija kojima je potreban organski ugljik kao izvor energije. Odvija se u anaerobnim uvjetima u kojima je potrošnja kisika veća od zaliha i gdje su na raspolaganju dovoljne količine nitrata. Takvi uvjeti vladaju u nekim tlima, podzemnoj vodi, močvarnim područjima te morskim i riječnim sedimentima (Martínez-Espinosa i sur., 2020.).



2.3. Dušik u podzemnim vodama

Podzemna voda je velik izvor pitke vode u Hrvatskoj. Općenito, podzemna voda, ako je kvalitetna i ima je u dovoljnim količinama može zadovoljiti vodoopskrbne potrebe većih gradova i regija. Dušik je prepoznat kao jedan od najčešćih onečišćivača podzemne vode u svijetu (Wakida i Lerner, 2005.). Visoke koncentracije nitrata u podzemnim vodama predstavljaju velik ekološki problem. Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće u Hrvatskoj i Nitratom direktivom u zemljama Europske unije određena je granična vrijednost nitrata u podzemnoj vodi koja iznosi 50 mg/L. Koncentracije nitrata koje prelaze navedenu graničnu vrijednost imaju negativan učinak na zdravlje ljudi. Razlikujemo antropogene i prirodne izvore onečišćenja podzemnih voda nitratima. Nitrati iz antropogenih izvora najvećim dijelom potječu iz poljoprivrede (primjena organskih gnojiva: gnojnice, gnojovke i krutog stajskog gnojiva te mineralnih gnojiva: UREA, NPK; prema Filipović i sur., 2013.), ali i iz neadekvatno konstruiranih septičkih jama, kanalizacijskih sustava i odlagališta otpada (Wakida i Lerner, 2005.). Od druge polovice 20. stoljeća raspršeni izvori onečišćenja uzrokovani poljoprivrednom proizvodnjom smatraju se glavnim uzrokom onečišćenja podzemnih voda (Ledoux i sur., 2007.). Najveći izvor nitrata su mineralna gnojiva UREA i NPK (Filipović i sur., 2013.). UREA je brzo djelujuće gnojivo koje počinje svoju razgradnju odmah nakon otapanja u vodi. UREA se prvo nitrificira u amonij, a zatim u nitrate. Dok je UREA električki neutralna, amonijevi ioni su pozitivno nabijeni i stoga se adsorbiraju na negativno nabijene čestice tla. Zatim, amonij se pretvara u negativno nabijeni ion, nitrat, koji zbog svoje negativnosti nema sposobnost vezanja na adsorpcijski kompleks tla. Zbog toga je podložan ispiranju u dublje slojeve tla i podzemnu vodu. Otpadne vode iz industrijskih postrojenja također se ubrajaju u antropogene izvore onečišćenja. Tlo, atmosfersko taloženje nitrata i trošenje stijena smatraju se prirodnim izvorima nitrata u prirodi (Karlović i sur., 2021.).

Jedna od korisnih metoda u smanjenju poljoprivrednih onečišćenja podzemnih voda nitratima, kako navode Romić i sur. (2016.), je korištenje malča na poljoprivrednim površinama. Plastični malč se koristi: za reguliranje temperature tla; za učinkovito suzbijanje korova; sprječavanja gubitka hranjivih tvari ispiranjem i za smanjenje isparavanja vode s površine tla za 10 - 20%, čime se smanjuje potreba za navodnjavanjem. Navodnjavanje kapanjem obično se postavlja ispod malča zbog preciznog upravljanja vlagom u tlu i hranjivim tvarima. Takvo navodnjavanje predstavlja učinkovit i isplativ način dodavanja vode i hranjivih tvari kulturama uz smanjenje ispiranja hranjivih tvari iz zone korijena (Gärdenäs i sur., 2005.).

Posljednjih godina sve se više pažnje posvećuje nesaturiranoj zoni tla, gdje izvori onečišćenja još uvijek mogu biti smanjeni prije nego stignu do podzemne vode. Razumijevanje procesa toka vode i pronosa tvari kroz nesaturiranu zonu tla možemo predočiti pomoću numeričkih simulacija. One nam koriste za dobivanje informacija kako smanjiti ispiranje nitrata u podzemnu vodu optimiziranjem strategija primjene gnojiva (Filipović i sur., 2013.).

2.4. Voda u tlu

2.4.1. Uloga vode u tlu

Tlo je trofazni sustav sastavljen od krutih čestica, vode i zraka. Između čestica tla nalaze se pore različitog oblika i veličine u kojima se nalaze voda i zrak. Voda čini tekuću fazu tla, a njena uloga u tlu je višestruka. Sraka (2013.) navodi da se pedološki značaj vode ogleda se u činjenici da ona sudjeluje u svim procesima koji dovode do tvorbe tla, kao što su primjerice: trošenje minerala i razgradnja organske tvari, a također omogućava migraciju mineralnih i organskih tvari. Pod utjecajem vode tlo je izloženo stalnim promjenama vlaženja i sušenja, uslijed čega dolazi do disperzije i flokulacije koloida tla i tvorbe strukturnih agregata. Osim toga, voda utječe i na značajke samoga tla: pufernu sposobnost, reakciju, konzistenciju, zbijanje, bubrenje i stezanje, vodozračni i toplinski režim tla, kao i na mikrobiološku aktivnost. Ekološki značaj vode je u tome što o njoj ovisi život na Zemlji, a voda izgrađuje 75 - 95% biljne mase. Za svoju životnu aktivnost biljka treba vodu koju usvaja putem korijenovog sustava. S vodom usvaja i hranjiva, a voda sudjeluje i u njihovom transportu te u različitim biokemijskim reakcijama. Dakle, voda utječe na sve fizikalne i kemijske značajke i procese u tlu.

2.4.2. Poroznost tla

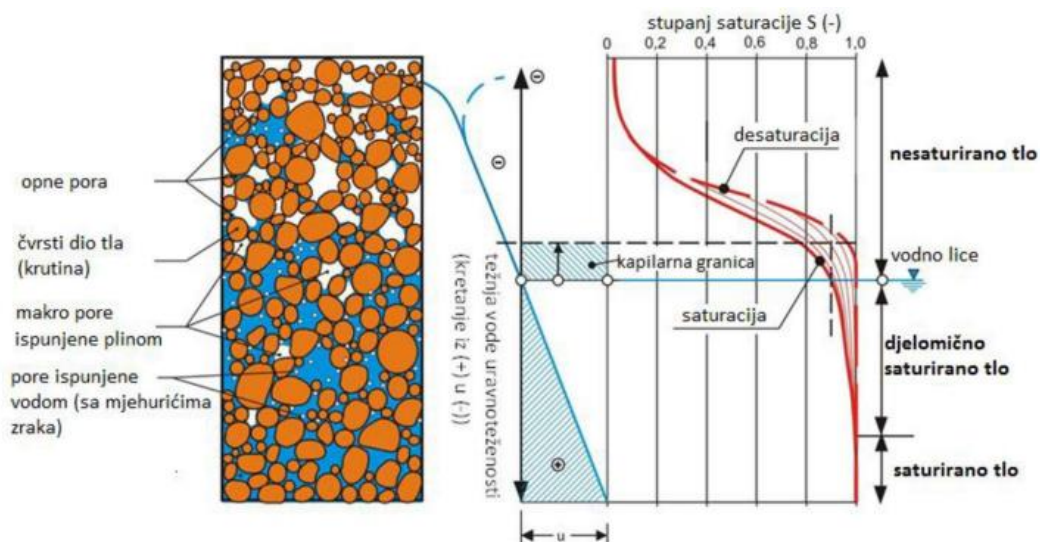
Prostor između strukturnih agregata tla zauzimaju pore koje su ovisno o uvjetima koji prevladavaju u tlu ispunjenje vodom ili zrakom. Sadržaj, veličina i oblik pojedinih kategorija pora u tlu ovisi o načinu pakiranja pojedinačnih čestica u strukturne agregate i sadržaju organske tvari. Poroznost, uz strukturu tla, dominantno utječe na vodo-zračni režim tla. Pore tla dijele se na mikro pore (kapilarne) u kojima se zadržava voda i makro pore (ne-kapilarne) u kojima se nalazi zrak. U tlima različite strukture zastupljene su i pore različite veličine. Tako u nevezanom pjeskovitom tlu prevladavaju krupne pore, a u bez-strukturnom glinastom tlu sitne pore. Voda se kroz makro pore procjeđuje, odnosno zadržava se kraće vrijeme (Jury i Horton, 2014.). Kojom će se brzinom voda procjeđivati ovisi o njihovom ukupnom sadržaju i veličini. Voda se najbrže procjeđuje kroz pjeskovita tla (nekoliko sati), a najduže kroz glinovita tla (dva do tri dana) (Šimunić, 2013.).

2.4.3. Vodni režim tla

U prirodi je prisutno veliko kruženje vode između hidrosfere, atmosfere, pedosfere, biosfere i litosfere koje se odvija pod utjecajem energije Sunca, a naziva se hidrološki ciklus. Voda u tlo dospijeva uglavnom kao oborinska voda. U uvjetima visoke razine podzemne vode, uslijed kapilarnog uspona znatan dio vode može doći ascendentnim putem do rizosfere. S viših predjela može doći jedan dio vode u niža područja (slivena voda), a uz blizinu rijeka i potoka može doći i do poplava (poplavna voda). Međutim, najvažnija po količini, kada nema navodnjavanja, je oborinska voda. Ipak, sva oborinska voda niti ne dospijeva do površine tla budući da se jedan dio zadrži na nadzemnim dijelovima vegetacije, što se naziva intercepcija, i taj dio vode se ispari. Od količine vode koja dođe do površine tla, na nagnutim terenima se također javljaju gubici nastali zbog površinskog otjecanja. Kada voda dođe do površine tla, dolazi do ulaska ili infiltracije vode u tlo. Koliko će se vode upiti u tlo ovisi prvenstveno o stanju površine tla, ali i fizikalnim značajkama tla. Ako je površina tla rahla, a tlo dobre i stabilne strukture (dobri vodo-zračni odnosi) postiže se i velika infiltracija. Cilj gospodarenja vodom je da se što manje vode gubi površinskim otjecanjem i isparavanjem, odnosno da se što više vode infiltrira u tlo. Voda koja je ušla u tlo vlaži čestice tla i popunjava pore, pri čemu se samo u mikro porama voda zadržava u tlu, dok se kroz makro pore kreće u descendentnom smjeru. Ovako opisane, ukupne pojave premještanja vode u tlu i promjena zaliha vode po dubini profila nazivamo vodni režim tla (Sraka, 2013.). Količinski izraz vodnog režima tla predstavlja bilanca vode u tlu temeljem koje se matematički utvrđuje ukupni ulaz, zadržavanje i izlaz vode unutar referentne dubine tla.

2.4.4. Infiltracija

Infiltracija je pojam koji predstavlja ulaz (upijanje) vode u nesaturirano tlo. Pri tome se voda neravnomjerno kreće u vertikalnom i bočnom smjeru. Početno upijanje vode u tlo je brzo zbog velikog gradijenta potencijala između same vode i suhoga tla. Porastom vlažnosti tla gradijent potencijala opada te se smanjuje i brzina infiltracije vode u tlo. Infiltracija ovisi o fizikalnim značajkama tla i trenutnom stanju vlažnosti tla (Slika 2.4.4.1.) (Hillel, 2013.). Kada su sve pore ispunjene vodom, govorimo o saturiranom (zasićenom) tlu. Djelomično saturirano tlo je tlo u kojem voda ne ispunjava njegov porozni prostor u cijelosti (Hillel, 2013.). U saturiranom tlu kretanje vode je pretežito pod utjecajem gravitacijskog potencijala te je tok vode ustaljen i kontinuiran, odnosno infiltracija prelazi u filtraciju. U slojevitim profilima tla prvo se saturira površinski sloj tla, a zatim se nastavlja procjeđivanje vode i vlaženje dubljih slojeva. Prestankom oborina ili natapanja infiltracija vode prestaje, ali se unutar profila tla nastavlja vertikalno i bočno procjeđivanje i preraspodjela vode.



Slika 2.4.4.1. Struktura tla s obzirom na sustav pora (lijevo); stupnjevi saturacije vodom profila tla (presjek) (desno)

Izvor: prilagođeno prema <http://blog.hj-koehler.de/boden-unter-wasser/>

2.4.5. Kretanje vode u tlu

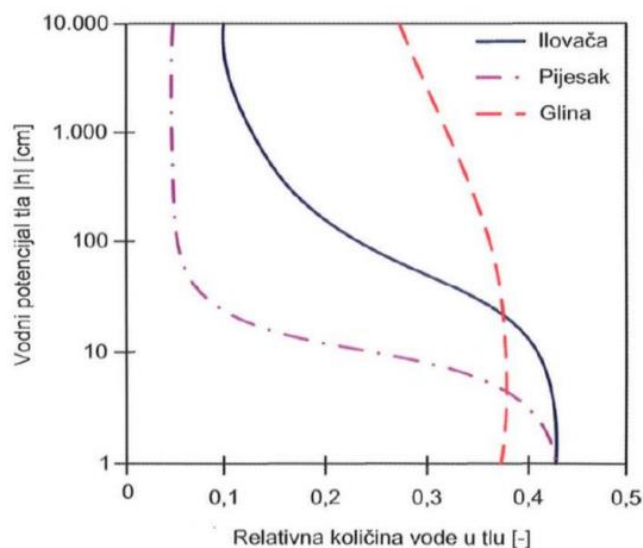
Smjer kretanja vode u tlu ovisi o agregatnom stanju vode, količini vode, teksturi, strukturi i porozitetu tla, sadržaju organske tvari i silama koje uzrokuju gibanje. Razlikujemo tri smjera kretanja vode u tlu: ascendentno, descendentno i lateralno. Descendentni tok vode je silazni, pri čemu se voda slobodno cijedi kroz makro pore tla, prvenstveno pod utjecajem gravitacijske sile. Ascendentno kretanje vode je uzlazno prema površini tla, a tumači se kapilarnom teorijom, teorijom opnene vode ili razlikom potencijala. Lateralno (bočno i radijalno) kretanje vode tumači se kapilarnom teorijom, teorijom opnene vode i osmotskog tlaka te teorijom potencijala.

Općenito, kretanje vode u tlu tumačimo razlikom njenog potencijala između pojedinih točaka (Sraka, 2013.). Voda se kreće s mjesta većeg, prema mjestu manjeg potencijala (od vlažnijeg prema sušem). Prikladnije je izražavanje kretanja vode u tlu u ovisnosti o uvjetima saturacije tla vodom, pa razlikujemo saturirani i nesaturirani tok vode. Kretanje vode se događa sve dok se ne postigne ravnoteža ili stanje ujednačenog potencijala.

2.4.6. Hidraulička svojstva tla

Hidraulička svojstva tla opisuju makroskopske odnose između vodnog potencijala, faze koncentracije i ponašanja pronosa vode i plinova u tlu. Njihovi odnosi ovise o temperaturi, veličini i rasporedu pora u tlu, svojstvima površine matriksa tla i o svojstvima tekućina koje ispunjavaju pore. Hidrauličke karakteristike tla direktno utječu na sadržaj vode u tlu, te ih je nužno odrediti prilikom modeliranja određenih procesa u tlu, kao što su pronos tvari i tok vode. Hidraulička svojstva tla su hidraulička vodljivost tla, brzina infiltracije, kapacitet zadržavanja vode i dubina podzemne vode (Filipović, 2015.).

Za simulaciju toka vode u nesaturiranom tlu potrebno je odrediti dvije hidrauličke karakteristike tla. To su relativna količina vode u tlu (parametar retencijske krivulje tla) i hidraulička provodljivost nesaturiranog tla (parametar krivulje hidrauličke provodljivosti). Retencijske krivulje tla definiraju odnos između relativne količine vode u tlu (omjer mase vode u tlu i mase osušenog tla) i vodnog potencijala tla. Izgled retencijske krivulje, ovisno o tipu tla prikazan je na Slici 2.4.6.1. Oblik retencijske krivulje može se opisati korištenjem različitih modela, a u primjeni je najzastupljeniji van Genuchten – Mualem model (Filipović, 2015.).



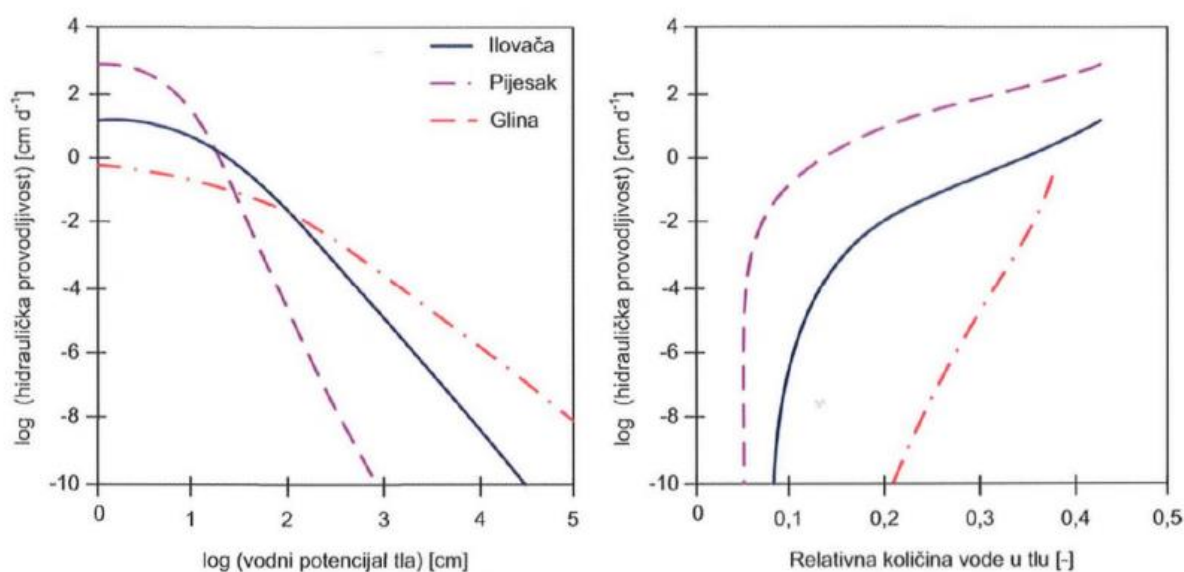
Slika 2.4.6.1. Glavne karakteristike retencijske krivulje tla gdje je na osi x prikazana relativna količina vode u tlu, a na osi y prikazan je vodni potencijal tla; primjeri za teksturno različita tla

Izvor: Filipović V. (2015). Modeliranje pronosa tvari u nesaturiranoj zoni tla. Voda u agroekosustavu.

2.4.6.1. Hidraulička provodljivost

Hidraulička provodljivost definira se kao sposobnost poroznog medija (tlo) da prenosi vodu u zasićenim ili gotovo zasićenim uvjetima. Inverzno je povezana s otporom toka vode u tlu. Ovisi o čimbenicima kao što su tekstura tla, raspodjela čestica, oblik i stupanj međusobne povezanosti pora koje provode vodu (Filipović, 2015.). Zbijenost, gustoća tla, sadržaj vode i vodni potencijal su faktori koji također utječu na hidrauličku vodljivost.

Teksturno lakša (pjeskovita) tla brže gube vodu od teksturno težih tala (glina) kao izravan odraz distribucije veličine pora u tlu pri određenoj teksturnoj jedinici tla (Filipović, 2015.). Pore koje se nalaze u teksturno težim tlima većeg su promjera pa će se voda pri malim negativnim potencijalima tla. U teksturno težim tlima, situacija je drugačija. Kod njih se procjeđivanje vode događa se pri vrlo visokim vrijednostima negativnog vodnog potencijala (Slika 2.4.6.1.1.).



Slika 2.5.6.1.1. Odnosa hidrauličke provodljivosti i vodnog potencijala tla te odnos hidrauličke provodljivosti i relativne količine vode u tlu za teksturno različita tla

Izvor: Filipović V. (2015). Modeliranje pronosa tvari u nesaturiranoj zoni tla. Voda u agroekosustavu.

2.5. Lizimetarska tehnologija

Riječ lizimetar potječe od grčkih riječi “lisis” što znači otapanje i “metron” što znači mjerenje. Lizimetri su standardni instrumenti koji se koriste u hidrologiji i istraživanju kvalitete vode. Lizimetri se najčešće koriste u pokusima za znanstvene studije o ponašanju i kretanju vode u tlu, plinova, pesticida, hranjivih tvari, teških metala, metaloida, radionuklida, virusa ili bakterija. Također se koriste i u studijama koje prate evapotranspiraciju (Filipović, 2013.). Stoga je ovaj termin prikladan za svaki uređaj koji se koristi za proučavanje količine i kemijskog sastava perkolirajuće vode kroz porozni medij (Sraka, 2013.).

Lizimetri su podijeljeni u dvije velike kategorije: gravitacijski i težinski lizimetri (Sraka, 2013.). Gravitacijski lizimetri nazivaju se i volumetrijski, drenirajući ili kompenzirajući. Oni se dalje dijele na kompenzirajuće, specijalni tip kompenzirajućih i tenziometrijske lizimetre. Težinski lizimetri direktno mjere sve ulazne (oborine ili navodnjavanje) i izlazne (evapotranspiracija i drenaža) vodene tokove pomoću promjena težine. Razni autori navode da ovi lizimetri omogućuju vrlo precizno mjerenje, ali zbog složenosti instaliranja i visoke cijene imaju ograničen primjenu na specijalizirane istraživačke stanice. Obzirom na različite principe vaganja, težinske lizimetre dijelimo na mehaničke, elektroničke, hidrauličke i plutajuće lizimetre.

Oblik i veličina lizimetara odabiru se tako da se dobiju reprezentativni uzorci s obzirom na materijal punjenja (tlo). Ako postoji velika varijabilnost područja (materijal jako heterogenog sastava) lizimetar mora biti dovoljno velik da bi sadržavao reprezentativan uzorak materijala. Weihermüller i sur. (2007.) navode da su najčešći oblici lizimetara kružni ili pravokutni (Slika 2.5.1.). U istraživanjima koja uključuju uzgajanje usjeva na površini, zbog načina sjetve u redovima, preporuka je da se koriste pravokutni lizimetri.



Slika 2.5.1. Pravokutni lizimetar (lijevo) i kružni lizimetar (desno)

Izvor: [Instrumentation – Institute for Atmospheric and Climate Science | ETH Zurich](#) – pristup: 07.07.2022.

Dakle, u početku su lizimetrijska istraživanja uglavnom korištena s ciljem mjerenja komponenata vodne bilance tla (evapotranspiracije, promjena zaliha fiziološki aktivne vode, kao i određivanja viškova vode u tlu u vidu dubinskog otjecanja), a tijekom 20. stoljeća više se koriste za proučavanje kemijskog sastava perkolirajuće vode. Lizimetri se danas često koriste u istraživanjima pa su tako Filipović i sur. (2013.) provodili istraživanje kojem je cilj bio ocijeniti učinkovitost (sposobnost prikupljanja uzoraka vode iz tla i prikladnost za karakterizaciju potencijalnog procjeđivanja otopljenih tvari u podzemne vode) gravitacijskih lizimetara za prikupljanje uzoraka vode u tlu i za procjenu vodnog režima tla i procjeđivanja nitrata u podzemne vode.

Osim terenskih istraživanja, koja se provode pomoću lizimetara, danas se sve češće koriste i matematički modeli kojima se simulira protok vode i transport nitrata u laboratoriju.

3. Materijali i metode

3.1. Vinogradarsko–vinarsko pokušalište Jazbina

U sjeverozapadnom dijelu Hrvatske, na južnim obroncima Medvednice, na brijegu Bišкупov čret nalazi se vinogradarsko-vinarsko pokušalište Jazbina (Slika 3.1.1.). Prosječni nagib padine iznosi 16% (Pajač Živković i sur., 2012.). Ukupna površina pokušališta iznosi 8,5 ha, od čega oko 6 ha zauzimaju vinogradi, a 2 ha voćnjaci. Tip tla je pseudoglej obronačni (Filipović i sur., 2022.). Područje karakterizira umjereno kontinentalna klima koja se odlikuje blagim, tek ponekad hladnijim zimama i ugodno toplim, ponekad vrućim ljetima. Prosječna godišnja temperatura na pokušalištu iznosi oko 10 °C, a količina oborina od 800 do 1000 mm (Živković i sur., 2012.). Vinogradarsko–vinarsko pokušalište Jazbina nalazi se u sastavu Agronomskog fakulteta od 1939. godine. Od tada do danas služi kao znanstveno-nastavno pokušalište za područja vinogradarstva, vinarstva i voćarstva. Terenska istraživanja potrebna za izradu ovog diplomskog rada provedena su u sklopu SUPREHILL HRZZ projekta tijekom 2021. i 2022. godine na pokušalištu Jazbina.



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: 25.05.2022.

3.1.1. Tip tla

Prema Husnjaku (2014.) tip tla na istraživanom području je rigolano tlo iz pseudogleja obronačnog. Pseudoglej je tip tla koji se ubraja u red semiterestičkih tala, te razred pseudoglejnih i stagnoglejnih tala (Husnjak, 2014.). Ograničenja pseudogleja: kratko do dugo stagniranje oborinske vode, nepovoljni vodozračni odnosi, praškasta i nestabilna struktura u površinskim horizontima (A i E/S) te koherentna struktura slabo propusnog i zbijenog iluvijalno - pseudoglejnog horizonta (B/S), kisela reakcija tla, niska biološka aktivnost, srednje duboka do plitka ekološka dubina. U vlažnoj fazi zadržava se oborinska voda u površinskom dijelu soluma.

3.1.2. Klimatološki podaci za 2021. godinu

Tablica 3.1.2.1. Ukupna mjesečna i godišnja količina oborine (mm) Zagreb – Maksimir, 2021.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	GOD
UKUPNO	70,2	29	36,1	68,7	124	13,2	74,5	62,7	34,6	86,2	89,2	83,8	777,2

Prema podacima Državnog hidrometeorološkog zavoda (DHMZ), s meteorološke postaje Zagreb – Maksimir u 2021., zabilježena ukupna količina oborina iznosila je 772,2 mm. Najveća ukupna količina oborina zabilježena je u svibnju (124,0 mm), a najmanja lipnju (13,2 mm) (Tablica 3.1.2.1.).

Tablica 3.1.2.2. Karakteristične vrijednosti mjesečnih i godišnjih temperatura (°C)
Zagreb – Maksimir, 2021.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	GOD
SRED	5,7	11,1	13,4	15,5	20,2	29,7	30,3	28,2	25,1	15,9	9,6	6,5	17,6
MIN	-1	-2	7	7	13	22	26	17	17	9	5	1	10,1
MAX	16	21	24	27	28	36	36	38	33	27	18	13	26,4

Prema podacima dostupnim na AccuWeather aplikaciji (<https://www.accuweather.com/> - pristup 01.06.2022.), srednje godišnje vrijednosti temperatura u 2021. variraju od 10,1 do 26,4 °C, pri čemu prosječna godišnja temperatura iznosi 17,6 °C. U prosjeku najmanje su temperature izmjerene u zimskim mjesecima: siječnju (5,7 °C) i prosincu (6,5 °C), a najveće u ljetnim mjesecima: lipnju (29,7 °C) i kolovozu (30,3 °C). Ekstremne mjesečne temperature zabilježene su u veljači (-2 °C), odnosno kolovozu (38°C) (Tablica 3.1.2.2.).

3.2. Instalacija tlačnih lizimetara

Postupak instalacije tlačnih lizimetara bio je složen i provodio se u više koraka. Na pokusu su instalirani tlačni lizimetri u 3 ponavljanja na 3 pozicije na padini: vrh (A), sredina (B) i dno padine (C). Ukupno je postavljeno 36 lizimetara na pozicijama: A I, A II, A III, B I, B II, B III, C I, C II i C III.

Prvi korak u instalaciji tlačnog lizimetra bio je iskop jame za kompletan sustav tlačnog lizimetara, što je prikazano na Slici 3.2.1. Slijedilo je postavljanje spremnika za prikupljanje procjedne vode na dubinu od 30 cm zbog ostvarivanja pada cijevi i podtlaka.



Slika 3.2.1. Iskop jame za postavljanje tlačnih lizimetara

Izvor: Defterdarović J. (2020.)

Sljedeći korak je bio postavljanje staklenog užeta kroz sustav i filter mrežice na tlačni lizimetar radi sprječavanja začepeljivanja sustava (Slika 3.2.2. a). Nakon toga spajale su se armirane fleksibilne cijevi i pričvršćivale se obujmicom na tlačni lizimetar (Slika 3.2.2. b).

a)



b)



Slika 3.2.2. a) Postavljanje staklenog užeta i filter mrežice

b) Spajanje armirane fleksibilne cijevi i pričvršćivanje obujmicom

Izvor: Defterdarović J. (2020.)

Zatim se tlačni lizimetar napunio s prethodno prosušanim i usitnjenim tlom s iste dubine na koju se instalira te se zasipao s kvarcnim brašnom (koji je prethodno navlažen) radi ostvarivanja boljeg kontakta s gornjim tlom (Slika 3.2.3.).



Slika 3.2.3. Zasipavanje lizimetra kvarcnim brašnom

Izvor: Defterdarović J. (2020.)

Nadalje, instalirao se tlačni lizimetar u utor u profilu tla. Kako bi se osigurao bolji kontakt s gornjim tlom te punjenje rupa ispod lizimetara tlom, utiskivao se čvrsti materijal (crijep i prilagođeni aluminijski ovjesi), u utor, ispod tlačnog lizimetra (Slika 3.2.4.).



Slika 3.2.4. Punjenje utora čvrstim materijalom

Izvor: Defterdarović J. (2020.)

Zadnji korak u instalaciji bio je spajanje armiranih fleksibilnih cijevi sa spremnikom za prikupljanje procjedne vode putem T - koljena i umetnute gumene manžete. Spojevi su se silikonirali kako bi se osigurala zabrtvljenost. Na kraju su se instalirale vertikalne cijevi na spremnik radi omogućavanja uzorkovanja procjedne vode (Slika 3.2.5.).

Nakon toga jama se zatrpala postepenim utiskivanjem tla.



Slika 3.2.5. Spajanje armiranih fleksibilnih i vertikalnih cijevi na spremnik

Izvor: Defterdarović J. (2020.)

3.3. Laboratorijske analize

3.3.1. Laboratorijske analize tla

Porušeni uzorci tla za fizikalne i kemijske analize uzorkovani su 2018. godine na dubinama 0 – 50, 50 – 80 i 80 – 110 cm na vrhu padine, 0 – 40, 40 – 80 i 80 – 110 cm na sredini padine i 0 – 50, 50 – 70 i 70 – 110 cm na dnu padine. Nakon uzorkovanja, uzorci tla su posušeni na zraku, usitnjeni i prosijani kroz sito promjera mreže 0,5 i 2,0 mm.

Granulometrijski sastav (udio pijeska, gline i praha) određen je metodom prosijavanja i sedimentacije prema standardnoj proceduri HRN ISO 11277:2004. Čestice tla podijeljene su prema dimenzijama na krupni pijesak (2,0 – 0,2 mm), sitni pijesak (0,2 – 0,063 mm), krupni prah (0,063 – 0,02 mm), sitni prah (0,02 – 0,002 mm) te glinu (<0,002 mm).

pH tla izmjeren je u otopini 1 mol/l KCl-a (omjer tlo/KCl 1:5) prema normi HRN ISO 10390:2005 na *Mettler Toledo* pH-metru. Potencijalna kiselost je mjerena u suspenziji tla s KCl-om.

3.3.2. Laboratorijske analize eluata iz tlačnih lizimetara

Uzorci vode prikupljeni iz tlačnih lizimetara na terenu dostavljeni su u laboratorij te su analize provedene u akreditiranom području rada laboratorija Zavoda za melioracije – MELILAB, prema akreditaciji provedenoj od strane Hrvatske Akreditacijske Agencije (17025 · HAA).

U uzorcima vode mjereni su pH, električna vodljivost (E.C.) i koncentracija nitrata (NO_3^-).

Mjerenje pH uzoraka vode učinjeno je prema normi HRN EN ISO 10523:2012 na pH-metru, *Mettler Toledo*.

Električna vodljivost (E.C.) uzoraka vode izmjerena je prema normi HRN EN 27888:2008 na EC-metru MPC 227, *Mettler Toledo*.

Nitrati (NO_3^-) su određeni na automatskom analizatoru kontinuiranog protoka (San ++ Continuous Flow Auto-Analyzer, *Skalar* (Slika 3.3.2.1.), prema normativnom dokumentu HRN EN ISO 13395:1998.

U svrhu kontrole kvalitete provođenja postupka, u svim navedenim ispitivanjima su korišteni i referentni uzorci vode dobiveni iz međunarodne usporedbe laboratorija za analize vode IFA-Tulln, Austrija (*Interlaboratory Proficiency Testing Scheme*).



Slika 3.3.2.1. Automatski analizator kontinuiranog protoka (San ++ Continuous Flow Auto-Analyzer, *Skalar*)

Izvor: Defterdarović J. (2020.)

3.3.3. Laboratorijske analize eluata iz neporušenih kolona s tlom

Na terenu, iz neobrađenog reda, uzorkovane su neporušene kolone s tlom, dvije kolone po poziciji (A,B,C) - jedna iz reda, druga iz međureda (ukupno 6 kolona).

U kontroliranim uvjetima, u laboratoriju kolone s tlom najprije su saturirane vodom. Nakon saturiranja, na kolonama je primijenjena koncentracija od 4000 mg Cu^{2+}/l i 7805,3 mg NO_3/l u obliku 250 ml otopine bakar (II) nitrat trihidrata ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3 \text{H}_2\text{O}$). Primjenom bakar (II) nitrat trihidrata omogućen je istovremeni pronos iona bakra i nitrata kroz kolonu.

Sustavom umjerenog navodnjavanja (Slika 3.3.3.1.) ioni su se ispirali kišnicom (pH 6,5 i E.C. 1,63 mS/m) nekoliko dana, sve do minimalnih koncentracija bakra u eluatu koji se prikupljao na dnu kolone.



Slika 3.3.3.1. Sustavom umjerenog navodnjavanja kolona s tlom

Izvor: Defterdarović J. (2020.)

U periodu od 22.01.2022. do 29.01.2022. vršilo se navodnjavanje kolona s tlom kišnicom. Tablica 3.3.3.1. prikazuje volumen isteka kišnice između uzorkovanja i volumen prikupljenih eluata nakon svakog ispiranja iz kolona s tlom uzorkovanih iz međurednog prostora vinograda. Ukupan volumen isteka kišnice iz Kolone I. iznosi 5109,38 ml, iz Kolone III. 4835,95 ml, te iz Kolone V. 4640,63 ml. Tablica 3.3.3.2. prikazuje volumen isteka kišnice između uzorkovanja i volumen prikupljenih eluata nakon svakog ispiranja iz kolona s tlom uzorkovanih iz rednog prostora vinograda. Ukupan volumen isteka kišnice iz Kolone II. iznosi 6968,75 ml, iz Kolone IV. 5812,51 ml, te iz Kolone VI. 6796,88 ml.

Tablica 3.3.3.1. Volumen isteka kišnice i volumen prikupljenih eluata nakon svakog ispiranja iz kolona s tlom uzorkovanih iz međurednog prostora vinograda

Vrijeme uzorkovanja			Istek kišnice (između uzorkovanja) [ml]			Eluat [ml]		
KOLONA I.	KOLONA III.	KOLONA V.	KOLONA I.	KOLONA III.	KOLONA V.	KOLONA I.	KOLONA III.	KOLONA V.
22.1. 18:55h	22.1. 19:00h	22.1. 19:05h	312,50	265,63	296,88	262	226	270
22.1. 19:55h	22.1. 20:00h	22.1. 20:05h	117,18	93,75	93,75	155	136	124
23.1. 13:20h	23.1. 13:25h	23.1. 13:30h	367,20	343,75	265,62	408	370	290
23.1. 14:55h	23.1. 15:00h	23.1. 15:02h	203,12	171,87	218,75	144	126	168
23.1. 16:25h	23.1. 16:30h	23.1. 16:35h	156,25	109,38	218,75	195	144	214
23.1. 18:00h	23.1. 18:05h	23.1. 18:10h	78,13	156,25	125,00	104	144	175
24.1. 08:30h	24.1. 08:35h	24.1. 08:40h	523,43	265,62	375,00	534	304	408
24.1. 10:15h	24.1. 10:20h	24.1. 10:25h	101,57	203,13	125,00	92	128	87
24.1. 12:10h	24.1. 12:15h	24.1. 12:20h	117,18	218,75	140,63	116	235	138
24.1. 14:15h	24.1. 14:20h	24.1. 14:25h	132,82	140,62	140,62	127	152	155
24.1. 19:00h	24.1. 19:05h	24.1. 19:10h	328,12	273,44	343,75	262	273	328
25.1. 15:30h	25.1. 15:35h	25.1. 15:40h	218,75	62,50	78,13	310	170	178
25.1. 20:15h	25.1. 20:20h	25.1. 20:25h	171,88	406,25	250,01	116	356	218
26.1. 08:40h	26.1. 08:45h	26.1. 08:50h	210,93	265,63	281,25	254	304	293
26.1. 11:40h	26.1. 11:45h	26.1. 11:50h	218,75	164,06	125,00	153	130	116
26.1. 14:40h	26.1. 14:45h	26.1. 14:50h	164,07	148,44	125,00	180	147	120
26.1. 21:00h	26.1. 21:05h	26.1. 21:10h	250,00	304,68	234,37	277	300	252
27.1. 09:40h	27.1. 09:45h	27.1. 09:50h	281,25	367,24	335,94	302	393	337
27.1. 16:00h	27.1. 16:05h	27.1. 16:15h	382,81	312,45	234,37	322	284	214
27.1. 20:30h	27.1. 20:40h	27.1. 20:45h	195,31	156,25	117,19	203	162	131
28.1. 09:45h	28.1. 09:55h	28.1. 10:05h	328,13	203,13	179,69	374	225	196
28.1. 16:00h	28.1. 16:05h	28.1. 16:10h	78,13	78,13	187,50	117	103	176
29.1. 14:00h	29.1. 14:05h	29.1. 14:10h	171,88	125,00	148,44	202	146	202

Tablica 3.3.3.2. Volumen isteka kišnice i volumen prikupljenih eluata nakon svakog ispiranja iz kolona s tlom uzorkovanih iz rednog prostora vinograda

Vrijeme uzorkovanja			Istek kišnice (između uzorkovanja) [ml]			Eluat [ml]		
KOLONA II.	KOLONA IV.	KOLONA VI.	KOLONA II.	KOLONA IV.	KOLONA VI.	KOLONA II.	KOLONA IV.	KOLONA VI.
22.1. 19:10h	22.1. 19:15h	22.1. 19:20h	265,63	281,25	398,44	241	314	370
22.1. 20:10h	22.1. 20:15h	22.1. 20:20h	62,50	140,63	70,31	104	112	105
23.1. 13:35h	23.1. 13:40h	23.1. 13:45h	171,87	218,75	437,50	191	206	304
23.1. 15:05h	23.1. 15:10h	23.1. 15:15h	281,25	140,62	203,13	200	157	214
23.1. 16:40h	23.1. 16:45h	23.1. 16:50h	187,50	125,00	187,50	229	124	193
23.1. 18:15h	23.1. 18:20h	23.1. 18:25h	148,44	93,75	125,00	160	97	147
24.1. 08:45h	24.1. 08:50h	24.1. 08:55h	226,56	312,50	203,12	266	326	235
24.1. 10:30h	24.1. 10:35h	24.1. 10:40h	312,50	171,88	265,63	190	148	194
24.1. 12:25h	24.1. 12:30h	24.1. 12:35h	125,00	250,00	234,37	215	225	250
24.1. 14:30h	24.1. 14:35h	24.1. 14:40h	93,75	195,31	218,75	100	228	225
24.1. 19:15h	24.1. 19:20h	24.1. 19:25h	187,50	210,94	156,25	190	212	176
25.1. 15:45h	25.1. 15:50h	25.1. 15:55h	125,00	78,13	210,94	247	145	222
25.1. 20:30h	25.1. 20:35h	25.1. 20:40h	359,38	234,38	171,87	277	210	190
26.1. 08:55h	26.1. 08:56h	26.1. 09:00h	281,25	234,38	187,50	284	244	191
26.1. 11:55h	26.1. 11:56h	26.1. 12:00h	117,18	93,75	109,38	120	100	92
26.1. 14:45h	26.1. 14:56	26.1. 14:00h	195,32	281,25	257,81	178	253	234
26.1. 21:10h	26.1. 21:15h	26.1. 21:20h	203,12	187,50	234,38	226	213	246
27.1. 09:55h	27.1. 10:00h	27.1. 10:05h	203,13	171,87	257,81	207	179	255
27.1. 16:20h	27.1. 16:25h	27.1. 16:30h	218,75	281,25	382,81	223	255	361
27.1. 20:50h	27.1. 20:55h	27.1. 21:00h	265,62	156,25	218,75	230	162	238
28.1. 10:15h	28.1. 10:30h	28.1. 10:45h	500,00	156,25	406,25	527	159	394
28.1. 16:15h	28.1. 16:20h	28.1. 16:25h	93,75	78,13	109,38	158	103	144
29.1. 11:30h	29.1. 11:30h	29.1. 11:30h	2343,75	1718,76	1750,01	2500	1900	1950

Prikupljenim eluatima izmjeren je volumen i koncentracija nitratnih iona.

Kako bi se ostvario odgovarajući kontinuitet u mjerenju koncentracija nitratnih iona u većem broju uzoraka, koncentracija nitrata (NO_3^-) mjerena je multiparametarskim fotometrom (Hanna Instruments, HI83300) (Slika 3.3.3.2.).



Slika 3.3.3.2. Multiparametarski fotometar HI83300 (Hanna Instruments)

Izvor: Defterdarović J. (2020.)

3.4. Statistička obrada podataka

Statistička obrada podataka s obzirom na lokaciju uzorkovanja procjedne vode na padini – vrh, sredina ili dno padine, provedena je u SAS programu (*Statistical Analysis Software*, SAS Institute Inc., Version 9.4, Cary NC USA, 2022).

One-Way ANOVA korištena je za analizu varijance, a značajnost razlike između srednjih vrijednosti određena je Tukeyevim HSD testom pri $P < 0,05$.

4. Rezultati i rasprava

Tekstura tla, prema nomenklaturi Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) na pokušalištu Jazbina je praškasta ilovača (PrI) do praškasto glinasta ilovača (PrGI). U teksturnom sastavu prosječno je najzastupljeniji prah (64,9%), zatim slijedi glina (27,4%), te pijesak (7,6%) (Tablica 4.1.).

pH tla je jako kiseli (prosječna vrijednost svih uzoraka iznosi 3,8), na sva tri mjerena položaja (vrh, sredina i dno), kao i na oba nagiba (10% i 20%) padine (Tablica 4.2.).

Tablica 4.1. Rezultati granulometrijskog sastava i teksturne oznake tla prema položaju u vinogradu i dubinama

Položaj	Dubina (cm)	Pijesak (%)	Prah (%)	Glina (%)	Teksturna oznaka*
Vrh	0-50	6,8	71,4	21,8	PrI
	50-80	7,9	60,4	31,7	PrGI
	80-110	8,4	46	45,6	PrGI
Sredina	0-40	3,3	75,3	21,4	PrI
	40-80	13,3	63,2	23,5	PrI
	80-110	16,6	56,3	27,1	PrI/PrGI
Dno	0-50	2,6	73	24,4	PrI
	50-70	3,5	73,8	22,7	PrI
	70-110	6,4	65	28,6	PrGI

*Tekstura tla (FAO, 2006): PrI – praškasta ilovača, PrGI – praškasto glinasta ilovača

Tablica 4.2. Rezultati i interpretacija pH tla u KCl-u ovisno o položaju u vinogradu, dubinama i nagibu

Položaj	Dubina (cm)	pH (nagib 10%)		pH (nagib 20%)	
		KCl	Interpretacija	KCl	Interpretacija
Vrh	0-50	3,79	Jako kiselo	3,97	Jako kiselo
	50-80	3,83	Jako kiselo	4,02	Jako kiselo
	80-110	3,80	Jako kiselo	3,94	Jako kiselo
Sredina	0-40	3,78	Jako kiselo	4,09	Jako kiselo
	40-80	3,80	Jako kiselo	3,97	Jako kiselo
	80-110	3,86	Jako kiselo	3,99	Jako kiselo
Dno	0-50	3,86	Jako kiselo	3,89	Jako kiselo
	50-70	3,83	Jako kiselo	3,83	Jako kiselo
	70-110	3,94	Jako kiselo	3,84	Jako kiselo

Tablice 4.3. – 4.11. prikazuju rezultate kemijskih analiza uzoraka vode (prikupljenih iz tlačnih lizimetara), prikupljenih u mjesečnim intervalima u razdoblju od 26.02.2021. do 27.1.2022.

Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (NN 47/08) propisuje se zdravstvena ispravnost vode koja služi za ljudsku uporabu i granične vrijednosti pokazatelja zdravstvene ispravnosti vode za piće. U Republici Hrvatskoj ne postoji niti jedan drugi Pravilnik koji propisuje kvalitetu procjedne vode. Kvaliteta procjedne vode usko je povezana sa kvalitetom podzemne vode koja služi kao izvor vode za piće te su stoga dobiveni rezultati uspoređeni sa graničnim vrijednostima odabranih parametara navedenim u Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće. Granična vrijednost (MDK) pH je u rasponu od 6,5 – 9,5, dok granična vrijednost koncentracije nitrata iznosi 50 mg/l.

Tablica 4.3. Rezultati kemijskih analiza uzoraka vode prikupljenih iz tlačnih lizimetara uzorkovanih 26.02.2021.

Oznaka	Pozicija	Repeticija	Red/ međured	pH 25°C	E.C. mS m ⁻¹	NO ₃ ⁻ mg L ⁻¹
WL - 2	A	I	red	6,3	16,6	<0,35
WL - 4	A	I	međured	6,4	14,6	0,50
WL - 6	A	II	red	6,3	17,8	0,90
WL - 8	A	II	međured	6,5	17,0	<0,35
WL - 10	A	III	red	7,2	17,4	1,06
WL - 12	A	III	međured	7,9	18,0	<0,35
WL - 14	B	I	red	6,4	11,1	0,91
WL - 16	B	I	međured	6,6	20,9	1,79
WL - 18	B	II	red	6,7	14,0	0,58
WL - 20	B	II	međured	6,4	16,4	0,36
WL - 22	B	III	red	6,0	10,2	1,18
WL - 24	B	III	međured	6,1	16,6	<0,35
WL - 28	C	I	međured	6,0	10,6	1,25
WL - 30	C	II	red	6,5	11,6	1,15
WL - 32	C	II	međured	6,5	13,7	<0,35
WL - 34	C	III	red	6,1	12,8	<0,35
WL - 36	C	III	međured	6,3	14,4	<0,35

Analiza uzoraka vode, uzorkovanih 26.02.2021. (Tablica 4.3.) pokazala je da se raspon vrijednosti pH, pri temperaturi od 25 °C, kreće od 6 do 7,9, dok prosječan pH svih uzoraka iznosi 6,5. Električna vodljivost (E.C.) uzoraka vode u rasponu je vrijednosti od 10,2 do 20,9 mS/m, dok prosječna E.C. svih uzoraka iznosi 14,9 mS/m. Koncentracije nitrata (NO₃⁻) iznose od manje od 0,35 do 1,79 mg/l, a prosječna koncentracija NO₃⁻ svih uzoraka je 0,97 mg/l. Prosječna koncentracija NO₃⁻ na vrhu padine (pozicija A) je 0,82 mg/l, na sredini padine (pozicija B) je 0,96 mg/l, a na dnu padine (pozicija C) 1,2 mg/l.

Usporedbom dobivenih rezultata pH sa MDK vrijednostima za pH iz Pravilnika o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće vidljivo je da uzorci uzeti na pozicijama A (WL – 2, WL – 4, i WL – 6), B (WL – 14, WL – 20, WL – 22, WL – 24) i C (WL – 28, WL – 34, WL – 36) ne odgovaraju propisanim MDK vrijednostima. Navedeni uzorci imaju pH manji od propisanog MDK. Sve dobivene vrijednosti nitrata nalaze unutar propisanih MDK vrijednosti prema Pravilniku.

Tablica 4.4. Rezultati kemijskih analiza uzoraka vode prikupljenih iz tlačnih lizimetara uzorkovanih 30.03.2021.

Oznaka	Pozicija	Repeticija	Red/ međured	pH 25°C	E.C. mS m ⁻¹	NO ₃ ⁻ mg L ⁻¹
WL - 2	A	I	red	6,0	10,4	6,74
WL - 4	A	I	međured	6,3	15,8	0,49
WL - 8	A	II	međured	6,1	11,7	<0,35
WL - 10	A	III	red	6,5	17,9	2,93
WL - 12	A	III	međured	6,1	15,0	1,80
WL - 16	B	I	međured	6,3	17,8	<0,35
WL - 20	B	II	međured	6,3	14,6	6,38
WL - 24	B	III	međured	6,2	14,6	<0,35
WL - 36	C	III	međured	6,2	13,6	<0,35
WL - 14	B	I	red	7,1	10,9	
WL - 26	C	I	red	7,1	9,8	

Napomena: U uzorku WL – 14 i WL - 26 nije bilo moguće provesti sva ispitivanja zbog male količine zaprimljenog uzorka.

Analiza uzoraka vode, uzorkovanih 30.03.2021. (Tablica 4.4.) pokazala je da se raspon vrijednosti pH, pri temperaturi od 25 °C, kreće od 6 do 7,1, dok prosječan pH svih uzoraka iznosi 6,4. E.C. uzoraka vode u rasponu je vrijednosti od 9,8 do 17,9 mS/m, dok prosječna E.C. svih uzoraka iznosi 13,8 mS/m. Koncentracije NO₃⁻ iznose manje od 0,35 do 6,74 mg/l, a prosječna koncentracija NO₃⁻ svih uzoraka iznosi 3,7 mg/l. Prosječna vrijednost koncentracije NO₃⁻ na vrhu padine (pozicija A) je 2,9 mg/l, na sredini padine (pozicija B) je 6,4 mg/l, a na dnu padine (pozicija C) je manja od 0,35 mg/l.

Usporedbom dobivenih rezultata sa MDK vrijednostima iz Pravilnika o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće zaključujemo da samo dobiveni rezultati pH analize vode prikupljene na poziciji A (WL – 10), B (WL – 14) i C (WL – 26) odgovaraju dozvoljenim MDK vrijednostima propisanim Pravilnikom. Ostali analizirani uzorci nisu sukladni, dobivene vrijednosti pH niže su od dozvoljenih. Rezultati analiza koncentracija nitrata u uzorcima procjedne vode pokazali su sukladnost s MDK vrijednostima.

Tablica 4.5. Rezultati kemijskih analiza uzoraka vode prikupljenih iz tlačnih lizimetara uzorkovanih 30.04.2021.

Oznaka	Pozicija	Repeticija	Red/ međured	pH 25°C	E.C. mS m ⁻¹	NO ₃ ⁻ mg L ⁻¹
WL - 2	A	I	red	6,2	11,2	6,85
WL - 4	A	I	međured	6,4	13,7	<0,35
WL - 8	A	II	međured	6,3	15,8	<0,35
WL - 10	A	III	red	6,7	22,4	0,50
WL - 12	A	III	međured	6,3	14,2	2,28
WL - 16	B	I	međured	6,4	16,4	<0,35
WL - 20	B	II	međured	6,5	14,2	2,42
WL - 24	B	III	međured	6,5	15,9	0,99
WL - 36	C	III	međured	6,5	13,6	<0,35

Analiza uzoraka vode, uzorkovanih 30.04.2021. (Tablica 4.5.) pokazala je da se raspon vrijednosti pH, pri temperaturi od 25 °C, kreće od 6,2 do 6,7, dok prosječan pH svih uzoraka iznosi 6,4. E.C. svih uzoraka vode u rasponu je vrijednosti od 11,2 do 22,4 mS/m, dok prosječna E.C. svih uzoraka iznosi 15,3 mS/m. Koncentracije NO₃⁻ iznose manje od 0,35 do 6,85 mg/l, a prosječna koncentracija NO₃⁻ svih uzoraka je 2,6 mg/l. Prosječna vrijednost koncentracije NO₃⁻ na vrhu padine (pozicija A) je 3,2 mg/l, na sredini padine (pozicija B) je 1,7 mg/l, a na dnu padine (pozicija C) je manja od 0,35 mg/l.

Usporedbom dobivenih rezultata sa MDK vrijednostima iz Pravilnika o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće zaključujemo da dobivene vrijednosti pH u uzorcima procjedne vode prikupljenim na pozicijama A (WL – 10), B (WL – 20, WL – 24) i C (WL – 36) odgovaraju dozvoljenim MDK vrijednostima prema Pravilniku, dok ostali uzorci nisu sukladni. Svi dobiveni rezultati analize nitrata nalaze se unutar dozvoljenih MDK vrijednosti prema Pravilniku.

Tablica 4.6. Rezultati kemijskih analiza uzoraka vode prikupljenih iz tlačnih lizimetara uzorkovanih 28.05.2021.

Oznaka	Pozicija	Repeticija	Red/ međured	pH 25°C	E.C. mS m ⁻¹	NO ₃ ⁻ mg L ⁻¹
WL - 2	A	I	red	6,1	11,1	<0,35
WL - 4	A	I	međured	6,1	15,2	<0,35
WL - 6	A	II	red	6,3	17,7	<0,35
WL - 8	A	II	međured	6,2	15,5	<0,35
WL - 10	A	III	red	6,4	22,8	<0,35
WL - 12	A	III	međured	6,1	13,5	<0,35
WL - 14	B	I	red	6,5	20,3	3,46
WL - 16	B	I	međured	6,3	14,3	<0,35
WL - 18	B	II	red	6,4	14,7	<0,35
WL - 20	B	II	međured	6,2	13,1	<0,35
WL - 22	B	III	red	6,0	11,8	<0,35
WL - 24	B	III	međured	6,0	12,3	<0,35
WL - 26	C	I	red	6,5	21,8	<0,35
WL - 28	C	I	međured	6,0	11,4	0,69
WL - 30	C	II	red	6,5	16,7	6,43
WL - 32	C	II	međured	6,2	13,1	6,60
WL - 34	C	III	red	6,1	10,3	<0,35
WL - 36	C	III	međured	6,2	13,2	<0,35

Analiza uzoraka vode, uzorkovanih 28.05.2021. (Tablica 4.6.) pokazala je da se raspon vrijednosti pH, pri temperaturi od 25 °C, kreće od 6,0 do 6,5, dok je prosječan pH svih uzoraka 6,2. E.C. uzoraka vode u rasponu je vrijednosti od 10,3 do 22,8 mS/m, dok prosječna E.C. svih uzoraka iznosi 15 mS/m. Koncentracije NO₃⁻ iznose od 0,35 do 6,6 mg/l, a prosječna koncentracija NO₃⁻ svih uzoraka iznosi 4,3 mg/l. Prosječna vrijednost koncentracije NO₃⁻ na vrhu padine (pozicija A) je manja od 0,35 mg/l, na sredini padine (pozicija B) je 3,5 mg/l, a na dnu padine (pozicija C) je 4,6 mg/l.

Usporedbom dobivenih rezultata sa MDK vrijednostima iz Pravilnika o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće zaključujemo da od ukupno 18 analiziranih uzoraka vode samo njih 3 (uzorci sa WL – 14, WL – 26 i WL – 30) ima pH unutar dozvoljenih graničnih vrijednosti. Ostali uzorci imaju niži pH od propisanog. Svi dobiveni rezultati analize nitrata nalaze se unutar dozvoljenih MDK vrijednosti prema Pravilniku.

Tablica 4.7. Rezultati kemijskih analiza uzoraka vode prikupljenih iz tlačnih lizimetara uzorkovanih 30.06.2021.

Oznaka	Pozicija	Repeticija	Red/ međured	pH 25°C	E.C. mS m ⁻¹	NO ₃ ⁻ mg L ⁻¹
WL-2	A	I	red	6,2	27,7	<0,35
WL-4	A	I	međured	6,1	18,4	<0,35
WL-8	A	II	međured	6,1	14,9	1,41
WL-10	A	III	red	6,2	18,5	0,75
WL-16	B	I	međured	6,4	19,4	1,97
WL-24	B	III	međured	6,2	15,0	3,94

Tablica 4.8. Rezultati kemijskih analiza uzoraka vode prikupljenih iz tlačnih lizimetara uzorkovanih 26.07.2021.

Oznaka	Pozicija	Repeticija	Red/ međured	pH 25°C	E.C. mS m ⁻¹	NO ₃ ⁻ mg L ⁻¹
WL-2	A	I	red	6,2	27,7	<0,35
WL-4	A	I	međured	6,1	18,4	<0,35
WL-8	A	II	međured	6,1	14,9	1,41

Analiza uzoraka vode, uzorkovanih 30.06.2021. (Tablica 4.7.) i 26.07.2021. (Tablica 4.8.), zbog nedovoljne količine oborina, provedena je samo na pozicijama A i B (vrhu i sredini padine). pH analiziranih uzoraka kreće se u rasponu od 6,1 do 6,4, s prosječnim pH od 6,2. EC uzoraka vode u rasponu je vrijednosti od 14,9 do 27,7 mS/m, dok prosječna EC svih uzoraka iznosi 19,4 mS/m. Prosječna koncentracija NO₃⁻, izmjerena u oba mjeseca, na vrhu padine (pozicija A) iznosi 1,19 mg/l, a na sredini padine (pozicija B) 3 mg/l.

Usporedbom dobivenih rezultata sa MDK vrijednostima iz Pravilnika o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće vidljivo je da niti jedan analizirani uzorak vode prikupljen u lipnju i srpnju nema pH vrijednost unutar dozvoljenih granica. Svi uzorci imaju niži pH od propisanog. Dobiveni rezultati analize nitrata nalaze se unutar dozvoljenih MDK vrijednosti prema Pravilniku.

Analiza uzoraka vode nije provedena u kolovozu, rujnu i listopadu 2021.

Tablica 4.9. Rezultati kemijskih analiza uzoraka vode prikupljenih iz tlačnih lizimetara uzorkovanih 30.11.2021.

Oznaka	Pozicija	Repeticija	Red/ međured	pH 25°C	E.C. mS m ⁻¹	NO ₃ ⁻ mg L ⁻¹
WL-2	A	I	red	6,3	19,1	12,75
WL-4	A	I	međured	6,3	14,8	10,12
WL-6	A	II	red	6,7	25,7	9,37
WL-8	A	II	međured	6,2	12,7	5,18
WL-10	A	III	red	6,7	32,9	2,41
WL-12	A	III	međured	6,1	17,6	19,90
WL-16	B	I	međured	6,4	22,4	19,05
WL-18	B	II	red	6,6	19,4	2,49
WL-20	B	II	međured	6,5	20,2	4,31
WL-22	B	III	red	6,5	24,2	33,32
WL-24	B	III	međured	6,6	24,9	20,71
WL-26	C	I	red	6,9	37,4	2,61
WL-30	C	II	red	6,8	46,2	97,78
WL-32	C	II	međured	6,7	31,0	11,75
WL-34	C	III	red	6,9	44,6	46,01
WL-36	C	III	međured	6,1	25,0	6,99

Analiza uzoraka vode, uzorkovanih 30.11.2021. (Tablica 4.9.) pokazala je da se raspon vrijednosti pH, pri temperaturi od 25 °C, kreće od 6,1 do 6,9, dok prosječna vrijednost iznosi 6,5. E.C. uzoraka vode u rasponu je vrijednosti od 12,7 do 46,2 mS/m, dok prosječna vrijednost svih uzoraka iznosi 26,1 mS/m. Koncentracije NO₃⁻ iznose od 2,41 do 97,8 mg/l, a prosječna koncentracija NO₃⁻ svih uzoraka iznosi 4,3 mg/l. Prosječna koncentracija NO₃⁻ nitrata na vrhu padine (pozicija A) iznosi 10 mg/l, na sredini padine (pozicija B) je 16 mg/l, a na dnu padine (pozicija C) 33 mg/l.

Usporedbom dobivenih rezultata sa MDK vrijednostima iz Pravilnika o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće zaključujemo da svi analizirani uzorci vode imaju pH unutar graničnih vrijednosti, osim uzoraka uzetih na poziciji WL – 2, WL – 4, WL – 8, WL – 12, WL – 16 i WL – 36 koji imaju pH niži od dozvoljenog. Uzorak vode uzet na poziciji C (WL – 30) ima koncentraciju nitrata veću (97,78 mg/l) od propisane Pravilnikom. Koncentracije nitrata u ostalim uzorcima nalaze se unutar propisane granice.

Tablica 4.10. Rezultati kemijskih analiza uzoraka vode prikupljenih iz tlačnih lizimetara uzorkovanih 27.12.2021.

Oznaka	Pozicija	Repeticija	Red/ međured	pH 25°C	E.C. mS m ⁻¹	NO ₃ ⁻ mg L ⁻¹
WL - 2	A	I	red	6,7	16,1	5,97
WL - 4	A	I	međured	6,4	13,4	8,62
WL - 6	A	II	red	6,4	19,1	6,60
WL - 8	A	II	međured	6,4	9,7	2,10
WL - 10	A	III	red	6,6	14,4	0,30
WL - 12	A	III	međured	6,6	16,0	7,95
WL - 14	B	I	red	6,8	20,9	6,79
WL - 16	B	I	međured	6,7	14,5	16,44
WL - 18	B	II	red	6,7	12,3	1,19
WL - 20	B	II	međured	6,6	13,1	0,45
WL - 22	B	III	red	6,6	16,7	23,28
WL - 24	B	III	međured	6,4	13,3	4,23
WL - 26	C	I	red	6,8	23,3	0,48
WL - 28	C	I	međured	6,8	17,8	20,42
WL - 30	C	II	red	7,0	37,1	90,47
WL - 32	C	II	međured	6,9	19,2	6,10
WL - 34	C	III	red	6,9	28,0	36,31
WL - 36	C	III	međured	6,9	14,6	8,77

Analiza uzoraka vode, uzorkovanih 27.12.2021. (Tablica 4.10.) pokazala je da se raspon vrijednosti pH, pri temperaturi od 25 °C, kreće od 6,4 do 7,0, dok prosječna vrijednost svih uzoraka iznosi 6,7. E.C. uzoraka vode u rasponu je vrijednosti od 9,7 do 37,1 mS/m, dok prosječna vrijednost svih uzoraka iznosi 18 mS/m. Koncentracije NO₃⁻ kreću se od 0,3 do 90,47 mg/l, a prosječna koncentracija NO₃⁻ svih uzoraka iznosi 14 mg/l. Prosječna koncentracija NO₃⁻ na vrhu padine (pozicija A) iznosi 5,3 mg/l, na sredini padine (pozicija B) je 8,7 mg/l, a na dnu padine (pozicija C) 27 mg/l.

Usporedbom dobivenih rezultata sa MDK vrijednostima iz Pravilnika o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće zaključujemo da svi analizirani uzorci vode imaju pH unutar graničnih vrijednosti, osim uzoraka uzetih na poziciji WL – 2, WL – 4, WL – 6, WL – 8, koji imaju pH niži od dozvoljenog. Uzorak vode uzet na poziciji C (WL – 30) ima koncentraciju nitrata veću (90,47 mg/l) od propisane Pravilnikom, a približna koncentracija, na istom mjestu, izmjerena je i u prethodnom mjesecu. Koncentracije nitrata u ostalim uzorcima nalaze se unutar propisanih vrijednosti.

Tablica 4.11. Rezultati kemijskih analiza uzoraka vode prikupljenih iz tlačnih lizimetara uzorkovanih 27.01.2022.

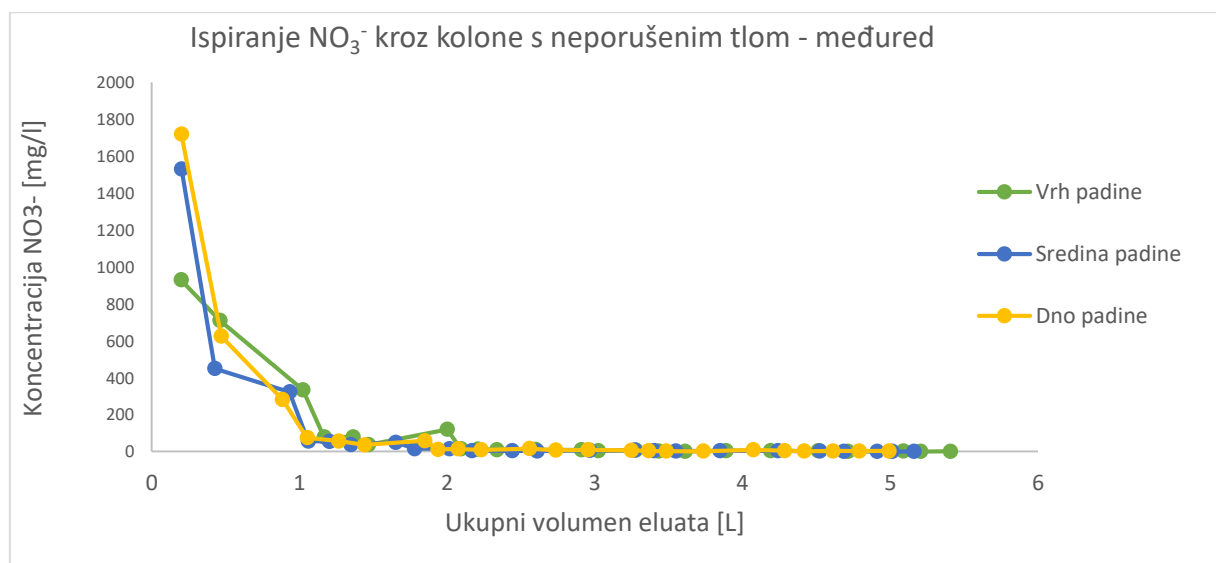
Oznaka	Pozicija	Repeticija	Red/ međured	pH 25°C	E.C. mS m ⁻¹	NO ₃ ⁻ mg L ⁻¹
WL - 2	A	I	red	6,3	17,0	0,00
WL - 4	A	I	međured	6,4	15,0	0,00
WL - 6	A	II	red	6,3	16,0	0,00
WL - 8	A	II	međured	6,1	14,0	0,00
WL - 10	A	III	red	7,0	17,0	0,00
WL - 12	A	III	međured	6,2	14,0	4,10
WL - 14	B	I	red	7,1	16,0	0,00
WL - 16	B	I	međured	6,8	13,0	0,00
WL - 18	B	II	red	6,9	13,0	0,00
WL - 20	B	II	međured	6,7	14,0	0,00
WL - 22	B	III	red	7,2	19,0	10,80
WL - 24	B	III	međured	6,4	14,0	0,00
WL - 26	C	I	red	6,7	22,0	0,00
WL - 28	C	I	međured	6,6	21,0	11,70
WL - 30	C	II	red	6,8	32,0	72,50
WL - 32	C	II	međured	6,7	23,0	0,00
WL - 34	C	III	red	6,8	24,0	18,80
WL - 36	C	III	međured	6,1	11,0	0,00

Analiza uzoraka vode, uzorkovanih 27.01.2022. (Tablica 4.11.) pokazala je da se raspon vrijednosti pH, pri temperaturi od 25 °C, kreće od 6,1 do 7,2, dok prosječna vrijednost svih uzoraka iznosi 6,6. E.C. uzoraka vode u rasponu je vrijednosti od 11 do 32 mS/m, dok prosječna E.C. svih uzoraka iznosi 17,9. Koncentracije NO₃⁻ iznose od 0 do 72,5 mg/l, a prosječna koncentracija NO₃⁻ svih uzoraka iznosi 6,9 mg/l. Prosječna koncentracija NO₃⁻ na vrhu padine (pozicija A) iznosi 0,7 mg/l, na sredini padine (pozicija B) je 1,8 mg/l, a na dnu padine (pozicija C) 17,2 mg/l.

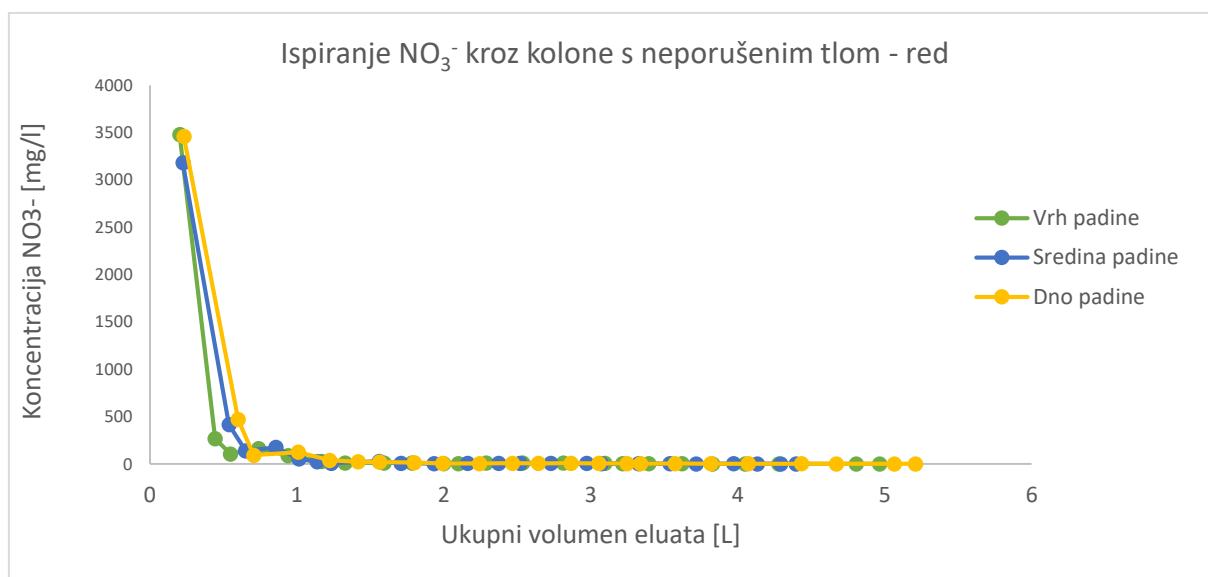
Usporedbom dobivenih rezultata sa MDK vrijednostima iz Pravilnika o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće zaključujemo da svi analizirani uzorci vode imaju pH unutar graničnih vrijednosti, osim uzoraka uzetih na poziciji WL – 2, WL – 4, WL – 6, WL – 8, WL – 12 i WL – 24 koji imaju pH niži od dozvoljenog. Uzorak vode uzet na poziciji C (WL – 30) ima koncentraciju nitrata veću (72,50 mg/l) od propisane Pravilnikom, a koncentracija veća od MDK, na istom mjestu, izmjerena je i u prethodna dva mjeseca. Koncentracije nitrata u ostalim uzorcima nalaze se unutar propisanih vrijednosti.

Tablica 4.12. Rezultati analize uzoraka eluata (22.01.2022.) ispranih iz kolona tla prikupljenih u međurednom i rednom prostoru vinograda

Međured	Koncentracija NO ₃ ⁻ [mg/l]			Red	Koncentracija NO ₃ ⁻ [mg/l]		
Pozicija	A	B	C	Pozicija	A	B	C
930	1530	1720		3480	3180	3460	
334,21	322,81	282,13		266,57	414,39	468,67	
78,72	56,39	74,9		104,57	139,05	91,01	
79,03	54,11	56,63		163,31	173,75	124,13	
36,6	36,88	36,07		88,27	53,47	37,10	
119,89	49,9	58,7		26,68	23,01	21,53	
14,56	15,26	11,77		8,32	7,31	18,25	
13,4	14,82	14,11		10,35	26,75	13,85	
10,17	4,84	8,9		9,70	7,11	5,65	
10,39	4,14	16,29		2,26	2,91	3,68	
8,85	2,87	6,9		3,06	6,66	7,54	
4,07	5,28	8,86		9,44	5,79	6,07	
7,05	7,12	6,59		11,01	4,57	7,13	
3,12	3,53	4,14		8,59	6,14	5,03	
0,65	3,06	2,31		5,15	5,06	4,06	
4,73	4,27	1,75		1,28	1,83	2,04	
3,92	3,89	8,67		1,73	2,87	3,72	
3,86	2,02	4,69		1,25	1,55	2,63	
1,53	0,89	2,41		0,76	1,14	2,08	
2,01	1,1	3,17		0,47	1,26	1,79	
0,51	0,56	2,7		0,12	0,50	0,92	
0,96	0,56	2,83		0,02	0,33	1,05	
				0,00	0,25	0,23	



Graf 4.1. Koncentracija ispranog NO₃⁻ kroz kolonu s neporušenim tlom u ovisnosti o ukupnom volumenu eluata i položaju na padini (vrh, sredina i dno padine) u međurednom prostoru vinograda



Graf 4.2. Koncentracija ispranog NO_3^- kroz kolonu s neporušenim tlom u ovisnosti o ukupnom volumenu eluata i položaju na padini (vrh, sredina i dno padine) u rednom prostoru vinograda

Analiza prikupljenih eluata ispranih iz kolona tla iz međurednog prostora vinograda (Tablica 4.12.) pokazala je da se raspon koncentracije NO_3^- iz eluata ispranog iz kolone uzorkovane sa vrha padine (pozicija A) kreće u rasponu od 0,51 do 930 mg/l, dok prosječna koncentracija iznosi 110,57 mg/l. Koncentracija NO_3^- iz eluata ispranog iz kolone uzorkovane sa sredine padine (pozicija B) kreće se u rasponu od 0,56 do 1530 mg/l, dok prosječna koncentracija iznosi 113,50 mg/l. Koncentracija NO_3^- iz eluata ispranog iz kolone uzorkovane sa dna padine (pozicija C) kreće se u rasponu od 1,75 do 1720 mg/l, dok prosječna koncentracija iznosi 125,46 mg/l.

Analiza prikupljenih eluata ispranih iz kolona tla iz rednog prostora vinograda (Tablica 4.12.) pokazala je da se raspon koncentracije NO_3^- iz eluata ispranog iz kolone uzorkovane sa vrha padine (pozicija A) kreće u rasponu od 0,00 do 3480 mg/l, dok prosječna koncentracija iznosi 182,74 mg/l. Koncentracija NO_3^- iz eluata ispranog iz kolone uzorkovane sa sredine padine (pozicija B) kreće se u rasponu od 0,25 do 3180 mg/l, dok prosječna koncentracija iznosi 176,77 mg/l. Koncentracija NO_3^- iz eluata ispranog iz kolone uzorkovane sa dna padine (pozicija C) kreće se u rasponu od 0,23 do 3460 mg/l, dok prosječna koncentracija iznosi 186,44 mg/l.

Promatrajući rezultate analiza eluata ispranih iz međurednog (Graf 4.1.) i rednog (Graf 4.2.) prostora vinograda, vidljivo je da su na početku ispiranja zabilježene najviše koncentracije NO_3^- , a na kraju ispiranja najniže. Ukupno, najviša koncentracija NO_3^- isprana je iz kolone tla uzorkovane sa dna padine u rednom prostoru vinograda koncentracije 4288,17 mg/l, a najniža iz kolone tla uzorkovane sa vrha padine u međurednom prostoru vinograda iznosa 2653,78 mg/l. Zaključujemo, veći pronos nitrata zabilježen je u kolonama tla prikupljenim u rednom, nego u međurednom prostoru vinograda.

Rezultati analize procjedne vode dobivene u kontroliranim uvjetima u laboratoriju slažu se sa rezultatima analize procjedne vode prikupljene u lizimetrima na terenu. U oba slučaja, najviše koncentracije nitrata zabilježene su u uzorcima procjedne vode isprane s dna padine.

Tablica 4.13. Statistički obrađeni rezultati kemijskih analiza uzoraka vode prikupljenih iz tlačnih lizimetara, za razdoblje od 26.02.2021. do 27.01.2022.

	Pozicija	pH 25°C	E.C. mS m ⁻¹	NO ₃ ⁻
	A	6,4 a	16,6 b	2,87 b
	B	6,5 a	15,9 b	4,60 b
	C	6,5 a	20,8 a	14,99 a
	<i>Statistička značajnost*</i>	<i>p=0,08**</i>	<i>p<0,01</i>	<i>p<0,01</i>
<i>Min</i>	A	6,0	9,7	<0,35
	B	6,0	10,2	<0,35
	C	6,0	9,8	<0,35
<i>Max</i>	A	7,9	32,9	19,90
	B	7,2	24,9	33,32
	C	7,1	46,2	97,78
<i>Standardna devijacija</i>	A	0,3	4,4	4,24
	B	0,3	3,7	7,86
	C	0,3	10,2	26,91
<i>Standardna pogreška</i>	A	0,1	0,7	0,64
	B	0,0	0,6	1,29
	C	0,1	1,8	4,91

U tablici 4.13. prikazani su statistički obrađeni rezultati kemijskih analiza uzoraka vode prikupljenih iz tlačnih lizimetara, za razdoblje od 26.02.2021. do 27.1.2022. Rezultati statističke obrade podataka prikazani su s obzirom na položaj uzorkovanja na padini – vrh, sredina i dno padine.

Statistički značajna razlika u koncentraciji s obzirom na položaj na padini utvrđena je za E.C. i NO₃⁻, dok za pH nije utvrđena statistički značajna razlika između srednjih vrijednosti, ali statistički pokazatelji upućuju na to da bi se statistički značajna razlika trebala moći utvrditi kroz naredna razdoblja mjerenja (odnosno, povećanjem broja mjerenja). Najviše vrijednosti E.C. i koncentracije NO₃⁻ zabilježene su na dnu padine, dok je najviši pH izmjeren na vrhu padine. Najniža vrijednost E.C. izmjerena je na sredini padine, a najniža koncentracija NO₃⁻ na vrhu padine.

Iz navedenih rezultata možemo zaključiti da nagib terena, odnosno položaj lizimetra na padini iz kojega se vršilo uzorkovanje procjedne vode ima statistički značajan utjecaj na koncentraciju nitrata. Fizikalno-kemijske značajke tla uz pad terena te hidraulika tla, kao i primijenjena gnojidba vjerojatno su bili najznačajniji faktori koji su utjecali na koncentraciju nitrata u procjednoj vodi te njihovu nejednaku distribuciju s obzirom na položaj na padini, odnosno s obzirom na to jesu li uzorci procjedne vode uzeti na vrhu, sredini ili dnu padine.

Prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji koncentracija nitrata u vodi za piće ne smije prelaziti 50 mg/l. Europska unija, također, propisuje istu maksimalno dozvoljenu koncentraciju nitrata u vodi za piće kao i Svjetska zdravstvena organizacija. Naši dobiveni rezultati uzoraka vode za mjesec studeni (97,78 mg/l) i prosinac (90,47 mg/l) 2021. i siječanj (72,50 mg/l) 2022. prelaze propisane dopuštene koncentracije. Preporučena dopuštena koncentracija nitrata u vodi za piće, prema Europskoj uniji, iznosi 5,6 mg/l. Prosječna vrijednosti nitrata iz uzoraka vode uzorkovane od veljače do srpnja iznosi 2,3 mg/l, što je u skladu s europskim preporukama. Američka agencija za zaštitu okoliša te japanske i kanadske ekološke organizacije navode kao maksimalnu koncentraciju nitrata u podzemnoj vodi 10 mg/l (Huno i sur., 2018.; Rahmati i sur., 2015.), što znači da naši dobiveni rezultati za studeni, prosinac i siječanj (prosječna koncentracija nitrata 12,88 mg/l) ne bi bili sukladni prema njihovim propisima.

Dinamika ispiranja nitrata kroz profil tla prati dinamiku kretanja vode. Stoga, u razdoblju velikih oborina najveća koncentracija nitrata prisutna je u dubljim slojevima tla. Također, Quiroga-Garza i sur. (2001.) navode da je pronos nitrata u dublje slojeve tla brži ako gornji slojevi imaju lakšu teksturu. Stoga, u razdoblju velikih oborina i hladnih mjeseci (jeseni i zime) najveća koncentracija nitrata prisutna je u dubljim slojevima tla (Romić i sur., 2003.). Filipović i sur. (2015.) u svom istraživanju navode da je ukupno najviša koncentracija nitrata u tlu izmjerena na dnu profila tla (dubina 70-100 cm). Kulaš i sur. (2021.) svojim istraživanjem utvrđuju da su najveće koncentracije nitrata u podzemnim vodama prisutne tijekom hladnijih mjeseci i razdoblja velikih oborina. Najniže koncentracije nitrata prisutne su tijekom toplih mjeseci i izostanka oborina. Tako su najvišu koncentraciju nitrata izmjerili u ožujku (38,4 mg/l), a najnižu u lipnju (0,62 mg/l). To potvrđuju i rezultati našeg istraživanja iz kojih je jasno vidljivo da je tijekom zimskih mjeseci najviša koncentracija nitrata na dnu padine, dok je u ljetnim mjesecima najniža. Hanson i sur. (2006.) donose rezultate pronosa nitrata koji su se putem fertigacije našli u tlu. Zaključuju da je samo u trenutku navodnjavanja u gornjem profilu tla (do 30 cm dubine) prisutna viša koncentracija nitrata. Ubrzo nakon završetka navodnjavanja pada i koncentracija nitrata u gornjem profilu tla. Slijedi procjeđivanje nitrata u dublje slojeve, gdje je na dubini od 150 cm, 28 dana od prestanka fertigacije, zabilježena najviša koncentracija nitrata (80 mg/l). Navedeno ponovno dovodi do zaključka da je koncentracija nitrata najviša u dubljem sloju tla.

Bubalo i sur. (2014.) svojim istraživanjem zaključuju da se od ukupno unesenog dušika u tlo čak 32% procijedi u dublje slojeve tla, što predstavlja veliku opasnost za onečišćenje podzemnih voda. Kako bi osigurali čistu podzemnu vodu i zdrav okoliš potrebno je provoditi mjere koje utječu na smanjenje koncentracije nitrata. U svrhu smanjenja pronosa nitrata kroz profil tla do podzemne vode može se koristiti malč koji

se postavlja na samu poljoprivrednu površinu. Filipović i sur. (2016.) proveli su istraživanje u kojem su simulacije pokazale da je pronos nitrata kroz profil tla brži u slučaju kada površina nije prekrivena plastičnim malčom. Razlog sporijeg pronosa nitrata kroz tlo čija je površina prekrivena malčom je taj što manja količina oborina ulazi u samu površinu tla. Cui i sur. (2020.) navode da i travnati pokrov, kao i plastični malč smanjuju pronos nitrata kroz tlo i tako smanjuju onečišćenje podzemnih voda.

5. Zaključak

U ovom radu analizirao se pronos nitrata na padinskom tlu pomoću lizimetara i u kontroliranim uvjetima tijekom 2021. i prvog mjeseca 2022. godine. Analize uzoraka vode nisu provedene jedino u kolovozu, rujnu i listopadu 2021. zbog nepovoljnih klimatskih uvjeta. Visoke temperature i nedovoljna količina oborina rezultirale su nedovoljnom količinom sakupljene vode u lizimetrima za provedbu analize.

Analizirane su razlike u pronosu nitrata obzirom na poziciju na padini: vrh, sredina i dno padine. Nitrati u uzorcima vode iz tlačnih lizimetara određeni su spektrofotometrijski primjenom metode segmentiranog protoka na ionskom analizatoru vode. Koncentracija nitrata iz uzoraka procjedne vode dobivene iz kolona s tlom u kontroliranim uvjetima mjerena je multiparametarskim fotometrom. Također, provedena je i fizikalno-kemijska analiza tla.

Najviše odstupanja od MDK vrijednosti navedenih u Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (NN 47/08) zabilježeno je za pH. Vrijednosti koje se odnose na koncentraciju nitrata bile su unutar dozvoljenih granica propisanih Pravilnikom, osim u studenom i prosincu 2021. te siječnju 2022. Tada su koncentracije nitrata uvelike premašivale dozvoljene granice.

Najviša koncentracija nitrata isprana je iz kolone tla uzorkovane sa dna padine, a najniža iz kolone tla uzorkovane s vrha padine. Pronos nitrata zabilježen u kolonama tla prikupljenim u rednom prostoru vinograda veći je od pronosa nitrata u međurednom prostoru vinograda.

Nakon provedenog istraživanja utvrđena je statistički značajna razlika u koncentraciji nitrata s obzirom na položaj na padini. Najviše koncentracije nitrata bile su na dnu padine, a najniže na vrhu. Isti zaključak dobiven je i za električnu vodljivost. Za pH nije utvrđena statistički značajna razlika između srednjih vrijednosti, ali statistički pokazatelji upućuju na to da bi se statistički značajna razlika trebala moći utvrditi kroz naredna razdoblja mjerenja.

U svrhu zaštite podzemnih voda, kao izvora pitke vode, potrebno je sve više pažnje posvetiti očuvanju zdravog okoliša. Pravilna i uravnotežena gnojidba, kao i primjena sredstava za zaštitu bilja ključna je za osiguranje kvalitetne i zdrave podzemne vode.

6. Popis literature

1. AccuWeather (2022). AccuWeather: Local, National, & Global Daily Weather Forecast. <https://www.accuweather.com/> - pristup 01.06.2022.
2. Almasri M.N., Kaluarachchi J.J. (2007). Modeling nitrate contamination of groundwater in agricultural watersheds. *Journal of Hydrology*, 343, 211-229.
3. Amundson R. (2022). Soil biogeochemistry and the global agricultural footprint. *Soil Security*, 6, 100022.
4. Baleta J., Cerinski D., Novak T. (2020). Kruženje dušika u prirodi. *Skok u Znanost*. Popularan rad.
5. Bubalo M., Romić D., Zovko M., Kuspilić N. (2014). Agricultural Impact on Groundwater Vulnerability to Nitrate in Northern Croatia. *Agriculturae Conspectus Scientificus*, 79 (1), 23-29.
6. Cui M., Zeng L., Qin W., Feng J. (2020). Measures for reducing nitrate leaching in orchards: A review. *Environmental Pollution*, 236 (B).
7. De Vries W., Schulte-Uebbing L., Kros H., Cees Voogd J., Louwagie G. (2021). Spatially explicit boundaries for agricultural nitrogen inputs in the European Union to meet air and water quality targets, *Science of The Total Environment*, 786, 147283.
8. de Vries W., Wamelink G.W.W., Dobben H., Kros J., Reinds G.J., Mol-Dijkstra J.P., Smart S.M., Evans C.D., Rowe E.C., Belyazid S., Sverdrup H.U., Hinsberg A., Posch M., Hettelingh J.P., Spranger T., Bobbink R. (2010). Use of dynamic soil-vegetation models to assess impacts of nitrogen deposition on plant species composition: an overview. *Ecol Appl*, 20, 60-79.
9. DHMZ (2022). Državni hidrometeorološki zavod. https://meteo.hr/podaci.php?section=podaci_vrijeme¶m=oborina – pristup 01.06.2022.
10. EC (2022). European Commission. https://european-union.europa.eu/institutions-law-budget/institutions-and-bodies/institutions-and-bodies-profiles/european-commission_hr - pristup: 10.05.2022.
11. FAO (2022). Food and Agriculture Organization of the United Nations. <http://www.fao.org/home/en/> – pristup 15.06.2022.
12. Filipović V. (2015). Modeliranje pronosa tvari u nesaturiranoj zoni tla. Voda u agroekosustavu. Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet. Zagreb.
13. Filipović V., Defterdarović J., Krevh V., Filipović, L., Ondrašek G., Kranjčec F., Magdić I., Rubinić V., Stipičević S., Mustać I. i sur. (2022). Estimation of Stagnosol Hydraulic Properties and Water Flow Using Uni- and Bimodal Porosity Models in Erosion-Affected Hillslope Vineyard Soils. *Agronomy*, 12, 33.
14. Filipović V., Romić D., Romić M., Borošić J., Filipović L., Mallmann F.J.K., Robinson D.A. (2016). Plastic mulch and nitrogen fertigation in growing vegetables modify soil temperature, water and nitrate dynamics: Experimental results and a modeling study. *Agricultural water management*, 176, 100-110.

15. Filipović V., Toor G.S., Ondrašek G., Kodešová R. (2015). Modeling water flow and nitrate–nitrogen transport on golf course under turfgrass. *Journal of Soils and Sediments*, 15 (8), 1847–1859.
16. Galloway J.N., Townsend A.R., Erismann J.W., Bekunda M., Cai Z., Freney J.R., Martinelli L.A., Seitzinger S.P., Sutton M.A. (2008). Transformation of the nitrogen cycle: recent trends, questions, and potential solutions. *Science*, 320, 889-892.
17. Gärdenäs A., Hopmans J.W., Hanson B.R., Šimunek J., (2005). Two dimensional modelling of nitrate leaching for different fertigation strategies under micro irrigation. *Agric Water Manage*, 74, 219-242.
18. Groh J., Stumpp C., Lücke A., Pütz T., Vanderborght J., Vereecken H. (2018). Inverse Estimation of Soil Hydraulic and Transport Parameters of Layered Soils from Water Stable Isotope and Lysimeter Data. *Vadose Zone Journal*.
19. Hanson B.R., Šimunek J., Hopmans J.W. (2006). Evaluation of urea–ammonium–nitrate fertigation with drip irrigation using numerical modeling. *Agricultural water management*, 86, 102–113.
20. Hanson B.R., Šimunek J., Hopmans J.W. (2006). Numerical modeling of urea–ammonium–nitrate fertigation under microirrigation. *Agricultural Water*, 86, 102-113.
21. Hillel D. (2013.). *Fundamentals of Soil Physics*. Elsevier.
22. HRN EN 27888:2008 (2008). *Kakvoća vode – Određivanje električne vodljivosti* (ISO 7888:1985; EN 27888:1993). Internacionalni standard, Hrvatski zavod za norme, Zagreb, Hrvatska.
23. HRN EN ISO 10523:2012 (2012). *Kvaliteta vode – Određivanje pH vrijednosti* (ISO 10523:2008; EN ISO 10523:2012). Internacionalni standard, Hrvatski zavod za norme, Zagreb, Hrvatska.
24. HRN EN ISO 13395:1998 (1998). *Kakvoća vode – Određivanje nitritnog i nitratnog dušika i njihove sume s protočnom analizom i spektrometrijskom metodom* (ISO 13395:1996; EN ISO 13395:1996).
25. Huno S.K.M., Rene E.R., van Hullebusch E.D., Annachhatre A.P. (2018). Nitrate removal from groundwater: a review of natural and engineered processes. *Aqua*, 67 (8), 885–902.
26. Husnjak S. (2014.). *Sistematika tala Hrvatske*. Hrvatska sveučilišna naklada. Zagreb
27. Jury W.A. i Horton R. (2014.). *Soil Physics*, 6th edition.
28. Kampbell D.H., An Y.J., Jewell K.P., Masoner J.R. (2003). Groundwater quality surrounding Lake Texoma during short-term drought conditions. *Environ Pollut*, 125, 183-191.
29. Karlović I., Posavec K., Larva O., Marković T. (2022). Numerical groundwater flow and nitrate transport assessment in alluvial aquifer of Varaždin region, NW Croatia. *Journal of Hydrology: Regional Studies*, 41, 101084.
30. Kulaš A., Marković T., Žutinić P., Kajan K., Karlović I., Orlić S., Keskin E., Filipović V., Gligora Udovc M. (2021). Succession of Microbial Community in a Small Water Body within the Alluvial Aquifer of a Large River. *Water*, 13, 115.
31. Ledoux E., Gomez E., Monget J.M., Viavattene C, Viennot P., Ducharme A., Benoit M., Mignolet C, Schott C, Mary B. (2007). Agriculture and groundwater nitrate

- contamination in the Seine basin. The STICS-MODCOU modelling chain. *Science of the Total Environment*, 375(1-3), 33-47.
32. Leip A., Britz W., Weiss F., De Vries W. (2011). Farm, land, and soil nitrogen budgets for agriculture in Europe calculated with CAPRI. *Environ Pollut*, 159, 3243-3253.
 33. Martínez-Espinosa C., Sauvage S., Al Bitar A., Green P.A., Vörösmarty C.J., Sánchez-Pérez J.M. (2020). Denitrification in wetlands: A review towards a quantification at global scale. *Science of The Total Environment*, (1), 754-769.
 34. NN 47/2008 (2022.). Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2008_04_47_1593.html - pristup: 14.06.2022.
 35. 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*, 4, 173-188.
 36. Quiroga-Garza H.M., Picchioni G.A., Remmenga M.D. (2001). Bermudagrass fertilized with slow-release nitrogen sources. I. Nitrogen uptake and potential leaching losses. *Journal of Environmental Quality*, 30, 440-448.
 37. Rahmati O., Samani A.N., Mahmoodi N., Mahdavi M. (2015). Assessment of the contribution of fertilizers to nitrate pollution of groundwater in western iran (case study: ghorveh-dehgolan aquifer). *Water Qual Expo Health*, 7 (2), 143-151.
 38. Ravnjak B. (2016). Uloga nitrofiksirajućih bakterija *Azotobacter* spp. i *Azospirillum* spp. u biljnoj proizvodnji, diplomski rad, Agronomski fakultet, Zagreb.
 39. Rivett M.O., Smith J.W.N., Buss S.R., Morgan P. (2007). Nitrate occurrence and attenuation in the major aquifers of England and Wales. *Engineering Geology and Hydrogeology*, 40, 335-352.
 40. Romić D., Romić M., Borošić J., Poljak M. (2003). Mulching decreases nitrate leaching in bell pepper (*Capsicum annuum* L.) cultivation. *Agricultural Water Management*, 60, 87-97.
 41. Rudish M., Kettering J., Arnhold S., Huwe B. (2013). Modeling water flow in a plastic mulched ridge cultivation system on hillslopes affected by South Korean summer monsoon. *Agricultural Water*, 116, 204-217.
 42. Schelle H., Durner W., Iden S.C., Fank J. (2013). Simultaneous estimation of soil hydraulic and root distribution parameters from lysimeter data by inverse modeling. *Procedia Environmental Sciences*, 19, 564-573.
 43. Sraka M. (2013). Fizika tla. (Interna skripta). Sveučilište u Zagrebu. Agronomski fakultet. Zagreb. 39-65.
 44. Šimunek J., van Genuchten M.Th., Šejna M. (2006). The HYDRUS software package for simulating two - and three-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably saturated media. Technical Manual, version 1.0
 45. Šimunić I. (2013). Uređenje voda, Hrvatska sveučilišna naklada, Zagreb, 41-49.
 46. UN (2022). United Nations. <https://www.un.org/en/> - pristup: 10.05.2022.
 47. Wakida F.T., Lerner D.N. (2005). Non-agricultural sources of groundwater nitrate: a review and case study. *Water Research*, 39 (1), 3-16.

48. Weihermüller L., Siemens J., Deurer M., Knoblauch S., Rupp H., Göttlein A., Pütz, T. (2007). In Situ Soil Water Extraction: A Review. *Journal of Environmental Quality*, 36(6), 1735–1748.
49. WHO (2022). World Health Organization. <https://www.who.int/> - pristup: 27.06.2022.