

**TEŠKI METALI U ANTRHOPOGENOM TLU I PROCJEDNOJ
VODI U VOĆNJAKU JABUKA NA PODRUČJU
DONJEG MEĐIMURJA**

**HEAVY METALS IN ANTHROPOGENIC SOIL AND
PERCOLATED WATER IN AN APPLE ORCHARD IN
LOWER MEĐIMURJE AREA**

Danijela Jungić, Radica Čorić

SAŽETAK

Cilj istraživanja bio je utvrditi stanje kadmija, bakra, olova i cinka u tlu i procjednoj vodi pri intenzivnoj proizvodnji jabuka, te ocijeniti stupanj onečišćenja tla i procjedne vode sukladno Zakonskoj regulativi. Stacionarno lizimetrijsko istraživanje provedeno je tijekom 2003.-2006. u Nedelišću, unutar 3. vodozaštitne zone, u blizini vodocrpilišta. Uz standardnu agrotehniku (gnojidba i primjena pesticida) u nasadu jabuka primjenjivalo se i navodnjavanje kapanjem. U oraničnom sloju tla koncentracije teških metala kretale su se u sljedećim rasponima: 0,31 do 0,78 mg Cd/kg, 26,60 do 65,00 mg Cu/kg, 12,25 do 32,50 mg Pb/kg, 39,80 do 86,00 mg Zn/kg. Ukupne količine teških metala u tlu (kg/ha) varirale su od 1,32–3,32 kg Cd/ha, 113,32–276,90 kg Cu/ha, 52,19–138,45 kg Pb/ha i 169,55 do 366,36 kg Zn/ha. Koncentracije navedenih teških metala u tlu bile su unutar MDK za praškasto-ilovasta tla. Prema So vrijednosti, onečišćenost tla varira: od čistog do tla povećane onečišćenosti olovom (I-II), te od tla velike onečišćenosti do onečišćenog tla kadmijem, bakrom i cinkom (II-III). Koncentracije navedenih teških metala u procjednoj vodi iz gravitacijskih lizimetara varirale su od: 0,7 - 4,4 µg Cd/l, 7,3 - 91,0 µg Cu/l, 12,0 – 55,0 µg Pb/l i 10,3- 94,0 µg Zn/l. Tijekom istraživanja procjedna voda bila je najviše onečišćena bakrom (V vrsta), zatim kadmijem i olovom (IV vrsta), a najmanje cinkom (II i III vrsta). Godišnje količine teških metala ispranih procjednom vodom kretale su se u sljedećim rasponima: 1,03 – 5,28 g Cd/ha; 32,5 – 84,8 g Cu/ha; 30,1 – 94,3 g Pb/ha i 31,3 – 84,6 g Zn/ha. Ipak, zbog blizine vodocrpilišta, u voćnjaku Nedelišće je potrebna stalna kontrola stanja tla i procjednih voda.

Ključne riječi: teški metali, tlo, procjedna voda, voćnjak jabuka, onečišćenje

ABSTRACT

The research objective was to determine the status of cadmium, copper, lead and zinc in the soil and percolating water in intensive apple production, and to evaluate the degree of contamination of soil and leachate in accordance with legislation. Stationary lysimetric survey was conducted during the 2003rd to 2006th in Nedelisce, within the third water protection zone, close to water wells. In addition to standard cultural practices (fertilization and use of pesticides) in an apple orchard drip irrigation was also applied. In the upper layers of the soil heavy metal concentrations were in the following ranges: 0.31 to 0.78 mg Cd / kg, 26.60 to 65.00 mg Cu / kg, 12.25 to 32.50 mg Pb / kg and 39.80 to 86.00 mg Zn / kg of soil. The total amount of heavy metals in the soil (kg/ha) ranged from 1.32 to 3.32 kg Cd / ha, 113.32 to 276.90 kg Cu / ha, 52.19 to 138.45 kg Pb/ha 169.55 to 366.36 kg Zn/ha .The concentrations of these heavy metals in the soil were within the MAC for silty loam soils. According to So values, soil pollution varies: from pure to highly contaminated soil with lead (I-II), and from the highly contaminated soil to soil contaminated by cadmium, copper and zinc (II-III). The concentrations of these heavy metals in the percolating water from the gravity lysimeters ranged from: 0.7 to 4.4 µg Cd / l, 7.3 to 91.0 µg Cu / L, 12.0 to 55.0 µg Pb / l and 10.3 to 94.0 µg Zn / l. During the study percolated water was most contaminated with copper (class V), followed by cadmium and lead (class IV), and at least zinc (II and III class). Annual amounts of heavy metals leached were in the following ranges: 1.03 to 5.28 g Cd / ha, 32.5 to 84.8 g Cu / ha, 30.1 to 94.3 g Pb / ha and 31.3 to 84.6 g Zn/ha. However, due to the proximity of water wells, in an orchard in Nedelisce requires constant control of soil and percolated waters.

Key words: heavy metals, soil, percolated water, apple orchard, pollution

UVOD

Poljoprivredna tla, uključujući i tla pod voćarskom proizvodnjom posebno su podložna degradaciji, s obzirom na brojne, često i radikalne tehničko-tehnološke zahvate u uzgoju bilja, koji dovode do onečišćenja okoliša. U sustavu tlo-voda danas je sve aktualniji problem teških metala. Sve intenzivnija primjena mineralnih gnojiva (posebice fosfornih), te sredstava za zaštitu bilja na bazi Cu i Zn u voćarskoj proizvodnji narušavaju prirodnu ravnotežu teških

metala i omogućavaju njihov nesmetani ulazak u lanac ishrane, preko biljke ili vode za piće. Intenzivna primjera fungicida pri uzgoju voća povećava štetni utjecaj na okoliš, posebno na terestričke i akvatične ekosustave (Pietrzak i McPhail, 2004., Kibria i sur., 2010, Komarek i sur., 2010). Poseban problem predstavljaju fungicidi, odnosno bakreni preparati koji dovode do akumulacije bakra u tlu, utječu na organizme tla i dugoročno negativno utječu na plodnost tla. Određivanje koncentracija ukupnih teških metala u tlu i procjednoj vodi osnovni je pokazatelj za određivanje stupnja njihove onečišćenosti, iako dugoročne procjene rizika i izravni učinci onečišćenja počivaju na njihovoj biopristupačnosti i/ili pokretljivosti. Akumulacija teških metala u tlu s vremenom dovodi i do povećanja mogućnosti njihove translokacije u površinske i podzemne vode (Scokart i sur., 1983., Maskall i sur., 1995., Bunzl i sur., 2001., Bengtsson i sur., 2006.). Čak i mala količina teških metala u tlu može biti toksična za agroekosustav zbog svoje slabije biorazgradivosti i sposobnosti vezanja na adsorpcijski kompleks tla (Tembo i sur., 2006.). Ova istraživanja organizirana su u 3.vodozaštitnoj zoni, u blizini vodocrpilišta Nedelišće, koje je posebno ranjivo na onečišćenja antropogenog porijekla, pa je stoga ova problematika u vrijeme sve većeg nedostatka čistog tla i pitke vode posebno aktualna.

Onečišćenje tla i procjednih voda teškim metalima (Cu, Cd, Pb i Zn) u uvjetima intenzivne voćarske proizvodnje u Hrvatskoj je nedovoljno istražen i neadekvatno tretiran znanstveni problem. S obzirom na obim i dinamiku agrotehničkih mjera pretpostavka je da će i količina navedenih onečišćivača biti značajnije prisutna u tlu i procjednoj vodi. U tu svrhu postavljeni su sljedeći ciljevi istraživanja: (1) odrediti koncentracije (mg/kg) i izračunati sadržaj (kg/ha) ukupnih teških metala u površinskom sloju tla (0-30 cm), (2) odrediti koncentracije ($\mu\text{g/l}$) ukupnih teških metala u procjednoj vodi gravitacijskih lizimetara, (3) odrediti količine ukupnih teških metala isprane procjednom vodom, (4) odrediti stupanj onečišćenja tla i procjedne vode teškim metalima sukladno Zakonskoj regulativi.

MATERIJALI I METODE RADA

Četverogodišnje stacionarno lizimetrijsko istraživanje provedeno je na proizvodnim površinama „Agromedimurja d.d.“ u Nedelišću, u Međimurskoj županiji, u 3. vodozaštitnoj zoni, slika 1. Na navedenoj lokaciji intenzivno se

uzgajaju jabuke na površini od 80 ha uz primjenu navodnjavanja, sistemom kapanja. Istraživanja su provedena na proizvodnoj tabli 2 gdje su uzgajane sorte jabuka Gloster i Idared.



Slika 1: Lokacija voćnjaka u Nedelišće

Figure 1: Location of apple orchard in Nedelišće

Primjenjena agrotehnika u voćnjaku jabuka

Komercijalna voćarska proizvodnja podrazumijeva i kombiniranu primjenu agrotehničkih mjeru (gnojidba, zaštitna sredstva) u svrhu postizanja visokih priroda. Osim navedenog, u vegetaciji jabuka je u pojedinim mjesecima primijenjeno i navodnjavanje kapanjem. Količine vode dodane navodnjavanjem uskladene su s potrebama jabuka za vodom, temeljem vremenskih prilika u pojedinim godinama. Tijekom istraživanog razdoblja, u tlu i nasadu jabuka višekratno su primjenjivana različita zaštitna sredstva. Posebno su zanimljiva, s aspekta potencijalnog onečišćenja tla teškim metalima, zaštitna sredstva (fungicidi) na bazi Cu i Zn, kao npr. Cuprablau Z u fazi mirovanja voćki, te 10% Zn koji je folijarno dodavan u razdoblju svibanj-kolovoz 2004. Korišteni herbicidi s djelatnom tvari glifosat (Cydokor, Clinic i Hercules) ekološki su prihvatljivi, jer ne ostavljaju rezidue u tlu i ne kontaminiraju vode ni plodine. Dinamika gnojidbe nasada jabuka prikazana je u tablici 1., a primjenjenih zaštitnih sredstava u tablicama 2a i 2b.

Danijela Jungić i Radica Čorić – Teški metali u antropogenom tlu i procjednoj
vodi u voćnjaku jabuka na području donjeg Međimurja

Tablica 1: Gnojidba u nasadu jabuka, Nedelišće, 2003-2006.

Table 1: Fertilization in apple orchard, Nedelišće, 2003-2006.

| Godina/ Year | Datum/Mjesec gnojidbe Date/month of fertilization | Osnovna gnojidba/ Basic fertilization | Prihrana/ Side-dressing fertilization | kg N/ha | kg P/ha | kg K/ha |
|-----------------|--|--|---|---------|---------|---------|
| 2003 | 27.01. | 450 kg/ha NPK 7:20:30 | - | 143,4 | 190 | 280 |
| | 20.04. | - | 130 kg/ha KAN | | | |
| | 08.07. | - | 3 kg/ha UREA | | | |
| | 10.07. | - | 150 kg/ha KAN | | | |
| | 05.11. | 500 kg/ha NPK 7:20:30 | - | | | |
| 2004 | veljača/ February | 125 kg/ha UREA | - | 133 | 100 | 150 |
| | 10.04. | - | 150 kg/ha KAN | | | |
| | prosinac/ December | 500 kg/ha NPK 7:20:30 | - | | | |
| 2005 | veljača/ february | 160 kg/ha 40%KCl | - | 98 | 99 | 199 |
| | ožujak/ March | - | 150 kg/ha KAN | | | |
| | 18.04. | - | 100 kg/ha ENTEC | | | |
| | studenji/ November | 450 kg/ha NPK 7:20:30 | - | | | |
| 2006 | 15.03. | 100 kg/ha UREA | - | 98 | 70 | 105 |
| | 27.04. | - | 100 kg/ha KAN | | | |
| | 15.12. | 350 kg /ha NPK 7:20:30 | - | | | |

Danijela Jungić i Radica Čorić – Teški metali u antropogenom tlu i procjednoj vodi u voćnjaku jabuka na području donjeg Međimurja

Tablica 2a: Pesticidi primjenjeni u voćnjaku jabuka, Nedelišće, 2003-2006.

Table 2a: The pesticides applied in the apple orchard, Nedelišće 2003-2006.

| Godina/ Year | Mjesec/ Month | Vrsta pesticida/ Type of pesticides | Naziv/ Name | Količina/ Dose |
|-----------------|------------------|--|----------------|-------------------|
| 2003 | III | Herbicide | Cydokor | 1l/ha |
| | III-IV | Fungicide | Kocide | 4 kg/ha |
| | IV | Fungicide | Chromodin | 1 kg/ha |
| | IV | Fungicide | Delan | 1 kg /ha |
| | V | Fungicide | Stroby | 300 g/ha |
| | V | Insecticide | Calypso | 3 dl/ha |
| | V | Insecticide | Match | 1 l/ha |
| | V | Fungicide | Topas C | 2,5 kg/ha |
| | V | Fungicide | Star | 3 kg/ha |
| | V | Fungicide | Bayleton | 0,85 l/ha |
| | V-VI | Fungicide | Chromosul | 6 kg/ha |
| | VI | Insecticide | Clarinet | 1 kg/ha |
| | VI | Insecticide | Basudin | 1 l/ha |
| | VI | Fungicide | Score | 0,2 dl/ha |
| | VI | Fungicide | Captan | 6 kg/ha |
| | VI | Insecticide | Reldan | 1,5 l/ha |
| | VI | Insecticide | Ortus | 1 l/ha |
| | VII | Fungicide | Dithane | 3 kg/ha |
| | VII | Fungicide | Bayleton | 0,75 l/ha |
| | VII | Insecticide | Basudin | 1 l/ha |
| | VIII | Fungicide | Captan | 3 kg/ha |
| | VIII | Insecticide | Basudin | 1 l/ha |

Tablica 2b: Pesticidi primjenjeni u voćnjaku jabuka, Nedelišće, 2003-2006.

Table 2b: The pesticides applied in the apple orchard, Nedelišće 2003-2006.

| Godina/ Year | Mjesec/ Month | Vrsta pesticide/ Type of pesticides | Naziv/ Name | Količina/ Dose | Folijarna prihrana/ Foliar apply | Količina/ Doza |
|-----------------|------------------|--|----------------|-------------------|---|-------------------|
| 2004 | V-VIII | | | | Ca-nitrate | 10 kg/ha |
| | V, VIII, X | Herbicide | Cydokor | 3 l/ha | | |
| | III, IV, XI | Fungicide | Cuprablau Z | 13 kg/ha | Borogrin | 1 kg/ha |
| | IV-VIII | Fungicide | Chromosul | 10 kg/ha | 10% Zn | 1,5 kg/ha |
| | IV-VIII | Fungicide | Captan | 10 kg/ha | CaCl ₂ | 5 kg/ha |
| | IV-VIII | Fungicide | Mankozeb | 10 kg/ha | Drin | 1 kg/ha |
| | 1x | Fungicide | Chorus | 400 g/ha | | |

Danijela Jungić i Radica Čorić – Teški metali u antropogenom tlu i procjednoj
vodi u voćnjaku jabuka na području donjeg Međimurja

| Godina/ Year | Mjesec/ Month | Vrsta pesticide/ Type of pesticides | Naziv/ Name | Količina/ Dose | Folijarna prihrana/ Foliar apply | Količina/ Doza |
|-----------------|------------------|--|----------------------------|---------------------|---|-------------------|
| | 2 x | Fungicide | Stroby | 500 g/ha | | |
| | 1 x | Fungicide | Clarinet | 1,5 l/ha | | |
| | 1 x | Fungicide | Score | 0,3 l/ha | | |
| | 2 x | Fungicide | Chromodin | 2 kg/ha | | |
| | 1 x | Fungicide | Delan | 1,5 kg/ha | | |
| | 1 x | Fungicide | Euparen | 2 kg/ha | | |
| | 1 x | Insecticide | Actara | 180 g/ha | | |
| | 2 x | Insecticide | Basudin | 2 l/ha | | |
| | 1 x | Insecticide | Debitan + Bijelo ulje | 0,6 l/ha+ 2 l/ha | | |
| | 2 x | Insecticide | Calypso | 0,4 l/ha | | |
| | 1 x | Insecticide | Reldan | 1,5 l/ha | | |
| | 1 x | Insecticide | Match | 1 l/ha | | |
| | 1 x | Insecticide | Nomolt | 1 l/ha | | |
| | 1 x | Insecticide | Ortus | 1 l/ha | | |
| 2005* | V-VII | Herbicide | Glyphosate | 3 l/ha | | |
| 2006* | V-VII | Herbicide | Clinic, Hercules, Basta | 3 l/ha | | |

* Dinamika tretiranja jabuka fungicidima i insekticidima tijekom 2005. i 2006. bila je uglavnom ista kao i u prethodnim godinama.

* Dynamics of applied fungicides and insecticides during 2005. i 2006. mostly were the same as in previously years.

Terenska istraživanja i laboratorijske analize

Tlo je uzorkovano u prirodnom stanju iz oraničnog (0-30 cm) i podoraničnog sloja tla (30-70 cm), između i unutar redova nasada jabuka za određivanje standardnih pedofizikalnih značajki.

U prosječnim uzorcima tla iz oraničnog sloja tla (0-30 cm), između i unutar redova nasada jabuka određene su sljedeće fizikalne i hidropedološke, te kemijske značajke. Uzorci tla za navedene analize uzeti su sljedećom dinamikom: 30.05., 23.07. i 05.11.2003., 21.04., 01.07. i 23.10.2004., 18.04. i 19.11.2005., te 29.03. i 12.10.2006., a za analizu koncentracija ukupnih teških metala (Cd, Cu, Pb i Zn), uzeti su uglavnom na početku i kraju vegetacije jabuka.

Za praćenje kakvoće procjedne vode, na pokusnom polju postavljen je gravitacijski lizimetar, Ebermayer-ovog tipa, u 3 ponavljanja. Lizimetri su dimenzija 70x70x15 cm i ukopani su bočno, ispod sloja tla u prirodnom, nenarušenom stanju. Međusobni razmak gravitacijskih lizimeta je 6 m, a mjerna mjesta zaštićena su metalnim poklopcima. Uzorkovanje procjedne vode obavljeno je dekadno, ili prema pojavi vode u lizimetru. Analize ukupnih teških metala u uzorcima procjedne vode obavljene su u mjesecnom kompozitnom uzorku dobivenom miješanjem pojedinačnih uzoraka iz svakog lizimeta, odnosno ponavljanja.

U cilju određivanja osnovnih fizikalnih i kemijskih značajki tala na kontrolnom polju u Nedelišću, iz uzoraka tla u prirodnom i narušenom stanju, korištene su standardne metode, prema JDPZ (1971). Tako je mehanički sastav tla određen metodom s Na-pirofosfatom (uz postupak prosijavanja i pipetiranja), retencija vlage u tlu kod 0,33 i 15 bara (Richardova tlačna membrana i ekstraktor), te reakcija tla (elektrometrijski, prema HRN ISO 10390:2005.), sadržaj humusa (metodom po Tjurinu), ukupni dušik (destilacijom prema Kjeldahlu), te sadržaj biljci pristupačnog fosfora (P_2O_5) i kalija (K_2O), prema Al- metodi (AOAC, 1995.). Određivanje ukupnog sadržaja teških metala u površinskom sloju tla izvršeno je ekstrakcijom u zlatotopki ($HNO_3:HCl = 1:3$) prema Blacku i sur. (1965.), a mjereno njihove koncentracije pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije (PU 9100 X,AAS) . Za određivanje koncentracija ukupnih teških metala (Cd, Pb, Cu, Zn) u uzorcima voda korištena je metoda atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS) u spaljenom otparnom ostatku sa zlatotopkom ($HCl:HNO_3 = 1:3$).

Bilanca vode u tlu

Meteorološki podaci (oborine, temperatura zraka, brzina vjetra, insolacija i relativna vлага zraka) dobiveni sa meteorološke postaje Čakovec (46°38' N. L.i 16. 43' E.L. n.v. 165 m). Bilanca vode u razdoblju 2003-2006.godine, izračunata je za svaku godinu prema modificiranom i kalibriranom Palmer-ovom hidrološkom proračunu, Vidaček (1981), pomoću kompjuterskog programa HIDROKALK (Širić i Vidaček, 1988). Referentna evapotranspiracija izračunata je prema Penman-Monteith-u (FAO, 1992) i uz pomoć kompjuterskog programa CROPWAT (Smith, 1992). Evapotranspiracija kulture

izračunata je korištenjem koeficijenata jabuka za pojedine mjesecce, odnosno stadije rasta i razvoja. U proračun bilance vode kao ulazni parametar, osim efektivnih oborina, korišteni su i mjesecni podaci o navodnjavanju u voćnjaku jabuka u Nedelišću (Oef +N).

Granične vrijednosti

Dobiveni podaci o koncentracijama teških metala u tlu i procjednoj vodi, analizirani su za razdoblje 2003.-2006. godine. U skladu s maksimalno dozvoljenim koncentracijama (MDK) i stupnju onečišćenosti tla (So) prema Pravilniku o zaštiti zemljišta od onečišćenja (N.N. 32/10), te Uredbi o izmjenama i dopunama Uredbe o klasifikaciji voda (N.N.137/08) utvrđen je stupanj onečišćenja tla i procjednih voda navedenim onečišćivačima na kontrolnom polju Nedelišće.

REZULTATI I RASPRAVA

Značajke tla na istraživanom području

Rigolano tlo voćnjaka na lokaciji u Nedelišću sistematizirano je u posebnu klasu antropogenih tala, unutar odjela automorfnih tala. Nastalo je iz eutrično smedeg tla, na šljunku. Profil tla je diferenciran na P-antropogeni horizont, koji je nastao kao rezultat duboke obrade i miješanja prirodnih genetskih horizonata, prilikom podizanja nasada jabuka.

Kambični (B)v horizont nalazi se na dubini od 45 do 65 cm, ispod njega prijelazni (B)vC, a na dubini ispod 100 cm nalazi se šljunak.

Fizikalne značajke tla

Antropogeno tlo voćnjaka na kontrolnom polju u Nedelišću je praškasto ilovaste teksture između i unutar redova voćaka, a dubina do šljunka je veća od 100 cm, tablica 3.

Tablica 3: Mehanički sastav tla, Nedelišće

Table 3: Particle size distribution, Nedelišće

| Uzorak tla Soil sample | Dubina Depth cm | % Veličina % particle size, with diameter, mm | | | | | Texture |
|-------------------------------|-----------------------|--|----------|-----------|------------|--------|---------|
| | | 2-0,2 | 0,2-0,05 | 0,05-0,02 | 0,02-0,002 | <0,002 | |
| Između redova between rows | 0-30 | 6,0 | 32,1 | 18,4 | 32,3 | 11,2 | SL |
| Unutar redova within rows | 0-30 | 5,4 | 28,5 | 22,2 | 30,3 | 13,6 | SL |

Legenda: SL- praškasta ilovača

Legend: SL- silty loam

Retencijski kapacitet tla za vodu površinskog i potpovršinskog sloja između i unutar redova voćaka je mali, dok je kapacitet tla za zrak u oraničnom sloju tla između i unutar redova veliki, a u podoraničnom sloju vrlo veliki. Površinski sloj tla između i unutar redova je malo porozan do porozan, dok je potpovršinski sloj tla unutar i između redova porozan. Gustoća tla je volumna u površinskom i potpovršinskom sloju, unutar i između reda je ujednačenih vrijednosti. Ukupni retencijski kapacitet tla za vodu u sloju tla 0-70 cm varira od 223,8 mm unutar redova do 227,1 mm između reda. Nepokretna vлага kreće se u rasponu od 105,6 mm unutar reda do 108,5 mm između reda. Ukupni sadržaj biljci pristupačne vlage unutar i između reda je podjednak i kreće se od 118,2 mm unutar redova, do 118,6 mm između redova jabuka, tablica 4.

Kemijske značajke tla

Na temelju rezultata kemijskih analiza vidljivo je da je tlo i između i unutar reda slabo kisele reakcije (pH u 1 MKCl = 6,37-6,40), slabo do dosta humozno (2,7 – 3,1% humusa) i dobro opskrbljeno ukupnim dušikom (0,17-0,19%). Opskrbljenost tla biljci pristupačnim fosforom i kalijem je vrlo bogata, odnosno dobivene vrijednosti se kreću između 28,4 i 36,7 mg P₂O₅ /100 g tla, te 40,6 i 43,8 mg K₂O /100 g tla.

Tablica 4: Fizikalne i hidropedološke značajke tla, Nedelišće

Table 4: Physical and hydropedological properties of soil, Nedelišće

| Dubina/ Depth, cm | Mv | Kv | Kz | P | ρ_v | ρ_c | Kv | Nv | FAv |
|-----------------------------|-------|------|------|-------------------|----------|----------|-------|------|------|
| | vol % | | | g/cm ³ | | mm | | | |
| Između redova/ Between rows | | | | | | | | | |
| 0-30 | 26,2 | 32,9 | 12,0 | 44,9 | 1,42 | 2,57 | 98,7 | 47,7 | 51,0 |
| 30-70 | 25,1 | 32,1 | 16,2 | 48,3 | 1,33 | 2,57 | 128,4 | 60,8 | 67,6 |
| Unutar redova/ Inside rows | | | | | | | | | |
| 0-30 | 26,2 | 32,6 | 13,6 | 46,2 | 1,41 | 2,62 | 97,8 | 48,0 | 49,8 |
| 30-70 | 24,6 | 31,5 | 16,3 | 47,8 | 1,34 | 2,58 | 126,0 | 57,6 | 68,4 |

Legenda : Mv – trenutačna vlaga tla, Kv – retencijski kapacitet tla za vodu, Kz – kapacitet tla za zrak, P – porozitet, ρ_v – gustoća tla volumna, ρ_c – gustoća čvrstih čestica tla, Nv – nepokretna vlaga, FAv – fiziološki aktivna vlaga.

Legend : Mv – soil moisture, Kv – soil water capacity, Kz – air capacity of soil, P- porosity, ρ_v – bulk density ρ_c – hard particle density Nv – wilting point, FAv – available soil moisture.

Komponente bilance vode u tlu

Zbog specifične, intenzivne voćarske proizvodnje i osjetljivosti jabuke na nedostatak vode u aktivnoj vegetaciji, u pojedinim mjesecima ovisno o temperaturi zraka, evapotranspiraciji kulture, i količini efektivnih oborina, primijenjeno je natapanje sustavom kapanja da bi se zadovoljila potreba voćaka za vodom. Stoga je u proračun bilance vode za sloj tla 0-70 cm, uz efektivne oborine uzeta u obzir i količina vode dodana natapanjem.

Količina efektivnih oborina tijekom istraživanog razdoblja varirala je od 457,8 mm u sušnoj 2003. do 726,5 mm u izrazito vlažnoj 2004.godini. S obzirom na to da je u tijeku vegetacije jabuke (IV-IX mjesec), a posebno u kritičnom razdoblju (VI-VIII) najčešće prisutan nedostatak vode, dopunskim navodnjavanjem osigurava se voćkama dovoljno količine vode. Te količine varirale su ovisno o godinama i kretale su se od samo 78,4 mm vode dodane 2006. do čak 389,2 mm u 2003. Gubitak vode evapotranspiracijom u vegetaciji

Danijela Jungić i Radica Čorić – Teški metali u antropogenom tlu i procjednoj
vodi u voćnjaku jabuka na području donjeg Međimurja

jabuke najveći je u sušnoj 2003. godini (462,2 mm), a najmanji u vlažnoj 2004., kada je iznosiо 358,8 mm, tablica 5.

Tablica 5: Komponente bilance vode u tlu voćnjaka u Nedelišću ,2003.-2006.

Table 5 : The components of water balance in soil of apple orchard Nedelišće, 2003-2006.

| Godine/Years | | 2003 | 2004 | 2005 | 2006 |
|-----------------------------------|---|-------------|-------------|-------------|------------|
| Oef +N mm | Total-year | 457,8+389,2 | 726,5+120,0 | 703,9+105,0 | 705,4+78,4 |
| | Aktivna vegetacija Active vegetation | 215,3+389,2 | 370,7+120,0 | 454,3+105,0 | 514,1+78,4 |
| | Izvan vegetacije Out of vegetation | 242,5 | 355,8 | 249,6 | 191,3 |
| ET ₀ /ETk mm | Total-year | 590,5 | 471,2 | 490,0 | 503,9 |
| | Aktivna vegetacija Active vegetation | 462,2 | 358,8 | 371,0 | 385,1 |
| | Izvan vegetacije Out of vegetation | 128,3 | 112,4 | 119,0 | 118,8 |
| ET ₀ /ETk -AE mm | Total-year | 9,7 | 3,0 | 4,8 | 3,6 |
| | Izvan vegetacije Active vegetation | 4,5 | 3,0 | 0,8 | 3,6 |
| | Izvan vegetacije Out of vegetation | 5,2 | 0,0 | 4,0 | 0,0 |

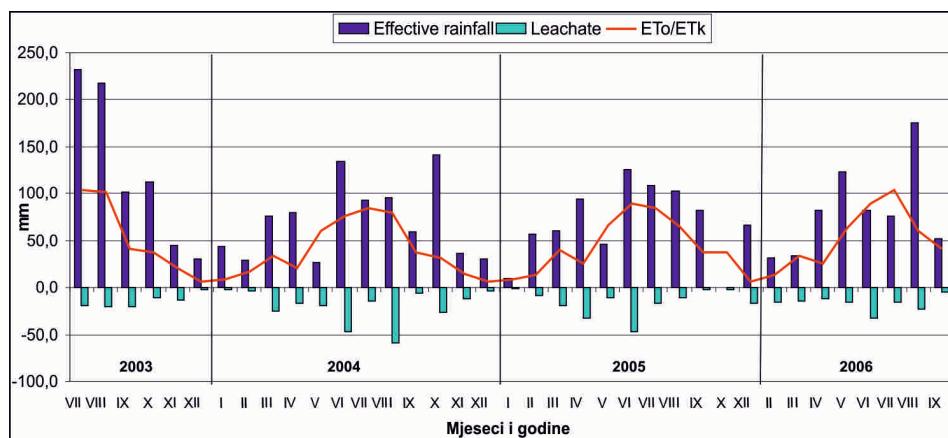
Legenda: Oef + N-Efektivne oborine + navodnjavanje kapanjem (mm); ET₀ / ETk- referentna evapotranspiracija /evapotranspiracija kulture (mm); ET₀ / ETk -AE- manjak vode u tlu (mm)

Legend: Oef + N-Effective rainfall + drip irrigation (mm); ET₀ / ETk - reference evapotranspiration/ crop evapotranspiration (mm); ET₀ / ETk -AE- deficit of water in soil (mm)

Količina procjedne vode tijekom istraživanja varirala je od 1,0 mm u siječnju 2005. do 58,7 mm u kolovozu 2004., što čini 9,8% od mjesecnih efektivnih oborina, odnosno 61,2% od sume mjesecnih efektivnih oborina i vode dodane navodnjavanjem. Najveće procjeđivanje oborinske vode uglavnom je zabilježeno u razdobljima primjene dodatnog navodnjavanja (lipanj-kolovoz 2004., 2005. i 2006.), graf 1.

Graf 1: Efektivne oborine, procjedna voda i ET₀/ET_k (mm), Nedelišće , 2003-2006.

Graph 1: Effective rainfall, leachate and ET₀/ET_k (mm), at Nedelišće, 2003-2006.



Koncentracije i količine ukupnih teških metala u tlu

U površinskom sloju rigolanog tla voćnjaka jabuka, utvrđene su različite koncentracije ukupnih teških metala (mg/kg), te izračunate njihove količine (kg/ha), tablica 6.

Tablica 6: Koncentracije i količine ukupnih teških metala u tlu, Nedelišće, 2003-2006.

Table 6: The concentrations and amounts of the total heavy metals in soil, Nedelišće, 2003-2006.

| Datum/Date | Cd | | Pb | | Cu | | Zn | |
|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | (mg/kg) | (kg/ha) | (mg/kg) | (kg/ha) | (mg/kg) | (kg/ha) | (mg/kg) | (kg/ha) |
| 30.05.2003. | 0,42 | 1,79 | 26,25 | 111,83 | 43,50 | 185,31 | 86,00 | 366,36 |
| 23.07.2003. | 0,45 | 1,92 | 16,25 | 69,23 | 42,50 | 181,05 | 77,90 | 331,85 |
| 05.11.2003. | 0,31 | 1,32 | 12,25 | 52,19 | 41,25 | 175,73 | 84,50 | 359,97 |
| 21.04.2004. | 0,66 | 2,81 | 32,50 | 138,45 | 65,00 | 276,90 | 82,40 | 351,02 |
| 01.04.2005. | 0,64 | 2,73 | 26,14 | 111,36 | 47,50 | 202,35 | 70,35 | 299,69 |
| 09.11.2005. | 0,65 | 2,77 | 27,55 | 117,36 | 53,00 | 225,78 | 70,95 | 302,25 |
| 29.03.2006. | 0,59 | 2,51 | 20,50 | 87,33 | 37,55 | 159,96 | 39,80 | 169,55 |
| 12.10.2006. | 0,78 | 3,32 | 21,00 | 89,46 | 26,60 | 113,32 | 50,05 | 213,21 |
| Min | 0,31 | 1,32 | 12,25 | 52,19 | 26,60 | 113,32 | 39,80 | 169,55 |
| Max | 0,78 | 3,32 | 32,50 | 138,45 | 65,00 | 276,90 | 86,00 | 366,36 |
| Prosjek/Average | 0,56 | 2,40 | 22,81 | 97,15 | 44,61 | 190,05 | 70,24 | 299,24 |

Prosječna koncentracija kadmija u tlu iznosila je 0,56 mg Cd/kg tla, što je ispod prosječnih koncentracija od 0,93 mg Cd/kg tla koje su utvrdili Romić i Romić., 1998. na najmlađoj riječnoj dolini uz Savu, ali je iznad koncentracija 0,29-0,47 mg Cd/kg tla koje je dobio Grgić, 1990. u uzorcima oraničnog sloja tla u Slavoniji.. U oraničnom sloju hidromelioriranog amfibleja na pokusnom polju Kapelna koncentracije kadmija kretale su se u rasponu od 0,43 do 0,74 mg Cd/kg tla (Vidaček i sur., 2004.). Prosječna koncentracija bakra u tlu, u Nedelišću iznosila je 44,61 mg Cu/kg tla i bila je skoro 3 puta viša u odnosu na 18,94 mg Cu/kg tla, koju su na zagrebačkom području dobili Romić i Romić,(1998.). Utvrđene koncentracije bakra bile su znatno više u odnosu na one koje su dobili Vidaček i sur., (1994.) na pokusnom polju Kapelna (17,83 i 33,33 mg Cu/kg), te Da Silva i sur. (2012.) u voćnjaku manga u Brazilu (2,26 do 20,09 mg/kg). S obzirom da je bakar jedan od slabije pokretljivih teških metala u tlu, njegova akumulacija je u nekim tlima dosta izražena. Tako su Manea i sur. (2011.) na dubini od 20 cm eutrično smeđeg tla utvrdili koncentracije bakra i do 190 mg /kg tla. Problem povećanja koncentracije bakra u tlu izražen je tijekom 2004. kada je zbog pojave bakterijske paleži lista

jabuka, višekratno primijenjen veći broj tretiranja fungicidom na bazi bakra-Cuprablau Z. (35% Cu + 2% Zn).

Utvrđena prosječna koncentracija olova od 22,81 mg Pb/kg tla na istraživanoj lokaciji bila je skoro dvostruko niža u odnosu na 43,33 mg Pb/kg koje su u dolini Save utvrdili Romić i Romić., (1998.), a više u odnosu na 6,8-11,2 mg Pb/kg tla na Kapelni. (Vidaček i sur., 2004.). Schwertmann i sur. (1982.) utvrdili su da koncentracija ukupnog olova u smeđem tlu iznosi 30-100 mg Pb/kg, što je znatno više u odnosu na dobivene vrijednosti u Nedelišću. Prosječna koncentracija cinka u tlu iznosila je 70,24 mg Zn/kg tla, što je u skladu s koncentracijama od 53,0 do 69,0 mg Zn/kg koje je dobio Čoga (1996.) u hidromelioriranim tlima istočne Slavonije i 32,07 do 102,87 mg Zn/kg koje su u voćnjaku manga u Brazilu dobili Da Silva i sur. (2012.) Slične koncentracije cinka (51,48 do 67,49 mg/kg) su u Kapelni dobili i Vidaček i sur. (2004.). Međutim, Glintić (1988) ističe da poljoprivredna tla imaju relativno visoki sadržaj ukupnog cinka, tj. između 25 i 100 mg Zn/ha.

Stupanj onečišćenja tla teškim metalima- So

Usporedbom dobivenih koncentracija teških metala s MDK i uzimajući za temelj stupanj onečišćenosti tla (%) u odnosu na MDK) prema Pravilniku (NN 32/10) utvrđeno je da onečišćenost tla varira od: čistog do tla povećane onečišćenosti olovom (I-II), te od tla velike onečišćenosti do onečišćenog tla kadmijem, bakrom i cinkom (II-III), tablica 7.

Tablica 7: Stupanj onečišćenja tla teškim metalima (So), Nedelišće

Table 7: Degree of soil pollution by heavy metals (So), Nedelišće

| Teški metali Heavy metals | Koncentracije u tlu Concent.in soil (mg/kg) | MDK MAC* | So % | Ocjena onečišćenosti tla /Evaluation of soil pollution |
|------------------------------|--|-------------|---------|---|
| Cd | 0,31-0,78 | 1 | 31-78 | II-III |
| Cu | 26,60-65,00 | 90 | 30-72 | II-III |
| Pb | 12,25-32,50 | 100 | 12-32 | I-II |
| Zn | 39,80-86,00 | 150 | 26-57 | II-III |

*MDK- maksimalno dozvoljene koncentracije u praškasto ilovastom tlu (NN 32/10)

*MAC- maximum allowed concentration in silty-loam soil (NN 32/10)

Za interpretaciju onečišćenja tla korišteni su sljedeći kriteriji:

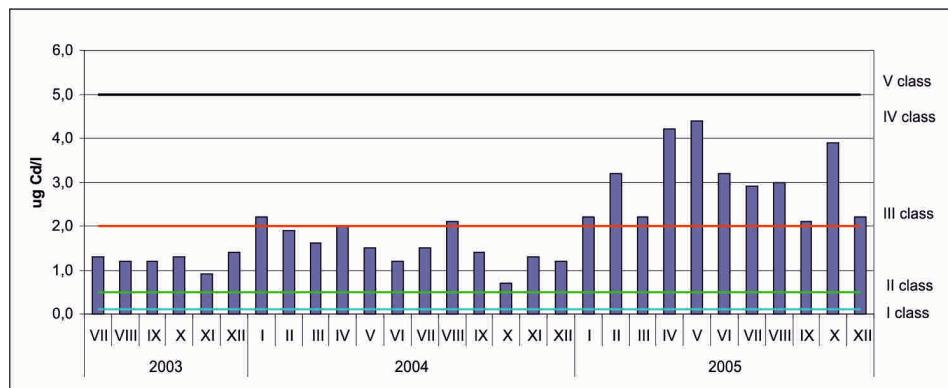
- I čisto, neopterećeno zemljište, do 25 %
- II zemljište povećane onečišćenosti, 25 -50 %
- III zemljište velike onečišćenosti, 50 – 100%
- IV onečišćeno zemljište, 100 – 200 %
- V zagađeno zemljište, > 200% od graničnih vrijednosti.

Koncentracije ukupnih teških metala u procjednoj vodi

Koncentracije ukupnih teških metala u procjednoj vodi gravitacijskih lizimetara kretale su se u rasponima od: 0,7- 4,4 µg Cd/l, 7,3 - 91,0 µg Cu/l, 12,0 - 55,0 µg Pb/l i 10,3 - 94,0 µg Zn/l, grafovi 2-5.

Graf 2. Dinamika koncentracija ukupnog kadmija u procjednoj vodi, Nedelišće, 2003-2006.

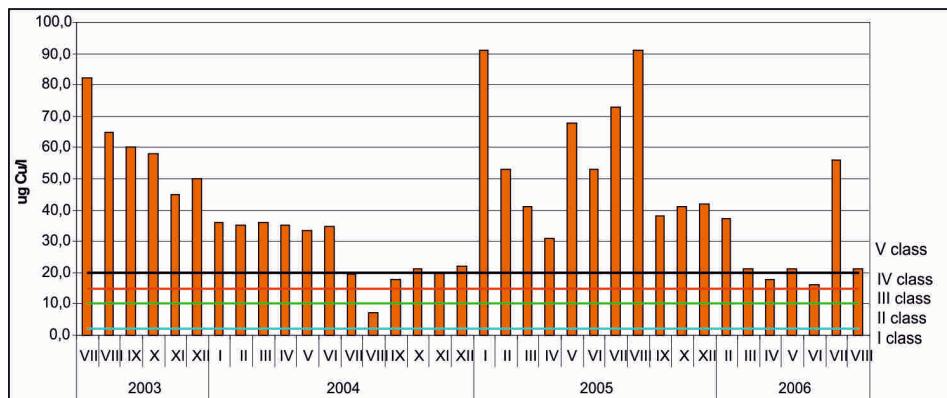
Graph 2: Dynamics of the concentration total cadmium in leachate, Nedelišće, 2003-2006.



Danijela Jungić i Radica Čorić – Teški metali u antropogenom tlu i procjednoj vodi u voćnjaku jabuka na području donjeg Međimurja

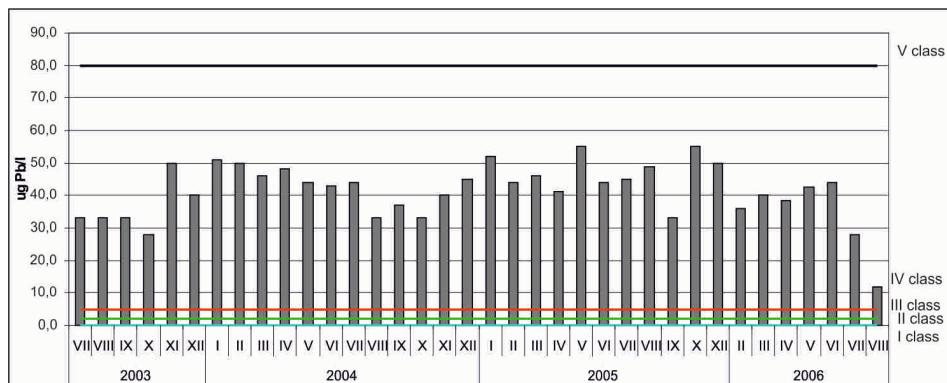
Graf 3. Dinamika koncentracija ukupnog bakra u procjednoj vodi, Nedelišće, 2003-2006.

Graph 3: Dynamics of the concentration total copper in leachate, Nedelišće, 2003-2006.



Graf 4. Dinamika koncentracija ukupnog olova u procjednoj vodi, Nedelišće, 2003-2006.

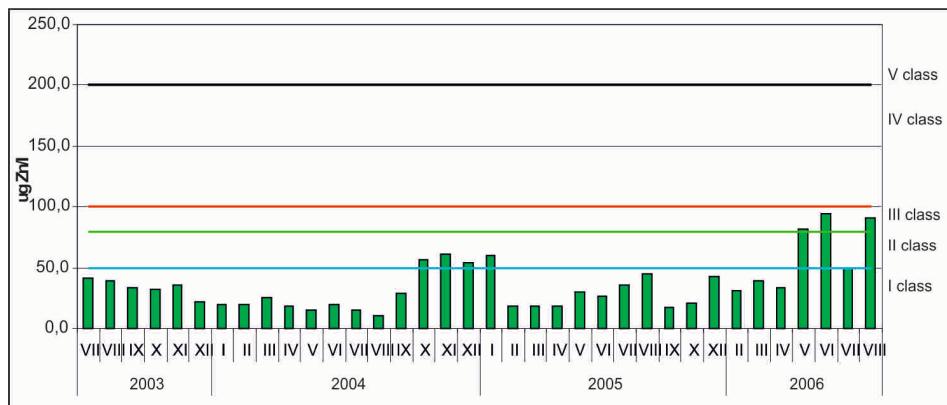
Graph 4: Dynamics of the concentration total lead in leachate, Nedelišće, 2003-2006.



Koncentracije kadmija (graf 2.) i olova (graf 4.) tijekom istraživanja uglavnom su ujednačenih vrijednosti. Najveće oscilacije koncentracija u procjednoj vodi utvrđene su kod bakra i cinka. Najniže koncentracije bakra u procjednoj vodi uglavnom su izmjerene u 2006. dok su najviše vrijednosti utvrđene tijekom 2005. godine, kada su uglavnom prelazile $50,0 \mu\text{g Cu/l}$ (veljača, ožujak, svibanj-kolovoz), graf 3.

Graf 5. Dinamika koncentracija ukupnog cinka u procjednoj vodi, Nedelišće, 2003-2006.

Graph 5: Dynamics of the concentration total zinc in leachate, Nedelišće, 2003-2006.



Najniže koncentracije cinka utvrđene su tijekom razdoblja siječanj-kolovoz 2004. a najviše u 2006.godini, kada su u svibnju prelazile $90 \mu\text{g Cu/l}$, graf 5.

Koncentracije kadmija u procjednoj vodi kretale su se od $0,70$ do $4,40 \mu\text{g/l}$ i uglavnom su odgovarale MDK za III i IV vrstu voda. Dobiveni rezultati su u skladu sa rezultatima istraživanja Vidačeka i sur. (2004.) koji su utvrdili znatna variranja kadmija ($0,1$ do $30,0 \mu\text{g Cd/l}$) u podzemnim, površinskim i drenažnim vodama pokusnog polja Kapelna. Međutim, dobivene koncentracije bile su znatno više od $0,24$ i $0,38 \mu\text{g Cd/l}$ koje su dobili Zyczynska-Balonijak i sur. (1993.) u podzemnim vodama, u Poljskoj, dok je Grgić (1990.) u podzemnim vodama i površinskim tokovima vodocrpilišta Đakovo i Vinkovci utvrdila koncentracije kadmija niže od $1,0 \mu\text{g Cd/l}$, što pripisuje procesima koprecipitacije prilikom taloženja karbonata ili fosfata. Dakle, najveće onečišćenje procjedne vode kadmijem zabilježeno je tijekom cijele 2005. godine, u kojoj su koncentracije kadmija bile unutar MDK za IV vrstu voda, što je mogući rezultat primjene mineralnih gnojiva s većim udjelom fosforne komponente u osnovnoj gnojidbi tijekom jeseni 2004., tablica 1., graf 2.

Koncentracije bakra u procjednoj vodi kretale su se između $7,3$ i $91,0 \mu\text{g/l}$ i uglavnom su prelazile MDK za V vrstu voda, a samo su povremeno odgovarale II i IV vrsti voda. Dietrich i sur. (2001.) ustanovili su da je otopljeni bakar stalno prisutan u procjednoj vodi na poljoprivrednim tlima tretiranim bakrom,

čak i mjesecima nakon njegove aplikacije. Izmjerene koncentracije bakra upućuju na jaku onečišćenost procjednih voda, te predstavljaju stvarnu opasnost za podzemnu pitku vodu. Također treba uzeti u obzir utjecaj višekratne primjene različitih zaštitnih sredstava tijekom istraživanog razdoblja.

Koncentracije olova u procjednoj vodi kretale su se od 12,0 do 55,0 $\mu\text{g}/\text{l}$ i najčešće su bile unutar MDK za IV vrstu voda. Dobivene koncentracije olova u skladu su s rezultatima istraživanja Brinkmana (1974.) i Servanta i Delaparta (1979.). Vidaček i sur. (1994.) utvrdili su u podzemnim vodama na području sliva Karašice i Vučice koncentracije olova od 8,0 do 280,0 $\mu\text{g Pb/l}$, a u drenažnim vodama 38,0 do 240,0 $\mu\text{g Pb/l}$.

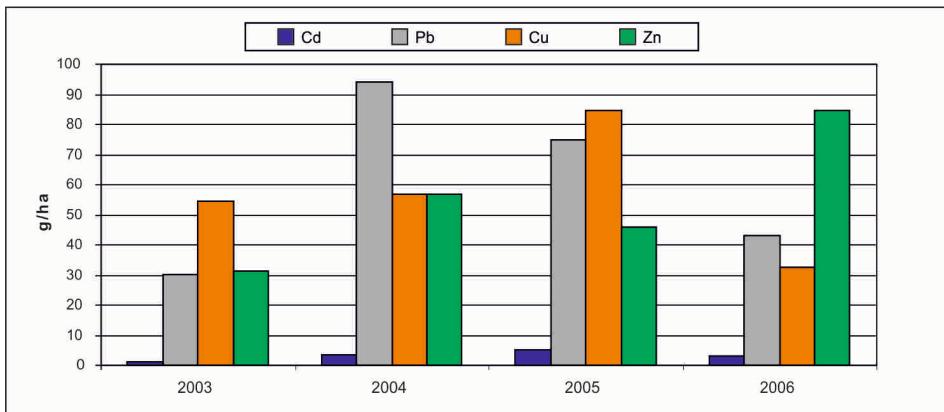
Jakovčić (1994.) je zabilježio u razdoblju 1978-1993. godine povišenu koncentraciju olova u rijeci Dravi (36,0 $\mu\text{g Pb/l}$), dok je Mayer (1990.) visoki sadržaj olova u Dravi i plavljenim tlima uz Dravu doveo u svezu s grafičkom industrijom u Austriji, koja je u bliskoj prošlosti svoje otpadne vode direktno ispuštala u rijeku Muru. Grgić,S. (1989.) je istražujući podzemne vode na području vodocrpilišta Đakovo i Vinkovci utvrdila koncentracije olova od 15,0 $\mu\text{g Pb/l}$ za prvi vodonosni sloj, a u polupropusnim glinovito-praškastim sedimentima čak 300,0 $\mu\text{g Pb/l}$. Koncentracije cinka u procjednoj vodi kretale su se od 10,3 do 94,0 $\mu\text{g Zn/l}$ i uglavnom su bile unutar MDK za II i III vrstu voda, a samo su povremeno prelazile IV vrstu. Dobiveni rezultati u skladu su s rezultatima koje su dobili Vidaček i sur.(1994.) u podzemnim vodama pokusnog polja Kapelna (12,0 do 285,0 $\mu\text{g Zn/l}$). Čoga (1996.) je utvrdio koncentracije cinka od 10,7 do 40,7 $\mu\text{g Zn/l}$ u drenažnim i 20,3 do 61,3 $\mu\text{g Zn/l}$ u podzemnim vodama.

Ukupni teški metali isprani procjednom vodom

Godišnje količine ispranog kadmija varirale su od 1,03 g Cd/ha do 5,28 g Cd/ha, bakra od 32,46 do 84,81 g Cu/ha, olova od 30,14 do 94,26 g Pb/ha i cinka od 31,35 do 84,61 g Zn/ha, graf 6.

Graf 6: Ukupni teški metali isprani procjednom vodom, Nedelišće, 2003-2006.

Graf 6: The total heavy metals leached by percolated water, Nedelišće, 2003-2006.



Tijekom razdoblja 2003.-2006. godine ukupno se procjednom vodom iz oraničnog sloja tla ispralo 1,03 do 5,28 g Cd/ha,. Količine ispranog kadmija više su u odnosu na količine koje je utvrdio Čoga (1996.) na hidromelioriranim tlima istočne Slavonije, a koje su se kretale u rasponu od 0,46 do 1,16 g Cd/ha. U skladu s izmjerenim koncentracijama, u uvjetima uzgoja jabuka, te uz standardnu agrotehniku i oborine i/ili natapanje, ukupne godišnje količine ispranog bakra kretale su se između 32,46 g Cu/ha 2006.godine i 84,81 g Cu/ha 2005. godine. Tijekom istraživanog razdoblja iz tla se ukupno ispralo od 30,14 do 94,26 g Pb/ha. Najviše količine ispranog olova utvrđene su tijekom svih godinama u lipnju, nakon dopunskog natapanja. Jedan dio olova u tlo dospijeva iz atmosfere, odnosno ispušnih plinova automobila (prometni pravac Varaždin-Čakovec). Količine ispranog cinka varirale su od 31,35 do 84,61 g Zn/ha. Najviše se cinka iz tla uglavnom ispralo u razdoblju lipanj-kolovoza, u uvjetima primjene zaštitnih sredstava (Cuprablau Z) i folijarnih gnojiva (10% Zn) na bazi cinka kako bi se postigao visok i kvalitetan prinos. Primjena fosfora također utječe na direktni ili indirektni način na koncentraciju cinka u tekućoj fazi, pa gnojidba tla fosfornim gnojivima ima za posljedicu slabiju apsorpciju cinka od strane korijenja biljaka. (Safaya, 1976.).

Dobivene koncentracije teških metala više su u odnosu na 6 g Pb/ha, 25 g Cu/ha i 30 g Zn/ha koje su u svojim istraživanjima utvrdili Westcott i sur.

(1988.), u drenažnim vodama na poljoprivrednom području doline San Joaquin u Kaliforniji.

S obzirom na količine teških metala ispranih procjednom vodom tijekom razdoblja 2003.-2006. godine, može se zaključiti da je uz bakar najveći potencijalni onečišćivač podzemne vode i vodonosnika olovo, koje se najviše ispralo tijekom 2004. i 2005. godine.

ZAKLJUČCI

Iako su svi istraživani teški metali bili unutar zakonom propisanih MDK, ipak parametar So ukazuje na to da onečišćenost tla varira od: čistog do tla povećane onečišćenosti olovom (I-II), te od tla velike onečišćenosti do onečišćenog tla kadmijem, bakrom i cinkom (II-III).

Kakvoća procjedne vode s obzirom na utvrđene koncentracije teških metala u velikoj mjeri je ugrožena. Procjedna voda je najmanje onečišćena cinkom (II i III vrsta), potom kadmijem (III i IV), a najviše olovom (IV) i bakrom (V). Iz oraničnog sloja tla ukupno se godišnje najviše ispralo olovo (94,3 g Pb/ha), a najmanje kadmij (1,03 g Cd/ha).

Ovim istraživanjem prikazano je samo stanje teških metala u tlu, te utvrđena njihova dinamika u procjednoj vodi. Za detaljnije podatke o njihovom utjecaju na agroekosustav voćnjaka, trebalo bi istraživanja proširiti i na biljku, tj. jabuke. Na taj način bi se dobila potpunija slika o dinamici teških metala kroz cijeli sustav tlo- voda- biljka, te utvrdio stvarni učinak teških metala na kakvoću navedenih komponenti agroekosustava. Svakako bi stanje teških metala u tlu i procjednoj vodi trebalo pratiti redovito, kroz duži niz godina, budući se radi o ekološki vrlo osjetljivom području.

LITERATURA

1. Black C.A., Evans D.D., Evans I.E., Clerk F.E., White J.L. (1965): Methods of Soil Analysis: Part 1, American Society of Agronomy, Inc., Madison, USA.
2. Bengtsson H., Alvenäs G., Nilsson S.I., Hultman B., Öborn I. (2006): Cadmium, copper and zinc leaching and surface run-off losses at the Öjebyn farm in Northern Sweden—temporal and spatial variation. Agric. Ecosyst. Environ. 113, 120–138.

3. Brinkman F.J.(1974): Inventory of trace elements in groundwater of the Netherlands. Geol. Mjin bouw 53, 157-161.
4. Bunzl B., Trautmannsheimer M., Schramel P., Reifenhauser W. (2001): Availability of Arsenic, Copper, Lead, Thallium and Zinc to various vegetables grown in slag-contaminated soils, J. Environ. Qual. 30, p. 934-939
5. Čoga L. (1996): Utjecaj drenaže na dinamiku dušika i teških metala u sustavu tlo-voda-biljka. Magistarski rad, Agronomski fakultet Zagreb
6. Silva J.P.S.; Nascimento C.W.A., Biondi C. M., Da Cunha K. P. V. (2012): Heavy metals in soils and plants in mango orchards in Petrolina, Pernambuco, Brazil. Rev. Bras. Ciênc. Solo vol.36 no.4 Viçosa July/Aug. 2012
7. Dietrich A.M., Gallagher D.L., Klawiter K.A. (2001): Inputs of Copper-Based Crop protectants to Coastal Creeks from Plasticulture Runoff. J. American water Res. Assoc
8. Glintić M. (1988): Mikroelementi i njihova upotreba u ishrani biljaka sa posebnim osvrtom na stanje u SFR Jugoslaviji. Agrohemija, Beograd, br. 3, 171-183.
9. Grgić S.(1990): Utjecaj agrotehničkih kemijskih sredstava na sadržaj teških metala u tlu i podzemnoj vodi istočne Slavonije, Magistarski rad, 1-145, Zagreb.
10. Jakovčić T. (1994): Distribucija teških metala u vodi rijeke Drave i Mure. Zbornik radova sa Znanstvenog skupa „Metali u hrani i okolišu“. Stubičke toplice, 127-135
11. Kibria G., Haroon, A.K., Nugegoda D., Rose G. (2010): Climate change and chemicals. Environmental and biological aspects. New India Publishing Agency, PitamPura, New Delhi
12. Komarek M., Cadkova E., Chrastny V., Bordas F., Bollinger J.C. (2010): Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects. Environment International. 36; 138 – 151
13. Manea A., Dumitru M., Vranceanu N., Dumitru S., Isnoveanu I. (2011): Vertical distribution of copper content in soil from Zlatna area. Research Journal of Agricultural Science, 43 (3), pp. 118-124
14. Maskall J., Whitehead K., Thornton I., (1995): Heavy metal migration in soils and rocks at historical smelting sites. Environmental Geochemistry and Health 17,p. 127-138
15. Mayer B., Pezdirc N. (1990): Teški metali (Pb, Zn i Cu) u tlima nizinskih šuma sjeverozapadne Hrvatske. Šumarski list, 6-8, 251-260, Zagreb

16. Pietrzak U., McPhail D.C. (2004): Copper accumulation, distribution and fractionation in vineyard soils of Victoria, Australia. *Gerderma* 122, 151–166.
17. Romić M., Romić D. (1998): Sadržaj olova, kadmija, cinka i bakra u poljoprivrednim tlima Zagreba i okolice, *Agriculturae conspectus scientificus*, vol.63., 147-154
18. Safaya N.M.(1976): Phosphorus-zinc interaction in relation rate of phosphorus, zinc, copper, manganese and iron in corn (*Zea mays L.*). *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 71: 132-136
19. Schwertmann U., Fischer W.R., Fechter H. (1982): Spurenelemente in Pedosequenzen. *Z. Pflanzenernahr., Bodenkde.* 145, 161–196
20. Scokart P.O., Meeus-Verdinne, K., De Borger R. (1983): Mobility of heavy metals in polluted soils near zinc smelters. *Water, Air and Soil Pollution* 20, 451-463
21. Servant I., Delapart M. (1979): Lead and lead-210 in some river waters of the southwestern part of France. Importance of the atmospheric contribution. *Environmental Science and Technology*, 13, 105-107
22. Smith M.(1992): CROPWAT- A computer program for irrigation planning and management. FAO, Irrigation and drainage paper, No. 46., Rome
23. Širić I., Vidaček Ž. (1998): HIDROKALK- Kompjutorski program za izračunavanje bilance oborinske vode u tlu. Zavod za pedologiju, Agronomski fakultet Zagreb.
24. Tembo B. D., Sichilongo K., Cernak J. (2006): Distribution of copper, lead, cadmium and zinc concentration in soils around Kabwe town in Zambia, *Chemosphere* 63: 497-501
25. Vidaček Ž.(1981): Procjena proizvodnog prostora i prikladnosti tla za natapanje u Istočnoj Slavoniji i Baranji. *Poljoprivredna znanstvena smotra*, br. 57 (0), p. 471-502, Zagreb
26. Vidaček Ž., Drevenkar V., Husnjak S., Sraka M., Karavidović P.(1994): Nitriti, pesticidi i teški metali u dreniranim tlima vodama na području sliva Karašice i Vučice. *Zbornik radova sa znanstvenog skupa .Poljoprivreda i gospodarenje vodama .Bizovačke toplice* 211-222
27. Vidaček Ž. (2004): Istraživanje onečišćenja podzemnih voda na slivnom području Karašice i Vučice, pokusno polje Kapelna, Agronomski fakultet u Zagrebu, Zavod za pedologiju

28. Vrhovec D. (2009): Mineralni dušik i teški metali u poljoprivrednim tlima i procjednim vodama gornjeg toka Drave. Magistarski rad. Agronomski fakultet, Zagreb
29. Zyczynska-Balonjak I., Szpakowska B., Ryszkowski L., Pempkowiak J. (1993): Role of meadow strips for migration of dissolved organic compounds and heavy metals with groundwater. Hydrobiologija 251: 249-256
30. Westcott D., Rosenbaum S., Grewell B., Belden K. (1988): Water sediment quality in evaporation basins used for the disposal of agricultural subsurface drainage water in the San Joaquin Valley. CA Regional Water Quality Board, Central Valley Region, Sacramento, CA, p.50.
31. XXX JDPZ (1971): Metode istraživanja fizičkih svojstava zemljišta. Knjiga V. Beograd
32. XXX (NN 32/10): Pravilnik o zaštiti zemljišta od onečišćenja
33. XXX (NN 137/08): Uredba o izmjenama i dopunama Uredbe o klasifikaciji voda
34. XXX HRN ISO 10390:2005: Kakvoća tla - Određivanje pH-vrijednosti
35. AOAC (1995): Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, Washington

Adresa autora – Author's addresses:

Dr. sc. Danijela Jungić
e-mail: dvrhovec@agr.hr
Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet
Zavod za pedologiju
Svetosimunska 25, 10000 Zagreb

Primljeno – Received:

10.08.2013.

Doc.dr.sc.Radica Čorić

e-mail: radica.coric@sve-mo.ba
Sveučilište u Mostaru

Agronomski i prehrambeno-tehnološki fakultet
Biskupa Čule bb
88000 Mostar, Bosna i Hercegovina