

Naručitelj

Hrvatske vode

Ulica grada Vukovara 220, Zagreb



**PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA PRONOSA ONEČIŠĆIVAČA
(NITRATI, FOSFATI, PESTICIDI, TEŠKI METALI) IZ POLJOPRIVREDE
U RAZLIČITIM AGROEKOLOŠKIM UVJETIMA**

Izvoditelj

Sveučilišta u Zagrebu Agronomski fakultet

Svetošimunska cesta 25, Zagreb



Podizvoditelj

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada

Ksaverska cesta 2, Zagreb



Zagreb, 2019.

Institucije i timovi za izradu:



Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet

Prof.dr.sc. Gabrijel Ondrašek, voditelj projekta

Doc. dr. sc. Vilim Filipović

Doc. dr. sc. Monika Zovko

Prof. dr. sc. Davor Romić

Izv. prof. dr. sc. Klara Barić

Dr. sc. Lana Filipović, mag.ing.agr.

Dr. sc. Marina Bubalo Kovačić, mag.ing.aedif.

Filip Kranjčec, mag.ing.agr.

Vedran Krevh, mag.ing.agr.

Nada Maurović, dipl.ing.kem.



Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada

Dr. sc. Sanja Stipičević

Dr. sc. Sanja Fingler Nuskern

Navedenu studiju citirati:

Ondrašek G, Filipović V, Zovko M, Romić D, Barić K, Filipović L, Bubalo Kovačić M, Kranjčec F, Krevh V, Maurović N, Fingler Nuskern S i Stipičević S. 2019. Prostorna i vremenska distribucija pronosa onečišćivača (nitrati, fosfati, pesticidi, teški metali) iz poljoprivrede u različitim agroekološkim uvjetima. Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet, Zagreb, R. Hrvatska. 155 str.

SADRŽAJ

UVODNE NAPOMENE	1
1. ISTRAŽIVANJA U STVARNIM UVJETIMA	4
1.1. Agroekološki uvjeti kontinentalnog dijela RH - lokacija Jazbina	4
1.1.1. Opis lokacije i metodologije istraživanja	4
1.1.1.1. Položaj i klimatska obilježja lokacije Jazbina	4
1.1.1.2. Pedološka istraživanja i praćenje prostorne i vremenske distribucije pronosa onečišćivača na lokaciji Jazbina	5
1.1.1.3. Postupci uzorkovanja i pripreme uzoraka vode i tla za laboratorijske analize	7
1.1.2. Rezultati istraživanja	11
1.1.2.1. Klimatološke značajke istraživanog područja	11
1.1.2.2. Reljefno-pedološke značajke istraživanog područja	22
Prostorna i vremenska distribucija pronosa nitrata	29
Prostorna i vremenska distribucija pronosa fosfata	30
Prostorna i vremenska distribucija pronosa sulfata	32
Prostorna i vremenska distribucija pronosa bakra	34
Prostorna i vremenska distribucija pronosa glifosata	35
Površinsko otjecanje: dinamika i kemijski sastav slivnih oborinskih voda	37
1.2. Agroekološki uvjeti mediteranskog dijela RH -lokacija Baštica	42
1.2.1. Opis lokacije i metodologije istraživanja	42
1.2.1.1. Položaj i klimatska obilježja lokacije Baštica	42
1.2.1.2. Pedološka istraživanja i praćenje prostorne i vremenske distribucije pronosa onečišćivača na lokaciji Baštica	43
1.2.1.3. Postupci uzorkovanja i pripreme uzoraka vode i tla za laboratorijske analize	44
1.2.2. Rezultati istraživanja	45
1.2.2.1. Klimatološke značajke istraživanog područja	45
1.2.2.2. Reljefno-pedološke značajke istraživanog područja	52
Prostorna i vremenska distribucija pronosa nitrata	57
Prostorna i vremenska distribucija pronosa fosfata	58
Prostorna i vremenska distribucija pronosa sulfata	60
Prostorna i vremenska distribucija pronosa bakra	61
Prostorna i vremenska distribucija pronosa glifosata	62
2. ISTRAŽIVANJE U KONTROLIRANIM UVJETIMA	64
2.1. Opis uvjeta i metodologije kontroliranih istraživanja	64
2.1.1. Istraživanja pronosa onečišćivača (agrokemikalija) u kolonama tla	64
2.1.1.1. Istraživanja ravnotežnog sorpcijskog vezanja bakra i cinka	67
2.1.1.2. Istraživanja ravnotežnog sorpcijskog vezanja pesticida	70
Postupak ekstrakcija pesticida iz vodene faze	70

Empirijski sorpcijski modeli i izvedeni parametri koji opisuju sorpcijske podatke	74
2.2. Rezultati istraživanja pronosa onečišivača u kontroliranim uvjetima	75
2.2.1 Rezultati ravnotežnog sorpcijskog vezanja metala i pesticida	75
2.2.1.1. Ravnotežna analiza vezanja Cu i Zn u tlu u agroekološkim uvjetima kontinentalne Hrvatske - Jazbina.....	76
2.2.1.2. Ravnotežna analiza vezanja Cu i Zn u tlu u agroekološkim uvjetima mediteranske Hrvatske - Baštica	81
2.2.2. Rezultati ravnotežnog sorpcijskog vezanja pesticida	87
2.2.2.1. Analiza sorpcijskih rezultata insekticida α -cipermetrina u tlu.....	87
2.2.2.2 Analiza sorpcijskih rezultata herbicida glifosata u tlu.....	88
2.2.3. Prostorna i vremenska distribucija pronosa nitrata.....	93
2.2.4. Prostorna i vremenska distribucija pronosa fosfata	95
2.2.5. Prostorna i vremenska distribucija pronosa sulfata	97
2.2.6. Prostorna i vremenska distribucija pronosa bakra.....	99
2.2.7. Prostorna i vremenska distribucija pronosa glifosata	101
3. ODREĐIVANJE PARAMETARA PRONOSA I PRIMJENA NUMERIČKIH MODELA	104
3.1. Napredni modelacijski pristupi za praćenje dinamike i oblika onečišivača u okolišu.....	104
3.1.1. Pregled modela toka vode i transporta onečišivača u nesaturiranoj zoni tla	104
3.1.2. Pregled biogeokemijskih specijacijskih modela	107
3.2. Primjena modela na istraživanim lokacijama	108
3.2.1. Specijacijsko modeliranje bakra u perkolatu kolona tla	108
3.2.2. Određivanje hidrauličkih parametara tla na lokacijama istraživanja	111
3.2.2.1. Ulazni parametri za numerički model - istraživano područje Jazbina	113
3.2.2.2. Ulazni parametri za numerički model - istraživano područje Baštica.....	115
3.3. Primjena numeričkih simulacijskih modela	119
3.4. Kalibracija i validacija numeričkog modela – kontrolirani uvjeti	122
3.5. Kalibracija i validacija numeričkog modela – stvarni uvjeti.....	132
4. ZAKLJUČNA RAZMATRANJA.....	145
5. POPIS LITERATURE.....	150

UVODNE NAPOMENE

Kontinuirano povećanje poljoprivredne proizvodnje po jedinici površine te sve intenzivnija primjena konvencionalnih agrotehničkih mjera mogu prouzročiti negativne posljedice u okolišu poput erozije tla i agrokemikalija, odnosno onečišćenja tla i vodnih resurs. Posebno je izražen negativan utjecaj uzrokovan prekomjernom upotrebom sintetskih agrokemikalija kao što su mineralna gnojiva i pesticidi. Naime, većina sredstava koja se primjenjuju sukladno načelima dobre poljoprivredne prakse u poljoprivrednoj proizvodnji je korisna ali se uslijed ispiranja u dublje slojeve tla i podzemnu vodu određene supstance mogu uzrokovati ozbiljna onečišćenja i degradirati prirodne resurse. Tok vode u tlima ključan je proces koji utječe na količinu vode i njezinu kvalitetu u prirodi. Kako je transport onečišćivala u tlu usko povezan s kretanjem (tokom) vode vrlo je važno na pravilan način utvrditi (procijeniti) sve relevantne procese koji određuju tok vode u različitim agroekološkim sredinama.

Razvojem novih tehnologija i spoznaja sve veća pozornost se posvećuje korištenju numeričkih modela za procjenu onečišćenja vodnih i ostalih vitalnih resursa (agro)okoliša uzrokovanog poljoprivrednom proizvodnjom. Modeli toka vode i pronosa tvari služe kao alati kojima je moguće opisati i predvidjeti specifične procese u nesaturiranoj i saturiranoj zoni tla. Primjerice, određeni numerički modeli mogu poslužiti za testiranje i provedbu pokusa na različitim tipovima tla, uzgajanim kulturama, primjeni gnojidbe i sredstava za zaštitu bilja, a sve u svrhu zaštite onečišćenja tla i voda. Nadalje, velik broj modela razvijen je za simuliranje mnogobrojnih procesa koji mogu opisati jednostavnije i složenije biogeokemijske reakcije te se također mogu koristiti za procjenu onečišćenja, odnosno utjecaja na okoliš. Sve su učestalija istraživanja u koja se posvećuju nesaturiranoj zoni tla koja može biti i izvor mnogih supstanci (onečišćivala) i iz koje dolazi do ispiranja istih. Također, u nesaturiranoj zoni tla postoji mogućnost eliminacije (razgradnje) i sanacije onečišćivala prije ispiranja u podzemne vodne resurse. Kombinacijom provedbe pokusa na kolonama s tlom i primjenom numeričkih modela toka vode i pronosa tvari (nakon kalibracije modela parametrima dobivenim pokusom) moguće je vrlo precizno kvantificirati pronos onečišćivača u tlu i njihovu potencijalnu opasnost od onečišćenja podzemnih voda.

Potencijalna onečišćenja iz poljoprivrede su moguća putem dva različita tipa izvora emisije:

- točkasti (farme, odlagališta organskog otpada) i
- raspršeni (aplikacija agrokemikalija na poljoprivredne površine).

Točkaste izvore je moguće pratiti i kontrolirati kroz primjenu regulatornih mehanizama, dok je raspršene izvore relativno teže kontrolirati u (agro)okolišu. Zbog navedenog važna je kvantifikacija raspršenih izvora onečišćenja uz kategorizaciju mehanizma njihovog transporta (površinsko otjecanje, potpovršinsko otjecanje, zadržavanje na česticama tla, pronos do podzemnih voda, unos u organizme). Stoga je glavni cilj istraživanja bio prostorna i vremenska kvantifikacija pronosa onečišćivača (nitrati, fosfati, pesticidi, teški metali) u vodne resurse ali i druge medije poput tla i organizama. Navedeno će se ispitati u prirodnim

(stvarnim) i kontroliranim (laboratorijskim) uvjetima uz simulaciju različitih agroekoloških uvjeta (intenzitet oborina, tip tla, doze onečišćivača).

U studiji se ispitaio utjecaj različitih razina oborina i primjene kemijskih supstanci (nitrata, fosfata, pesticida i teških metala) kako bi se procijenili njihovi putovi transporta u različitim vrstama tala. Nakon provedenih laboratorijskih istraživanja predložen je numerički model (uz provedenu kalibraciju) pomoću kojeg se mogu simulirati razni scenariji (različiti intenziteti oborina, različite koncentracije i oblici onečišćivača, različiti tipovi tala) uz promjenu simulirane domene (povećanje dubine profila tla). Na taj način može se procijeniti potencijalna opasnost onečišćenja vodnih resursa u različitim agroekološkim uvjetima od strane različitih onečišćivača (nitrati, fosfati, pesticidi, teški metali) koji mogu biti uneseni u (agro)okoliš putem raznih poljoprivrednih aktivnosti.

Detaljna istraživanja u realnim (prirodnim) uvjetima postavljena su na vinogradarskim područjima u različitim agroekološkim dijelovima Republike Hrvatske. Zbog iste uzgajane kulture (vinove loze) moguća je usporedba u efikasnosti navodnjavanja, prihrani i zaštiti na širem području.

U studiji je procijenjena bilanca i iskoristivost navedenih mjera kroz gubitke putem pot/površinskog otjecanja. Na svakoj odabranoj lokaciji instalirani su određeni uređaji (mjerači vlage tla, vodnog potencijala tla, mjerači površinskog otjecanja, lizimetri), a podaci prikupljeni tijekom terenskog istraživanja naknadno su iskorišteni kao input za numeričko modeliranje kojim će biti dodatno prošireni scenariji i povezani podaci. Studija obuhvaća mogućnost onečišćenja površinskih i podzemnih voda iz raspršenih izvora poljoprivrednih aktivnosti (aplikacija gnojidbe i sredstava za zaštitu na poljoprivredne površine) putem površinskog otjecanja (na neravnim terenima i površinama pod nagibom) kroz prikupljanje slivnih oborinskih i procijednih (drenažnih) voda te analiziranjem njenog kemijskog sastava (nitrati, fosfati, pesticidi, teški metali).

Do trenutka izrade završnog izvješća rad na projektu je realiziran i kroz brojna izlaganja na inter/nacionalnim znanstvenim skupovima (tablica 1), a zbog opsežnih rezultata planiraju se do kraja 2019. predati najmanje 4 rukopisa u prestižne časopise te 1 rukopis za poglavlje u znanstvenoj knjizi.

Tablica 1. Realizirane publikacije tijekom trajanja projekta

Naslov publikacije	Autori	Konferencija/Publikacija	Datum i Mjesto
4 rukopisa u pripremi	Voditelj i suradnici projekta	Znanstveni radovi	Do kraja 2019.
Integrated monitoring of glyphosate in vineyards to improve understanding of its transport and environmental risk	Zovko Monika et al. (u pripremi)	IntechOpen, poglavlje u knjizi	2019, London, UK
Glyphosate adsorption in continental and Mediterranean vineyard soils of Croatia	Sanja Stipičević Fingler S., Filipović V., Filipović L., Zovko M., Kranjčec F., Barić K. Ondrašek G.	17TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON CHEMISTRY AND THE ENVIRONMENT	16-20 June, 2019, Thessaloniki, Greece
Dynamics of surface runoff and nitrate	Gabrijel Ondrašek, Monika Zovko, Vilim	7. Hrvatska konferencija o vodama s međunarodnim sudjelovanjem	30.05.2019. Opatija

concentration from sloped vine growing position under different precipitation intensity	Filipović, Lana Filipović, Filip Kranjčec, Marina Bubalo Kovačić, Nada Maurović, Željko Andabaka, Edi Maletić, Davor Romić		
Dynamics of Surface Runoff and Agrochemicals Concentration from Sloped Vine Growing Position under Different Precipitation Intensity	Gabrijel Ondrasek, Monika Zovko, Vilim Filipović, Lana Filipović, Filip Kranjčec, Marina Bubalo Kovačić, Nada Maurović, Klara Barić, Sanja Fingler, Davor Romić, Sanja Stipičević	8th Interenational Conference WATER FOR ALL	21-22 March, Osijek
Glyphosate Mobility Assessment in Vineyard Soils Under Different Agroecological Conditions	Vilim Filipović, Sanja Stipičević, Sanja Fingler, Lana Filipović, Marina Bubalo Kovačić, Filip Kranjčec, Gabrijel Ondrašek	SSSA International Soils Meeting: Soils Across Latitudes	2019/1/9 i USA
Copper mobility in vineyard soils estimated through soil column experiments and a lysimeter study	Filipović, Lana; Romić, Davor; Filipović, Vilim; Bubalo Kovačić, Marina; Zovko, Monika; Kranjčec, Filip; Ondrašek, Gabrijel	13th Congress of the Croatian Society of Soil Science "Utilizing potential of soil and land resources: Key roles of science and effectice policy"	10-14.09.2018. Vukovar
Estimation of vineyard pesticides mobility through soil column experiments and lysimeters study	Filipović, Vilim; Stipičević, Sanja; Fingler, Sanja; Filipović, Lana; Bubalo Kovačić, Marina; Kranjčec, Filip; Barić, Klara; Ondrašek, Gabrijel	13th CONGRESS OF THE CROATIAN SOCIETY OF SOIL SCIENCE	10-14.09.2018. Vukovar
Use of different laboratory and field methods for the estimation of soil hydraulical and transport processes	Vilim Filipović, Lana Filipović, Marina Bubalo Kovačić, Filip Kranjčec, Nada Maurović, Monika Zovko, Gabrijel Ondrašek	International symposium on agriculture	17. 02. 2019.- 22. 02. 2019. Vodice
Glyphosate adsorption in continental and Mediterranean vineyard soils of Croatia	Sanja Stipičević, Sanja Fingler, Vilim Filipović, Lana Filipović, Monika Zovko, Filip Kranjčec,	17 th International Conference on Chemistry and the Environment (ICCE 2019)	16.-20. 6. 2019. Thessaloniki, Grčka
Pokretljivost herbicida glifosata u vinogradarskom tlu kontinentalne i obalne Hrvatske	Sanja Stipičević, Sanja Fingler, Vilim Filipović, Lana Filipović, Monika Zovko, Filip Kranjčec, Klara Barić, Gabrijel Ondrašek	Kolokvij Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada	4. 7. 2019. Zagreb

1. ISTRAŽIVANJA U STVARNIM UVJETIMA

1.1. Agroekološki uvjeti kontinentalnog dijela RH - lokacija Jazbina

1.1.1. Opis lokacije i metodologije istraživanja

1.1.1.1. Položaj i klimatska obilježja lokacije Jazbina

Kontinentalna lokacija istraživanja, eksperimentalno područje Jazbina, nalazi se na južnim padinama Medvednice u blizini Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagreba, te se rasprostire na površini od cca 30 ha, od kojih vinogradi zauzimaju oko 10 ha. Premda nije bilo predviđeno projektnim zadatkom, u sklopu provedenih istraživanja u stvarnim uvjetima napravljeno je i modeliranje terena u nekoliko projekcija. Za snimanje terena je korištena bespilotna letjelica DJI Phantom 3 Advanced s kamerom Sony CMOS (1/2.3", 12.4 MP). Prilikom snimanja prikupljeno je 136 snimaka na prosječnoj visini leta nad terenom od 30 m. Za obradu prikupljenih podataka korišten je softverski program Agisoft Photoscan. Za orijentaciju snimaka nisu korištene referentne točke na terenu već je rekonstrukcija dobivena pomoću poznatih koordinata vanjske orijentacije i automatski određenih točaka-poveznica.

U svrhu analize klimatskih pokazatelja šireg područja istraživanja korišteni su podaci od Državnog hidrometeorološkog zavoda s meteorološke postaje Maksimir za 38-godišnje razdoblje (1981.-2018.). Također, tijekom istraživanja određeni meteorološki podaci na lokaciji Jazbina praćeni su pomoću meteorološke stanice Pinova-meteo (slika 1). Podaci vlage i temperature tla te vodnog potencijala tla, dobiveni su postavljanjem pratećih senzora na podnožju i pri samome vrhu obronka (slika 1).



Slika 1. Postavljena meteorološka stanica Pinova-meteo i "Data logger-a" na lokaciji Jazbina

1.1.1.2. Pedološka istraživanja i praćenje prostorne i vremenske distribucije pronosa onečišćivača na lokaciji Jazbina

U sklopu pedoloških istraživanja, na lokaciji Jazbina su otvorena dva pedološka profila; na vrhu i podnožju vinograda (slika 2) u kojima su utvrđene fizikalno-kemijske značajke i hidraulička svojstva tla. U neposrednoj blizini pedoloških profila instalirano je ukupno 6 lizimetara (\varnothing 500 mm i $P=0.2$ m²) na dubini od 50 cm; tri na podnožju i tri na vrhu vinograda (slika 2).



Slika 2. Postavljanje lizimetara i piezometara na vrhu (desno) i podnožju (lijevo) vinograda na lokaciji Jazbina

Uloga lizimetara je bila da u svome spremniku sakupe svu količinu procijeđene vodene otopine (perkolata) iznad površine lizimetra. Budući je jedan od glavnih ciljeva projekta bio utvrditi prostornu i vremensku distribuciju pronosa potencijalnih onečišćivača iz poljoprivrede, iznad površine svakog lizimetra je aplicirana određena otopina agrokemikalija. Neposredno prije aplikacije otopina na površinu lizimetara, obavljeno je uzorkovanje tla na 4 dubine (0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm) kako bi se utvrdilo tzv., početno stanje s obzirom na dodane aktivne tvari agrokemikalija. Neposredno nakon uzorkovanja, na površinu tla iznad lizimetara aplicirana je vodena otopina amonij-nitrata (NH_4NO_3), ekvivalentna količini gnojidbe od 100 kg N/ha; vodena otopina kalijevog dihidrogen fosfata (KH_2PO_4), ekvivalentna količini gnojidbe od 100 kg P_2O_5 /ha; vodena otopina bakrovog (II) sulfata pentahidrata ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), ekvivalentna količini 25 mg Cu/kg suhe tvari; vodena otopina glifosata (Total TF), ekvivalentna količini od 2,88 kg glifosata/ha (slika 3).



Slika 3. Aplikacija otopina ručnom prskalicom na obračunsku površinu iznad lizimetra

Uzorkovanje perkolata lizimetara, pomoću električne (5 V) vakuum pumpe je obavljano redovito nakon značajnijih oborina (>10 mm), budući da pri manjim oborinama nisu utvrđena procjeđivanja kroz solum tla (slika 4). Prilikom uzorkovanja su zabilježeni volumeni procijeđenih perkolata, te su uzeti uzorci perkolata (dva alikvota) za laboratorijsko-kemijske analize (detaljnije u nastavku).



Slika 4. Uzorkovanje perkolata lizimetra na lokaciji Jazbina

Za potrebe utvrđivanja intenziteta površinskog otjecanja i njegovog kemijskog sastava postavljeni su tzv. sakupljači površinskog otjecanja u sredini međurednog prostora vinograda, u triplikatu na poziciji

vinograda sa najizraženijim nagibom. Sakupljači površinskog otjecanja (pocinčane limene plohe koje su zatvorile površinu veličine 1x1m) su postavljeni na način da se sakupi površinsko otjecanje (slivne površinske oborinske vode) unutar sakupljača, a da se onemogući pritjecanje oborine/suspenzije tla izvan sakupljača (slika 5). Neposredno nakon postavljanja sakupljača, po istoj metodologiji kao što je opisano za aplikaciju agrokemikalija iznad lizimetara, na površini svakog sakupljača aplicirane su vodena otopine amonij-nitrata, kalijevog dihidrogen fosfata, bakrovog (II) sulfata pentahidrata i glifosata. Neposredno prije aplikacije agrokemikalija uzeti su uzorci početnog stanja tla na svakom sakupljaču (prosječni uzorci tla na dubini 0-10 cm). Tijekom perioda istraživanja (listopad 2018.-veljača 2019.) neposredno nakon oborinskih događaja je izmjeren volumen površinskog otjecanja te su uzeti prosječni uzorci perkolata (dva alikvota) za laboratorijsko-kemijske analize (detaljnije u nastavku).



Slika 5. Sakupljač površinskog otjecanja neposredno nakon postavljanja (lijevo), simulacija kišenja unutar sakupljača (sredina), prikaz sakupljača i spremnika neposredno pred uzorkovanje (desno)

1.1.1.3. Postupci uzorkovanja i pripreme uzoraka vode i tla za laboratorijske analize

U sklopu provedenih istraživanja na lokaciji Jazbina obavljena su sljedeća ispitivanja:

- a) analiza tla (pedološki parametri): u razdoblju od travnja do prosinca 2018. godine prikupljeno je i u laboratoriju ispitano 29 uzoraka tla
- b) analiza procjedne vode iz gravitacijskih lizimetara: u razdoblju od travnja do prosinca 2018. godine prikupljeno je i u laboratoriju ispitano 62 uzorka vode
- c) analiza vode površinskog otjecanja iz spremnika sakupljača: u razdoblju od listopada 2018. do siječnja 2019. godine prikupljeno je i u laboratoriju ispitano 18 uzorka vode

Transport prikupljenih uzoraka do laboratorija obavljao se u rashladnim spremnicima zadovoljavajući uvjete o temperaturi, mehaničkoj zaštiti i zaštiti od kontaminacije, a sukladno sa zahtjevima metoda ispitivanja. Sva ispitivanja fizikalnih i kemijskih pokazatelja uzoraka tla i voda (detaljnije u tablici 2 i 3)

provedena su u tri analitička laboratorija: laboratoriju Zavoda za melioracije (MELILAB) na Sveučilištu u Zagrebu Agronomskom fakultetu, u laboratoriju Jedinice za biokemiju i organsku analitičku kemiju Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada i laboratoriju za biološka istraživanja i pesticide Sveučilišta u Novom Sadu Poljoprivrednog fakulteta (detaljnije u nastavku).

Laboratorijska ispitivanja uzoraka tla i voda

Uzorkovanja tla na lokaciji pokušališta Jazbina provedena su u nekoliko navrata, a prvo 18. travnja 2018. neposredno prije postavljanja gravitacijskih lizimetara. Sa odabranih lokacija vinograda na podnožju i vrhu vinograda uzorci tla su uzeti u porušenom stanju pomoću pedološke sonde (Eijkelkamp, Nizozemska) iz 5 dubina: 0-15 cm; 15-30 cm; 30-50 cm; 50-75 cm i 75 -100 cm. Na takav način prikupljeno je deset reprezentativnih kompozitnih uzoraka tla (približno 2 kg tla) sastavljenih od 4 pod-uzorka tla. Uzorci tla su pohranjeni u plastične vrećice s oznakom koja sadrži: jednoznačnu identifikacijsku oznaku mjesta uzorkovanja, dubinu uzorkovanja i datum uzorkovanja. Po dolasku u laboratorij svakom uzorku dodijeljena je jedinstvena analitička oznaka uzorka. Priprema uzoraka za analizu napravljena je prema standardiziranom postupku pripreme tla za fizikalne i kemijske analize (HRN ISO 11464:2004). Uzorci tla su osušeni na zraku, a potom su zdrobljeni i prosijani kroz sita sa žičanom mrežom gustoće pletiva 500 μ m i 2000 μ m. Uzorci tla u neporušenom stanju uzeti su utiskivanjem specijalnih cilindara (tzv. cilindri po Kopeckom i cilindri za vodopropusnost, 100 cm³ volumena) i to neposredno tijekom postavljanja lizimetara iz genetskih horizonata tla.

Tablica 2. Pokazatelji obavljenih pedoloških analiza

Pokazatelj	Metoda
pH	potenciometrijski u 1:5 suspenziji tla i vode (HRN ISO 10390:2005)
specifična električna vodljivost	potenciometrijski u 1:5 suspenziji tla i vode (HRN ISO 11265:2004)
udjel organske tvari	modificirani Walkly-Black postupak (HRN ISO 14235:2004)
pristupačni fosfor (P) i kalij (K)	amonij laktatnom (AL) metodom (Egner i sur., 1960)
koncentracija NO ₃ -N i NH ₄ -N	ekstrakcijom s 1M KCl-om, (HRN ISO 142562:2005)
koncentracije Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Mo, Al, Ca, Fe, Mg, Mn, P, S	ekstrakcija zlatotopkom mikrovalnom digestijom na instrumentu MARS Xpress (CEM, Matthews, N.C.) u zatvorenim TFM posudama s automatskom regulacijom tlaka i temperature (HRN ISO 11466:2004)
koncentracija K i Na	ekstrakcija zlatotopkom mikrovalnom digestijom na instrumentu MARS Xpress (CEM, Matthews, N.C.) u zatvorenim TFM posudama s automatskom regulacijom tlaka i temperature (HRN ISO 11466:2004)
sadržaj rezidualne vlage	gravimetrijski sušenjem uzoraka na 105 °C do stalne mase (HRN ISO 11465:2004)
granulometrijski sastav	pipet-metodom dezagregacijom u Na-pirofosfatu (HRN ISO 11277:2004)
Glifosat i AMPA	plinska kromatografija-spektrometar masa (GC-MS) (SANTE/11813/2017)

Također, u uzorcima procjedne vode (perkolata) iz gravitacijskih lizimetara i iz sakupljača slivnih oborinskih voda obavljena su ispitivanja određenih kemijskih pokazatelja prikazanih u tablici 3.

Tablica 3. Pokazatelji obavljenih analiza perkolata lizimetara i sakupljača oborinskih voda

Pokazatelj	Metoda	Metoda akreditirana
pH	HRN ISO 10523:1998	Da
električna vodljivost	ISO 7888:1985; EN 27888:1993	Da
koncentracija nitrata (NO_3^-) i nitrita (NO_2^-)	HRN EN ISO 13395	Da
koncentracija amonijaka (NH_4^+)	Metoda kontinuirane protočne analize (ISO 11732:2005; EN ISO 11732:2005)	Da
koncentracija kalija (K^+)	Atomska apsorpcijska spektrometrija (HRN EN ISO 9964-2:1993)	Ne
koncentracija natrija (Na^+)	Atomska apsorpcijska spektrometrija (ISO 9964-1:1993)	Ne
koncentracija kalcija (Ca^{2+})	EDTA titrimetrijska metoda (HRN EN ISO 6058:1984)	Ne
koncentracija magnezija (Mg^{2+})	EDTA titrimetrijska metoda (HRN EN ISO 6058:1984)	Ne
koncentracija hidrogenkarbonata (HCO_3^-)	Titracija pomoću H_2SO_4	Ne
koncentracija sulfata (SO_4^{2-})	Metoda kontinuirane protočne analize (SKALAR METHODS No. 587 (ref. ISO/DIF 22743))	Ne
koncentracija klorida (Cl^-)	Metoda kontinuirane protočne analize (HRN EN ISO 15682:2008)	Ne
koncentracija fosfata (PO_4^{3-})	Metoda kontinuirane protočne analize (HRN EN ISO 156812:2018)	Da
Glifosat i AMPA	Plinska kromatografija-spektrometar masa (GC-MS) Metodologija preuzeta iz publikacije E. Börjesson and L. Torstensson, New methods for determination of glyphosate and (aminomethyl)phosphonic acid in water and soil. Journal of Chromatography A, 886 (2000) 207-216	Ne

Laboratorijski resursi i osiguranje kvalitete laboratorijskih ispitivanja

Većina fizikalno-kemijskih parametara te sva hidraulička mjerenja u uzorcima tla i voda su obavljena u laboratoriju Zavoda za melioracije (MELILAB) na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Procjena učinkovitosti provedbe postupaka kontrole kvalitete u MELILAB-u u području ispitivanja tla i voda kontinuirano se provodi na unutarnjoj i vanjskoj razini. Naime, MELILAB je akreditirano tijelo osposobljeno prema zahtjevima norme HRN EN ISO/IEC 17025:2007 u području uzorkovanja i ispitivanja voda (detaljnije o resursima MELILAB-a je moguće naći na poveznici: http://www.agr.unizg.hr/hr/article/111/o_nama) (slika 6).

Unutarnja kontrola kvalitete ostvaruje se korištenjem certificiranih referencijskih materijala (matriks voda) iz međulaboratorijskih poredbenih ispitivanja pri svakoj analizi kemijskih pokazatelja. Osim

referencijskih uzoraka, uz svaku seriju nepoznatih uzoraka tla uključene su i slijepe probe te ponovljena mjerenja. Vanjska kvaliteta ispitivanja provjerava se sudjelovanjem MELILAB -a u međulaboratorijskim usporednim ispitivanjima za područje vode za analizu makrohranjiva, u suradnji s laboratorijem University of Natural Resources and Applied Life Sciences, Department for Agrobiotechnology, IFA-Tullin, Center for Analytical Chemistry iz Beča, Austrija. Također, MELILAB sudjeluje neprekidno od 2002. godine četiri puta godišnje u međunarodnom poredbenom postupku za analize tla i sedimentata WEPAL-ISE (Wageningen University, Nizozemska). Referencijski materijali koji se koriste u svakodnevnoj kontroli analize u Laboratoriju su iz navedenog poredbenog postupka, a odabiru se temeljem što veće sličnosti matriksa referencijskog uzorka i analiziranih uzoraka tla.

Utvrđivanje koncentracije glifosata i njegovog metabolita AMPA-e (α -amino-3-hidroksi-5-metil-4-izoksazolpropionske kiseline) u uzorcima tla je provedeno u Laboratoriju za biološka istraživanja i pesticide na Poljoprivrednom fakultetu Sveučilišta u Novom Sadu. Naime, u trenutku provedbe projekta i predaje završnog izvješća niti jedan laboratorij u R. Hrvatskoj nije provodio analize za utvrđivanje glifosata i AMPA-e u uzorcima tla.

Utvrđivanje koncentracije glifosata i njegovog metabolita AMPA-e (α -amino-3-hidroksi-5-metil-4-izoksazolepropionske kiseline) i cipermetrina u uzorcima voda (perkolata iz lizimetara i slivnih oborinskih voda) je obavljeno u laboratoriju Jedinice za biokemiju i organsku analitičku kemiju (JBOAK) Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb (slika 6). JBOAK se između ostalog bavi istraživanjem porijekla, raspodjele i interakcija organskih onečišćenja u okolišu, u prvom redu pesticidnih spojeva i produkata njihove razgradnje, postojanih organoklorovih spojeva poput polikloriranih bifenila te ostataka eksplozivnih sastojaka streljiva, kao i istraživanja izloženosti ljudi istim onečišćenjima. U tu svrhu JBOAK razvija i validira multirezidualne analitičke metode koje se temelje na selektivnim postupcima ekstrakcije i pročišćavanja analita iz različitih okolišnih i bioloških uzoraka te tekućinskokromatografskoj ili plinskokromatografskoj analizi uz primjenu selektivnih detektora. Ovisno o kemijskim svojstvima onečišćenja, JBOAK istražuje zastupljenost onečišćenja u različitim dijelovima okoliša: zraku, tlu i sedimentima, površinskim, podzemnim i pitkim vodama, bilju te morskim i kopnenim organizmima. Proučavaju se intenzitet i mehanizmi interakcija pesticidnih spojeva s organskim tvarima u vodi kao i interakcije s organskim i mineralnim tvarima u tlu koje mogu utjecati na raspodjelu, postojanost, bioraspoloživost, pokretljivost i prijenos pesticidnih zagađivala u sustavu voda-tlo. Detaljnije o JBOAK resursima je moguće naći na poveznici: <https://www.imi.hr/hr/jedinica/jedinica-za-biokemiju-i-organsku-analiticku-kemiju/>.

Ocjena stanja tala s obzirom na koncentracije metala provedena je prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog tla od onečišćenja (Narodne Novine, 9, 2014). Koncentracije pokazatelja iz perkolata lizimetara uspoređivane su sa vrijednostima za kemijsko stanje podzemnih voda prema Uredbi o standardu kakvoće voda NN (73/13,151/14, 78/15, 61/16, 80/18), dok su koncentracije pokazatelja iz sakupljača

površinskog otjecanja uspoređivane sa Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/2017).



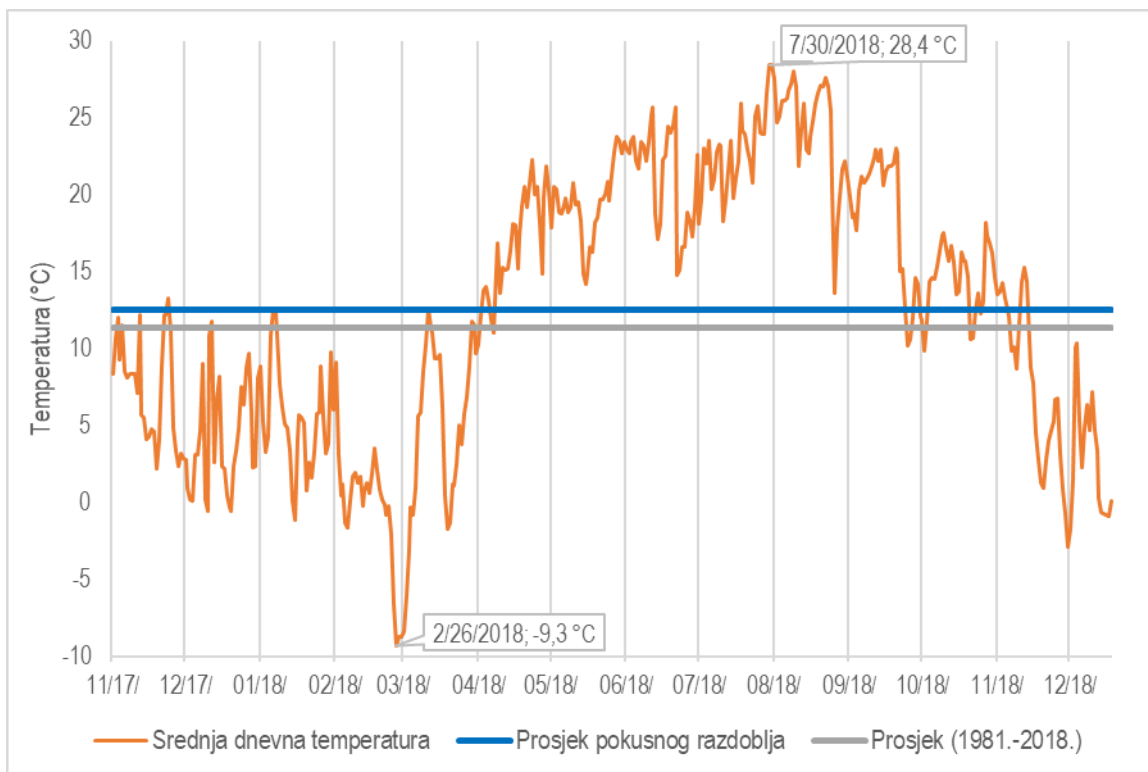
Slika 6. Prikaz dijela laboratorijskih resursa MELILAB-a (lijevo) i IMI-a (desno)

1.1.2. Rezultati istraživanja

1.1.2.1. Klimatološke značajke istraživanog područja

Temperatura zraka

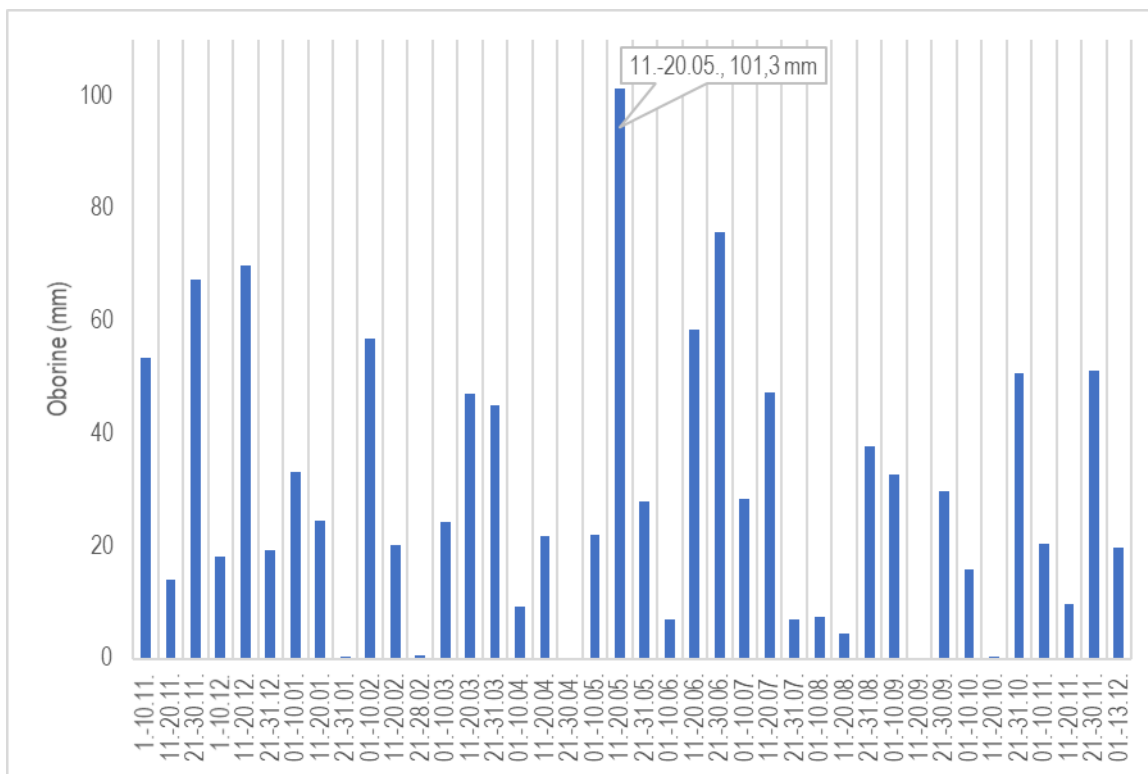
Prema podacima Državnog hidrometeorološkog zavoda prosječna godišnja temperatura na meteorološkoj postaji Maksimir za promatrano 38-godišnje razdoblje je iznosila 11,4°C (1981.-2018.) (slika 7). Najhladniji mjesec je bio siječanj s prosječnom temperaturom od 0,8°C i s kolebanjima srednje mjesečne temperature od 5,2 do 6,5°C, dok je srpanj bio najtopliji mjesec s prosječnom temperaturom zraka od 21,8°C. Tijekom perioda istraživanja temperatura zraka je bila klimatski parametar koji je prilično varirao na istraživanoj lokaciji (SD 2,4-5,2 °C), posebice veljača kao mjesec sa najvećim odstupanjima temperature zraka, dok su u listopadu odstupanja od prosjeka bila najmanja. Najhladniji dan u razdoblju istraživanja je bio 26. veljače 2018. (-9,3°C), a najtopliji je bio 30. srpnja 2018. (28,4°C).



Slika 7. Dinamika srednjih dnevnih temperatura zraka na lokaciji Jazbina tijekom perioda istraživanja

Oborine

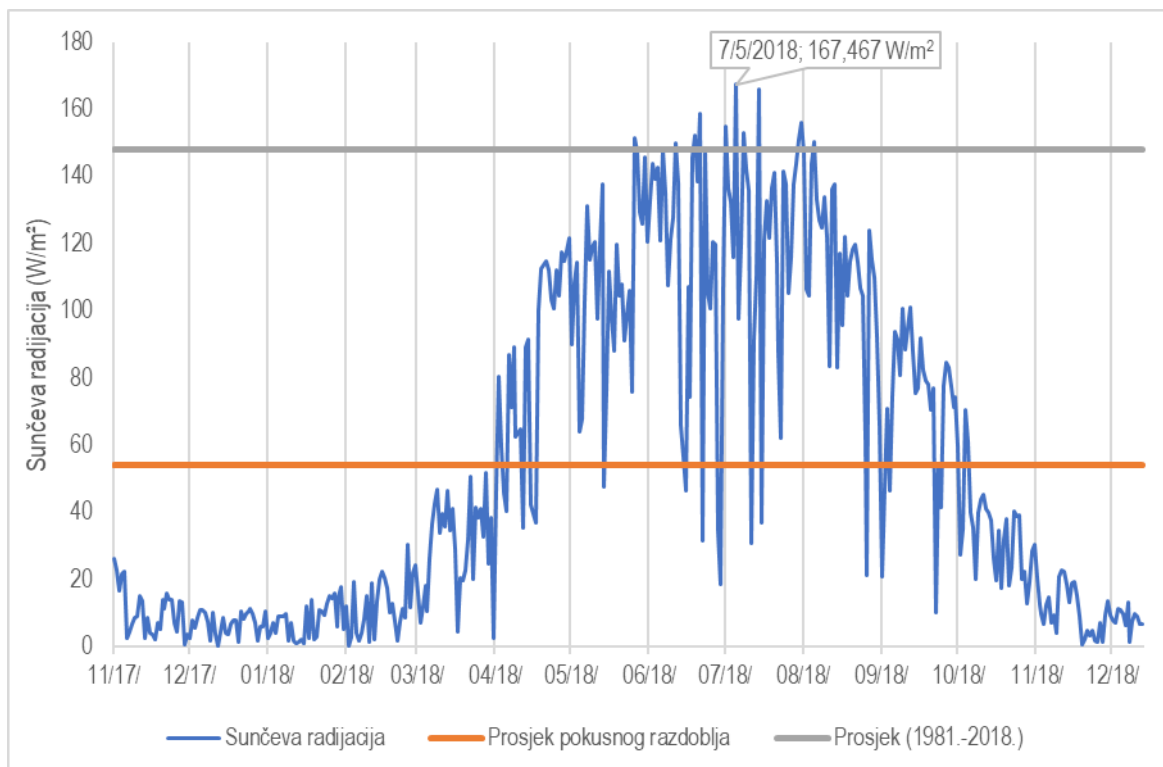
Prosječna godišnja količina oborina na meteorološkoj postaji Maksimir u periodu 1981.-2018. je iznosila 855 mm, sa vrlo širokim godišnjim rasponom oborina između 517 i 1318 mm. Najviše prosječnih mjesečnih oborina je imao lipanj, a najmanje oborina prosječno je palo u veljači (46 mm). U prvih 6 mjeseci bi u prosjeku palo 372 mm oborina (44%), a u drugom dijelu godine preostalih 483 mm (56%). Međutim, u periodu istraživanja (u odnosu na temperaturu zraka), oborine su još izraženije varirale (SD 3-12,70 mm), a suma oborina je iznosila 1180.3 mm. Najviše oborina je palo u desetodnevnom razdoblju od 11.svibnja do 20.svibnja 2018. (101.3 mm), kada je zabilježena i najveća dnevna vrijednost oborina od 60.7 mm (13. svibnja) (slika 8). Najveća mjesečna suma oborina također je zabilježena u svibnju (151 mm).



Slika 8. Dinamika desetodnevni sum oborina na lokaciji Jazbina tijekom perioda istraživanja

Sunčeva radijacija

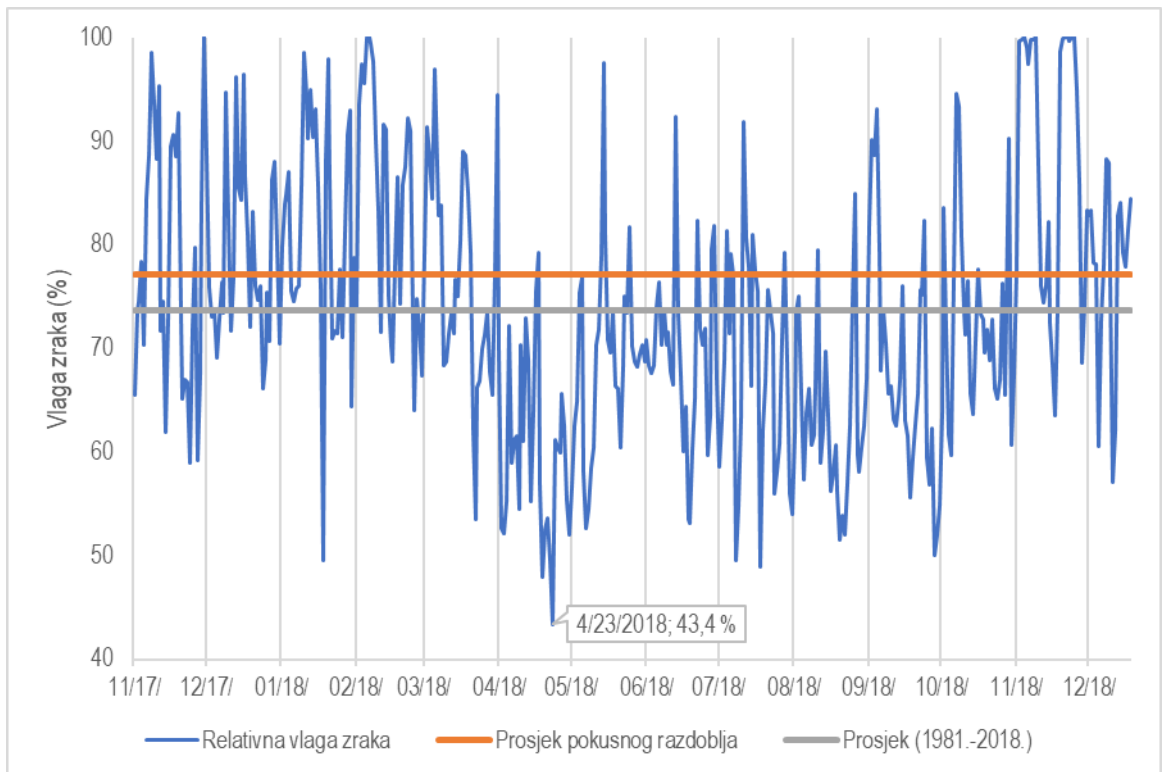
Prosječna godišnja vrijednost sunčeve radijacije (insolacije) u periodu 1981.-2018. na širem području istraživanja je iznosila 168 W/m², a tijekom istraživanja prosječna insolacija je iznosila 54.3 W/m² (slika 9). Najveća vrijednost sunčeve radijacije u razdoblju istraživanja na lokaciji Jazbina je izmjerena 05. srpnja 2018. (vrijednost 167.5 W/m²), dok je najmanja vrijednost utvrđena 12. prosinca 2017. kada je iznosila 0.2 W/m².



Slika 9. Dinamika sunčeve radijacije na lokaciji Jazbina tijekom perioda istraživanja

Relativna vlaga zraka

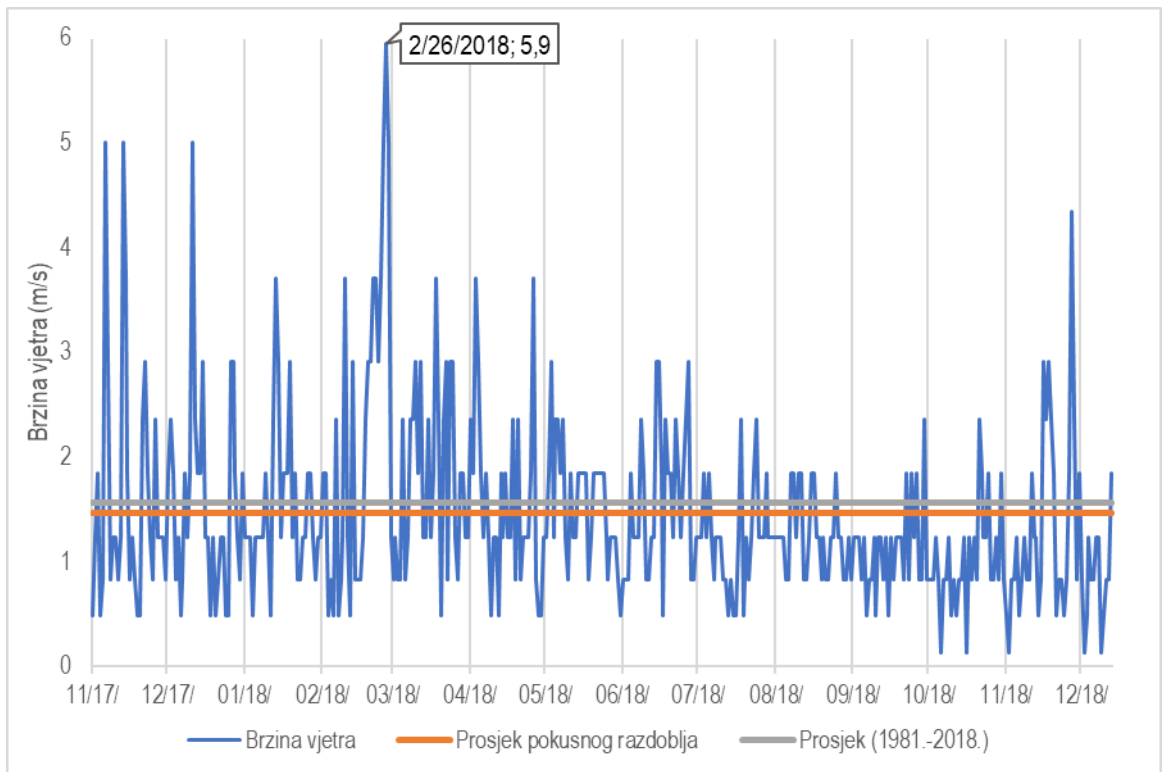
Prosječna višegodišnja (1981.-2018.) relativna vlaga zraka na širem područja istraživanja je iznosila 73,7% (slika 10), a što pripada kategoriji suhog zraka. Prosječno je najvišu relativnu vlažnost zraka imao prosinac (81,8%), dok su svibanj i srpanj imali najnižu relativnu vlagu zraka (63,7%) tijekom godine. Prosječna vrijednost relativne vlage zraka tijekom perioda istraživanja na lokaciji Jazbina je iznosila 77.2 %, a minimalne dnevne vrijednosti vlage zraka su se kretale u rasponu od 43.4% (23. travnja 2018.) pa do 100% u nekoliko navrata tijekom oborinskih događaja. U studenom su utvrđena najveća variranja u relativnoj vlazi zraka, dok su u kolovozu bila najmanja odstupanja relativne vlage zraka.



Slika 10. Dinamika relativne vlage zraka na lokaciji Jazbina tijekom perioda istraživanja

Brzina vjetra

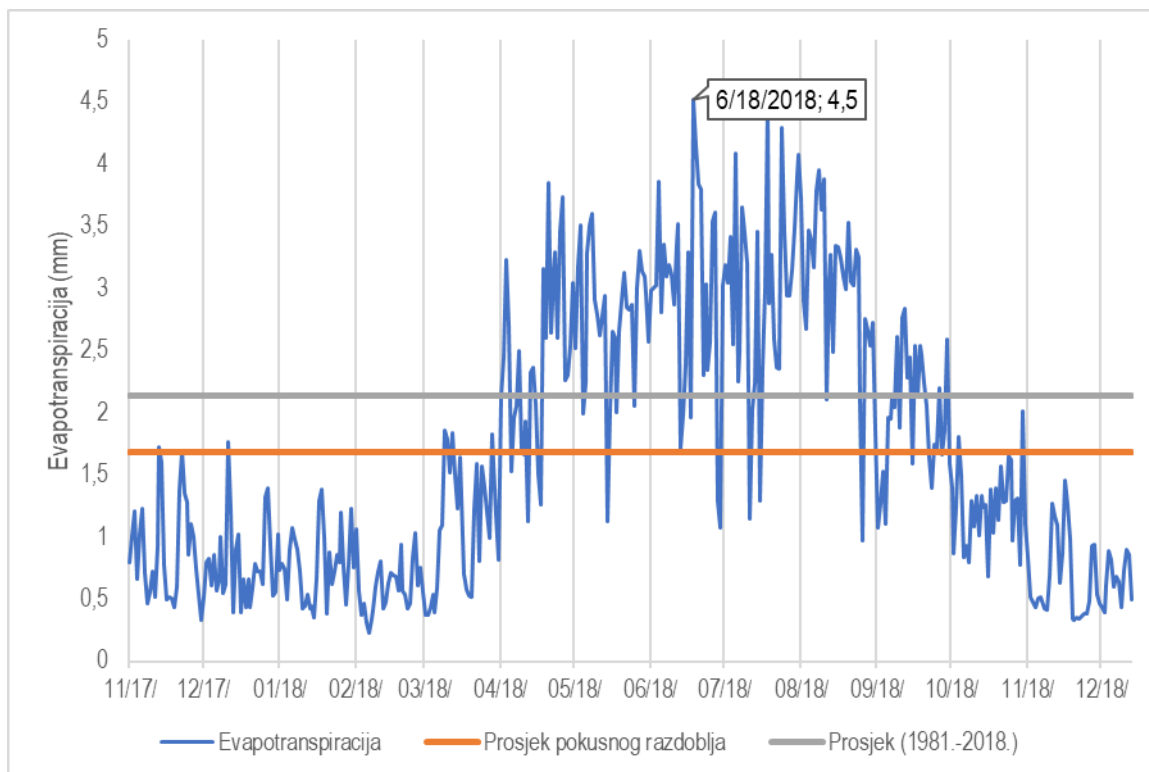
Prosječna višegodišnja brzina vjetra na istraživanom području je iznosila 1,57 m/s (slika 11). Mjesec s prosječno najvećom brzinom vjetra u 38-godišnjem razdoblju na postaji Zagreb-Maksimir je bio ožujak (2 m/s), dok je listopad bio mjesec s najmanjom prosječnom brzinom vjetra (1,3 m/s). Prosječna brzina vjetra na lokaciji Jazbina tijekom perioda istraživanja je bila vrlo slična višegodišnjem prosijeku te je uznosila 1.47 m/s, s najvećom brzinom vjetra od 5.9 m/s izmjerenoj 26. veljače 2018. (slika 11).



Slika 11. Dinamika brzine vjetra na lokaciji Jazbina tijekom perioda istraživanja

Evapotranspiracija

Prosječna dnevna vrijednost evapotranspiracije u periodu 1981.-2018. na širem području iznosila je 2,19 mm, dok je prosječna dnevna vrijednost evapotranspiracije (ET) u razdoblju istraživanja na lokaciji Jazbina iznosila je 1.68 mm. Najmanja dnevna vrijednost ET je utvrđena 06.02.2018. (0.228 mm), a najviša dnevna vrijednost ET je utvrđena 18.06.2018. (4.52 mm) (slika 12).



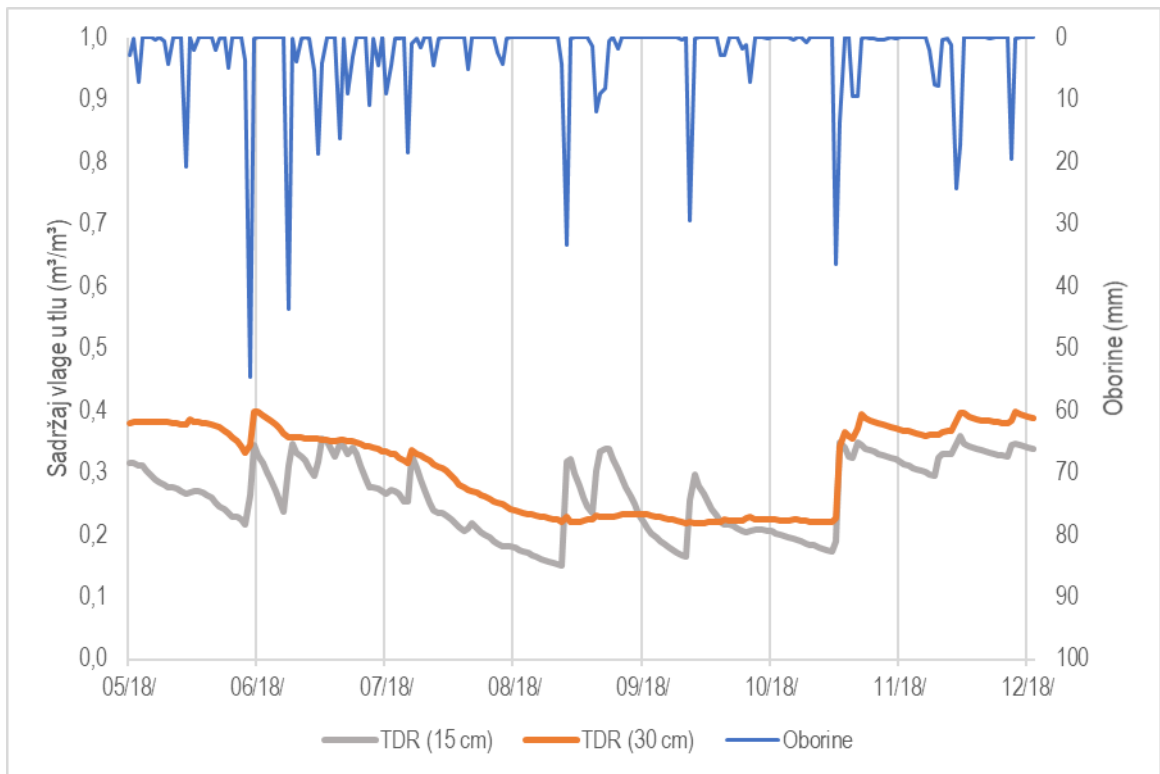
Slika 12. Dinamika evapotranspiracije na lokaciji Jazbina tijekom perioda istraživanja

Sadržaj vlage tla

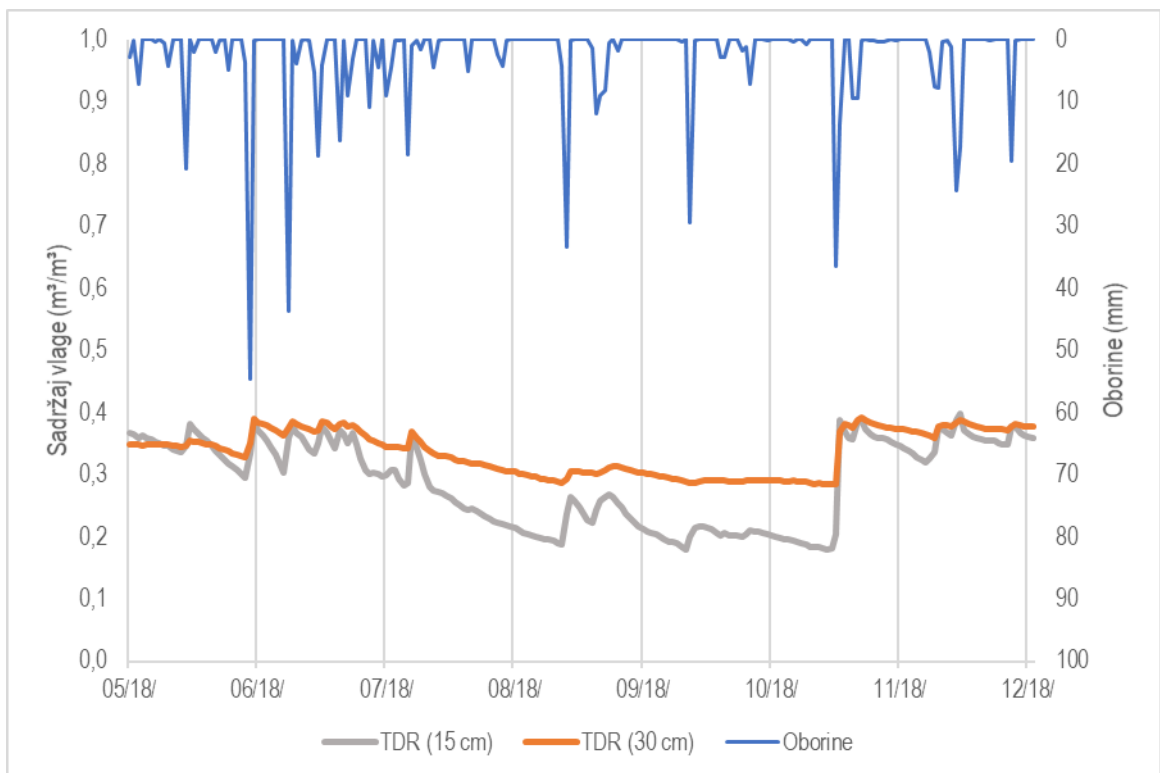
Sadržaj vlage u tlu je praćen pomoću tzv. time domain reflectometry (TDR) senzora na dvije pozicije u vinogradu (na vrhu i podnožju) i na dvije dubine (15 i 30 cm). Vrijednosti sadržaja vlage na podnožju u plićoj dubini kretale su se od 0,181 m³/m³ do 0,399 m³/m³, dok su se vrijednosti na većoj dubini kretale u vrijednostima od 0,285 m³/m³ do 0,392 m³/m³. Prosječne vrijednosti sadržaja vlage u tlu na 15 cm na podnožju vinograda iznosila je 0,289 m³/m³, dok je vrijednost sadržaja vlage na 30 cm iznosila 0,336 m³/m³, što je povećanje vlage za 17%. Plići sloj na podnožju vinograda više je oscilirao od dubljeg sloja u odnosu na srednju vrijednost sadržaja vlage tla. Na drugoj poziciji, na vrhu vinograda, vrijednosti sadržaja vlage na plićoj dubini kretale su se od 0,150 m³/m³ do 0,359 m³/m³, dok su se vrijednosti na većoj dubini kretale u vrijednostima od 0,218 m³/m³ do 0,399 m³/m³. Prosječne vrijednosti sadržaja vlage u tlu na plićoj dubini na vrhu vinograda iznosila je 0,266 m³/m³, dok je vrijednost sadržaja vlage na većoj dubini iznosila 0,308 m³/m³, što je povećanje vlage za 16%. Statistički gledano, sadržaj vlage na podnožju vinograda je bio za 9% veći u odnosu na sadržaj vlage na vrhu vinograda (tablica 4).

Tablica 4. Prikaz sadržaja vlage (m³/m³) na podnožju i vrhu vinograda na lokaciji Jazbina

	Podnožje		Vrh	
	15 cm	30 cm	15 cm	30 cm
Prosjek	0,289	0,336	0,266	0,308
Max	0,399	0,392	0,359	0,399
Min	0,181	0,285	0,150	0,218
SD	0,070	0,036	0,060	0,068



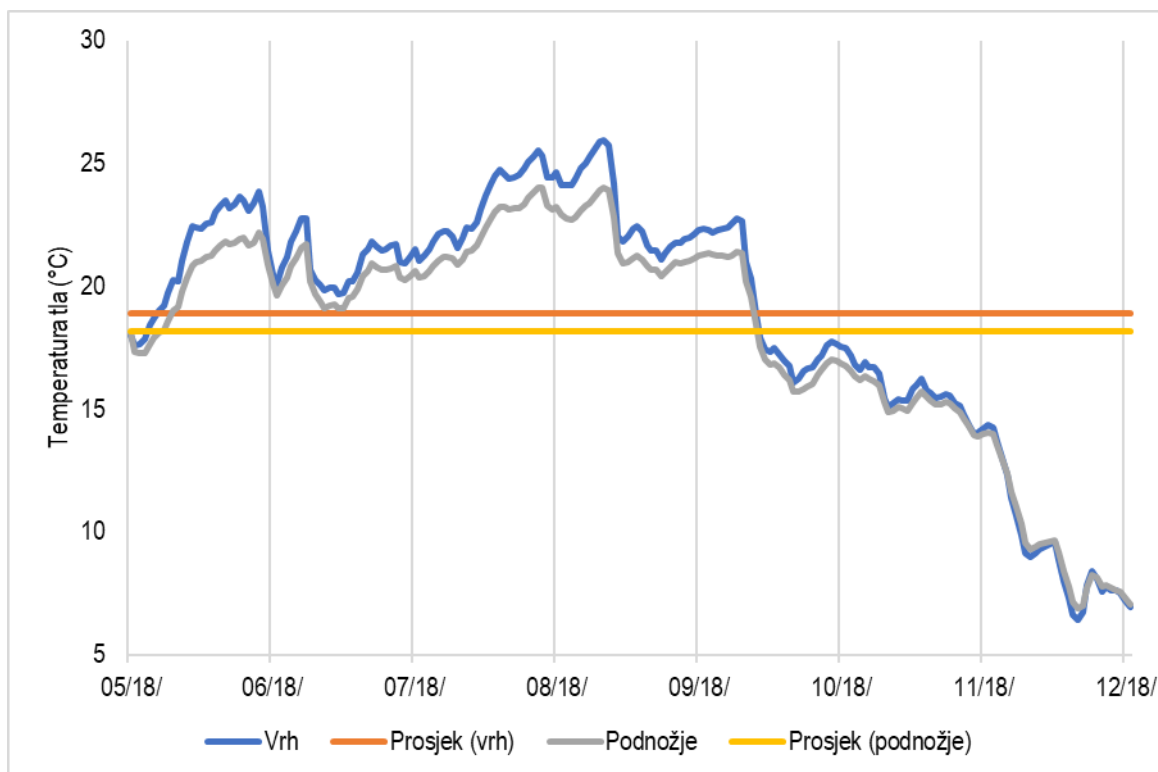
Slika 13. Dinamika sadržaja vlage tla i oborina na vrhu vinograda na lokaciji Jazbina tijekom perioda istraživanja



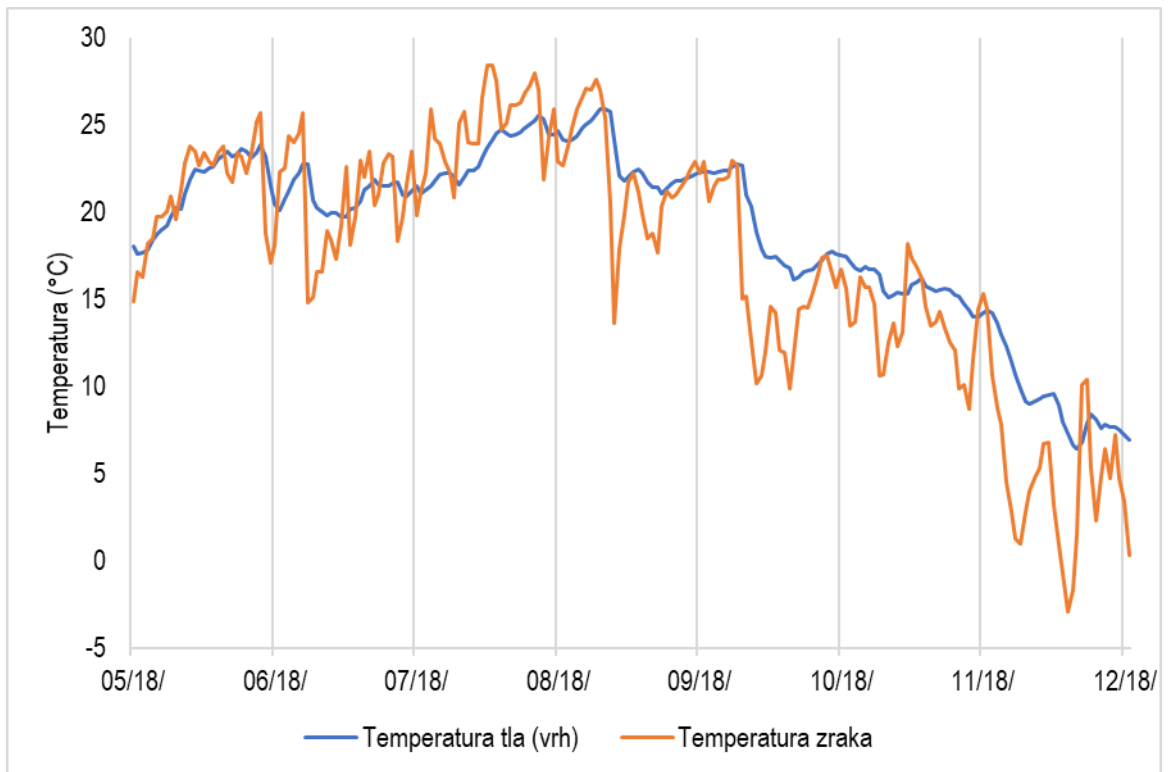
Slika 14. Dinamika sadržaja vlage tla i oborina na podnožju vinograda na lokaciji Jazbina tijekom perioda istraživanja

Temperatura tla

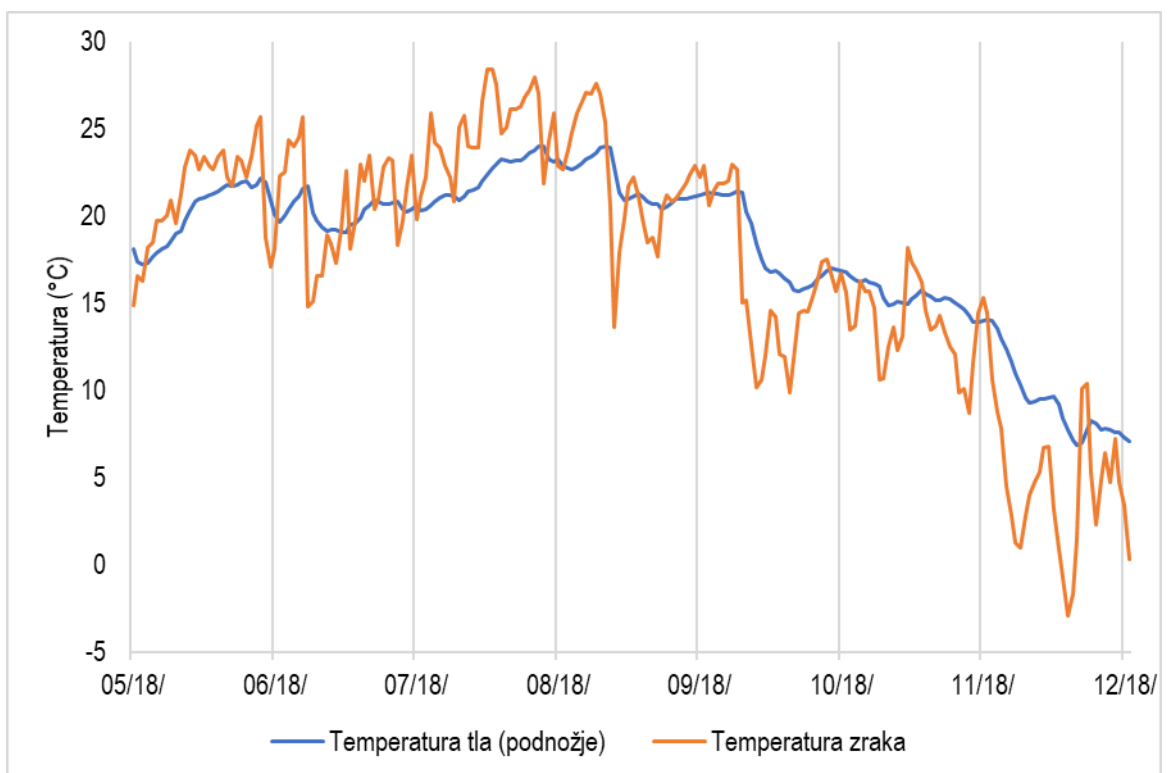
Prosječna temperatura tla na vrhu obronka tijekom perioda istraživanja je iznosila 18.9°C, dok je prosječna temperatura tla na podnožju obronka bila nešto niža te je iznosila 18.2°C (slika 15). Također, vrijednosti temperature tla su u prosjeku manje varirale (SD 4,5-5,0) u odnosu na vrijednosti temperature zraka (SD 7,1).



Slika 15. Dinamika temperature tla na vrhu i podnožju vinograda na lokaciji Jazbina tijekom perioda istraživanja



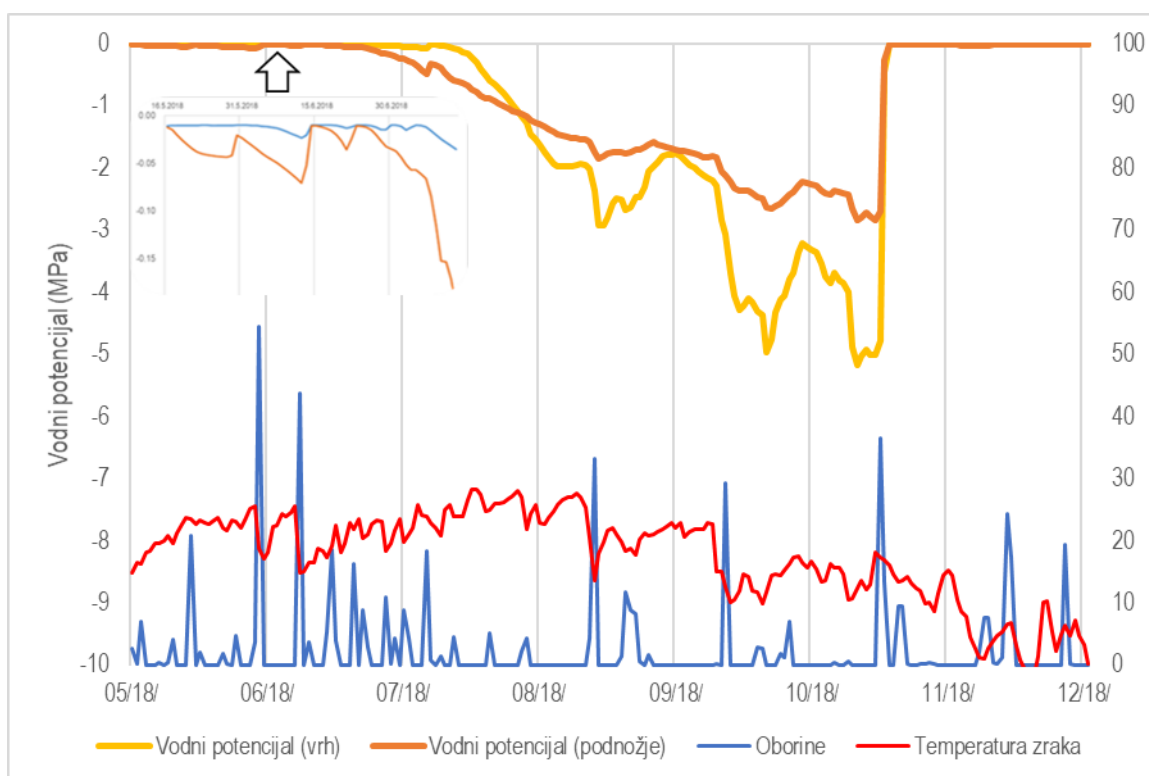
Slika 16. Dinamika temperature tla na vrhu vinograda i temperature zraka na lokaciji Jazbina tijekom perioda istraživanja



Slika 17. Dinamika temperature tla na podnožju vinograda i temperature zraka na lokaciji Jazbina tijekom perioda istraživanja

Vodni potencijal tla

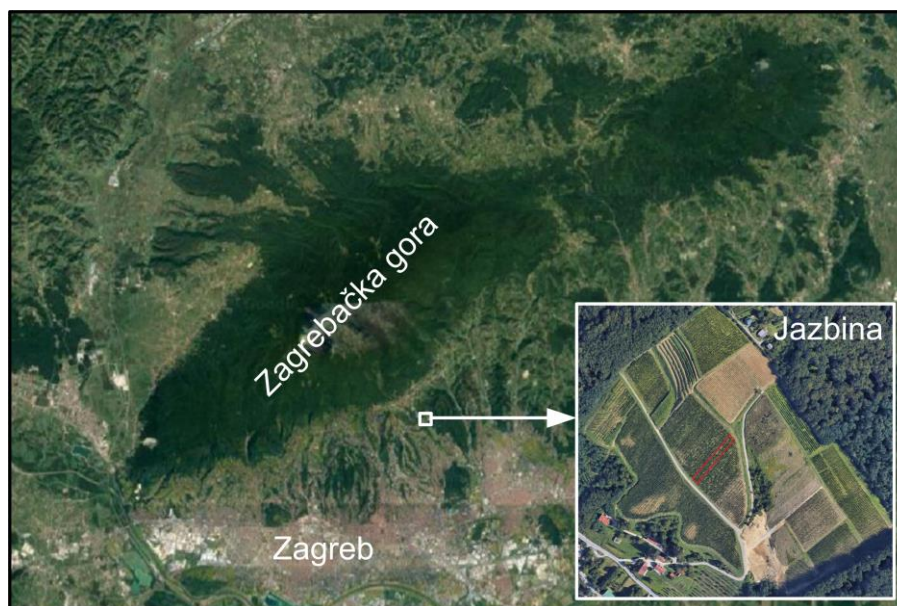
Vodni potencijal jest kemijski potencijal vode i predstavlja razliku između potencijala tvari u određenim uvjetima i potencijala vode u standardnim uvjetima. Voda u sustavu tlo-atmosfera se kontinuirano kreće od mjesta većeg vodnog potencijala prema mjestu manjeg vodnog potencijala, tj. od tla prema korijenu i potom iz korijena u nadzemni dio, iz kojega se kroz puči izlučuje u atmosferu fiziološkim procesom - transpiracijom. Mjerenje i procjena vodnog potencijala veoma je važno kako bi se pravovremeno uklonio vodni stres biljke. Za mjerenje vodnog potencijala na lokaciji Jazbina korišten je mjerac „TEROS 21 Water Potential Sensor“, sa rasponom mjerenja od -0.01 do -100 MPa (slika 18).



Slika 18. Dinamika vodnog potencijala tla, oborina i temperature zraka na lokaciji Jazbina tijekom perioda istraživanja

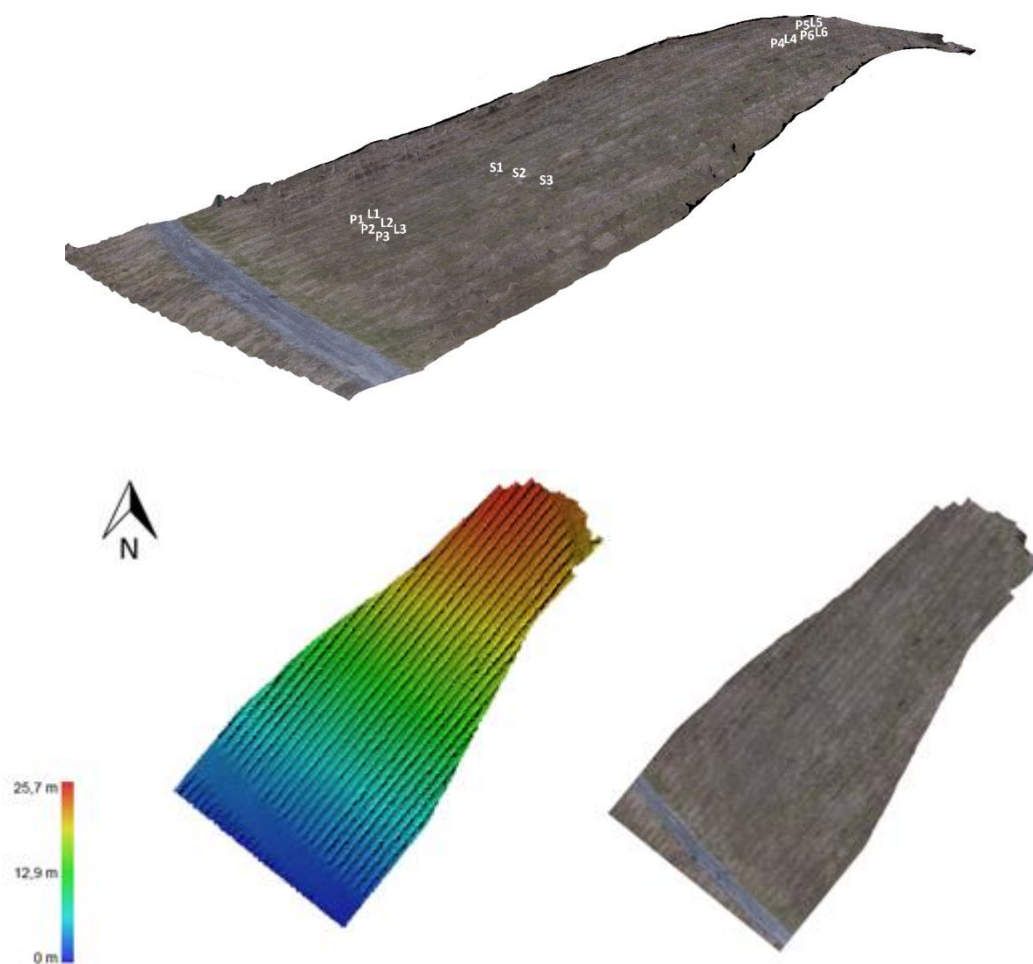
1.1.2.2. Reljefno-pedološke značajke istraživnog područja

Lokacija Jazbina se nalazi na južnim obroncima Zagrebačke gore (slika 19), a njezinu središnju geološku građu predstavljaju stijene aleozojske, mezozojske i paleogenske starosti, okružene neogenskim i kvartarnim sedimentima (Bošnjak, 2017).



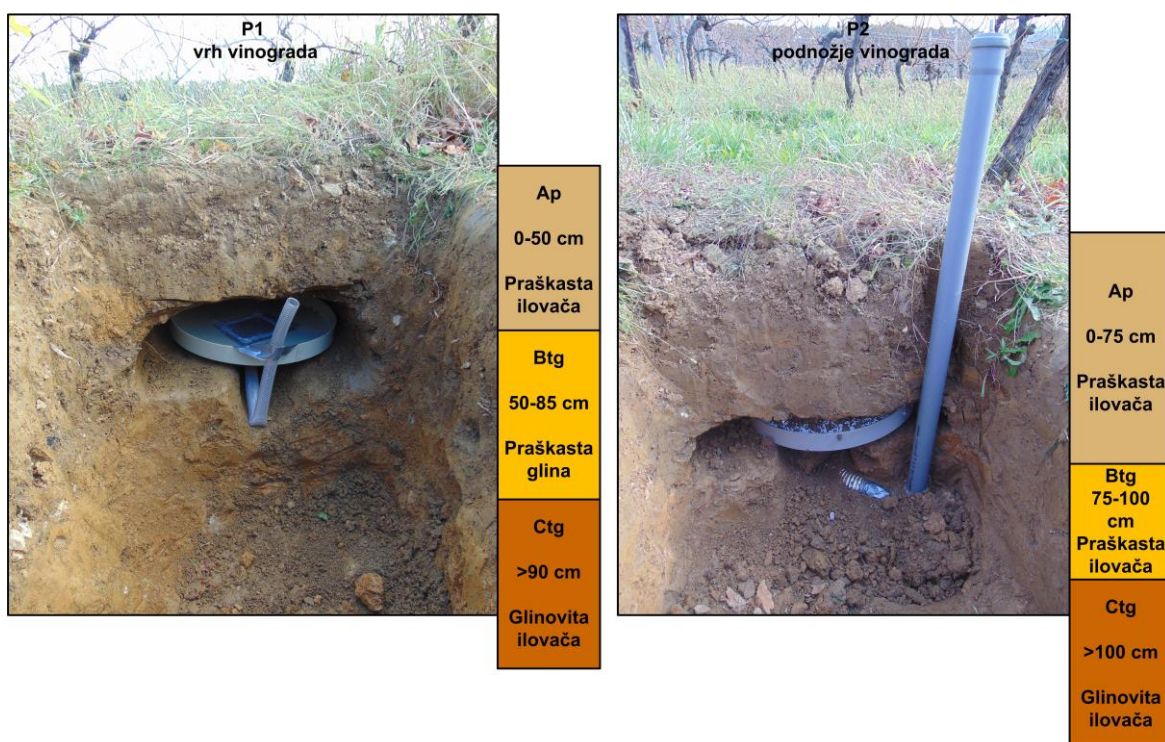
Slika 19. Prikaz šireg područja istraživanja na lokaciji Jazbina

Poput šireg područja Zagrebačke gore, lokacija vinograda Jazbina je reljefno također vrlo razvijena te inkorporirana u ekosustav listopadnih šuma. Ploha vinograda u kojemu su obavljena sva pedološka istraživanja i u kojemu su postavljeni sakupljači površinskog otjecanja, sa sortom Pinot bijeli (starosti 20 godina) je nagnuta prema jugozapadu, te se blago lomi prema jugoistočnom i sjeveroistočnom smjeru. Prosječna dužina redova u vinogradu iznosi oko 100 m, a relativni pad (I) iznosi 20,3% (slika 20). Orijentacija svih 6 istraživanih redova u vinogradu je jugozapadna (kao i cijele plohe vinograda), a na analiziranoj plohi nema izraženijih reljefnih karakteristika, odnosno udubina ili uzvisina (slika 20).



Slika 20. Prikaz lokacije i 3D projekcija reljefa na lokaciji Jazbina sa označenim točkama postavljenih instrumenata; P= piezometar, L=lizimetar, S=sakupljač (Agisoft PhotoScan, Agisoft LLC)

Temeljem provedenih pedoloških analiza utvrđeno je da je tlo eksperimentalnog područja Jazbina vrlo antropogenizirano, te da prema recentnoj klasifikaciji tala (Husnjak, 2014) pripada redu semiterestričnih (semihidromornih) tala, razredu antropogenih semiterestričkih tala, tipu rigolano semiterestričko tlo (podtip: iz pseudogleja na padinama obronaka, varijetet: plitko rigolano). Naime, miješanjem i homogeniziranjem više prirodnih horizonata dubokom obradom, odnosno u ovome slučaju rigolanjem površinskog humusno-bogatijeg horizonta i podpovršinskog eluvijalnog (E), nastao je fizikalno-kemijski relativno homogeniji površinski antropogeni horizont rigosola (Ap), koji ovisno o poziciji vinograda na istraživanoj lokaciji varira po dubini između 40 i 75 cm (slika 21). Utvrđeno je da na višim pozicijama vinograda Ap horizont je relativno plići (40-50 cm) u odnosu na niže pozicije vinograda gdje je Ap horizont dublji (50-75 cm). Razlog tomu je što istraživani podtip tla, zbog svojih nepovoljnih prije svega fizikalnih (slaba vodopropusnost, velika zbijenost tj. volumna gustoća, povećani udio čestica praha i gline, te koherentna struktura) i kemijskih značajki (slaba opskrbljenost organskom tvari, povećana kiselost) (tablica 4) na nagnutim terenima vrlo podložan vodenoj eroziji, te nakon relativno većih padalina (>10 mm) dolazi do premještanja (erozije) čestica tla sa viših pozicija (vrh vinograda; slika 21) na niže pozicije (podnožje vinograda; slika 21). Dublji podpovršinski Btg horizont karakterizira također slaba propusnost te praškasto glinasta tekstura i izražena zbijenost, dok je struktura praškasta do sitno mrvičasta i vrlo nestabilna. Također, pseudoglej obrončani (rigosol) sa spomenutim izraženijim nagibom uglavnom se koristi za uzgoj vinove loze (i voća) te je pri uklanjanju navedenih pedoloških ograničenja i podizanju plodnosti tla, potrebno redovito provoditi agrotehničke i hidrotehničke mjere uređenja tla (Husnjak, 2014; Romić i sur., 2014).



Slika 21. Pedološki profili na vrhu i podnožju vinograda u Jazbini

Na vrhu vinograda u profilu tla utvrđena su dva horizonta, površinski Ap (0-50 cm) i potpovršinski Btg (50-85 cm). Utvrđena reakcija tla (pH=6,24) u analiziranom površinskom sloju (Ap) na vrhu vinograda je vrlo povoljna s aspekta vinogradarske proizvodnje, budući je na površini obavljena kalcifikacija terena (tablica 4). Prema mehaničkom sastavu površinskog sloja tla utvrđen je povećan sadržaj čestica praha (67%) i gline (22%), dok je udio čestica pijeska gotovo zanemariv (11%), te je tlo moguće okarakterizirati sa praškasto ilovastom teksturom. U potpovršinskom horizontu (Btg) reakcija tla (pH) je <6, te je utvrđen povećan sadržaj gline (37 %) i praha (48%), dok udio pijeska iznosi 15% te ga je s aspekta teksturnog sastava moguće okarakterizirati kao praškasta glina. Sadržaj humusa u Ap horizontu je slabo humozan (2,1%), a u potpovršinskom Btg horizontu vrlo slabo humozan (0,79%). Opskrbljenost fiziološkim aktivnim fosforom u Ap je umjerena (18,4 mg/100 g tla), a u Btg opskrbljenost fosforom je izrazito siromašna (0,57 mg/100 g tla). Opskrbljenost fiziološkim aktivnim kalijem Ap horizonta je dobra (26,7 mg/100 g tla), a Btg horizonta siromašna (6,64 mg/100 g tla).

Koncentracije fosfora, sumpora, kalija i mangana u tlu na vrhu vinograda najveće su u površinskim uzorcima te se smanjuju sa dubinom, dok su koncentracije željeza i aluminija obrnute, odnosno niže koncentracije su u površinskim horizontima te se povećavaju s dubinom tla. Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja određene su koncentracije teških metala i potencijalno onečišćujućih elemenata. Utvrđeno je da velika većina elemenata ne prelazi maksimalno dopuštene količine (MDK) prema navedenom pravilniku, jedino je sadržaj bakra u površinskim uzorcima (0-15 i 15-30 cm) prvog horizonta premašio MDK (90 mg/kg) za praškasto-ilovasto tlo (tablica 5).

Tablica 5. Fizikalno-kemijska svojstva i mehanički sastav tla na vrhu vinograda na lokaciji Jazbina

Položaj u vinogradu	Dubina	pH (H ₂ O)	EC (25°C)	Humus	P ₂ O ₅	K ₂ O	MEHANIČKI SASTAV TLA (%)		
	cm	25°C	dS / m	%	mg/100g		Pijesak	Prah	Glina
Vrh	0 - 15	6,56	0,054	2,98	23	41,7	12	69	19
Vrh	15 - 30	6,18	0,041	2,02	24	27,6	10	68	22
Vrh	30 - 50	5,97	0,047	1,39	8	10,8	11	64	25
Vrh	50 - 75	5,79	0,058	1,04	1	7,63	12	55	33
Vrh	75 - 100	5,6	0,083	0,53	0,13	5,65	18	42	40

Tablica 6. Koncentracije makro i mikro elemenata utvrđene po dubinama u profilu tla na vrhu vinograda na lokaciji Jazbina

Položaj u vinogradu	Dubina	Ca	Mg	P	S	K	Fe	Mn	Na	Zn	Mo	Al	Co	Cu	Ni	Cd	Cr	Pb
	cm	g/kg	g/kg	mg/kg	mg/kg	g/kg	g/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	g/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Vrh	0 - 15	3,69	4,96	620	204	5,37	36,3	834	234	70,1	0,72	39,5	17,9	106	24,6	0,28	48,2	29,4
Vrh	15 - 30	3,39	5	546	157	4,87	36,2	832	248	69,7	<0,50	39,9	18,1	98,2	25,1	0,35	49,3	38,7
Vrh	30 - 50	3,01	4,61	408	131	3,64	39,9	797	243	61,9	0,91	40,3	18,4	77,5	25,8	0,27	49,7	30
Vrh	50 - 75	3,13	4,85	307	105	4,52	50	491	278	63,2	<0,50	51,7	14,8	70,3	28,2	0,21	65,3	24,9
Vrh	75 - 100	3,2	6,16	244	123	3,64	71,2	187	258	69,3	<0,50	63,9	11,6	54,6	35,7	<0,20	82,3	21,9

Na podnožju vinograda u profilu tla je utvrđen relativno dublji površinski Ap (0-75 cm) i plići potpovršinski Btg (75-100 cm) horizont. Reakcija tla (pH) površinskog horizonta je iznosila 6,85, a potpovršinskog 5,09. Sadržaj humusa s povećanjem dubine se također smanjuje kao u profilu na vrhu vinograda, a prema genetskim horizontima sadržaj humusa karakteriziramo kao slabo humuzno (Ap horizont), odnosno vrlo slabo humuzno (Btg horizont) tlo. Mehanički sastav u oba horizonta je ujednačen, a utvrđen je povećani sadržaj praha (70%) i gline (24%) sa vrlo malim udjelom pijeska (6%) te je tlo moguće okarakterizirati kao praškasto ilovasto (tablica 6). Opskrbljenost fiziološkim aktivnim fosforom u oba horizonta je izrazito siromašna (1,95 i 0,46 mg/100 g tla), a opskrbljenost fiziološkim aktivnim kalijem je siromašna (7,86 i 5,63 mg/100 g tla). Koncentracije kalcija su više u površinskom horizontu (u dubini 0-15 cm iznosi 4,21 g/kg) i smanjuju se sa dubinom (u Btg horizontu koncentraciji iznosi 2,64 g/kg), dok je kod magnezija obrnuta situacija, u površinskom horizontu koncentracija je manja (5,46 g/kg) i po dubinama uzorkovanja količina se povećava (u Btg horizontu iznosi 7,19 g/kg). Koncentracije molibdena su bile ispod granica detekcije u oba horizonta. Koncentracije fosfora, mangana i aluminija su veće u površinskom nego u potpovršinskom horizontu, dok je koncentracija željeza, sumpora, kalija i natrija veća u dubljem Btg horizontu. Utvrđene koncentracije teških metala i potencijalno onečišćujućih elemenata (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) su bile ispod MDK navedenih u Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (tablica 7).

Tablica 7. Fizikalno-kemijska svojstva i mehanički sastav tla na podnožju vinograda na lokaciji Jazbina

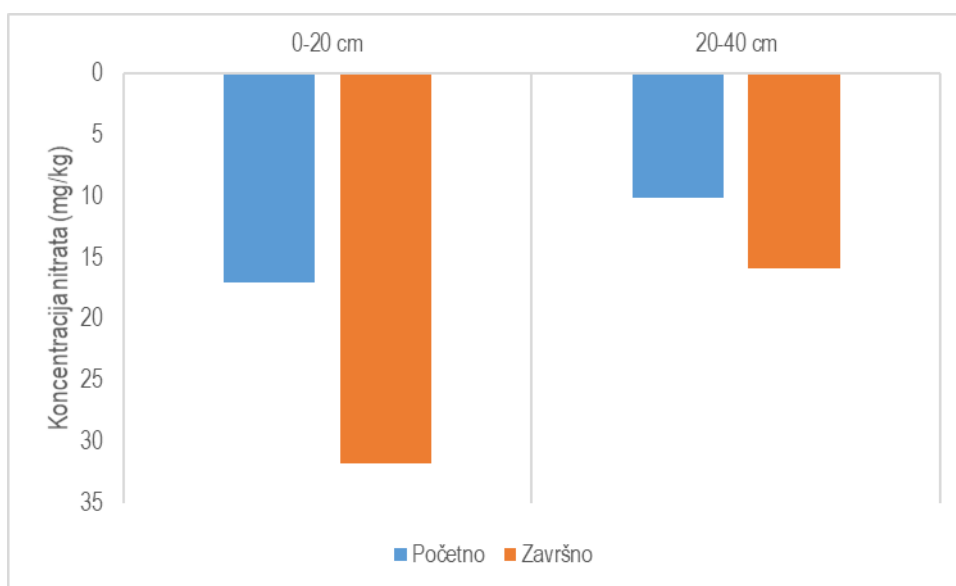
Položaj u vinogradu	Dubina	pH (H ₂ O)	EC, (25°C)	Humus	P ₂ O ₅	K ₂ O	NH ₄	NO ₃	MEHANIČKI SASTAV TLA (%)		
	cm	25°C	dS / m	%	mg/100g	mg/kg	mg/kg	Pijesak	Prah	Glina	
Podnožje	0 - 15	6,94	0,049	2,1	2,2	9,69	12	<3,54	7	68	25
Podnožje	15 - 30	7,07	0,048	1,5	1,9	7,55	8,9	<3,54	9	64	27
Podnožje	30 - 50	6,87	0,038	1,39	1,7	6,78	18,7	5,2	8	69	23
Podnožje	50 - 75	6,51	0,051	1,36	1,9	7,41	11,8	<3,54	7	70	23
Podnožje	75 - 100	5,09	0,058	0,85	0,46	5,63	8,4	<3,54	6	69	25

Tablica 8. Koncentracije makro i mikro elemenata utvrđene po dubinama u profilu tla na podnožju vinograda na lokaciji Jazbina

Položaj u vinogradu	Dubina	Ca	Mg	P	S	K	Fe	Mn	Na	Zn	Mo	Al	Co	Cu	Ni	Cd	Cr	Pb
	cm	g/kg	g/kg	mg/kg	mg/kg	g/kg	g/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	g/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Podnožje	0 - 15	4,21	5,46	351	153	5,42	36,5	411	243	60,1	<0,50	39,9	14	77,1	24,1	<0,20	48,8	21
Podnožje	15 - 30	3,94	5,72	331	115	4,97	38,8	407	276	61,8	<0,50	43	14,7	73,5	25,8	<0,20	55,3	22,4
Podnožje	30 - 50	3,52	6,11	341	151	5,34	35,5	692	288	69,4	0,51	43,7	16,3	71,4	20	<0,20	49,7	19,5
Podnožje	50 - 75	3,44	6,46	360	144	5,13	36,4	653	242	72,8	<0,50	42,5	16,2	81,2	21,7	<0,20	49,1	19,8
Podnožje	75 - 100	2,64	7,19	325	182	5,25	41,7	410	283	68,6	<0,50	38,3	14,7	44	27,9	<0,20	54,2	17,8

Prostorna i vremenska distribucija pronosa nitrata

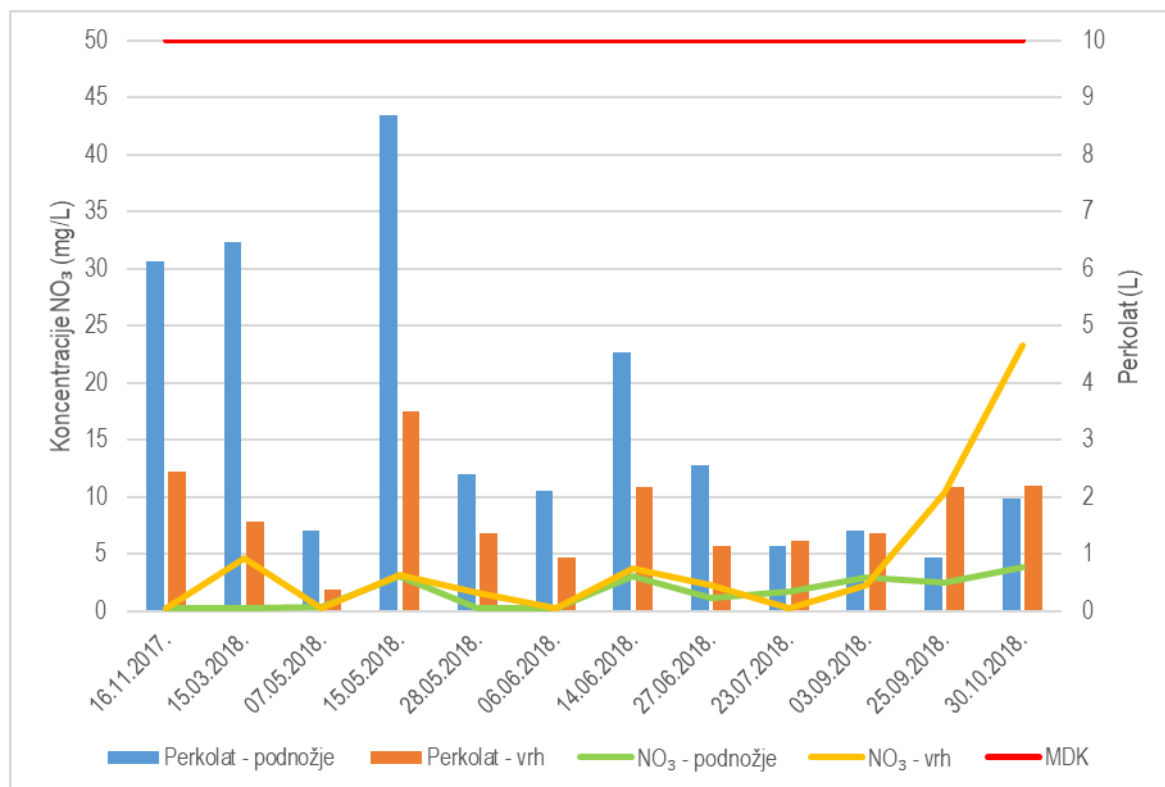
Za potrebe praćenja prostorne i vremenske distribucije nitrata u stvarnim uvjetima na površinu tla iznad lizimetra je obavljena gnojidba sa 100 kg N/ha. Međutim, prije gnojidbe je obavljeno uzorkovanje tla iz dvije dubine (0-40 cm) kako bi se utvrdilo početno stanje nitrata u tlu, a po završetku istraživanja (i nakon nekoliko oborinskih događaja), obavljeno je uzorkovanje kako bi se utvrdilo završno stanje nitrata u tlu. Primjerice, na početku istraživanja koncentracija nitrata u površinskom horizontu tla (0-20 cm) je iznosila 17 mg/kg, a na kraju (završno stanje) 31,7 mg/kg, dok je u dubljem sloju (20-40 cm) početno stanje nitrata u tlu bilo 10,1 mg/kg, a završno stanje 15,9 mg/kg (slika 22). Ovakvi rezultati potvrđuju značajnu akumulaciju nitrata u profilu tla nakon gnojidbe i to u oba horizonta za 86% (u plićem horizontu), odnosno za 57% (u dubljem horizontu tla).



Slika 22. Dinamika koncentracije nitrata u različitim dubinama tla iznad lizimetara na lokaciji Jazbina

Također, nakon svakog oborinskog događaja većeg intenziteta (≥ 10 mm) prikupljeni su uzorci perkolata u lizimetrima na podnožju i vrhu vinograda da bi se utvrdila dinamika procjeđivanja (volumena perkolata) i koncentracije nitrata u perkolatu lizimetra, odnosno procjednim vodama. Istraživanjem je sukladno očekivanjima potvrđeno da između vrha i podnožja vinograda postoje razlike u volumenima perkolata kao i u njihovom sadržaju nitrata. Primjerice, na vrhu vinograda volumen perkolata se kretao u rasponu od 0,37 do 3,5 L/lizimetru, a koncentracija nitrata je varirala od $<0,22$ (GD) do 23,26 mg/L (slika 23). Na podnožju vinograda volumen perkolata se kretao u rasponu od 0,93 do 8,70 L/lizimetru, a koncentracija nitrata je varirala od $<0,22$ (GD) do 3,79 mg/L. Analizirajući podatke sumarno, na vrhu vinograda ukupan volumen perkolata je iznosio 20,43 L/lizimetru, a ukupna količina nitrata koja se procijedila u lizimetar nakon gnojidbe je iznosila 108,6 mg/lizimetru (543 mg/m^2), dok je na podnožju vinograda ukupan volumen perkolata iznosio 39,8 L/lizimetru, a ukupna količina nitrata koja je dospjela u lizimetar nakon gnojidbe je iznosila 63,8 mg/lizimetru ($319,1 \text{ mg/m}^2$) (slika 23).

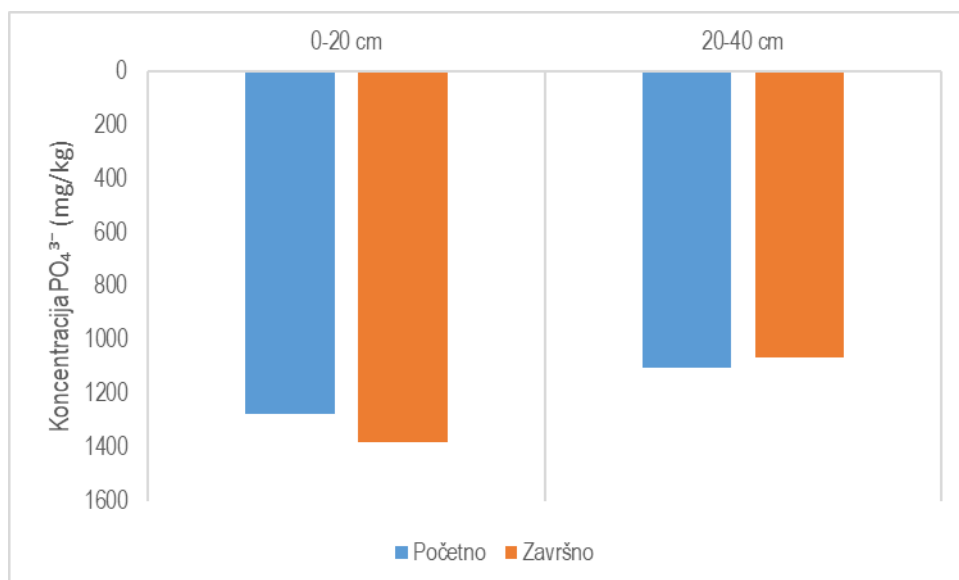
Uspoređujući koncentracije nitrata u perkolatima lizimetara na vrhu i podnožju vinograda sa Uredbom o standardu kakvoće voda, može se konstatirati da su one bile ispod maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK) od 50 mg/L.



Slika 23. Dinamika koncentracije nitrata u perkolatu lizimetara na podnožju i vrhu vinograda na lokaciji Jazbina

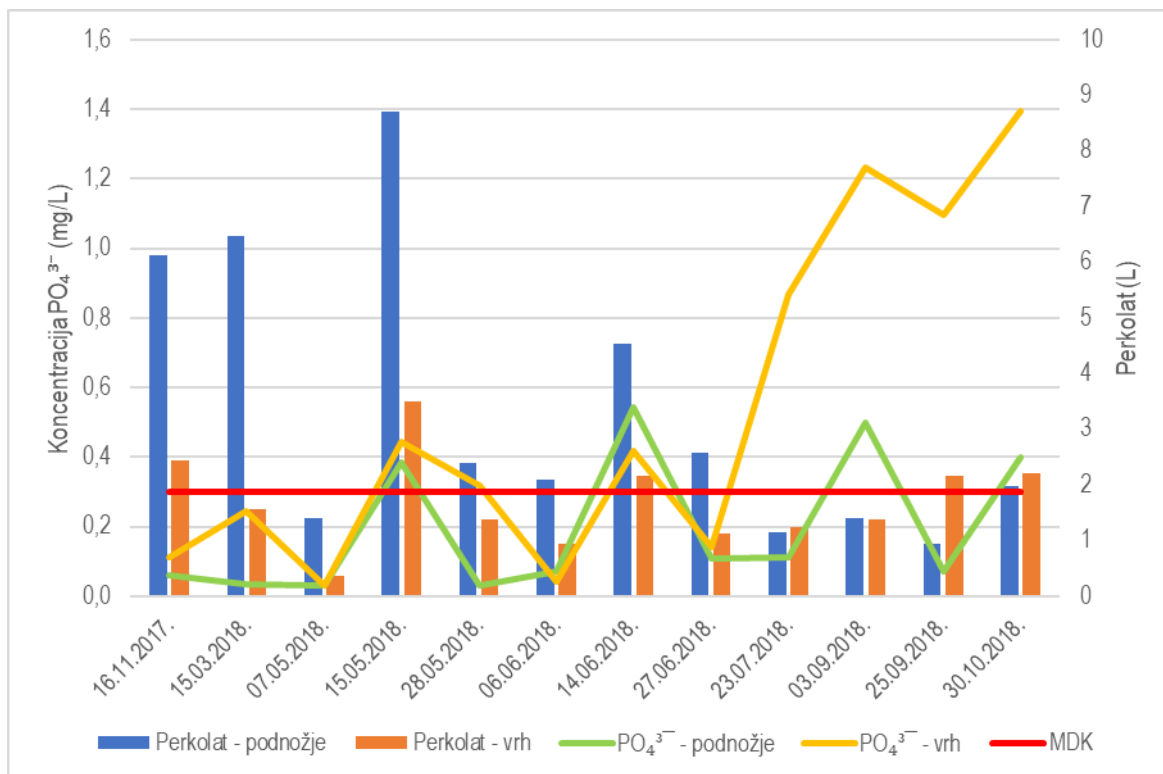
Prostorna i vremenska distribucija pronosa fosfata

Za potrebe praćenja prostorne i vremenske distribucije fosfata u stvarnim uvjetima korištena je identična metodologija i procedure kao za prethodno opisane nitrata, uz napomenu da je na površinu tla iznad lizimetra obavljena gnojidba sa 100 kg P₂O₅/ha. Na početku istraživanja koncentracija fosfata u površinskom horizontu tla (0-20 cm) je iznosila 1272,4 mg/kg, a na kraju (završno stanje) 1378,3 mg/kg, dok je u dubljem sloju (20-40 cm) početna koncentracija fosfata u tlu iznosila 1104,6 mg/kg, odnosno 1063,9 mg/kg na kraju istraživanja (slika 24). Analizirajući podatke sumarno može se konstatirati kako su se fosfati nakon aplikacije (gnojidbe) i na kraju istraživanja u plićem horizontu akumulirali za 8,3 %, dok je u dubljem horizontu sadržaj fosfata u istome periodu smanjen za 3,7%.



Slika 24. Dinamika koncentracije fosfata u različitim dubinama tla iznad lizimetara na lokaciji Jazbina

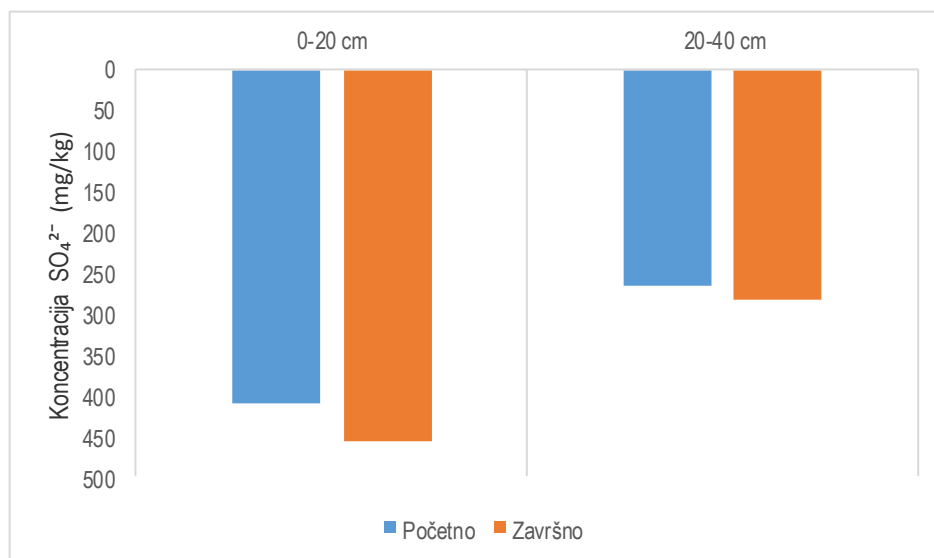
Koncentracija fosfata u perkolatu lizimetara na vrhu vinograda varirala je od $<0,031$ (GD) do $1,39$ mg/L, a na podnožju vinograda od $<0,031$ do $0,542$ mg/L. Sumarno, na vrhu vinograda ukupna količina fosfata koja je dospjela u lizimetar nakon gnojidbe je iznosila $11,95$ mg/lizimetru ($59,76$ mg/m²), dok je ukupna količina fosfata koja je dospjela u lizimetar na podnožju vinograda iznosila $8,63$ mg/lizimetru ($43,17$ mg/m²). Uspoređujući navedene rezultate sa Uredbom o standardu kakvoće voda, može se konstatirati da je u gotovo 50% uzoraka koncentracija fosfata u perkolatima lizimetara na vrhu i podnožju vinograda bilo iznad MDK ($0,3$ mg/L) (slika 25).



Slika 25. Dinamika koncentracije fosfata u perkolatu lizimetara na podnožju i vrhu vinograda na lokaciji Jazbina

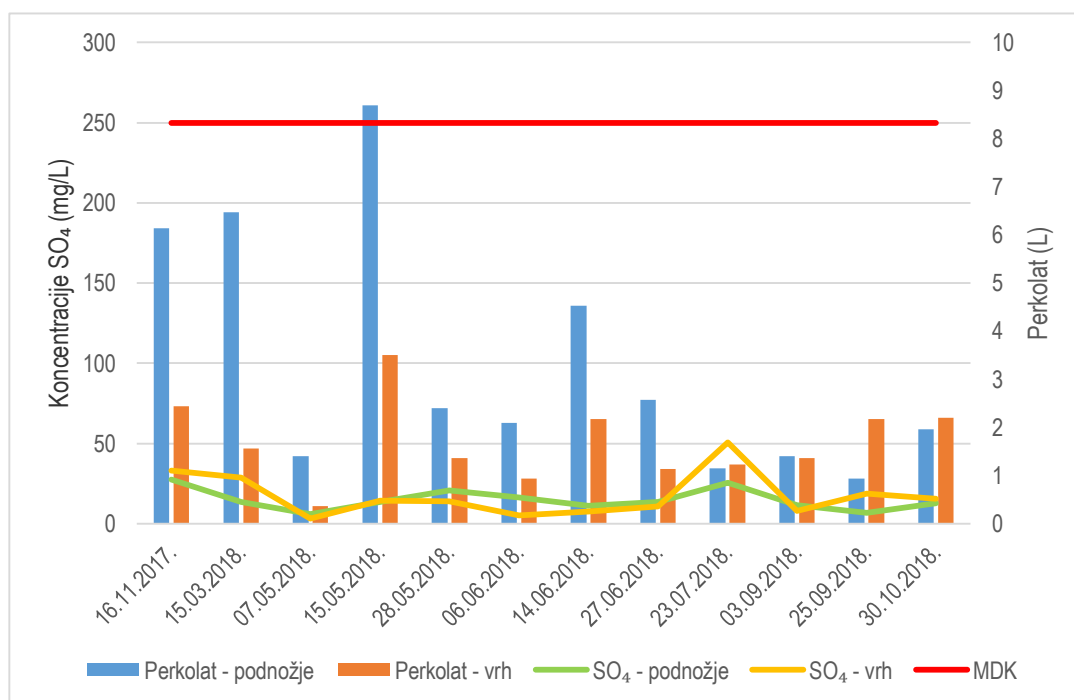
Prostorna i vremenska distribucija pronosa sulfata

Za potrebe praćenja prostorne i vremenske distribucije sulfata u stvarnim uvjetima na površinu tla iznad lizimetra aplicirana je određena koncentracija bakrovog (II) sulfata pentahidrata, odnosno modre galice koja se vrlo često koristi kao zaštitno sredstvo (fungicid) u vinogradarskoj proizvodnji. Na početku istraživanja koncentracija sulfata u površinskom horizontu tla (0-20 cm) je iznosila 409,5 mg/kg, a na kraju (završno stanje) 456,8 mg/kg, dok je u dubljem sloju (20-40 cm) početno stanje sulfata u tlu bilo 266 mg/kg, a završno stanje 282,1 mg/kg (slika 26). U skladu s navedenim može se konstatirati da je akumulacija sulfata nakon aplikacije modre galice i na kraju istraživanja iznosila 11,6% (pličiji horizont), odnosno 6,04% (dublji horizont).



Slika 26. Dinamika koncentracije sulfata u različitim dubinama tla iznad lizimetara na lokaciji Jazbina

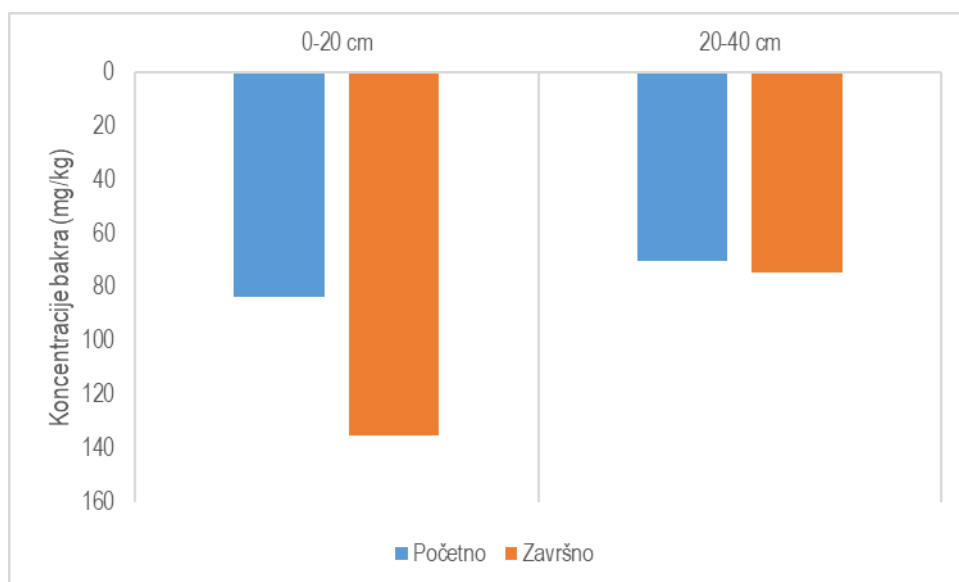
Koncentracija sulfata u vodenoj otopini perkolata lizimetara na vrhu vinograda varirala je od 2,97 do 50,6 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$., a na podnožju vinograda od 5,9 do 27,6 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$. Sumarno, na vrhu vinograda ukupna količina fosfata koja je dospjela u lizimetar nakon gnojidbe je iznosila 377,3 mg/lizimetru (1,9 g/m²), a na podnožju vinograda 628,4 mg/lizimetru (3,1 g/m²). Uspoređujući koncentracije sulfata u perkolatima lizimetara na vrhu i podnožju vinograda sa Uredbom o standardu kakvoće voda, može se konstatirati da su one bile ispod maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK) od 250 mg/L (slika 27).



Slika 27. Dinamika koncentracije sulfata u perkolatu lizimetara na podnožju i vrhu vinograda na lokaciji Jazbina

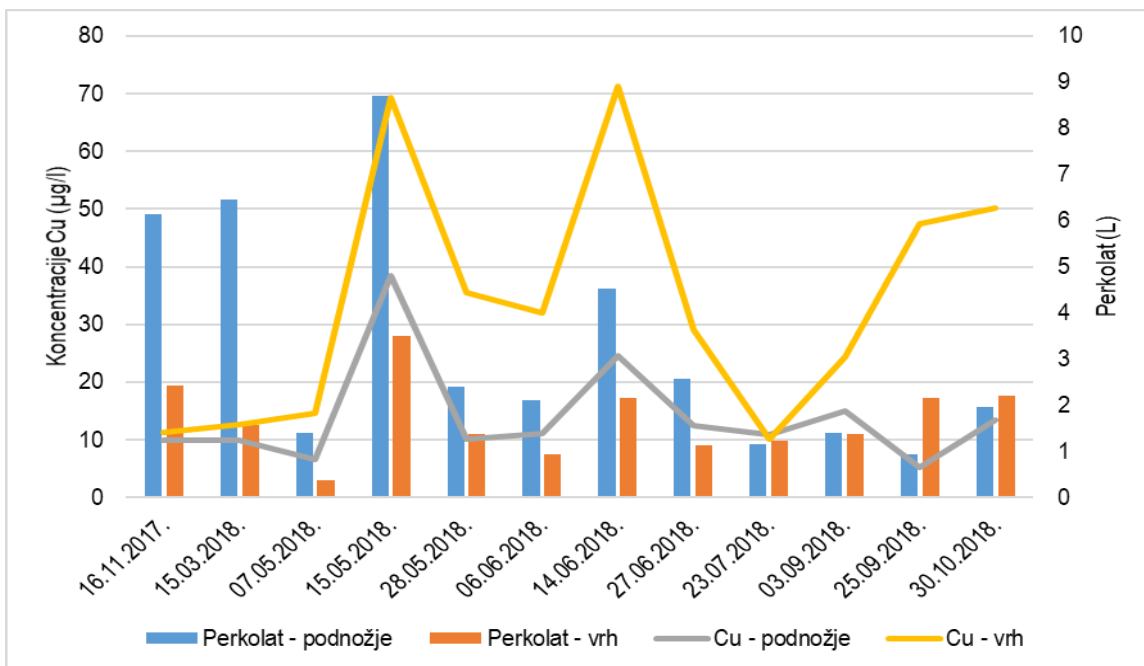
Prostorna i vremenska distribucija pronosa bakra

Za potrebe praćenja prostorne i vremenske distribucije bakra u stvarnim uvjetima korištena je ista metodologija i procedure kao za prethodno opisane sulfate uz aplikaciju modre galice na površinu tla iznad lizimetra. Na početku istraživanja koncentracija bakra u površinskom sloju tla (0-20 cm) je iznosila 83,3 mg/kg, a na kraju (završno stanje) 135,2 mg/kg, što je povećanje koncentracije bakra za 62,3%. U dubljem sloju (20-40 cm) početno stanje bakra u tlu je bilo 70,3 mg/kg, a završno stanje 74,5 mg/kg, odnosno porast koncentracije bakra od svega 6% (slika 28).



Slika 28. Dinamika koncentracije bakra u različitim dubinama tla iznad lizimetara na lokaciji Jazbina

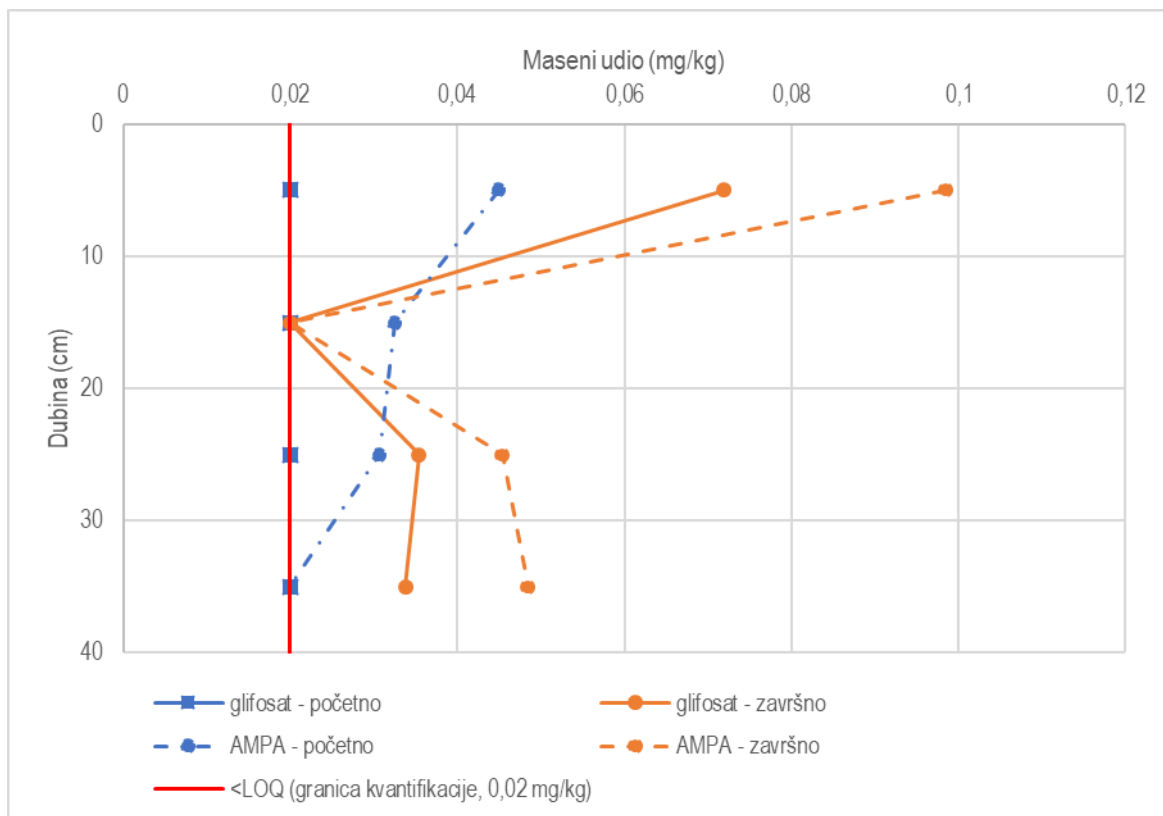
Koncentracija bakra u perkolatu lizimetara na vrhu vinograda varirala je od 10,2 do 71,3 $\mu\text{g Cu/L}$., a na podnožju vinograda od 5,2 do 38,5 $\mu\text{g Cu/L}$. Sumarno, na vrhu vinograda ukupna količina bakra koja je dospjela u lizimeter nakon aplikacije modre galice je iznosila 819,7 $\mu\text{g Cu/lizimetru}$ (4,1 mg/m^2), a na podnožju vinograda 726 $\mu\text{g Cu/lizimetru}$ (3,6 mg/m^2). Uspoređujući koncentracije bakra u perkolatima lizimetara na vrhu i podnožju vinograda sa Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju, može se konstatirati da su one bile ispod maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK) od 2000 $\mu\text{g/L}$ (slika 29).



Slika 29. Dinamika koncentracije bakra u perkolatu lizimetara na podnožju i vrhu vinograda na lokaciji Jazbina

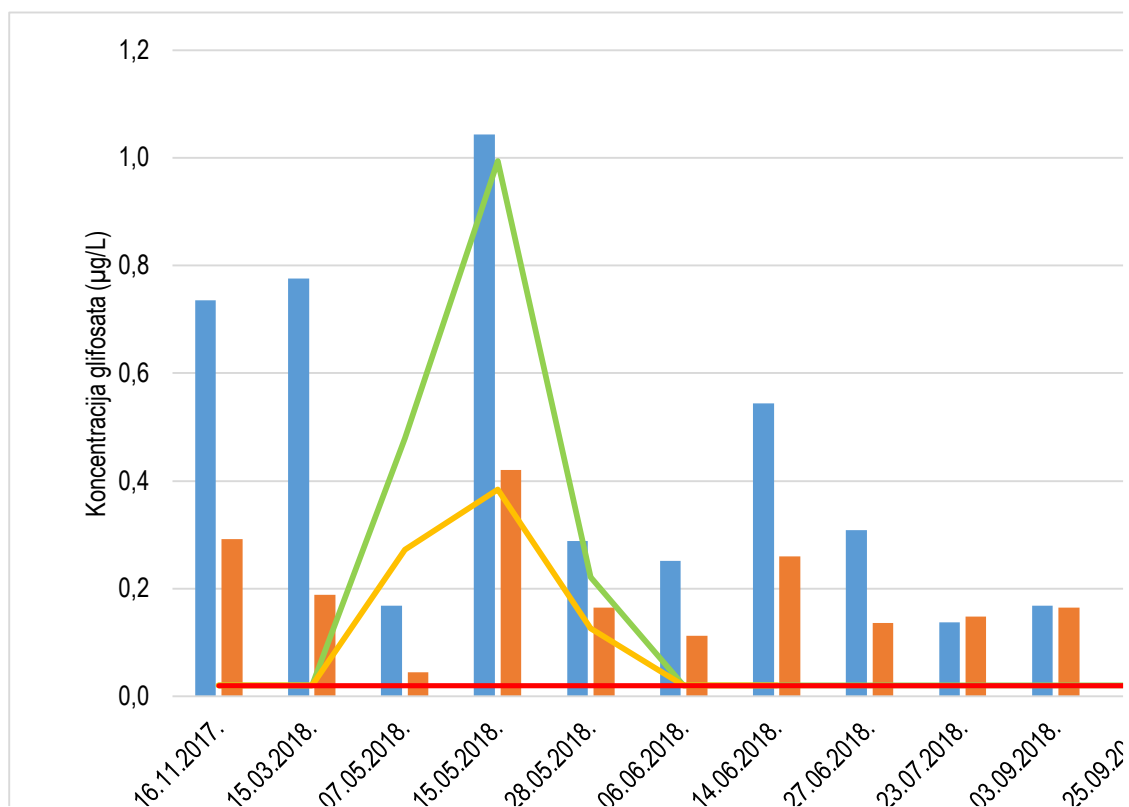
Prostorna i vremenska distribucija pronosa glifosata

Glifosat i njegov metabolit AMPA određivani su u horizontima tla iznad lizimetra na podnožju vinograda po prethodno opisanoj metodologiji za makroelemente i bakar uz napomenu da je na površinu tla iznad lizimetra apliciran glifosat (neselektivni totalni sistemski herbicid) u obliku TOTAL TF (aktivna tvar glifosat 360 g/l) u propisanoj dozi od 2,88 kg/ha. U početnom stanju tla detektiran je jedino metabolit glifosata AMPA i to u svim slojevima do 30 cm dubine, dok je po završetku istraživanja glifosat detektiran u gotovo svim slojevima, a najviše u prvih 10 cm dubine, što ukazuje na njegov izražen potencijal površinskog zadržavanja u istraživanom tipu tla (slika 30). Isti trend zadržavanja u tlu pokazuje i AMPA, čiji su udjeli u svim slojevima tla bili viši od udjela glifosata (gubitak glifosata zbog razgradnje). Najviši udjel AMPA-e određen je u površinskom sloju (do 10 cm) tla u kojemu je ujedno i udio organske tvari (humusa) bio najviši, a što također ukazuje i na važan utjecaj biorazgradnje na brzinu disipacije glifosata u tlu.



Slika 30. Dinamika koncentracije glifosata i AMPA u različitim dubinama tla iznad lizimetara na lokaciji Jazbina

Rezidue glifosata detektirane su u perkolatima lizimetara do 45 dana nakon njegove primjene (slika 31). Uvjetovano nagibom terena, glifosat je češće i u višim koncentracijama određen u lizimetrima na podnožju vinograda nego na vrhu vinograda (slika 31). Najviše koncentracije glifosata (1,4-1,6 $\mu\text{g/L}$) određene su u periodu intenzivnih oborina, od 11. do 20. svibnja (ukupno 101,3 mm, odnosno dvije trećine svibanjskih oborina). U istom periodu izmjerene su i povišene koncentracije fosfata u perkolatima (koncentracije iznad vrijednosti MDK). Naime fosfati, zajedno s drugim anionima (nitratima, sulfatima), zauzimaju adsorpcijska mjesta na česticama tla, povećavajući tako potencijal ispiranja neadsorbiranog glifosata kroz tlo. AMPA nije bio detektiran u niti jednom uzorku perkolata.



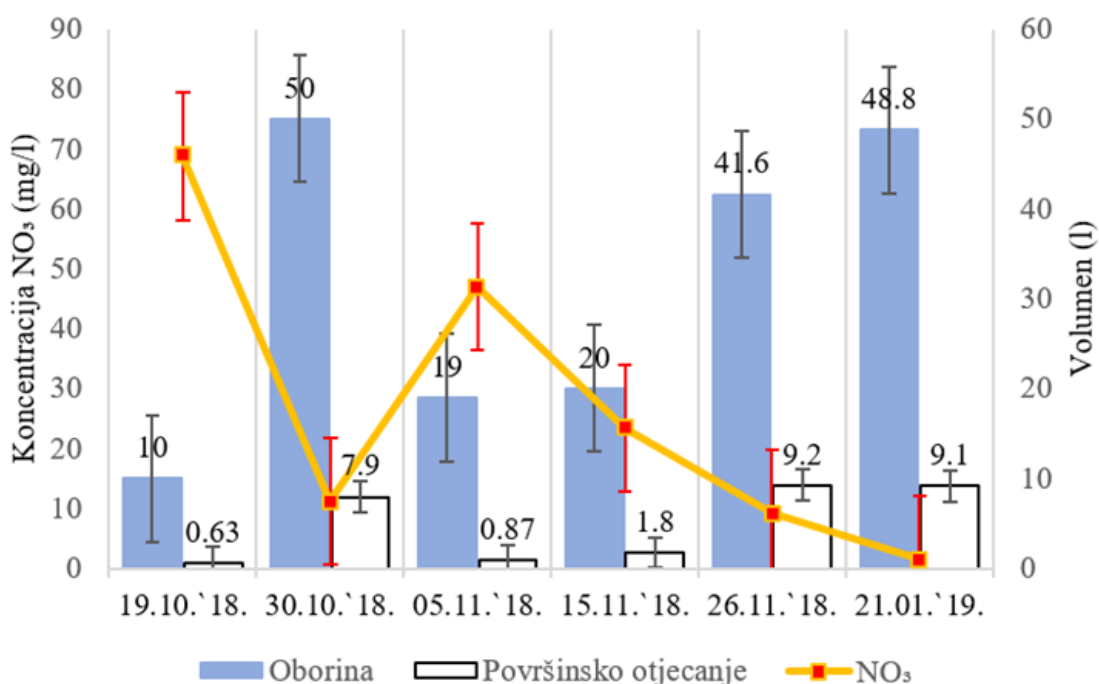
Slika 31. Dinamika koncentracije glifosata u perkolatu lizimetara na podnožju i vrhu vinograda na lokaciji Jazbina

Površinsko otjecanje: dinamika i kemijski sastav slivnih oborinskih voda

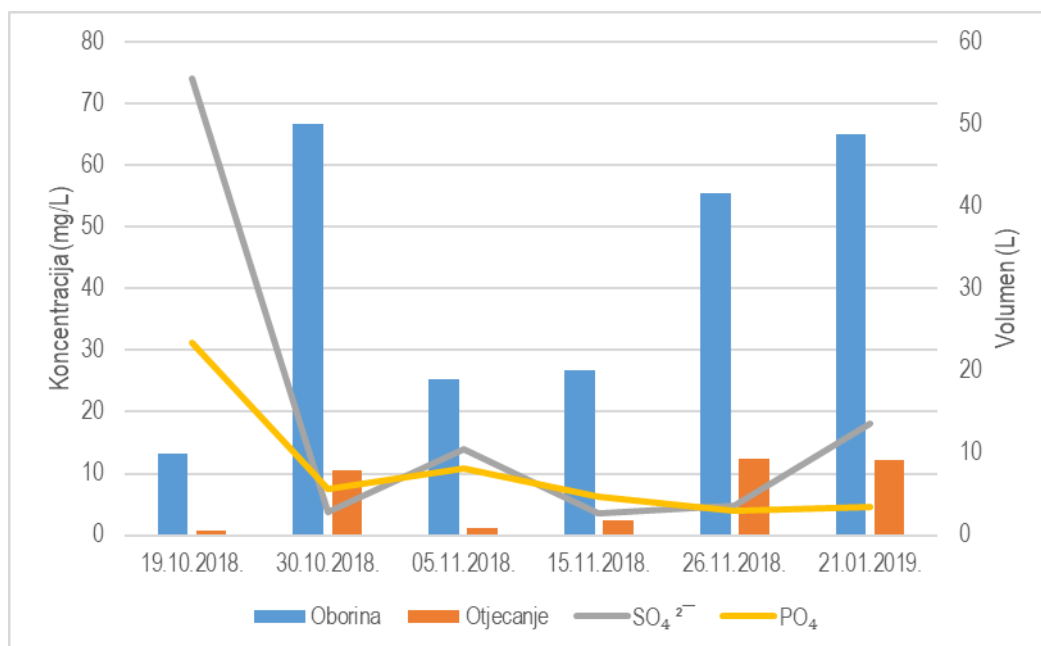
Površinsko otjecanje je hidro(pedo)loški proces koji se javlja na reljefno razvijenim terenima poput istraživanog vinograda u Jazbini, te ga je moguće definirati kao udio oborina koji se ne infiltrira u solum tla nego otječe njegovom površinom (Ondrasek, 2019), eventualno uzrokujući eroziju (ovisno o pokrovu) i transport erodirane mase (organo-mineralne suspenzije) tla niz padinu. U ovome dijelu istraživanja fokus je bio vrlo plitki površinski sloj (0-15) Ap horizonta, budući se na njemu odvija površinsko otjecanje. Međutim, potrebno je napomenuti da se Ap horizont po većini fizikalno-kemijskih parametara bitno razlikuje od dubljih potpovršinskih horizonata (tablica 5 i 7). Naime, tijekom analize hidrauličkih parametara tla po pojedinim horizontima i na temelju rezultata provedenih mjerenja infiltracije vode (mini disk infiltrimetar) utvrđene su niske vrijednosti hidrauličke provodljivosti tla, a što ukazuje na povećani intenzitet površinskog otjecanja oborina, što je uostalom i potvrđeno mjerenjima površinskog otjecanja (detaljnije u nastavku).

Tijekom perioda istraživanja površinskog otjecanja na lokaciji Jazbina ukupna količina oborina je iznosila 193 mm, te je bila raspoređena unutar 6 oborinskih događanja, od kojih 4 prirodna i 2 simulirana (kišenjem) događaja različitog trajanja (između 1 i 33 sata; podaci nisu prikazani) i intenziteta (slika 32). Prvi oborinski događaj (19.10.) je simuliran kišenjem kako bi se utvrdio učinak relativno veće količine oborina (10 mm) i jačeg intenziteta (u trajanju od svega 1 sata) na intenzitet površinskog otjecanja i koncentraciju nitrata neposredno nakon gnojidbe. Najviša koncentracija nitrata (gotovo 70 mg/l), fosfata (74 mg/l) i sulfata (31,2

mg/l) u vodama površinskog otjecanja je utvrđena nakon prvog (simuliranog) oborinskog događaja, tj u prvom uzorku voda površinskog otjecanja (slika 32 i 33). Međutim, u istome uzorku je utvrđena i relativno najmanja količina (volumen) površinskog otjecanja, od svega 0,63 mm (6,3%). Nakon toga, u drugom oborinskom događaju koji je trajao 8 sati i prilikom kojeg je palo 50 mm oborina, količina površinskog otjecanja je iznosila 15,8% (7,9 mm), a koncentracija nitrata svega 11 mg/l, sulfata 3,9 mg/l i fosfata 7,6 mg/l (slika 32 i 33). Međutim, prilikom trećeg oborinskog događaja (05.11.) koji je trajao 9 sati i prilikom kojeg je palo 19 mm oborina, količina površinskog otjecanja je iznosila 4,6% (0,87 mm), ali je koncentracija nitrata iznosila relativno (u odnosu na prethodni uzorak) visokih 47 mg/l, kao i koncentracije sulfata (13,9 mg/l) i fosfata (10,9 mg/l) (slika 32 i 33).



Slika 32. Dinamika oborina i površinskog otjecanja (L) te koncentracije nitrata (mg/L) u uzorcima slivnih voda tijekom pojedinih oborinskih događaja u periodu istraživanja na lokaciji Jazbina



Slika 33. Dinamika oborina i površinskog otjecanja (L) te koncentracije sulfata i fosfata (mg/L) u uzorcima slivnih voda tijekom pojedinih oborinskih događaja u periodu istraživanja na lokaciji Jazbina

Tablica 9. Srednje vrijednosti preostalih kemijskih parametara u uzorcima površinskog otjecanja

pH	EC	NO ₂	NH ₄	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	DOC	Cu	Zn
	mS/m	mg/L								µg/L	
6,7	18,3	0,330	5,9	1,19	9,9	3,5	36	9,7	25,7	185	124

Utvrđeni „skok“ (nagli porast) koncentracije nitrata, sulfata i fosfata u vodi površinskog otjecanja prilikom trećeg oborinskog događaja u odnosu na prethodni (drugi oborinski događaj), moguće je obrazložiti tzv. „efektom razrjeđenja“. Naime, relativno niska koncentracija nitrata, fosfata i sulfata u slivnim oborinskim vodama nakon drugog uzorkovanja (11 mg/L) je vrlo vjerojatno bila „razrijeđena“ u relativno velikom volumenu (7,9 L) slivnih voda. Suprotno, prilikom idućeg (trećeg) oborinskog događaja, volumen slivnih voda je iznosio samo 0,87 L te je iz tog razloga „koncentrirao“ relativno visok sadržaj nitrata (47 mg/l), sulfata (13,9 mg/l) i fosfata (10,9 mg/l) u svome volumenu. Međutim, nakon trećeg oborinskog događaja, koncentracija nitrata u slivnim oborinskim vodama je kontinuirano opadala, sa 23 mg/L (četvrti oborinski događaj) na svega 0,2 mg/L (zadnji oborinski događaj), sugerirajući da se većina nitrata isprala prilikom prethodnih oborinskih događaja (slika 32). Vrlo slična situacija je bila i sa sadržajem fosfata i sulfata (slika 33).

Na temelju iznesenog može se konstatirati kako su različiti intenzitet i količina oborina bitno utjecali na dinamiku koncentracije nitrata, sulfata i fosfata u slivnim oborinskim vodama vinograda. Površinsko otjecanje i erozija tla (Slika 5 desno) koja je također utvrđena tijekom pojedinih oborinskih događaja (podaci nisu prikazani) može stoga znatno utjecati i na kakvoću okolnih recipijenata slivnih voda (npr. melioracijski kanali, potoci, akumulacije, jezera, podzemne vode) na način da će se pojedine kemijske supstance, u

ovome slučaju nitrati, fosfati i sulfati, odnosno erodirani an/organski koloidi tla istaložiti u njima te imati određeni utjecaj na njih i pripadajuće oorganizme. Primjerice, povećanjem nitrata u površinskim vodnim resursima može dovesti do procesa antropogene eutrofikacije (Filipović i sur., 2014; Ondrašek i sur., 2015), dok povećana koncentracija nitrata u vodi (hrani) može imati niz negativnih učinaka na naše zdravlje (Bubalo, 2016) (detaljnije pojašnjeno kasnije).

U skladu s navedenim, dušik iz mineralnih i/ili organskih gnojiva koja se primjenjuju u poljoprivrednoj proizvodnji predstavlja jedan od glavnih pritisaka na vodne resurse u Europi (91/676/EEZ) i svijetu. Kako bi se zaštitili vodni resursi od štetnog djelovanja nitrata iz poljoprivrede kao potencijalnog izvora onečišćenja, 1991. je usvojena tzv. Nitratna direktiva, odnosno Direktiva Vijeća europske ekonomske zajednice o zaštiti voda od onečišćenja koje uzrokuju nitrati poljoprivrednog podrijetla (91/676/EEZ). Naime, povećana koncentracija nitrata u vodama i hrani predstavlja potencijalan rizik za zdravlje ljudi. Utvrđeno je u brojnim studijama da povećana koncentracijom nitrata u vodi za piće može u ljudskome organizmu uzrokovati razna akutna i/ili kronična (kancerogeno) oboljenja (Nujić i Habuda-Stanić, 2017). Iz tog razloga su maksimalno dopuštene koncentracije nitrata u vodi za piće na nacionalnoj razini (50 mg/L) regulirane Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (NN 47/2008). Također, određeni standardi, indeksi i pokazatelji (koncentracije nitrata i dr.) kakvoće površinskih voda (uključivo podzemne vode i vode Jadranskog mora) su definirani Uredbom o standardu kakvoće voda (NN 73/2013; NN 78/2015). Potrebno je napomenuti kako su utvrđene koncentracije nitrata u površinskim slivnim vodama povremeno, tijekom perioda istraživanja premašile (prvi oborinski događaj sa 69 mg/L), odnosno gotovo dosegle (treći oborinski događaj sa 47 mg/L) maksimalno dopuštenu koncentraciju nitrata u vodi za piće (Slika 32). Također, prema kategorizaciji Uredbe o standardu kakvoće voda (NN 73/2013; NN 78/2015) u većem broju uzoraka slivnih voda iz vinograda koncentracija nitrata je bila višestruko veća od graničnih vrijednosti (1,5 mg N/L) za kategoriju dobrog ekološkog stanja površinskih voda.

Bez obzira na relativno povišenu koncentraciju jednokratno apliciranih nitrata u ovome istraživanju (100 kg/ha), činjenica je da na istraživanom lokalitetu postoje prirodni klimatski (npr. relativno izraženije i intenzivnije oborine) i pedološki (duboko obrađena antropogena tla na nagnutim pozicijama) uvjeti koji favoriziraju površinsko otjecanje (npr. >22% tijekom petog oborinskog događaja). Iz tog razloga je potrebno agrotehničke mjere gnojidbe provoditi sukladno načelima dobre poljoprivredne prakse kako bi se smanjio/izbjegao rizik onečišćenja vodnih (i ostalih okolišnih) resursa nitratima iz poljoprivrede.

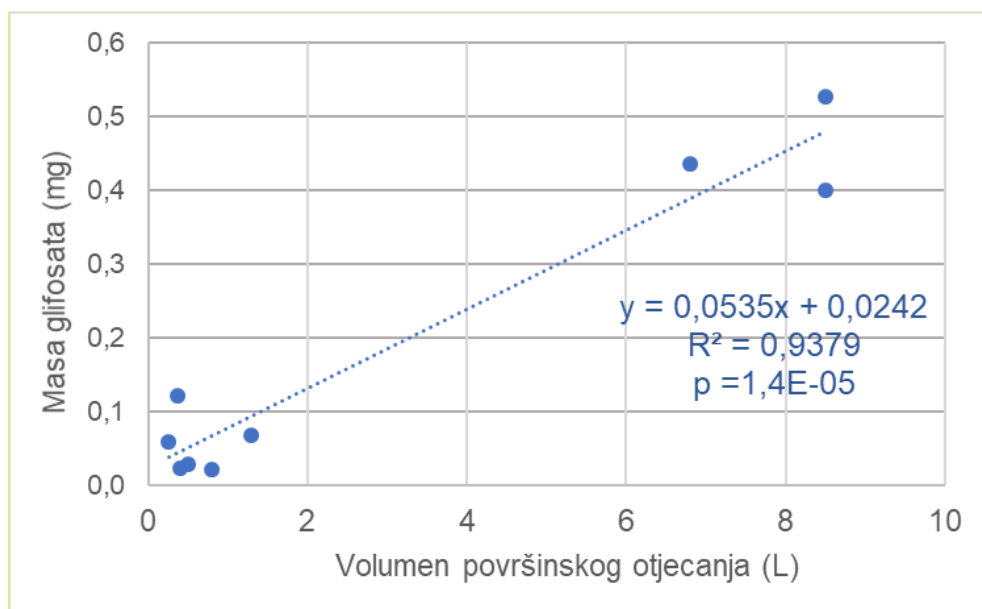
Rezidue glifosata detektirane u vodi površinskog otjecanja ukazuju na relativno visoku razinu potencijala prijenosa glifosata po površini tla erozijom te onečišćenja površinskih voda (tablica 10). Pri propisanoj dozi primjene (2,88 kg/ha) i danim klimatskim okolnostima (uz kombinaciju prirodnih i simuliranih prosječnih oborina u ukupnom periodu istraživanja od 40 dana) u procjednu vodu dospjelo je manje od 0,5 % apliciranog glifosata. Masa ispranog glifosata u procjednoj površinskoj vodi statistički je značajno ovisila o količini oborina (slika 34). Prilikom procjene potencijala površinskog ispiranja u obzir treba uzeti i to da se

svježe unesen glifosat u tlu lakše ispiru od onog "ostarjelog" u tlu. Metabolit AMPA nije detektiran u niti jednom uzorku.

Tablica 10. Koncentracija glifosata ($\mu\text{g/L}$) u uzorcima sakupljača površinskog otjecanja

Datum	Sakupljač 1			Sakupljač 2			Sakupljač 3		
	V _{uzorka} (L)	Konc. ($\mu\text{g/L}$)	% od dodanog	V _{uzorka} (L)	Konc. ($\mu\text{g/L}$)	% od dodanog	V _{uzorka} (L)	Konc. ($\mu\text{g/L}$)	% od dodanog
19.10.2018.	1,27	245	10,8	0,26	231	2,1	0,36	331	4,2
30.10.2018.	6,80	64	15,1	8,50	47	13,9	8,50	62	18,3
5.11.2018.	0,50	57	1,0	0,80	28	0,8	1,30	52	2,3
15.11.2018.	3,10	n/r	n/r	0,40	58	0,8	2,20	120	9,2
Ukupno	11,67		26,9	9,96		17,5	12,37		34,0

n/r nema rezultata (staklena bočica s uzorkom prsnula pri odmrzavanju)



Slika 34. Odnos mase glifosata i volumena površinskog otjecanja

1.2. Agroekološki uvjeti mediteranskog dijela RH -lokacija Baštica

1.2.1. Opis lokacije i metodologije istraživanja

1.2.1.1. Položaj i klimatska obilježja lokacije Baštica

Lokacija Baštica je smještena u mediteranskom dijelu RH te se prostire na površini vinograda od cca 6,5 ha, starosti 12 godina, sa autohtonim dalmatinskim sortama vinove loze, a kojim gospodari Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za vinogradarstvo i vinarstvo. Također i na ovoj lokaciji je napravljeno 3D modeliranje terena u nekoliko projekcija, po istoj proceduri i metodologiji kao što je detaljno opisano na prethodnoj lokaciji. Za potrebe analize klimatskih pokazatelja šireg područja korišteni su podaci s meteorološke postaje Zadar za 38-godišnje razdoblje (1981-2018). Tijekom period istraživanja određeni meteorološki podaci na lokaciji Baštica praćeni su pomoću meteorološke stanice Pinova-meteo, sa dodatnim senzorima temperature tla te vodnog potencijala tla (slika 35).



Slika 35. Meteorološka stanica Pinova-meteo na lokaciji Baštica

1.2.1.2. Pedološka istraživanja i praćenje prostorne i vremenske distribucije pronosa onečišćivača na lokaciji Baštica

U sklopu pedoloških istraživanja na lokaciji Baštica je otvoren 1 pedološki profil u kojemu su utvrđene fizikalno-kemijske značajke sa pripadajućim hidrauličkim svojstvima tla. U neposrednoj blizini pedološkog profila instalirano je ukupno 3 lizimetra ($P=0.25 \text{ m}^2$) u neporušenom stanju na dubini od 50 cm po istoj metodologiji kao na prethodnoj lokaciji (slika 36).



Slika 36. Postavljanje lizimetara na lokaciji Baštica

Također, uloga lizimetara (piezometara) je bila istovjetna onoj na lokaciji Jazbina, odnosno utvrditi prostornu i vremensku distribuciju pronosa potencijalnih onečišćivača iz poljoprivrede. Iz tog razloga je iznad površine svakog lizimetra aplicirana određena otopina agrokemikalija. Međutim, neposredno prije aplikacije otopina na površinu lizimetara, obavljeno je uzorkovanje tla na 4 dubine (0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm) kako bi se utvrdilo tzv. početno stanje s obzirom na dodane aktivne tvari. Nakon uzorkovanja, na površinu tla iznad lizimetara aplicirane su vodene otopine agrokemikalija kao na prethodno opisanoj lokaciji i to: vodena otopina amonij-nitrata (NH_4NO_3), ekvivalentna količini gnojidbe od 100 kg N/ha; vodena otopina kalijevog dihidrogen fosfata (KH_2PO_4), ekvivalentna količini gnojidbe od 100 kg P_2O_5 /ha; vodena otopina bakrovog (II) sulfata pentahidrata ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$), ekvivalentna količini 25 mg Cu/kg suhe tvari i vodena otopina glifosata (Total TF), ekvivalentna količini od 2,88 kg glifosata/ha (slika 37). Uzorkovanje perkolata lizimetara, pomoću električne (5 V) vakuum pumpe se obavljalo redovito nakon značajnijih oborina (>10 mm), budući da pri manjim oborinama nisu utvrđena procjeđivanja kroz solum tla na ovoj lokaciji. Prilikom uzorkovanja su zabilježeni volumeni procijeđenih perkolata, te su uzeti uzorci perkolata (dva alikvota) za laboratorijsko-kemijske analize. Također, postupci uzorkovanja i pripreme uzoraka vode i tla za laboratorijske analize, provedeni su prema istovjetnim procedurama i metodama kao što je to prethodno detaljno opisano

za lokaciju Jazbina. Međutim, u odnosu na prethodnu lokaciju Jazbina, utvrđivanje površinskog otjecanja na lokaciji Baštica nije provedeno budući da lokalitet Bašticu karakterizira relativno nerazvijeni, ujednačen i ravan reljef (detaljnije u nastavku).



Slika 37. Prikaz uzorkovanja perkolata iz lizimetara na lokaciji Baštica

1.2.1.3. Postupci uzorkovanja i pripreme uzoraka vode i tla za laboratorijske analize

U sklopu provedenih istraživanja na lokaciji Baštica obavljena su slijedeća ispitivanja:

- a) analiza tla (pedološki parametri): u razdoblju od travnja do listopada 2018. godine prikupljeno je i u laboratoriju ispitano ukupno 48 uzoraka tla.
- b) analiza procjedne vode iz gravitacijskih lizimetara: u razdoblju od travnja do listopada 2018. godine prikupljeno je i u laboratoriju ispitano ukupno 15 uzoraka vode.

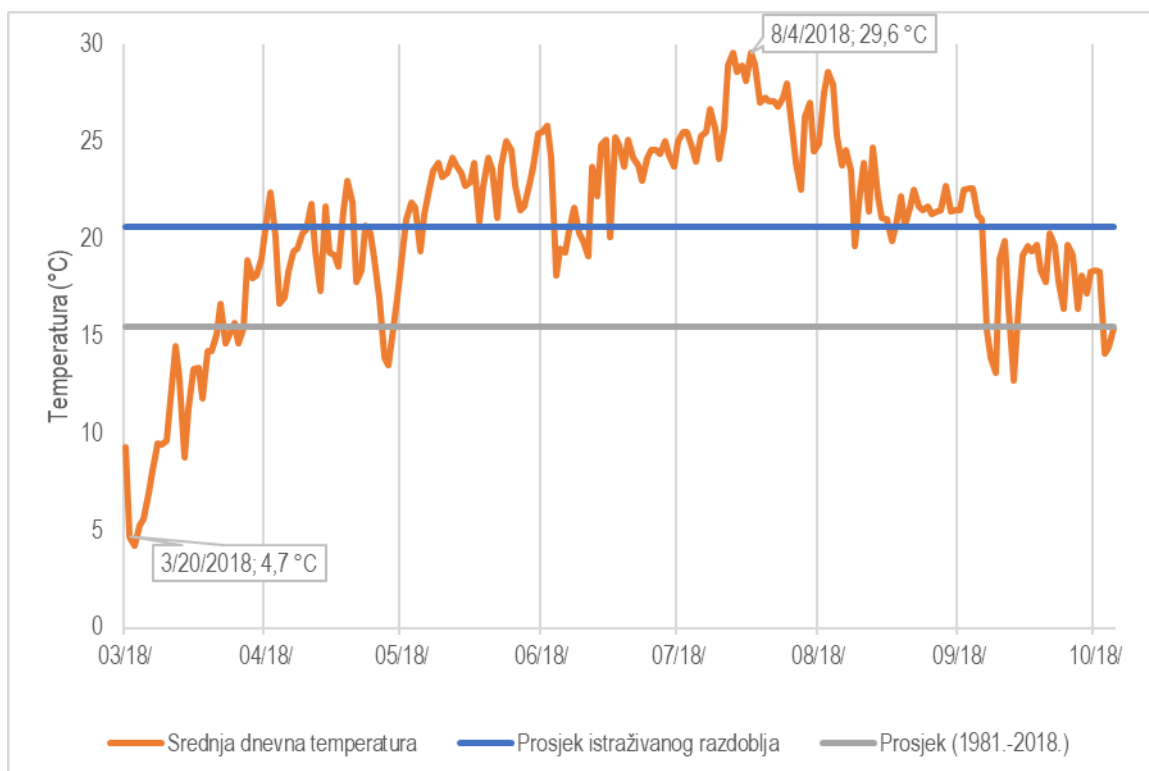
Transport prikupljenih uzoraka do laboratorija i laboratorijska ispitivanja obavljala su se prema standardnim procedurama i metodama kao što je detaljno opisano za prethodnu lokaciju Jazbina.

1.2.2. Rezultati istraživanja

1.2.2.1. Klimatološke značajke istraživanih područja

Temperatura zraka

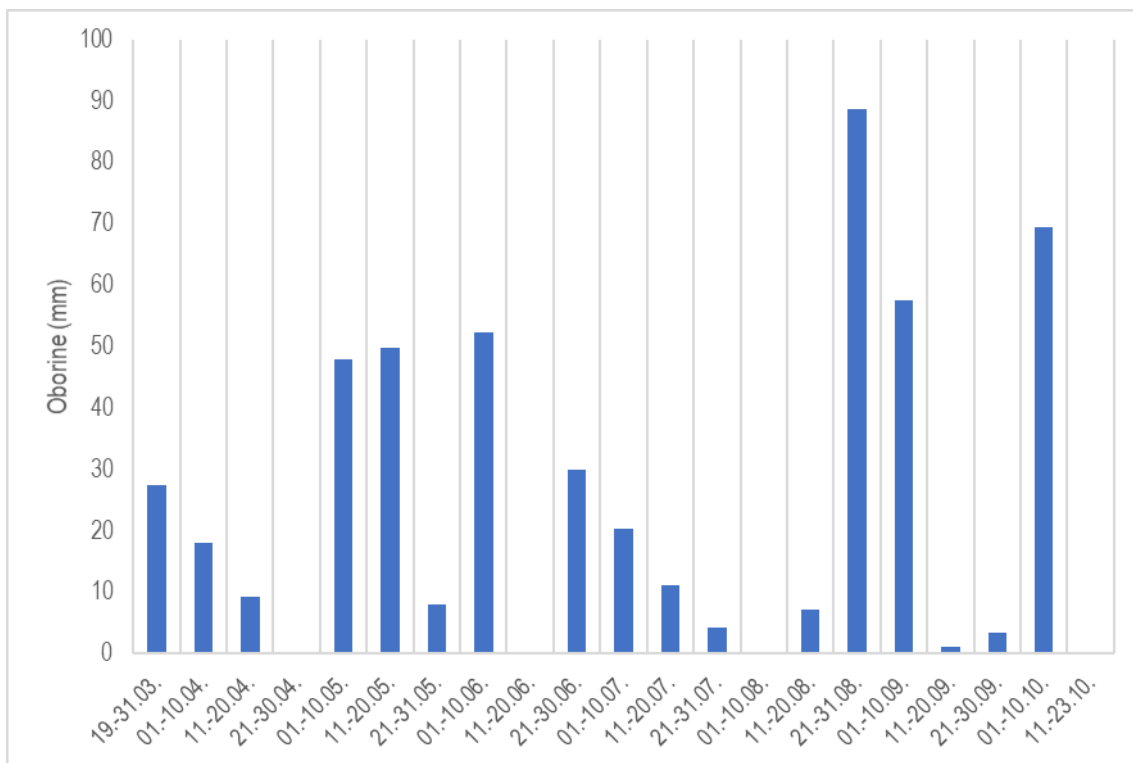
Prema podacima Državnog hidrometeorološkog zavoda prosječna dnevna temperatura na postaji Zadar za promatrano 38-godišnje razdoblje je iznosila 15,5°C (slika 38). Najhladniji mjesec je bila veljača s prosječnom temperaturom zraka od 7,4°C, a srpanj je bio najtopliji mjesec s prosječnom temperaturom zraka od 24,8°C. Tijekom perioda istraživanja prosječna temperatura zraka je iznosila 20,6°C, sa najhladnijim 21. ožujka 2018. (4,2°C) i najtoplijim 04. kolovoza 2018.



Slika 38. Dinamika srednjih dnevnih temperatura zraka na lokaciji Baštica

Oborine

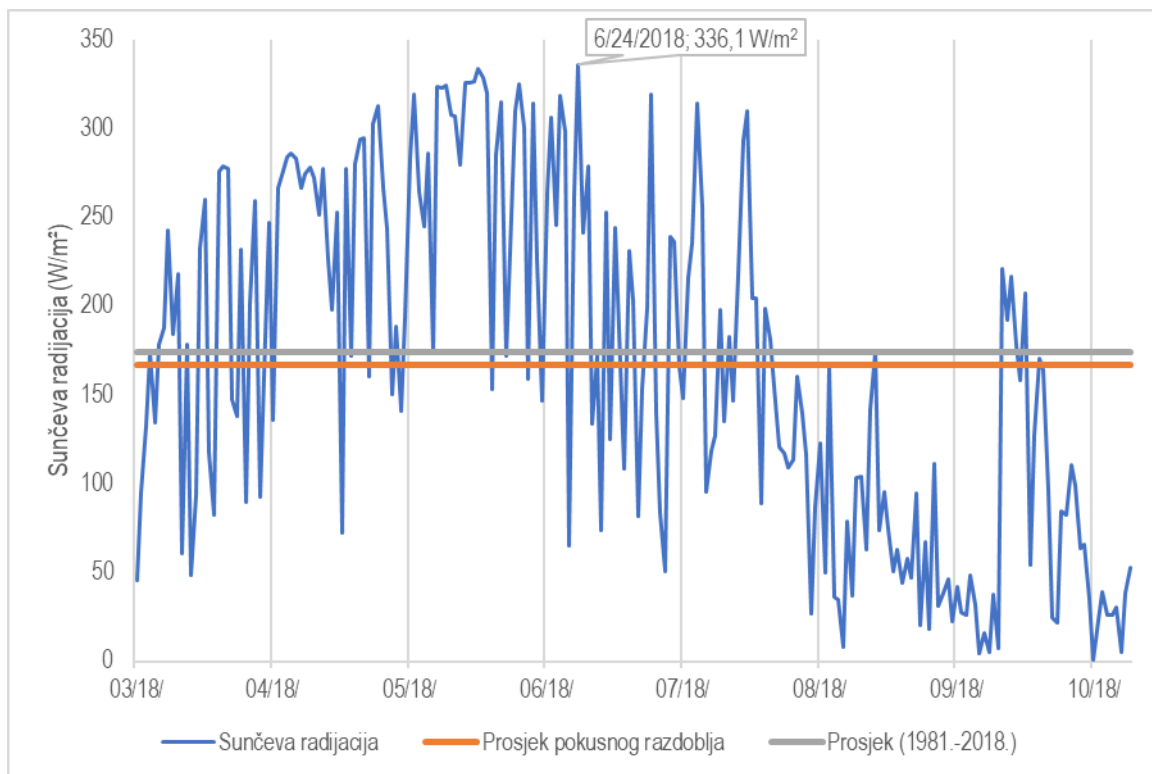
Prosječna godišnja količina oborina na meteorološkoj postaji Zadar u analiziranom višegodišnjem periodu 1981.-2018. je iznosila 879 mm (slika 39), te je za prvih 6 mjeseci godišnji prosjek sume oborina 376 mm (43%), a u ostatku godine suma oborina iznosi 503 mm (57%). Suma oborina u razdoblju istraživanja na lokaciji Baštica je iznosila 507 mm. Najviše oborina je bilo u desetodnevnom razdoblju od 21. kolovoza do 31. kolovoza 2018. (88,6 mm), kada je ujedno zabilježena i najveća dnevna vrijednost oborine od 80,3 mm. Najveća mjesečna vrijednost sume oborina utvrđena je u svibnju (106 mm).



Slika 39. Dinamika desetodnevni sume oborina (mm) na lokaciji Baštica

Insolacija i sunčeva radijacija

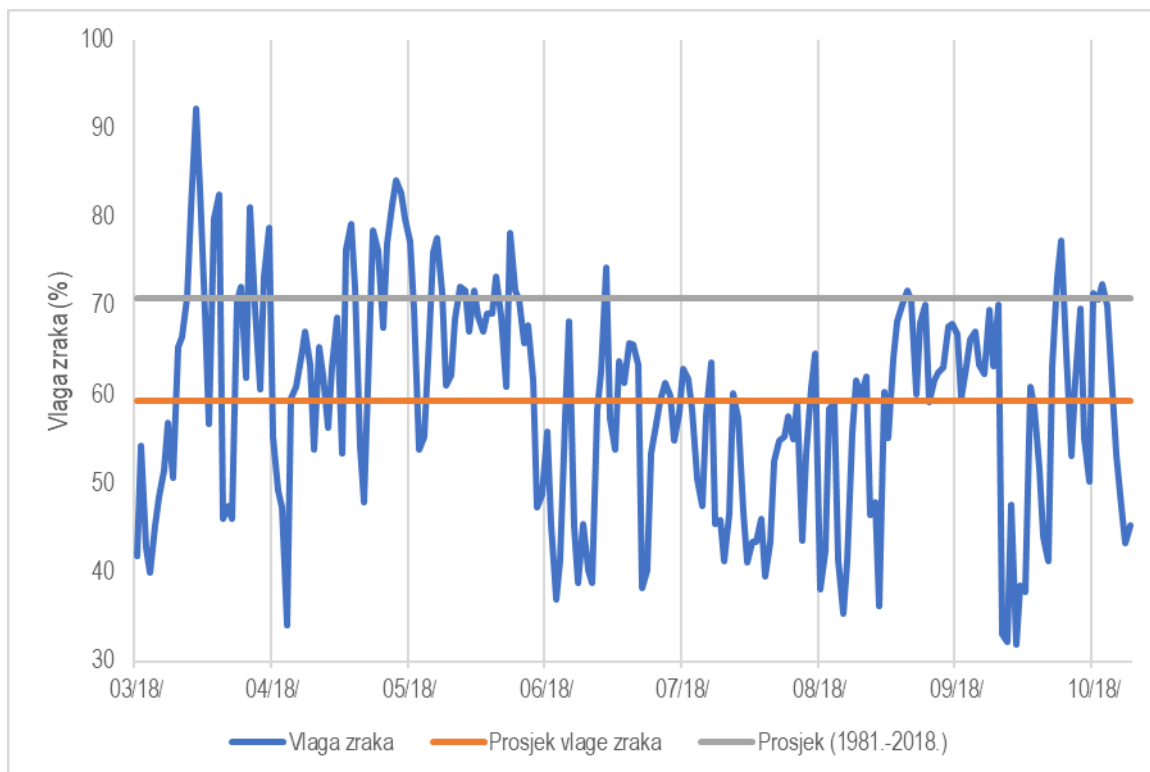
Prosječna vrijednost insolacije na meteorološkoj postaji Zadar u analiziranom višegodišnjem periodu 1981.-2018. je iznosila 7,2 h, sa najvećom insolacijom u srpnju (11,4 h) i najmanjom u prosincu (3,6 h). Tijekom perioda istraživanja na meteorološkoj postaji na lokaciji Baštica zabilježena je prosječna solarna radijacija u vrijednosti od 166,9 W/m², sa rasponom vrijednosti od 0,6 W/m² (15. listopada 2018.) do 336,1 W/m² (24. lipnja 2018.), dok je prosječna sunčeva radijacija u višegodišnjem periodu 1981.-2018. iznosila 162 W/m² (slika 40).



Slika 40. Dinamika sunčeve radijacije na lokaciji Baštica tijekom perioda istraživanja

Relativna vlaga zraka

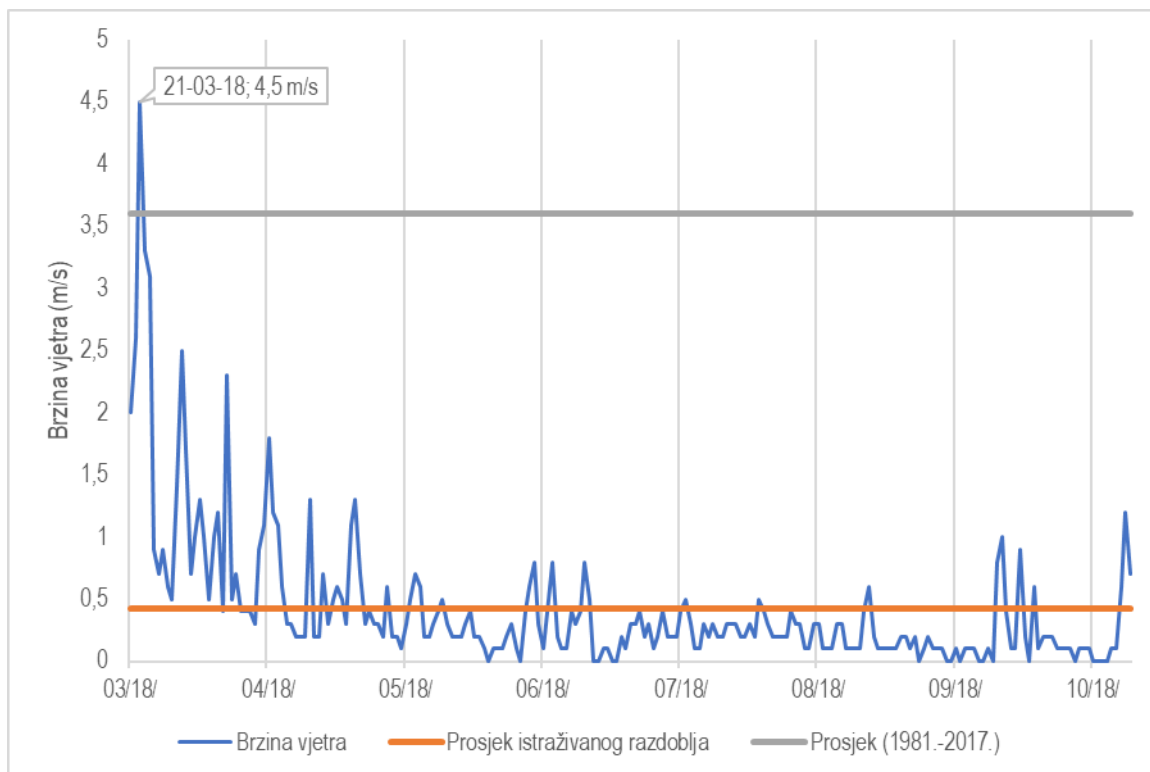
Prosječna vrijednost relativne vlage zraka na meteorološkoj postaji Zadar u višegodišnjem razdoblju 1981.-2018. je iznosila 71% (slika 41) što ovu lokaciju s bioklimatskog stajališta svrstava u kategoriju suhog zraka. Najmanju prosječnu mjesečnu vrijednost relativne vlage zraka od 66,4% je imao srpanj, a najveća vrijednost od 74% je imao listopad. Na lokaciji Baštica prosječna vrijednost relativne vlage zraka u razdoblju istraživanja je iznosila 59,3%. Raspon dnevnih vrijednosti vlage zraka kretao se od 31,9% (28. rujna 2018.) do 92,2% (01. travnja 2018.).



Slika 41. Dinamika relativne vlage zraka za lokaciju Baštica tijekom perioda istraživanja

Brzina vjetra

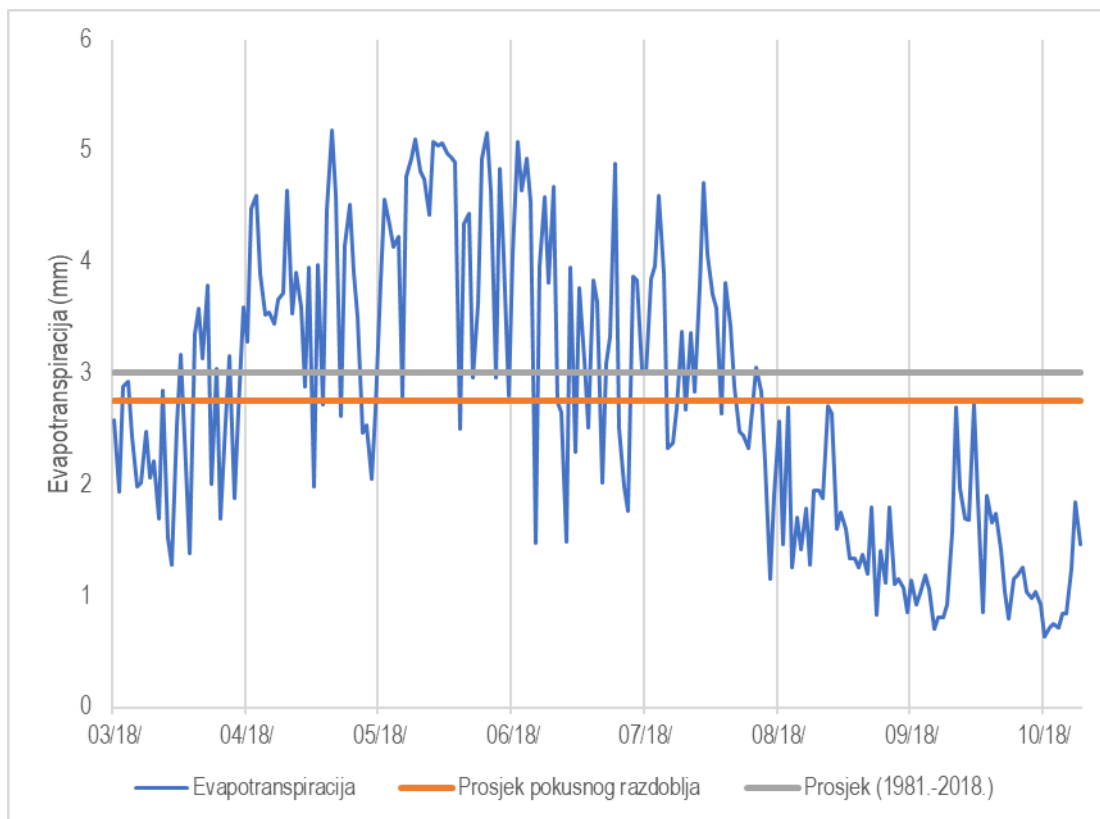
Prosječna brzina vjetra u višegodišnjem razdoblju (1981.-2018.) na meteorološkoj postaji Zadar je iznosila 3,6 m/s, s najvećom prosječnom brzinom vjetra u ožujku (4 m/s) i najmanjom u kolovozu (3,1m/s). Prosječna brzina vjetra na lokaciji Baštica tijekom perioda istraživanja je iznosila 0,422 m/s (slika 42), a najveća vrijednost dnevne brzine vjetra je zabilježena 21. ožujka 2018. od 4,5 m/s.



Slika 42. Dinamika brzine vjetra na lokaciji Baštica

Evapotranspiracija

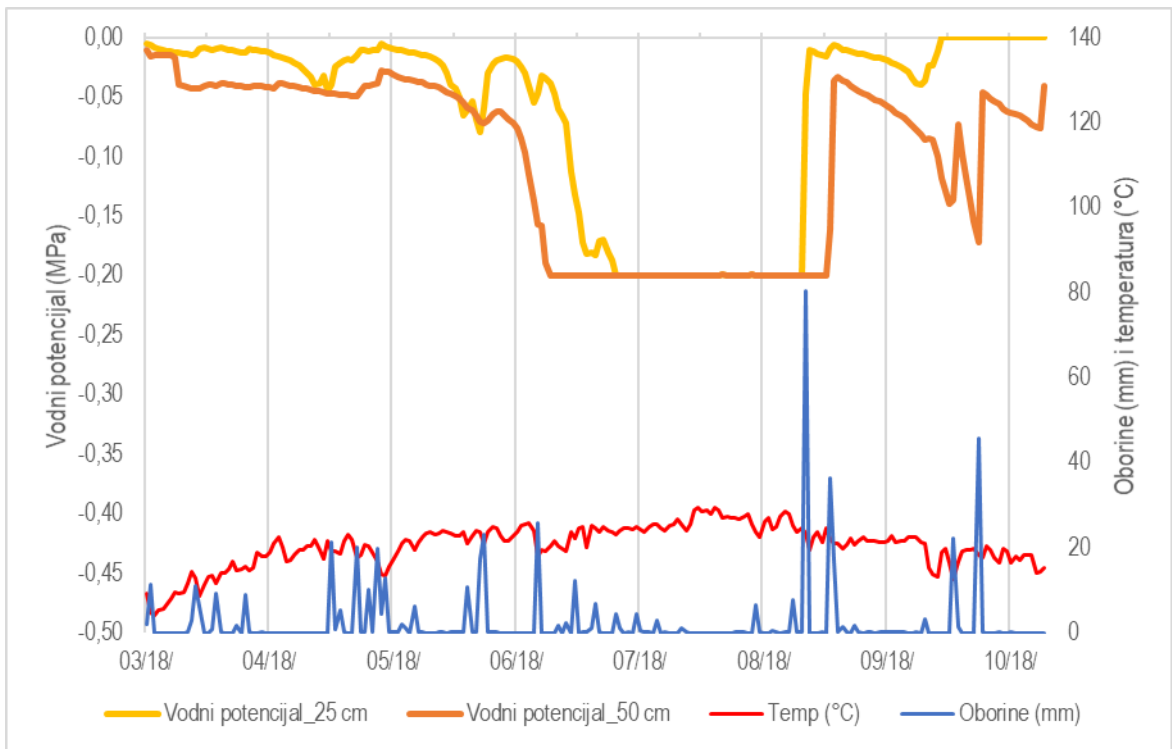
Prosječna dnevna vrijednost evapotranspiracije u razdoblju 1981.-2018. iznosila je 2,99 mm (slika 43). Dnevne vrijednosti evapotranspiracije na lokaciji Baštica tijekom perioda istraživanja su se kretale u vrijednostima od 0,6 mm do 5,2 mm, dok je prosječna dnevna vrijednost evapotranspiracije iznosila 2,8 mm (slika 43).



Slika 43. Dinamika dnevne evapotranspiracije na lokaciji Baštica

Vodni potencijal tla

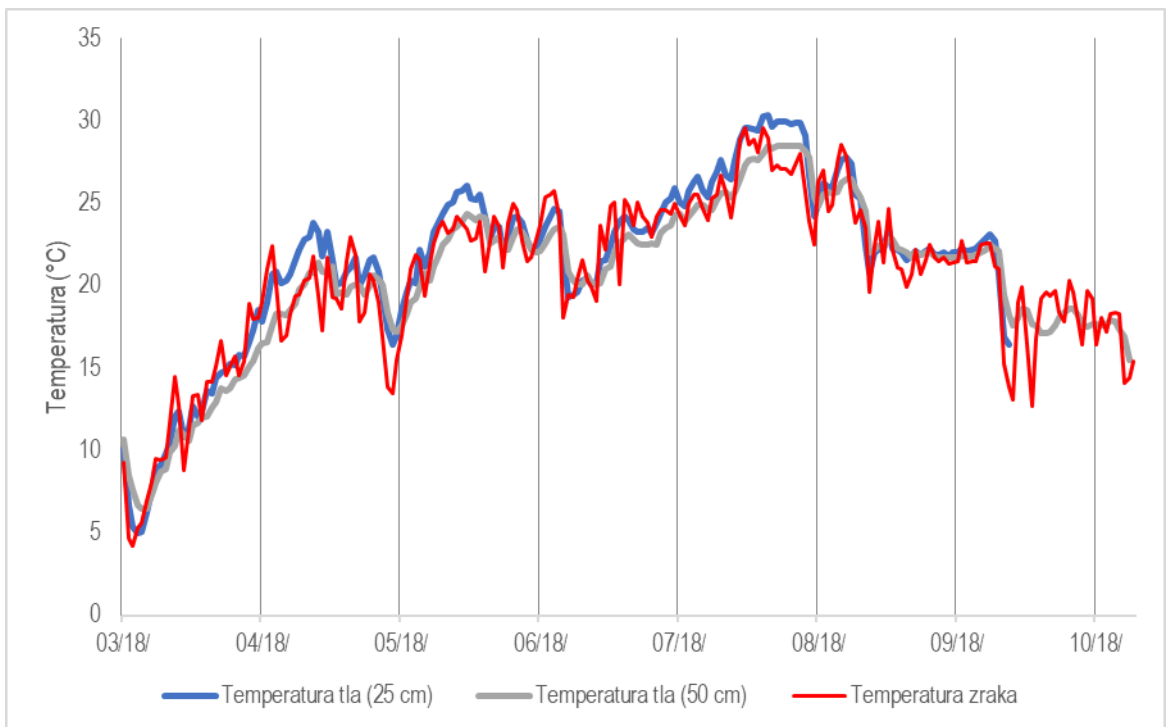
Mjerenje vodnog potencijala je vrlo važan parametar za detekciju vodnog stresa biljke. Na lokaciji Baštica mjerenje vodnog potencijala bilježilo se pomoću „Watermark Soil Moisture Sensors“, s rasponom mjerenja od 0 do -0,2 MPa (slika 44).



Slika 44. Dinamika vodnog potencijala tla i oborina na lokaciji Baštica

Temperatura tla

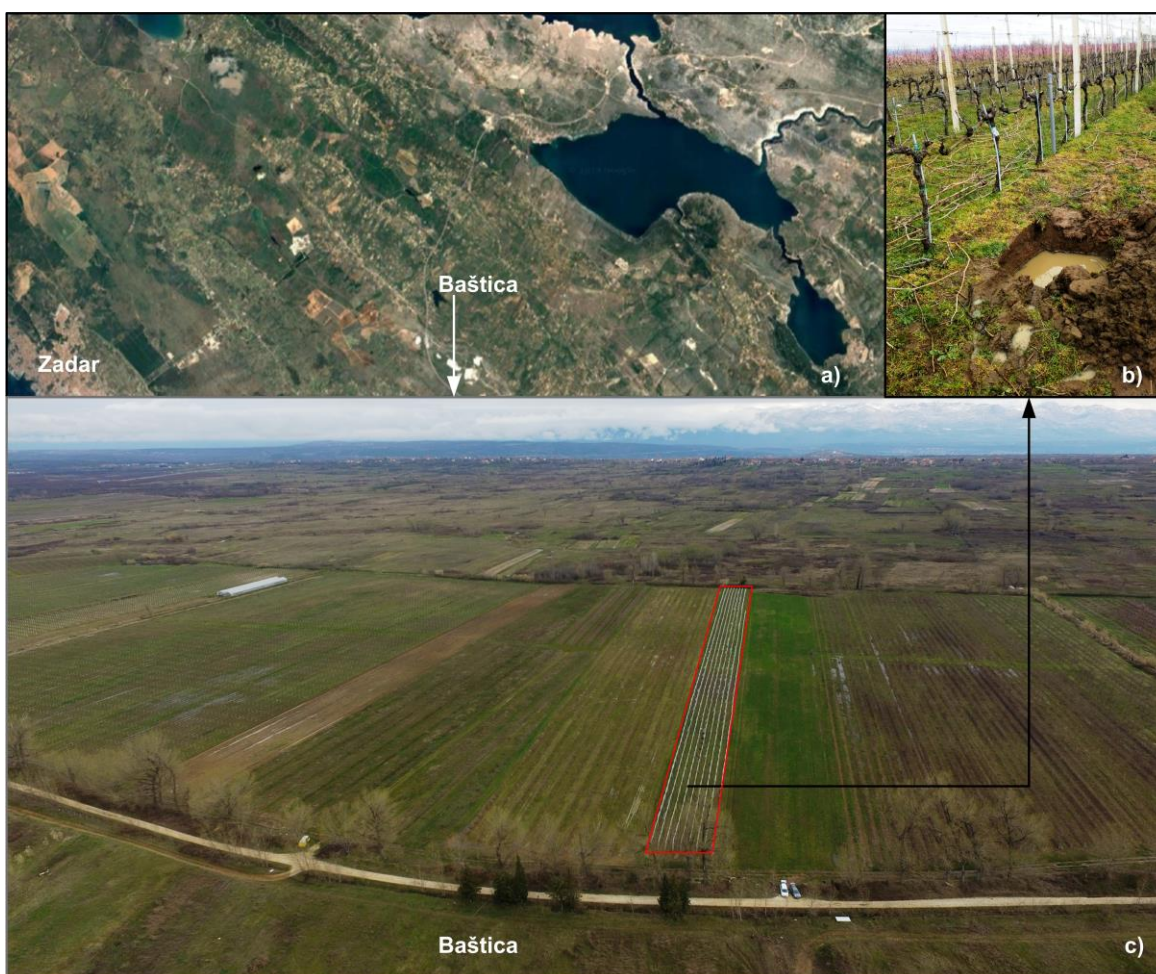
Temperatura tla na lokaciji Baštica je mjerena na dvije dubine (25 i 50 cm), te se može uočiti da je temperatura tla pratila promjene temperature zraka, ali s puno manjim oscilacijama (slika 45).



Slika 45. Dinamika temperature zraka i temperature tla na lokaciji Baštica

1.2.2.2. Reljefno-pedološke značajke istraživanog područja

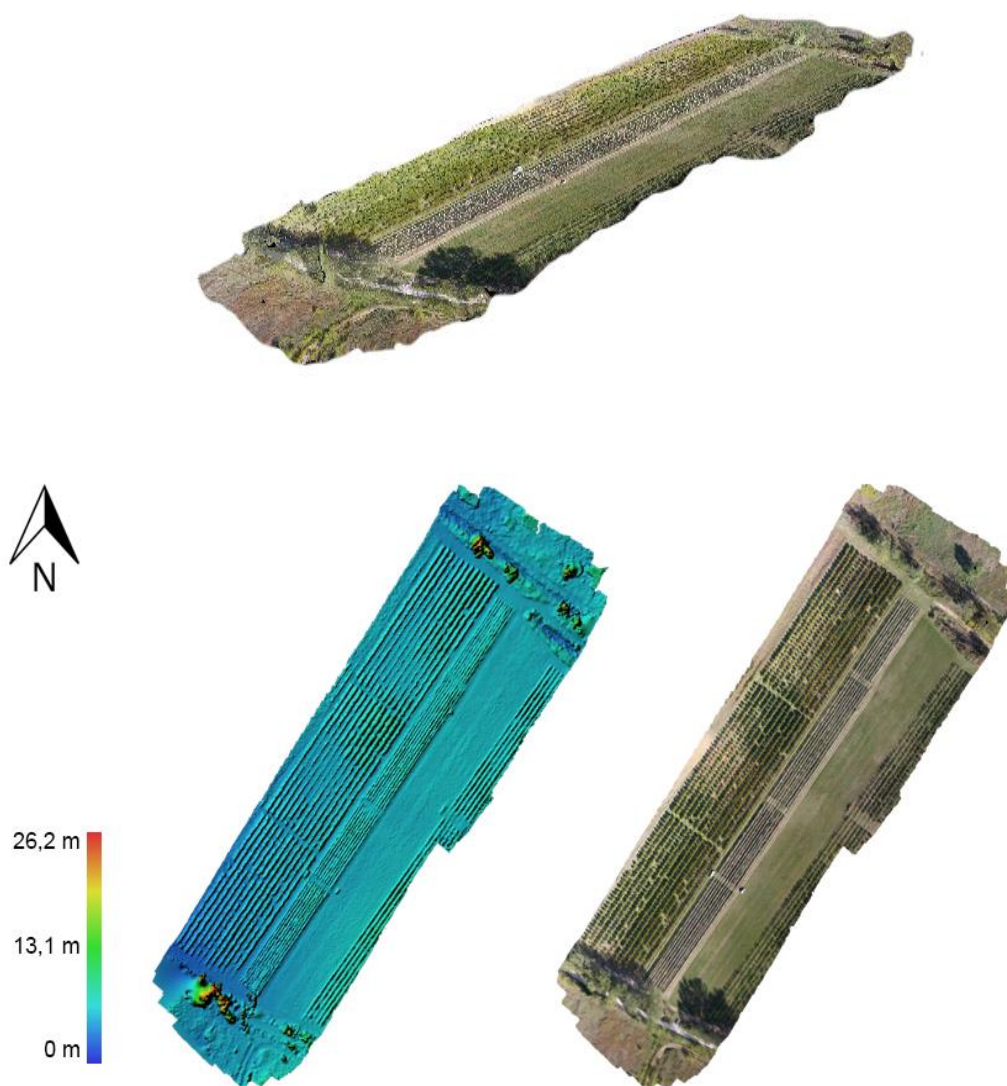
Istraživano područje Baštica pripada području zadarskog zaleđa, odnosno primorskom pojasu Ravnih Kotara na kojemu je reljef „inverzan“ geološkim strukturama i uglavnom brdoviti lanci prate osi sinklinala, a udoline i krška polja vezuju se uz tjemena antiklinala, te ga predstavljaju okršeni vapnenci, dolomiti i njihove mješavine te kompleksne naslage fliša (Terzić i sur., 2008; Terzić i Lukač Reberski, 2012). Temeljem najnovijih i prethodnih hidropedoloških istražnih radova na širem području Baštice (npr Tomić i sur., 1989; Ondrašek i sur., 2007), može se konstatirati kako istraživano područje u makro pogledu predstavlja reljefsku depresiju s vrlo malim visinskim razlikama (od svega nekoliko metara) i ujednačene geomorfologije (slika 46).



Slika 46. Prikaz područja istraživanja lokacije Baštica u makro (a) i mikro (c) pogledu, te pedološkog profila u vinogradu nakon intenzivniji oborina (b)

Na širem prostoru Baštice dominiraju flišne naslage i pješčanici ali se mjestimice mogu naći i mlađe aluvijalno deluvijalne naslage, smještene uglavnom uz vodotoke i depresije nastale kao rezultat erozivnog djelovanja vode. Međutim, utvrđeno je da na užem istraživanom prostoru ipak dominiraju relativno mekši morski klastični sedimenti u formi fliša. Fliš je inače nataloženi sediment nastao od zrnatih stijena i minerala različitog sastava u kojem se lapori ili glineni škriljevci izmjenjuju s proslojcima pješčenjaka, konglomerata i vapnenaca taloženih u moru u vrijeme eocena od erodiranih materijala s kopna. Na tako formirani morski

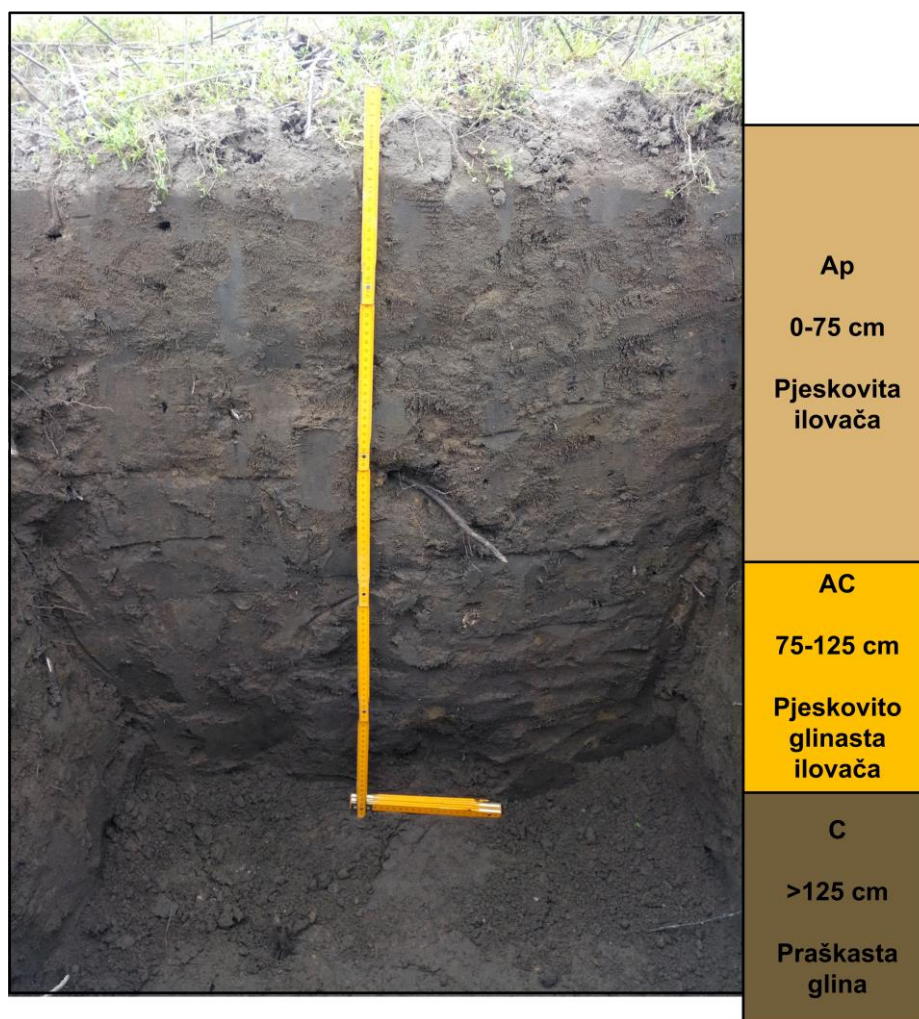
sedimentni materijal povlačenjem mora je eolskom i vodenom erozijom nanošen holocenski materijal (različit po teksturi) iz kojega su se formirali različiti (pod)tipovi tala. Fliš je inače za vodu vrlo nepropustan materijal, te uslijed dominantno nerazvijenog i ravnog reljefa površinska voda sporo otječe te se zavisno od dubine supstrata (formiranog tla) zadržava u profilu tla i/ili na površni određeni dio vremena kao što je uostalom potvrđeno i tijekom ovih istraživanja (slika 46 b i c). Prosječna dužina redova u istraživanom vinogradu iznosi 338 m, a redovi su orijentirani jugozapadno. Cijela ploha vinograda je blago uzdignuta prema sredini, te blago pada (svega nekoliko %) prema oba izdužena ruba parcele (slika 47).



Slika 47. Prikaz 3D projekcija reljefa u vinogradu na lokaciji Baštica

Temeljem pedoloških analiza utvrđeno je da je tlo eksperimentalnog područja Baštica vrlo antropogenizirano, te da prema recentnoj klasifikaciji tala (Husnjak, 2014) pripada redu terestričnih (automorfni) tala, razredu humusno-akumulativnih tala, tipu rigolano tlo iz rendzine na kvartarnim

pjeskovitim naslagama, slabije površinski oglejeno. Miješanjem i homogeniziranjem (rigolanjem) površinskog humusno-bogatijeg i podpovršinskog prijelaznog AC horizonta, formiran je fizikalno-kemijski homogeniji, pjeskovito-ilovasti Ap horizont do dubine od 75 cm (slika 48). Dublji podpovršinski AC horizont (75-125 cm) karakterizira pjeskovito-glinasta tekstura ispod kojega se smjestio matični supstrat tla (C horizont) na dubini >125 cm sa praškasto-glinastom teksturom (slika 48). Za cijelu dubinu profila karakteristična je izražena zbijenost, koja je razlog slabijeg podpovršinskog oglejavanja, odnosno kraćeg zadržavanja površinskih oborinskih voda, što je potvrđeno i prilikom terenskih istraživanja (slika 46 b). Kako bi se uklonila navedena hidropedološka ograničenja te time unaprijedila plodnost tla, potrebno je redovito provoditi agrotehničke i hidrotehničke mjere uređenja tla, kao što je podrivanje, odnosno postavljanje podzemnog sustava odvodnje.



Slika 48. Pedološki profil na lokaciji Baštica

Mehanički sastav profila se mijenja po dubinama, pa je tako u površinskom Ap horizontu utvrđen povećan sadržaj pijeska (69%), te je po sadržaju praha od 18% i gline od 13% tlo moguće okarakterizirati kao pjeskovitu ilovaču. Po mehaničkom sastavu potpovršinski horizont je sačinjen uglavnom od pijeska (63%), gline (20%) i praha (17%) te ga je moguće okarakterizirati kao pjeskovito glinastu ilovaču. Reakcija tla površinskog horizonta je neutralna (pH=6,94), kao i potpovršinskog horizonta (pH=7,22). Po sadržaju

humusa u oba horizonta je tlo vrlo slabo humozno (0,7-1,14%), a po opskrbljenost fiziološko aktivnim fosforom je izrazito siromašno (1,25 i 0,19 mg P₂O₅/100 g tla), te siromašno opskrbljeno fiziološki aktivnim kalijem (5,8-7,2 mg K₂O/100 g tla) (tablica 10). Koncentracije kalcija, kalija, mangana, magnezija, željeza i aluminija rastu s povećanjem dubine (tablica 12). Utvrđene koncentracije teških metala i potencijalno onečišćujućih elemenata (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) su bile ispod MDK navedenih u Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (tablica 12).

Tablica 11. Fizikalno/kemijska svojstva i mehanički sastav utvrđen po dubinama u profilu tla na lokaciji Baštica

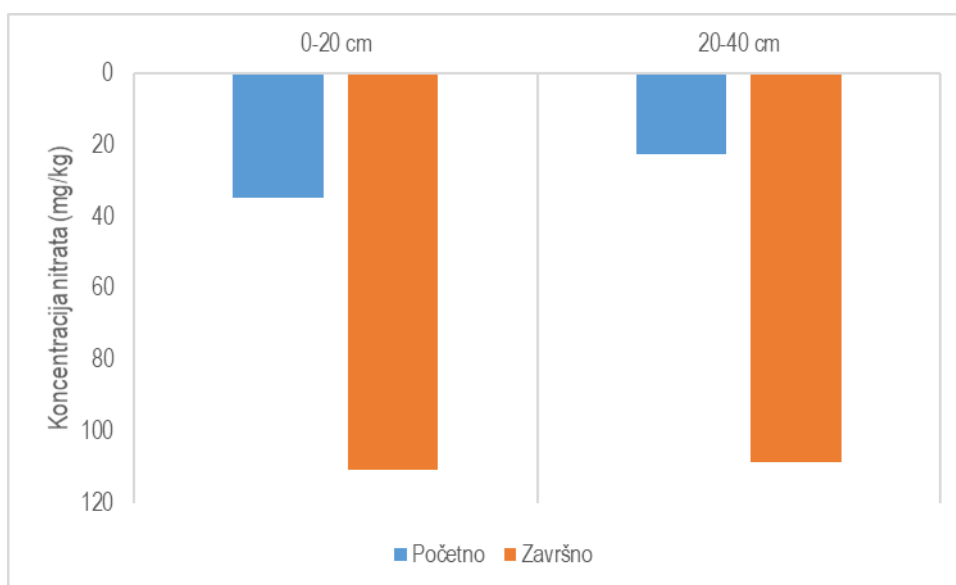
Dubina	pH (H ₂ O)	EC, (25°C)	Humus	P ₂ O ₅	K ₂ O	NH ₄	NO ₃	MEHANIČKI SASTAV TLA (%)		
	25°C	dS / m	%	mg/100g		mg/kg	mg/kg	Pijesak	Prah	Glina
0 - 25	6,82	0,023	1,14	1,73	7,16	9,47	<3,5	71	19	10
25 - 50	6,8	0,023	1	1,71	5,82	8,34	<3,5	70	17	13
50 - 75	7,2	0,022	0,76	0,3	5,69	23,42	<3,5	65	19	16
75 - 125	7,22	0,027	0,69	0,19	6,37	8,13	<3,5	63	18	20

Tablica 12. Koncentracije makro i mikro elemenata utvrđenih po dubinama u profilu tla na lokaciji Baštica

Dubina	Ca	Mg	P	S	K	Fe	Mn	Na	Zn	Mo	Al	Co	Cu	Ni	Cd	Cr	Pb
cm	g/kg	g/kg	mg/kg	mg/kg	g/kg	g/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	g/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
0 - 25	1,81	1,09	114	114	1,74	11,3	214	57	20,6	<0,50	13	4,02	26,3	16,7	<0,20	37,2	10,2
25 - 50	1,97	1,28	104	113	1,97	13	229	64	20,8	<0,50	15,7	4,33	21,5	17,1	<0,20	38,6	11,2
50 - 75	2,29	1,55	73,7	74	2,62	15,9	379	87	22,1	0,77	20,5	5,59	13,3	21,9	0,23	44,4	12,9
75 - 125	2,67	2,02	83,7	86,6	2,93	19,5	470	84	28,1	<0,50	24,2	8,03	13,5	30,5	0,36	52,6	12,2

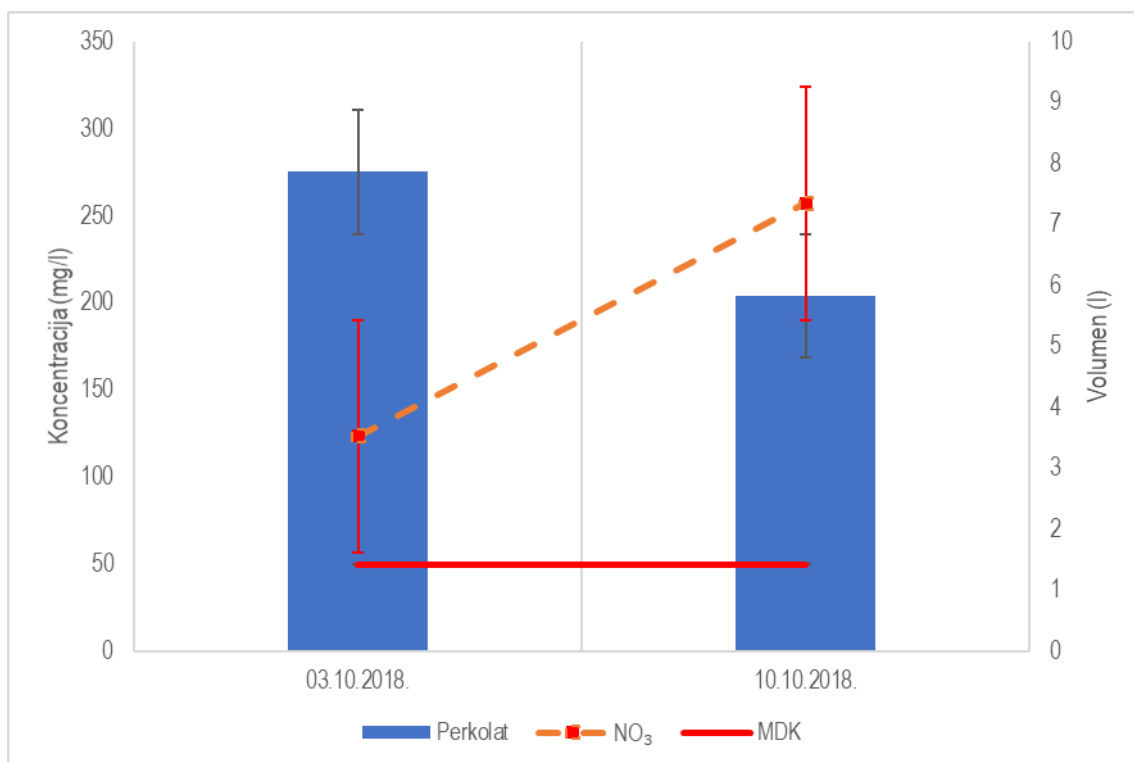
Prostorna i vremenska distribucija pronosa nitrata

Za potrebe praćenja prostorne i vremenske distribucije nitrata u stvarnim uvjetima na lokaciji Baštica na površinu tla iznad lizimetra je obavljena gnojidba sa 100 kg N/ha. Prije gnojidbe je obavljeno uzorkovanje tla sa dvije dubine (0-40 cm) kako bi se utvrdilo početno stanje nitrata u tlu, a po završetku istraživanja (i nakon nekoliko oborinskih događaja), obavljeno je ponovo uzorkovanje kako bi se utvrdilo završno stanje nitrata u tlu. Početna koncentracija nitrata na plićoj dubini tla (0-20 cm) je iznosila 34,5 mg/kg, a na kraju (završno stanje) 110,5 mg/kg. U dubljem sloju (20-40 cm) početno stanje nitrata je bilo 22,5 mg/kg, a završno stanje 108,5 mg/kg (slika 49). Ovakvi rezultati potvrđuju značajnu akumulaciju nitrata u profilu tla nakon gnojidbe i to u oba horizonta za 220% (u plićem sloju), odnosno za 382% (u dubljem sloju tla).



Slika 49. Dinamika koncentracije nitrata u različitim dubinama tla iznad lizimetra na lokaciji Baštica

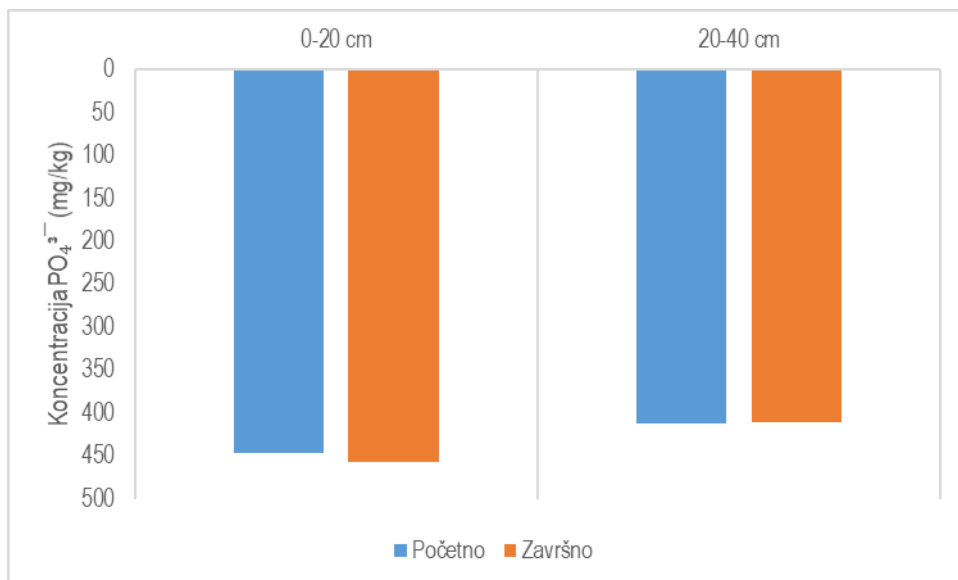
Uzorci perkolata prikupljeni su nakon svakog oborinskog događaja većeg intenziteta (≥ 10 mm) da bi se utvrdila dinamika procjeđivanja (volumena perkolata) i koncentracija nitrata u perkolatu lizimetara (slika 50). Sumarno, ukupan volumen perkolata je iznosio 13,7 L/lizimetru, dok je ukupna količina nitrata koja je dospjela u lizimetar nakon gnojidbe iznosila 2474 mg/lizimetru ($15,5 \text{ g/m}^2$). Uspoređujući koncentracije nitrata u perkolatima lizimetara sa Uredbom o standardu kakvoće voda, može se konstatirati da su koncentracije nitrata u uzorcima bile iznad maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK) od 50 mg/L i to za čak 281%.



Slika 50. Dinamika nitrata u perkolatu lizimetara na lokaciji Baštica

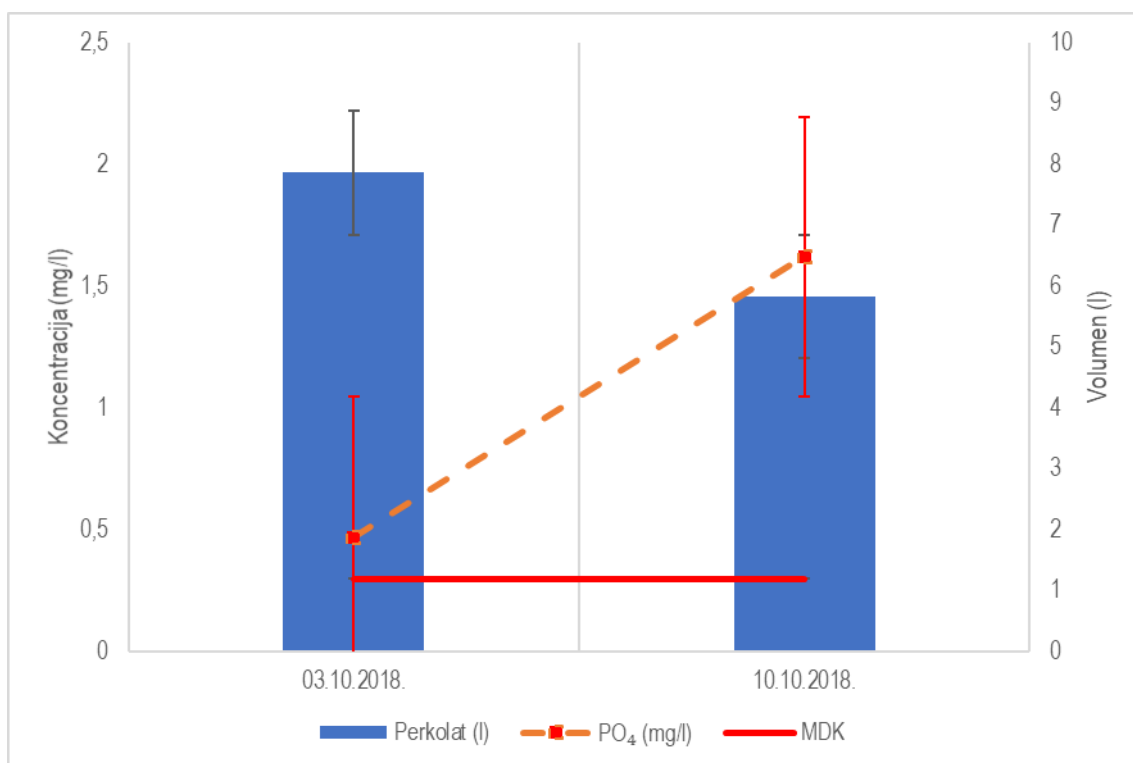
Prostorna i vremenska distribucija pronosa fosfata

Prostorna i vremenska distribucija pronosa fosfata je praćena po istoj metodologiji kao što je prethodno opisano za nitrata, a nakon što je obavljena gnojidba sa 100 kg P₂O₅/ha. Početna koncentracija fosfata u plićoj dubini tla (0-20 cm) je iznosila 446 mg/kg, a na kraju (završno stanje) 457 mg/kg, dok je u dubljem sloju (20-40 cm) početno stanje fosfata u tlu bilo 412 mg/kg, a završno stanje 410 mg/kg (slika 51). Navedeni rezultati potvrđuju zanemarivu promjenu (0,4-2,6%) sadržaja fosfata u profilu tla nakon gnojidbe i na kraju istraživanog razdoblja.



Slika 51. Dinamika koncentracije fosfata u različitim dubinama tla iznad lizimetara na lokaciji Baštica

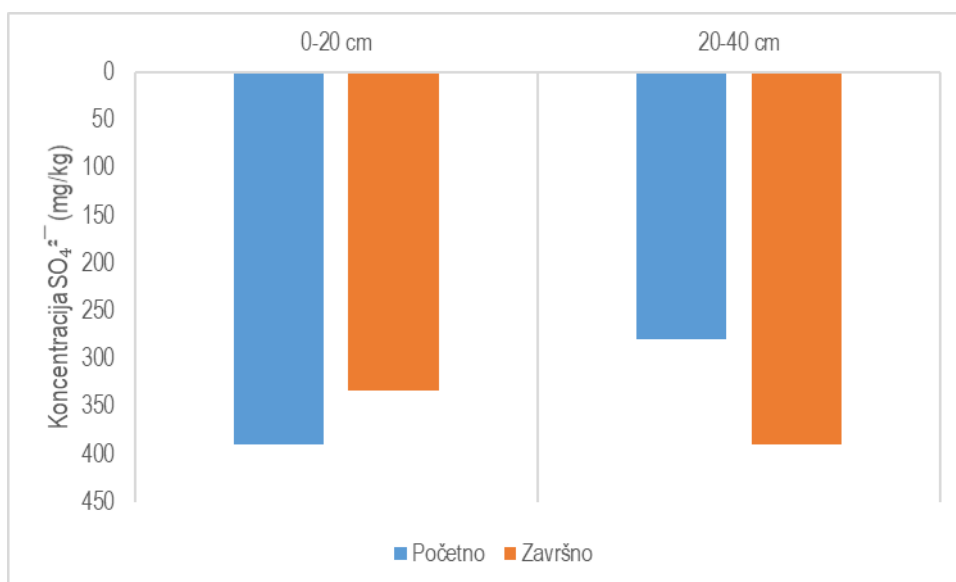
Kao i kod nitrata, uzorci perkolata prikupljeni su nakon svakog oborinskog događaja većeg intenziteta ($\geq 10\text{mm}$) iz lizimetara da bi se utvrdila dinamika procjeđivanja (volumen perkolata) i koncentracija fosfata u vodenim otopinama perkolata, odnosno podzemnim vodama (slika 52). Ukupna količina fosfata koja je dospjela u lizimetar nakon gnojidbe je iznosila 13,2 mg/lizimetru ($82,2\text{ mg/m}^2$). Uspoređujući srednje vrijednosti koncentracije fosfata u lizimetrima sa propisanim iz Uredbe o standardu kakvoće voda, može se konstatirati kako su koncentracije bile iznad MDK i to za 248,6%.



Slika 52. Dinamika fosfata u perkolatu lizimetara na lokaciji Baštica

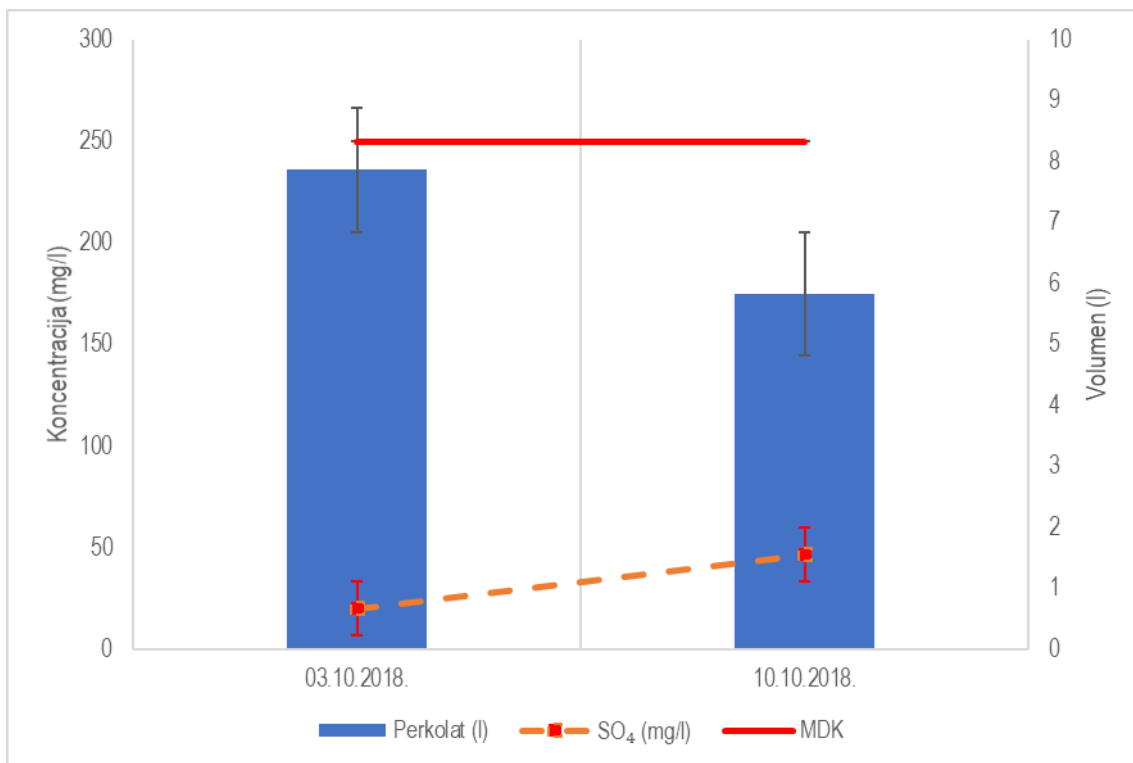
Prostorna i vremenska distribucija pronosa sulfata

Prostorna i vremenska distribucija pronosa sulfata je praćena po istoj metodologiji kao što je prethodno opisano za nitrata i fosfate, a nakon što je iznad lizimetara aplicirana otopina bakrovog (II) sulfata pentahidrata (modra galica). Početna koncentracija sulfata u plićoj dubini tla (0-20 cm) je iznosila 390 mg/kg, a na kraju (završno stanje) 333 mg/kg, što predstavlja smanjenje sadržaja za 14,7%. U dubljem sloju (20-40 cm) početno stanje sulfata u tlu je bilo 279 mg/kg, a završno stanje 390 mg/kg, što predstavlja porast sadržaja od oko 40% (slika 53).



Slika 53. Dinamika sulfata u različitim dubinama tla iznad lizimetara na lokaciji Baštica

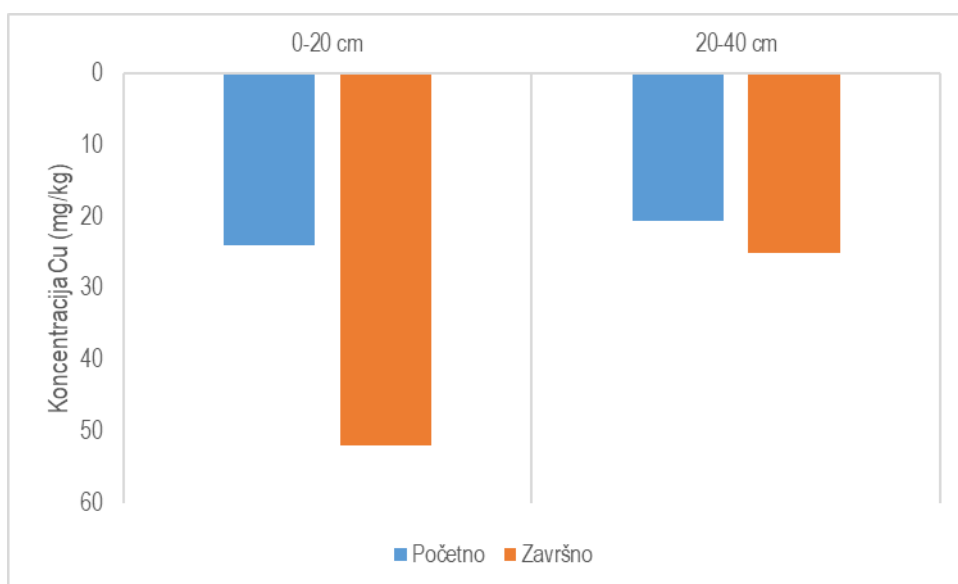
Ukupna količina sulfata koja je dospjela u lizimetar nakon aplikacije modre galice je iznosila 431 mg/lizimetru (2,7 g/m²). Uspoređujući koncentracije sulfata u perkolatima lizimetara sa Uredbom o standardu kakvoće voda, može se konstatirati da su koncentracije sulfata u uzorcima bile ispod propisanih maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK) od 250 mg/L (slika 54).



Slika 54. Dinamika sulfata u perkolatu lizimetara na lokaciji Baštica

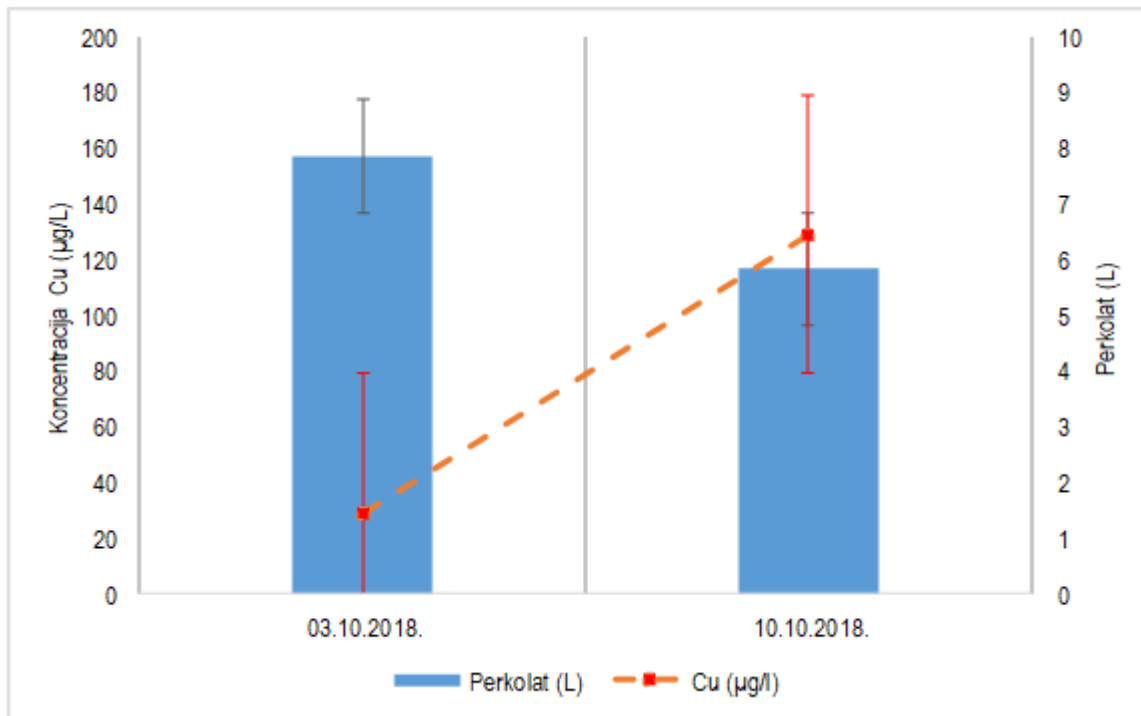
Prostorna i vremenska distribucija pronosa bakra

Prostorna i vremenska distribucija pronosa bakra je praćena po istoj metodologiji kao što je prethodno opisano za sulfate, odnosno nakon aplikacije otopine bakrovog (II) sulfata pentahidrata. Početna koncentracija bakra u plićoj dubini tla (0-20 cm) je iznosila 24 mg/kg, a na kraju (završno stanje) 52 mg/kg, što predstavlja povećanje koncentracije za 117%. U dubljem sloju (20-40 cm) početno stanje bakra u tlu je bilo 20,5 mg/kg, a završno stanje 25 mg/kg što predstavlja povećanje koncentracije od 22% (slika 55).



Slika 55. Dinamika koncentracije bakra u različitim dubinama tla iznad lizimetara na lokaciji Baštica

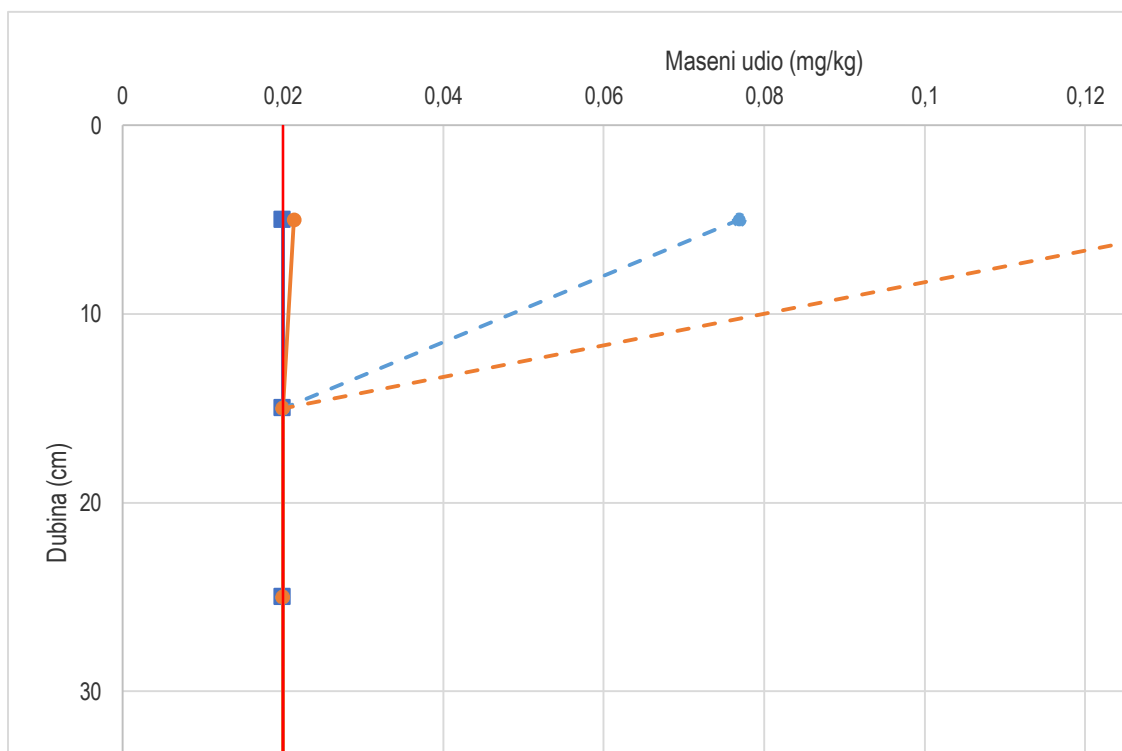
Ukupna količina bakra koja je dospjela u lizimetar nakon aplikacije modre galice je iznosila 978 μg Cu/lizimetru ($6,14 \text{ mg/m}^2$). Uspoređujući koncentracije bakra u perkolatima lizimetara sa Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju, može se konstatirati da su u uzorcima koncentracije bakra bile ispod maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK) od $2000 \mu\text{g/L}$.



Slika 56. Dinamika bakra u perkolatu lizimetra na lokaciji Baštica

Prostorna i vremenska distribucija pronosa glifosata

Glifosat i njegov metabolit AMPA određivani su u horizontima tla iznad lizimetra po istoj metodologiji i procedurama kao što je prethodno detaljno opisano za lokaciju Jazbina. Međutim, za razliku od Jazbine, tragovi glifosata u tlu Baštice detektirani su samo u površinskom sloju tla do 10 cm dubine, što također upućuje na slabo zadržavanje glifosata u teksturno lakšem pjeskovitom tlu te na utjecaj organske tvari u adsorpciji glifosata (slika 57). Mikrobiološka aktivnost pridružena organskoj tvari površinskog tla može biti razlog nalaženja većih udjela AMPA-e koji se u toj zoni tla zadržao iz perioda prethodnih tretmana tla.



Slika 57. Dinamika koncentracije glifosata i AMPA-e u profilu tla po dubinama (0-40 cm) na lokaciji Baštica

U perkolatu lizimetara sa lokacije Baštica glifosat je bio detektiran između 25. i 40. dana nakon primjene (tablica 13). Koncentracije glifosata 25 dana nakon primjene bile su približno 150 puta više od koncentracija određenih u perkolatu lizimetara iz Jazbine, unatoč tomu što je u pokusnom razdoblju u Baštici izmjerena dvostruko manja količina oborina (70 mm u listopadu) u odnosu na Jazbinu (151 mm u svibnju), te unatoč visoke koncentracije kompetirajućih aniona (fosfata, nitrata) za adsorpciju u tlu. Razlog veće mobilnosti glifosata u tlu Baštica bio je očekivan zbog njegove lakše pjeskovito-praškaste teksture tla u usporedbi s težim praškasto-glinovitim tlom iz Jazbine.

Tablica 13. Koncentracija glifosata u perkolatu lizimetara na lokaciji Baštica

Datum	Lizimetar 1	Lizimetar 2	Lizimetar 3
3.10.2018.	<GD	<GD	<GD
10.10.2018.	225	<GD	238
23.10.2018.	30,4	13,5	<GD

2. ISTRAŽIVANJE U KONTROLIRANIM UVJETIMA

2.1. Opis uvjeta i metodologije kontroliranih istraživanja

2.1.1. Istraživanja pronosa onečišćivača (agrokemikalija) u kolonama tla

Sa obje lokacije istraživanja (Jazbina i Baštica) uzorkovane su kolone ispunjene tlom (u nastavku kolone) u tzv. neporušenom stanju, sa ciljem da se utvrdi vremenska i vertikalna mobilnost potencijalnih onečišćivača (agrokemikalija) u kontroliranim uvjetima. Prije uzorkovanja kolona, uzorkovani su i uzorci tla kako bi se laboratorijskim metodama utvrdilo početno stanje tla (mehanički sastav, fizikalno-kemijski parametri i početni sadržaj onečišćivača – agrokemikalija) na svakoj lokaciji po dubinama. Kolone (PVC cijevi promjera 160 mm i dubine do 50 cm) su uzete iz međurednog prostora vinograda (slika 58), pažljivim utiskivanjem kako bi se što vjernije sačuvalo izvorno nenarušeno stanje tla, odnosno kako bi se što manje narušio makro/mikro porozitet i struktura tala.



Slika 58. Uzorkovanje kolona tla na lokaciji Jazbina (a) i Baštica (b)

Kolone su nakon toga očišćene i postavljene u laboratorijske uvjete MELILAB-a za provedbu kontroliranih istraživanja, prilikom kojih je na površinu kolona aplicirana otopina određenih agrokemikalija.



Slika 59. Kolone u neporušenom stanju u kontroliranim uvjetima laboratorija Zavoda za melioracije - MELILAB

Prije aplikacije agrokemikalija, kolone su saturirane destiliranom vodom do poljskog kapaciteta tla za vodu, a zatim je obavljena aplikacija otopina ručnim prskalicama (slika 60). Kolone sa obje lokacije su podijeljene u 3 slijedeća seta:

- set 1 su predstavljale 3 kolone tla na koje nisu aplicirane agrokemikalije (kontrolne),
- set 2 su predstavljale 3 kolone tla na koje su aplicirani tretmani, odnosno vodena otopina amonij-nitrata ekvivalentna količini gnojidbe od 100 kg N/ha; vodena otopina kalijevog dihidrogen fosfata ekvivalentna količini gnojidbe od 100 kg P_2O_5 /ha i vodena otopina bakrovog (II) sulfata pentahidrata ekvivalentna količini od 50 mg Cu/kg suhe tvari,
- set 3 su predstavljale 3 kolone tla na koje je aplicirana vodena otopina glifosata ekvivalentna količini od 2,88 kg glifosata/ha.



Slika 60. Aplikacija otopina agrokemikalija na površinu kolona

Nakon aplikacije, sadržaj vlage u kolonama je neprekidno praćen (pomoću senzora T5x mini tensiometar i digitalnog DL6 data logger-a) i održavan oko poljskog kapaciteta tla za vodu dodatkom određenog volumena destilirane vode. Kolone su periodički ispirane destiliranom vodom, pomoću ručnih prskalice, kako bi se simulirale oborine. Svako ispiranje kolona obavljeno je u nekoliko manjih obroka pomoću 50 ml destilirane vode. Uzorci procijeđene vode (perkolata) su kontinuirano sakupljeni u PVC vrećicu (slika 61), a po završetku procjeđivanja utvrđen je ukupan volumen perkolata koji je podijeljen na dva alikvota. U jednom alikvotu su utvrđeni svi kemijski parametri u MELILAB-u, a u drugom alikvotu je utvrđena koncentracija glifosata i AMPA u laboratoriju Instituta za medicinska istraživanja (JBOAK), prema standardnim procedurama i metodama kao što je prethodno opisano za istraživanja u prirodnim ili stvarnim uvjetima (tablica 3).



Slika 61. Uzorak perkolata skupljen tijekom ispiranja kolone

Nakon određenog broja ispiranja u kolonama je obavljeno završno uzorkovanje tla sa više dubina, kako bi se utvrdio utjecaj vremena i ispiranja na koncentraciju praćenih agroikemikalija u kolonama (slika 62). U uzorcima tla iz kolona su utvrđeni kemijski parametri (pH, električna vodljivost, humus, fiziološki aktivan fosfor i kalij, nitrati, fosfati, sulfati, sadržaj bakra, kalija) te koncentracija glifosata i AMPA prema standardnim procedurama i metodama kao što je prethodno opisano za istraživanja u prirodnim uvjetima (tablica 2).



Slika 62. Kolona tla u neporušenom stanju neposredno prije završnog uzorkovanja tla po dubinama

2.1.1.1. Istraživanja ravnotežnog sorpcijskog vezanja bakra i cinka

Za pokus ravnotežne sorpcije Cu i Zn sa obje lokacije istraživanja uzeti su uzorci tla iz dva reprezentativna horizonta s obzirom na: pH, sadržaj organske tvari i mehanički sastav tla. Tako su primjerice za agroekološke uvjete kontinentalne Hrvatske - lokacija Jazbina, sorpcijski pokusi provedeni u horizontima s dubine od 0-15 cm i od 75-100 cm, dok su za agroekološke uvjete mediteranske Hrvatske - lokacija Baštica pokusi sorpcije provedeni u horizontima s dubine od 0-25 cm i od 75-100 cm. U uzorcima su prethodno određeni svi fizikalni i kemijski pokazatelji navedeni u poglavljima 1.1.2. i 1.2.2.

U pokusu su korištene sljedeće kemikalije:

- Octena kiselina, CH_3COOH (Alkaloid, Skopje)
- Natrijev acetat, CH_3COONa (Kemika, Zagreb)
- Bakrov(II) nitrat trihidrat, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$, p,a, (Kemika, Zagreb)
- Cinkov nitrat trihidrat, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$, p,a, (Merck, Njemačka)

U pokusu su korištene sljedeće otopine:

- Acetatni pufer (pH 4,5)
- Zasićena otopina bakrovog (II) nitrata
- Zasićena otopina cinkovog nitrata

PRIPREMA OTOPINA

1. Priprema acetatnog pufera - 0,02 M octena kiselina i 0,02 M natrijev acetat otapanjem 2,28 ml CH_3COOH i 3,28 g CH_3COONa u 2L deionizirane vode. Pripremljena puferna otopina imala je pH 4,5.

2. Priprema otopine $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ i $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ u koncentracijama: 25 mg L⁻¹, 50 mg L⁻¹, 100 mg L⁻¹ i 200 mg L⁻¹
- 2.1) za koncentraciju 25 mg/l Zn/Cu: u 2 l acetatnog pufera treba otopiti: 190 mg $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ i 200 mg $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$
- 2.2) za koncentraciju 50 mg/l Zn/Cu: u 2 l acetatnog pufera treba otopiti: 380 mg $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ i 400 mg $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$
- 2.3) za koncentraciju 100 mg/l Zn/Cu: u 2 l acetatnog pufera treba otopiti: 760 mg $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ i 800 mg $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$
- 2.4) za koncentraciju 200 mg/l Zn/Cu: u 2 l acetatnog pufera treba otopiti: 1520 mg $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ i 1600 mg $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$

Slijepa probe priređene su u sorpcijskoj otopini s dodatkom iste koncentracije metala, ali bez dodatka tla da bi se utvrdila adsorpcija metala na stjenke kiveta u kojima je proveden eksperiment. Korekcije za adsorpciju metala na stjenke kiveta bile su < 1 %.

Pokus ravnotežnog sorpcijskog vezanja Cu i Zn rađen je u triplicatu na temperaturi od 20 °C (±0,5 °C) u staklenim Erlenmeyerovim tikvicama (V=300 ml) u termostatirajućoj horizontalnoj tresilici (model: KS 400i control, IKA). U 100 ml sorpcijske otopine suspendirano je 6 g originalnog uzorka tla. Suspenzija tla i sorpcijske otopine uravnotežena (24 sata) je trešnjom u termostatirajućoj tresilici brzinom 200 rpm. Otopina tla je potom profiltrirana kroz sporo filtrirajući papir (plava vrpca). Koncentracije metala preostalih u otopini određene su optičkom emisijskom spektroskopijom induktivno spregnutom plazmom. Koncentracija pojedinog metala koji je adsorbiran na svaki od uzoraka izračunata je iz razlike:

$$\text{Cu adsorbiran na uzorak (mg kg}^{-1}\text{)} = \text{Cu ukupno (mg kg}^{-1}\text{)} - \text{Cu u otopini (mg kg}^{-1}\text{)}$$

$$\text{Zn adsorbiran na uzorak (mg kg}^{-1}\text{)} = \text{Zn ukupno (mg kg}^{-1}\text{)} - \text{Zn u otopini (mg kg}^{-1}\text{)}$$

Učinkovitost vezanja Cu i Zn izračunata je prema izrazu:

$$E (\%) = \frac{Y_0 - Y_e}{Y_0} \quad (1)$$

gdje su: Y_0 početna koncentracija Cu/Zn u otopini, a Y_e – ravnotežna koncentracija Cu/Zn u otopini.

Ukupna sorpcija i kapacitet retencije Cu i Zn određeni su na slijedeći način:

$$K_{dc} = \frac{C_{i,tlo}}{C_{i,otopina}} \quad (2)$$

gdje je: K_{dc} koeficijent distribucije metala, $C_{i,tlo}$ - koncentracija Cu/Zn u tlu (mg kg⁻¹), a $C_{i,otopina}$ - koncentracija Cu/Zn u otopini (mg L⁻¹).

Sorpcijske izoterme su konstruirane za svaki metal iscrtavanjem koncentracije sorbiranog metala (u mg kg⁻¹) u horizontu tla u odnosu na koncentraciju metala u ravnotežnoj otopini (mg L⁻¹). Sorpcijske izoterme su uspoređene s Freundlichovim modelom koja ima opći oblik:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

prema kojem nagib pravca ($Y=ax+b$) daje $1/n$ (a), a odsječak na ordinati vrijednost $\log K_F$ (b), $\log C_e$ (x),

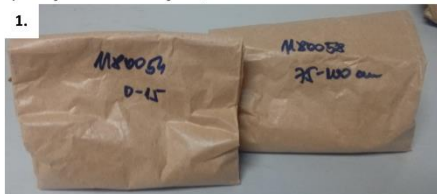
Primijenjeni Freundlichovi modeli za svaku pojedinu izotermu ocijenjeni su prema vrijednostima korelacijskog koeficijenta (R^2), dobivenog primijenjenom nelinearne regresijske analize, a prema sljedećim kriterijima:

$0,95 < R^2 < 1,00$ model je jako dobar za opis eksperimentalnih podataka

$0,75 < R^2 < 0,95$ model je dobar za opis eksperimentalnih podataka

$R^2 < 0,75$ model nije dobar za opis eksperimentalnih podataka

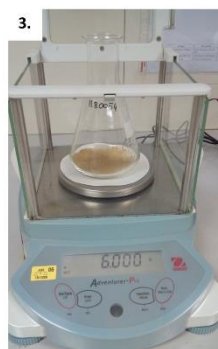
Pripremljeni uzorci tla za provođenje sorpcijskih pokusa, homogenizirani zrakosuhii uzorci prosijani na frakciju 0,5 mm



Pripremljene otopine soli metala Cu i Zn u koncentracijama 25, 50, 100, 200 mg L⁻¹



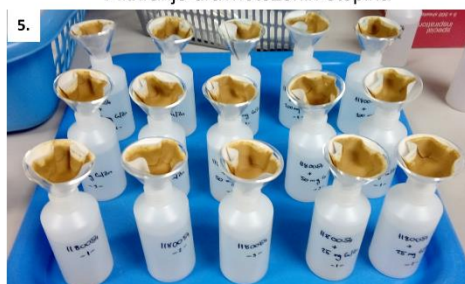
Vaganje 6 g tla originalnog uzorka u Erlenmeyerovu tikvicu



Uravnoteženje otopine tla u termostatirajućoj tresilici, 24 sata pri 20°C



Filtriranje uravnoteženih otopina



Slika 63. Prikaz pojedinih koraka provedenog sorpcijskog pokusa vezanja Cu i Zn

2.1.1.2. Istraživanja ravnotežnog sorpcijskog vezanja pesticida

Koeficijenti sorpcije glifosata u tlu Jazbine i Baštice istraženi su u slojevima tla na dubinama: 0-25 cm, 25-50 cm, 50-75 cm i 75-100 cm. Potencijal zadržavanja α -cipermetrina istražen je samo u površinskom sloju tla Jazbine i Baštice dubine 0-25 cm. Izvorne otopine koncentracije 1 mg/ml pripravljene su otapanjem 10 mg pesticida čistoće >97,5 % u mq-vodi (glifosat i AMPA) ili metanolu (α -cipermetrin). Niz od pet sorpcijskih otopina (S1-S5) različitih koncentracija sorbata u rasponu 70-750 ng/ml pripremljen je razrjeđivanjem izvornih otopina mq-vodom (za glifosat) ili vodenom otopinom 0,01 M CaCl₂ (za α -cipermetrin). Sorpcijski pokusi izvedeni su u staklenim epruvetama s čepom, u duplikatu za svaku koncentracijsku razinu, uključujući i kontrolni uzorak bez dodatka pesticida. Prije sorpcijskog pokusa odvaga (0,1 g) suhog i prosijanog tla (veličina čestica 2 mm) uravnotežena je mq-vodom u omjeru tlo:voda, 1:6 tijekom 24 sata. Nakon centrifugiranja (3000 okr/min, 5 min) i odvajanja supernatanta, na vlažni sorbens dodano je 10,5 ml sorpcijskih otopina pesticida. Sorpcijski pokusi provedeni su za svaki pesticid zasebno. Modelne suspenzije tla miješane su na rotacijskoj miješalici 24 sata pri sobnoj temperaturi (slika 64). Nakon centrifugiranja (3000 okr/min, 5 min) i filtriranja alikvota supernatanta (10 ml), pesticidi zaostali u supernatantu nakon sorpcijskog pokusa ekstrahirani su i analizirani plinskrokromatografskom metodom uz spektrometar masa.



Slika 64. Vodene suspenzije tla u sorpcijskom pokusu (rotacijsko miješanje)

Postupak ekstrakcija pesticida iz vodene faze

Za sorpcijski pokus, kao i za ostale pokuse analize pesticida iz vode, pesticidi su iz vodene faze izolirani postupkom ekstrakcije na čvrstoj fazi (engl. Solid-Phase Extraction, SPE). Protokol ekstrakcije pesticida iz vode prikazuje slika 65. Prije ekstrakcije, uzorci su prema potrebi filtrirani kroz stakleni sinter lijevak vel. pora G-2 (40-90 μ m) pomoću vakuum-pumpe i kroz PTFE filtar vel. pora 0,45 μ m (vrijedi za perkolate).

Za kvantitativnu analizu pesticida u ekstraktima vode korištena je metoda vanjskih standarda. Baždarni pravac u sorpcijskim pokusima konstruiran je analizom vodenih otopina pesticida S1-S5 iz kojih su pesticidi ekstrahirani protokolima E1 i E2. Za analizu ostataka glifosata u procjednoj vodi (perkolatu)

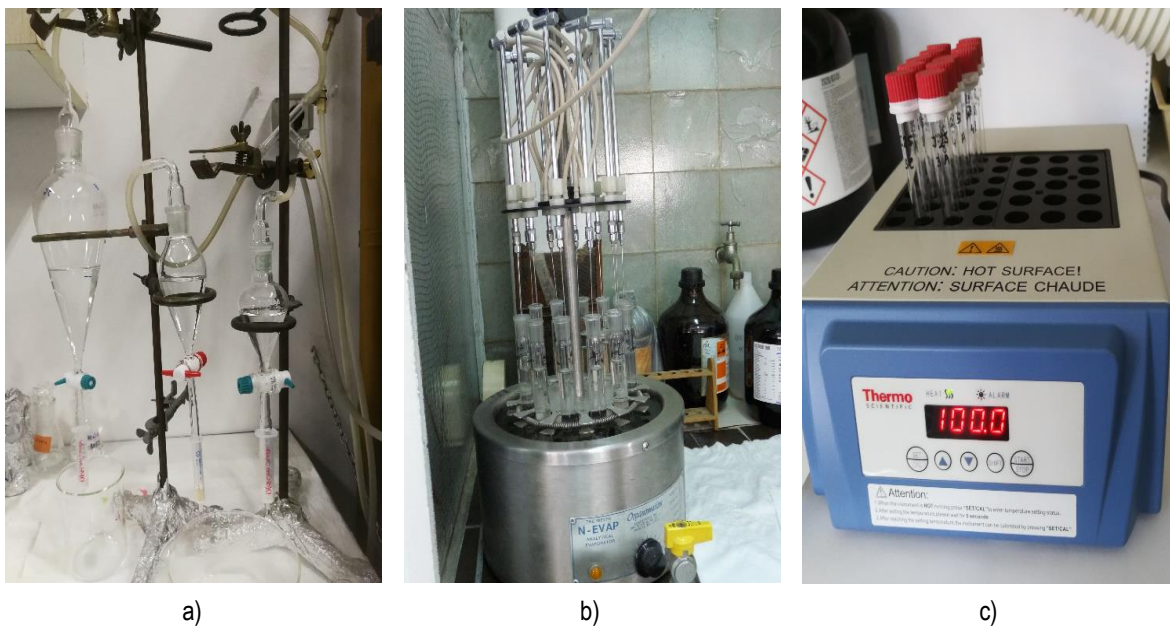
pripremljen je standard u matrici: u filtrat procjedne vode kontrolnog uzorka (uzorkovanog prije tretmana tla glifosatom) dodan je poznati volumen vodene otopine glifosata koncentracije 170 ng/mL te je takva standardna otopina ekstrahirana postupkom E2, a krajnji suhi ostatak je rekonstituiran u 5 mL otopini etil-acetata. Ostali standardi pripremljeni su razrjeđivanjem standarda s dodatkom glifosata etil-acetatom. Raspon koncentracija pesticida u standardnim otopinama za kalibraciju ($n = 5$) je bio 71-1248 ng/mL za α -cipermetrin, te 35-720 ng/mL za glifosat i AMPA.

Uvjeti kromatografske analize pesticida u ekstraktima

Masene koncentracije pesticida u ekstraktima iz vode određivane su vezanim sustavom plinska kromatografija-spektrometar masa Varian Saturn 2200 GC/MS/MS koji se sastoji od kromatografa Varian CP-3800, 1079 "on-column" injektora, CP-8410 autoinjektora i detektora stupice iona (ITD) (slika 67). Uzorci su analizirani na kapilarnoj koloni Agilent HP-5MS, duljine 30 m i unutarnjeg promjera 0,25 mm s debljinom filma 0,25 μm . Optimalni uvjeti GC-MS analize pesticida prikazani su u tablici 13. Djelotvornost postupka analize oba pesticida i AMPA-e u mq-vodi i u perkolatu, na koncentracijskoj razini u rasponu 0,1-0,5 $\mu\text{g/L}$, iznosi 87-102 %. Granica određivanja u vodi: 0,02 $\mu\text{g/L}$.

E1: α -CIPERMETRIN	E2: GLIFOSAT, AMPA
Ekstrakcija analita na čvrstoj fazi (stupcu sorbensa)	
Stupac Bakerbond C₁₈ PolarPlus/SDB-1 6cc (250/100 mg), J.T. Baker	Zakiseljavanje uzorka (0,1 M HCl, pH 3-4) Stupac OASIS WAX 6cc (150 mg), Waters
Kondicioniranje sorbensa: 2 mL metanola, 5 mL mq-vode Potiskivanje sintetskim zrakom (5 mL/min) Propuštanje uzorka kroz stupac:	
10 mL supernatanta nakon sorpcijskog pokusa	10 mL supernatanta nakon sorpcijskog pokusa ili 50-100 mL procjedne vode
Eluiranje analita sa stupca čvrste faze	
10 mL etil-acetat	3 mL amonijeva lužina:metanol, 5:95 (pH>10)
Uklanjanje otapala (ukoncentriravanje) Uparavanje otapala u struji dušika do suhog ostatka	
vodena kupelj (t =35 °C)	vodena kupelj (t = 50 °C)
<p style="text-align: center;">Derivatizacija analita</p> <p>Smrzavanje suhog ostatka u tekućem dušiku (-40 °C) Reagens (svježe pripremljena smjesa; 1,2 mL): anhidrid trifluoroctene kiseline (>99,0 %):2,2,2-trifluoetanol (>99,0 %), 2:1 (Sigma Aldrich) Inkubacija u termobloku (100 °C, 60 min) Hlađenje na sobnu temperaturu Uparavanje u struji dušika do suhog ostatka (vodena kupelj, t = 50 °C)</p>	
Rekonstitucija ostatka (0,5 mL etil-acetata) Filtracija uzorka (PTFE Acrodisc filter Minispike, Waters, veličina pora 0,2 µm)	
GC-MS ANALIZA	

Slika 65. Protokol ekstrakcije pesticida iz vode



Slika 66. a) Ekstrakcija na stupcu čvrste faze (sorbensa), b) uparavanje otapala u struji dušika i c) derivatizacija glifosata i AMPA (inkubacija u termobloku na 100 °C)



Slika 67. Vezani sustav plinski kromatograf-spektrometar masa (GC-MS, Varian)

Tablica 14. Uvjeti GC-MS analize

Parametar	Optimalni uvjeti analize
Temperatura injektora	Glifosat, AMPA: 270 °C
	α -Cipermetrin (program): 110 °C/0,5 min → 270 °C (200 °C/min)/3 min
Temperatura kolone	Glifosat, AMPA (program): 70 °C/2 min → 170 °C (30 °C/min)/1 min → 270 °C (100 °C/min)/10 min
	α -Cipermetrin (program): 80 °C/1 min → 250 °C (15 °C/min)/20 min
Temperatura detektora; prenosnice	200 °C; 250 °C
Ionizacija udarom elektrona; struja na filamentu	70 eV; 10 μ A
Volumen uzorka	1 μ L
Protok plina nosioca (He, čistoće $\geq 99,999\%$)	Glifosat, AMPA: 0,7 mL/min
	α -Cipermetrin: 1,0 mL/min
Područje snimanja omjera mase i naboja (m/z); Brzina snimanja 1 scan/s	Glifosat, AMPA: 40-650
	α -Cipermetrin: 50-550
Ioni za određivanje glifosata (m/z)	384 i 411
Ioni za određivanje AMPA (m/z)	246 i 372
Ioni za određivanje α -cipermetrina (m/z)	163 i 181

Empirijski sorpcijski modeli i izvedeni parametri koji opisuju sorpcijske podatke

Ravnotežna koncentracija pesticida sorbiranog u tlu (q_e , nmol/g) izračunata je iz razlike početne i ravnotežne koncentracije izmjerene u vodenoj fazi nakon sorpcije (c_e , nmol/mL). Za izračunavanje koeficijenata sorpcije korišteni su modeli

a) Freundlichove sorpcijske izoterme (α -cipermetrin i glifosat):

$$q_e = K_F \cdot c_e^n \quad (4)$$

gdje K_F (nmol⁽¹⁻ⁿ⁾ mLⁿ/g) označava intenzitet sorpcije, a n bezdimenzionalni nagib izoterme koji odgovara kapacitetu heterogene površine tla.

b) Langmuirove sorpcijske izoterme (glifosat):

$$1/q_e = 1/(QK_L) \cdot 1/c_e + 1/Q \quad (5)$$

gdje je Q (μ mol/g) kapacitet sorbensa za monoslojnu sorpciju, a K_L (mL/ μ mol) konstanta vezanja.

Prikladnost sorpcijskih modela (engl. *goodness-to-fit*) testirana je nelinearnom Hi-kvadrat analizom (χ^2 -test) iz programskog paketa *Statistica 6.0*.

Promjena standardne Gibbsove energije (ΔG° , J/mol), koja upućuje na jačinu interakcije pesticida s česticama tla, izračunata je prema izrazu:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_F \quad (6)$$

gdje je R opća plinska konstanta (8,314 J/K mol), T termodinamička temperatura (K), a K Freundlichova ili Langmuirova konstanta sorpcije.

2.2. Rezultati istraživanja pronosa onečišćivača u kontroliranim uvjetima

2.2.1 Rezultati ravnotežnog sorpcijskog vezanja metala i pesticida

Struktura i razina onečišćenja teškim metalima razlikuju se za poljoprivredna, urbana i šumska staništa. Kada govorimo o onečišćenju poljoprivrednog okoliša od primarne važnosti su Cu, Zn, Pb i Cd. Problem metala u poljoprivrednom okolišu potenciran je i njihovom mogućnošću mobilizacije pod određenim fizikalnim i kemijskim uvjetima tla. Nadalje, što je više teških metala u tlu, veći je rizik od nelokaliziranog onečišćenja uslijed ispiranja metala u podzemne vode.

Određivanje ukupnog sadržaja metala u tlu i sedimentima nije dostatno da bi se odredio potencijalni okolišni rizik jer ne pruža nikakav uvid u njihovu mobilnost, reaktivnost i pristupačnost. Veliki broj istraživanja je potvrdilo važnost kemijske specijacije i frakcioniranja metala na njihovu pristupačnost i toksičnost. Zbog varijabilnosti svojstava tla pristupačne koncentracije također mogu biti prostorno varijabilne. U uvjetima nagnutih terena problem mobilnosti metala potenciran je resedimentacijskim i erozijskim procesima. Slijedom navedenog može se zaključiti da je procjena rizika mobilnosti metala u takvim područjima izuzetno zahtjevna i kompleksna. Najvećim dijelom, istraživanja pristupačnosti metala u tlu i toksikoloških učinaka usmjerena su na otopinu tla. Otopina tla je u neposrednom kontaktu s čvrstom fazom tla te su transformacije koje se u njoj odvijaju posljedica mineralne ravnoteže, sorpcijskih i kompleksacijskih procesa. Sudbina metala i potencijalni toksični rizik stoga ovisi prvenstveno o sorpcijsko-desorpcijskoj ravnoteži i o tome kako se ta ravnoteža mijenja s obzirom na promjene uvjeta okoliša. Tlo zahvaljujući svojoj izuzetnoj mogućnosti da zadrži metalne ione kroz razne mehanizme sorpcije, može djelovati kao pufer između izvora onečišćenja i vode, odnosno smanjiti transfer metala u površinske i potpovršinske vode, te organizme. Međutim, promjena određenih uvjeta u tlu (npr. reakcija tla/otopine tla) može u isto vrijeme rezultirati otpuštanjem sorbiranih metala u otopinu tla, uzrokujući tako onečišćenje podzemnih voda i djelujući toksično na organizme. Budući da trenutna pristupačnost metala ovisi o koncentraciji i specijaciji metala u otopini tla, a dugoročna pristupačnost ovisi o sposobnosti tla da otpušta metale s krute faze, za razumijevanje i tumačenje prirode i brzine vezanja metala na površini sorbensa nužno je provesti ravnotežnu analizu kako bi se odredili parametri koji bitno utječu na navedene procese. Stoga se pri procjeni rizika od onečišćenja podzemnih voda najčešće koriste sorpcijski i desorpcijski testovi te testovi ispiranja. Laboratorijski pokusi sorpcije, premda vrlo operativni, nisu još uvijek metodološki uniformirani. Sorpcijskim pokusima određuje se raspodjela metala između tla i otopine metalnih iona u ravnotežnom stanju i pri konstantnoj temperaturi. Eksperimenti se obično provode primjenom

promjenjive početne koncentracije metala, što dovodi do konstrukcije sorpcijskih izotermi. Oblik izotermi daje informaciju o snazi kojom se sorbat drži za tlo, a također omogućavaju usporedbu relativne količine sorbata koju tlo može zadržati pod danim uvjetima, kao i utvrđivanje maksimalnog kapaciteta sorpcije sorbenta. Budući su projektnim zadatkom obuhvaćena vinogradarska tla, jedan od glavnih ciljeva kontroliranih istraživanja je bio ispitati ravnotežni doseg vezanja dva najčešće korištena metala u zaštiti vinograda (Cu i Zn su među najzastupljenijim aktivnim tvarima fungicida u RH), te najzastupljenijeg herbicida glifosata i insekticida α -cipermetrina (Ondrašek i sur., 2019).

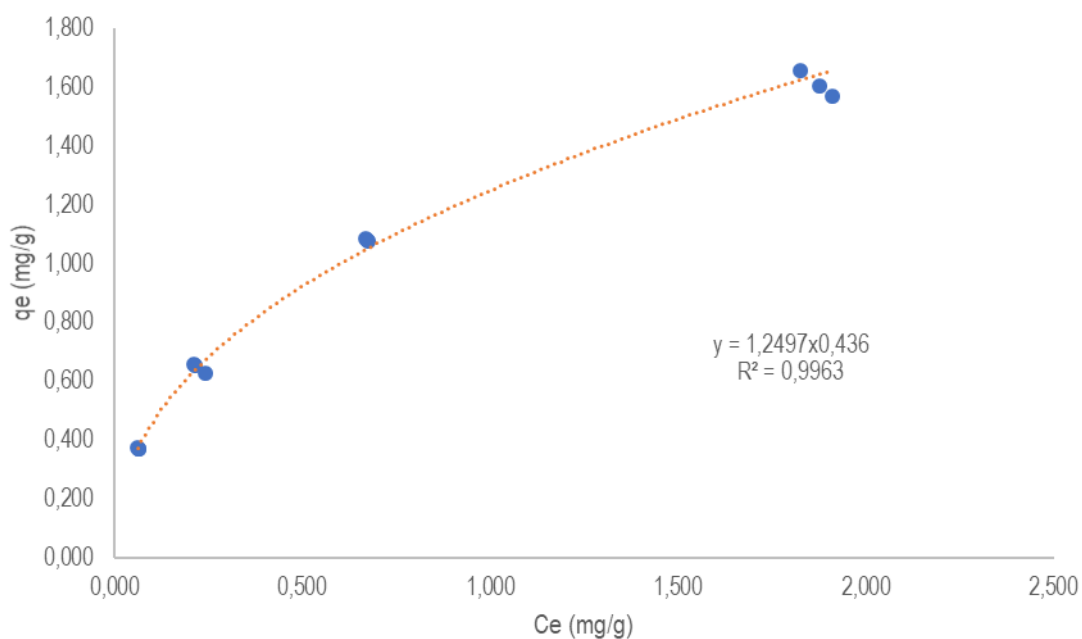
2.2.1.1. Ravnotežna analiza vezanja Cu i Zn u tlu u agroekološkim uvjetima kontinentalne Hrvatske - Jazbina

Cilj istraživanja bio je ispitati ravnotežni doseg vezanja Cu u dva horizonta tla kao funkciju različitih koncentracija otopina nitratnih soli Cu i Zn. Pokazatelji izotermi određeni su za Cu koristeći Freundlichovu jednadžbu. Osim toga, određen je i koeficijent korelacije koji ukazuje na kvalitetu preklapanja izotermi s teorijskim modelima. Izoterme sorpcije Cu pripadaju L - tipu, kod kojeg se omjer između koncentracije Cu preostalih u otopini i koncentracije sorbirane na tlo smanjuje s povećanjem koncentracije u sorpcijskoj otopini, stvarajući tako konkavni oblik krivulje. Najveća sorpcija Cu (1,657 mg/g) izmjerena je u sloju tla od 0 do 15 cm dubine koji pripada Ap horizontu, a najmanja sorpcija u istraživanom tlu izmjerena je u sloju od 75-100 cm horizonta Btg (0,27 mg/g). Udjel sorbiranog Cu kretao se do maksimalnih 85,6 % u površinskom sloju tla (0-15 cm) odnosno 62,4 % u potpovršinskom sloju tla (75-100 cm) pri početnoj koncentraciji Cu u otopini od 26 mg/l. U profilu sorpcija Cu na tlo ima linearni porast s povećanjem početne koncentracije, a uočeno je njihovo smanjenje s dubinom profila.

Tablica 15. Pokazatelji provedenog pokusa sorpcije Cu u tlu iz površinskog horizonta (0-15 cm) sa lokaliteta Jazbina

Tlo: Jazbina: 0-15 cm						
Volumen otopine: 100 ml=0,1 l, odvaga tla = 6 g						
Ozna ka	Koncentracija Cu u otopini	Koncentracija Cu u otopini	Koncentracija Cu u supernatantu	Koncentracija Cu u supernatantu	Tlo sorbir alo	Udjel sorbirano g Cu
p=pa ralela	C_0 (mg/l)	C_0 (mg/g)	C_e (mg/l)	C_e (mg/g)	q_e (mg/g)	%
1p	26	0,44	3,92	0,065	0,371	85,0
1pp	26	0,44	3,78	0,063	0,374	85,6
1ppp	26	0,44	3,79	0,063	0,374	85,5
2p	52	0,87	12,69	0,212	0,658	75,7
2pp	52	0,87	14,49	0,241	0,629	72,2
2ppp	52	0,87	12,84	0,214	0,656	75,4
3p	105	1,76	40,19	0,670	1,085	61,8
3pp	105	1,76	40,55	0,676	1,079	61,5
3ppp	105	1,76	40,33	0,672	1,083	61,7
4p	209	3,48	109,5	1,825	1,657	47,6
4pp	209	3,48	114,6	1,910	1,572	45,1
4ppp	209	3,48	112,5	1,876	1,606	46,1

Sorpcija Cu - Jazbina 0-15

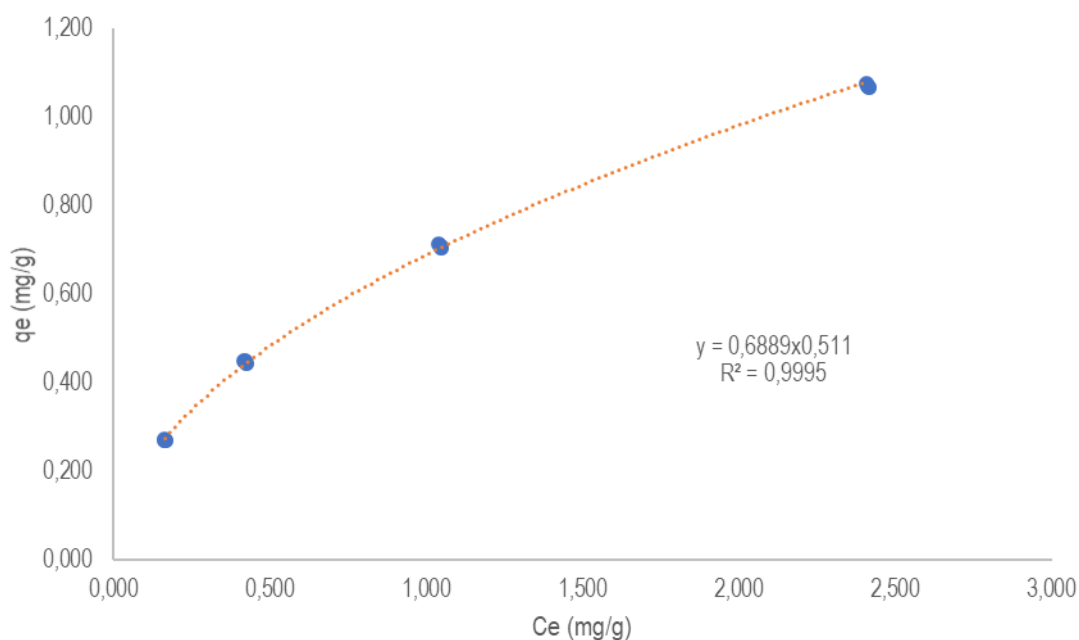


Slika 68. Sorpcija Cu u površinskom horizontu tla (0-15 cm) sa lokaliteta Jazbina uz prikaz jednadžbe pravca nelinearne regresijske analize te pripadajuće vrijednosti korelacijskog koeficijenta (R^2)

Tablica 16. Pokazatelji provedenog pokusa sorpcije Cu u tlu iz podpovršinskog horizonta (75-100 cm) sa lokaliteta Jazbina

Tlo: Jazbina: 75-100 cm						
Volumen otopine: 100 ml=0,1 L, odvaga tla = 6 g						
Ozna ka	Koncentracija Cu u otopini	Koncentracija Cu u otopini	Koncentracija Cu u supernatantu	Koncentracija Cu u supernatantu	Tlo sorbir alo	Udjel sorbirano g Cu
p=pa ralela	C_0 (mg/l)	C_0 (mg/g)	C_e (mg/l)	C_e (mg/g)	q_e (mg/g)	%
1p	26	0,44	9,95	0,166	0,271	62,0
1pp	26	0,44	9,91	0,165	0,271	62,2
1ppp	26	0,44	9,85	0,164	0,272	62,4
2p	52	0,87	25	0,419	0,451	51,8
2pp	52	0,87	25	0,420	0,450	51,8
2ppp	52	0,87	25	0,425	0,445	51,2
3p	105	1,76	63	1,048	0,707	40,3
3pp	105	1,76	62	1,040	0,715	40,7
3ppp	105	1,76	63	1,050	0,705	40,2
4p	209	3,48	144	2,406	1,076	30,9
4pp	209	3,48	145	2,411	1,071	30,8
4ppp	209	3,48	145	2,415	1,066	30,6

Sorpcija Cu - Jazbina 75-100



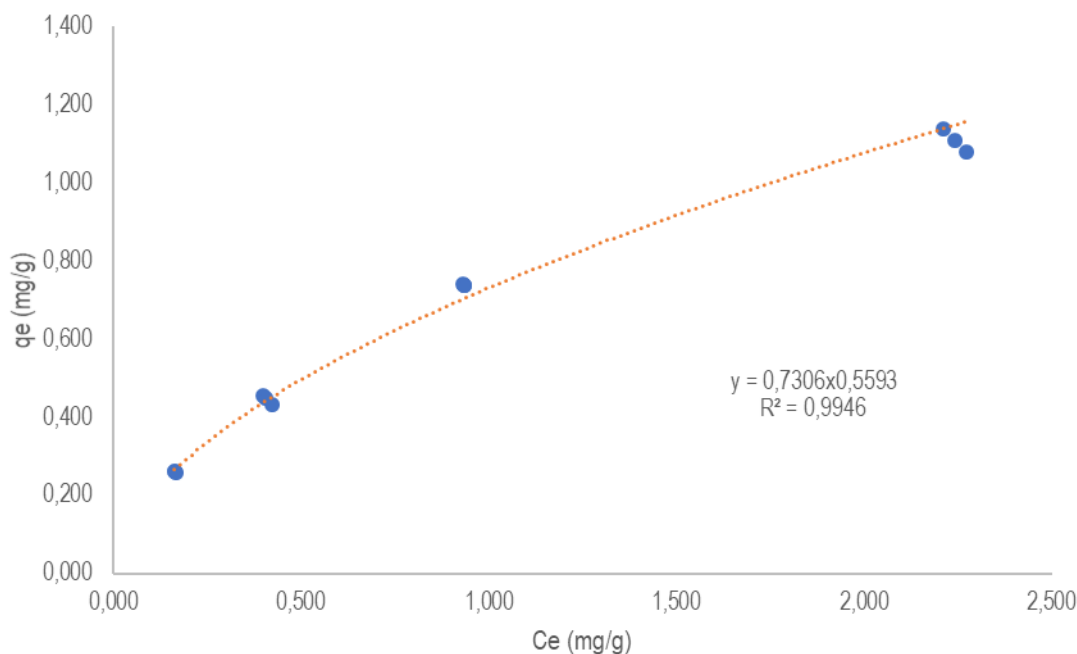
Slika 69. Sorpcija Cu u podpovršinskom horizontu tla (75-100 cm) sa lokaliteta Jazbina uz prikaz jednadžbe pravca nelinearne regresijske analize te pripadajuće vrijednosti korelacijskog koeficijenta (R^2)

Kapacitet sorpcije Zn se razlikuje od afiniteta za Cu. Porast sorbiranih koncentracija je manji i slabije linearan. Općenito, udjel sorbiranog Zn je za oko 20 % niži u površinskom sloju tla u odnosu na udio sorbiranog Cu. U potpovršinskom sloju te razlike u udjelu sorbiranog Zn i Cu nisu toliko izražene. Općenito, nije uočeno smanjenje sorpcije Zn s dubinom profila. Sorpcijski podaci za Cu i Zn u istraživanim tlima su dobro i vrlo dobro korelirani s Freundlichovim modelima. Najveći koeficijenti distribucije (K_f) za sorpciju u tlu utvrđeni su za Cu, dok su sorpcijski maksimumi za Zn niži, što se posebno ističe kod sorpcije na površinskom sloju tla.

Tablica 17. Pokazatelji provedenog pokusa sorpcije Zn u tlu iz površinskog horizonta tla (0-15 cm) sa lokaliteta Jazbina

Tlo: Jazbina: 0-15 cm						
Volumen otopine: 100 ml=0,1 L, odvaga tla = 6 g						
Oznaka	Koncentracija Zn u otopini	Koncentracija Zn u otopini	Koncentracija Zn u supernatantu	Koncentracija Zn u supernatantu	Tlo sorbiralno	Udjel sorbiranog Zn
p=paralela	C_0 (mg/l)	C_0 (mg/g)	C_e (mg/l)	C_e (mg/g)	q_e (mg/g)	%
1p	26	0,43	10,0	0,167	0,258	60,7
1pp	26	0,43	9,8	0,163	0,262	61,6
1ppp	26	0,43	9,8	0,163	0,262	61,6
2p	51	0,86	23,9	0,399	0,456	53,4
2pp	51	0,86	25,4	0,423	0,432	50,6
2ppp	51	0,86	24,3	0,405	0,450	52,6
3p	100	1,67	56,0	0,933	0,740	44,2
3pp	100	1,67	56,1	0,935	0,738	44,1
3ppp	100	1,67	56,2	0,936	0,737	44,1
4p	201	3,35	132,7	2,212	1,139	34,0
4pp	201	3,35	136,3	2,272	1,079	32,2
4ppp	201	3,35	134,5	2,242	1,109	33,1

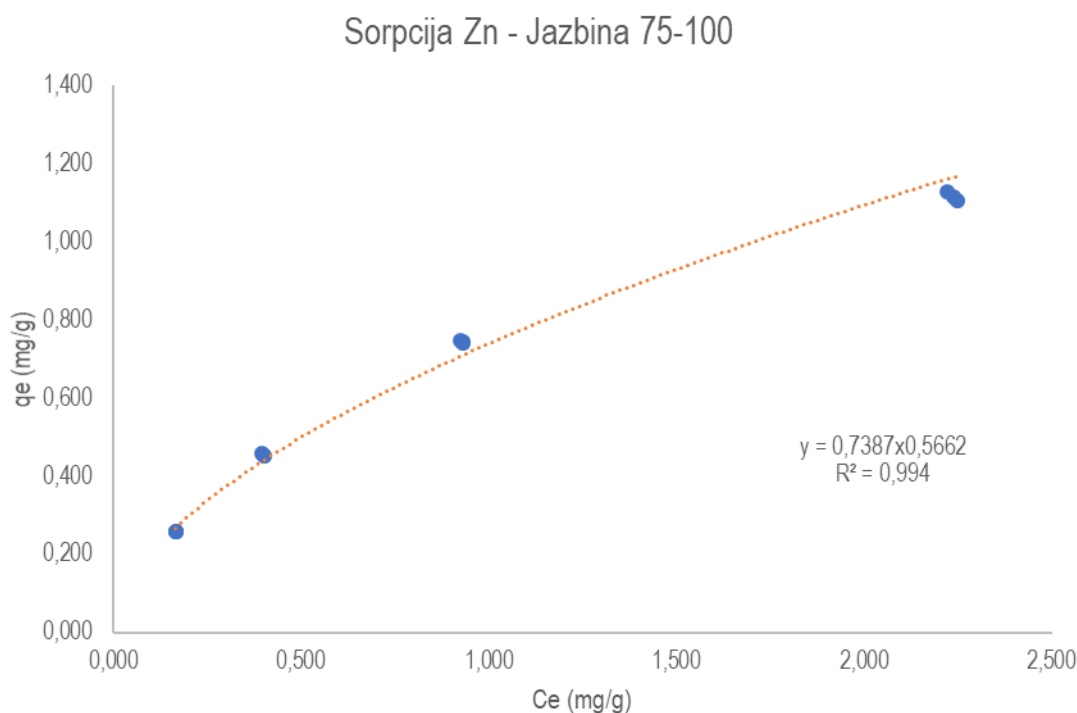
Sorpcija Zn - Jazbina 0-15



Slika 70. Sorpcija Zn u površinskom horizontu tla (0-15 cm) sa lokaliteta Jazbina uz prikaz jednadžbe pravca nelinearne regresijske analize te pripadajuće vrijednosti korelacijskog koeficijenta (R^2)

Tablica 18. Pokazatelji provedenog pokusa sorpcije Zn u tlu iz podpovršinskog horizonta tla (75-100 cm) sa lokaliteta Jazbina

Tlo: Jazbina: 75-100 cm						
Volumen otopine: 100 ml=0,1 L, odvaga tla = 6 g						
Ozna ka	Koncentracija Zn u otopini	Koncentracija Zn u otopini	Koncentracija Zn u supernatantu	Koncentracija Zn u supernatantu	Tlo sorbir alo	Udjel sorbirano g Zn
p=pa ralela	C_0 (mg/l)	C_0 (mg/g)	C_e (mg/l)	C_e (mg/g)	q_e (mg/g)	%
1p	26	0,43	9,98	0,166	0,259	60,9
1pp	26	0,43	9,99	0,167	0,258	60,8
1ppp	26	0,43	10,1	0,168	0,257	60,4
2p	51	0,86	24,0	0,400	0,455	53,3
2pp	51	0,86	23,8	0,397	0,458	53,6
2ppp	51	0,86	24,2	0,404	0,451	52,8
3p	100	1,67	55,9	0,931	0,742	44,4
3pp	100	1,67	55,6	0,926	0,747	44,6
3ppp	100	1,67	55,9	0,931	0,742	44,3
4p	201	3,35	134,8	2,247	1,104	32,9
4pp	201	3,35	133,4	2,223	1,129	33,7
4ppp	201	3,35	134,3	2,238	1,114	33,2



Slika 71. Sorpcija Zn u podpovršinskom horizontu tla (75-100 cm) sa lokaliteta Jazbina uz prikaz jednadžbe pravca nelinearne regresijske analize te pripadajuće vrijednosti korelacijskog koeficijenta (R^2)

Tablica 19. Prosječne vrijednosti (N=3) pokazatelja sorpcijskih izoterma za istraživane metale u tlu sa lokaliteta Jazbina po modelima Freundlicha

Dubina (cm)	Cu			Zn		
	K_f	$1/n$	R^2	K_f	$1/n$	R^2
0 - 15	1,2497	0,436	0,9963	0,7306	0,5593	0,9946
75 - 100	0,6889	0,511	0,9995	0,7387	0,5662	0,994

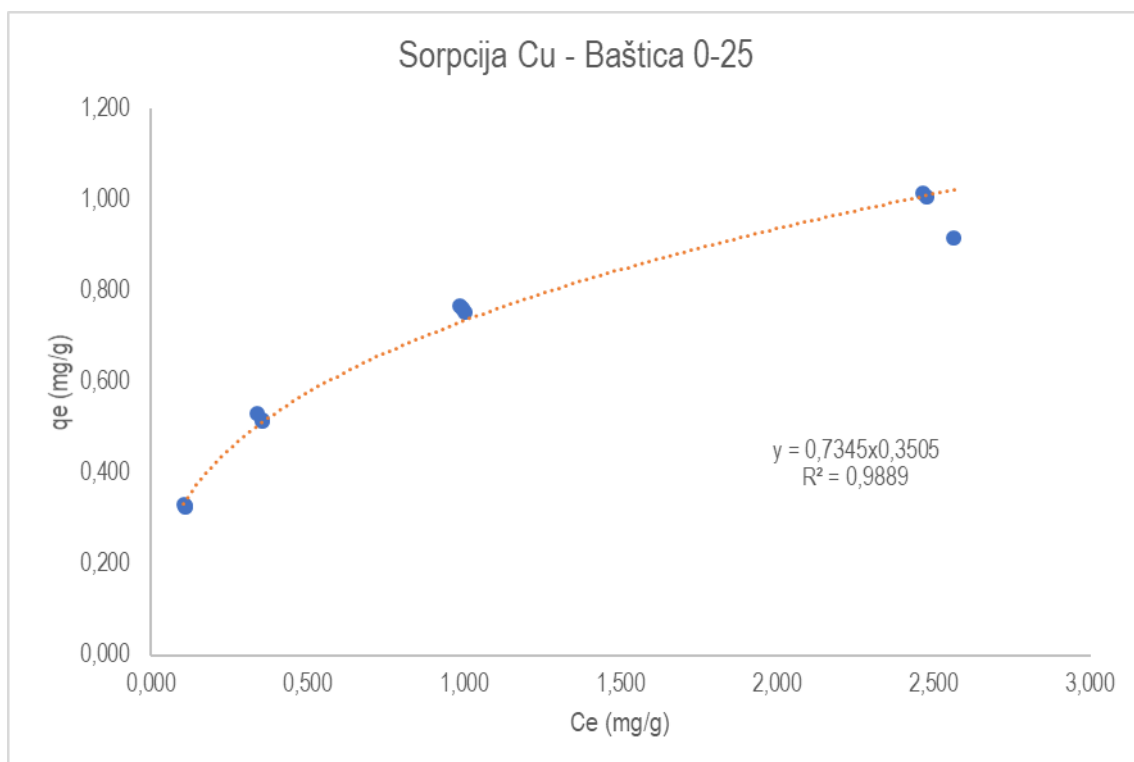
2.2.1.2. Ravnotežna analiza vezanja Cu i Zn u tlu u agroekološkim uvjetima mediteranske Hrvatske - Baštica

Cilj istraživanja bio je ispitati ravnotežni doseg vezanja Cu i Zn u dva horizonta tla sa lokaliteta Baštica kao funkciju različitih koncentracija nitratnih otopina Cu/Zn soli. Provedenim kontroliranim eksperimentima utvrđene su razlike u načinu i intenzitetu sorpcije istraživanih metala u odnosu na tlo iz profila sa lokaliteta Jazbina. Uspoređujući sorpciju Cu i Zn na istraživanom tlu sa lokaliteta Baštica utvrđeno je da su udjeli sorbiranog Cu i Zn niži u odnosu na one sa lokaliteta Jazbina. Nadalje, prema rangiranju horizonata tla na lokalitetu Baštica, kapacitet sorpcije za Cu u oba istraživana horizonta su bila vrlo slična, uz napomenu da je podpovršinski horizont tla (75-100 cm) imao najveći kapacitet sorpcije za Zn. Općenito, u usporedbi sa sorpcijom Cu, sorpcije Zn su bile znatno manje za sve početne koncentracije u istraživanim

horizontima tla. Pokazatelji sorpcijskih izoterma po Freundlichovom modelu ukazuju na razlike među testiranim metalima, a odražavaju se u sorpcijskom maksimumu i koeficijentu distribucije (K_F). Koeficijenti distribucije utvrđeni provedenim sorpcijskim pokusima za oba metala na istraživanom tlu lokaliteta Baštice su manji od 1, te je na ovom lokalitetu izraženiji rizik od povećane mobilnosti/pristupačnosti metala u okolišu. Svojstvo tla koje u najvećoj mjeri određuje sorpciju teških metala je udio negativno nabijenih površina na organskoj tvari, mineralima gline, te Fe/Mn/Al oksidima i hidroksidima. Kapacitet vezanja određenog metala u tlu ovisi o relativnim udjelima i sastavu navedenih frakcija, teksturi tla i ukupnom kapacitetu zamjene kationa, uzimajući u obzir i potencijalnu kompeticiju između pojedinih metala za sorpcijska mjesta.

Tablica 20. Pokazatelji provedenog pokusa sorpcije Cu u tlu iz površinskog horizonta tla (0-15 cm) sa lokaliteta Baštica

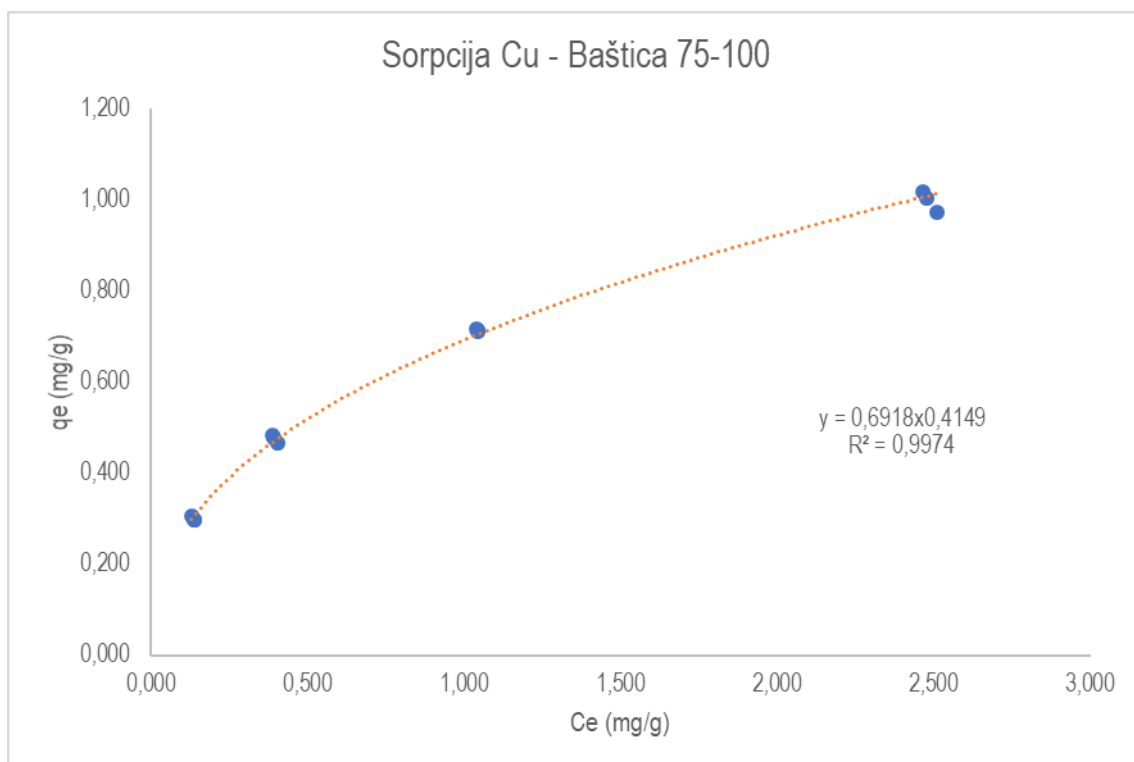
Tlo: Baštica: 0-25 cm						
Volumen otopine: 100 ml=0,1L, odvaga tla = 6 g						
Oznaka	Koncentracija Cu u otopini	Koncentracija Cu u otopini	Koncentracija Cu u supernatantu	Koncentracija Cu u supernatantu	Tlo sorbira lo	Udjel sorbiranog Cu
p=paralela	C_0 (mg/l)	C_0 (mg/g)	C_e (mg/l)	C_e (mg/g)	q_e (mg/g)	%
1p	26	0,44	6,29	0,105	0,332	76,0
1pp	26	0,44	6,57	0,110	0,327	74,9
1ppp	26	0,44	6,66	0,111	0,326	74,6
2p	52	0,87	21,3	0,354	0,516	59,3
2pp	52	0,87	21,3	0,355	0,515	59,1
2ppp	52	0,87	20,3	0,338	0,532	61,1
3p	105	1,76	59,2	0,987	0,768	43,7
3pp	105	1,76	60,1	1,002	0,753	42,9
3ppp	105	1,76	59,6	0,993	0,762	43,4
4p	209	3,48	148,0	2,467	1,015	29,2
4pp	209	3,48	148,6	2,476	1,006	28,9
4ppp	209	3,48	153,9	2,565	0,917	26,3



Slika 72. Sorpcija Cu u površinskom horizontu tla (0-25 cm) sa lokaliteta Baštica uz prikaz jednadžbe pravca nelinearne regresijske analize te pripadajuće vrijednosti korelacijskog koeficijenta (R^2)

Tablica 21. Pokazatelji provedenog pokusa sorpcije Cu u tlu iz podpovršinskog horizonta tla (75-100 cm) sa lokaliteta Baštica

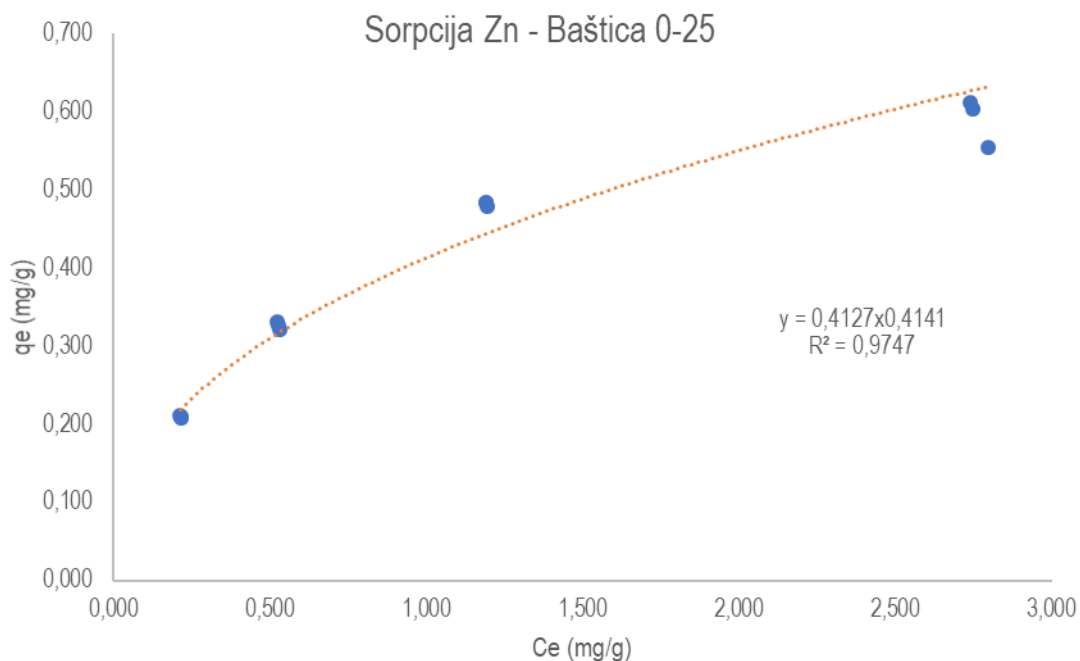
Tlo: Baštica: 75-100 cm						
Volumen otopine: 100 ml=0,1 L, odvaga tla = 6 g						
Ozna ka	Koncentracija Cu u otopini	Koncentracija Cu u otopini	Koncentracija Cu u supernatantu	Koncentracija Cu u supernatantu	Tlo sorbira lo	Udjel sorbiranog Cu
p=par alela	C_0 (mg/l)	C_0 (mg/g)	C_e (mg/l)	C_e (mg/g)	q_e (mg/g)	%
1p	26	0,44	7,85	0,131	0,306	70,0
1pp	26	0,44	8,33	0,139	0,298	68,2
1ppp	26	0,44	8,40	0,140	0,297	67,9
2p	52	0,87	23,6	0,393	0,477	54,8
2pp	52	0,87	23,3	0,388	0,482	55,4
2ppp	52	0,87	24,3	0,405	0,465	53,4
3p	105	1,76	62,5	1,042	0,713	40,6
3pp	105	1,76	62,7	1,045	0,710	40,5
3ppp	105	1,76	62,4	1,040	0,715	40,8
4p	209	3,48	148,7	2,478	1,004	28,8
4pp	209	3,48	150,5	2,509	0,973	27,9
4ppp	209	3,48	147,8	2,464	1,018	29,2



Slika 73. Sorpcija Cu u podpovršinskom horizontu tla (75-100 cm) sa lokaliteta Baštica uz prikaz jednadžbe pravca nelinearne regresijske analize te pripadajuće vrijednosti korelacijskog koeficijenta (R^2)

Tablica 22. Pokazatelji provedenog pokusa sorpcije Zn u tlu iz površinskog horizonta tla (0-25 cm) sa lokaliteta Baštica

Tlo:Baštica: 0-25 cm						
Volumen otopine: 100 ml=0,1 L, odvaga tla = 6 g						
Ozna ka	Koncentracija Zn u otopini	Koncentracija Zn u otopini	Koncentracija Zn u supernatantu	Koncentracija Zn u supernatantu	Tlo sorbira lo	Udjel sorbiranog Zn
p=paralela	C_0 (mg/l)	C_0 (mg/g)	C_e (mg/l)	C_e (mg/g)	q_e (mg/g)	%
1p	26	0,43	12,9	0,215	0,210	49,5
1pp	26	0,43	13,0	0,217	0,208	49,0
1ppp	26	0,43	13,0	0,216	0,209	49,1
2p	51	0,86	32,1	0,534	0,321	37,5
2pp	51	0,86	31,8	0,529	0,326	38,1
2ppp	51	0,86	31,4	0,523	0,332	38,8
3p	100	1,67	71,4	1,190	0,483	28,9
3pp	100	1,67	71,7	1,196	0,478	28,6
3ppp	100	1,67	71,4	1,191	0,483	28,9
4p	201	3,35	164,9	2,748	0,604	18,0
4pp	201	3,35	164,4	2,739	0,612	18,3
4ppp	201	3,35	167,8	2,797	0,555	16,6

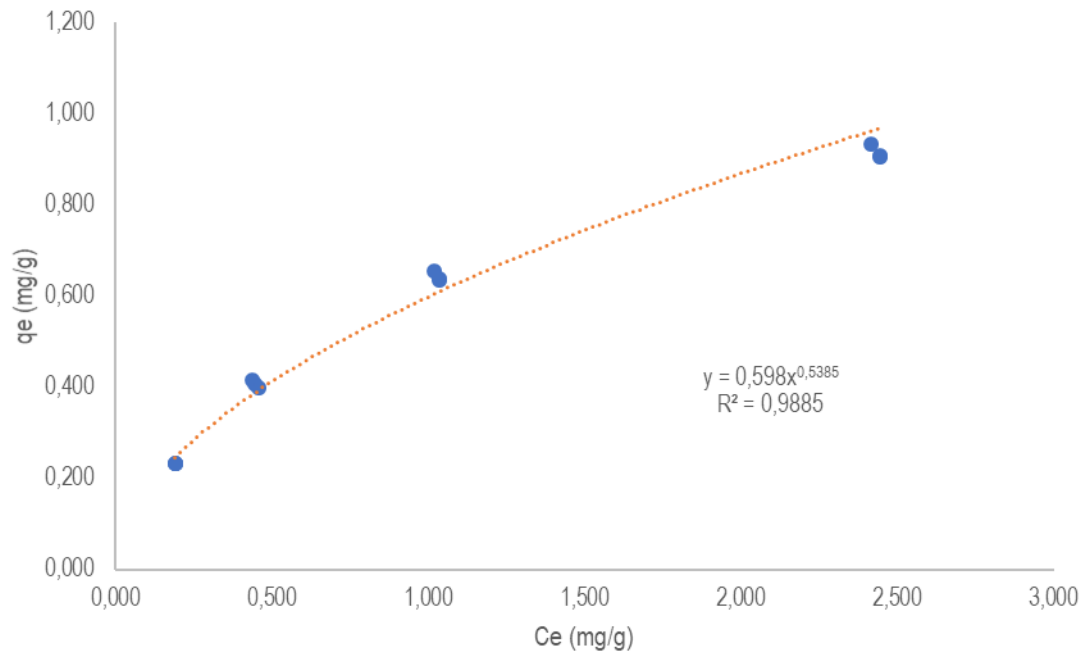


Slika 74. Sorpcija Zn u površinskom horizontu tla (0-25 cm) sa lokaliteta Baštica uz prikaz jednadžbe pravca nelinearne regresijske analize te pripadajuće vrijednosti korelacijskog koeficijenta (R^2)

Tablica 23. Pokazatelji provedenog pokusa sorpcije Zn u tlu iz podpovršinskog horizonta tla (75-100 cm) sa lokaliteta Baštica

Tlo: Baštica: 75-100 cm						
Volumen otopine: 100 ml=0,1 L, odvaga tla = 6 g						
Oznaka	Koncentracija Zn u otopini	Koncentracija Zn u otopini	Koncentracija Zn u supernatantu	Koncentracija Zn u supernatantu	Tlo sorbira lo	Udjel sorbiranog Zn
p=paralela	C_0 (mg/l)	C_0 (mg/g)	C_e (mg/l)	C_e (mg/g)	q_e (mg/g)	%
1p	26	0,43	11,5	0,192	0,233	54,9
1pp	26	0,43	11,5	0,191	0,234	55,0
1ppp	26	0,43	11,5	0,192	0,233	54,9
2p	51	0,86	26,8	0,447	0,408	47,7
2pp	51	0,86	26,4	0,440	0,415	48,5
2ppp	51	0,86	27,5	0,458	0,397	46,5
3p	100	1,67	62,1	1,035	0,639	38,2
3pp	100	1,67	62,2	1,037	0,636	38,0
3ppp	100	1,67	61,1	1,019	0,654	39,1
4p	201	3,35	146,6	2,444	0,908	27,1
4pp	201	3,35	146,7	2,446	0,906	27,0
4ppp	201	3,35	145,1	2,418	0,934	27,9

Sorpcija Zn - Baštica 75-100



Slika 75. Sorpcija Zn u podpovršinskom horizontu tla (75-100 cm) sa lokaliteta Baštica uz prikaz jednadžbe pravca nelinearne regresijske analize te pripadajuće vrijednosti korelacijskog koeficijenta (R^2)

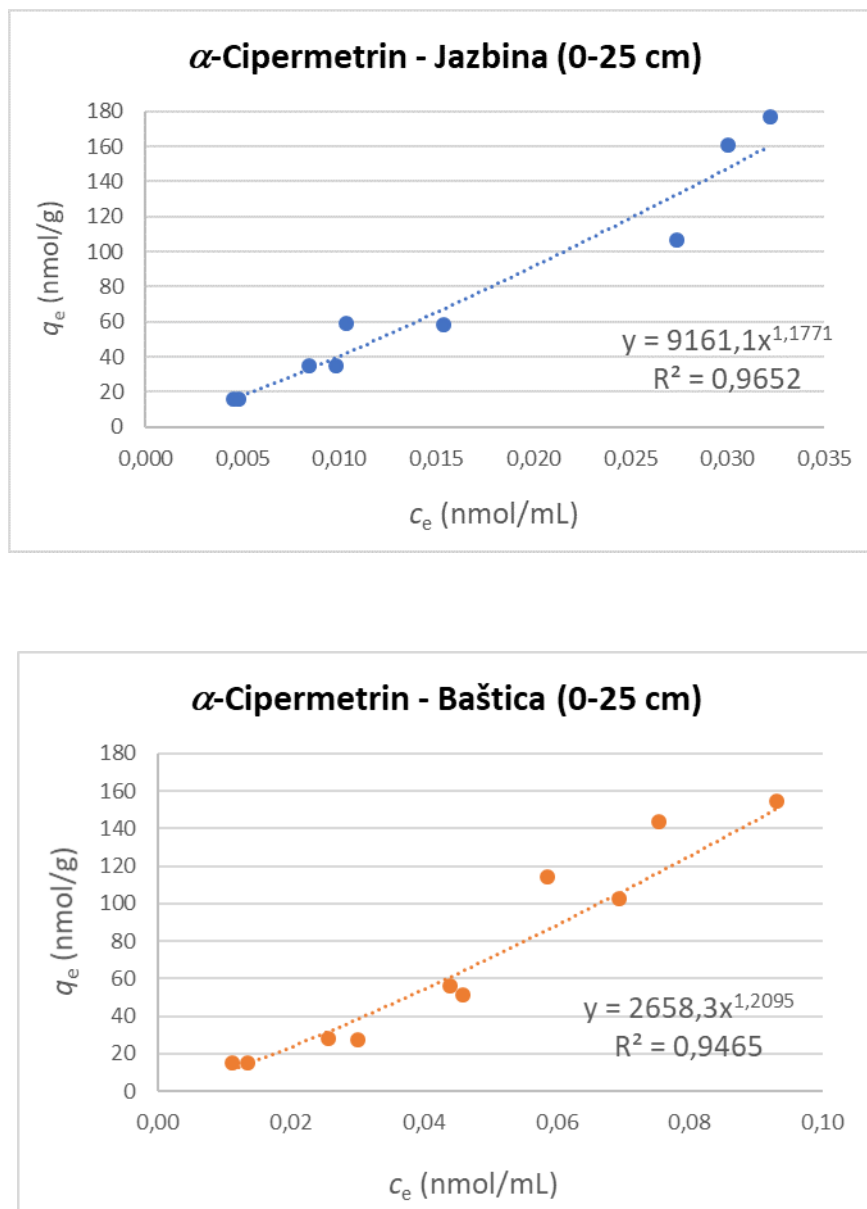
Tablica 24. Prosječne vrijednosti (N=3) pokazatelja sorpcijskih izoterma za istraživane metale u tlu sa lokaliteta Baštica po modelima Freundlicha

Dubina (cm)	Cu			Zn		
	K_f	$1/n$	R^2	K_f	$1/n$	R^2
0 - 25	0,7345	0,3505	0,9889	0,4127	0,4141	0,9747
75 - 100	0,6918	0,4149	0,9974	0,598	0,5385	0,9885

2.2.2. Rezultati ravnotežnog sorpcijskog vezanja pesticida

2.2.2.1. Analiza sorpcijskih rezultata insekticida α -cipermetrina u tlu

Ovisnost ravnotežnih koncentracija sorbiranog i nesorbiranog α -cipermetrina u površinskom tlu s obje lokacije vinograda opisana je Freundlichovim modelom sorpcije (slika 76).



Slika 76. Freundlichove sorpcijske izoterme α -cipermetrina u površinskom horizontu tla (0-25 cm) sa lokaliteta Jazbina i Baštica

Istraživana tla pokazuju visok potencijal zadržavanja hidrofobnog α -cipermetrina (prema K_F) s trendom povećavanja sorbirane količine u tlu pri višim testiranim koncentracijama pesticida u vodi (prema $n > 1$) (tablica 25). Tlo iz Jazbine pokazuje 3-4 puta jači intenzitet sorpcije α -cipermetrina. Negativne vrijednosti promjene Gibbsove energije ukazuju na to da je sorpcija α -cipermetrina u oba tla favorizirani

proces, značajniji u tlu iz Jazbine. U tlu koje sadrži više od 1% organske tvari, koja dominantno veže hidrofobne neutralne spojeve poput α -cipermetrina, ne očekuje se njegovo ispiranje kroz profil tla.

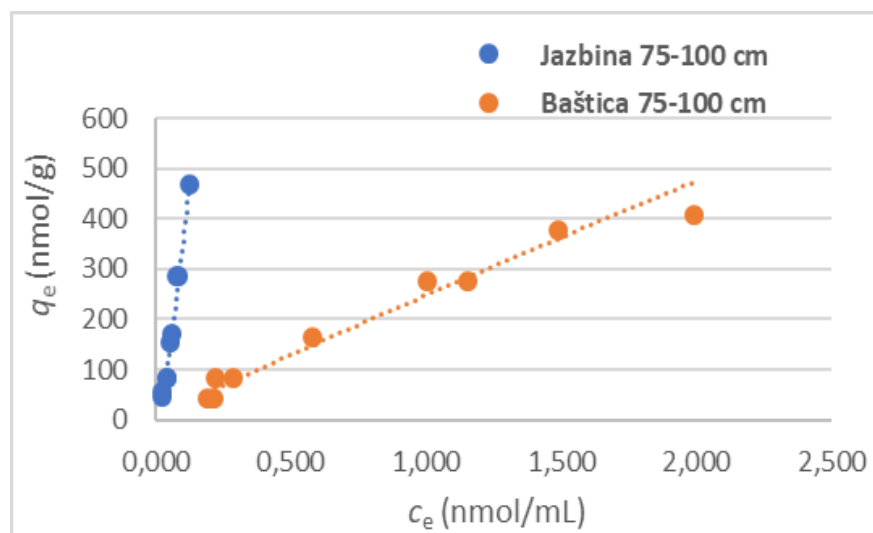
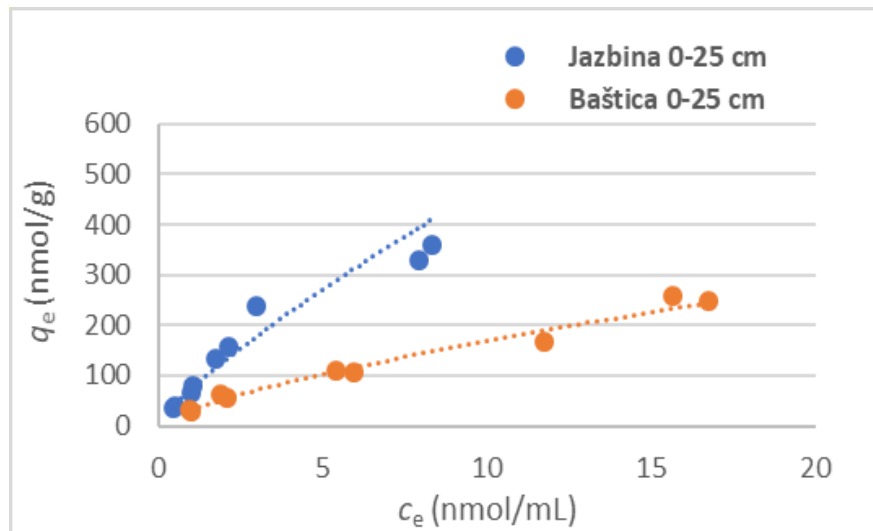
Tablica 25. Parametri sorpcije α -cipermetrina u površinskom horizontu tla (0-25 cm) sa lokaliteta Jazbina i Baštica

Parametar	Jazbina podnožje vinograda	Baštica
K_F (nmol ⁽¹⁻ⁿ⁾ mL ⁿ /g)	9161	2658
n	1,177	1,209
R^2	0,9652	0,9465
ΔG° (kJ/mol)	-22	-19

2.2.2.2 Analiza sorpcijskih rezultata herbicida glifosata u tlu

Za razliku od neutralnog i hidrofobnog α -cipermetrina za kojeg hidrofobna interakcija predstavlja dominantni način zadržavanja u tlu, polarni zwitter-ion glifosat je u mogućnosti ostvariti kompleksnije interakcije (npr. polarne, ligandne, prijenos naboja) te je ujedno njegova sorpcija jače uvjetovana svojstvima okoline, prvenstveno pH reakcijom tla/otopine tla, ionskom jakošću te prisutnošću iona za kationsku izmjenu, kao i aniona koji mogu sa glifosatom kompetirati za sorpcijska mjesta (prvenstveno fosfati). Intenzitet zadržavanja glifosata je istražen u sva četiri sloja tla (do dubine 100 cm) sa obje lokacije. Dobiveni podaci opisani su Freundlichovim i Langmuirovim modelom sorpcije. Ovi empirijski modeli najčešće se koriste za opis sorpcijskih rezultata organskih molekula na heterogenim površinama kao što je tlo. Sorpcijske izoterme glifosata dobivene za različite dubine tala sa obje lokacije prikazane su na slikama 77. i 78., dok su rezultati sorpcijskog modeliranja prikazani u tablicama 26 i 27.

Oba modela dobro opisuju sorpcijske rezultate (R^2 -Freundlich = 0,9224-0,9799; R^2 -Langmuir = 0,9217-0,9921) (tablica 28). Međutim, niže vrijednosti testa prikladnosti (Hi-kvadrat) dobivene za Langmuirov opis sorpcije upućuju na to da sorpcija glifosata u tlu s obje lokacije više odgovara opisu jednoslojnog načina vezanja na površinu sorbensa nego na višeslojnu interakciju, te da se u pravilu nakon zasićenja površine tla ne očekuju dodatne interakcije među sorbiranim molekulama, kao niti desorpcije.

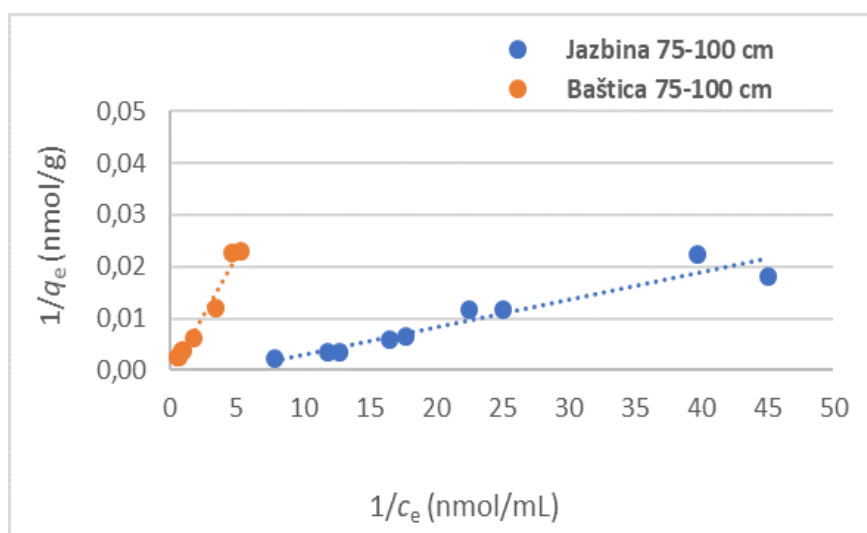
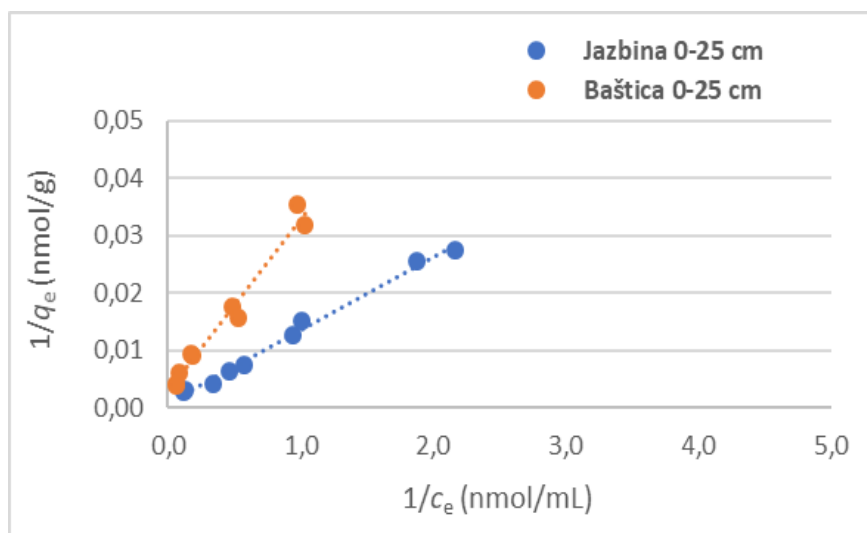


Slika 77. Freundlichove sorpcijske izoterme glifosata u horizontima profila tala sa lokaliteta Jazbina i Baštica

Tablica 26. Parametri sorpcije glifosata u tlu prema Freundlichovom modelu ($T = 295$ K)

Dubina (cm)	JAZBINA podnožje vinograda			BAŠTICA		
	K_F	n	ΔG°	K_F	n	ΔG°
0-25	73,27	0,8117	-11	32,28	0,718	-9
25-50	128,77	0,8205	-12	37,58	0,5643	-9
50-75	308,59	0,8053	-14	126,78	1,0687	-12
75-100	8348,3	1,3892	-22	248,30	0,9388	-14

K_F (nmol⁽¹⁻ⁿ⁾ mlⁿ g⁻¹); n bezdimenzionalan; ΔG° (kJ/mol)



Slika 78. Langmuirove sorpcijske izoterme glifosata u horizontima profila tala sa lokaliteta Jazbina i Baštica

Tablica 27. Parametri sorpcije glifosata u tlu prema Langmuirovom modelu ($T = 295\text{ K}$)

Dubina (cm)	JAZBINA (podnožje)			BAŠTICA		
	K_L	Q	ΔG°	K_L	Q	ΔG°
0-25	70,87	1,11	-10	96,67	0,34	-11
25-50	56,34	2,5	-10	80,33	0,34	-11
50-75	185,19	2,00	-13	38,46	3,33	-9
75-100	4600,0	0,43	-21	155,56	1,43	-12

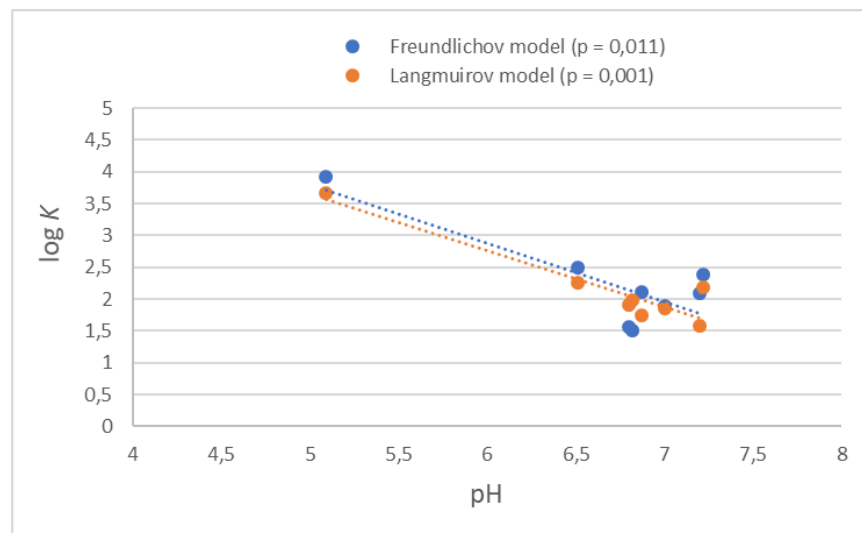
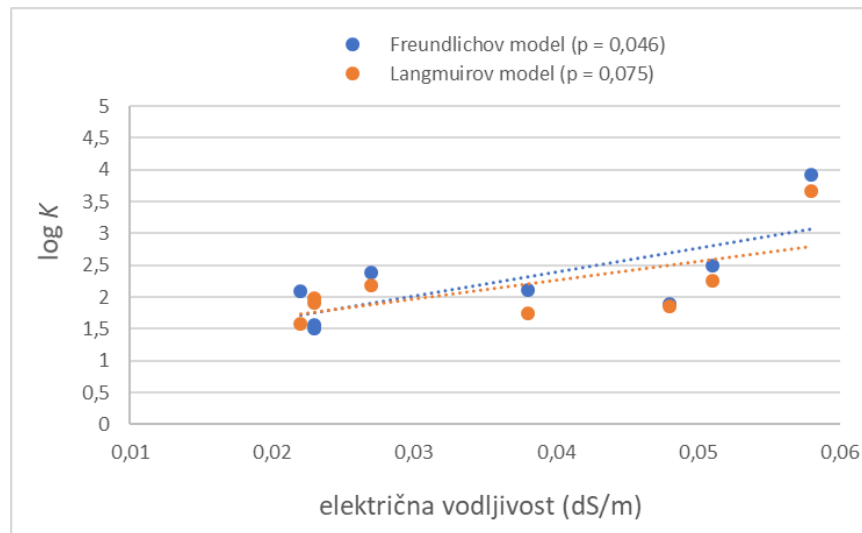
K_L (mM^{-1}); Q – maximum amount of glyphosate adsorbed on the surface ($\mu\text{mol/g}$)

Tablica 28. Testiranje prikladnosti sorpcijskih modela nelinearnim testom Hi-kvadrat (χ^2) i koeficijentom određivanja (R^2)

Sorbens	Freundlich		Langmuir	
	χ^2	R^2	χ^2	R^2
Jazbina 0-25	1,60E-06	0,9662	2,70E-04	0,9921
Jazbina 25-50	2,03E-07	0,9597	1,55E-13	0,9888
Jazbina 50-75	1,78E-13	0,9224	3,18E-142	0,9387
Jazbina 75-100	1,79E-02	0,9622	2,98E-08	0,9217
Baštica 0-25	3,27E-01	0,9799	2,83E-03	0,9750
Baštica 25-50	5,56E-02	0,9351	1,77E-03	0,9871
Baštica 50-75	5,23E-03	0,9754	2,84E-10	0,9810
Baštica 75-100	5,83E-04	0,9573	2,39E-18	0,9736

Freundlichovi koeficijenti sorpcije K_F ukazuju na značajno veći intenzitet sorpcije glifosata u tlu sa lokaliteta Jazbina u odnosu na tlo sa lokaliteta Baštica, uz napomenu da K_F u oba tipa tla raste s dubinom. Koeficijenti n upućuju na brže zasićenje površine tla glifosatom u gornjim slojevima tala, osobito u tlu iz Baštice. Prema vrijednostima promjene Gibbsove energije može se očekivati jača interakcija glifosata s česticama iz dubljih slojeva tala na obje lokacije. Langmuirovi koeficijenti sorpcije K_L također pokazuju veći potencijal monoslojnog zadržavanja glifosata u dubljim slojevima tla na obje lokacije, iako se maksimalni sorpcijski kapacitet tih površina bitno razlikuje: prema koeficijentima Q , najniži monoslojni sorpcijski kapacitet u Jazbini izračunat je za najdublji sloj, a u Baštici za slojeve tla u prvih 50 cm dubine. Drugim riječima, u tim su horizontima tala moguće jače interakcije (s većom izmjenom energije), ali i brže zasićenje sorpcijske površine nego u ostalim horizontima.

Korelacijom koeficijenata sorpcije K_F i K_L s pedološkim svojstvima istraživanih tala dobivena je statistički značajna ovisnost intenziteta sorpcije o pH reakciji i električnoj vodljivosti (EC) vodene suspenzije tla (slika 79). Jače zadržavanje glifosata očekuje se u kiselijem tlu (u kojem glifosat pokazuje manji negativni neto naboj) i u tlu s većom električnom vodljivošću (u kojem se glifosat može vezati kao kompleks metal-ligand). Na kiseliji pH i veću električnu vodljivost suspenzije tla utječe količina i naboj kationa metala. Za razliku od tla iz Baštice, tlo iz Jazbine sadrži veće udjele makro- i mikroelemenata te udjele čestica gline i praha, što sve pozitivno utječe na sorpciju glifosata, iako se to u ovom istraživanju nije pokazalo kao statistički značajna ovisnost. Također je utvrđeno da organska tvar tla, oksidi fosfora i kalija te amonijak negativno koreliraju sa intenzitetom sorpcije glifosata u tlu.

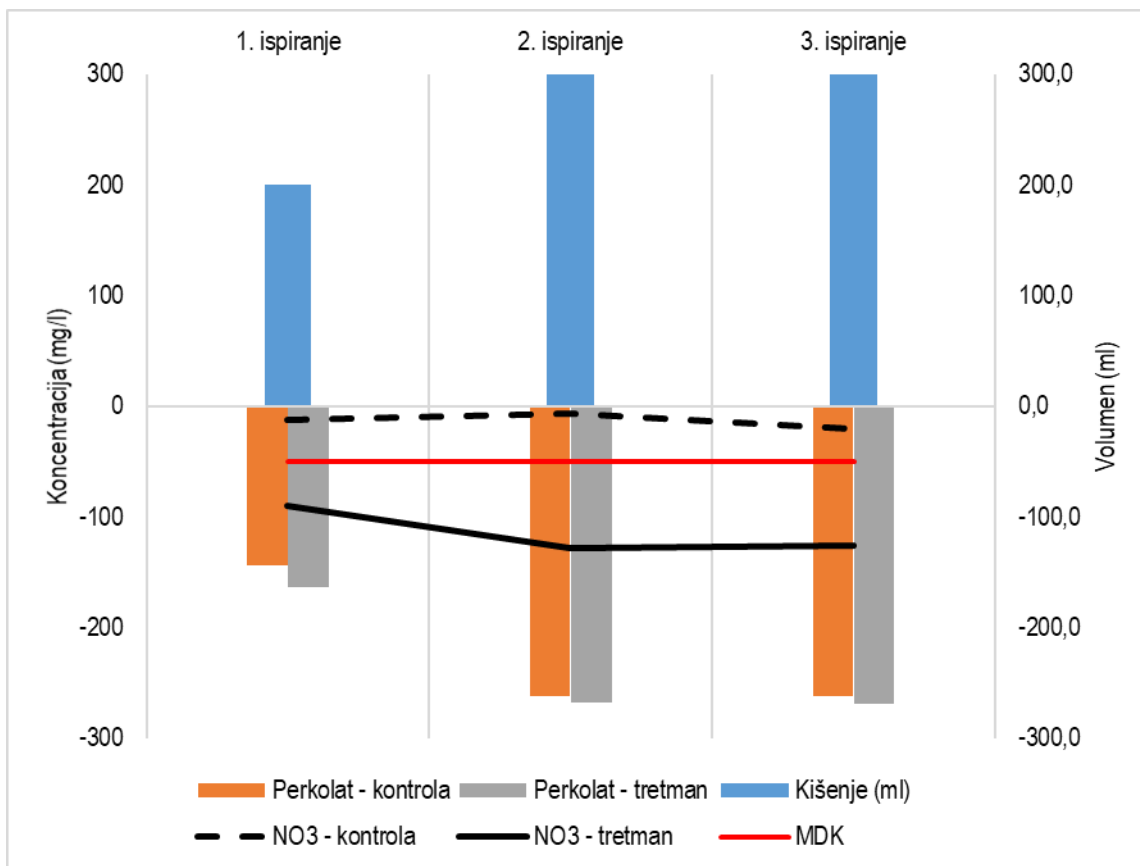


Slika 79. Ovisnost intenziteta sorpcije glifosata (izračunatih iz Freundlichovih i Langmuirovih sorpcijskih izoterma) o pH i električnoj vodljivosti vodene suspenzije tla

2.2.3. Prostorna i vremenska distribucija pronosa nitrata

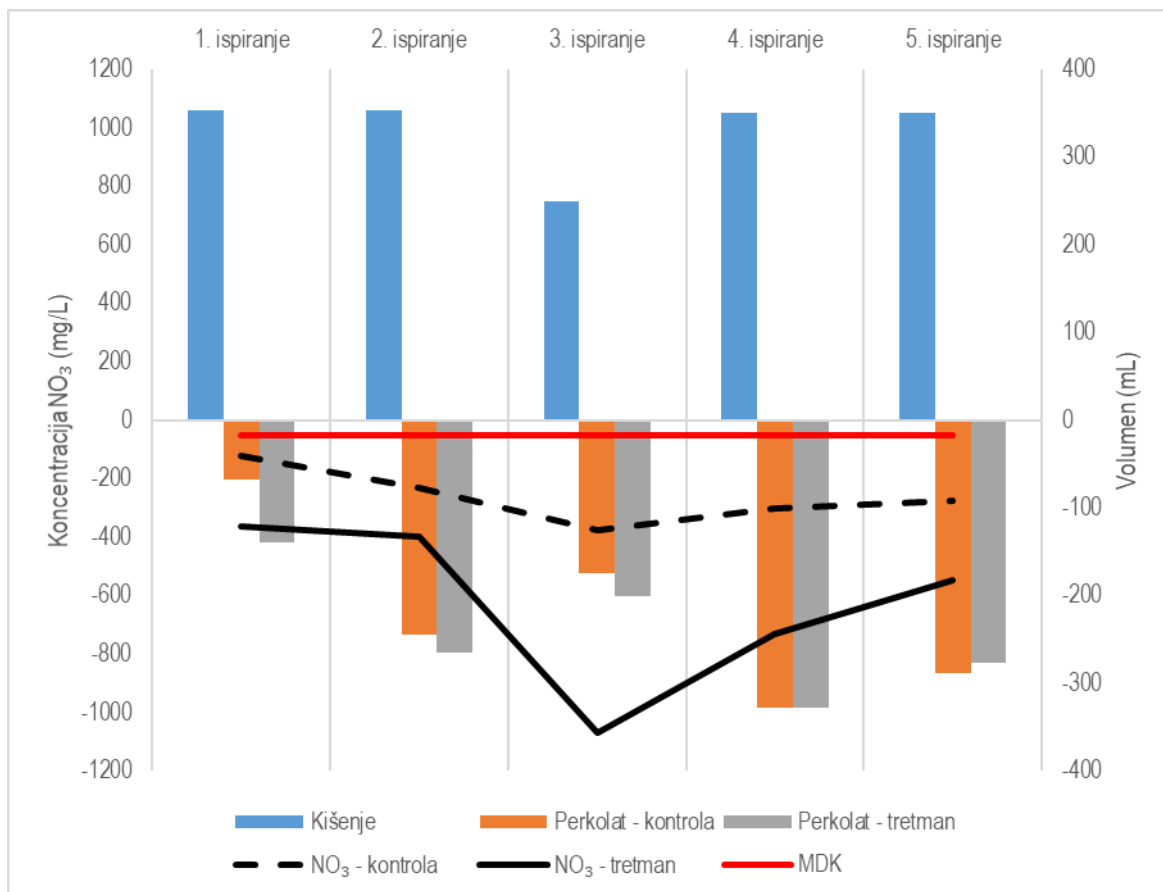
Za potrebe praćenja prostorne i vremenske distribucije nitrata u kontroliranim uvjetima provedeno je istraživanje sa dva seta kolona (sa i bez gnojidbe) ispunjenih tлом sa lokacije Jazbina i Baštica kao što je detaljno opisano u metodologiji ovog poglavlja. Tijekom istraživanja, paralelno su oba seta kolona (organiziranih u triplikatu) u više navrata ispirana destiliranom vodom kako bi se simulirale oborine. Uzorci procijeđene vode (perkolata) tijekom svakog ispiranja kontinuirano su sakupljeni, a po završetku procjeđivanja utvrđen je ukupan volumen perkolata (tzv. procjeđivanje ili ispiranje) za svaku kolonu, te su u prosječnom uzorku perkolata utvrđene koncentracije nitratnih iona (NO_3^-).

U kolonama sa lokacije Jazbina, volumen dodane vode tijekom svakog pojedinačnog ispiranja se kretao u rasponu od 200-300 ml/koloni, što je ekvivalent prirodnoj oborini između 11,4 i 17 mm (slika 80). Primjerice, volumen perkolata se kretao u rasponu od 144 ml (72% od ukupno simuliranih oborina) do 269,3 ml (89% od ukupno simuliranih oborina). Sukladno očekivanjima, koncentracije nitrata u perkolatu kontrolnih kolona su bile znatno niže od tretiranih kolona te su se kretale u rasponu između 6,8 i 20 mg/l, dok su koncentracije nitrata u perkolatu tretiranih kolona bile u rasponu između 90 mg/l (pri simulaciji oborina od 11,4 mm) i 128,2 mg/l (pri simulaciji oborina od 17 mm). Uspoređujući koncentracije nitrata u perkolatima kolona sa Uredbom o standardu kakvoće vode, može se konstatirati da su koncentracije nitrata u kontrolnim uzorcima bile ispod granica maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK), dok su u uzorcima tretmana bile znatno (povremeno i za gotovo 130%) iznad MDK. Ukupna količina ispranih nitrata u kontrolnim kolonama je u prosjeku iznosila 8,7 mg/koloni (511 mg/m^2), dok je ukupna količina ispranih nitrata nakon gnojidbe u tretiranim kolonama iznosila 83 mg/koloni ($4,8 \text{ g/m}^2$), odnosno 21,2% od ukupne N gnojidbe ($391,7 \text{ mg NO}_3^-/\text{koloni}$).



Slika 80. Dinamika koncentracije nitrata u perkolatu kolona sa lokaliteta Jazbina

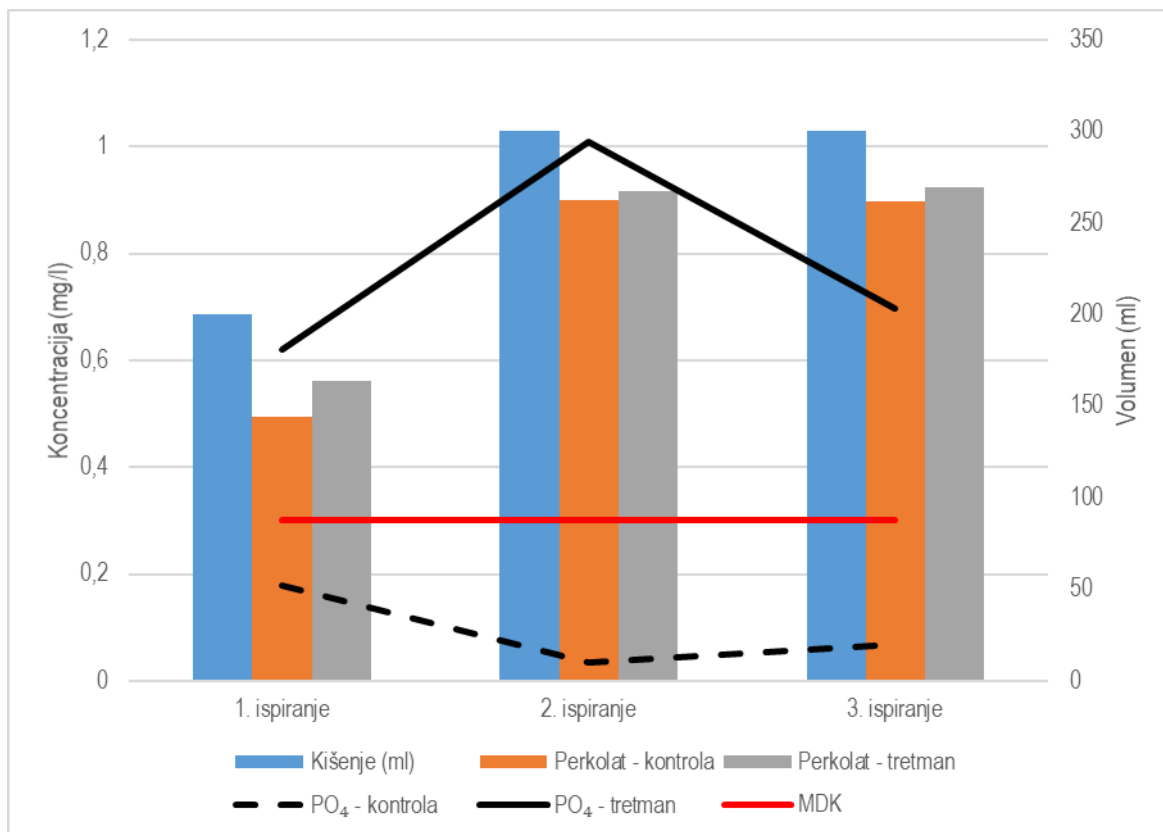
Kolone sa lokacije Baštica u 5 navrata su ispirane destiliranom vodom, a volumen dodane vode tijekom svakog pojedinačnog ispiranja se kretao u rasponu od 250-353 ml/koloni, što je ekvivalent prirodnoj oborini između 14 i 20 mm (slika 81). Volumen perkolata se kretao u rasponu od 67,5 ml (19% od ukupno simuliranih oborina) do 327,3 ml (94% od ukupno simuliranih oborina). Sukladno očekivanjima, koncentracije nitrata u perkolatu kontrolnih kolona sa lokaliteta Baštica također su bile niže od tretiranih kolona, te su se kretale u rasponu između 119 i 377 mg/l, u odnosu na koncentracije nitrata u perkolatu tretiranih kolona koje su bile u rasponu između 363 mg/l i 1068 mg/l (pri simulaciji oborina od 14 mm). Uspoređujući koncentracije nitrata u perkolatima kolona sa Uredbom o standardu kakvoće vode, može se konstatirati da su koncentracije nitrata u uzorcima kolona sa lokacije Baštica bile znatno iznad MDK (420% kod kolona kontrole i 1265% kod kolona tretmana). Ukupna količina ispranih nitrata u kontrolnim kolonama je u prosjeku iznosila 307,4 mg/koloni (18 g/m²). Ukupna količina ispranih nitrata nakon gnojidbe u tretiranim kolonama je iznosila 759,1 mg/koloni (44,7 g/m²), što je povećanje za 94% od ukupne N gnojidbe po koloni.



Slika 81. Dinamika koncentracije nitrata u perkolatu kolona sa lokaliteta Baštica

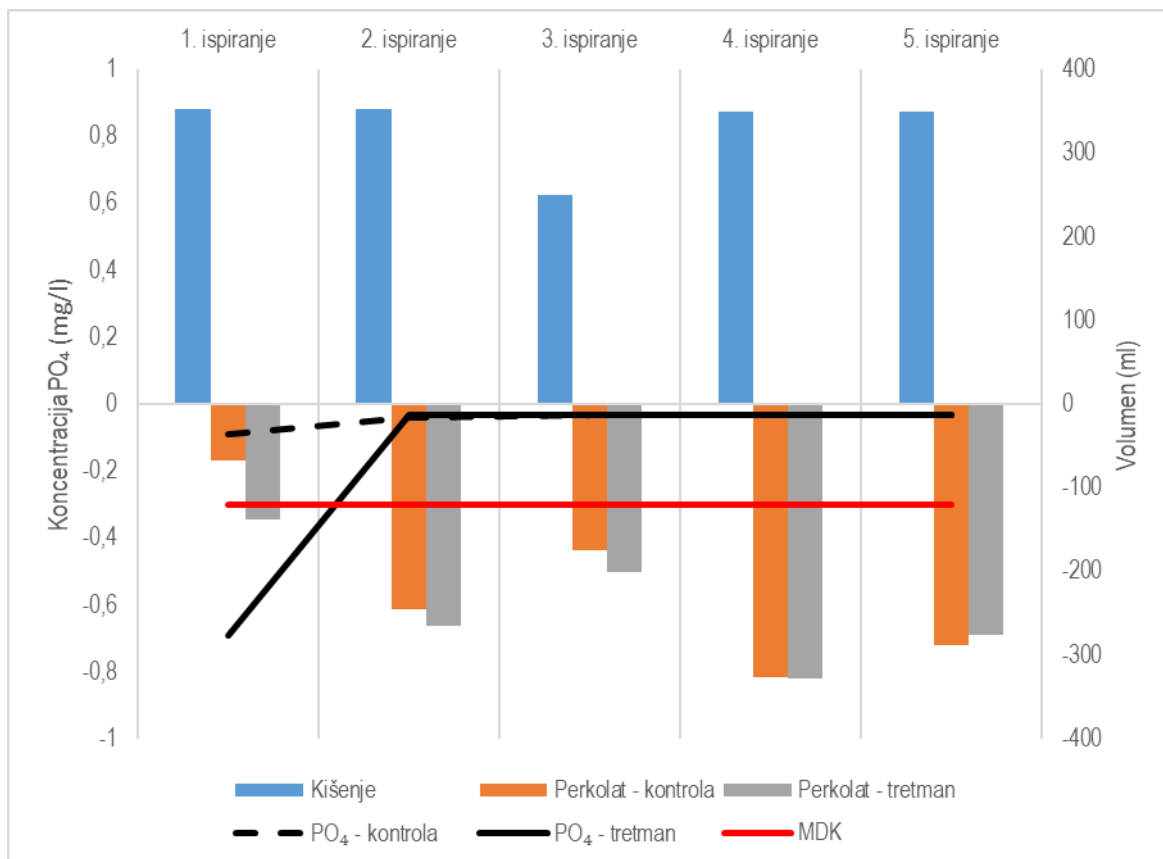
2.2.4. Prostorna i vremenska distribucija pronosa fosfata

Koncentracije fosfata u perkolatu kontrolnih kolona sa lokacije Jazbina su sukladno očekivanju bile znatno niže od tretiranih kolona te su se kretale u rasponu između 0,03 i 0,18 mg/l, dok su se koncentracije fosfata u perkolatu tretiranih kolona kretale u rasponu između 0,62 i 1,01 mg/l (slika 82). Uspoređujući koncentracije fosfata u perkolatima kolona sa Uredbom o standardu kakvoće vode, može se konstatirati da su uzorci kolona kontrole bili ispod granica maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK), dok su uzorci kolona tretmana bili znatno (za 158%) iznad granice MDK. Ukupna količina ispranih fosfata u kontrolnim kolonama je u prosjeku iznosila 0,05 mg/koloni (2,94 mg/m²). Ukupna količina ispranih fosfata nakon gnojidbe u tretiranim kolonama je iznosila 0,55 mg/koloni (32,4 mg/m²), odnosno 0,233% od ukupne P gnojidbe (236,3 mg PO₄³⁻/koloni).



Slika 82. Dinamika koncentracije fosfata u perkolatu kolona sa lokaliteta Jazbina

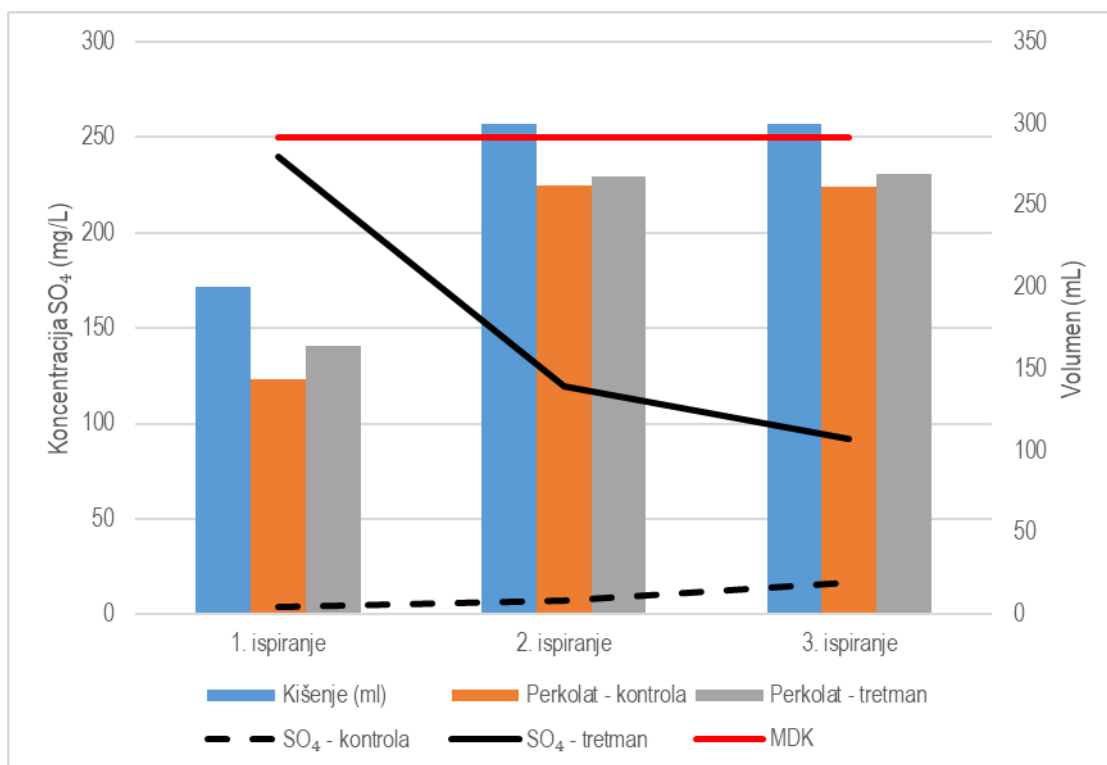
Koncentracije fosfata u perkolatu kolona kontrole sa lokacije Baštica bile su očekivano znatno niže od kolona tretmana te su se kretale u rasponu između 0,031 i 0,089 mg/l, u odnosu na koncentracije fosfata u perkolatu tretiranih kolona koje su bile u rasponu između 0,031 mg/l (pri simulaciji oborina od 14 mm) i 0,69 mg/l (pri simulaciji oborina od 20 mm). Uspoređujući koncentracije fosfata u perkolatima kolona sa Uredbom o standardu kakvoće vode, može se konstatirati da su uzorci kolona kontrole bili ispod granica maksimalno dopuštene koncentracije (MDK), dok su uzorci kolona tretmana samo u prvom ispiranju bili iznad granice MDK i to za 130% (slika 83). Ukupna količina ispranih fosfata u kontrolnim kolonama je u prosjeku iznosila 0,04 mg/koloni (2,4 mg/m²). Ukupna količina ispranih fosfata nakon gnojidbe u tretiranim kolonama je iznosila 0,13 mg/koloni (7,7 mg/m²), odnosno 0,05% od ukupne P gnojidbe (236,3 mg PO₄³⁻/koloni).



Slika 83. Dinamika koncentracije fosfata u perkolatu kolona sa lokaliteta Baštica

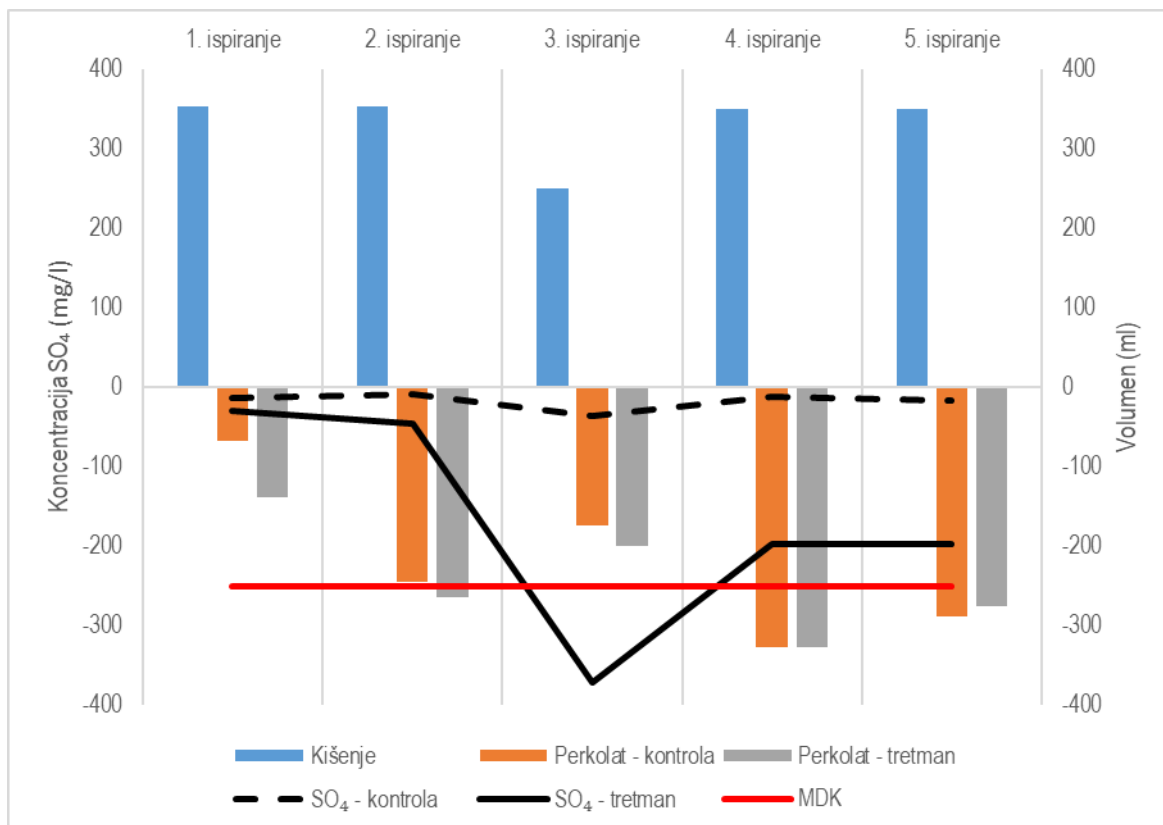
2.2.5. Prostorna i vremenska distribucija pronosa sulfata

Koncentracije sulfata u perkolatu kontrolnih kolona (3,8-16,7 mg/l) su bile također znatno niže od tretiranih kolona u kojima su varirale između 92 mg/l (pri simulaciji oborina od 17 mm) i 240 mg/l (pri simulaciji oborina od 11,4 mm). Uspoređujući koncentracije sulfata u perkolatima kolona sa lokacije Jazbina sa Uredbom o standardu kakvoće vode, može se konstatirati da su u uzorcima kontrolnih i tretiranih kolona one bile ispod granica maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK) (slika 84). Ukupna količina ispranih sulfata u kontrolnim kolonama je u prosjeku iznosila 6,83 mg/koloni (401,76 mg/m²), a u tretiranim kolonama 96,02 mg/koloni (5,7 g/m²) ili oko 28% od ukupne aplikacije sulfata (340,4 mg SO₄²⁻/koloni).



Slika 84. Dinamika koncentracije sulfata u perkolatu kolona sa lokaliteta Jazbina

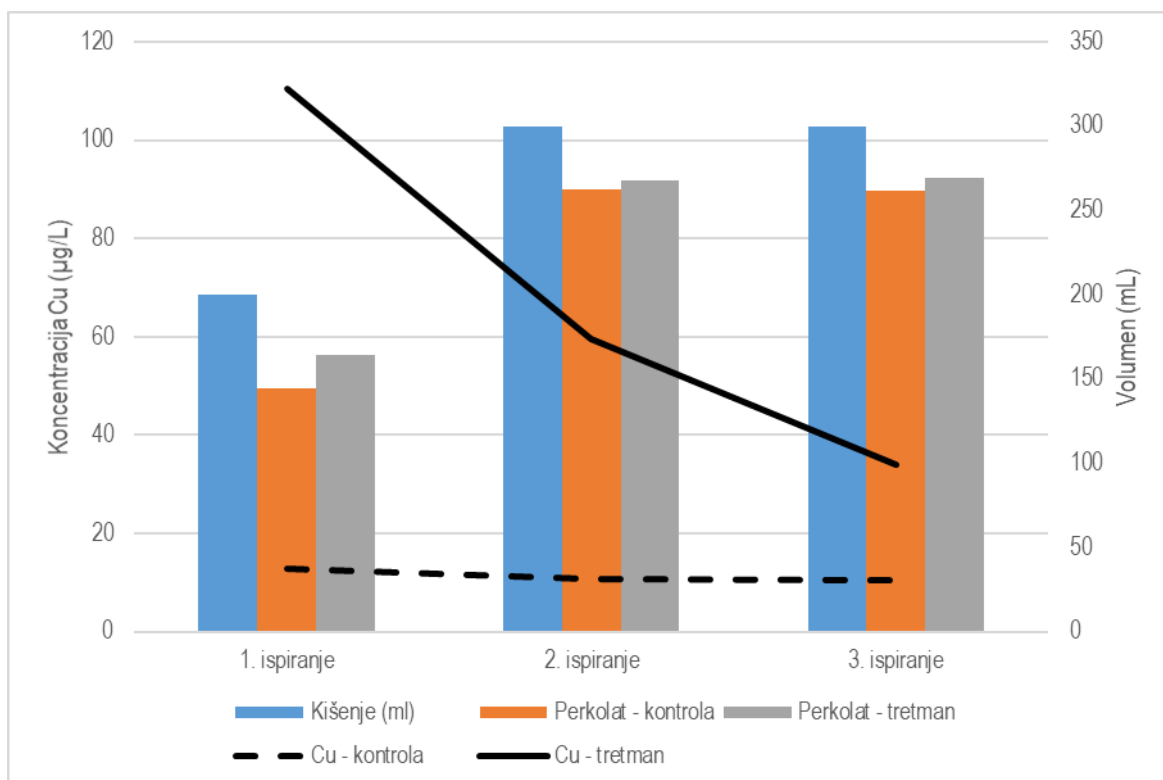
Koncentracije sulfata u perkolatu kontrolnih kolona sa lokacije Baštica (9,1 i 36 mg/l) bile su također znatno niže od tretiranih kolona u kojima je koncentracija sulfata varirala između 30,3 mg/l (pri simulaciji oborina od 20 mm) i 371 mg/l (pri simulaciji oborina od 14 mm). Ukoliko se sa lokacije Baštica usporede koncentracije sulfata u perkolatima kolona sa Uredbom o standardu kakvoće vode, može se konstatirati da su uzorci kontrolnih kolona bili ispod granica maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK), dok su uzorci tretiranih kolona pri najmanjoj simulaciji oborina (14 mm) bili iznad MDK i to za 48% (slika 85). Ukupna količina ispranih sulfata u kontrolnim kolonama je u prosjeku iznosila 18,5 mg/koloni (1,1 g/m²), a u tretiranim kolonama 210 mg/koloni (12,3 g/m²) ili oko 30% od ukupne aplikacije sulfata (706 mg SO₄²⁻/koloni).



Slika 85. Dinamika koncentracije sulfata u perkolatu kolona sa lokaliteta Baštica

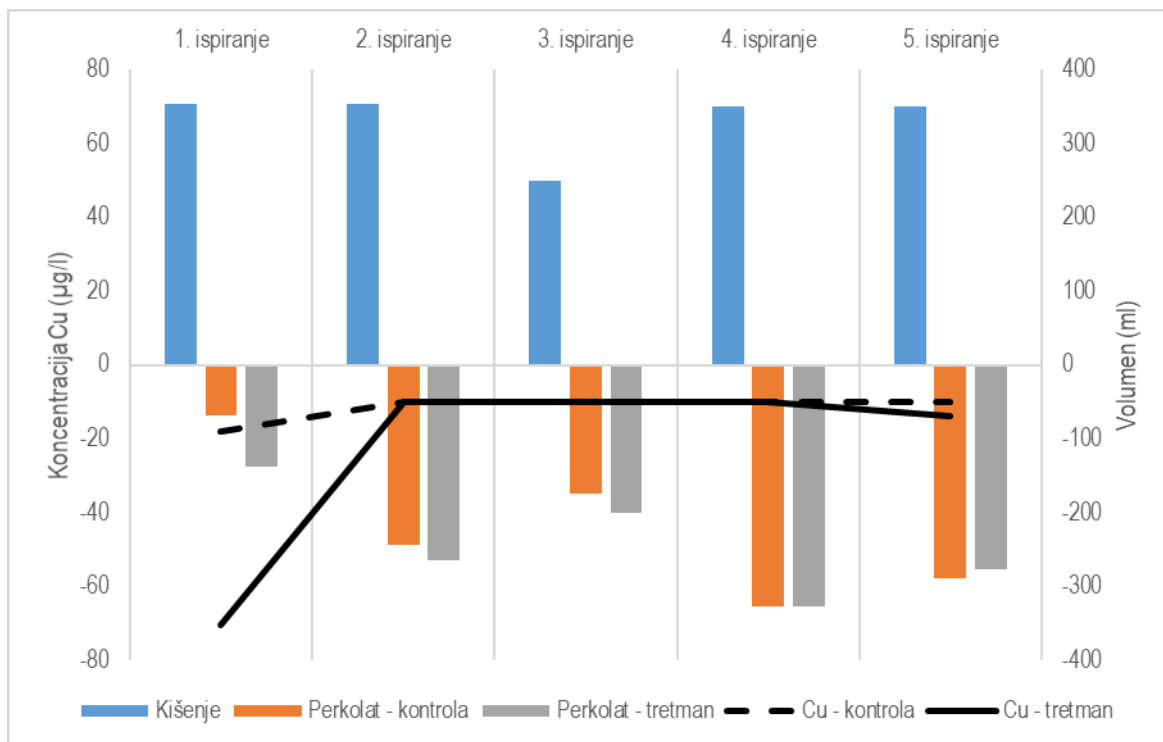
2.2.6. Prostorna i vremenska distribucija pronosa bakra

Koncentracije bakra u perkolatu kontrolnih kolona sa lokacije Jazbina su varirale u rasponu između 10,6 i 12,8 $\mu\text{g/l}$, a u perkolatu tretiranih kolona između 33,9 $\mu\text{g/l}$ (pri simulaciji oborina od 17 mm) i 110,4 $\mu\text{g/l}$ (pri simulaciji oborina od 11,4 mm). Uspoređujući koncentracije bakra u perkolatima kolona sa Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju, može se konstatirati da su uzorci kontrolnih i tretiranih kolona bili ispod granica maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK) (slika 86). Ukupna količina ispranog bakra u kontrolnim kolonama je u prosjeku iznosila 7,4 $\mu\text{g/koloni}$ (435,3 $\mu\text{g/m}^2$), a u tretiranim kolonama 43,2 $\mu\text{g/koloni}$ (2,5 mg/m^2).



Slika 86. Dinamika koncentracije bakra u perkolatu kolona sa lokaliteta Jazbina

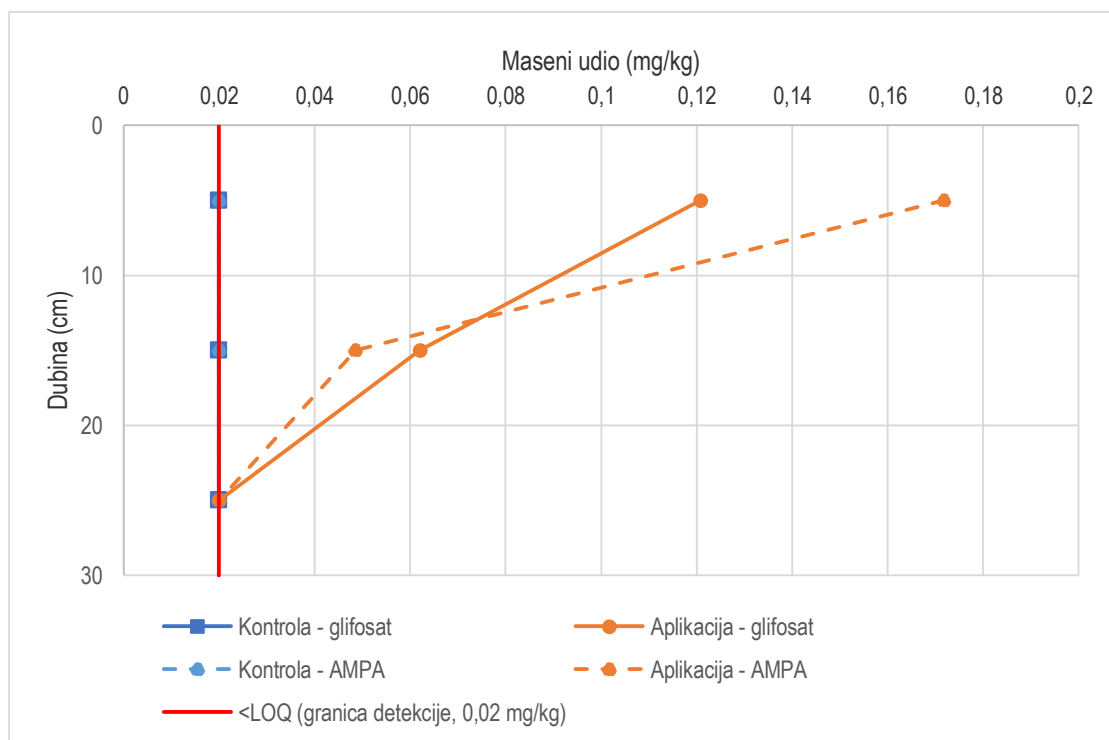
Koncentracije bakra u perkolatu kontrolnih kolona sa lokacije Baštica su varirale u rasponu između 10 i 18 µg/l, a u perkolatu tretiranih kolona između 10 µg/l i 70,6 µg/l (pri simulaciji oborina od 14 mm). Uspoređujući koncentracije bakra u perkolatima kolona sa Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju, može se konstatirati da su one u obje vrste uzoraka (tretirane i kontrolne kolone) bile ispod granica maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK) (slika 87). Ukupna količina ispranog bakra u kontrolnim kolonama je u prosjeku iznosila 11,6 µg/koloni (682,4 µg/m²), a u tretiranim kolonama 21,5 µg/koloni (1,3 mg/m²).



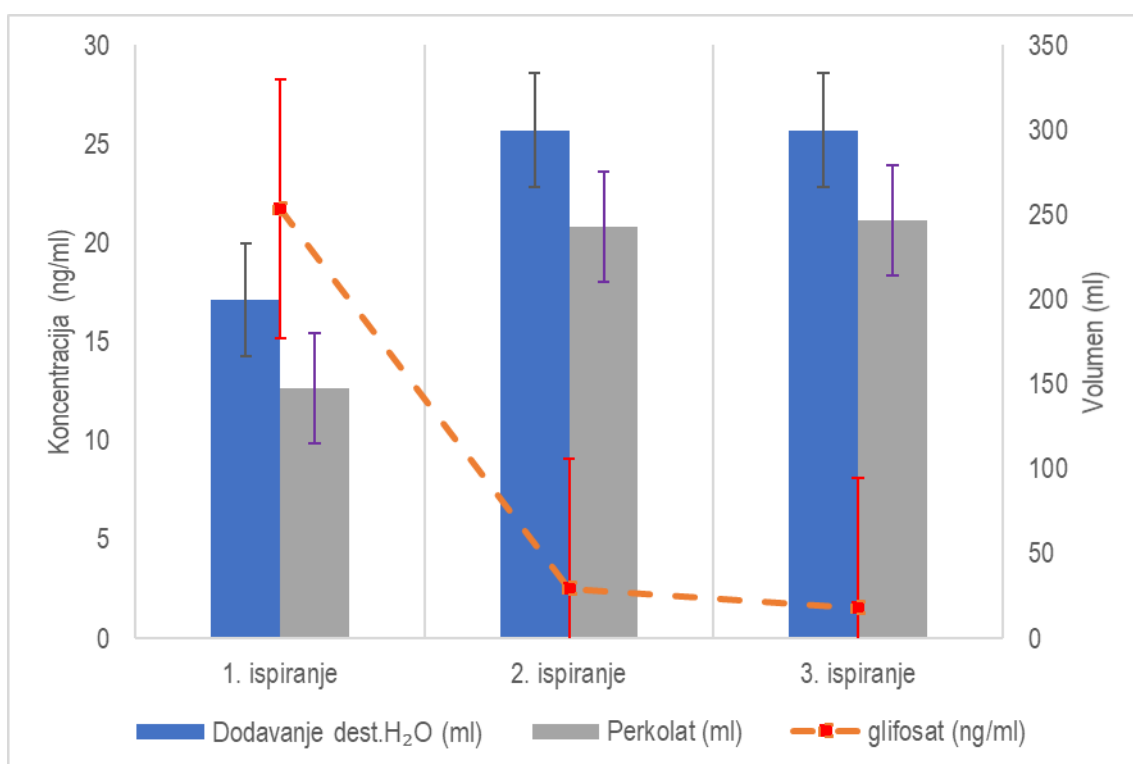
Slika 87. Dinamika koncentracije bakra u perkolatu kolona sa lokaliteta Baštica

2.2.7. Prostorna i vremenska distribucija pronosa glifosata

Dinamika koncentracija glifosata u perkolatima kolona tla iz Jazbine prikazana je na slici 88. Prvim ispiranjem kolona tri tjedna nakon tretmana, u perkolatu je određena prosječna koncentracija glifosata od 22 ng/mL, odnosno svega 6‰ od ukupno dodane količine. Tijekom sljedeća dva ispiranja (kroz naredna tri tjedna) iz kolona je isprano još približno oko 2‰ glifosata (1,08-2,95 ng/mL). U ovom se istraživanju s litrom perkolata prosječno ispralo 13‰ aplicirane doze glifosata, što je značajno više od udjela glifosata koji je određen u litri perkolata iz testa površinskog ispiranja (2,5 ‰/L). Prema sorpcijskim podacima, manja mobilnost glifosata može se očekivati u dubljim slojevima tla (50-100 cm), što ovim istraživanjem nije obuhvaćeno. Na kraju pokusa analizirano je tlo kolona po dubinama (slika 89). Najviše zadržanog glifosata i AMPA-e nađeno je u površinskom sloju tla do 10 cm dubine, dok u sloju dubine 30 cm glifosat i AMPA nisu detektirani.



Slika 88. Dinamika koncentracije glifosata i AMPA po dubini (0-30 cm) kolona sa lokaliteta Jazbina



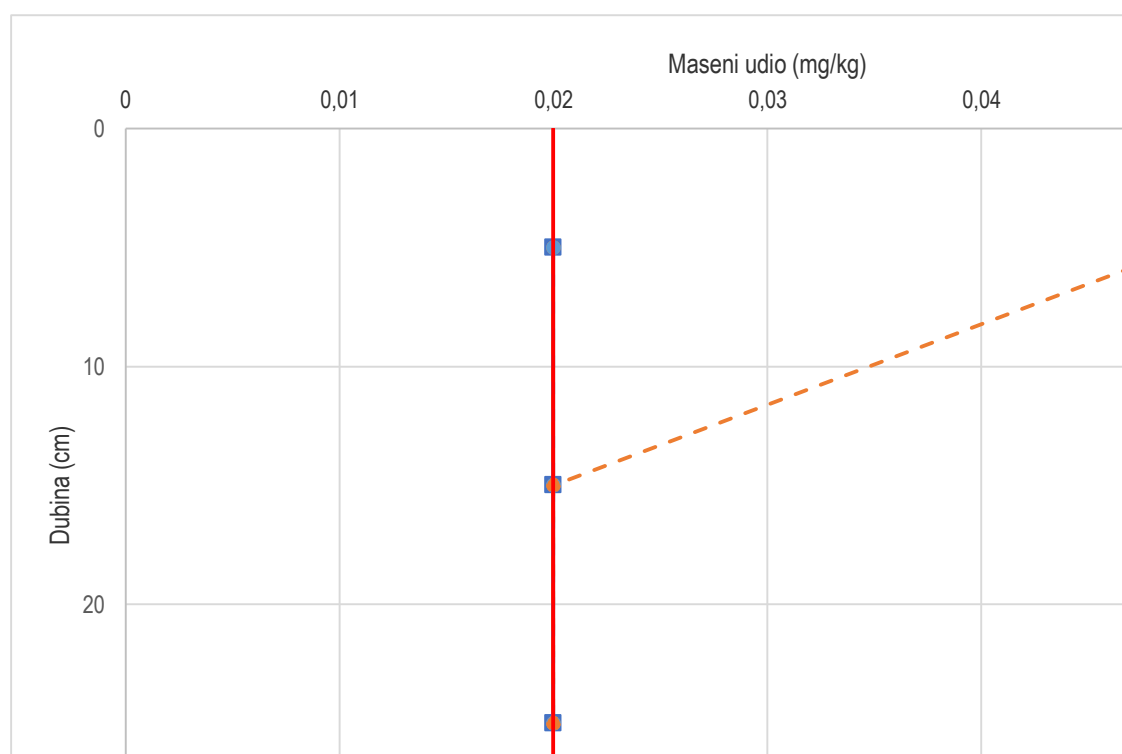
Slika 89. Dinamika koncentracije glifosata u perkolatu kolona sa lokaliteta Jazbina

Međutim za razliku od kolona sa lokacije Jazbina, u perkolatu kolona sa lokacije Baštice glifosat i AMPA nisu detektirani u niti jednom analiziranom uzorku (tablica 29). Ovakav rezultat istraživanja nije bio očekivan s obzirom na rezultate prethodnih pokusa, odnosno niže koeficijente sorpcije glifosata u tlu iz Baštice u odnosu na tlo iz Jazbine, te veće mobilnosti glifosata u tlu lakše pjeskovito-siltozne teksture Baštica u odnosu na teže siltozno-glinovito teksturno tlo Jazbine. Glifosat nije detektiran niti u tlu nakon pokusa mobilnosti u kolonama (slika 90). U površinskom sloju tla detektiran je samo AMPA ali u vrlo niskom udjelu (približno 0,05 mg/kg).

Tablica 29. Dinamika koncentracije glifosata u perkolatu kolona sa lokaliteta Baštica

Uzorak	1. ispiranje	2. ispiranje	3. ispiranje
	ng/mL		
Baštica Glifosat 1	<0,02	<0,02	NA*
Baštica Glifosat 2	<0,02	<0,02	NA
Baštica Glifosat 3	<0,02	<0,02	NA

*NA nije analizirano



Slika 90. Dinamika koncentracije glifosata i AMPA po dubini (0-30 cm) kolone sa lokaliteta Baštica

3. ODREĐIVANJE PARAMETARA PRONOSA I PRIMJENA NUMERIČKIH MODELA

3.1. Napredni modelacijski pristupi za praćenje dinamike i oblika onečišćivača u okolišu

Napredni modelacijski pristupi za potrebe ovog projekta su fokusirani samo na one koji se bave procjenom modela toka vode i pronosa onečišćivača kroz nesaturiranu zonu tla (tj. zonu koja dominira u većini agroekosustava), te modela koji procjenjuju (bio)geokemijsku specijaciju određenih onečišćivača u čvrstim fazama tla i vodenim otopinama.

3.1.1. Pregled modela toka vode i transporta onečišćivača u nesaturiranoj zoni tla

Simulacije toka vode i transporta onečišćivača imaju sve važniju ulogu u modernom pristupu zaštite vodnih resursa i održive poljoprivredne proizvodnje (Šimůnek i Bradford, 2008.). U posljednjih nekoliko godina sve se veća pozornost posvećuje nesaturiranoj zoni tla, gdje se onečišćenje može još uvijek sanirati prije nego što dospije do podzemne vode. Razvojem računalne tehnologije razvijeni su i mnogi računalni pristupi koji mogu numerički rješavati probleme kretanja vode, topline i onečišćivača u (ne)saturiranoj zoni. Šimůnek i sur. (2008.) daju pregled numeričkih modela za jedno- ili višedimenzionalni (ne)saturirani tok vode i transport onečišćivača u okviru softverskih paketa (HYDRUS-1D, HYDRUS-2D, HYDRUS-3D, Šimůnek 1999., 2006., Šimůnek i sur. 2016), analitičke modele za transport onečišćivača u tlu u podzemnoj vodi u okviru programa CXTFIT (Toride i sur. 1995.) i STANMOD (Šimůnek i sur. 1999.) te alate, odnosno baze podataka za analizu ili predviđanje hidrauličkih svojstava tla (RETC, van Genuchten i sur. 1991., Rosetta, Schaap i sur. 2001. i UNSODA, Leij i sur. 1999.). Navedeni modeli pokrivaju veliki broj mogućnosti, od rješavanja relativno jednostavnih problema jednodimenzionalnog transporta onečišćivača do rješavanja složenih problema višedimenzionalnog toka i transporta onečišćivača, uključujući niz složenih biogeokemijskih reakcija. Primjer je programski dodatak HP1 za rješavanje transporta glavnih kemijskih spojeva (Jacques i sur., 2008.), koji se može koristiti u sklopu softverskog paketa HYDRUS uz primjenu alata PHREEQC za modeliranje geokemijskih procesa (Parkhurst i Appelo, 1999.). Finsterle i sur. (2008.) su u svojem radu predstavili program TOUGH, koji rješava probleme toka vode i transporta onečišćivača. Program TOUGH uključuje nekoliko modula kojima se rješavaju problemi neizotermalnog višefaznog toka (TOUGH2, T2VOC), reaktivnog biogeokemijskog transporta (TOUGHREACT) i mehaničkih procesa u stjenovitim materijalima (TOUGH-FLAC). Panday i Huyakorn (2008.) opisuju program MODFLOW SURFACT, koji uključuje module koji su razvijeni za softverski paket MODFLOW (Harbaugh i sur., 2000.) koji se koristi za modeliranje toka podzemne vode. Healy (2008.) daje kratki pregled pristupa simuliranja kretanja vode, otopina i topline kroz (ne)saturirani medij, uključujući kratki opis najčešće korištenih modela za tu namjenu, uključujući i program VS2DTI (Hsieh i sur. 1990.) koji se koristi za modeliranje dvodimenzionalnog toka i pronosa onečišćivača u 2D profilu tla. U svojem radu van Dam i sur. (2008.) iznose pregled glavnih i pomoćnih mogućnosti jednodimenzionalnog programa SWAP. Dodatne specijalne funkcije koje su uključene

u program SWAP uključuju rast i razvoj uzgajanih kultura, procese skupljanja i širenja agregata tla, kretanje vode kroz makropore te interakcije između površinske i podzemne vode. Voss i sur. (2002.) opisuju program SUTRA (Saturated-Unsaturated Transport) koji se koristi za simuliranje kretanja fluida i transport energije ili otopljenih tvari u podzemlju. Groenendijk i sur. (2005.) u svojim istraživanjima opisuju program ANIMO, koji su koristili za procjenu ispiranja nitrata i fosfata, te praćenje njihovog opterećenja u površinskim i podzemnim vodama. Nadalje, program MACRO (Jarvis i sur., 1991.) se koristi za simulaciju jednodimenzionalnog toka vode i reaktivnog transporta u različitim tipovima (poljoprivrednih) tala, opisujući tok vode kroz strukturu tla tako da dijeli domenu na dvije zone (makropore i mikropore), a za svaku zonu se proračunavaju brzina toka i transport tvari. MACRO se najviše koristi u agronomiji za simulaciju ponašanja pesticida u različitim tipovima tala (Armstrong i sur., 2000., Gottesbüren i sur., 2000.) te u istraživanjima utjecaja navodnjavanja na ispiranje onečišćivača u zoni tla (Andreu i sur., 1996., Bourgault de Coudray i sur., 1997.). Naposljetku, od najnaprednijih i najviše korištenih softverskih paketa potrebno je istaknuti HYDRUS-1D i HYDRUS 2D/3D (Šimunec i sur., 1999.). Program HYDRUS-1D koristi se za simulacije toka vode i transporta otopina u (ne)saturiranom mediju u jednodimenzionalnoj ravnini. Tok vode se bazira na Richardsovoj jednadžbi dok se transport otopina bazira na jednadžbama advekcije i disperzije. HYDRUS-2D/3D omogućuje primjenu modela u dvodimenzionalnoj (aksisimetričnoj, kvazitrodimenzionalnoj) ravnini (Šimunec i sur., 2006.). Numerički model omogućuje i specifikaciju distribucije korijena biljke i usvajanje vode i hranjiva u odnosu na raspored navodnjavanja ili oborina. Uspješno se koristi za simulacije primjene fertirigacije i procesa transporta dušika na što se ukazuje u mnogim studijama (Ajdary i sur., 2007., Crevoisier i sur., 2008., Hanson i sur., 2006.).

Geokemijski mehanizmi koji utječu na pristupačnost fosfata (P) u okolišu uključuju sorpciju/desorpciju, procjeđivanje, koloidni transport, površinsko otjecanje i biološku imobilizaciju (EPRI 2000). Kako bi se poboljšale prognoze takvog kretanja P kroz tlo, numeričko modeliranje može biti jako korisno za simulaciju distribucije P u laboratorijskim i poljskim uvjetima (Ben Gal i Dudely, 2003.; Naseri i sur., 2011.). Za modeliranje kretanja P u okolišu, zbog mogućnosti predviđanja procesa preferencijalnog toka i površinskog otjecanja često se koristi HYDRUS program. Kadyampakeni i sur. (2017.) koriste HYDRUS-1D za predikciju transporta P na 30 i 60 cm dubine u pjeskovitom tlu nakon određivanja koeficijenta sorpcije. Naseri i sur. (2011.) koriste HYDRUS 2D/3D za procjenu transporta P u kolonama s tlom praškasto glinasto ilovaste teksture. Vogeler (2001.) koristi model koji se temelji na numeričkim rješenjima Richardsove i advekcijско-disperzijske jednadžbe za pouzdano predviđanje kretanja Cu i Br kroz tlo u koju je dodan organski agens (EDTA) kako bi se povećala pristupačnost i unos navedenih elemenata kod biljaka tijekom fitoremedijacije. Seuntjens i sur. (2001.) su koristili HYDRUS-1D (Šimunec i sur., 2016.) za procjenu utjecaja starenja na transport Cd u neporušenim kolonama s tlom pjeskovite teksture. Slično tome, Bahaminyakamwe i sur. (2006.) koriste HYDRUS-1D za simuliranje mobilnosti Cu u tlima na kojima je dodan otpadni mulj. Mallmann i sur. (2012.a) su primijenili HYDRUS 2D/3D na tri različita tipa poljoprivrednih tala za simulaciju promjena u koncentraciji Zn i Pb u razdoblju 1900 do 2005 u profilu tla pogođene industrijskom atmosferskom depozicijom kako bi objasnili stanje u 2005. godini. Filipović i sur. (2016.) koriste HYDRUS

2D/3D za simuliranje toka vode i transporta Cu i Cd u tlima na kojima se primjenjuje kompost dobiven recikliranjem urbanog bio-otpada.

Primjena modela pronosa pesticida i njihove razgradnje potrebna je za tumačenje promatrane distribucije pesticida u okolišu i poboljšanje našeg razumijevanja temeljnih procesa koji dovode do onečišćenje zraka, vode i tla. Od 1980-ih je predstavljen i testiran veliki broj modela pronosa i razgradnje pesticida, uključujući PELMO (Klein i sur., 2000.), CREAMS (Knisel, 1980.), Opus (Smith, 1992.), MACRO (Jarvis, 1994.), HYDRUS-2D (Šimunec i sur., 2006.), LEACHM (Wagenet i Hutson, 1987.), PEARL (Tiktak i sur., 1998; Tiktak i sur., 2012), RZWQM (Malone i sur., 2004.) i EuroPEARL (Tiktak i sur., 2004.). Primjeri transporta pesticida u vinogradima uključuju: primjenu simazina u neporušenim kolonama s tlom i modeliranje pomoću HYDRUS-2D (Suárez i sur., 2013.). Filipović i sur. (2014., 2016.) koriste modeliranje pomoću HYDRUS 2D/3D kako bi procijenili utjecaj primjene komposta dobivenog recikliranjem urbanog bio-otpada na sorpciju i razgradnju izoproturona. U tablici 29. je pregled najvažnijih programa koji se koriste za simulacije toka voda i različitih onečišćivača (nitrata, fosfora, teških metala ili pesticida) u nesaturiranoj zoni tla.

Tablica 30. Primjeri korištenih programa i modula za simuliranje kretanja vode i transporta onečišćivača

Ime programskog paketa	Tip numeričkog modela	Autori	Primjenjivost (1D/2D/3D)	Stratigrafija tla	Inverzne metode	Sorpcijske funkcije (Freundlich, Langmuir i linearne)	Kinetička reakcija prvog reda	Transpiracija	Usvajanje hranjiva	Primjenjivost programa
PASTIS Predicting Agricultural Solute Transport in Soils	Metoda konačnih elemenata	Lafolie, 1991.	1	x	-	-	x	x	x	Tok vode, Ca, Mg, Na, K, Cl, SO ₄ , Si
SWAP Soil Water Atmosphere Plant	Metoda konačnih elemenata	van Dam i sur., 1997.	1	x	-	x	x	x	x	Tok vode, transport topline i anorganskih onečišćivača
HYDROGEOCHEM hydrologic transport and geochemical reaction model	Metoda konačnih elemenata sa četverokutnom i trokutnom diskretizacijom	Yeh i Salvage, 1996.	3	x	x	-	-	-	-	Tok vode, transport organskih i anorganskih onečišćivača
LEACHM Leaching estimation and chemistry Model	Metoda konačnih elemenata	Hutson i Wagener, 1992.	1	x	x	x	x	x	x	Tok vode, dinamika dušika i pesticida, mikrobiološke transformacije, anorganska onečišćivača
MACRO	Metoda konačnih elemenata	Jarvis, 1991.	1	x	-	-	-	x	x	Tok vode, evapotranspiracija, transport anorganskih onečišćivača
HYDRUS-1D HPI- PHREEQC	Galerkinova metoda konačnih elemenata	Jacques i Šimunek, 2005. (Šimunek i sur., 2006.) (Parkhurst i Apello, 1999.)	1	x	x	x	x	x	x	Tok vode, transport topline i anorganskih onečišćivača, evapotranspiracija, rješavanje s pomoću PHREEQC-a geokemijskih i mikrobioloških reakcija
HYDRUS-2D		Šimunek i sur., 1999.	2	x	x	x	x	x	x	
HYDRUS-3D		Šimunek i sur., 2006.	3	x	x	x	x	x	x	
FEFLOW Finite Element subsurface FLOW system	Metoda konačnih elemenata	Diersh, 2002.	3	x	x	x	x	x	x	Tok vode, transport topline i anorganskih onečišćivača
PRZM The Pesticide Root Zone Model	Metoda konačnih elemenata	Carsel et al. 1985	1	x	-	x	x	x	x	Tok vode, sudbina dušika i pesticida u rizosferi
RZWQM - Root Zone Water Quality Model	Metoda konačnih elemenata	Malone i sur., 2004	1	x	-	x	x	x	x	Tok vode, sudbina dušika i pesticida u rizosferi
PEARL	Metoda konačnih elemenata	Tiktak i sur. 2012	1	x	-	x	x	x	x	Transport pesticida, sorpcija i degradacija

3.1.2. Pregled biogeokemijskih specijacijskih modela

U projektu su korišteni i određeni računalni programi za biogeokemijsko modeliranje i kemijsku specijaciju (kemijske oblike i povezanost) nitrata, fosfata te Cu, Zn i Cd. Naime, u kompleksnom i heterogenom sustavu tla (rizosfere) mogući su različiti kemijski oblici metala u tragovima koji zajedno predstavljaju njihovu specijaciju. Primjerice, prema Florence-u (1982) kemijska specijacija Cu (kao jednog od glavnih metala koji su praćeni u ovome projektu) u tlu predstavlja sumu pojedinih koncentracija različitih oblika (formi) Cu, koji čine njegovu ukupnu koncentraciju. Brojni računalni programi na temelju određenih kemijskih (aciditet, aktivitet, pojedinačne koncentracije i sl.) i fizikalnih (temperatura, parcijalni tlak) parametara temeljem termodinamičkog koncepta procjenjuju ponašanje Cu (i mnogih drugih elemenata i njihovih oblika koji će se pratiti u ovome projektu) tijekom biogeokemijskih reakcija (procesu) u otopinama, suspenzijama i/ili čvrstom (an)organskom mediju, tj. procjenjuju specijaciju elemenata.

Spomenuti računalni programi međusobno se razlikuju po broju i vrsti simulacija koje mogu izvršiti, odnosno koji(e) model(e) adsorpcije/kompleksacije i matematičke funkcije koriste. Primjerice;

- MINTEQA2 (Allison i Perdue, 1994) je besplatni program za simulaciju kemijske specijacije i organokompleksacije u otopinama, a koristi Gaussian DOM model (Perdue i Lytle, 1983) kemisorpcije metalnih kationa s otopljenom organskom tvari,
- Visual MINTEQ (Gustafsson, 2006) je također besplatni specijacijski softver s mogućnošću predikcije površinske (anorganske) adsorpcije pomoću pet modela (Diffuse Layer, Constant Capacitance, Triple Layer, Basic Stern i Three Plane model) te organokompleksacije metala pomoću tri modela (Gaussian DOM, Stockholm Humic Model i NICA-Donnan modela),
- WHAM 6 (Windermere Humic Aqueous Model 6) (Tipping, 1994) je komercijalni softver za izračunavanje specijacije elemenata u površinskim/podzemnim vodama, sedimentima i tlima s povećanim udjelom huminskih tvari, a organokompleksaciju metalnih kationa predviđa pomoću Humic Ion-Binding Model V, dok
- PHREEQC (Parkhurst, 1995) kao besplatan i The Geochemist's Workbench 5 (Bethke, 2007) kao komercijalan, pripadaju skupini geokemijskih softvera s relativno najviše mogućih simulacija.

3.2. Primjena modela na istraživanim lokacijama

3.2.1. Specijacijsko modeliranje bakra u perkolatu kolona tla

Mobilnost metala u tlu te njihovo procjeđivanje u dublje horizonte tla ili podzemne vode uvjetovano je kemijskim oblikom (engl., speciesom) metala u otopini tla. Oblik u kojemu će se pojedini metal nalaziti u otopini tla određen je njegovom ukupnom koncentracijom i kemijskim značajkama metala, značajkama tla (pH, udio organske tvari i gline, prisutnost drugih iona-anorganskih liganada) te uvjetima okoliša (temperatura, vlaga u tlu). Poznato je da određeni kemijski oblici metala u otopini tla mogu biti značajno mobilniji od drugih kemijskih oblika, a time se i potencijalno izraženije procjeđivati u tlu (Ondrašek, 2015). Stoga se određivanje oblika metala u otopini tla smatra važnim alatom u istraživanjima mobilnosti metala i mogućnosti njihova procjeđivanja (Adriano i sur., 2004).

Primjerice, program Visual MINTEQ je specijacijski softver s mogućnošću predikcije površinske (anorganske) adsorpcije s pomoću pet modela (Diffuse Layer, Constant Capacitance, Triple Layer, Basic Stern i Three Plane model) te organokompleksacije metala s pomoću tri modela (Gaussian DOM, Stockholm Humic Model i NICA-Donnan Model) (Gustafsson, 2016) (slika 91). Non-Ideal Competitive Adsorption (NICA) - Donnan model (Kinniburgh i sur., 1999) smatra se jednim od naprednijih modela za kompetitivno kompleksiranje metala s DOC kompleksima, što je od osobitog značaja za modeliranje kemijskih oblika metala u otopini tla.



Slika 91. Glavni izbornik programa Visual MINTEQ (version 3,1) za određivanje kemijske ravnoteže (Gustafsson, 2016),

U otopini tla najčešće su disperzirani složeni organski visoko-molekularni koloidi (huminske tvari), organski nisko-molekularni ligandi (citrati, acetati, oksalati), anorganski koloidi (hidroksipolimeri Fe, Al, Mn) te jednostavni ligandi (karbonati, fosfati, sulfati, kloridi) (Ondrašek, 2015). Iz navedenog proizlazi da je otopina tla kemijski vrlo složen i dinamičan medij gdje je kompleksiranje metala s otopljenim ugljikovim spojevima od iznimnog značaja za njihovu mobilnost i fitopristupačnost, a navedeno se osobito odnosi na bakar (Cu). Općenito, Cu se u otopini tla najčešće nalazi kao Cu-organski kompleks (kompleksiran s otopljenim organskim ugljikom; engl. Dissolved Organic Carbon: Cu-DOC), dok je udio slobodnog ionskog oblika (Cu^{2+}) malen do zanemariv (Matijević i sur., 2014). U otopini tala koja imaju malen udio organske tvari, primjerice kod vrlo slabo (<1%) ili slabo humoznih tala (1-3%), osim kao Cu-DOC kompleks, Cu se može naći i kao kompleks s karbonatima (CuCO_3) ili drugim jednostavnim ligandima (fosfati, sulfati), međutim njihov udio najčešće je direktno obrnuto proporcionalan udjelu otopljenog ugljika (DOC-a) u otopini tla.

Udio različitih kemijskih oblika Cu određen je u procijeđenoj otopini iz kolona tla uzetih u neporušenom stanju s lokacija Jazbina i Baštica u koje su aplicirane određene koncentracije dušika (ekvivalent 100 kg N/ha apliciran kao NH_4NO_3), fosfora (ekvivalent 100 kg P_2O_5 /ha apliciran kao KH_2PO_4) i bakra (50 mg Cu/kg tla apliciran kao $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$) te njihovih kontrolnih kolona (bez aplikacije navedenog N, P i Cu). Koncentracija Cu koja je korištena za procjenu distribucije Cu vrsta (speciesa) u perkolatu iz kolona s tlom dobivena je iz ukupnog prosječnog perkolata iz kolona sa lokaliteta Jazbina i Baštica te ukupnog prosječnog perkolata pripadajuće kontrolne kolone. Također, u modelu su upotrijebljeni i prateći podaci o pH, temperaturi, otopljenom organskom ugljiku (DOC-u) i ionskom sastavu (koncentracijama elemenata) perkolata pojedinih kolona. Udio (%) različitih kemijskih oblika Cu procijenjen je primjenom programa Visual MINTEQ (version 3,0) za određivanje kemijske ravnoteže (Gustafsson, 2016). Za procjenu je korišten model Non Ideal Competitive Adsorption (NICA)-Donnan za adsorpciju kationa na otopljenu organsku tvar (DOC) uz standardnu bazu podataka (Kinniburgh i sur., 1996). Udio aktivne otopljene

organske tvari (engl. Dissolved Organic Matter - DOM) u odnosu na DOC je postavljen na 1,4, a fulvo kiseline su odabrane kao dominantne u odnosu na humusne kiseline. Ostali parametri u modelu nisu modificirani.

Rezultati modeliranja različitih kemijskih oblika Cu u perkolatu su prikazani u tablici 30, jasno ukazujući na dominaciju Cu-kompleksa s otopljenom organskom tvari (>97%), odnosno otopljenim organskim ugljikom (DOC). Međutim, kod kontrolnih kolona sa obje lokacije taj udio čak prelazi 99%, dok je kod kolona na koje je apliciran N, P i Cu primjetno i slabije povećanje udjela drugih kemijskih oblika Cu u perkolatu, prvenstveno slobodnog Cu iona (Cu^{2+}), a što je karakteristično za povećanje ukupne koncentracije Cu u tlu, zatim CuCO_3 oblika, čiji udio također obično raste s porastom ukupne koncentracije Cu u tlu, a osobito ukoliko taj porast nije praćen i povećanjem organske tvari tla. Također, zabilježeno je i vrlo slabo povećanje udjela Cu kompleksa sa sulfatima (CuSO_4 ; na obje lokacije) što je i očekivano s obzirom da je u tretirane kolone apliciran bakar sulfat ($\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$). Utvrđeno je i neznatno povećanje Cu kompleksa s dušikom ($\text{Cu}(\text{NO})_3^+$; u kolonama sa lokacija Baštica), također očekivano zbog istovremene aplikacije dušika. Ipak, rezultati jasno pokazuju da je kompleksacija Cu s otopljenim organskim ugljikom bila odlučujući mehanizam za njegov transport u kolonama sa obje istraživane lokacije, a što sugerira da bi povećanje udjela organske tvari u istraživanim tlima moglo zbog istovremenog povećanja otopljenog organskog ugljika dovesti do nešto većeg procjeđivanja Cu u tlu s obzirom da se Cu kao Cu-DOC kompleks slabije veže na čestice tla te je time i podložniji ispiranju (u usporedbi s primjerice Cu^{2+}).

Međutim, poznato je da je sorpcija i vezanje Cu na krutu (čestičnu) organsku tvar, a zatim i mineralnu, najvažniji mehanizmi retencije Cu u tlu koji sprječava njegovo ispiranje u dublje horizonte tla, tj. podzemnu vodu (Matijević i sur., 2014), a što bi se kod povećanja udjela organske tvari na obje istraživane lokacije (Jazbina, Baštica) vjerojatno pokazalo kao značajniji mehanizam koji sprječava horizontalno ispiranje Cu u tlu, čak izgledno u puno značajnijoj mjeri nego što bi proporcionalno povećanje DOC-a u istim tlima povećalo ispiranje Cu.

Tablica 31. Kemijska specijacija Cu u perkolatu kolona s lokacija Jazbina i Baštica izračunata primjenom programa Visual MINTEQ i modela NICA-Donnan

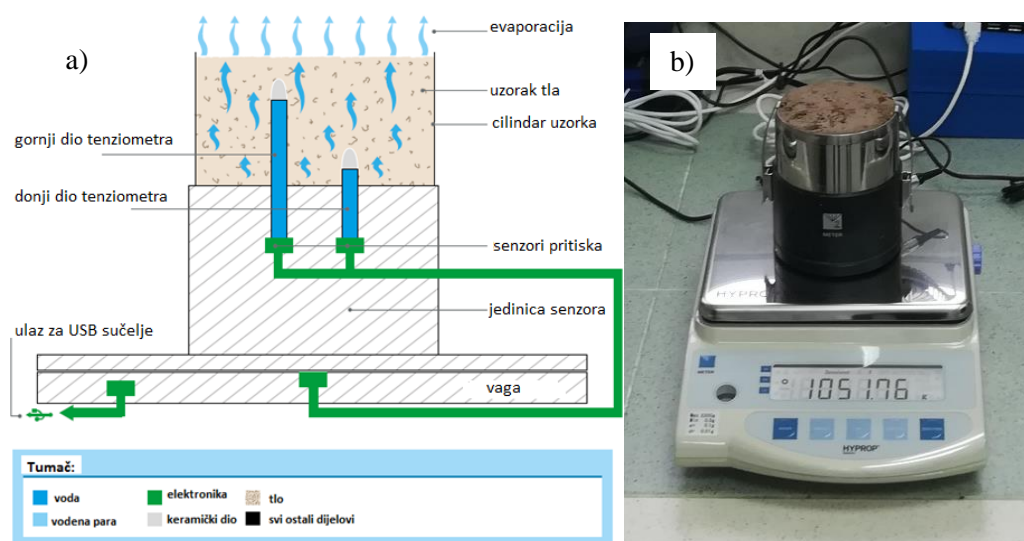
Kemijski oblik Cu ^{1,2}	Jazbina		Baštica	
	Kontrolna kolona	Kolona tretirana s N, P i Cu	Kontrolna kolona	Kolona tretirana s N, P i Cu
	Udio u ukupnoj koncentraciji (%)		Udio u ukupnoj koncentraciji (%)	
Cu-DOC (aq)	99,986	99,099	99,965	97,677
Cu²⁺	/	0,292	0,025	1,941
CuCO₃ (aq)	/	0,322	/	0,024
CuOH⁺	/	0,222	/	0,15
CuSO₄ (aq)	/	0,036	/	0,155
Cu(OH)₂ (aq)	/	0,012	/	/
Cu(NO₃)₃⁺	/	/	/	0,038
¹Kemijski oblici čiji je udio u ukupnoj koncentraciji Cu < 0,01 % nisu prikazane				
²Cu-DOC: Cu kompleksiran s otopljenim organskim ugljikom (engl. <i>Dissolved Organic Carbon</i> - DOC)				

3.2.2. Određivanje hidrauličkih parametara tla na lokacijama istraživanja

Određivanje hidrauličkih parametara tla je provedeno na temelju pojednostavljene evaporacijske metode (Schindler, 2017.) pomoću HYPROP automatiziranog sustava koji je primjenjiv kod većine tipova tala (Haghverdi, 2018.) u laboratoriju Zavoda za melioracije (MELILAB). Metoda uzima u obzir promjenu težine uzorka i matičnog (vodnog) potencijala u uzorku tla tijekom procesa sušenja evaporacijom. Dvije su velike prednosti sustava u odnosu na tradicionalne metode: generiranje podataka visoke rezolucije o retenciji vode (preko 100 točaka u rasponu od 0 do 100 kPa u odnosu na 10 točaka kod analize tlačnim ekstraktorom, Fields i sur., 2016.) i vremenski period trajanja svakog mjernog ciklusa (za svaki pojedini uzorak) koji obično traje do nekoliko dana (Haghverdi, 2018.).

Provedbom uzorkovanja tala na istraživanim lokacijama su uzeti uzorci u neporušenom stanju (u cilindrima od 250 cm³ u dva ponavljanja) za procjenu hidrauličkih parametara u laboratoriju. Neporušeni uzorci tla pohranjeni su u cilindrima od nehrđajućeg čelika promjera 8 cm i dubine 5 cm. Uzorci su polako saturirani vodom i potom analizirani HYPROP sustavom. Sustav se sastoji od dva tenziometra koji su vertikalno smješteni u uzorak čiji je cilindar stezaljkama pričvršćen za jedinicu senzora. Uzorak se smješta na vagu čime započinje mjerenje težine tla i vodnog potencijala tla (slika 92, b) (Schindler i sur., 2017.). Pomoću tenziometara određuje se prosječna vrijednost vodnog potencijala (Ψ) uzorka tla. Ta vrijednost odgovara prosječnoj vrijednosti količine vode u odnosu na masu cijelog uzorka (Baviskar, 2017.). HYPROP-FIT programom izmjereni su hidraulički parametri na temelju evaporacijske metode, čime započinje mjerenje.

Ovaj tip analize omogućuje korištenje manjeg broja ponavljanja (također postoji vremensko ograničenje zbog trajanja analize jednog uzorka, 7-12 dana).



Slika 92. Shematski prikaz (a) i HYPROP sustav tijekom mjerenja (b)

Vodni potencijal i masa neporušenog uzorka tla mjereni su u vremenskim intervalima od 1 do 30 minuta. Hidraulički gradijent izračunat je na temelju potencijala tijekom vremenskog perioda mjerenja. Tok vode dobiven je iz razlika težine tla odnosno razlika volumena vode u tlu. Pojedine točke retencijske krivulje automatski su, pomoću HYPROP-FIT softvera, izračunate na temelju gubitka vode po volumenu uzorka u određenom vremenu i povezane sa srednjim vrijednostima površinske napetosti u uzorku (Schindler i sur., 2017.).

Odnos dobivenih hidrauličkih parametara tla opisan je pomoću van Genuchten-Mualemovog modela (van Genuchten, 1980.):

$$\theta(h) = \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{(1 + |\alpha h|^n)^m} \quad \text{for } h < 0 \quad (7)$$

$$\theta(h) = \theta_s \quad \text{for } h \geq 0 \quad (8)$$

$$K(h) = K_s S_e^l (1 - (1 - S_e^{\frac{1}{m}})^m)^2 \quad (9)$$

$$S_e = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \quad (10)$$

$$m = 1 - \frac{1}{n}; \quad n > 1 \quad (11)$$

gdje je $\theta(h)$ količina vode u tlu [$L^3 L^{-3}$], $K(h)$ je hidraulička vodljivost nesaturiranog tla [$L T^{-1}$] pri određenoj razini vode u porama tla h (L), θ je volumna količina vode u tlu, θ_r predstavlja rezidualnu količinu vode u tlu, a θ_s predstavlja količinu vode u tlu u uvjetima potpune saturacije [$L^3 L^{-3}$]. S_e je efektivna saturacija

tla, K_s je koeficijent hidrauličke provodljivosti tla [$L T^{-1}$], parametar α predstavlja inverznu vrijednost pora ispunjenih zrakom [L^{-1}], n je indeks raspodjele veličine pora, m je koeficijent optimizacije i l je faktor povezanosti pora.

U laboratoriju se, pomoću HYPROP uređaja, određuje količina vode u tlu u uvjetima potpune saturacije, odnosno θ_s , zajedno s rezidualnom količinom vode - θ_r .

Mjera evaluacije kvalitete kalibriranog modela izražava se u obliku RMSE pogreške (eng. *root mean square error*), a koja predstavlja srednju devijaciju između modela i podataka. Pogreška modela vodne retencije ($RMSE_{TH}$) izračunata je odvojeno od pogreške za model hidrauličke provodljivosti ($RMSE_K$), kao što je prikazano u tablici 31.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{r} \sum_{i=1}^r [y_i - \hat{y}_i]^2} \quad (12)$$

y_i izmjerena vrijednost
 \hat{y}_i predviđena vrijednost modela

Koeficijent determinacije R^2 izražava jačinu linearne povezanosti između dva faktora, tj. koliko će promjena jednog faktora utjecati na promjenu drugog, a izračunava se kvadratom koeficijenta korelacije.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_1^r [y_i - \hat{y}_i][\hat{y}_i - \bar{y}_i]}{\sqrt{\sum_1^r [y_i - \bar{y}_i]^2 [\hat{y}_i - \bar{y}_i]^2}} \quad (13)$$

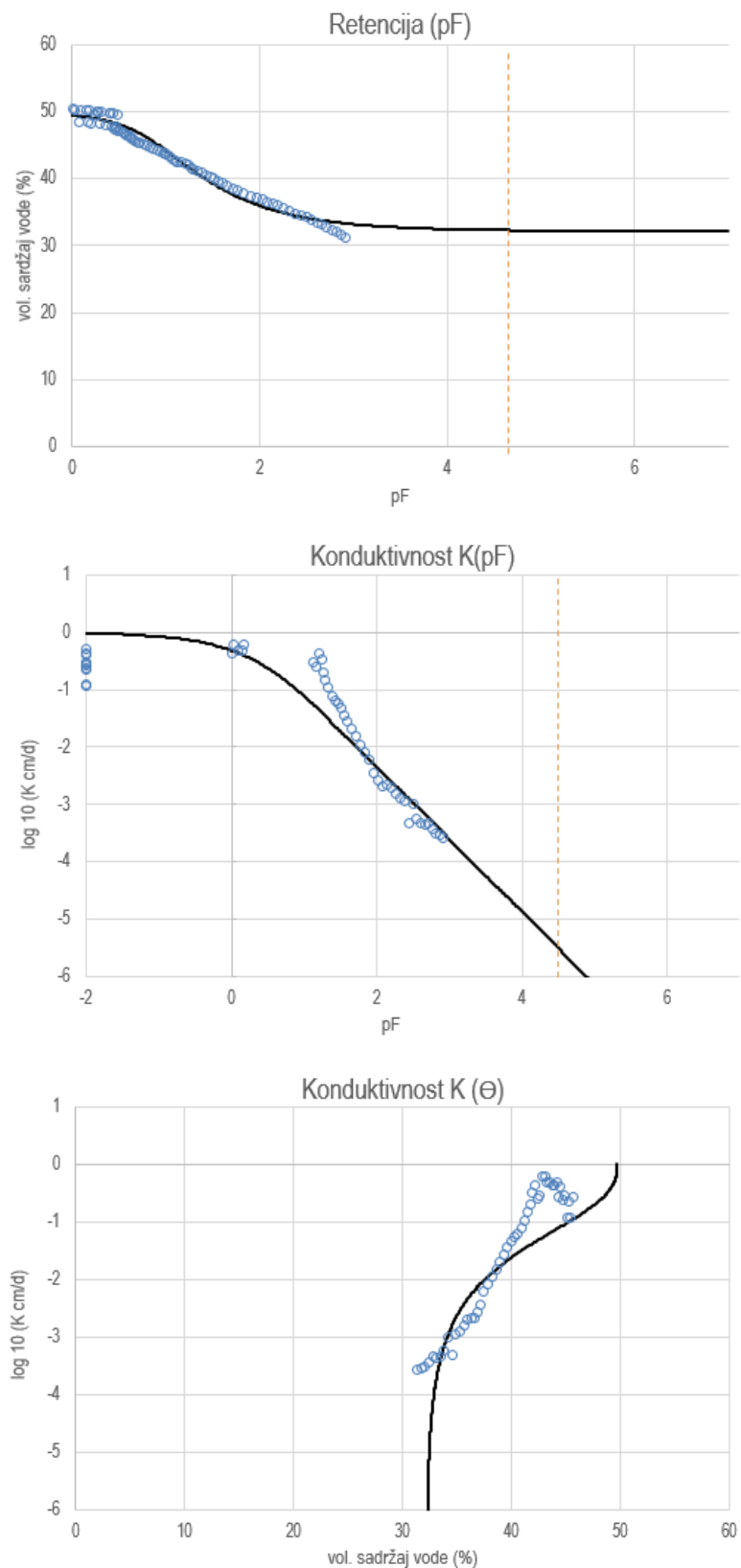
Određivanje hidrauličkih parametara temeljeno je na van Genuchten-Mualemovom modelu (van Genuchten, 1980.). Retencijske i hidrauličke (slike 93-97) krivulje dobivene su HYPROP-FIT programom. Osim za evaluaciju hidrauličkog modela, koeficijent determinacije je također korišten u evaluaciji pouzdanosti modela toka vode i pronosa tvari.

3.2.2.1. Ulazni parametri za numerički model - istraživano područje Jazbina

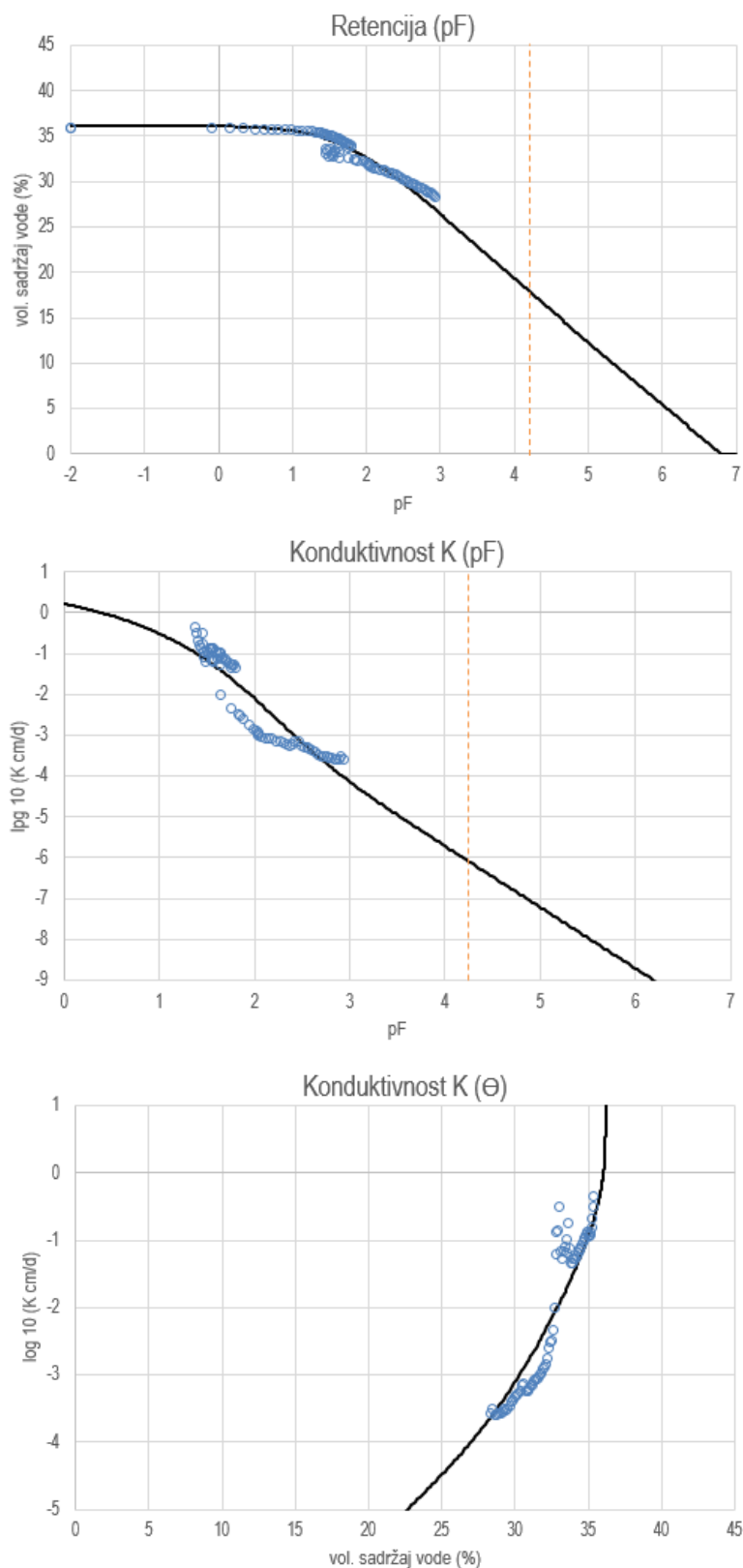
U nastavku su prikazani rezultati određivanja hidrauličkih parametara tla na neporušenim uzorcima (250 cm^3) s različitim dubina na području Jazbine. Rezultati su dobiveni primjenom evaporacijske metoda pomoću HYPROP uređaja. Hidraulički parametri tla su rezultat teksturnog sastava i strukture tla te su dalje korišteni kao input za numeričko modeliranje.

Tablica 32. Hidraulički parametri tla na lokaciji Jazbina s indikacijom podudarnosti retencijskih krivulja (VGM model, RMSE) i dobivenih vrijednosti pomoću evaporacijske metode (HYPROP)

Dubina (cm)	θ_r (cm^3/cm^3)	θ_s (cm^3/cm^3)	α (cm^{-1})	n (-)	K_s (cm/dan)	l (-)	RMSE $_{\theta}$	RMSE $_{K}$
10-15	0,089	0,461	0,0567	1,18	9,17	0,5	0,0182	0,7374
45-50	0,0	0,435	0,0171	1,086	11	0,5	0,0092	0,5958



Slika 93. Prikaz retencijskih krivulja tla na lokaciji Jazbina na dubini od 10-15 cm



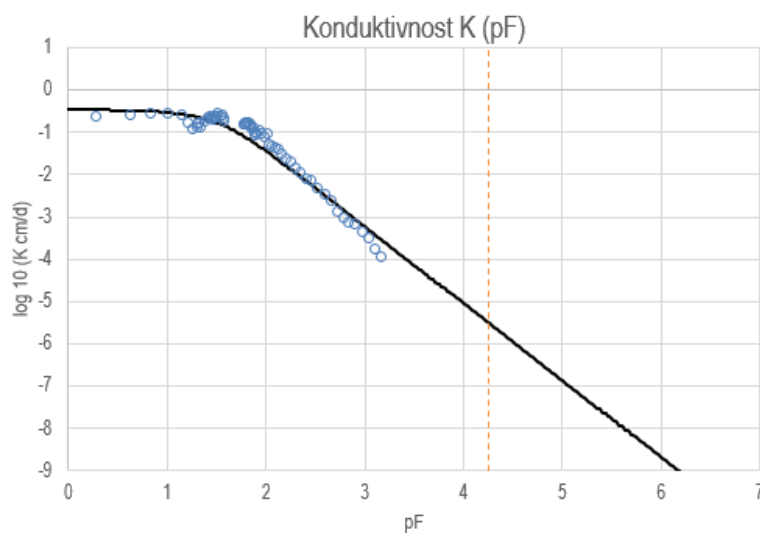
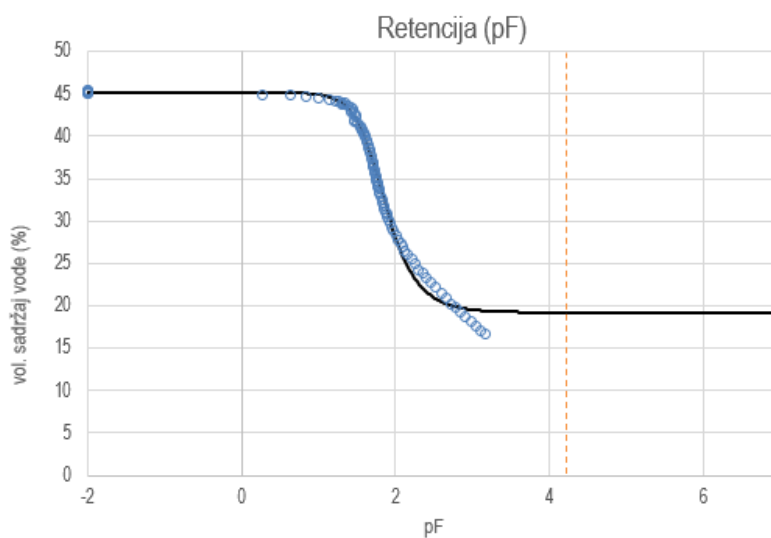
Slika 94. Prikaz retencijskih krivulja tla na lokaciji Jazbina na dubini od 45-50 cm

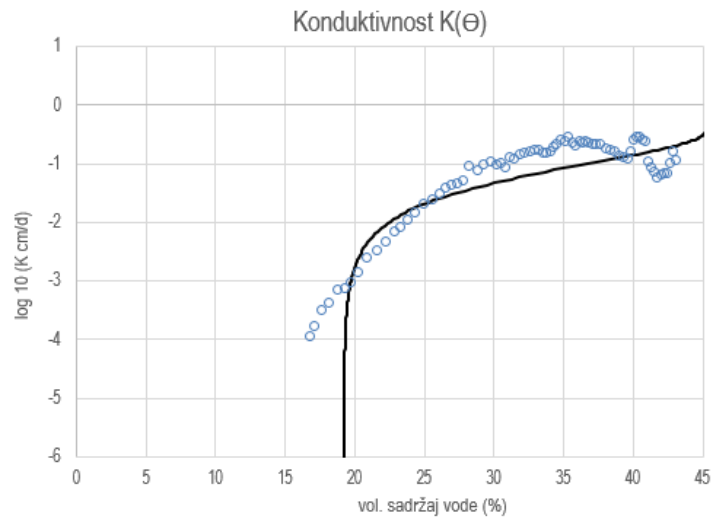
3.2.2.2. Ulazni parametri za numerički model - istraživano područje Baštica

U nastavku su prikazani rezultati određivanja hidrauličkih parametara tla na neporušenim uzorcima s različitih dubina na području Baštice, a koji su dobiveni istom metodologijom kao što je opisano za područje Jazbine.

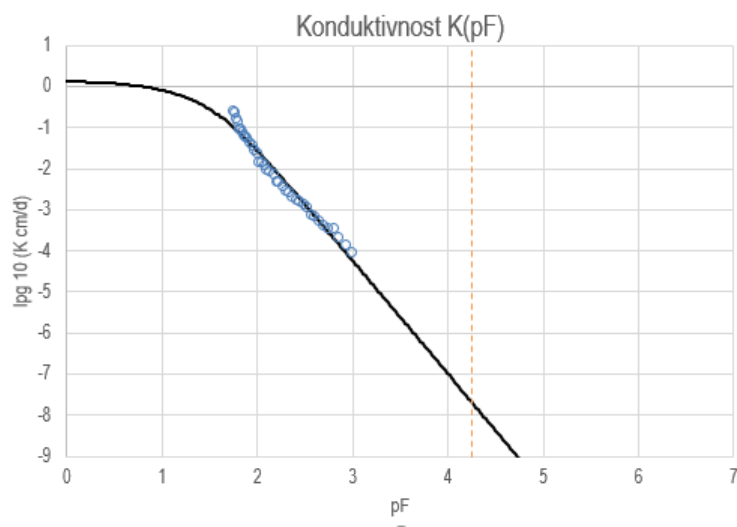
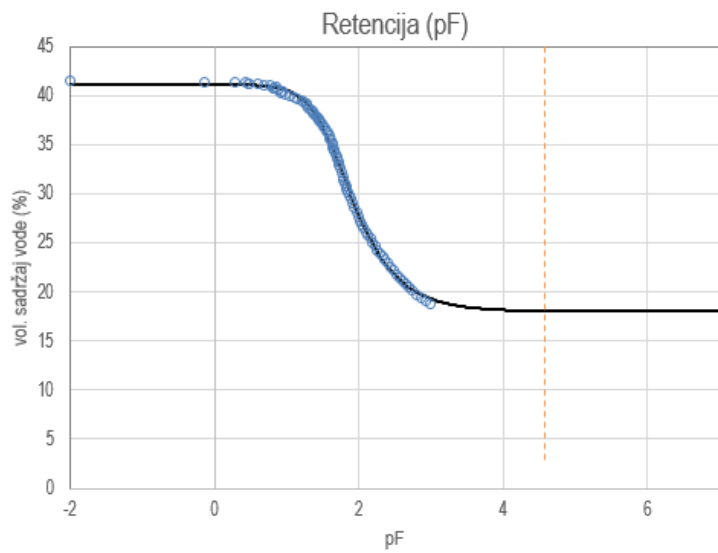
Tablica 33. Hidraulički parametri tla na lokaciji Baštica s indikacijom podudarnosti retencijskih krivulja (VGM model, RMSE) i dobivenih vrijednosti pomoću evaporacijske metode (HYPROP)

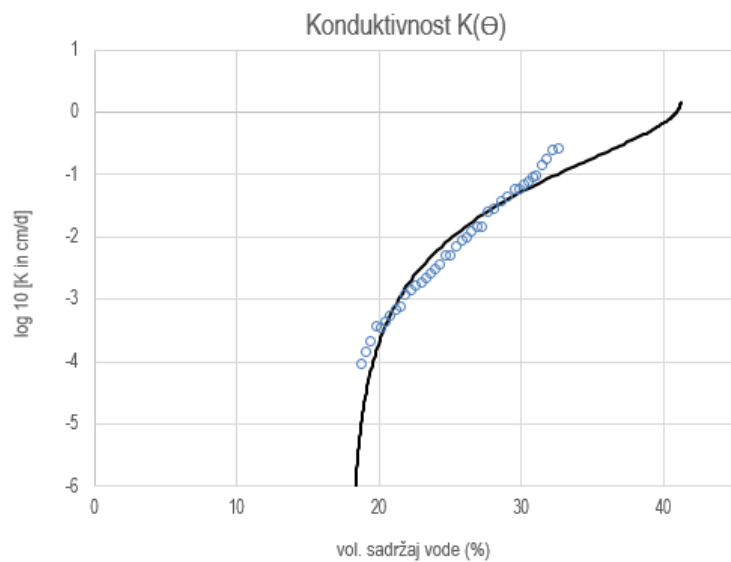
Dubina (cm)	θ_r (cm ³ /cm ³)	θ_s (cm ³ /cm ³)	α (cm ⁻¹)	n (-)	Ks (cm/dan)	l (-)	RMSE θ	RMSE K
5-10	0,031	0,395	0,0192	1,558	2,96	0,5	0,0167	0,8204
20-25	0,070	0,361	0,0286	1,523	12,8	0,5	0,0056	0,2458
35-40	0,057	0,358	0,0163	1,616	3,87	0,5	0,0098	0,3861



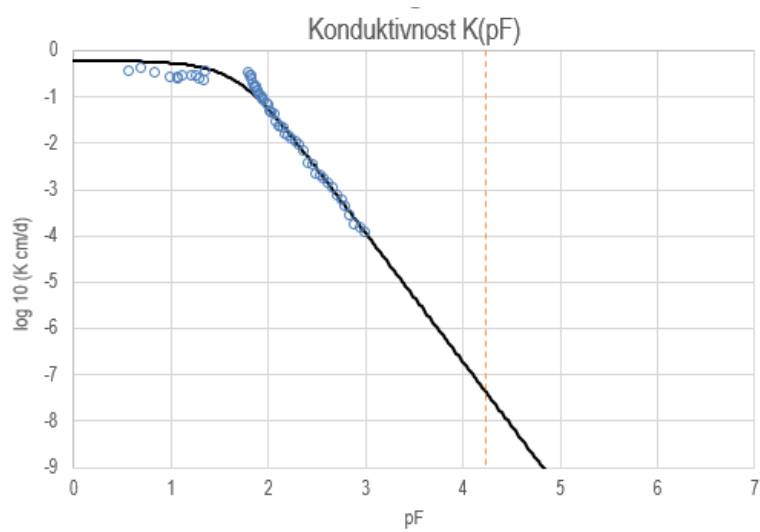
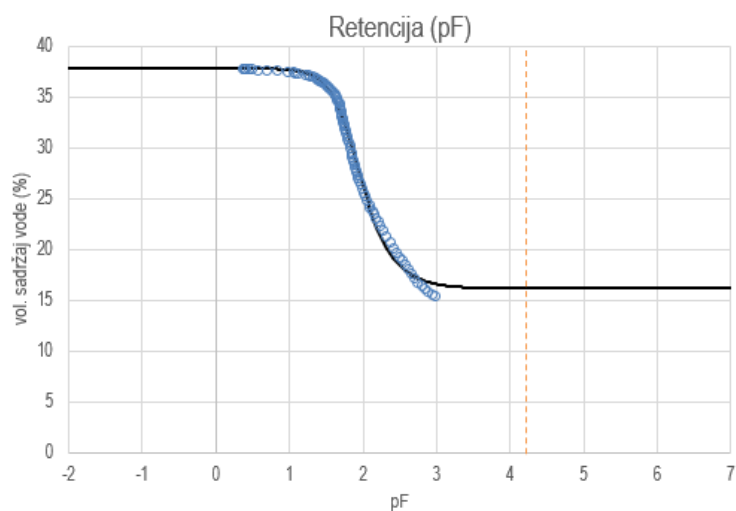


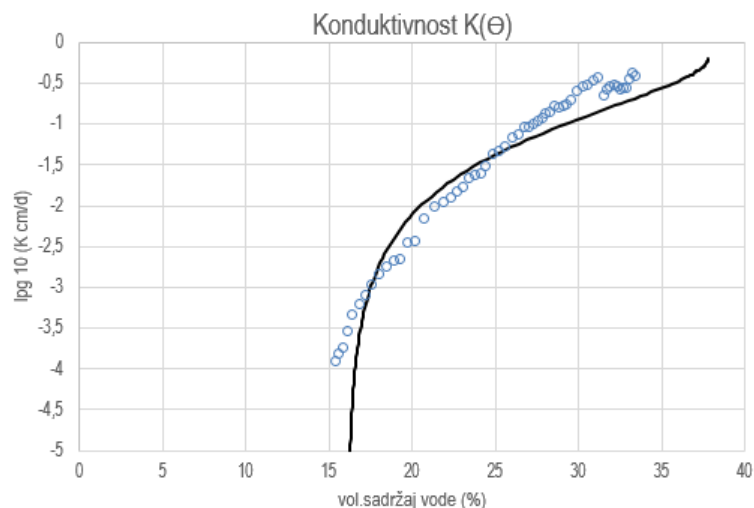
Slika 95. Prikaz retencijskih krivulja tla na lokaciji Baštica na dubini od 5-10 cm





Slika 96. Prikaz retencijskih krivulja tla na lokaciji Baštica na dubini od 20-25 cm





Slika 97. Prikaz retencijskih krivulja tla na lokaciji Baštica na dubini od 35-40 cm

Dobiveni podaci o hidrauličkim parametrima tla (s obzirom na pouzdanost korištenog van Genuchten-Mualemovog modela; tablice 31 i 32) na lokacijama Baštica i Jazbina su korišteni za modeliranje toka vode i pronosa tvari prikazanom u sljedećem poglavlju. Na obje istraživane lokacije je utvrđena vrlo slična vodopropusnost tla od <13 cm na dan, a što ukazuje na slabiju propusnost tla (umjereno mala prema Soil Survey Division Staff, 1993), dok je retencijska sposobnost tla bila viša u tlu sa lokaliteta Jazbina u odnosu na tlo sa lokaliteta Baštica (θ_s , tablice 31 i 32.).

3.3. Primjena numeričkih simulacijskih modela

Za simulaciju toka vode i transporta onečišćivala korišteni su softverski paketi (programi) HYDRUS-1D i HYDRUS-2D (Šimunek i sur., 2006.). Za simuliranje toka vode u jednodimenzionalnoj ravnini korištena je Richardsova jednadžba za Darcyjev tok vode u (ne)saturiranom poroznom mediju:

$$\frac{\partial \theta(h)}{\partial t} = -\frac{\partial q}{\partial z} - S(h) \quad (14)$$

$$\frac{\partial \theta(h)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K(h) \frac{\partial h}{\partial z} + K(h) \right] - S(h) \quad (15)$$

pri čemu θ predstavlja količinu vode u tlu [L^3L^{-3}], h je voda u porama tla [L], K je hidraulička vodljivost nesaturiranog tla [LT^{-1}], z je vertikalna koordinata (pozitivan smjer prema gore) [L], t je vrijeme [T], a S predstavlja vodu koju biljka usvaja [T^{-1}]. Za simuliranje toka u dvodimenzionalnoj je ravnini također korištena jednadžba za Darcyjev tok vode u (ne)saturiranom poroznom mediju:

$$\frac{\partial \theta(h)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[K(h) \left(K_{ij}^A \frac{\partial h}{\partial x_j} + K_{iz}^A \right) \right] - S(h) \quad (16)$$

pri čemu h predstavlja razinu vode u porama tla [L], K označava hidrauličku vodljivost nesaturiranog tla [$L T^{-1}$], K_{ij}^A tenzor je anizotropije [-], x_i je prostorna koordinata [L], z je vertikalna koordinata [L], t je vrijeme [T], dok S predstavlja vodu koju biljka usvaja [T^{-1}].

Navedene jednačbe korištene za rješavanje toka vode u (ne)saturiranom mediju mogu se u općem obliku izraziti kao:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \nabla (K \nabla H) - S_w \quad (17)$$

gdje je θ količina vode u tlu [$L^3 L^{-3}$], K je hidraulička propusnost nesaturiranog tla [$L T^{-1}$], H je hidraulički potencijal tla (eng. *hydraulic head*) [L], S_w izraz označava vodu koju biljka usvaja [T^{-1}], ∇ je operator prostorne promjene (eng. *spatial gradient operator*), t označava vrijeme [T]. Analitički izrazi po van Genuchtenu (1980.) (jednačbe 1 do 4) za retencijske krivulje tla, $\theta(h)$, i hidrauličku propusnost nesaturiranog tla, $K(\theta)$ korišteni su u simulacijama. HYDRUS prostornu diskretizaciju rješava numerički, koristeći Galerkinov tip linearne metode konačnih elemenata (Ern i Guermond, 2004.), dok su vremenske derivacije riješene Crank-Nicolsonovom shemom (Crank i Nicolson, 1947.).

Transport onečišćivala riješen je jednačbom advekcije i disperzije koja se općenito može izraziti:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} + \frac{\partial(\rho s)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D \frac{\partial c}{\partial z} - q c \right) - \emptyset \quad (18)$$

pri čemu je c koncentracija otopine [ML^{-3}], s je adsorbirana koncentracija [MM^{-1}], θ je količina vode u tlu [$L^3 L^{-3}$], ρ je gustoća tla [ML^{-3}], D je koeficijent disperzije [$L^2 T^{-1}$], q je volumni protok [$L T^{-1}$], dok \emptyset predstavlja konstantu brzine kemijske reakcije [$ML^{-3} T^{-1}$].

Za modeliranje pronosa nitrata korištena je jednačba advekcije i disperzije uz pretpostavku da se radi o ne-reaktivnom transportu tvari:

$$\frac{\partial \theta c}{\partial t} = \nabla (\theta D \nabla c) - \nabla (q c) \quad (19)$$

gdje c predstavlja koncentraciju nitrata [ML^{-3}].

Za modeliranje pronosa fosfora i bakra korištena je jednačba advekcije i disperzije uz pretpostavku linearne sorpcije na čestice tla:

$$\frac{\partial \theta c}{\partial t} + \frac{\partial \rho_b s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\theta D_{ij} \frac{\partial c}{\partial x_i} \right) - \frac{\partial (q_i c)}{\partial x_i} \quad (20)$$

gdje c i s predstavljaju koncentraciju nitrata u vodi i tlu [ML^{-3}], a ρ_b specifičnu gustoću tla [ML^{-3}].

Za modeliranje pronosa glifosata korištena je jednačba advekcije i disperzije uz pretpostavku kinetičkih reakcija izoproturona prvog reda u tekućoj fazi i trenutačnu linearnu sorpciju na čestice tla:

$$\frac{\partial(R\theta c)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\theta D_{ij} \frac{\partial c}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial(q_i c)}{\partial x_i} - \mu_l \theta c \quad (21)$$

gdje je R faktor zadržavanja tvari [-], a μ_l degradacija prvog reda u tekućoj fazi (otopini tla) [T⁻¹].

$$R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{\theta} \quad (22)$$

gdje ρ_b predstavlja gustoću tla [M L⁻³], a K_d koeficijent sorpcije [M L⁻¹].

$$K_d = \frac{s}{c} \quad (23)$$

gdje je s adsorbirana koncentracija otopine [M M⁻¹], a c koncentracija otopine [M L⁻¹].

* M – mass (korištene jedinice: mmol za nitrate; mg za bakar i glifosat), L – length (cm), T – time (dani)

Određivanje evapotranspiracije

Potencijalna evapotranspiracija izračunata je na temelju klimatskih podataka s meteoroloških postaja na Jazbini i Baštici koja je služila za unos u model toka vode. Evaporacija s površine tla i transpiracija biljaka izračunana je na dnevnoj bazi primjenom programa CROPWAT (Smith, 1991.) koji se bazira na Penman-Monteithovoj jednadžbi:

$$ET_o = \frac{0.408\Delta(R_n - G) + \gamma \frac{900}{T+23} u_2 (e_s - e_a)}{\Delta + \gamma (1 + 0.34 u_2)} \quad (24)$$

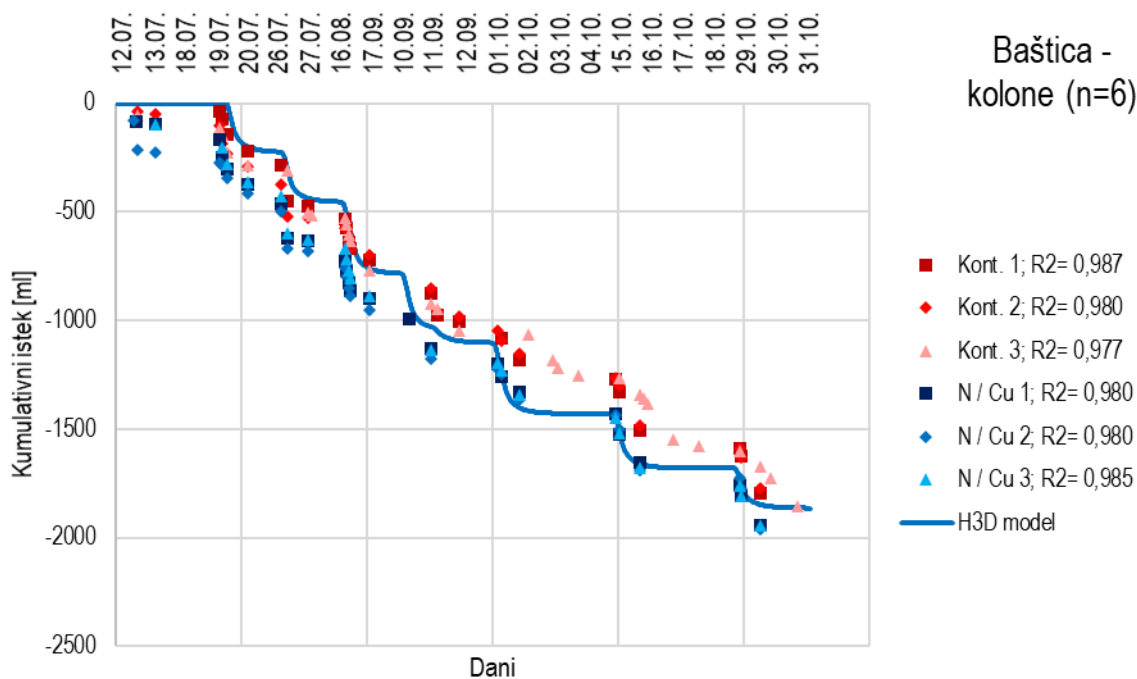
U ovoj jednadžbi ET_o je potencijalna evapotranspiracija [mm dan⁻¹], R_n je neto radijacija na površini kulture [MJ m⁻² dan⁻¹], G je index topline tla [MJ m⁻² dan⁻¹], T je temperatura zraka na 2 m n. m. [°C], u_2 je brzina vjetra na 2 m n. m. [m s⁻¹], e_s je saturirani tlak vodene pare [kPa], e_a je stvarni tlak vodene pare [kPa], $e_s - e_a$ označava razliku saturiranog i stvarnog tlaka pare [kPa], Δ označava nagib tlačne krivulje [kPa °C⁻¹], a γ je psihometrijska konstanta (eng. *psychrometric constant*) [kPa °C⁻¹]. FAO-va Penman-Monteithova jednadžba određuje evapotranspiraciju na temelju hipotetske referentne površine trave. Na temelju standardnih vrijednosti evapotranspiracije u različitim razdobljima godine ili različitim područjima mogu se izračunati vrijednosti stvarne evapotranspiracije za različite kulture, u ovom slučaju vinove loze.

Primjenom HYDRUS modela simulirana je dinamika toka vode i pronosa tvari (nitrati, bakar i glifosat) tijekom razdoblja istraživanja u kontroliranim i realnim (stvarnim) uvjetima na terenu. Za kalibraciju i validaciju modela korišteni su pedološki i hidraulički parametri, podaci prikupljeni senzorima, klimatski podaci i podaci o količinama isteka i koncentracijama pojedinih tvari u tlu i perkolatu. Pri vrhu domene postavljeni su

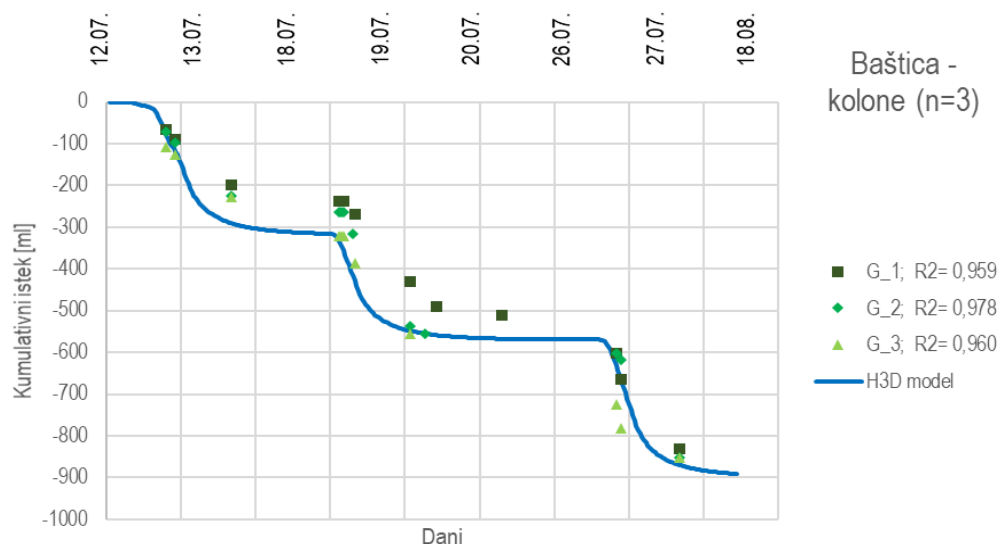
rubni atmosferski uvjeti (eng. atmospheric boundary conditions), uvjeti bez toka (eng. no water flux) su postavljeni lateralno dok su procjedni uvjeti (eng. seepage face) definirani su na dnu domene modela. Početni uvjeti su postavljeni u ovisnosti o stanju vlažnosti tla i koncentracijama pojedinih elemenata.

3.4. Kalibracija i validacija numeričkog modela – kontrolirani uvjeti

Istraživanja su provedena u kontroliranim uvjetima MELILAB-a tijekom 2018., sa kolonama prikupljenim na lokacijama Baštica i Jazbina u tzv. neporušenom stanju tla (struktura tla je jednaka poljskom pokusu) kao bi rezultati istraživanja bili usporedivi sa stvarnim poljskim uvjetima. Metodologija uzorkovanja kolona, tretiranja, mjerenja i analiza je detaljno prethodno opisana u poglavlju metodologija. Kalibracija modela za tok vode i pronos tvari je obavljena za sve varijante (kontrolne i tretirane) odvojeno. Na slikama 98. i 99. je prikazan kumulativni istek perkolata tijekom razdoblja istraživanja iz kolona prikupljenih na lokaciji Baštica iz kojih je vidljiva visoka pouzdanost korištenog modela ($R^2 > 0,95$).

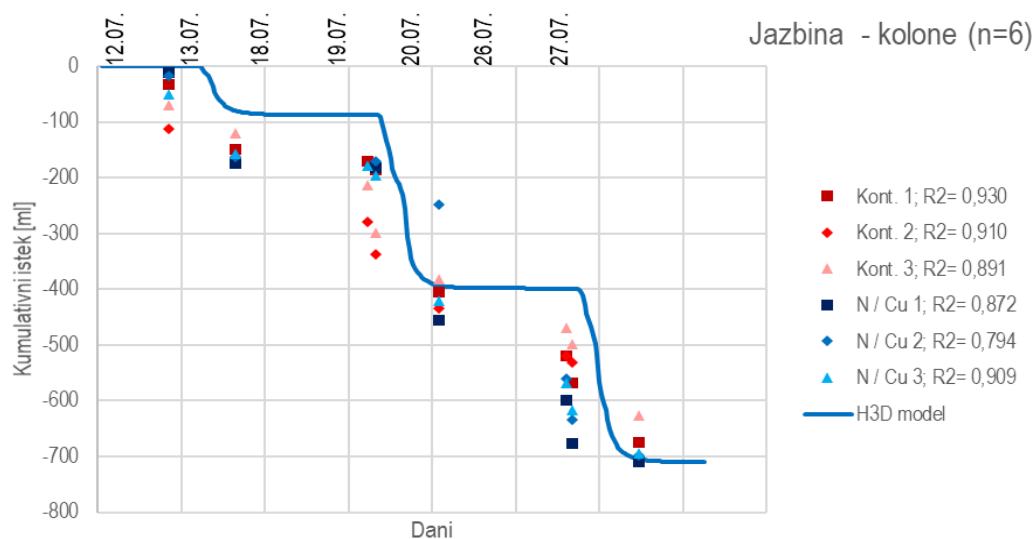


Slika 98. Usporedba prikupljenog kumulativnog isteka perkolata (ml) iz kolona sa lokaliteta Baštica (3 kontrolne i 3 varijante s primjenom N i Cu) i simuliranih vrijednosti dobivenih modelom HYDRUS 3D s indikacijom pouzdanosti modela R²

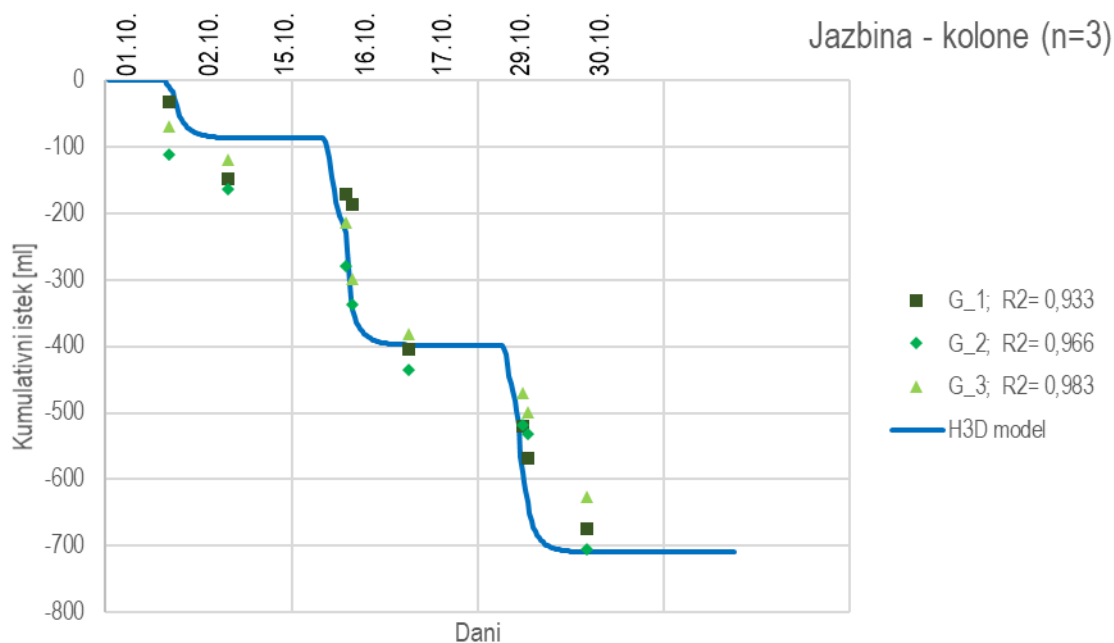


Slika 99. Usporedba prikupljenog kumulativnog isteka perkolata (ml) iz kolona sa lokaliteta Baštica (3 varijante s primjenom glifosata G) i simuliranih vrijednosti dobivenih modelom HYDRUS 3D s indicijom pouzdanosti modela R2

Na slikama 100. i 101. je prikazan kumulativni istek perkolata tijekom razdoblja istraživanja iz kolona prikupljenih na lokaciji Jazbina u kojima je kao i kod lokacije Baštica uočena visoka podudarnost izmjerenih i simuliranih vrijednosti isteka perkolata ($R2 > 0,79$).

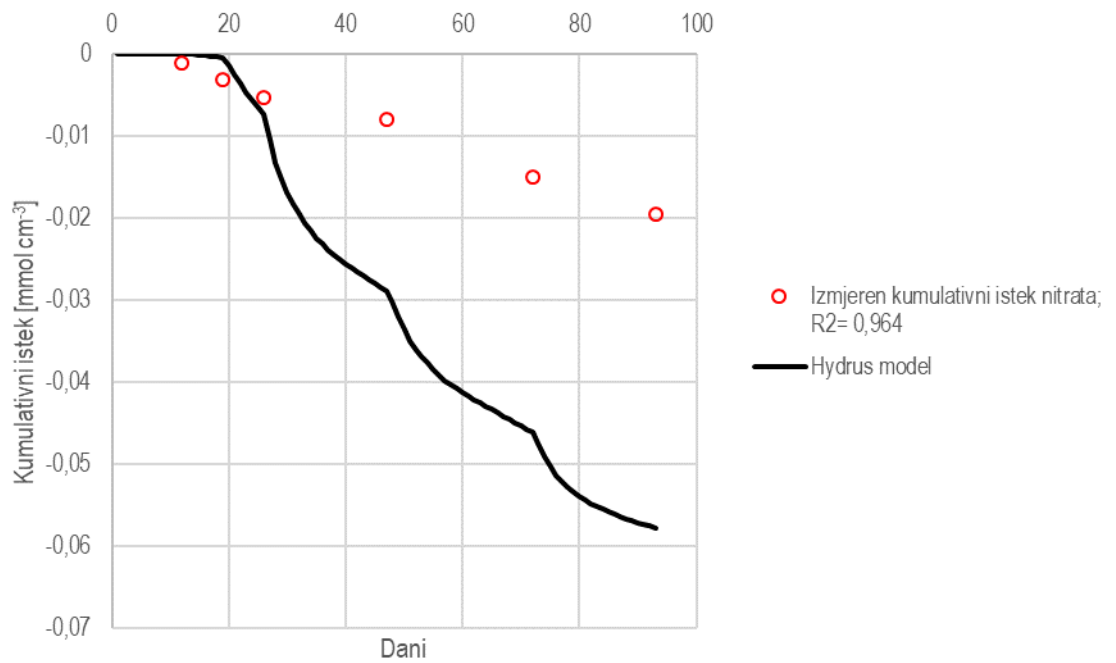


Slika 100. Usporedba prikupljenog kumulativnog isteka perkolata (ml) iz kolona sa lokaliteta Jazbina (3 kontrolne i 3 varijante s primjenom N i Cu) i simuliranih vrijednosti dobivenih modelom HYDRUS 3D s indicijom pouzdanosti modela R2

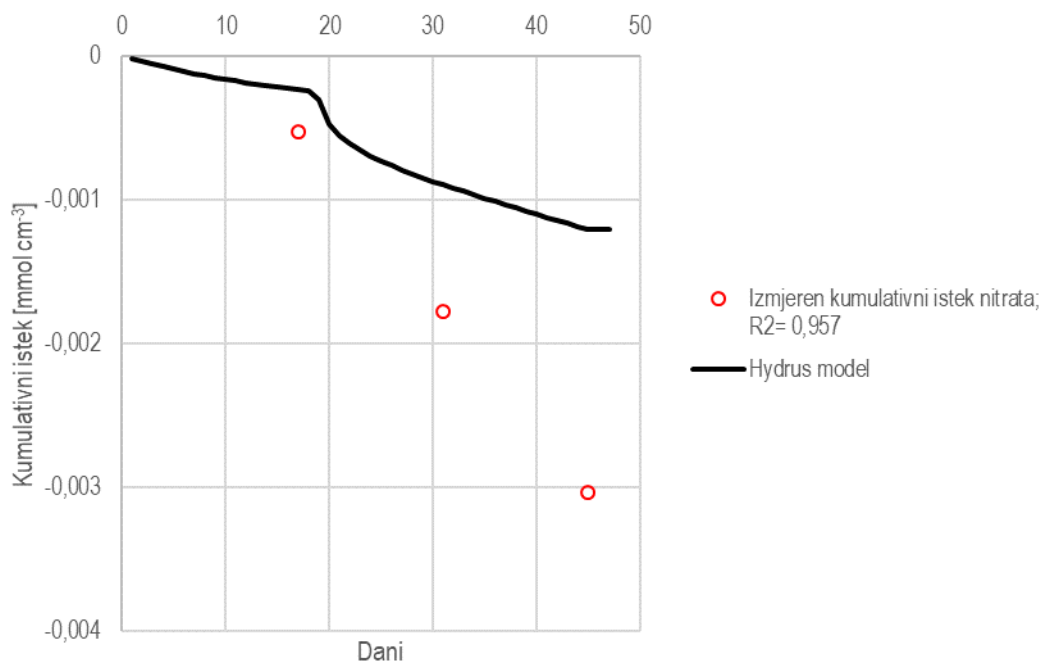


Slika 101. Usporedba prikupljenog kumulativnog isteka perkolata (ml) iz kolona sa lokaliteta Jazbina (3 varijante s primjenom glifosata G) i simuliranih vrijednosti dobivenih modelom HYDRUS 3D s indicijom pouzdanosti modela R2

Nakon uspješne kalibracije modela toka vode sa kolonama tla provedene su simulacije pronosa nitrata za isto vremensko razdoblje u tri ponavljanja kao što je prikazano na slikama 102. za Bašticu i 103. za Jazbinu. U oba slučaja je navedeni model pokazao visoku efikasnost ($R^2 > 0.95$) iako su finalne simulirane kumulativne vrijednosti bile nešto drugačije od izmjerenih. Navedeno odstupanje može biti posljedica nemogućnosti simuliranja nekih mikrobioloških procesa kao što je denitrifikacija.

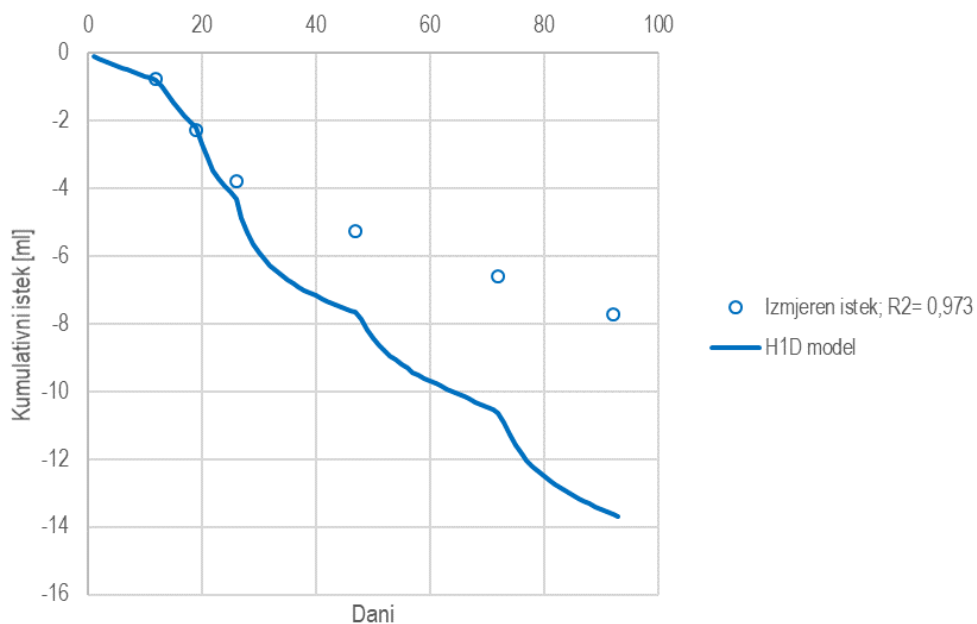


Slika 102. Usporedba kumulativne koncentracije nitrata u perkolata (mmol cm⁻³) iz kolona sa lokaliteta Baštica (3 varijante s primjenom N) i simuliranih vrijednosti dobivenih modelom HYDRUS 3D s indikacijom pouzdanosti modela R2

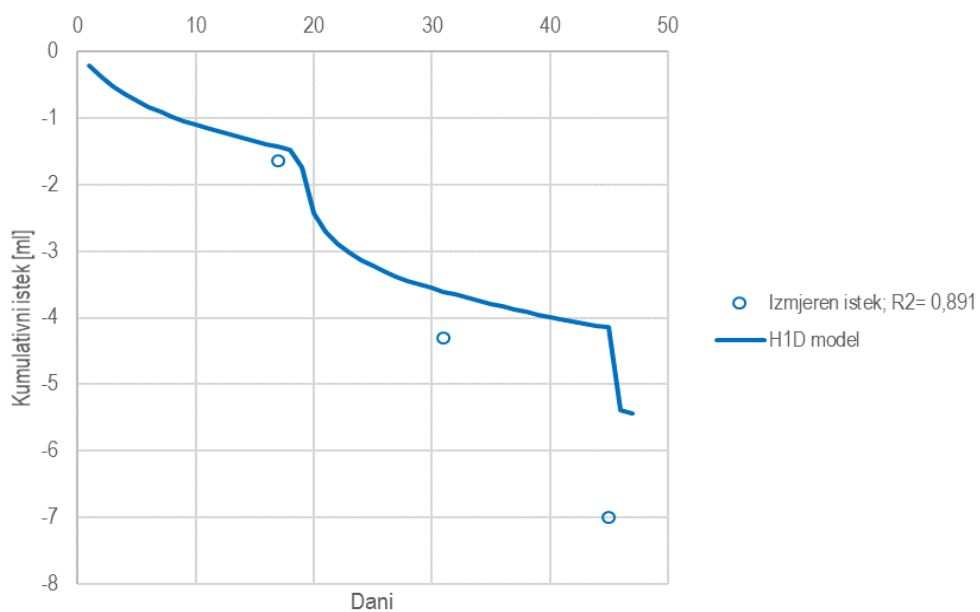


Slika 103. Usporedba kumulativne koncentracije nitrata u perkolata (mmol cm⁻³) iz kolona sa lokaliteta Jazbina (3 varijante s primjenom N) i simuliranih vrijednosti dobivenih modelom HYDRUS 3D s indikacijom pouzdanosti modela R2

Na slikama 104. i 105. je dodatno (zasebno) prikazan kumulativni izmjereni istek perkolata iz koje je analizirana koncentracija nitrata uz visoku podudarnost modela sa izmjerenim podacima.

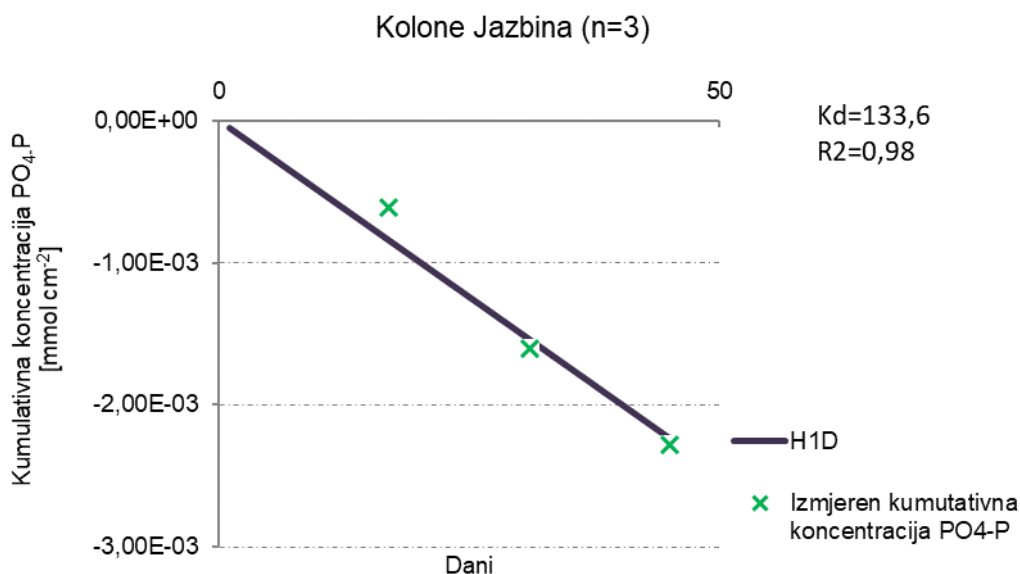


Slika 104. Usporedba kumulativnog isteka perkolata (ml) iz kolona sa lokaliteta Baštica (3 varijante s primjenom N) i simuliranih vrijednosti dobivenih modelom HYDRUS 1D s indikacijom pouzdanosti modela R2



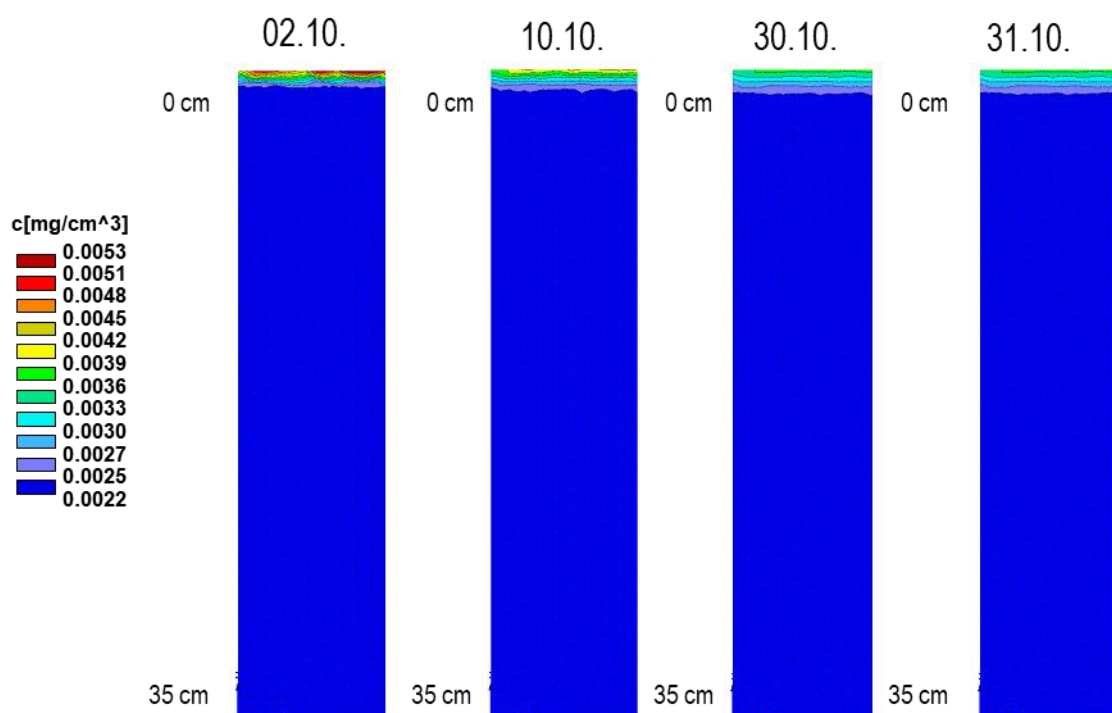
Slika 105. Usporedba kumulativnog isteka perkolata (ml) iz kolona sa lokaliteta Jazbina (3 varijante s primjenom N) i simuliranih vrijednosti dobivenih modelom HYDRUS 1D s indikacijom pouzdanosti modela R2

Na slici 106. je prikazana simulacija pronosa P iz $\text{PO}_4\text{-P}$ u kolonama tla sa lokaliteta Jazbina, pri čemu je korišteno tzv- inverzno modeliranje u H1D programu temeljem poznatih koncentracija P (u tlu, apliciranoj otopini i u perkolatu) te procijenjenog K_d koeficijent sorpcije za P. Nakon provedenih numeričkih simulacija utvrđen je koeficijent sorpcije od $133,6 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, a što je u skladu s prijašnjim istraživanjima. Naime, uobičajene vrijednosti K_d koeficijenta sorpcije se kreću od 19 do $185 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ i ukazuju na vrlo slabu mobilnost P u tlu, te vrlo malu opasnost od onečišćenja podzemnih voda (Kadlec i Wallace, 2008; Kadyampakeni et al., 2017).

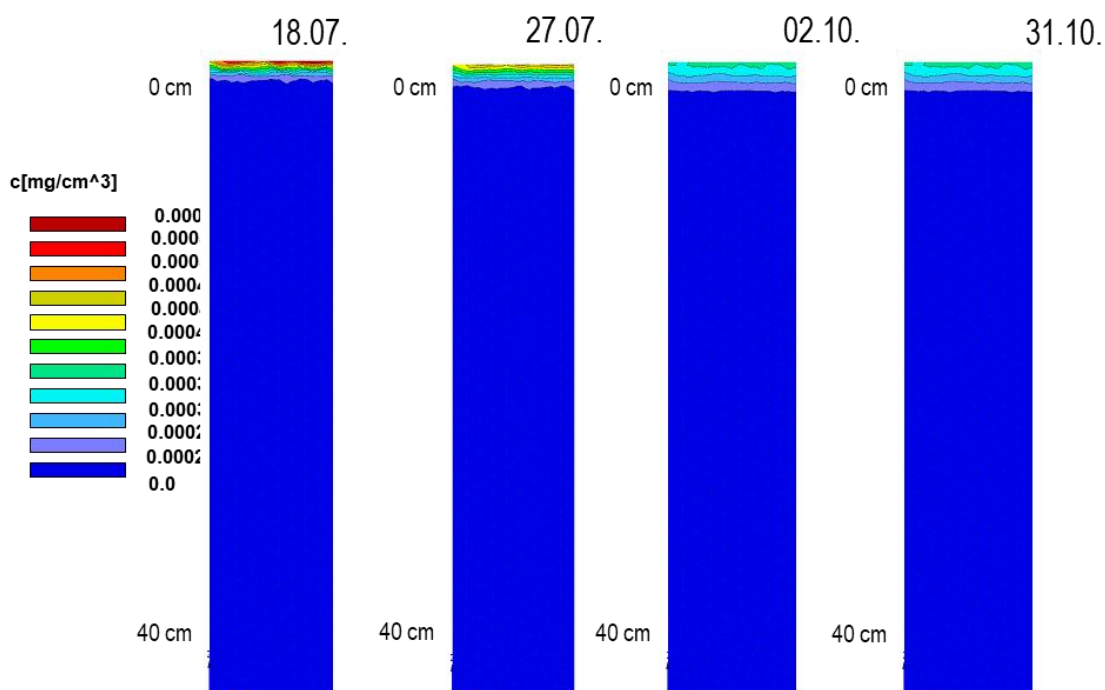


Slika 106. Usporedba kumulativne koncentracije $\text{PO}_4\text{-P}$ u perkolata (mg cm^{-2}) iz kolona sa lokaliteta Jazbina (3 varijante s primjenom P) i simuliranih vrijednosti dobivenih modelom HYDRUS 3D s indikacijom pouzdanosti modela R^2 te numerički dobivenim koeficijentom sorpcije $K_d=133,6 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$

Na slikama 107. i 108. prikazana je distribucija $\text{PO}_4\text{-P}$ u kolonama tla iz koje je vidljivo da je veći dio apliciranog P ostao zadržan u prvih nekoliko cm površine tla i to na obje lokacije istraživanja. Slično je potvrđeno i samim koncentracijama $\text{PO}_4\text{-P}$ u perkolatima kolona, u kojima su iz kolona sa lokaliteta Jazbina dobivene vrlo niske koncentracije, dok su iz kolona sa lokaliteta Baštica koncentracije bile ispod razine detekcije. Navedeno ukazuje na još veće koeficijente sorpcije u tipu tla prisutnom u Baštici te na vrlo malu opasnost od onečišćenja podzemnih voda fosfatima uslijed procjeđivanja.



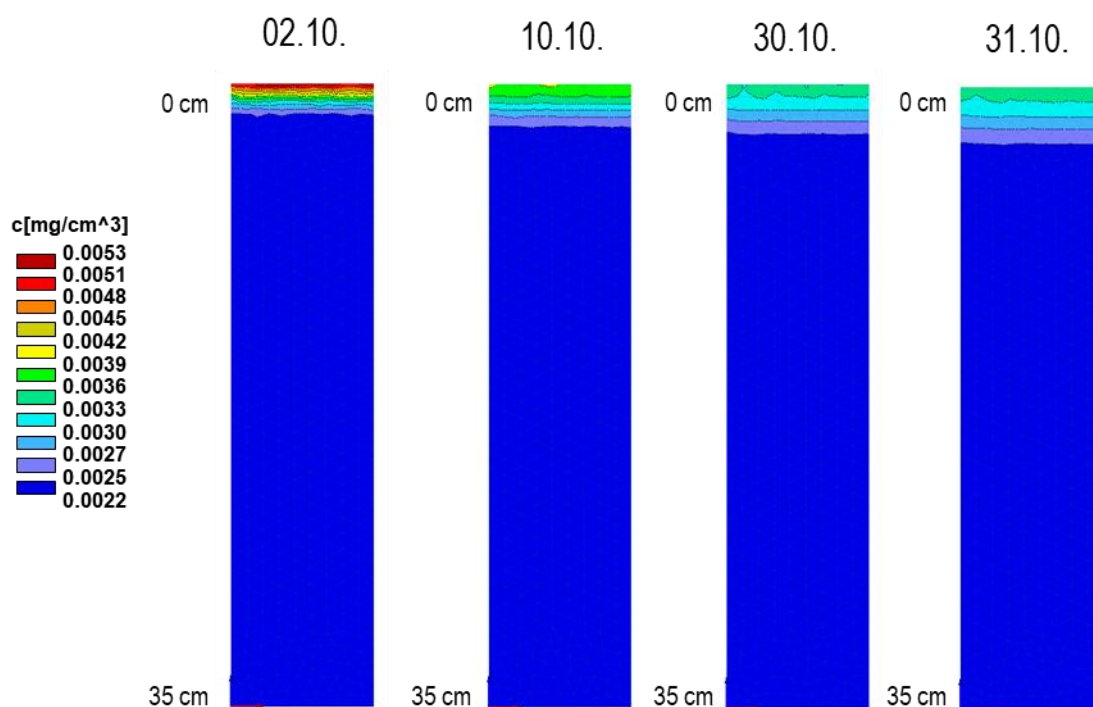
Slika 107. Prikaz distribucije P (mg cm^{-3}) u kolonama tla (Jazbina) simuliranih pomoću HYDRUS 3D modela tijekom trajanja pokusa



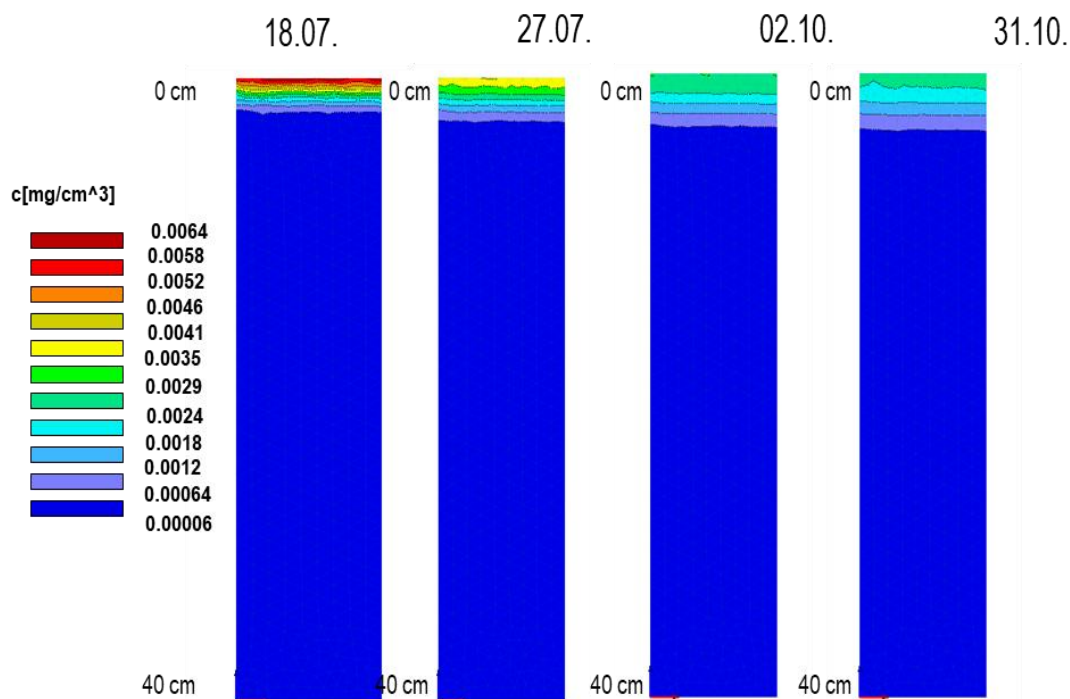
Slika 108. Prikaz distribucije P (mg cm^{-3}) u kolonama tla (Baštica) simuliranih pomoću HYDRUS modela tijekom trajanja pokusa

Nakon uspješne kalibracije modela toka vode i pronosa nitrata i fosfora, u nastavku su prikazane provedene simulacije pronosa bakra i glifosata u kolonama tla.

Distribucija Cu je prikazana pomoću HYDRUS 2D/3D modela za pojedine datume uzorkovanja tijekom istraživanja. U slučaju Cu uslijed visokih koeficijenta sorpcije većina primijenjenih tvari je zadržana u površinskom sloju tla što je prikazano na sljedećim slikama 109. i 110. Visoke vrijednosti koeficijenta sorpcije (K_d Cu Baštica = $36,7 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$; K_d Cu Jazbina = $27,4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) za bakar su potvrđene nakupljanjem bakra u površinskom horizontu tla što je vidljivo iz prikaza po pojedinim datumima. Visoka sorpcija bakra je povezana s fizikalno-kemijskim svojstvima tla na navedenom lokacijama (npr., udio organske tvari, pH).

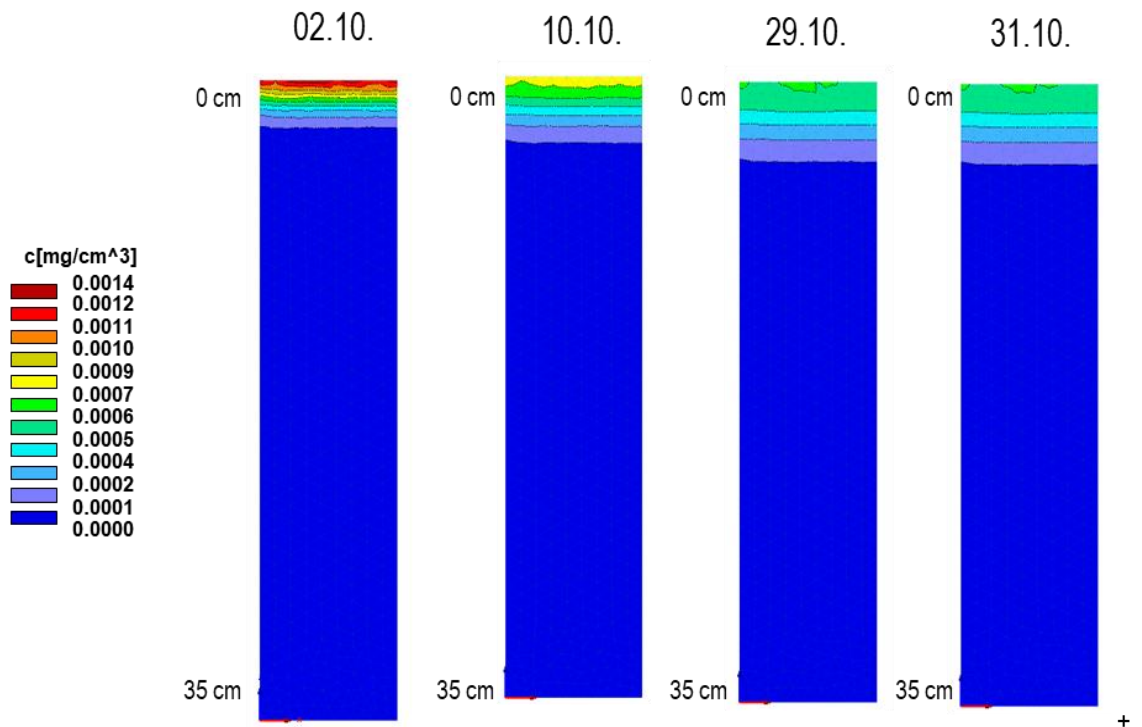


Slika 109. Prikaz distribucije Cu (mg cm^{-3}) u kolonama tla (Jazbina) simuliranih pomoću HYDRUS 3D modela tijekom trajanja pokusa

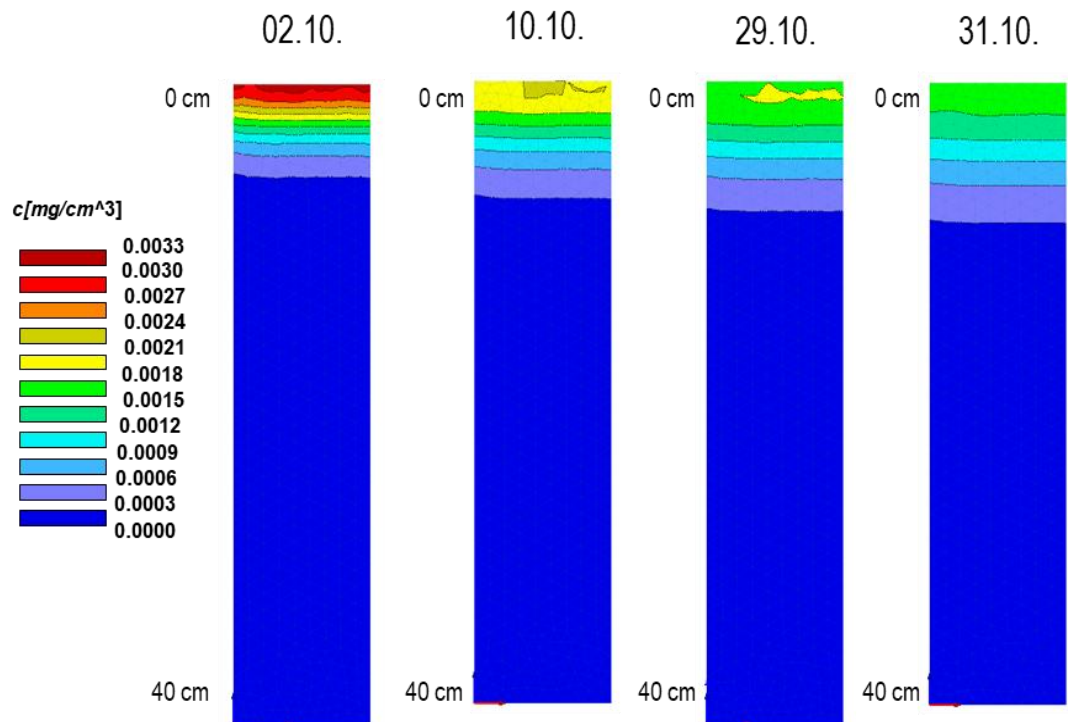


Slika 110. Prikaz distribucije Cu (mg cm^{-3}) u kolonama tla (Baštica) simuliranih pomoću HYDRUS modela tijekom trajanja pokusa

Slično bakru, distribucija glifosata u tlu je bila uvjetovana visokim koeficijentima sorpcije na čestice tla. Modelom nije ukazano na mogućnost ispiranja glifosata, iako treba uzeti u obzir da se je u ovom slučaju simulirao uniformni pronos tvari. Ukoliko postoji mogućnost preferencijalnog toka i transporta u tlu, uslijed pukotina i makro pora treba uzeti u obzir potencijalnu mogućnost transporta do dubljih slojeva tijekom određenih situacija (npr., oborine velikog intenziteta nakon aplikacije glifosata). U tom slučaju klasični modeli toka vode i pronosa tvari bazirani na uniformnim procesima transporta nisu dovoljni te je potrebna primjena zahtjevnijih modela čija kalibracija iziskuje poseban dizajn pokusa. U slučaju primjene glifosata uslijed visokih koeficijenta sorpcije većina primijenjenih tvari je zadržana u površinskom sloju tla što je prikazano na slikama 111. i 112. Visoke vrijednosti koeficijenata sorpcije (K_d G Baštica = 79,79 K_d G Jazbina = 32,28) za glifosat su rezultirale nakupljanjem glifosata u površinskom horizontu tla što je vidljivo iz prikaza po pojedinim datumima. Visoka sorpcija glifosata je povezana s fizikalno-kemijskim svojstvima tla na navedenom lokacijama (npr., teksturni sastav tla, udio organske tvari, pH, koncentracije fosfora u tlu) i značajkama same aktivne tvari. Uz visoku sorpciju glifosata na čestice tla, također treba uzeti u obzir brzinu razgradnje (degradacije) herbicida do njegovog prvog metabolita AMPA (opisano u prethodnim poglavljima). Uz navedene činjenice perzistentnost glifosata i AMPA u tlu ne bi trebala biti značajnija. Povećane koncentracije i opasnost od onečišćenja vodnih resursa je moguća uslijed površinskog otjecanja ili potencijalno preferencijalnim pronosom kod tala koja u svojoj strukturi imaju veći udio makropora.



Slika 111. Prikaz distribucije glifosata (mg cm^{-3}) u kolonama tla (Jazbina) simuliranih pomoću HYDRUS 3D modela tijekom trajanja pokusa

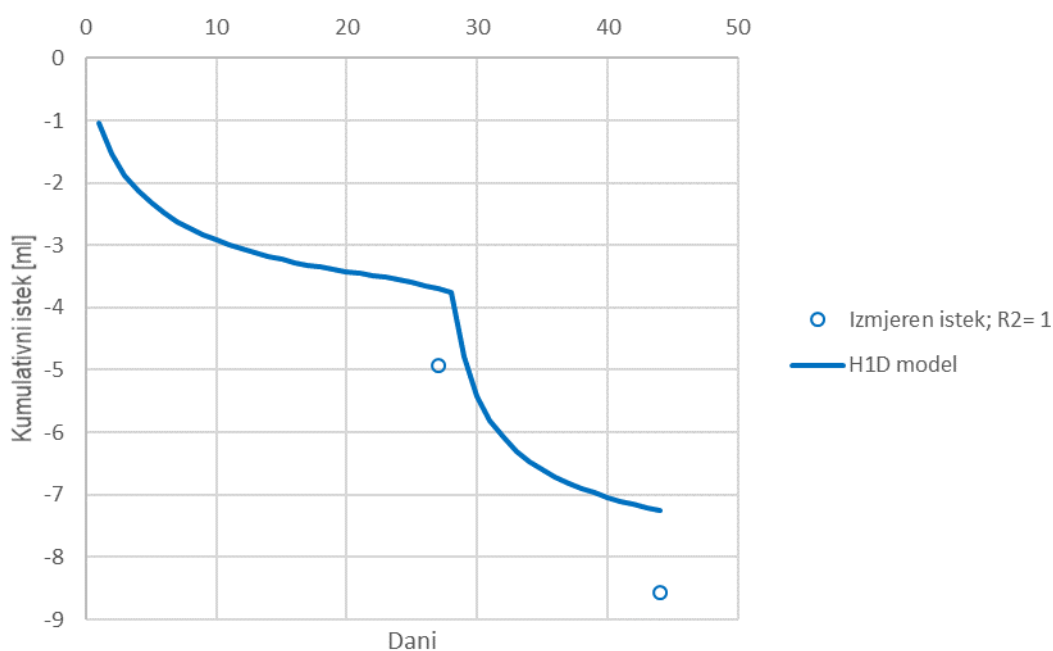


Slika 112. Prikaz distribucije glifosata (mg cm^{-3}) u kolonama tla (Baštica) simuliranih pomoću HYDRUS 3D modela tijekom trajanja pokusa

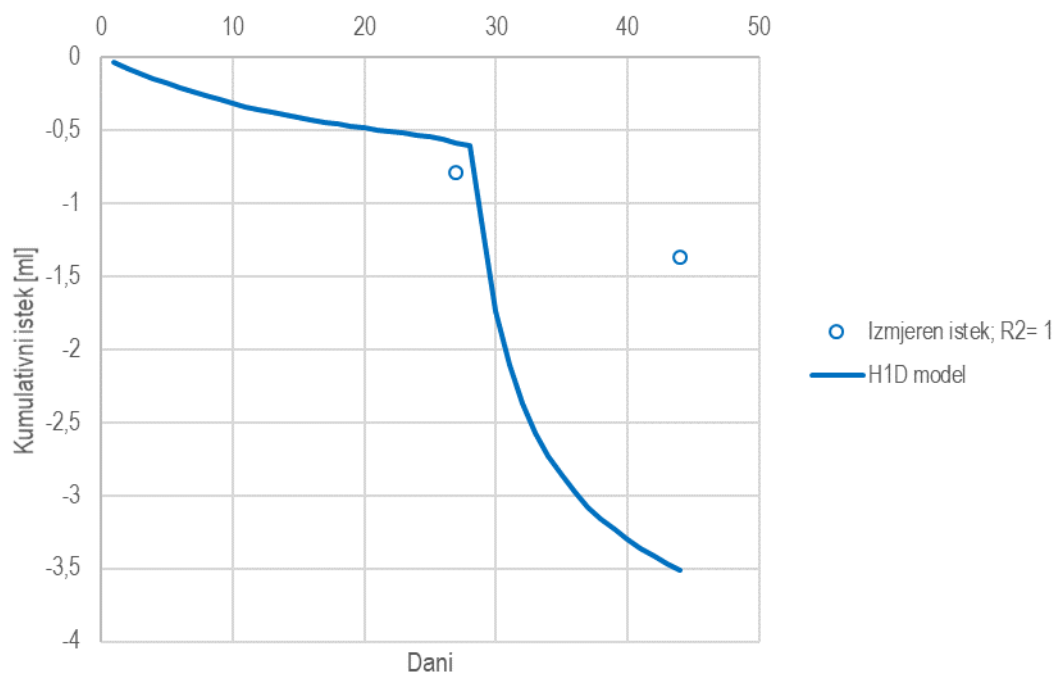
3.5. Kalibracija i validacija numeričkog modela – stvarni uvjeti

U prirodnim (stvarnim) uvjetima istraživanja prikupljeni su podaci o perkolatima lizimetara te kemijskom sadržaju (koncentracijama) pojedinih tvari. Kao input su korišteni klimatski podaci, hidraulički parametri, inicijalne koncentracije (NH_4^+ , NO_3^-) te stanje vlažnosti u trenutku početka simulacija (senzori s terena). Simulacije su provedene za obje lokacije (Baštica i Jazbina). Simulacije stvarnih uvjeta koje uključuju glifosat i bakar su prikazane na kraju ovoga poglavlja. Navedene simulacije nisu ukazale na mogućnost ispiranja glifosata u dublje slojeve tla uslijed njegove vrlo visoke sorpcije i primjene kalibriranih modela ujednačene poroznosti. Model je uspješno kalibriran na temelju volumena perkolata lizimetara i podataka prikupljenih sensorima za relativnu količinu vode i vodni potencijal tla.

Na slikama 113. i 114. su prikazane vrijednosti kumulativnog perkolata lizimetara i simuliranih vrijednosti dobivenih modelom na lokaciji Baštica i Jazbina nakon aplikacije N. U oba slučaja vrlo visoki koeficijenti determinacije ukazuju na pouzdanost modela toka vode kalibriranog temeljem laboratorijskih pokusa ($R^2=1$), te potvrđuju validaciju modela temeljenog na van Genuchten-Mualemovom opisu hidrauličkih parametara i korištenju Richardsove jednadžbe toka vode u nesaturiranom mediju.

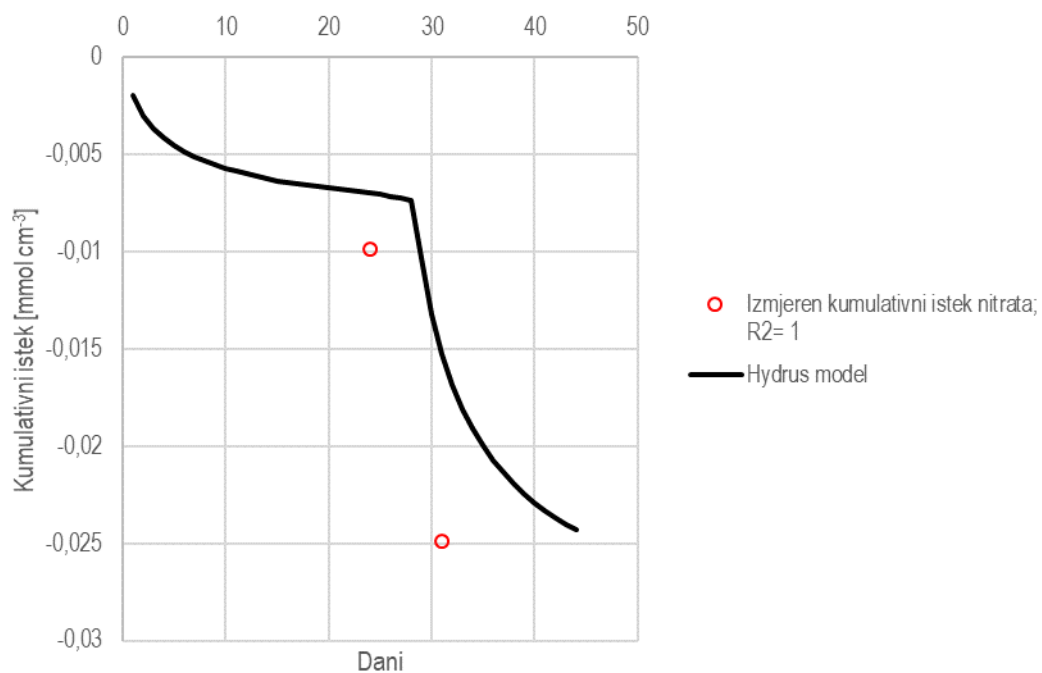


Slika 113. Usporedba kumulativnog perkolata (ml) lizimetara (n=4 lizimetra, nakon N aplikacije) i simuliranih vrijednosti dobivenih modelom HYDRUS 1D s indikacijom pouzdanosti modela R2 s lokacije Baštica

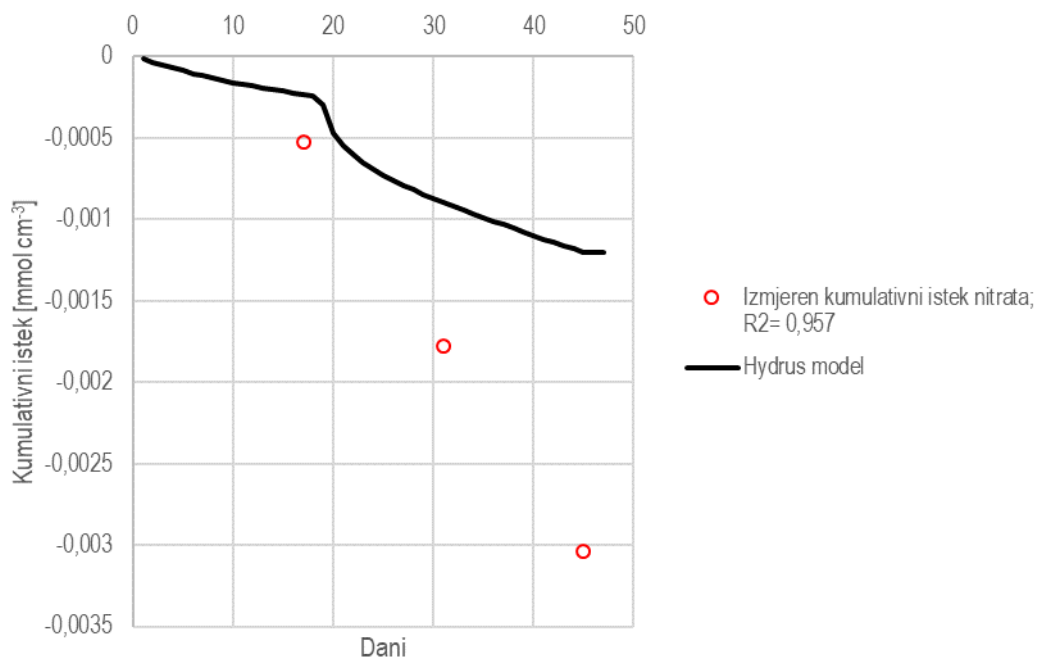


Slika 114. Usporedba kumulativnog perkolata (ml) lizimetara (n=4 lizimetra, nakon N aplikacije) i simuliranih vrijednosti dobivenih modelom HYDRUS 1D s indicijom pouzdanosti modela R2 s lokacije Jazbina

Nakon validacije modela toka vode, validiran je i model pronosa nitrata baziran na jednadžbi advekcije i disperzije. Na slikama 115. i 116. su prikazane vrijednosti kumulativne koncentracije nitrata u perkolatu lizimetara i simuliranih vrijednosti dobivenih modelom na lokaciji Baštica i Jazbina. U oba slučaja vrlo visoki koeficijenti determinacije ukazuju na pouzdanost modela toka vode kalibriranog temeljem laboratorijskih pokusa ($R^2=1$ i $R^2=0,96$), te potvrđuju validaciju modela temeljenog na jednadžbi advekcije i disperzije.

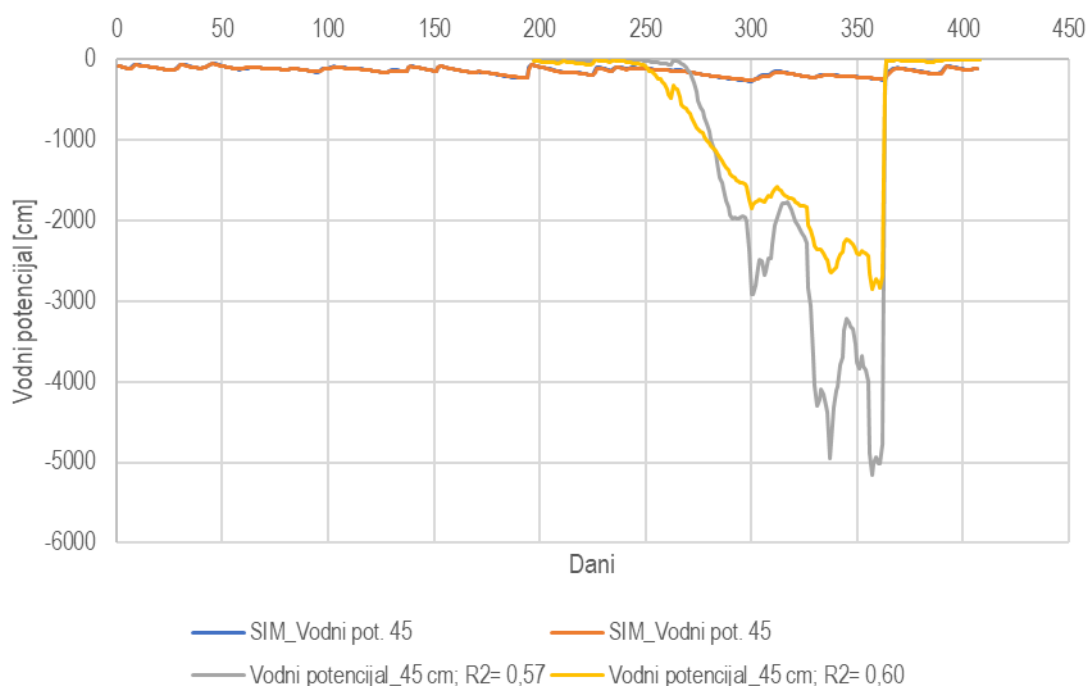


Slika 115. Usporedba kumulativne koncentracije nitrata (mmol cm⁻³) u perkolatu lizimetara (n=4 lizimetra) na lokalitetu Baštica i simuliranih vrijednosti dobivenih pomoću HYDRUS 1D modela s indicacijom pouzdanosti modela R2



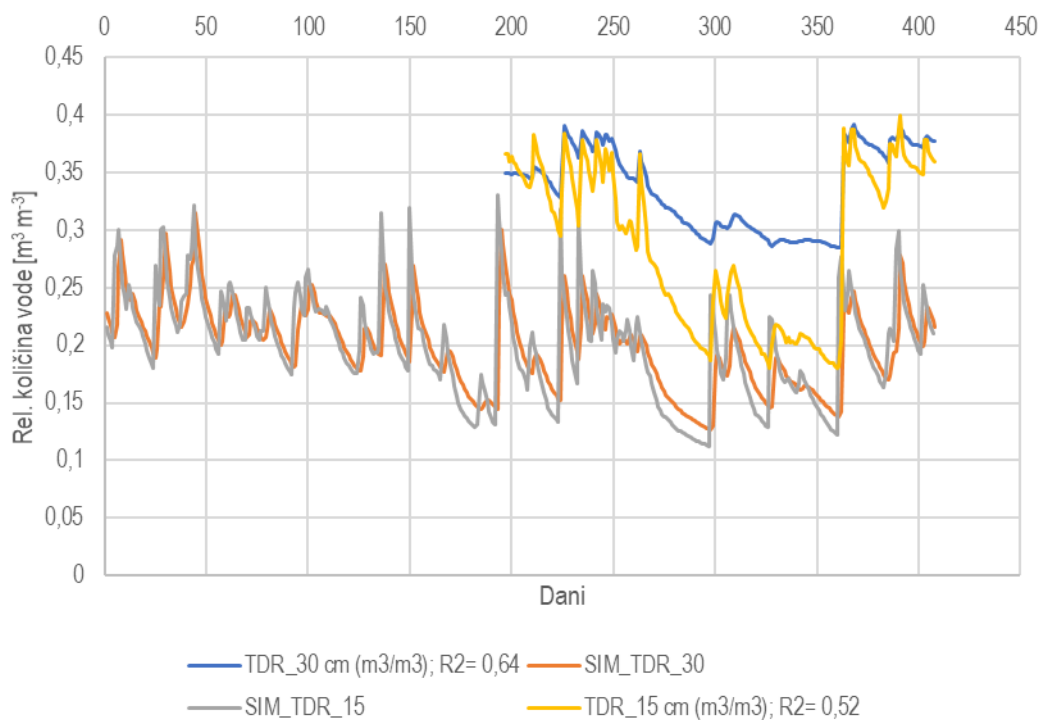
Slika 116. Usporedba kumulativne koncentracije nitrata (mmol cm⁻³) u perkolatu lizimetara (n=4 lizimetra) na lokalitetu Jazbina i simuliranih vrijednosti dobivenih pomoću HYDRUS 1D modela s indicacijom pouzdanosti modela R2

U nastavku su prikazani rezultati o relativnoj količini vode u tlu ($m^3 m^{-3}$) i vodnom potencijalu tla (cm) dobiveni pomoću senzora postavljenih u neposrednoj blizini lizimetara na lokaciji Jazbina i Baštica. Na slici 117. je prikazana distribucija vodnog potencijala tla tijekom razdoblja od svibnja do prosinca 2018. Modelom je uspješno simulirana distribucija vodnog potencijala tla tijekom vlažnog dijela godine, dok je tijekom sušnog dijela godine vidljivo da model nije uspio uspješno slijediti trend. Navedeno može biti posljedica geologije područja i karakteristika dubljih (podpovršinskih) horizonata tla te nejednoličnih uvjeta na padini. Također, vodni potencijal tla je vrlo varijabilan parametar s vrlo velikim rasponom vrijednosti. Međutim, usprkos navedenim ograničenjima koeficijent determinacije je bio 0,60 na vrhu i podnožju padine.

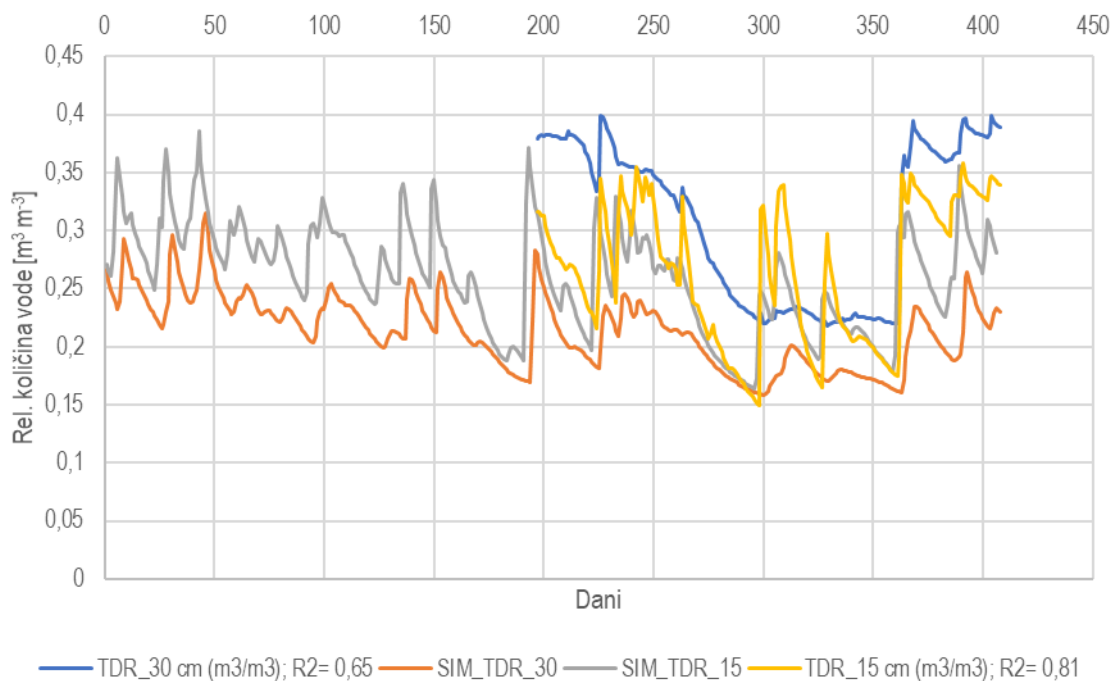


Slika 117. Prikaz vodnog potencijala tla (cm) na podnožju i vrhu vinograda na lokalitetu Jazbina izmjenog pomoću senzora instaliranih na 45 cm dubine i simuliranih vrijednosti pomoću HYDRUS 2D modela

Na slikama 118. i 119. je prikazana dinamika relativne količine vode u tlu na dvije dubine (15 i 30 cm) za dno i podnožje vinograda na lokalitetu Jazbina. U oba slučaja su podaci prikupljeni sensorima pokazivali nešto više vrijednosti vlage tla tijekom razdoblja motrenja u usporedbi s rezultatima dobivenim modelom. U oba slučaja koeficijent determinacije je bio viši od 0,5 što ukazuje na podudarnost simuliranih i motrenih rezultata.

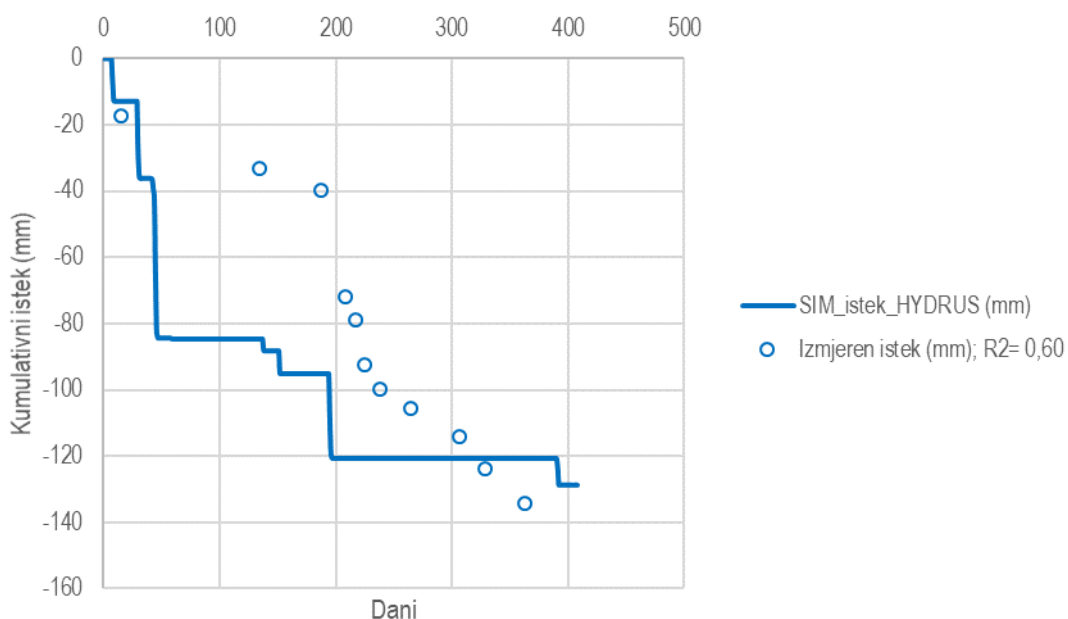


Slika 118. Prikaz relativne količine vode u tlu (m³ m⁻³) na podnožju vinograda na lokalitetu Jazbina izmjenog pomoću senzora instaliranih na 15 i 30 cm dubine i simuliranih vrijednosti pomoću HYDRUS 2D modela



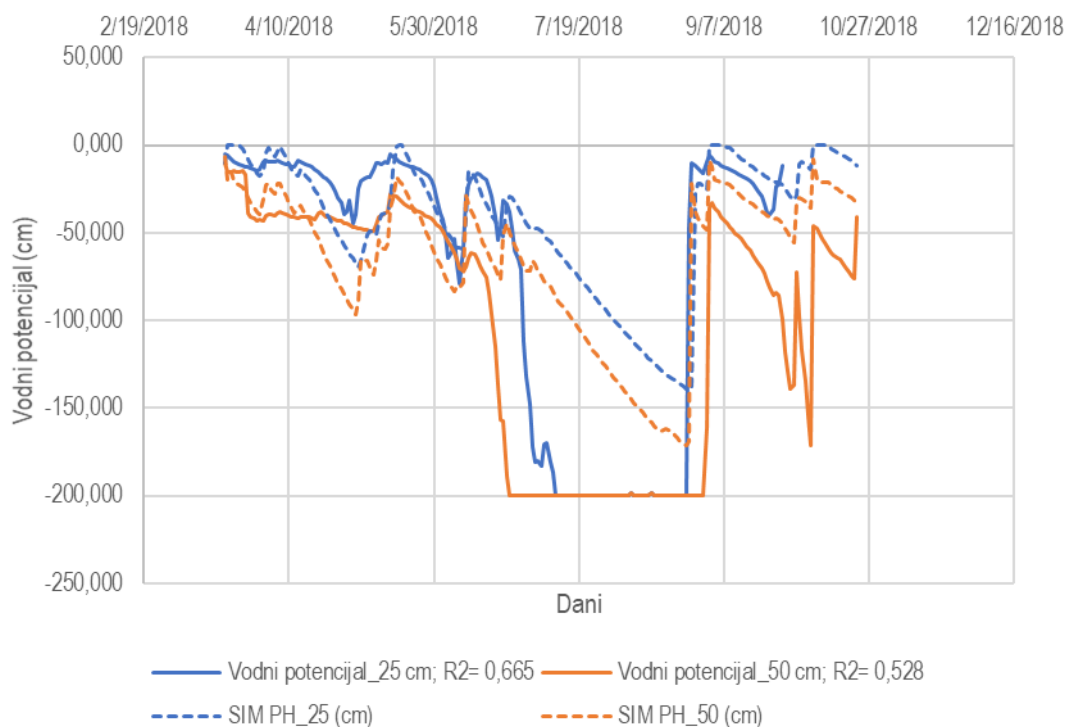
Slika 119. Prikaz relativne količine vode u tlu (m³ m⁻³) na vrhu vinograda na lokalitetu Jazbina izmjenog pomoću senzora instaliranih na 15 i 30 cm dubine i simuliranih vrijednosti pomoću HYDRUS 2D modela

Na slici 120. je dodatno prikazan prosječni kumulativni perkolat lizimetara na lokalitetu Jazbina (n=6) u usporedbi sa modeliranim vrijednostima. Model je uspješno slijedio trend isteka iz lizimetara što je validirano i na prethodnim primjerima.



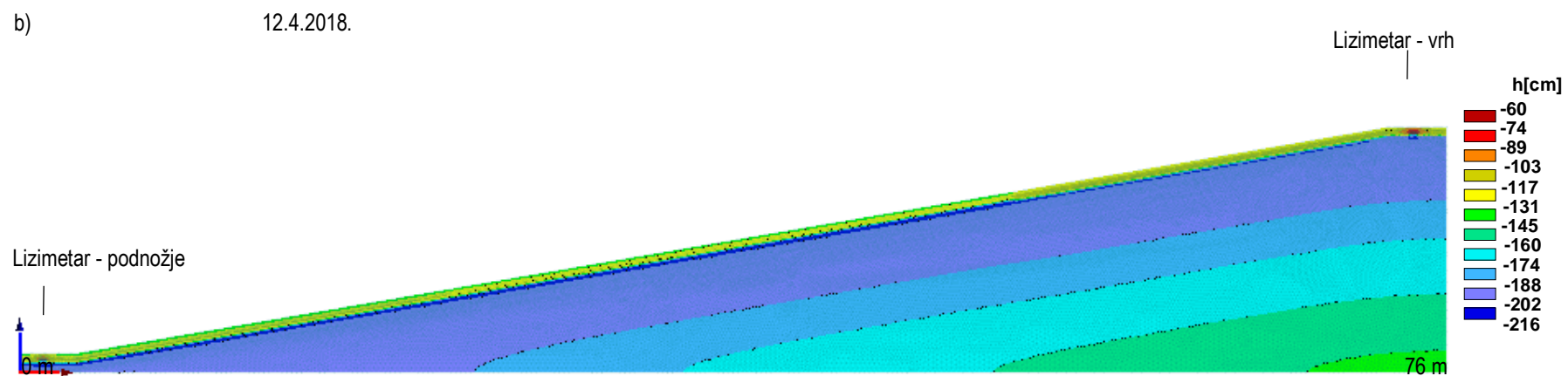
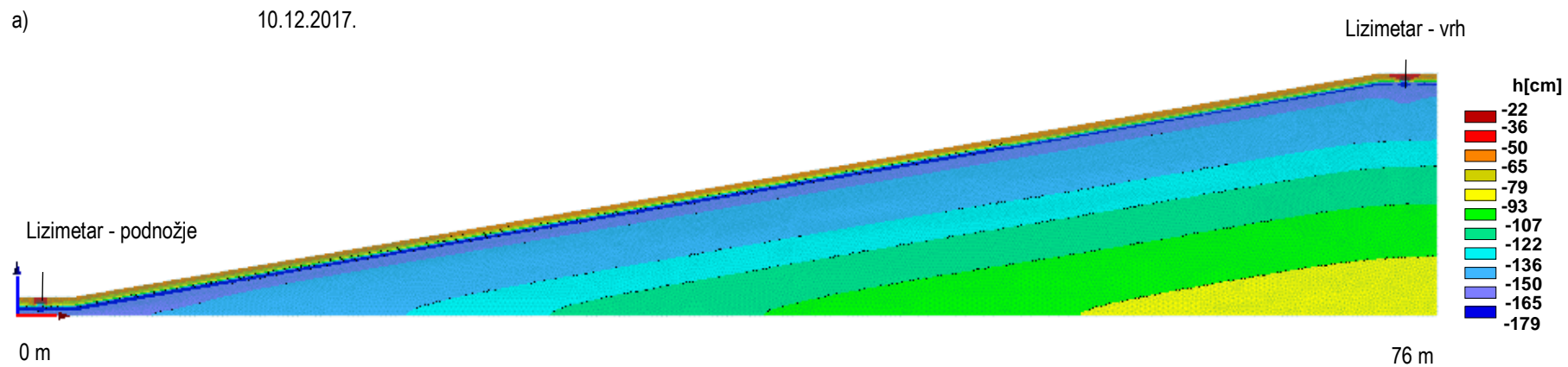
Slika 120. Prikaz kumulativnog perkolata lizimetara (mm) na lokalitetu Jazbina (n=6 lizimetara) i simuliranih vrijednosti pomoću HYDRUS 2D modela

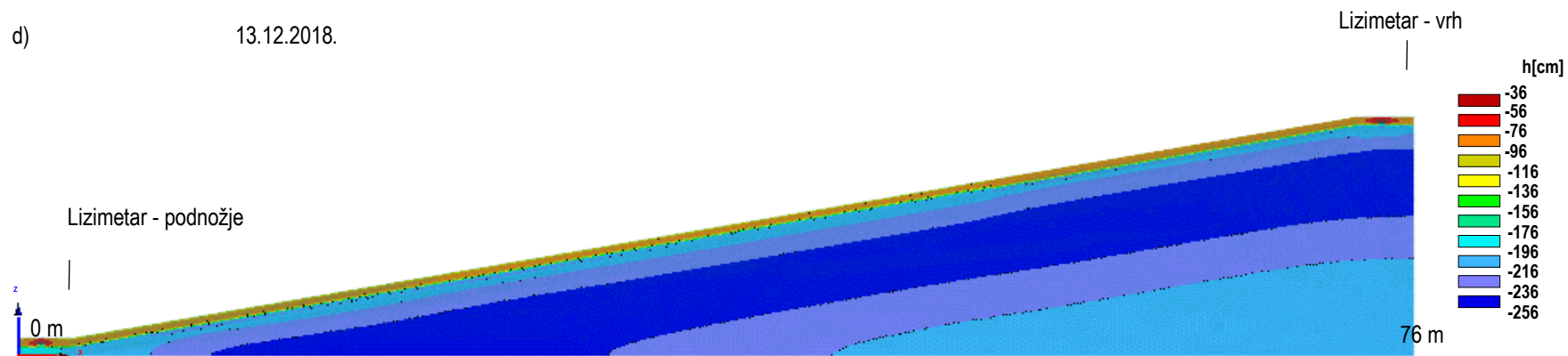
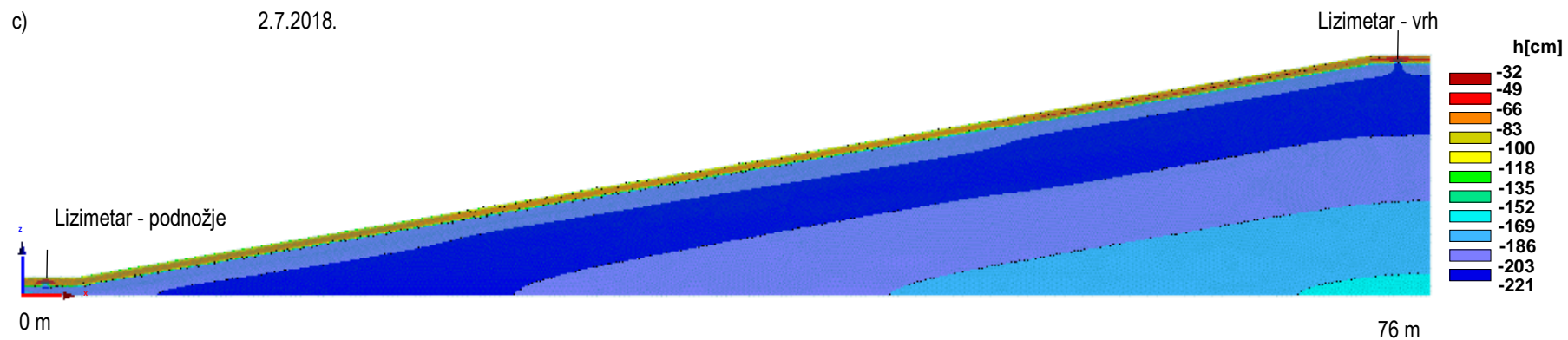
Na slici 121. su prikazane vrijednosti vodnog potencijala tla i simuliranih vrijednosti sa lokaliteta Baštica (dvije dubine). U ovom slučaju je vidljivo da senzori nisu bili u mogućnosti pokriti cijeli spektar stanja vlažnosti tla (npr. tijekom sušnog dijela godine), međutim uspješno su slijedili trendove tijekom vlažnijeg razdoblja godine.



Slika 121. Prikaz vodnog potencijala tla (cm) na lokalitetu Baštica izmjenjenog pomoću senzora instaliranih na 25 i 50 cm dubine i simuliranih vrijednosti pomoću HYDRUS 2D modela

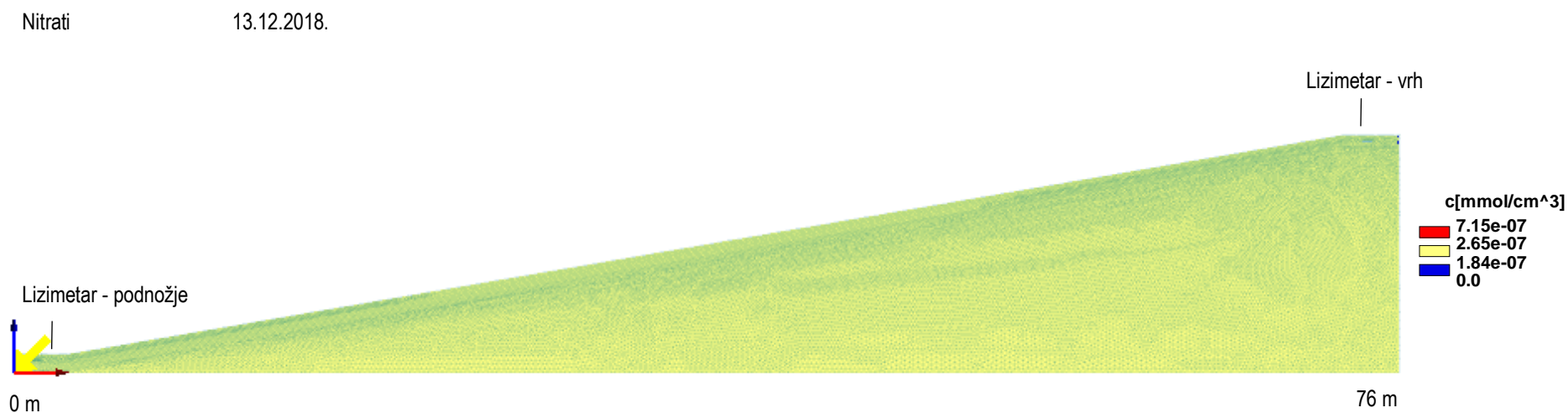
U nastavku je prikazan 2D model lokacije Jazbina sa vinogradom na nagnutom terenu. S obzirom da je na lokaciji Jazbina utvrđena veća heterogenost tla, prisustvo većeg broja procesa (npr. površinsko otjecanje), kao i praćenje većeg broja parametara, izrađen je dodatno 2D model koji uzima u obzir sve navedene parametre. Na slici 122. je prikazana distribucija vodnog potencijala tla tijekom razdoblja istraživanja koji je u direktnoj vezi s stanjem vlažnosti tla i oborinama. Zbijeni podoranični horizont (Btg) je uzrokovao stagniranje vode na površini i površinsko otjecanje uslijed kojeg je došlo do veće akumulacije vode na podnožju padine, a što je u konačnici rezultiralo da lizimetri na podnožju padine imaju povećane količine perkolata.





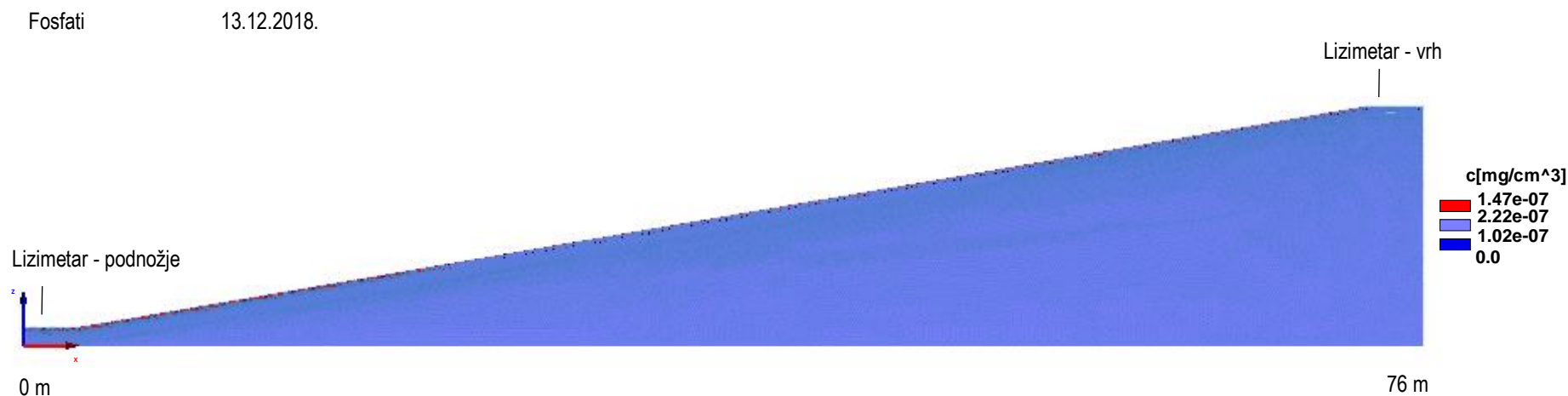
Slika 122. Prikaz distribucije vodnog potencijala tla (cm) na cijeloj dužini padine (76 m) na području Jazbine tijekom razdoblja trajanja poljskog pokusa na različite datume:
 a) 10.12.2017.; b) 12.04.2018.; c) 02.07.2018.; d) 13.12.2018.

Na slici 123. prikazana je distribucija koncentracije nitrata u profilu tla na lokaciji Jazbina. Uslijed nemogućnosti sorpcije nitrata na čestice tla došlo je do procjeđivanja nitrata u dublje slojeve tla, uzrokujući ravnomjernu distribuciju nitrata na cijeloj simuliranoj padini. U ovom slučaju najvažniji parametar predstavljaju hidraulički parametri tla koji su bili uniformni i bili su glavni faktor u procesu restrikcije širenja nitrata. Proširenje poljskog pokusa uz postavljanje dodatnih senzora i uzorkovanje te analizu na više lokacija na padini bi rezultirali većom prostornom rezolucijom i boljim uvidom o distribuciji nitrata na padinskim prostorima. U slučaju nitrata postoji realna opasnost od onečišćenja podzemnih voda čiji je pronos definiran strukturom tla i hidrauličkom propusnošću tla na istraživanoj lokaciji.



Slika 123. Prikaz distribucije nitrata (mmol cm^{-3}) na cijeloj dužini padine (76 m) na području Jazbine tijekom razdoblja trajanja poljskog pokusa na 13.12.2018.

Na slici 124. je prikazana distribucija P (PO₄-P) gdje je vidljivo da je na kraju provedenih simulacija veća koncentracija P utvrđena samo u površinskom horizontu tla, a što je u skladu sa provedenim kontroliranim istraživanjima sa kolonama tla, te je posljedica velike sorpcije fosfata na čestice tla. Uslijed navedenog ostatak padine nije rezultirao većim koncentracijama P.



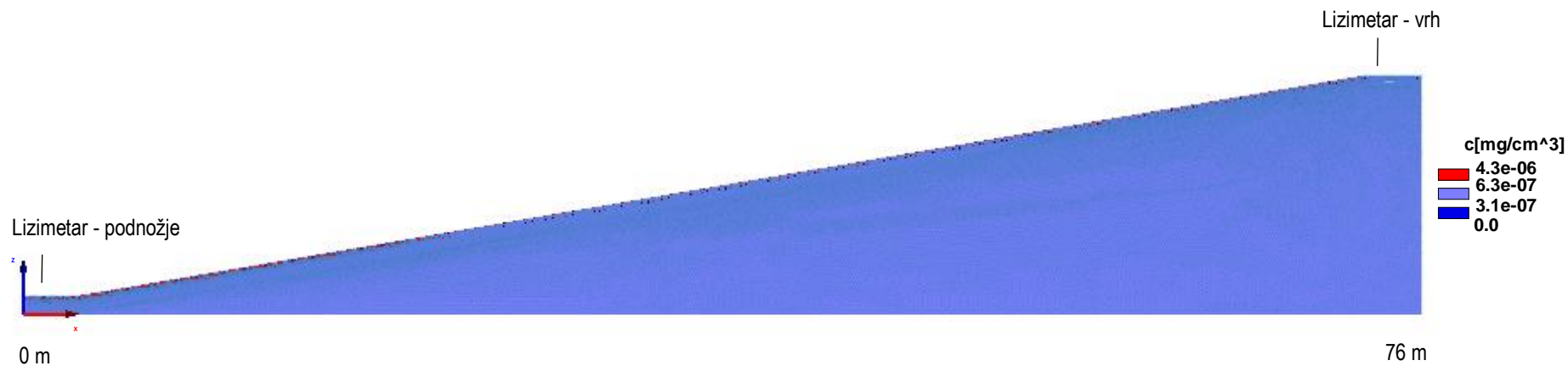
Slika 124. Prikaz distribucije fosfora (P) (mg cm⁻³) na cijeloj dužini padine (76 m) na području Jazbine tijekom razdoblja trajanja poljskog pokusa na 13.12.2018.

Provedenim simulacijama pronosa Cu i glifosata na slikama 125. i 126. vidljiva je njihova veća koncentracija u površinskom sloju tla sukladno rezultatima dobivenim u kontroliranim uvjetima (kolone s tlom – crvena boja). Kao i u prethodnoj raspravi, glavni utjecaj na pronos glifosata i bakra je bila njihova visoka sorpciju na čestice tla. Navedene više koncentracije su prisutne uslijed aplikacije samo u površinskom sloju tla (slabo vidljivo u navedenoj rezoluciji). Kod slike 125. (bakar) vidljive su povišene koncentracije na cijelom profilu s obzirom da je utvrđena prisutnost bakra i u relativno dubljim istraživanim uzorcima horizonata tla, kao i činjenice da bakar (u odnosu na glifosata) nije podložan razgradnji. Kod slike 126. (glifosat) prisutna je povećana koncentracije u površinskom sloju (slabo vidljivo u navedenoj rezoluciji), dok u preostalom dijelu profila nije bio prisutan glifosat, najvjerojatnije uslijed njegove razgradnje. U slučaju primjene fungicida na bazi bakra postoji opasnost od njegovog

nakupljanja u profilu (najviše u površinskom horizontu) tla što je u direktnoj vezi s kemijsko-fizikalnim karakteristikama tla, dok u slučaju glifosata ne postoji opasnost od njegovog nakupljanja u tlu uslijed proces razgradnje do AMPA spoja. Međutim treba obratiti pozornost na mogućnost površinskog otjecanja ili preferencijalnog transporta u slučaju kad su prisutne oborine velikog intenziteta nadugo nakon aplikacije pesticida.

Cu

13.12.2018.



Slika 125. Prikaz distribucije bakra (mg cm^{-3}) na cijeloj dužini padine (76 m) na području Jazbine tijekom razdoblja trajanja poljskog pokusa na 13.12.2018.



Slika 126. Prikaz distribucije glifosata (mg cm^{-3}) na cijeloj dužini padine (76 m) na području Jazbine tijekom razdoblja trajanja poljskog pokusa na 13.12.2018.

4. ZAKLJUČNA RAZMATRANJA

U sklopu ovoga projekta obavljena su istraživanja u stvarnim (poljskim) i kontroliranim (laboratorijskim) uvjetima istraživanja, te modeliranje sa određenim setovima podataka iz poljskih/laboratorijskih istraživanja. Istraživanja u stvarnim uvjetima su provedena u dva potpuno različita agroekološka uvjeta i to u:

1) kontinentalnim uvjetima lokacije Jazbina (od 11. 2017. do 01.2019.), u vinogradu (20 godina starosti, sorte Pinot bijeli) smještenom na južnim padinama Zagrebačke gore koju karakterizira prosječna višegodišnja (1981.-2018.) temperatura zraka od 11,4°C i suma oborina od 855 mm, zatim vrlo razvijeni reljef (relativni nagib oko 20%) sa antropogenim rigolanim semiterestričkim vitisolom (podtipa: iz pseudogleja na padinama obronaka, varijetet: plitko rigolano) sa praškasto-ilovastim Ap horizontom (0-50/75 cm) i praškasto-glinastim podpovršinskim Btg horizontom (50/75-85/100 cm), i

2) mediteranskim uvjetima lokacije Baštica (od 03. do 10.2018.), u vinogradu (10 godina starosti, autohtone dalmatinske sorte) smještenom u primorskom pojasu zadarskog zaleđa (Ravnih Kotara), kojeg karakterizira prosječna višegodišnja (1981-2018) temperatura zraka od 15,5°C i suma oborina od 879 mm, zatim vrlo ujednačen i blag reljef (bez izraženijeg nagiba) sa terestričkim, humusno-akumulativnim rigolanim vitisolom razvijenim iz rendzine na kvartarnim pjeskovitim naslagama (slabije površinski oglejen) sa pjeskovito-ilovastim Ap horizontom (0-75 cm) i pjeskovito-glinastim podpovršinskim AC horizontom (75-125 cm).

Praćenje prostorne i vremenske distribucija pronosa agrokemikalija u stvarnim agroekološkim uvjetima Jazbine i Baštice je provedeno pomoću tzv. gravitacijskih lizimetara, postavljenih u pedološkim profilima na dubini od 50 cm. Aplikacijom agrokemikalija iznad lizimetara (100 kg N/ha; 100 kg P₂O₅/ha; 25 mg Cu/kg tla; 2,88 kg glifosata/ha) tijekom perioda istraživanja su utvrđene znatne razlike u vertikalnoj distribuciji (pronosu) pojedinih supstanci kroz solum tla, kao i u njihovom sadržaju u procjednim vodama (perkolatu lizimetara), kako između pozicija istog vinograda (vrh i podnožje padine vinograda), tako i između lokacija (Jazbina i Baštica). Primjerice, na lokaciji Jazbina, gnojidba je rezultirala akumulacijom sulfata za 12%, fosfata za 8,3%, bakra za 62,3% i nitrata za 86% (u plićem sloju do 20 cm dubine), odnosno sulfata za 6%, bakra za 6% i nitrata za 57%, dok se smanjila akumulacija fosfata za 3,7% (u dubljem sloju od 20-40 cm). Na lokaciji Jazbina, na vrhu vinograda, ukupan volumen perkolata koji se procijedio kroz solum tla je iznosio 20,4 L/lizimetru, a ukupna količina hranjiva koja se procijedila u lizimetar nakon gnojidbe je iznosila 108,6 mg nitrata, 11,95 mg fosfata, 377,3 mg sulfata, 820 µg bakra, dok je na podnožju vinograda ukupan volumen perkolata iznosio 39,8 L/lizimetru, a ukupna količina hranjiva koja je dospjela u lizimetar nakon gnojidbe je iznosila 63,8 mg nitrata, 8,63 mg fosfata, 628,4 mg sulfata i 726 µg bakra.

Uspoređujući koncentracije nitrata, bakra i sulfata u perkolatima lizimetara na vrhu i podnožju vinograda sa Uredbom o standardu kakvoće voda, može se konstatirati da su one bile ispod maksimalno

dopuštenih koncentracija (MDK), dok su koncentracije fosfata u gotovo 50% uzoraka u perkolatima lizimetara na vrhu i podnožju vinograda bile iznad MDK (0,3 mg/L).

Glifosat i njegov metabolit AMPA određivani su također u horizontima tla iznad lizimetra, kao i u perkolatu lizimetara. Međutim, u tzv. početnom stanju (prije aplikacije herbicida) glifosat nije detektiran, a AMPA je utvrđen u svim slojevima do 30 cm dubine, dok je po završetku istraživanja glifosat detektiran u gotovo svim slojevima, a najviše u prvih 10 cm dubine, što ukazuje na njegov izražen potencijal površinskog zadržavanja (vezivanja) u istraživanom tipu tla. Isti trend zadržavanja u tlu utvrđen je i kod AMPA-e, čiji su udjeli u svim slojevima tla bili viši od udjela glifosata. Međutim, najviši udjel AMPA-e određen je u površinskom sloju (do 10 cm), koji je ujedno bio najviše obogaćen organskom tvari, a što upućuje na važan utjecaj biorazgradnje glifosata u tlu. U perkolatima lizimetara rezidui glifosata detektirani su do 45. dana nakon aplikacije. Također, uvjetovano nagibom terena, glifosat je češće i u višim koncentracijama utvrđivan u lizimetrima na podnožju vinograda nego na vrhu vinograda. Najviše koncentracije glifosata (1,4-1,6 µg/L) određene su u periodu nakon intenzivnih oborina, dok AMPA nije bio detektiran u niti jednom uzorku perkolata.

Na lokaciji Baštica, gnojidba je također rezultirala povećanom akumulacijom fosfata za 2,6%, bakra za 117% i nitrata za 220% (u plićem sloju), odnosno sulfata za 39%, bakra za 22% i nitrata za 382% (u dubljem sloju), dok je u dubljem sloju zabilježeno smanjenje akumulacije fosfata za 0,4%. Na lokaciji Baštica ukupan volumen perkolata koji se procijedio kroz solum tla je iznosio 13,7 L/lizimetru, a ukupna količina hraniva koja se procijedila u lizimetar nakon gnojidbe i nakon oborina je iznosila 2474 mg nitrata, 431,3 mg sulfata, 13,2 mg fosfata i 978,3 µg bakra.

Uspoređujući koncentracije određenih hranjiva sa Uredbom o standardu kakvoće voda može se konstatirati da su koncentracije nitrata (za 281%) i fosfata (za 249%) bile iznad MDK, a koncentracije sulfata i bakra su bile ispod MDK. Međutim, za razliku od Jazbine, tragovi glifosata u tlu Baštica detektirani su samo u površinskom sloju tla do 10 cm dubine, što upućuje na slabo zadržavanje glifosata u teksturno lakšem pjeskovitom tlu te na utjecaj organske tvari u adsorpciji glifosata. Mikrobiološka aktivnost pridružena organskoj tvari površinskog tla može biti razlog nalaženja većih udjela AMPA-e koji se u toj zoni tla zadržao iz prethodnih tretmana zaštite vinograda. U perkolatu lizimetara glifosat je bio detektiran između 25. i 40. dana nakon aplikacije. Međutim, koncentracije glifosata 25. dan nakon aplikacije bile oko 150 puta više od koncentracija određenih u perkolatu lizimetara iz Jazbine, unatoč tomu što je u istraživanom razdoblju u Bašticu izmjerena dvostruko manja količina oborina u odnosu na Jazbinu. Razlog veće mobilnosti glifosata kroz solum tla Baštica i njegova pojačana detekcija u procjednim vodama donekle su bili očekivani zbog relativno lakše pjeskovito-praškaste teksture tla u usporedbi s težim praškasto-glinovitim tlom iz Jazbine.

Praćenjem dinamike i kemijskog sastava površinskog otjecanja provedeno je samo u agroekološkim uvjetima Jazbine zbog razvijenog vinogradarskog terena. Utvrđeno je da različiti intenziteti i količina oborina bitno utječu na intenzitet površinskog otjecanja (od 5 do >22%) kao i na sadržaj agrokemikalija u slivnim površinskom oborinskim vodama vinograda. Primjerice, nakon gnojidbe sadržaj nitrata je dosegao i gotovo

70 mg/l (MDK 50 mg/l), fosfata 31 mg/l (MDK 0,3 mg/l) i sulfata 74 mg/l (MDK 250 mg/l) u vodama površinskog otjecanja. Nadalje, u istim uvjetima pri aplikaciji herbicida glifosata (2,88 kg/ha) u slivne površinske vode sa vinograda je dospjelo manje od 0,5% ukupno dodanog glifosata, a masa ispranog glifosata u slivnim oborinskim vodama statistički je značajno ovisila o količini oborina. Rezidue glifosata detektirane u vodi površinskog otjecanja ukazuju na relativno visoku razinu potencijala prijenosa glifosata po površini tla erozijom te moguće onečišćenje vodnih resursa. U skladu s navedenim, a s obzirom na agroekološke uvjete lokaliteta (povremeno izraženije i intenzivnije padaline, duboko obrađena antropogenizirana tla sa nagnutim pozicijama) nužno je agrotehničke mjere gnojidbe i zaštite bilja od bolesti/štetnika provoditi sukladno načelima dobre poljoprivredne prakse kako bi se smanjio/izbjegao rizik onečišćenja vodnih (i ostalih okolišnih) resursa agrokemikalijama.

Praćenjem prostorne i vremenske distribucija pronosa agrokemikalija u laboratorijskim uvjetima pomoću kolona tla iz vinograda Jazbina i Baštica utvrđene su također znatne razlike u vertikalnoj distribuciji (pronosu) pojedinih supstanci kroz kolonu tla kao i u njihovom sadržaju u procjednim vodama nakon simuliranih oborinskih događaj. Nakon aplikacije agrokemikalija na vrh kolona (100 kg N/ha; 100 kg P₂O₅/ha; 25 mg Cu/kg tla; 2,88 kg glifosata/ha), u narednom periodu na kolone je u više navrata apliciran određeni volumen destilirane vode kako bi se simulirali oborinski događaji. Primjerice, u kolonama sa lokacije Jazbina, nakon simuliranih oborina u tri navrata (između 11,4 i 17 mm), volumen perkolata se kretao u rasponu od 144 ml (72% od ukupno simuliranih oborina) do 269,3 ml (89% od ukupno simuliranih oborina). Od ukupno dodanog sadržaja agrokemikalija, tijekom istraživanja u prosijeku se po koloni procijedilo 83 mg (21,2%) nitrata, 0,55 mg (0,233%) fosfata i 96,02 mg (28,2%) sulfata. Uspoređujući koncentracije agrokemikalija u perkolatima kolona sa Uredbom o standardu kakvoće vode utvrđeno je da su koncentracije nitrata, fosfata i sulfata u kontrolnim uzorcima bile ispod MDK, dok su u uzorcima tretmana koncentracije povremeno prelazile MDK i to za 158% (fosfati) i 130% (nitrati).

U kolonama sa lokacije Baštica nakon simuliranih oborina u 5 navrata (između 14 i 20 mm), volumen perkolata se kretao u rasponu od 67,5 ml (19% od ukupno simuliranih oborina) do 327,3 ml (94% od ukupno simuliranih oborina). Od ukupno dodanog sadržaja agrokemikalija, tijekom istraživanja u prosijeku se po koloni procijedilo 759 mg (94%) nitrata, 0,13 mg (0,05%) fosfata, 210 mg (29,7%) sulfata. Uspoređujući koncentracije agrokemikalija u perkolatima kolona sa lokacije Baštica sa Uredbom o standardu kakvoće vode utvrđeno je da su koncentracije nitrata, fosfata i sulfata u kontrolnim uzorcima bile ispod MDK, dok su u uzorcima tretmana koncentracije povremeno prelazile MDK i to za 1265% (nitrati), 130% (fosfati) i sulfati (48%).

Istraživanjem dinamike koncentracija glifosata u perkolatima kolona tla iz Jazbine utvrđeno je da se sa litrom perkolata prosječno ispralo 13‰ aplicirane doze glifosata, što je značajno više od udjela glifosata koji je određen u litri perkolata iz testa površinskog ispiranja (2,5 ‰/L). Prema sorpcijskim podacima, manja mobilnost glifosata može se očekivati u dubljim slojevima tla (50-100 cm), što ovim istraživanjem nije obuhvaćeno. Na kraju istraživanja, najviše zadržanog glifosata i AMPA-e nađeno je u površinskom sloju tla

do 10 cm dubine, dok u sloju dubine 30 cm ti spojevi nisu detektirani. Također, u perkolatu kolona sa lokacije Baštice glifosat i AMPA nisu detektirani u niti jednom uzorku. Ovakav rezultat istraživanja nije bio očekivan s obzirom na rezultate prethodnih pokusa: niže koeficijente sorpcije glifosata u tlu iz Baštice u odnosu na tlo iz Jazbine te veće mobilnosti glifosata u tlu lakše pjeskovito-siltozne teksture (Baštica) nego u tlu teže siltozno-glinovite teksture (Jazbina). Glifosat nije detektiran niti u tlu nakon pokusa mobilnosti u kolonama (slika 90). U površinskom sloju tla detektiran je samo AMPA u niskom udjelu (približno 0,05 mg/kg).

S ciljem utvrđivanja potencijalne mobilnosti ekotoksičnih metala u istraživanim vinogradarskim tlima provedeni su ravnotežni pokusi sorpcijskog vezanja bakra i cinka. Istraživana tla su pokazala veliki kapacitet sorpcije Cu. Freundlichovim ravnotežnim modelom se uspješno opisalo ravnotežno vezanje Cu i Zn na tla sa obje lokacije u ispitanom koncentracijskom rasponu. Provedbom kontroliranih eksperimenata najveći kapacitet sorpcije utvrđen je za Cu u površinskom sloju tla Jazbine, što je potvrđeno najvišim koeficijentima distribucije te dobrim korelacijama sorpcijskih modela. Koeficijenti particije (KD) <20 ml/g koji ukazuju na potencijalnu mobilnost metala utvrđeni su pri početnim koncentracijama Cu od 200 mg/l u površinskom sloju tla te već pri početnoj koncentraciji Cu od 25 mg/l u potpovršinskom sloju tla. Kapacitet sorpcijskog vezanja Cu na tlo Baštice je bio slabije izražen, a potencijalna mobilnost vezanog Cu izražena je već pri koncentraciji od 100 mg/l u površinskom sloju tla te pri 50 mg/l u potpovršinskom sloju tla. Nadalje, utvrđen je značajno manji afinitet za sorpciju Zn na oba istraživana tla, što potvrđuju znatno manji koeficijenti distribucije, ali i nešto lošije preklapanje s primijenjenim modelom. Kao slabije sorbirani metal, Zn može u danim uvjetima predstavljati prijetnju za okoliš te može biti opasan za podzemne vode i biljke, više nego Cu. Ta opasnost je naročito izražena u površinskom sloju tla Baštice gdje su utvrđene vrijednosti koeficijenta particije u svim istraženim koncentracijama bile <20 ml/g što znači da veći i pri koncentraciji od 25 mg/l Zn je potencijalno mobilan u testiranim uvjetima tala. I na kraju, može se zaključiti da ima više čimbenika koji utječu na odvijanje sorpcijskog vezanja ekotoksičnih metala na vinogradskim tlima, a najvažniji su: priroda i koncentracija metala u otopini tla, tekstura tla te ukupan kapacitet zamjene kationa (koji najvećim dijelom ovisi o udjelu organske tvari i gline).

U sklopu ove studije je predstavljen niz naprednih modelacijskih pristupa koji se bave procjenom toka vode i pronosa onečišćivača kroz nesaturiranu zonu tla (HYDRUS-1D, HYDRUS-2D, HYDRUS-3D, PHREEQC, MODFLOW SURFACT, VS2DTI, itd.), te modela koji procjenjuju (bio)geokemijsku specijaciju određenih onečišćivača (npr. teški metali) u čvrstim fazama tla i vodenim otopinama (MINTEQA2, Visual MINTEQ, WHAM 6 itd.). Također, u zasebnom poglavlju su primijenjena 2 napredna modela (HYDRUS-2D i Visual MINTEQ) sa dobivenim setovima podataka sa istraživanih lokacija Jazbina i Baštica, te se temeljem dobivenih rezultata može zaključiti slijedeće:

- hidraulički parametri tla dobiveni primjenom evaporacijske metode i retencijske krivulje su reproducirane na temelju van Genuchten-Mualem modela (validirano pomoću RMSE),

- model je uspješno kalibriran i validiran za tok vode na lokaciji Jazbina i Baštica u pokusu s kolonama s tlom i poljskom pokusu što je vidljivo iz visokih vrijednosti R2, a koji ukazuje na podudarnost izmjerenih i simuliranih vrijednosti,

- model je uspješno kalibriran i validiran za pronos nitrata na lokaciji Jazbina i Baštica u pokusu s kolonama s tlom i poljskom pokusu što je također vidljivo iz visokih vrijednosti R2,

- temeljem navedenih rezultata može se konstatirati kako postoji opasnost od pronosa nitrata u dublje slojeve tla, odnosno procjedene (podzemne) vode, a što je posljedica nemogućnosti vezanja nitrata na adsorpcijski kompleks tla. Opasnost pronosa nitrata je u direktnoj vezi s količinom oborina i hidrauličkim parametrima tla, prvenstveno s hidrauličkom provodljivošću. Sukladno tome, opasnost procjeđivanja do podzemne vode će biti povećana kod lakših tipova tala (s većim udjelom pijeska u teksturnom sastavu tla),

- modelom je simulirana distribucija Cu u tlu te je utvrđeno da ne postoji povećana opasnost od njegovog procjeđivanja zbog velikog kapaciteta sorpcije na organsku tvar i minerale gline u površinskom horizontu tla. Navedeno je također potvrđeno sorpcijskim pokusima te vrlo niskim koncentracijama Cu u perkolatu prikupljenog na kolonama s tlom i lizimetrima. Modelom je utvrđena opasnost povećanog nakupljanja Cu u površinskom sloju tla uslijed dugogodišnje aplikacije i/ili povećanih doza aplikacije,

- slični rezultati su dobiveni i za P gdje je utvrđeno da ne postoji povećana opasnost od njegovog procjeđivanja zbog velikog kapaciteta sorpcije na organsku tvar i minerale gline u površinskom horizontu tla. Modelom (inverznim numeričkim postupkom) je utvrđena sorpcija koja onemogućuje pronos fosfata do dubljih slojeva tla i podzemne vode.

- također, vrlo slične rezultate je pokazalo i modeliranje glifosata u tlu. Navedeni herbicid je uslijed velikih koeficijenta sorpcije bio zadržan u površinskom sloju tla gdje se sorbirao na matriks tla i gdje se najviše odvijala njegova biorazgradnja (npr. mikroorganizmima iz organske tvari). Zbog procesa razgradnje ne očekuje se rizik od njegova nakupljanja u tlu prilikom primjene u preporučenoj dozaciji. Međutim pri povećanim dozama postoji rizik od pronosa glifosata u dublje slojeve tla gdje će ujedno, zbog manjeg sadržaja organske tvari, biorazgradnja biti usporena. Pronos će biti izraženiji i u pH neutralnijim tipovima ili slojevima tala, s lakšom teksturom i slabijom zastupljenošću kationa metala (mikro- i makroelemenata) te većim udjelima oksida nemetala. Mogućnost razvoja preferencijalnih tokova u strukturi tla dodatni je razlog koji može pospješiti pronos glifosata kroz profil tla. Preferencijalni tokovi su posljedica stvaranja pukotina uslijed suše (kod tipova tla s povećanim udjelom gline), zatim uslijed razvoja rizosfere te prisutnosti makro/mezofaune tla. Za indikaciju preferencijalnog toka i pronos u tlu potrebna su ciljana istraživanja u tu svrhu, kao i primjena kompleksnijih metoda i modela (npr. primjena izotopa). U predmetnom istraživanju je utvrđeno nekoliko događaja u kojima je glifosat dospio do lizimetara (40 cm dubine), što može biti rezultat strukture tla. Kod preporučene dozacije glifosata na nagnutim terenima (oko 20% relativnog nagiba) i sa travnatim međurednim pokrovom, postoji povećani rizik od otjecanja površinskim tokom vode, ali je on značajno manji od vertikalnog pronosa kroz solum tla.

5. POPIS LITERATURE

1. Adriano D. C. (2001): Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry,
2. Ajdary K., Singh D.K., Singh A.K., Khanna M. (2007.). Modelling of nitrogen leaching from experimental onion field under drip fertigation. *Agricultural Water Management* 89: 15–28.
3. Andreu L., Jarvis N., Moreno F., Vachaud G. (1996.). Simulating the impact of irrigation management on the water and salt balance in drained marsh soils (Marismas, Spain). *Soil Use and Management* 12: 109–116.
4. Armstrong A., Aden K., Amraoui N., Dieckrüger B., Jarvis N., Mouvet C., Nicholls P., Wittwer C. (2000.). Comparison of pesticide-leaching models: results using the Brimstone Farm data set. *Agricultural Water Management* 44: 85–104.
5. Bahaminyakamwe L., Šimůnek J., Dane J., Adams J.F., Odom J.W. (2006.). Copper mobility in soils as affected by sewage sludge and low molecular weight organic acids. *Soil Science* 171:29–
6. Baviskar S.M., Heimovaara T.J. (2017.). Quantification of soil water retention parameters using multi-section TDR-waveform analysis. *Journal of Hydrology*. 549: 404-415.
7. Ben-Gal A., Dudley L.M. (2003.). Phosphorus availability under continuous point source irrigation. *Soil Science Society of America Journal* 67(5): 1449-1456.
8. Bioavailability and Risks of Metals. 2nd Edition, Springer-Verlag, New York. Ajdary K., Singh D.K., Singh A.K., Khanna M. (2007.). Modelling of nitrogen leaching from experimental onion field under drip fertigation. *Agricultural Water Management* 89: 15–28.
9. Bourgault de Coudray P.L., Williamson D.R., Scott W.D. (1997.). Prediction of chloride leaching from a non-irrigated, de-watered saline soil using the MACRO model. *Hydrology and Earth System Sciences* 1: 845–851.
10. Carsel, R.F., Mulkey, L.A., Lorber, M.N., Baskin, L.B. (1985.). The Pesticide Root Zone Model (PRZM): A procedure for evaluating pesticide leaching threats to groundwater. *Ecological Modelling* 30(1-2): 49–69.
11. Crank J., Nicolson P. (1947.). A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat conduction type. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 43: (1), 50–67. doi:10.1007/BF02127704.
12. Crevoisier D., Popova Z., Mailhol J.C., Ruelle P. (2008.). Assessment and simulation of water and nitrogen transfer under furrow irrigation. *Agricultural Water Management* 95: 354–366.
13. Dierch H.J.G., (2002.). FEFLOW 5.4 Finite element subsurface flow and transport simulation system. Manual, DHI-WAS Y GmbH.

14. EPRI (2000.). National Research Needs Conference Proceedings: Risk Based Decision Making for onsite Wastewater Treatment. EPRI Palo Alto, CA, U.S. Environmental Protection Agency and National Decentralized Water Resources Capacity Development Project: 2001 1101446.
15. Ern A., Guermond J.L. (2004.). Theory and practice of finite elements, Springer, ISBN 0-3872-0574-8.
16. Fields J.S., Owen Jr. J.S., Zhang L., Fonteno W.C. (2016.). Use of evaporative method for determination of soilless substrate moisture characteristic curves. *Scientia Horticulturae*. 211: 102-109.
17. Filipović V., Cambier, P., Filipović, L., Coquet, Y., Pot, V., Bodineau G., Jaulin, A., Mercier, V., Houot, S., Benoit, P. (2016). Modeling Copper and Cadmium Mobility in an Albeluvisol Amended with Urban Waste Composts. *Vadose Zone Journal*, 15(12).
18. Filipović V., Coquet Y., Pot V., Houot S., Benoit P. (2014.). Modeling the effect of soil structure on water flow and isoproturon dynamics in an agricultural field receiving repeated urban waste compost application. *Science of the total environment* 499:546–559.
19. Filipović V., Coquet Y., Pot V., Houot S., Benoit P. (2016.). Modeling water and isoproturon dynamics in a soil profile with different urban waste compost application considering local heterogeneities. *Geoderma* 268:29–40.
20. Finsterle S., Doughty C., Kowalsky M.B., Moridis G.J., Pan L., Xu T., Zhang Y., Pruess K. (2008.). Advanced vadose zone simulations using TOUGH. *Vadose Zone Journal* 7: 601–609.
21. G.F. (Eds.), Computational Methods in Water Resources XI, Vol. 1: Computational Methods in Subsurface Flow and Transport Problems. Computational Mechanics Publications, Southampton, UK.
22. Gottesbüren B., Aden K., Bärlund I., Brown C., Dust M., Görlitz G., Jarvis N., Rekolainen S., Schäfer H. (2000.). Comparison of pesticide leaching models: results using the Weiherbach data set. *Agricultural Water Management* 44: 153–181.
23. Groenendijk P., Renaud L.V., Roelsma J. (2005.). Prediction of Nitrogen and Phosphorus leaching to groundwater and surface waters; Process descriptions of the Animo 4.0 model. Alterra–Report 983. Wageningen, Nederland.
24. Gustafsson, J. P. (2016): Visual MINTEQ Version 3.1., Stockholm, Sweden: <https://vminteq.lwr.kth.se/>
25. Haghverdi A., Öztürk H.S., Durner W. (2018.). Measurement and Estimation of the Soil Water Retention Curve Using Evaporation Method and Pseudo Continuous Pedotransfer Function. *Journal of Hydrology*. 563: 251-259.
26. Hanson B.R., Šimunek J., Hopmans J.W. (2006.). Numerical modeling of urea-ammoniumnitrate fertigation under microirrigation. *Agricultural Water Management* 86: 102–113.

27. Harbaugh A.W., Banta E.R., Hill M.C., McDonald M.G. (2000.). MODFLOW The U.S. Geological Survey modular ground-water model user guide to modularization concepts and the groundwater flow process. USGS, Denver, CO, Reston, VA.
28. Healy R.W. (2008.). Simulating water, solute, and heat transport in the subsurface with the VS2DI software package. *Vadose Zone Journal* 7: 632–639.
29. Hsieh P.A., Wingle W.L., Healy R.W. (1990.). VS2DTI: A Graphical User Interface for the Variably Saturated Flow and Solute Transport. Water-Resources Investigations Report U.S. GEOLOGICAL SURVEY 99-4130. Computer Program VS2DTI.
30. Hutson J.L., Wagenet R.J. (1992.). LEACHM: Leaching estimation and chemistry model: A process-based model of water and solute movement, transformations, plant uptake and chemical reactions in the unsaturated zone. Version 3.0.
31. Jacques D., Šimůnek J. (2005.). User Manual of the Multicomponent Variably-Saturated Flow and Transport Model HP1, Description, Verification and Examples, Version 1.0, SCK•CENBLG-998, Waste and Disposal, SCK•CEN, Mol, Belgium.
32. Jacques D., Šimůnek J., Mallants D., van Genuchten M.Th. (2008.). Modeling coupled hydrological and chemical processes in the vadose zone: Review and case study of long-term uranium transport following phosphorus fertilization. *Vadose Zone Journal* 7: 698–711.
33. Jarvis N., Bergström L., Dik P.E. (1991.). Modelling water and solute movement in macroporous soil. II. Chloride leaching under non-steady flow. *Journal of Soil Science* 42: 71–81.
34. Kadlec, R. H., & Wallace, S. (2008). *Treatment Wetlands*. doi:10.1201/9781420012514
35. Kadyampakeni D.M., Kizza P.N., Morgan K.T., Schumann A.W. (2017.). Characterizing Sorption and Modeling Phosphorus Movement on Candler and Immokalee Fine Sand. *Scientific Pages Soil Water Science* 1(1):8-14
36. Kadyampakeni, DM, Nkedi-Kizza, P, Morgan KT, Schumann, AW. (2017): Characterizing Sorption and Modeling Phosphorus Movement on Candler and Immokalee Fine Sand. *Journal of Soil and Water Science*, 1(1):8-14.
37. Klein, M., Hosang, J., Schafer, H., Erzgraber, B., Ressler, H. (2000.). Comparing and evaluating pesticide leaching models; Results of simulations with PELMO. *Agricultural Water Management* 44:263–281.
38. Knisel, W.G. (1980.). CREAMS: A field-scale model for chemicals, runoff and erosion from agricultural management systems. Conservation Report No. 26, pp. 643. Washington: US Department of Agriculture, Science and Education Administration.

39. Lafolie F., Bruckler L., Tardieu F. (1991.). Modelling the root water potential and soil-root water transport in the two- dimensional case. 1. Model presentation. *Soil Science Society of America Journal* 55: 1203–1215.
40. Leij F.J., Alves W.J., van Genuchten M.Th. (1999.). The UNSODA Unsaturated Soil Hydraulic Database, User's manual Version 1,0.
41. Mallmann, F.J.K., Rheinheimer D.S., Cambier P., Labanowski J., Lamy I., Santanna M.A., Tessier D., van Oort F. (2012a). Using a two site-reactive model for simulating one century changes of Zn and Pb concentration profiles in soils affected by metallurgical fallout. *Environmental Pollution* 162:294–302.
42. Malone, R.W., Ahuja, L.R., Ma, L., Don Wauchope, R., Ma, Q., Rojas, K.W. (2004.). Application of the Root Zone Water Quality Model(RZWQM) to pesticide fate and transport: an overview. *Pest Management Science* 60(3): 205–221.
43. 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.
44. Naseri A.A., Hoseini Y., Moazed H., Abbasi F., Samani H.M.V., Sakebi S.A. (2011.). Phosphorus Transport Through a Saturated Soil Column: Comparison Between Physical Modeling and HYDRUS-3D Outputs. *Journal of Applied Sciences*, 11(5): 815–823.
45. Ondrašek G. (2015): Modeliranje biogeokemijskih procesa: primjer specijacije kadmija u saliniziranim vodnim resursima. U: *Voda u agroekosustavima* (G Ondrašek, ed), Sveučilišni udžbenik, Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet, 320-329.
46. Panday S., Huyakorn P.S. (2008.). MODFLOW SURFACT: A state of the art use of vadose zone flow and transport equations and numerical techniques for environmental evaluations. *Vadose Zone Journal* 7: 610–631.
47. Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. (1999.). User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations. *Water Resources Investigations, Report*. USGS, Denver, CO.
48. Schaap M.G., Leij F.J., van Genuchten M.Th. (2001.). ROSETTA: a computer model for estimating Soil hydraulic parameters with hierarchical pedotransfer functions. *Journal of Hydrology* 251: 163–176.
49. Schindler U., Müller L. (2017.). Soil hydraulic functions of international soils measured with the Extended Evaporation Method (EEM) and the HYPROP device. *Open Data Journal for Agricultural Research*. 3: 10-16.
50. Seuntjens, P., Tirez K., Šimůnek J., van Genuchten M.Th., Cornelis C., Geuzens P., (2001.). Aging effects on cadmium transport in undisturbed contaminated sandy soil columns. *Journal of Environmental Quality* 30:1040–1050.

51. Smith M. (1991.). CROPWAT: Manual and Guidelines, FAO of UN, Rome, Italy.
52. Smith, R.E., (1992.). Opus: An Integrated Simulation Model for Transport of Nonpoint- Source Pollutants at the Field Scale, Volume I, Documentation. Washington: United States Department of Agriculture, Agricultural Research Service.
53. Soil Survey Division Staff. 1993. Soil survey manual. United States Department of Agriculture, Soil Conservation Service, Agricultural Handbook No. 18. U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.
54. Suárez, F., Guzmán, E., Muñoz, J.F., Bachmann, J., Ortiz, C., Alister, C., Kogan, M., (2013.). Simazine transport in undisturbed soils from a vineyard at the Casablanca valley, Chile. *Journal of Environmental Management*, 117, 32–41.
55. Šimůnek J., Bradford S.A. (2008.). Vadose zone modeling: Introduction and importance. *Vadose Zone Journal* 7(2): 581–586.
56. Šimůnek J., Šejna M., van Genuchten M.Th. (1999.). The HYDRUS software package for simulating twodimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variable saturated media. Version 2.0, IGWMC-TPS-53. International Ground Water Modeling Center, Colorado School of Mines, Golden, Colorado, USA.
57. Šimůnek J., van Genuchten M.Th., Šejna M. (2006.). The HYDRUS softwater package for simulating the two and three-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variable saturated media. Technical manual. PC Progress, Prague, Czech Republic.
58. Šimůnek J., van Genuchten M.Th., Šejna M., Toride N., Leij, F.J. (1999.). The STANMOD computer software for evaluating solute transport in porous media using analytical solutions of convectiondispersion equation. Versions 1.0 and 2.0, IGWMC - TPS - 71, International Ground Water Modeling Center, Colorado School of Mines, Golden, Colorado
59. Šimůnek, J., van Genuchten, M.Th., Šejna, M., (2016.). Recent developments and applications of the HYDRUS computer software packages. *Vadose Zone Journal* 15(7).
60. Terzić J, i Lukač Reberski J. 2012. Hidrogeološki sustav Bokanjac-Poličnik –reinterpretacija dosadašnjih istraživanja Hrvatski geološki institut, Zagreb.
61. TERZIĆ, J., PAVIČIĆ, A. & MARKOVIĆ, T. 2008. Osnovna hidrogeološka karta Republike Hrvatske, tumač za list Zadar. Radna verzija 1.05. Hrvatski geološki institut, Zagreb.
62. Tiktak, A., de Nie, D.S., Pineros Garcet, J.D., Jones, A., Vanclooster, M., (2004.). Assessment of the pesticide leaching risk at the Pan-European level. The EuroPEARL approach. *Journal of Hydrology* 289, 222–238.
63. Tiktak, A., Hendriks, R.F.A., Boesten, J.J.T.I. (2012.). Simulation of movement of pesticides towards drains with a preferential flow version of PEARL. *Pesticide Management Science* 68: 290–302.

64. Tiktak, A., van der Linden, A.M.A., van der Pas, L.J.T. (1998.). Application of the pesticide transport assessment model to a field study in a humic sandy soil in Vredepeell, The Netherlands. *Pesticide Science* 52: 321–336.
65. Tomić F., Šimunić I., Stričević I. 1989. Hidropedološka studija objekta Baštica, Vlačine i Lišani Tinjski. Fakultet poljoprivrednih znanosti Sveučilišta u Zagrebu OOUR Institut za Agroekologiju.
66. Toride N., Leij F.J., van Genuchten M.Th. (1995.). The CXTFIT Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field Tracer Experiments, Research Report No. 137. California, USA.
67. Van Dam J.C., Groenendijk P., Hendriks R.F.A., Kroes J.G. (2008.). Advances of modeling water flow in variably saturated soils with SWAP. *Vadose Zone Journal* 7: 640–653.
68. Van Genuchten M.Th. (1980.). A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society of America Journal*. 44: 892–1037.
69. van Genuchten M.Th., Leij F.J., Yates S.R. (1991.). The RETC Code for Quantifying the Hydraulic Functions of Unsaturated Soils, Version 1.0. EPA Report 600/2-91/065, U.S. Salinity Laboratory, USDA, Riverside, California.
70. Vogeler, T. 2001. Copper and calcium transport through an unsaturated soil column. *Journal of Environmental Quality* 30:927–938.
71. Voss C.I., Provost A.M. (2002.). SUTRA, A model for saturated-unsaturated variable density ground-water flow with solute or energy transport, U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 02-4231, USA.
72. Wagenet, R.J., Hutson, J.L., (1987.). LEACHM: Leaching Estimation and Chemistry Model, vol. 2. Ithaca, NY: Water Resources Institute Continuum, Center for Environmental Research, Cornell University.
73. Yeh G.T., Salvage K., Choi W. (1996.). Reactive chemical transport controlled by both equilibrium and kinetic reactions. In: Aldama A.A., Aparicio J., Brebbia C.A., Gray W.G., Herrera I., Pinder