Teški elementi u tlima i vinima Hrvatskog Zagorja

Škudar, Emil

Master's thesis / Diplomski rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:800969

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**



Repository / Repozitorij:

Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Diplomski studij geološkog inženjerstva

TEŠKI ELEMENTI U TLIMA I VINIMA HRVATSKOG ZAGORJA

Diplomski rad

Emil Škudar

GI 185

Zagreb, 2015.

ZAHVALJUJEM

... doc. dr. sc. Sibili Borojević Šoštarić na cjelokupnoj pomoći tijekom izrade diplomskog rada.

... dr. sc. Michaeli Hruškov Hasan na pomoći tijekom rada u laboratoriju i za pomoć pri obradi rezultata.

... tehničarkama gđo. Nadi Čegec i gđo. Branki Prši na pomoći tijekom rada u laboratoriju.

... svim prijateljima i kolegama koji su mi pomogli pri izradi diplomskog rada i tijekom cijelog studiranja.

... svojoj obitelji koja me cijelo vrijeme podupirala.

Sveučilište u Zagrebu Diplomski rad

Rudarsko – geološko – naftni fakultet

TEŠKI ELEMENTI U TLIMA I VINIMA HRVATSKOG ZAGORJA

EMIL ŠKUDAR

Diplomski rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu

Rudarsko – geološko – naftni fakultet

Zavod za minerologiju, petrologiju i mineralne sirovine

Pierottijeva 6, 10002 Zagreb

Sažetak

Na površini od oko 100 km^2, u Hrvatskom Zagorju, uzorkovano je tlo i bijelo vino iz deset vinograda. Radi se o ilovastom tlu koje razvijenom na litološki različitim naslagama (gline, lapori, pijesci, šljunci, na nekim mjestima vapnenci i ugljen). Izmjereni su pH i električna vodljivost (EC) tih tala. pH iznosi od 6,5 do 8,1, dok EC iznosi od 41 do 156 μS/cm. Utvrđena je korelacija između pH i EC. Također je određen postotak vlage u tlima, koji iznosi od 2,2 do 4,1%. U uzorcima vina i tla određen je sadržaj bakra, cinka, olova i kadmija pomoću atomske apsorpcijske spektrofotometrije- plamena tehnika (FAAS). Za analizu tih elemenata u tlu korištena je sekvencijska ekstrakcijska analiza (BCR) i totalna analiza. BCR je korišten da bi se odredila koncentracija elemenata u pojedinim frakcijama, a totalnom analizom je utvrđena ukupna koncentracija elemenata u tlu. Dobiveni podaci o koncentracijama bakra, cinka, olova i kadmija u vinu i tlu uspoređeni su s važećim pravilnicima o maksimalnim dopuštenim koncentracijama (MDK) u vinu i tlu. Utvrđena je povišena koncentracija Cu i Pb u po jednom uzorku vina, dok je koncentracija Cd povišena u iznad MDK u većini uzoraka. Vrijednosti Zn ne prelaze MDK za vino. Tri uzorka tala bilježe nešto povišene vrijednosti Cu i prema Pravilniku se smatraju ne onečišćenim. Koncentracija Zn, Pb i Cd u tlu ne prelaze MDK za ilovasta tla. Olovo je pronađeno u samo četiri uzorka tla, a istovremeno je prisutno u svim analiziranim vinima. Postojanje olova u samo četiri uzorka nije povezano s litologijom. Kadmij nije određen niti u jednom uzorku tla, ali je prisutan u svim uzorcima vina (osam od deset uzoraka vina imaju koncentracije Cd iznad MDK). Stoga je zaključeno da su izmjerene koncentracije Pb i Cd u vinu posljedica atmosferske depozicije na vinovu lozu i/ili posljedica unosa prilikom procesa proizvodnje i skladištenja vina. Također postoji mogućnost da je onečišćenje vina kadmijem uzrokovano korištenjem fosfatnih gnojiva. Određena je korelacija nekih uzoraka između pH tla i koncentracije Cu i Zn u izmjenjivoj frakciji tla. U nekim uzorcima postoji korelacija između pH tla i koncentracija Cu i Zn u vinu. Također je u nekoliko uzoraka je vidljiva korelacija između pH vina i Cd u vinu. Utvrđena je i korelacija između Cu u tlu i Cu u vinu kod nekoliko uzoraka. Sve te korelacije potrebno je potvrditi ili opovrgnuti opsežnim istraživanjem s ispitivanjem brojnih geoloških, geografskih, meteoroloških i agronomskih faktora.

Ključne riječi: tlo, vino, bakar, cink, olovo, kadmij, pH, električna vodljivost, BCR, totalna analiza, korelacija, maksimalno dopuštena koncentracija (MDK)

Diplomski rad sadrži: 60 stranica, 22 slike, 7 tablica, 11 priloga i 56 referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko – geološko – naftnog fakulteta
Pierottijeva 6, Zagreb

Voditelj: Doc. dr. sc. Sibila Borojević Šoštarić, RGNF

Ocjenjivači: Doc. dr. sc. Sibila Borojević Šoštarić, RGNF
Doc. dr. sc. Stanko Ružičić, RGNF
Izv. prof. dr. sc. Marta Mileusnić, RGNF

Datum obrane: 17.09.2015.

University of Zagreb

Faculty of Mining, Geology

and Petroleum Engineering

Master's Thesis

HEAVY METALS IN GROUND AND WINE OF CROATIAN ZAGORJE

EMIL ŠKUDAR

Thesis completed in: University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Dept.of Mineralogy, Petrology and Mineral Resources
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Abstract

On area that is around 100 km^2, in Croatian Zagorje, sampels of graund and white wine has been taken from ten vineyards. It is loam gravel on lithological different deposits (clay, marl, sand, gravel, on some places limestones and coal). Electric conductivity (EC) and pH has been measured in this sampels of ground. EC is from 41 to 156 μS/cm and pH is from 6,5 to 8,1. Correlation is established betwin pH and EC. Also percentage of moist is certain, it is from 2,2 to 4,1% . Concentration level of copper, zinc, lead and cadmium is established with atomic absorption spectrometry- flame tehnic (FAAS). For analysis of this elements in ground, was used BCR and for analysis of total content of this elements, total analysis was used. BCR was used to establish concentratoin levels in different fraction of ground sampels. Obtained data was compared with maksimum allowed concentrations by law. It is established that Cu and Pb concentrations are higher than maksimum allowed concentrations by law, in one sampel of vine each, while concentration levels of Cd are higher than maksimum allowed concentrations by law in most wine sampels. Concentration levels of Zn are not higher than maksimum allowed concentrations by law in any sampel of wine. Three sampels of ground have slightly elevated concentration levels of Cu comparing to maksimum allowed concentrations by law. This sampels are considered to be not polluted. Concentration levels of Zn, Pb and Cd are not higher than maksimum allowed concentrations by law in any sampel of ground. Lead is established in just four sampels of ground but it is found in every sampel of wine. This four sampels of ground that contains Pb are not lithologicly connected. Cadmium is not found in any sampel of ground but it is found in every sampel of wine (eight of ten sampels of wine have Cd concentration levels higher than maksimum allowed concentrations by law). Because of that it is concluded that Pb and Cd originates from atmospheric pollution or from some proces of vine making. It is also possible that Cd originate from phosphate fertilizers. Correlation betwin pH and Cu and Zn in absorption/desorption fraction of ground have been established in some ground sampels. In some sampels might be correlation betwin pH of ground and concentration levels of Cu and Zn in vines. Several sampels of wine have correlation betwin concentration levels of Cd in vine and pH of vine. Correlation betwin Cu concentration levels in ground and Cu concentration levels in wine is established in several sampels. To say with hundred percent security that all of those correlations are real or not real, a lot of researches needs to be spended.

Keywords: ground, wine, copper, zinc, lead, cadmium, pH, electric conductivity, BCR, total analysis, correlation, maksimum allowed concentrations

Thesis contains: 60 pages, 22 pictures, 7 tables, 11 enclosures and 56 references

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, Pierottijeva 6, Zagreb

Supervisor: PhD Sibila Borojević Šoštarić, Assisstant Professor

Reviewers: PhD Sibila Borojević Šoštarić, Assisstant Professor
PhD Stanko Ružičić, Assisstant Professor
PhD Marta Mileusnić, Associate Professor

Date of defense: September 17, 2015

SADRŽAJ:

1. UVOD 1

2. PREGLED RANIJIH ISTRAŽIVANJA SA SLIČNOM TEMATIKOM NA ISPITIVANOM PODRUČJU 3

3. TEORIJSKI DIO 6

3.1. Geokemijske značajke 6

3.2. Postupak proizvodnje vina 8

3.3. Utjecaj teških metala na ljudsko zdravlje 8

3.3.1. Bakar 9

3.3.2. Cink 9

3.3.3. Olovo 10

3.3.4. Kadmij 11

4. ZNAČAJKE ISTRAŽIVANOG PODRUČJA 12

4.1. Geografske značajke istraživanog područja 12

4.2. Geološke značajke istraživanog područja 12

4.3. Litostratigrafske značajke istraživanog područja 14

4.4. Pedološke značajke istraživanog područja 18

5. METODE RADA 21

5.1. Terenski rad 21

5.2. Laboratorijski rad 24

5.2.1. Priprema uzoraka 24

5.2.2. Određivanje pH i električne vodljivosti tla 25

5.2.3. Određivanje postotka vlage u tlu 25

5.2.4. Sekvencijska ekstrakcijska analiza 26

5.2.5. Totalna analiza 28

5.2.6. Atomska apsorpcijska spektrofotometrija- plamena tehnika 29

6. REZULTATI ISTRAŽIVANJA 30

6.1. Rezultati određivanja pH i električne vodljivosti tla 30

6.2. Rezultati određivanja postotka vlage u tlu 31

6.3. Rezultati sekvencijske ekstrakcijske analize i totalne raščlambe 31

6.4. Rezultati mjerenja koncentracija elemenata u vinu 36

7. RASPRAVA 38

7.1. Tlo 38

7.1.1. Usporedba rezultata sekvencijalne i totalne analize 38

7.1.2. Usporedba rezultata mjerenja pH i EC 40

7.1.3. MDK (maksimalno dopuštene koncentracije) 41

7.1.4. Veza između litostratigrafije i izmjerenih koncentracija 45

7.2. Vino 46

7.3. Utjecaj pH na koncentracije elemenata u tlu i vinu 50

7.4. Veza između pojedinih elemenata u tlu i vinu 52

8. ZAKLJUČAK 54

POPIS LITERATURE 56

POPIS SLIKA:

Slika 4.1. Geologija Medvednice (modificirano prema Tomljenović, 2002.) 13

Slika 4.2. Geološka karta s lokacijama uzorkovanja 15

Slika 5.1. Područje istraživanja 22

Slika 5.2. Lokacije uzorkovanja 23

Slika 6.1. Odnos koncentracija bakra u svim frakcijama: ADS/EXC, CARB, Fe/Mn Ox, OR/SUL, rezidualnoj frakciji i ukupno u tlu 32

Slika 6.2. Odnos koncentracija bakra između svih frakcija (ADS/EXC, CARB, Fe/Mn Ox, OR/SUL), rezidualne frakcije i ukupnog bakra u tlu 32

Slika 6.3. Odnos koncentracija bakra između svih frakcija (ADS/EXC, CARB, Fe/Mn Ox, OR/SUL, rezidualna frakcija) i ukupnog bakra u tlu 33

Slika 6.4. Odnos koncentracija cinka u svim frakcijama: ADS/EXC, CARB, Fe/Mn Ox, OR/SUL, rezidualnoj frakciji i ukupno u tlu 34

Slika 6.5. Odnos koncentracija cinka između svih frakcija (ADS/EXC, CARB, Fe/Mn Ox, OR/SUL), rezidualne frakcije i ukupnog cinka u tlu 35

Slika 6.6. Odnos koncentracija cinka između svih frakcija (ADS/EXC, CARB, Fe/Mn Ox, OR/SUL, rezidualna frakcija) i ukupnog cinka u tlu 35

Slika 6.7. Odnos koncentracija olova u svim frakcijama: ADS/EXC, CARB, Fe/Mn Ox, OR/SUL, rezidualnoj frakciji i ukupno u tlu 36

Slika 6.8. Koncentracije bakra, cinka, olova i kadmija u vinu 37

Slika 7.1. Korelacija između pH i EC tla 40

Slika 7.2. Potencijalni onečišćivači 44

Slika 7.3. Odnos koncentracija Cu u vinu prema MDK 46

Slika 7.4. Odnos koncentracija Zn u vinu prema MDK 47

Slika 7.5. Odnos koncentracija Pb u vinu prema MDK 47

Slika 7.6. Odnos koncentracija Cd u vinu prema MDK 48

Slika 7.7. Odnos pH s koncentracijama Cu i Zn i u ADS/EXC frakciji tla 50

Slika 7.8. Odnos pH tla s koncentracijama Cu i Zn u vinu 51

Slika 7.9. Odnos pH vina s koncentracijama Cd u vinu 52

Slika 7.10. Potencijalna korelacija između koncentracija Cu u tlima i vinima 53

POPIS TABLICA:

Tablica 4.1. Litostratigrafska tablica 16

Tablica 4.2. Tipovi tala 19

Tablica 5.1. Lokacije uzorkovanja s GPS koordinatama 24

Tablica 6.1. Rezultati određivanja pH i električne vodljivosti 30

Tablica 6.2. Rezultati određivanja % vlage u tlu 31

Tablica 7.1. Odnos koncentracija mjerenih elemenata prema MDK 41

Tablica 7.2. Odnos koncentracija Cu, Zn, Pb i Cd u vinu prema MDK 48

PRILOZI:

Prilog 1. Odnos koncentracija (mg/kg) bakra u svim frakcijama: ADS/EXC, CARB, Fe/Mn Ox, OR/SUL, rezidualnoj frakciji i ukupno u tlu

Prilog 2. Odnos koncentracija (mg/kg) bakra između svih frakcija (ADS/EXC, CARB, Fe/Mn Ox, OR/SUL), rezidualne frakcije i ukupnog bakra u tlu

Prilog 3. Odnos koncentracija (mg/kg) bakra između svih frakcija (ADS/EXC, CARB, Fe/Mn Ox, OR/SUL, rezidualna frakcija) i ukupnog bakra u tlu

Prilog 4. Odnos koncentracija (mg/kg) cinka u svim frakcijama: ADS/EXC, CARB, Fe/Mn Ox, OR/SUL, rezidualnoj frakciji i ukupno u tlu

Prilog 5. Odnos koncentracija (mg/kg) cinka između svih frakcija (ADS/EXC, CARB, Fe/Mn Ox, OR/SUL), rezidualne frakcije i ukupnog cinka u tlu

Prilog 6. Odnos koncentracija (mg/kg) cinka između svih frakcija (ADS/EXC, CARB, Fe/Mn Ox, OR/SUL, rezidualna frakcija) i ukupnog cinka u tlu

Prilog 7. Odnos koncentracija (mg/kg) olova u svim frakcijama: ADS/EXC, CARB, Fe/Mn Ox, OR/SUL, rezidualnoj frakciji i ukupno u tlu

Prilog 8. Koncentracija (mg/L) bakra, cinka, olova i kadmija u vinu

Prilog 9. Odnos pH s koncentracijama (mg/kg) Cu i Zn i u ADS/EXC frakciji tla

Prilog 10. Odnos pH tala s koncentracijama (mg/L) Cu i Zn u vinu

Prilog 11. Odnos pH vina s koncentracijama (mg/L) Cd u vinu

1. UVOD

Vino se smatra prehrambenim artiklom, osobito u europskim i mediteranskim kuhinjama. Također smatra se i antidepresivom. Stoga je kultura proizvodnje vina uzgojem vinove loze uobičajena ljudska djelatnost u svijetu od davnina, pa tako i na istraživanom području. Gotovo da i nema obitelji u Zagorju koja ne uzgaja vino iz vlastitih vinograda.

Metali u vinu mogu biti iz prirodnih izvora (tlo, geološka podloga, riječni ili bujični nanosi, atmosferska depozicija). Atmosferskom depozicijom čestice se izravno talože na grožđe, vinovu lozu, ili tlo pri čemu biljka korijenjem uzima metale iz tla. Metali u tlu porijeklom iz prirodnih izvora predstavljaju geokemijsku pozadinom nekog područja. Oni dospijevaju u vino kroz biljku i njen plod. Koncentracije metala koje su tako dospjele u vino ovise o brojnim čimbenicima kao npr: vrsta grožđa, klima, tip tla, okolna vegetacija. Uz primarne, u tlu i vinu mogu se nalaziti i metali sekundarnog podrijetla, koji su posljedica obrade vinograda i tretmana u različitim fazama proizvodnje vina. Stoga tijekom sezonskog rasta grožđa onečišćenje vina se može podijeliti na: (1) onečišćenja uzrokovana prirodnim izvorima; (2) onečišćenja uzrokovana obradom vinograda i procesom proizvodnje vina i (3) antropogena onečišćenja okoliša. Tako vina proizvedena iz vinograda smještenih u blizini mora i oceana sadrže veće koncentracije Na od ostalih vina. Različite koncentracije K, Ca i Cu posljedica su gnojenja vinograda. Korištenje brojnih fungicida (protiv gljivica), insekticida (protiv insekata), herbicida (protiv korova), limacida (protiv puževa) i akaricida (protiv grinja) i gnojiva koji sadrže Cd, Cu, Pb, Mn i Zn uzrokuju različite koncentracije tih metala u vinu (Lučić, 2014). Vina uzgajana u blizini prometnica imaju povećane koncentracije Pb i Cd. Procesom proizvodnje vina može doći do povećanja koncentracija Al, Cd, Cu, Cr, Fe i Zn zbog kontakta vina s različitim posudama, bačvama, cijevima i strojevima za proizvodnju vina koji se sastoje od aluminija, nehrđajućeg čelika, drva i stakla (Woldemariam & Chandravanshi, 2011)

Konzumacijom vina postiže se da čovjek unosi dovoljne količine nekih esencijalnih elemenata u tijelo kao što su K, Ca, Mg, Cr, Co, Fe, F, I, Cu, Mn, Mo, Ni, Se, Zn. No istovremeno unosi u svoje tijelo metale i metaloide koji su toksični (As, Pb, Cd). Osim zbog utjecaja na zdravlje ljudi, prisutnost Al, Fe i Zn u vinu proučava se zbog njihovog utjecaja na miris i okus vina. Stoga pretjeranim konzumiranjem vina čovjek unosi u tijelo

prevelike količine tih toksičnih teških metala, ali može i unijeti količinu veću od preporučene esencijalnih elemenata (Galani-Nikolakaki i dr., 2000).

Kako bi se odgovorilo na rastući problem onečišćenja vina teškim metalima, od strane najrazvijenijih zemalja Europske unije je pokrenut CORDIS projekt. Cilj tog projekta je poboljšati metode analize toksičnih elemenata u vinu (posebno Pb i Cd), poboljšati suradnju Europskih laboratorija i pripremiti referentne materijale (European Commission, 1988-1992).

U okviru ovog diplomskog rada, provedeno je istraživanje odabranih uzoraka bijelih vina, uglavnom priređenih od više različitih vrsti grožđa i tala iz Hrvatskog Zagorja. Ciljevi istraživanja su: (i) metodom plamene atomske apsorpcijske spektrofotometrije (FAAS) analizirati uzorke vina, a uzorke tala analizirati sekvencijskom ekstrakcijskom analizom i totalnom analizom. U svrhu određivanja koncentracije bakra, cinka, olova i kadmija u vinu i tlu; (ii) odrediti pH vrijednost tala pomoću pH-metra i električnu vodljivost (EC) konduktometrom; (iii) odrediti tip geološke i pedološke podloge korištenjem osnovnih geoloških i pedoloških karata; (iv) utvrditi eventualnu korelaciju koncentracija analiziranih elemenata u tlu i vinima.

2. PREGLED RANIJIH ISTRAŽIVANJA SA SLIČNOM TEMATIKOM NA ISPITIVANOM PODRUČJU

Romić & Romić (1998) objavljuju znanstveni rad o sadržaju olova, kadmija, cinka i bakra u poljoprivrednim tlima Zagreba i okolice. U svrhu izrade tog znanstvenog rada je na površini od 540 km^2 Zagrebačke županije uzeto 280 uzoraka površinskog sloja tla na poljoprivrednom zemljištu različite namjene i intenziteta korištenja. Analiziran je sadržaj olova, kadmija, cinka i bakra, poslije ekstrakcije u zlatotopki. Više od 13.000 ha poljoprivrednog zemljišta obuhvaćenog istraživanjem nalazi na posebno osjetljivom vodozaštitnom području. S obzirom na geomorfološka obilježja i zastupljenost tipova tala izdvojene su tri cjeline: 1. tercijarna terasa i metamorfiti Medvednice, 2. pleistocenska terasa sa pseudoglejima i općenito kiselim tlima i 3. dolina Save, potočne doline i doline manjih rijeka istraživanog područja (Romić & Romić, 1998).

Glavni zaključci proizašli iz rezultata istraživanja su da izrazitije od svih istraživanih metala povećani sadržaj olova prati tok rijeke Save, te je najviši prosječni sadržaj utvrđen u fluvisolima u riječnoj dolini Save od 43,33 mg/kg, a anomalne vrijednosti pojavljuju se na nekoliko lokacija. Te se lokacije mogu svrstati u razred tala velike onečišćenosti, koja traže pojačane mjere zaštite i kontrolu izvora emisije. Najviši prosječni sadržaj kadmija od 0,93 mg/kg utvrđen je u najmlađoj riječnoj dolini uz Savu. I anomalne koncentracije cinka uočavaju se u najmlađoj dolini uz tok rijeke Save, gdje prosječan sadržaj iznosi 87,08 mg/kg, a svrstavaju se u razred tala povećane onečišćenosti. Viši sadržaji bakra utvrđeni su na brežuljkastom području Medvednice (31,87 mg/kg) i obronačnog pleistocena (18,99 mg/kg), to je vjerojatno povezano uz način korištenja površina (vinogradi, vrtovi u okućnicama)(Romić & Romić, 1998).

Miko i dr. (2001) su radili istraživanje u svrhu određivanja koncentracije brojnih kemijskih elemenata u tlu sa područja južne Dalmacije (karbonatna podloga) i sjeverozapadne Hrvatske (ne karbonatna podloga). Istraživanje je potaknuto od strane Ministarstva znanosti u svrhu izrade geokemijske karte RH. Između ostalih određivane su i koncentracije bakra, olova i cinka. Istraživanjem je utvrđeno da je raspon koncentracije bakra u tlima sjeverozapadne Hrvatske u rasponu od 5 do 248 mg/kg s najčešćom vrijednosti od 26 mg/kg, dok je raspon bakra u tlima južne Dalmacije od 6 do 923 mg/kg s najčešćom vrijednosti od 67 mg/kg. Smatra se kako su ove koncentracije u

sjeverozapadnoj Hrvatskoj posljedica obrade vinograda. Što se tiče koncentracija Cu na samom području istraživanja za ovaj diplomski rad, vidljivo je umjereno do značajno povećanje u odnosu na prirodne vrijednosti (Miko i dr., 200).

Raspon koncentracije olova u tlima sjeverozapadne Hrvatske kreće se od 15 do 382 mg/kg s najčešćom vrijednosti od 34 mg/kg, dok je raspon olova u tlima južne Dalmacije od 9 do 220 mg/kg s najčešćom vrijednosti od 52 mg/kg. Smatra se da je posljedica povećane koncentracije olova u pojedinim tlima sjeverozapadne Hrvatske posljedica postojanja Pb-Zn rude koja se u prošlosti eksploatirala. Što se tiče koncentracija Pb na samom području istraživanja, značajno povećanje u odnosu na prirodne vrijednosti (Miko i dr., 2001).

Raspon koncentracije cinka u tlima sjeverozapadne Hrvatske kreće se od 28 do 974 mg/kg s najčešćom vrijednosti od 92 mg/kg, dok je raspon cinka u tlima južne Dalmacije od 16 do 491 mg/kg s najčešćom vrijednosti od 113 mg/kg. Smatra se kako je podrijetlo cinka u tlima sjeverozapadne Hrvatske posljedica eksploatacije Pb-Zn rude (isto kao i olovo). Što se tiče koncentracija Zn na ispitivanom području, vidljivo je značajno povećanje u odnosu na prirodne vrijednosti (Miko i dr., 2001).

Ne isključuje se mogućnost da su zabilježene koncentracije olova i cinka u tlima sjeverozapadne hrvatske posljedica depozicije iz zraka zbog prometa i industrije. Zaključak ovog istraživanja je da su medijani koncentracije Cu, Zn i Pb veći na karbonatnoj podlozi u odnosu na ne karbonatnu podlogu (Miko i dr. 2001.).

Ružičić i dr. (2014) su proveli istraživanje o udjelima bakra i željeza u uzorcima tla i pripadajućih bijelih i crnih vina proizvedenih iz više miješanih sorta grožđa, na području kontinentalne Hrvatske. Ciljevi istraživanja bili su odrediti pH tla, odrediti koncentracije Cu i Fe u uzorcima vina i tla sjeverozapadne i središnje kontinentalne Hrvatske, te odrediti moguću korelaciju koncentracija tih elemenata između tla i vina.

Uzorci tla (pseudoglej i rendzina) razvijeni su na pliokvartarnim nevezanim naslagama šljunaka, pijesaka, siltova i gline ili laporovitim vapnencima. U tlima razvijenim na nevezanim naslagama izmjerene su pH vrijednosti u rasponu od 5,4 do 6,6, dok je maksimum od 7,5 izmjereno u tlu razvijenom na laporovitim vapnencima. U uzorcima tla i vina određen je ukupni sadržaj bakra i željeza pomoću plamene atomske apsorpcije (FAAS). Rezultati ispitivanja uspoređeni su s maksimalno dopuštenim

koncentracijama (MDK) prema pripadajućim pravilnicima (Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/14); Pravilnik o toksinima, metalima, metaloidima te drugim štetnim tvarima koje se mogu nalaziti u hrani (»Narodne novine«, broj 48/04)) Republike Hrvatske. Vrijednosti bakra povišene su u svim uzorcima vina (od 1,7× do 2,0× u odnosu na MDK) i u dva uzorka tla (do maksimalno 2,4× u odnosu na MDK), što je najvjerojatnije posljedica intenzivne primjene agrokemikalija u vinogradarstvu. Povišena je i koncentracija željeza u tlu i pripadajućem vinu na jednom od lokaliteta s tlom niskog pH (5,5). Preliminarna istraživanja ukazuju na moguću povezanost između sadržaja elemenata u tlu razvijenom na određenoj litološkoj podlozi i vinu. Povišene vrijednosti bakra u vinima domaće proizvodnje ukazuju na potrebu edukacije stanovništva o upotrebi eko-agrokemikalija. Potrebna su detaljnija istraživanjima sa ekstenzivnim uzorkovanjem i fizikalno-kemijskom obradom uzoraka tla (Ružičić i dr., 2014).

Na lokalitetima Pregrada (Hrvatsko Zagorje) i Kašner (Moslavina), utvrđene su koncentracije bakra iznad MDK za Cu prema važećem Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/14) CuMDK (rendzina) = 120 mg/kg i Cu MDK (pseudoglej) = 90 mg/kg. Koncentracija Cu u Pregradi 2,4x veća u odnosu na MDK, koncentracija Cu u Kašneru 1,6x veća u odnosu na MDK. Rezultati određivanja koncentracije u vinima pokazala su da u svim analiziranim vinima postoje koncentracije koje su 1,7x do 2,0x veće od MDK za bakar u vinu koji je propisan Pravilnikom o toksinima, metalima, metaloidima te drugim štetnim tvarima koje se mogu nalaziti u hrani (NN 16/05). Prema tom pravilniku Cu MDK za vino iznosi 1,0 mg/l. Najveća koncentracija bakra zabilježena je na lokaciju Pregrada (Ružičić i dr., 2014).

3. TEORIJSKI DIO

3.1. Geokemijske značajke

Geokemijske značajke istraživanog područja preuzete su iz Geokemijskog atlasa Republike Hrvatske (Halamić & Miko, 2009). Geokemijski atlas je u ovom slučaju grafički prikaz kemijskih elemenata u tlu. Baziran je na analizi uzoraka tla na dubini od 0 do 20cm. Čitav teritorij R. Hrvatske uzorkovan je u pravilnoj kvadratnoj mreži 5x5km (jedan uzorak predstavlja površinu od 25 km^2). Svaki uzorak je kompozit od 5 uzoraka te je time smanjena vjerojatnost slučajne pogreške koja je uglavnom posljedica lokalnog obogaćenja ili osiromašenja kemijskim elementom (http://www.hgi-cgs.hr).

Bakar

Bakar je halkofilni element u tragovima udružen s drugim prijelaznim elementima kao Cr, Fe, Ni, Co i As. Najveće koncentracije u bazičnim i intermedijarnim stijenama vezane su za pojavu sulfida. U tlu se koncentracija bakra kreće od 2- 259 mg/kg, sa srednjom vrijednošću 30 mg/kg. Količina Cu u tlu znatno ovisi o klimatskim značajkama prilikom čega su najveće koncentracije zabilježene su u tropskim područjima (lateritska tla), a najmanje u umjerenim i hladnim klimatskim zonama. Rudni minerali bakra su pretežito sulfidi kao halkopirit, bornit, halkozin i drugi Cu-As Sb sulfidi. Sulfidi se lako troše u kiselim uvjetima (pH< 5), a nakon oslobađanja Cu je srednje mobilan. Mobilnost bakra uvjetovana je prisutnošću humidne kiseline, organskih liganada, minerala glina i topivih karbonata. U tlima njegova mobilnost također u značajnoj mjeri ovisi o koncentraciji organskog ugljika i pH. Bakar se u okoliš unosi procesima taljenja, industrijskom prašinom, otpadom i uporabom kemikalija (Halamić & Miko, 2009)

Cink

Cink je oksihalofalan element u tragovima iz skupine prijelaznih elemenata. U prirodi se pojavljuje zajedno s Cu, Pb, Ag, Au, Sb, As i Se. Koncentracije cinka u tlu kreću se od 1-900 mg/kg (najčešće od 1-300 mg/kg), sa srednjom vrijednošću 90 mg/kg. U najvećoj mjeri koncentracija cinka ovisi o kemizmu matične stijene, količini organske tvari i pH vrijednosti. Poznato je više od 80 minerala cinka, a najčešći su sfalerit i vurtzit, cinkit, gahnit, smithsonit i hemimorfit. Cink je relativno mobilan pri manjim vrijednostima pH

(pH< 4.5). Sulfidne rude tvore lako topive sulfate, teško topive karbonate i fosfate, kao i hidratizirane silikate. Cink se adsorbira na Fe-Mn-oksihidrokside, minerale glina i organsku tvar. Raspršuje se u okoliš kroz pigmente boja, pocinčano željezo, baterije, otpadne vode, topionice, stara skladišta na obalama rijeka i dr.(Halamić & Miko, 2009).

Olovo

Olovo je oksifilan element u tragovima. Obogaćuje se porastom alkaliteta magme. U stijenskim alumosilikatima pojavljuje se uz glavni element kalij, a prikriven je kalcijem. U stijenskim mineralima često zamjenjuje K^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} pa čak Ca^{2+} i Na^{+}. Koncentracija olova u tlu kreće se od 2,6- 83 mg/kg sa srednjom vrijednošću oko 14 mg/kg. Organska tla sadržavaju oko tri puta veću količinu od prosječne srednje vrijednosti. Koncentracije veće od 100 mg/kg smatraju se anomalnim i upućuju na onečišćenje. Poznato je preko 200 minerala olova. Rudni minerali su galenit, olovne sulfosoli i ceruzit. Mobilnost olova je mala. Sulfidne rude oksidiraju u teže topiv sulfat, karbonat, arsenat, vanadat, molibdat i kromat. Mobilnost je ograničena s tendencijom adsorpcijena Fe-Mn-oksihidrokside, minerale glina i netopivu organsku tvar, a olakšana stvaranjem topivih organskih kompleksa i anionskih kompleksa. Tijekom metamorfizma može doći do oslobađanja i migracije olova. Jako raspršenje olova u okoliš je iz benzina, ugljena i otpada, zatim rudarenjem i radom talionica. Također u okoliš dospijeva uporabom pigmenata, kemikalija, stabilizatora u plastici, akumulatora, sačme, olovnog stakla te upotrebom umjetnih gnojiva (fosfati) (Halamić & Miko, 2009).

Kadmij

Kadmij je rijedak halkofilni element u tragovima. Po osobinama je jako sličan cinku. Srednji sadržaj kadmija u tlima je 0,5 mg/kg. Tvori rijetke specifične minerale kao što su greenockit i otavit. Mobilnost kadmija je vrlo mala i jako ovisi o vrijednosti pH okoliša. Postojan je na utjecaj atmosferilija. Otapa se u kiselinama, teže u neoksidirajućim, a lakše u kiselinama koje imaju oksidacijsko djelovanje. Dostupan kadmij formira helate s organskom tvari ili se apsorbira u minerale glina. Kadmij se obogaćuje u otpadnim muljevima koji se često koriste kao gnojiva u poljoprivredi. U okoliš kadmij dospijeva iz otpada, razgradnjom otpada i zaštitnih sredstava (Halamić & Miko, 2009).

3.2. Postupak proizvodnje vina

Vino sadrži 85-89 % vode, 10-14 % alkohola, manje od 1 % voćne kiseline (organske i anorganske) i stotina različitih aroma i okusa u različitim količinama (German & Walzem, 2000).

Prvi korak u proizvodnji vina je jesenska berba grožđa. Grožđe je zrelo za berbu kada prestaje povećanje sadržaja šećera u soku grožđa i smanjivanje kiselina. Zrelost se mjeri moštomjerom ili prema iskustvu. Kada je ubrano, grožđe se mulja i rulja (postupak odvajanje bobica od peteljke). Muljanjem i ruljanjem dobije se smjesa tekućih i čvrstih sastojaka (masulj). Masulj se preša, odnosno iz njega se pod tlakom preše istiskuje sok (mošt). Nakon nekog vremena mošt počinje fermentirati (*http://www.udruga-vvv-kaptol.hr*).

Postotak alkohola u vinu kontrolira se dodavanjem ili ne dodavanjem šećera u mošt. Dakle o postotku šećera u moštu ovisit će postotak alkohola u vinu. Alkoholno vrenje je najvažniji, središnji biokemijski proces, pa o njegovu tijeku i ishodu najviše ovisi kakve će kvalitete biti proizvedeno vino. To je proces koji je kontroliran životnom aktivnošću kvaščevih gljivica. One pretvaraju šećer u CO_2 i etanol uz oslobađanje topline. Tako iz mošta (soka) nastaje vino (alkohol). Vino se čuva u drvenim ili u inox bačvama. Podrumske prostorije moraju biti čiste, najbolje ispod površine zemlje (temperatura između 10 i 20 ^{o}C), te vlažnost zraka ne smije prelaziti 80 %. (*http://www.udruga-vvv-kaptol.hr*).

3.3. Utjecaj teških metala na ljudsko zdravlje

Najveće koncentracije elemenata u ljudskom tijelu otpadaju na tzv. esencijalne makronutrijente (C, H, O, N, Ca, P, S, K, Na, Cl, Mg). Za zdravo ljudsko tijelo, treba ih unositi minimalno 100 mg/dan. Zbog značajnog postotka kojim grade ljudsko tijelo, vrlo je teško narušiti prirodnu koncentraciju tih elemenata. Osobito važni za ljudsko zdravlje su tzv. esencijalni mikronutrijenti (Cr, Co, Cu, F, I, Fe, Mn, Mo, Se, Zn, Ni, Si, Sn, V). Oni izgrađuju tijelo u znatno manjem postotku u odnosu na esencijalne makronutrijente stoga je njihovu prirodnu koncentraciju lako narušiti, što za posljedicu ima pojavu brojnih zdravstvenih problema. To znači da je potrebno kontrolirati dnevni unos u organizam jer su

štetni i u suvišku i manjku. Vrlo je uzak raspon korisnosti elemenata prisutnih u tragovima. Preporučena dnevna doza ovisi od elementa do elementa, ali uglavnom iznosi nekoliko mg/dan. Također postoje elementi koji su u bilo kakvim količinama toksični i štetni za ljudsko zdravlje, te nisu potrebni ljudskom tijelu. To su tzv. toksični elementi (Al, As, Cd, Pb, Hg, Rn) (Selinus i dr., 2005).

3.3.1. Bakar

Bakar je jedan od esencijalnih kemijskih elemenata u ljudskom tijelu. Prirodno je prisutan u većini prehrambenih artikala, u obliku bakrovih iona ili bakrovih soli. JECFA (engl. *The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives*) je utvrdiomaksimalni dnevni unos bakra od 0,5 mg/kg tjelesne mase. JECFA također navodi dnevne potrebe za bakrom od 0,05 mg/kg tjelesne mase. SCF (engl. *ScientifiCommittee for Food*) je predložiogornju granicu bakra od 10 mg/dan. Prosječni dnevni unos bakra nalazi se u rasponu od 0,9 do 2,2 mg/dan, koji može doseći i vrijednosti od 5 mg/dan. Prema WHO (engl. *World Health Organization*) vrijednost bakra u vodi za piće ne smije prelaziti 2 mg/L. Nedostatan unos bakra u organizam može imati negativne posljedice po ljudsko zdravlje od prekomjernog uzimanja. Najčešći razlog prekomjernog uzimanja bakra je njegovo postojanje u mnogim pićima i vodi, te zbog slučajnog ili namjernog unosa prevelikih količina bakrovih soli. U slučaju prekomjernog unosa najčešći simptomi su: povraćanje, pospanost, akutna hemolitička anemija, oštećenje bubrega i jetre, mozga (neurotoksičnost) i povećani krvni tlak. U nekim slučajevima može nastupiti koma i smrt. Nije zabilježeno kronično trovanje bakrom (Šarkljan i dr., 2010).

3.3.2. Cink

Cink je jedan od esencijalnih kemijskih elemenata za ljudsko tijelo. Ljudsko tijelo sadrži 1- 2,5 mg cinka, nađenog najviše u kostima, zubima, kosi, koži, jetrima, mišićima i testisima. Neophodan je za pokretanje nekih enzimatskih reakcija u metabolizmu nukleinskih kiselina i sintezi proteina kritičnih za postizanje maksimalne fertilnosti) (Selinus i dr., 2005). Unosi se hranom i prehrambenim artiklima. Najznačajniji unos je konzumiranjem mesa, žitarica, mlijeka i mliječnih proizvoda. Izrazito velike količine cinka

unose se konzumacijom školjkaša i kikirikija) (Šarkljan i dr., 2010). Prema SCF (1993) maksimalni dnevni unos cinka i tijelo ne bi smio prelaziti 30 mg. Potrebni dnevni unos varira sa starošću čovjeka, te za odraslu osobu iznosi 15 mg/dan (JECFA, 1982). Voda za piće koja sadržava više od 3 mg/L cinka ne preporuča se za piće (WHO, 1993, 2004). Neophodan je za funkciju niza metalo enzima. Smanjuje toksičnost kadmija i bakra. Može djelovati kao modifikator karcinogenog odziva; nedostatak cinka ili vrlo visoke koncentracije cinka mogu povećati osjetljivost na nastanak karcinoma. Nedostatak cinka uzrokuje: spori rast; patuljasti rast; spolnu nezrelost kod muškaraca (neplodnost, impotenciju); gubitak kose; različite bolesti kože (dermatitis); nedostatak imuniteta (česte i/ili opasne infekcije); teškoće u ponašanju i spavanju; noćnu sljepoću; gubitak osjeta okusa ili mirisa; sporo zarastanje rana i post-operativne komplikacije; bijele točke na noktima prstiju. Prekomjerno unošenje uzrokuje anemiju (>150 mg/dan) i smrt (6000 mg/dan) te sprečava vezanje bakra u organizam. Nedostatak bakra uzrokuje povećanje rizika od srčanog infarkta (budući da je bakar uključen u regulaciju kolesterola), povećani broj kardiovaskularnih bolesti zbog arterioskleroze (zadebljanje arterija) (Šarkljani dr., 2010).

3.3.3. Olovo

Olovo je element koji nije esencijalan za ljudsko tijelo već se smatra izrazito toksičnim. Olovo se unosi u tijelo hranom, onečišćenom vodom te udisanjem. Olovo je u hrani prisutno zbog depozicije iz atmosfere, pri čemu ga apsorbiraju biljke. Manje količine olova biljke apsorbiraju iz tla. Najviše se dakle olova unosi konzumacijom voća, povrća te sokova i vina. JECFA (1993) i SCF (1993) usuglasili su se kako je dopuštena maksimalna dnevna količina olova u iznosu od 0.025 mg/kg tjelesne mase. Prema WHO (1993) koncentracija olova u vodi za piće ne smije prelaziti 0,01 mg/L. Procjenjuje se da odrasla osoba ovisno o prehrani i mjestu boravka dnevno unosi od 0,015 mg do 0,1 mg olova. Olovo se uglavnom apsorbira iz probavnoga trakta. Djeca apsorbiraju olovo puno lakše od odraslih. Dok odrasli apsorbiraju olovo oko 5-10 %, djeca ga mogu apsorbirati i do 40%. Olovo prisutno u krvi ima vrijeme poluraspada od jednoga mjeseca, dok se u nekim dijelovima kostiju vrijeme poluraspada može povećati i do 27 godina. Toksičnost olova zasniva se na njegovoj sposobnosti vezanja na važne molekule (npr. utjecaj na sintezu hemoglobina) u organizmu, mijenjajući im tako funkciju. Najčešći oblik akutnoga trovanja

olovom su grčevi u probavnome traktu. Smatra se da spojevi olova nisu karcinogeni po čovjeka (Šarkljan i dr., 2010). Posljedice prekomjernog uzimanja olova su: visok krvni tlak, bolesti živčanog sustava, bolesti reproduktivnih organa i nemogućnost rasta djece, bolesti bubrega, itd.

3.3.4. Kadmij

Kadmij je toksični element za ljudsko tijelo. Vrijednost kadmija u hrani kreće se u prosjeku od 0,005-0,1 mg/kg. Znatno veće količine prisutne su u gljivama, iznutricama i školjkašima. Izvor gotovo svakodnevnog unosa kadmija su povrće, žitarice i proizvodi od žitarica. Najmanje koncentracije kadmija unose se voćem i napitcima (Šarkljan i dr., 2010). JECFA je utvrdila da je rizična količina unosa kadmija 0,007 mg/kg tjelesne mase. SCF je zaključio kako za unos te količine kadmija putem hrane ne predstavlja opasnost od pojave karcinoma. Prema WHO koncentracije kadmija u vodi ne bi smjele prelaziti 0,003 mg/L. Prosječan unos kadmija u većini europskih zemalja iznosi od 0,01 do 0,02 mg/dan. Kadmij je specifičan po svojoj toksičnosti pri niskim dozama, dugome biološkome vijeku (oko 30 godina kod čovjeka), sporome izbacivanju iz organizma te činjenici da se taloži u mekim organima (jetra i bubrezi). Maksimalna netoksična doza (faktor sigurnosti) temelji se na oštećenju bubrega i vrijednosti poluživota kadmija. Učinci koje kadmij ima na ljudski organizam su pojava oštećenja i ozljeda bubrega (nefrotoksičnost), kostiju, srca (kardiovaskularna toksičnost) te djeluje i na reprodukciju i razvoj, kao i na genotoksičnost. Povremeni povećani unos kadmija može prouzročiti drastičan porast u frakcijskoj apsorpciji kadmija. Konzumiranjem visoko kontaminirane hrane ili pića može dovesti do akutnoga gastrointestinalnoga učinka (dijareja i povraćanje). Oko 5 % konzumiranoga kadmija se apsorbira. Pojava kadmija u hrani predstavlja rizik po zdravlje. Stoga je važno provesti analize, poglavito kod područja kontaminiranih kadmijem ili kod povećanog unosa kontaminirane hrane. Biološki izvor kadmija ovisi o prisutnom obliku u kojem se nalazi kadmij (Šarkljan i dr., 2010).

4. ZNAČAJKE ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

4.1. Geografske značajke istraživanog područja

Navedenim tektonskim pokretima koji su se šire gledano odvijali (i još se odvijaju) u okviru Alpske orogeneze, istraživano područje je okarakterizirano kao izrazito brdovito s kontinentalnom klimom. Prema topografskoj karti, vrhovi brda na kojima se nalaze analizirani vinogradi su na otprilike 300 do 450 m. n. m. Iz tih razloga prevladavaju listopadne šume u okolici vinograda.

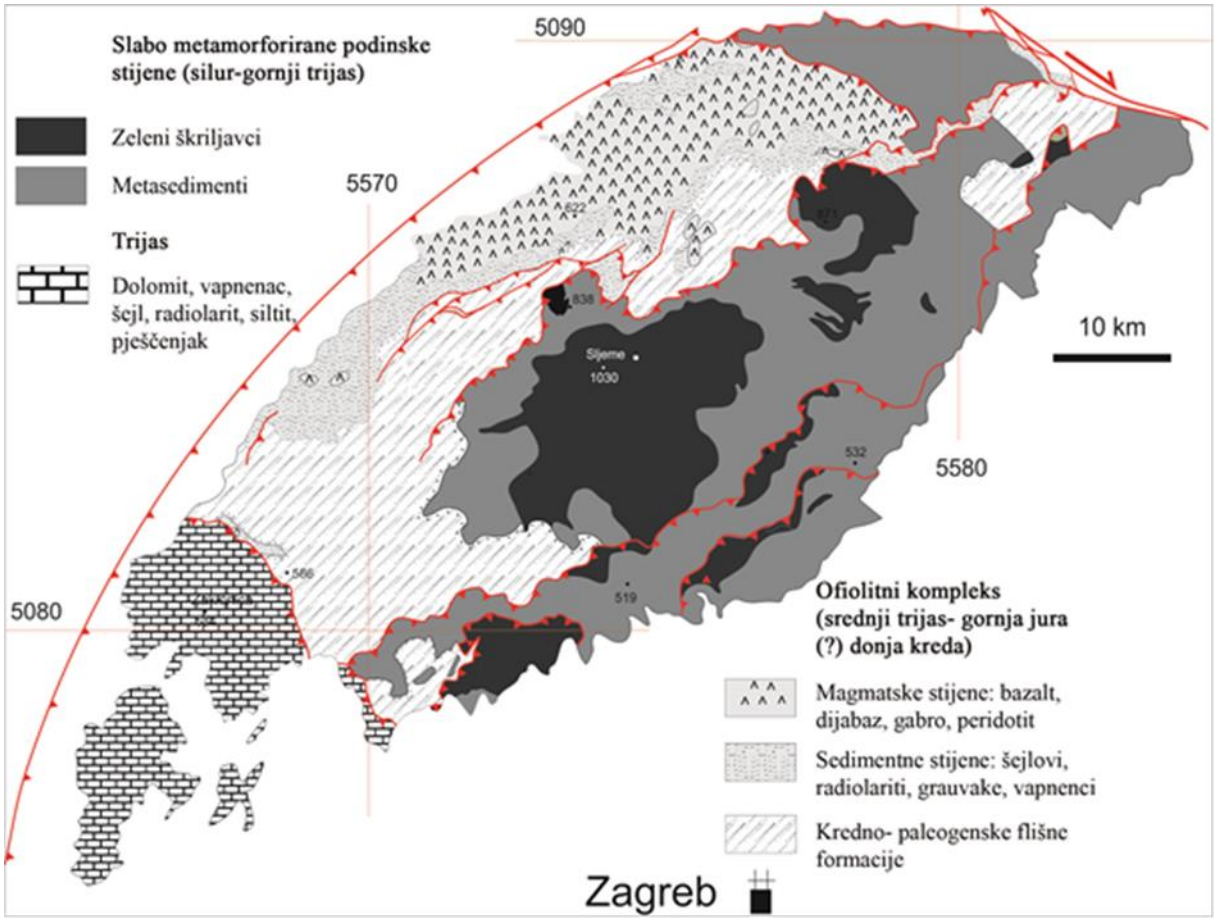
4.2. Geološke značajke istraživanog područja

Istraživano područje pripada Zagorje-Mid-Transdanubiskoj zoni (ZMTZ).Mid-Transdanubijska zona (MTZ) se prema Mađarskim geotektonskim kartama proteže na prostoru od oko 100 kilometara, u smjeru sjeveroistok-jugozapad, dodirujući na jugozapadu Kranjsku Goru (Haas i dr., 1990). Prema drugom geotektonskom prikazu Mađarske, to je kontinuirana zona duljine oko 400 kilometara (Arkai i dr., 1991). Pošto u svim tim razmatranjima tektonskih odnosa MTZ se proteže prema jugozapadu do rijeke Drave pa dalje prema sjeverozapadu Hrvatske, Pamić & Tomljenović (1998) predlažu naziv Zagorje-Mid-Transdanubijska zona (ZMTZ).

U sjeverozapadnoj Hrvatskoj ZMTZ se proteže na oko 120 kilometara, sa smjerom pružanja sjeveroistok-jugozapad, što je okomito od pružanja Dinarida. Na jugozapadnoj granici ZMTZ graniči s vanjskim Dinaridima, dok se jugoistočna granica zone nastavlja na Savske naslage (Mioč, 1982).

ZMTZ dijeli se na četiri tektonskostratigrafske jedinice, koje su najuočljivije i najreprezentativnije na Medvednici (Slika 4.1.). Pregledom od dna prema vrhu Medvednice uočavamo te tektonskostratigrafske jedinice redom: 1. tektonozirani ofiolitni melanž; 2. paleozojsko-trijaski magmatsko-sedimentni kompleks, izmijenjen rano krednim metamorfizmom; 3. kasno kredni-paleocenskifliš i 4. trijaski klastiti i formacije karbonatne platforme. Prema Baschu (1981) podina ofiolitnog melanža su trijaski klastiti i karbonati s

jursko-krednim sekvencama. Ta podina najbolje je vidljiva na sjeverozapadnim obroncima Medvednice, na području Huma (Pamić & Tomljenović, 1998).



Slika 4.1. Geologija Medvednice (modificirano prema Tomljenović, 2002.)

Tektonizirani ofiolitni melanž se sastoji od šejlova i siltoznog matriksa koji sadrže fragmente bazalta, dijabaza, gabra, serpentinita, radiolarita, šejlova i vapnenaca. Šimunić & Šimunić (1982) na temelju fosilifernih vapnenaca određuju da je starost jedinice trijas-kasna kreda. Prema Pamiću (1982) ova jedinica mlađa je od jedinice Dinarskog ofiolitnog melanža. Jedinica Dinarskog ofiolitnog melanža ima najmlađe vapnenačke fragmente starosti kasna gornja jura (titon). Osim po starosti postoji razlika i u postojanju velikih ultramafitnih masiva u Dinaridima, dok su oni na Medvednici prisutni u malim (metarskim) dimenzijama. Stoga Pamić (1993) zaključuje da je tektonizirani ofiolitni melanž Medvednice povezan s Vardarskom zonom, čije su sedimentne, magmatske i metamorfne jedinice nastale na subdukcijskoj zoni i nastalom magmatskom luku (aktivni kontinentalni rub Dinarskog Tetysa) (Pamić & Tomljenović, 1998).

Prema Pamiću (1984) Paleozojsko-trijaski magmatsko-sedimentni kompleks, izmijenjen rano krednim metamorfizmom, sastoji se od uglavnom metamorfoziranih sedimenata. Nastao je iz magmatsko-sedimentnih formacija. Te formacije protolita sastojale su se od klastičnih i karbonatnih sedimentnih stijena s tufičnim i bazaltnim proslojcima, te intruzijama dijabaza i gabra. Na temelju paleontoloških podataka Đurđanović (1973) zaključuje da je starost protolita silur-kasni trijas. Belak i dr. (1995)određuju da se radi o slabom metamorfizmu. Starost metamorfizma procijenili su na otprilike 122-110 milijuna godina (Pamić & Tomljenović, 1998).

Kasno kredni- pliocenski fliš je jedinica koja prekriva i jedinicu ofiolitnog melanža i jedinicu metamorfoziranog magmatsko-sedimentnog kompleksa. Sekvenca započinje masivnim i kaotičnim crvenim konglomeratima i pješčenjacima. Ti sedimenti interpretirani su kao aluvijalni sedimenti aridne do polu- aridne klime (Crnjaković, 1979, Pavelić i dr., 1995). Mlađi sedimenti (santon, kampan) bolje su sortirani i postaju sve sitnozrnastiji (Korolija i dr., 1995). Već je Gorjanović-Kramberger (1908) zabilježio kako je to područje bilo izloženo transgresivnom događaju (Pamić & Tomljenović, 1998).

Na mjestima gdje su prisutni, trijaski klastiti i formacije karbonatne platforme prekrivaju sve tri ranije spomenute strukturne jedinice (Šikić i dr., 1977). Ova jedinica sastoji se od brojnih facijesa karbonatne platforme, koje su opisali Šikić i dr., 1979, Fuček i dr., 1995 (preuzeto iz Pamić & Tomljenović, 1998).

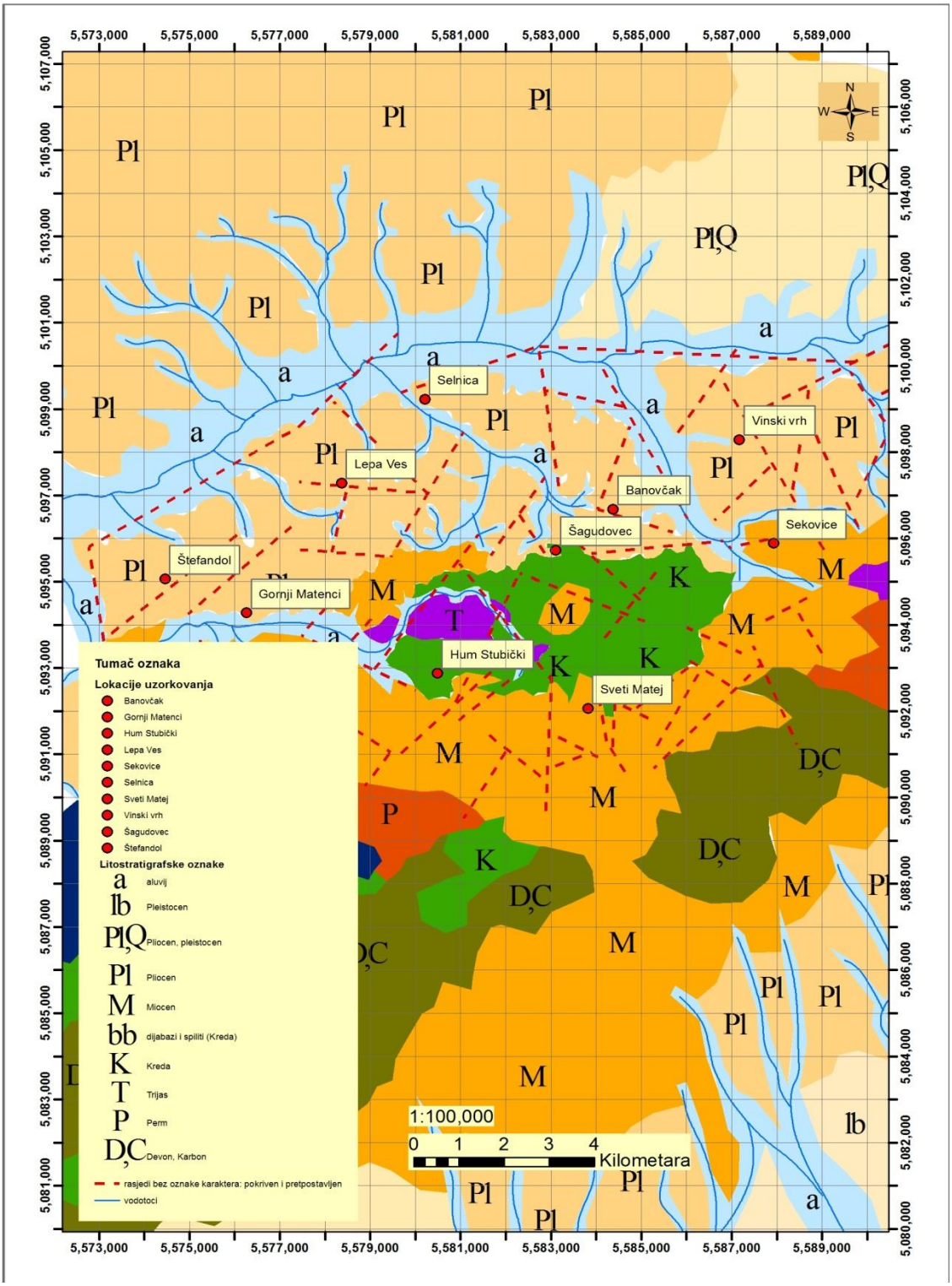
Pamić & Tomljenović (1998) zaključuju da je ZMTZ područje koje predstavlja neprekinutu vezu i prijelaz između unutarnjih Dinarida i Alpi. Do nastajanja ranije spomenutih tektonskostratigrafskih jedinica došlo je kolizijom Tisijske i Pelso ploče.

Neogensko-kvartarne strukture ukazuju da je područje između Alpa, Dinarida i Panonskog bazena bilo u tom razdoblju izloženo brojnim kompresijskim i ekstenzijskim silama. Te je Medvednica bila premještana i rotirana pod utjecajem pokreta tih cjelina (Tomljenović & Csontos, 2001)

4.3. Litostratigrafske značajke istraživanog područja

Prema OGK 1:100 000 (Slika 4.2.) lokacije uzorkovanja nalaze se na litostratigrafskim jedinicama različitog sastava: gline, lapora i pijeska starosti od kraja

donje i početka gornje krede do gornjeg ponta (Tablica 4.1.). Područje istraživanja obuhvaćeno je listovima Zagreb (Šikić i dr., 1977), Varaždin (Šimunić i dr., 1982) i Ivanić Grad OGK (Basch, 1980). U izradi Slike 4.2. je korišten i list Rogatec OGK (Ančić & Juriša, 1983).



Slika 4.2. Geološka karta s lokacijama uzorkovanja

Tablica 4.1. Litostratigrafska tablica

Kreda				
Oznaka uzorka	Lokacija	Litologija	Epoha	Doba
HZ 1	Hum Stubički	pješčenjaci, šejlovi, rožnjaci, lapori i vapnenci	donja- gornja	apt- turon
Neogen				
Oznaka uzorka	Lokacija	Litologija	Epoha	Doba
HZ 2	Sv. Matej	konglomerati, pješčenjaci, vapnenci, lapor i tufovi	miocen	donji torton
HZ 3	Šagudovec	biogeni, pjeskoviti i laporoviti vapnenci, vapnenački lapori i pješčenjaci		torton
HZ 4	Sekovice	pijesci, pješčenjaci, lapor, šljunci i ugljena		panon
HZ 5	Lepa Ves	lapori, podređeno pijesci i pješčenjaci	pliocen	donji pont
HZ 6	Banovčak			
HZ 7	Štefandol	lapor, laporovite gline, podređeno pijesci, pješčenjaci, šljunci i konglomerati		
HZ 8	Gornji Matenci			
HZ 9	Selnica	pijesci, podređeno pješčenjaci, lapor i ugljen		gornji pont
HZ 10	Vinski vrh			

Kreda

Uzorci uzeti s lokacije Hum Stubički (HZ 1) nalaze se na najstarijoj geološkoj podlozi. To su vulkanogeno-sedimentni kompleks stijena kredne starosti, raspona apt-turon. Najrasprostranjeniji član sedimentnih stijena apt-turonske starosti su uslojeni ili rjeđe ne uslojeni pješčenjaci, determinirani kao grauvake i subgrauvake. Lapori, koji se mjestimično izmjenjuju s laporovitim pješčenjacima, su uslojene stijene sivo-smeđe ili tamnosive boje, kojima je osnova mikrokristalasta, karbonatno glinovita. Rožnjaci se pojavljuju u obliku proslojaka, leća ili gomolja unutar pješčenjaka, lapora, šejlova i karbonatnih stijena Najčešće su sivi ili crvenkasto obojeni od željezovite supstance. Debljina ovih naslaga je do 350 m (Basch, 1980).

Neogen

(1) Miocen. Lokacije Sv. Matej (HZ 2), Šagudovec (HZ 3) i Sekovice (HZ 4) nalaze se na miocenskoj podlozi. Konkretnije, Sv. Matej (HZ 2) je na podlozi starosti donji torton. Donjotortonski sedimenti međusobno se bočno i vertikalno izmjenjuju. Bazalni dio naslaga izgrađen je od konglomerata, čije su valutice mjestimično slabo zaobljene i nesortirane, a izgrađene pretežno od paleozojskih parametamorfita i stijena kredne-vulkanogeno sedimentne zone. Vezivo je mikrokristalasto, kalcitno. Sitniji fragmenti istih stijena nalaze se u litavcima decimetarske debljine, uslojenim u konglomeratima ili se s

njima bočno izmjenjuju. Najzastupljeniji član donjotortonskih naslaga su lapori, unutar kojih se, u odnosu na sadržaj karbonatne komponente, mogu pratiti prijelazi od lapora, preko vapnenačkih lapora i laporovitih vapnenaca, sve do vapnenaca. Debljina donjotortonskih naslaga iznosi 470 m (Basch, 1980).

Lokacija uzorkovanja u Šagudovcu (HZ 3) nalazi se na naslagama starosti torton. U naslagama tortona prevladavajuće su zastupljeni vapnenački sedimenti, prvenstveno biogeni i pjeskoviti vapnenci, laporoviti vapnenci i vapnenački lapori, a dolaze još konglomerati, breče, pješčenjaci, pijesci i lapori. Bazu tortona čine konglomerati i breče debljine od nekoliko metara, do nekoliko desetaka metara. Biogeni vapnenci su najzastupljeniji član tortona. To su gromadaste do dobro uslojene stijene bijele, svijetlosive i žućkastosive boje. Determinirani su kao biospariti, pakovani i pjeskovito pakovani biomikriti, pjeskoviti biospariti, biosparuditi i biokalciruditi. Pješčenjaci su žućkaste do smeđaste boje, uglavnom su dobro uslojeni. Determinirani su kao litoareniti i pjeskoviti biospariti. U izmjeni s pješčenjacima mjestimice dolaze siltni pijesci i lapori. Debljina tortonskih naslaga varira od 200-400 m (Šimunić i dr., 1982).

U Sekovicama (HZ 4) je uzeti uzorak s podloge starosti panon. Pijesci su različitih nijansi žućkaste i smeđe, rjeđe sive boje. Prevladavaju sitni pijesci s primjesama silta. Pješčenjaci su određeni kao litoareniti. Gline su zelenkastosive i žućkastosive boje, a dolaze kao proslojci centimetarske i decimetarske debljine unutar pijesaka i siltova. Debljina panonskih naslaga procjenjuje se na 200-300 m (Šimunić i dr., 1982).

(2) Pliocen. Najmlađa podloga s koje su uzeti uzorci je pliocenske starosti. Na lokacijama uzorkovanja LepaVes (HZ 5), Banovčak (HZ 6), Štefandol (HZ 7) i Gornji Matenci (HZ 8) naslage su donjeg ponta. Litologija tih naslaga u Lepoj Vesi (HZ 5) i Banovčaku (HZ 6) je dominantno laporovita. Lapori su plavičastosive i žućkastosive boje, dijelom uslojeni, a sadrže do 50 % $CaCO_3$. Debljina naslaga donjeg ponta procjenjuje se na 200-400 m (Šimunić i dr., 1982). Litološki sastav naslaga donjeg ponta na lokacijama Štefandol (HZ 7) i Gornji Matenci (HZ 8) dominantno laporovit, s laporima različitih nijansi sive boje. S padom karbonatne komponente lapori prelaze u laporovite gline. Debljina donjopontskih naslaga na ovom području kreče se od 80-150 m (Šikić i dr., 1972).

Najmlađe su naslage gornjeg ponta. One se nalaze na lokacijama uzorkovanja Selnica (HZ 9) i Vinski vrh (HZ 10). Naslage gornjeg ponta slijede kontinuirano na

donjem pontu. Dominiraju rastresiti sedimenti. Zastupljeni su još pješčenjaci, lapori, gline i šljunci. Na nekim mjestima prisutni su eksploatabilni slojevi lignita. Rastresiti sedimenti su žućkaste, sive smeđaste i rijetko svijetloplavičastosive boje. U granulometrijskom smislu prevladavaju pijesci, a rjeđe su zastupljeni siltni i šljunkoviti pijesci te pjeskoviti siltovi. Pješčenjaci dolaze kao decimetarski i rjeđe metarski slojevi unutar pijeska i obično su trošni. Determinirani su najčešće kao sublitoareniti. Lapori su pretežito žućkastosive i zelenkastosive boje. Šljunci su sitnozrnati, a dolaze kao leće i proslojci unutar pijesaka. Ovisno o području, debljine sedimenata gornjeg ponta su od 200-650 m. (Šimunić i dr., 1982).

4.4. Pedološke značajke istraživanog područja

Pedološke značajke istraživanog područja određene su na temelju Osnovne pedološke karte 1: 50000 (OPK). Korišteni su listovi OPK: Zagreb 1 (Kovačević i dr., 1969), Zagreb 2 (Kovačević i dr., 1969), Ptuj 3 (Bogunović, 1981) i Ptuj 4 (Vidiček, 1981). Podloga OPK je topografska karta Republike Hrvatske. Tla na lokacijama Šagudovec, Selnica, Lepa Ves, Vinski vrh i Banovčak opisana su kao asocijacije tala koje se sastoje od više osnovnih tipova tala. Dok su tla na ostalim lokacijama uzorkovanja (Hum Stubički, Gornji Matenci, Štefandol, Sv. Mataj i Sekovice) opisana kao jednostavna cjelina od samo jednog tipa tla. Stoga je za potrebe ovog rada najprikladnija podjela uzorkovanih tala prema tipu tla kojeg ima najviše u asocijaciji (Tablica 4.2.).

Tablica 4.2. Tipovi tala

Kreda

Oznaka uzorka	Lokacija uzorkovanja	Dominantan tip tla u asocijaciji	Ostali tipovi tla u asocijaciji
HZ 1	Hum Stubički	podzolasto smeđa tla	nema podataka u OPK

Miocen

Oznaka uzorka	Lokacija uzorkovanja	Dominantan tip tla u asocijaciji	Ostali tipovi tla u asocijaciji
HZ 2	Sv. Matej	smeđe kiselo tlo	nema podataka u OPK
HZ 3	Šagudovec	antropogena rendzina karbonatna	eutrično smeđe veritično antropogenizirano- lesivirano antropogenizirano tlo- pseudoglej obronačni
HZ 4	Sekovice	rendzina	nema podataka u OPK

Pliocen

Oznaka uzorka	Lokacija uzorkovanja	Dominantan tip tla u asocijaciji	Ostali tipovi tla u asocijaciji
HZ 5	Lepa Ves	antropogena rendzina i rigosol	lesivirano tipično i pseudoglejno- rendzina izlužena- pseudoglej obronačni- rigosol karbonatni
HZ 6	Banovčak	lesivirana tipična i pseudoglejna tla	rendzina izlužena i karbonatna- antropogena karbonatna tla njiva- pseudoglej obronačni
HZ 7	Štefandol	smeđa karbonatna tla	nema podataka u OPK
HZ 8	Gornji Matenci		
HZ 9	Selnica	antropogena rendzina i rigosol	lesivirano tipično i pseudoglejno- rendzina izlužena- pseudoglej obronačni- rigosol karbonatni
HZ 10	Vinski vrh	rendzina karbonatna	vitisol- sirozem- lesivirana pseudoglejna- kisela smeđa tipična tla

(i) Skupina smeđih tala. Smeđa tla nalaze se na lokacijama Hum Stubički (HZ 1), Gornji Matenci (HZ 8), Štefandol (HZ 7), Sveti Matej (HZ 2). Na lokaciji Hum Stubički (HZ 1) nalazi se podzolasto smeđe tlo na dolomitima i tvrdim vapnencima. Tla u Gornjim Matencima (HZ 8) i Štefandolu (HZ 7) su smeđa karbonatna tla na laporima. Tlo uzorkovano u Sv. Mateju (HZ 2) je smeđe kiselo tlo na škriljcima i pješčenjacima (Kovačević i dr., 1969).

(ii) Skupina redzina. Tlo uzorkovano na lokaciji Sekovice (HZ 4) klasificirano je kao rendzina na tvrdim vapnencima. Na lokacijama Šagudovec (HZ 3), Selnica (HZ 9), Lepa Ves (HZ 5) i Vinski vrh (HZ 10) nalaze se asocijacije tala koje se sastoje u najvećem postotku od rendzine. Tlo na lokaciji Šagudovec (HZ 3) je antropogena rendzina, karbonatna-eutrično smeđe veritično antropogenizirano-lesivirano antropogenizirano tlo-pseudoglej obronačni. To je ilovasto, glinasto tlo. Matični supstrat su lapori i laporaste gline. Na lokacijama Selnica (HZ 9) i Lepa Ves (HZ 5) prisutne su iste asocijacije tala. To su antropogena rendzina i rigosol, karbonatna-lesivirano tipično i pseudoglejno-rendzina izlužena-pseudoglej obronačni- rigosol karbonatni. Omjeri ovih tala su 50: 20: 10: 10: 10.

Tlo je ilovasto, matični supstrat je lapor. Asocijacija tala na lokaciji Vinski vrh (HZ 10) je rendzina karbonatna-vitisol-sirozem-resivirana pseudoglejna-kisela smeđa tipična tla. Omjeri ovih tala u asocijaciji su 60: 20: 10: 10. To je ilovača i praškasta ilovača. Matični supstrat je lapor i les (Kovačević i dr., 1969, Bogunović, 1981, Vidiček, 1981).

(iii) Skupina pseudogleja.U Banovčaku (HZ 6) je prisutna asocijacija tala, lesivirana tipična i pseudoglejna-rendzina izlužena i karbonatna-antropogena karbonatna tla njiva-pseudoglej obronačni. Omjeri ovih tala u asocijaciji su 50: 20: 20: 10. Tlo je ilovača i pjeskovita ilovača. Matični supstrat je ilovača i pijesak (Vidiček, 1981).

Nazivi tala su prema službenoj klasifikaciji tala (Škorić i dr., 1974, 1985).

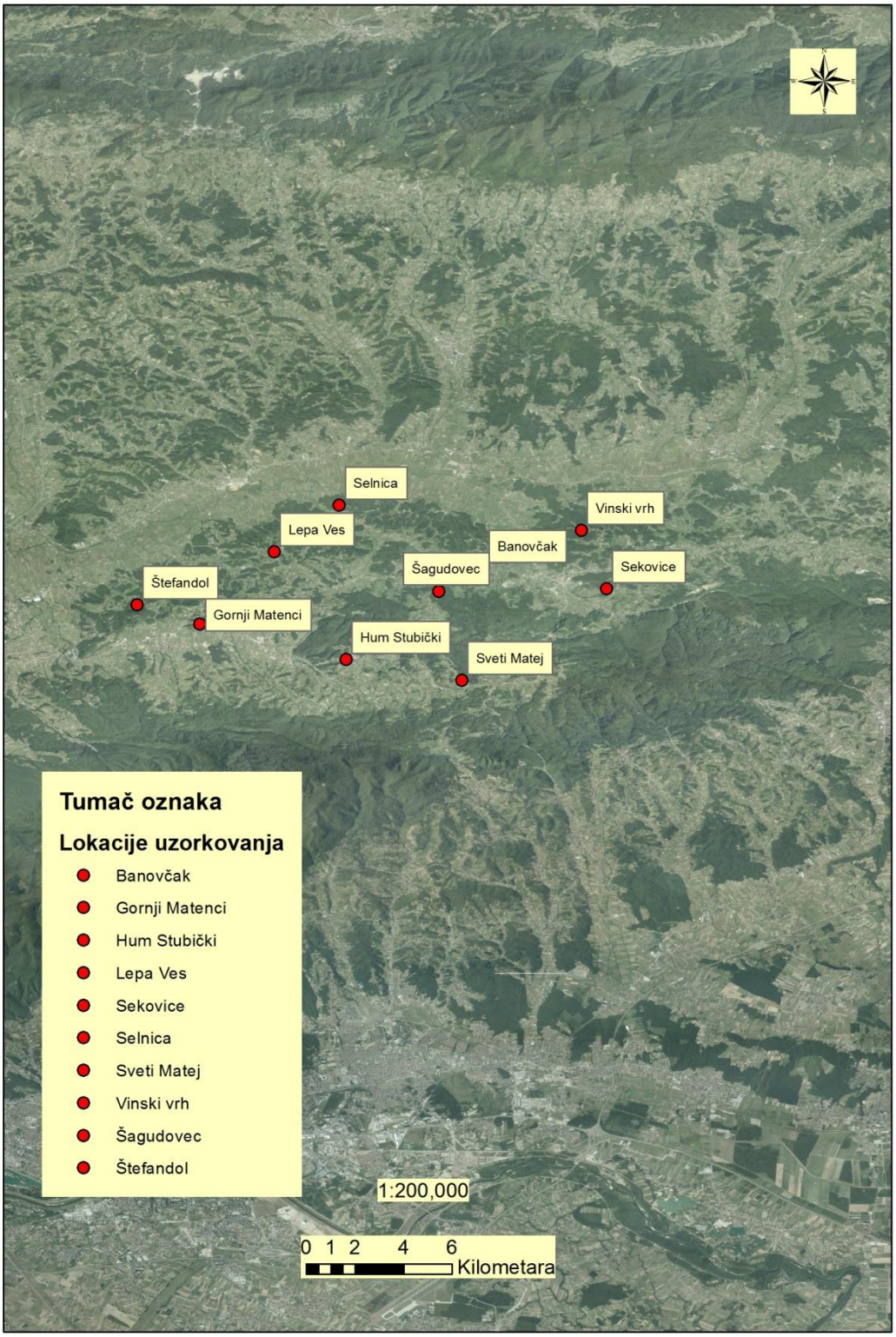
5. METODE RADA

5.1. Terenski rad

Terenski rad trajao je od 20. do 23. ožujka 2015. godine. U tom razdoblju uzorkovano je tlo i uzeti uzorci vina iz deset vinograda. Područje istraživanja prikazano je Slikom 5.1.. Lokacije uzorkovanja su: Matenci, Štefandol, Vinski vrh, Banovčak, Hum Stubički, Selnica, Lepa Ves, Sveti Matej, Sekovice, Šagudovec (Slika 5.2.). Pri tome su GPS uređajem zabilježene točne koordinate lokacija uzorkovanja (Tablica 5.1.). Lokacije su odabrane na temelju najpravilnije moguće mreže uzorkovanja. Litološka podloga uzorkovanih vinograda određena je na temelju Osnovne geološke karte: list Zagreb (Šikić i dr., 1977), list Varaždin (Šimunić i dr., 1982), list Ivanić Grad (Basch, 1980). Tipovi tla na lokacijama uzorkovanja određeni su na temelju Osnovne pedološke karte: Zagreb 1 (Kovačević i dr., 1969), Zagreb 2 (Kovačević i dr., 1969), Ptuj 3 (Bogunović, 1981) i Ptuj 4 (Vidiček, 1981). Rezultati pregledavanja OGK i OPK prikazani su u ranije prikazanim tablicama (Tablica 4.1. Litostratigrafska tablica; Tablica 4.2. Tipovi tla).



Slika 5.1. Područje istraživanja



Slika 5.2. Lokacije uzorkovanja

Tablica 5.1. Lokacije uzorkovanja s GPS koordinatama

Kreda

Oznaka uzorka	Lokacije uzorkovanja	X koordinate (GK5)	Y koordinate (GK5)	λ (WGS84)	φ (WGS84)	HTRS	
HZ 1	Hum Stubički	5093395.75	5580953	45.976	16.039	45°58'32.6"N	16°02'19.7"E

Miocen

Oznaka uzorka	Lokacije uzorkovanja	X koordinate (GK5)	Y koordinate (GK5)	λ (WGS84)	φ (WGS84)	HTRS	
HZ 2	Sveti Matej	5092325.65	5584067	45.968	16.082	45°58'04.6"N	16°04'53.6"E
HZ 3	Šagudovec	5095649.38	5583247.86	46.001	16.073	46°00'03.7"N	16°04'23.3"E
HZ 4	Sekovice	5095724.72	5588669.75	46.002	16.136	46°00'08.8"N	16°08'08.7"E

Pliocen

Oznaka uzorka	Lokacije uzorkovanja	X koordinate (GK5)	Y koordinate (GK5)	λ (WGS84)	φ (WGS84)	HTRS	
HZ 5	Lepa Ves	5097811.41	5578572.29	46.015	16.013	46°00'53.0"N	16°00'47.2"E
HZ 6	Banovčak	5096781.82	5584781.74	46.009	16.090	46°00'33.9"N	16°05'22.6"E
HZ 7	Štefandol	5095540.63	5574727.75	45.996	15.962	45°59'43.9"N	15°57'43.8"E
HZ 8	Gornji Matenci	5094448.12	5576290.56	45.989	15.984	45°59'19.6"N	15°59'04.1"E
HZ 9	Selnica	5098952.77	5580880	46.033	16.036	46°01'58.1"N	16°02'11.0"E
HZ 10	Vinski vrh	5097936.	5587863	46.024	16.126	46°01'25.4"N	16°07'32.3"E

Tlo je uzorkovano željeznom lopatom. Uzorci tla uzeti su s dubine od 5-20 centimetara te su spremljeni u plastične vrećice. Uzorci su uzimani sa sredine vinograda. U svakom vinogradu uzet je uzorak mase oko jedan kilogram. Vlasnici uzorkovanih vinograda dobrovoljno su ustupili uzorke vina. Vino je spremljeno u staklene boce volumena jedne litre.

5.2. Laboratorijski rad

5.2.1. Priprema uzoraka

Uzorci vina bili su smješteni u staklenim bocama na tamno i hladno mjesto na Zavod za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine. Uzorci tla ostavljeni su nekoliko dana na sušenje pri sobnoj temperaturi. Potom su homogenizirani postupkom četvrtanja. Četvrtanje se radilo na sljedeći način; prvo se uzorak tla stavi na debeli papir i usitni razbijanjem pomoću čekića. Zatim se takav usitnjeni uzorak rasprostre po papiru i rukom podijeli na četiri jednaka dijela. Dva nasuprotna dijela se odstrane, a druga dva se ponovo

pomiješaju. Ponovo pomiješani ostatak se opet rasprostre po papiru i opet podijeli na četiri jednaka dijela. Odstranjuju se dva suprotna dijela, a preostala dva se miješaju i takva pomiješana se koriste za sav ostali daljnji rad u laboratoriju.

5.2.2. Određivanje pH i električne vodljivosti tla

Vrijednost pH utječe na sposobnost biljaka da prihvate nutrijente. Može se kontrolirati dodacima kao što su vapno ili dušična gnojiva. Prema ISO 10390:2005 normi, određen je pH suspenzije uzorka s 1/5 volumetrijskim udjelom uzorka u vodi. Suspenzija je pripremljena u plastičnim kivetama. Mjerenje je obavljeno kalibriranim pH metrom nakon što je suspenzija mućkana 60 minuta na tresilici.

Električna vodljivost tla predstavlja količinu otopljenih iona soli u tlu. To je mjera koja nam ukazuje na svojstva tla koja utječu na produktivnost poljoprivrednih kultura. Najbitnija od tih svojstva su: tekstura tla, kapacitet kationske zamjena (CEC), uvjeti dreniranja, sadržaj organske tvari, salinitet, potpovršinski uvjeti. Električna vodljivost izmjerena je konduktometrom. Mjerenje je izvršeno u vodenoj suspenziji, pripremljenoj u plastičnim kivetama. Prije mjerenja, suspenzije su mućkane na tresilici dva sata. Vrijednost električne vodljivosti izražava se u μS/cm. Rezultati mjerenja prikazani su u potpoglavlju **6.1.**

5.2.3. Određivanje postotka vlage u tlu

Postotak vlage u tlu određen je gubitkom mase uzoraka nakon sušenja 24 sata pri temperaturi od 105^{o}C. Za svaki uzorak tla uzete su tri odvage mase oko 10 grama. Svaka odvaga stavljena je u poseban, prethodno izvagan lončić. Potom su mase lončića i svake odvage zbrojene (formula (5-1)). Nakon sušenja, uzorak u lončiću se ponovo važe i dobije se masa suhe odvage i lončića. Razlika mase lončića i odvage i mase suhe odvage i lončića daje masu vlage (formula (5-2)). Masa vlage podijeljena sa masom odvage prije sušenja daje postotak vlage odvage kada se pomnoži sa 100 (formula (5-3)). Prosječan postotak vlage u tlu dobije se računanjem aritmetičke sredine između tri odvage jednog uzorka.

Postupak određivanja postotka vlage u tlu radi se kako bi masa uzoraka mogla biti korigirana na vlagu prilikom obrade podataka.

(1) masa lončića i odvage = masa lončića + masa odvage 5-1

(2) masa vlage = masa lončića i odvage – masa suhe odvage i lončića 5-2

(3) % vlage = (masa vlage/masa odvage prije sušenja) x 100 5-3

Izmjereni postotci vlage u tlu prikazani su u potpoglavlju **6.2.**

5.2.4. Sekvencijska ekstrakcijska analiza

Sekvencijska ekstrakcijska analiza (BCR) rađena je prema uputama Tessier (1979) i Sulkowski & Hirner (2006) koja su modificirana za karbonatna tla. Tlo se sastoji od pet frakcija: adsorbirana/zamjenjiva (ADS/EXC), karbonatna (CARB), frakcija Fe/Mn oksida i hidroksida (Fe/MnOx), organska tvar i sulfidi (OR/SUL) i rezidualna frakcija (REZIDUAL). Zbog toga je i postupak BCR- a podijeljen u pet dijelova. Paralelno uz BCR rađena je i totalna analiza. Zbog toga u postupku BCR- a nije rađeno otapanje zlatotopkom (5. korak- rezidualna frakcija). Ova analiza radi se zbog određivanja koncentracija mjerenog kemijskog elementa u svakoj pojedinoj frakciji. Time se dobiva uvid u količinu biodostupnih elemenata. Prije početka BCR- a, odvagan je uzorak tla mase jedan gram.

Odvajanje elemenata vezanih na adsorbirano/zamjenjivu frakciju napravljeno je korištenjem reagensa amonijev acetat (NH_4Ac), pH = 7,33. Rezultati određenih koncentracija mjerenih elemenata u adsorbirano/zamjenjivoj frakciji u potpoglavlju **6.3.** Uzorci tla mase jedan gram stavljeni su u plastične kivete i preliveni s 12 ml reagensa. Zatim su ostavljeni 10 minuta. Potom su zatvoreni i dobro promućkani. Zatim su stavljeni jedan sat na tresilicu. Nakon tresilicestavljeni su na centrifugiranje 10 minuta pri 3000 okretaja u minuti. Bistra otopina dekantirana je u tikvicu od 25 ml i dopunjena s 1 % HNO_3 do oznake 25 ml. Eluat je spremljen u plastičnoj bočici s poklopcem te stavljen u hladnjak.

Odvajanje elemenata vezanih na karbonatnu frakciju napravljeno je korištenjem reagensa octena kiselina (CH_3COOH), pH = 2,77 (otapanje karbonata octenom kiselinom). Rezultati određenih koncentracija mjerenih elemenata u karbonatnoj frakciji, u potpoglavlju **6.3.** Ostatak tla iz prvog koraka BCR-a preliven je u istoj plastičnoj kiveti s

37 ml reagensa. Kivete su promućkane i stavljene na tresilicu. Na tresilicisu ostale preko noći. Sljedeći dan izmjeren je pH uzoraka. Oni uzorci kod kojih je izmjeren pH manji od 0,5 centrifugirani su 10 minuta na 3000 okretaja u minuti. Otopina je zatim dekantirana u označenu tikvicu od 50 ml. Uzorak je zatim ultrazvučnim homogenizatorom dispergiran (1 minutu) u 10 ml deionizirane vode. Ponovo su uzorci centrifugirani, a otopina zatim dekantirana u istu tikvicu i nadopunjena s 1 % HNO_3 do oznake 50 ml. Eluat je potom spremljen u plastičnim bočicama u hladnjak. Uzorci kod kojih je izmjereni pH bio veći od 0,5 prvo su centrifugirani 10 minuta na 3000 okretaja u minuti. Otopina je zatim dekantirana u označenu tikvicu od 50 ml koja je dopunjena s 1% HNO_3. Eluat je zatim spremljen u hladnjak u plastičnim bočicama. Uzorak tla iz kivete zatim je dispergiran ultrazvučnim homogenizatorom (1 minutu) u 12 ml reagensa. Kivete su potom dobro promućkane i stavljene na tresilicu preko noći. Sljedeće jutro ponovo je izmjeren pH. Uzorci su prvo centrifugirani, a nakon toga, bistra otopina dekantirana u novu tikvicu. Potom je uzorak homogeniziran u 10 ml deionizirane vode. Nakon homogeniziranja i zatim centrifugiranja, otopina je dekantirana u istu tikvicu od 25 ml. Tikvica je do oznake 25 ml napunjena s 1 % HNO_3, stavljena u plastične bočice i u hladnjak.

Odvajanje elemenata vezanih na frakciju Fe/Mn oksidi i hidroksidi napravljeno je korištenjem reagensa hidroksilamonijhidroklorid (NH_2OH x HCl), pH = 1,24 (kompleksacija Fe i Mn hidroksilamonijkloridom). Rezultati određenih koncentracija mjerenih elemenata u frakciji Fe/Mn oksidi i hidroksidi, u potpoglavlju **6.3.** Ostatak uzorka u kivetama iz prethodnog koraka preliven je s 12 ml reagensa. Kivete su promućkane i stavljene na vodenu kupelj na 90 ^oC tri sata. Svakih 20 minuta kivete su otvorene i dobro promiješane. Ostatak vremena držane se zatvorene u parnoj kupelji. Uzorci su zatim centrifugirani, a bistra otopina je potom dekantirana u označenu tikvicu. pH je izmjeren prema uputama. Uzorak je zatim dispergiran ultrazvučnim homogenizatorom (1 minutu) u 10 ml 25% HAc. Potom su kivete zatvorene, promućkane i centrifugirane. Bistra otopina odlivena je u istu tikvicu od 25 ml i dopunjena s 1 % HNO_3. Eluati su potom spremljeni u plastične bočice i u hladnjak.

Odvajanje elemenata vezanih na organsko/sulfidnu frakciju napravljeno je korištenjem reagensa vodik- peroksid (H_2O_2) i amonij- acetat (NH_4OOCCH_3), pH = 1,96 (oksidacija organske tvari vodikovim peroksidom (redoks reakcija)). Rezultati određenih koncentracija mjerenih elemenata u organsko/sulfidnoj frakciji, u potpoglavlju **6.3.** Ostatak uzorka iz trećeg koraka u kivetama je kap po kap preliven s H_2O_2. Kivete su začepljene i

ostavljene pri sobnoj temperaturi jedan sat uz povremeno potresanje. Sljedećih sat vremena kivete su stavljene na 85 ^{o}C u vodenu kupelj. Kivete su u kupelji poklopljene, a prvih pola sata se povremeno mućkaju. Zatim se drže nepokrivene kako bi se volumen smanjio ispod 3 ml. Zatim je dodano još 10 ml H_2O_2 i postupak s mućkanjem na parnoj kupelji se ponavlja do isparavanja na manje od 3 ml. Ohlađenom vlažnom talogu dodano je 12 ml amonijevog acetata. Kivete se stavljaju na tresilicu preko noći. Sljedećeg jutra uzorci su centrifugirani i potom je dekantirana bistra otopina u označenu tikvicu. Uzorci su zatim dispergirani ultrazvučnim homogenizatorom (1 minutu) u 10 ml deionizirane vode. Slijedilo je centrifugiranje i potom dekantiranje u istu tikvicu od 25 ml. Tikvica je do oznake od 25 ml dopunjena 1 % HNO_3. Eluati su stavljeni u plastične bočice i spremljeni u hladnjak.

5.2.5. Totalna analiza

Totalna analiza je postupak kojim se dobivaju podatci o ukupnim koncentracijama mjerenih elemenata u svim frakcijama tla zajedno. Kao reagensi koriste se 70% fluorovodična kiselina (HF), klorovodična kiselina i destilirana voda. Tim reagensima se tretiraju odvage uzoraka mase jedan gram. Postupak totalne analize proveden je prema uputama AY-3- Analysis of Soils and Sediments.

Prvo je u plastičnu kivetu s odvagom uzorka dodan HCl (10 ml) i ostavljen u razdoblju od jedan sat na vodenoj kupelji na 60 ^{o}C. Potom je supernatant (tekućina koja ostaje iznad uzorka nakon što ga tretiramo reagensom) odliven u volumetrijsku tikvicu od 250 ml. Zatim je dodano 10 ml HF-a i 10 ml HCL-a. Nakon toga slijedi uparavanje reagensa. Nakon što reagensi ispare, dodaje ih se ponovo u volumenu od 10 ml. Ponovo slijedi čekanje da ispare u vodenoj kupelji, te ih se potom opet dodaje u volumenu od 5 ml. Ponovo slijedi isparavanje i tih 5 ml reagensa. Nakon što i tih 5 ml HCl-a i HF-a ispari, dobijemo supernatant kojeg dolijemo ranije dobivenom supernatantu. Destiliranom vodom dopunjavamo volumetrijsku tikvicu sa pomiješanim supernatantima do oznake od 250 ml. Rezultati totalne analize u potpoglavlju **6.3.**

5.2.6. Atomska apsorpcijska spektrofotometrija- plamena tehnika

Metoda atomske apsorpcije se koristi za kvantifikaciju elemenata u uzorku. Uređaj za mjerenje elemenata u uzorku naziva se atomski apsorber. Mjerenjem apsorberom dobivaju se podaci o koncentracijama pojedinih mjerenih elemenata ekstrahiranih iz uzoraka tla postupcima BCR-a i totalne analize. Apsorberom je potrebno mjeriti posebno koncentraciju za svaki element (Cu, Zn, Pb, Cd), u svakom eluatu svih koraka BCR-a i svih supernatanata totalne analize. Također atomskim apsorberom mjere se koncentracije istih tih elemenata u vinu. U tu svrhu potrebno je pripremiti vino. Apsorberom se ne dobivaju izravni podatci o koncentracijama mjerenih elemenata u vinu i tlu, već je dobivene podatke potrebno obraditi u excelu. Tek nakon tog postupka dobiju se stvarne koncentracije u uzorcima vina i tla. Rezultati koncentracija mjerenih elemenata u vinu prikazani su u potpoglavlju **6.4.**

Princip rada atomskog apsorbera temelji se na spektrografiji (mjerenje ovisnosti intenziteta zračenja i valne duljine). Izvorom zračenja su pobuđeni atomi elementa koji je potrebno odrediti. Atomi su vezani u HCL (engl. *hollow cathode lamp*) ili EDL (engl. *electrodeless discharge lamp*) lampi. Kada je lampa uključena, element se isparava i pobuđuje. Prijelazom iz pobuđenog u osnovan stav dolazi do emisije karakterističnih valnih duljina. Vrijeme zagrijavanja ovisi o vrsti lampe (HCL 15 minuta, EDL 30 minuta). Snop zračenja iz lampe prolazi uzorkom te ga pobuđuje, čime dolazi do smanjenja intenziteta zračenja. Zračenje dalje nastavlja u monokromator gdje dolazi do separacije karakteristične valne duljine koja dalje nastavlja u detektor. U detektoru dolazi do mjerenja intenziteta. Ulazeći fotoni stvaraju signal, koji se dalje pojačava i šalje u računalo. Najčešći detektor u atomskoj apsorpciji je fotomultiplikator. Radi na principu foto-električnog efekta. Foton, koji ulazi u fotomultiplikator je pomoću elektrode fokusiran na dinodu gdje udarom dolazi do ionizacije materijala dinode. Oslobođen elektron/elektroni (ovisno o materijalu dinode) udara/ju u slijedeću dinodu gdje se isto ponavlja. Na kraju kaskade ionizacija su elektroni privučeni na anodu i signal je registriran (Welz & Sperling, 1999).

6. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

Svi rezultati proizašli su iz prethodno navedenih i opisanih postupaka rada u laboratoriju. Zbog preglednosti, podijeljeni su u više potpoglavlja i prikazani isključivo u obliku tablica i grafova.

6.1. Rezultati određivanja pH i električne vodljivosti tla

Najniža izmjerena vrijednost pH tala iznosi 6,5. To je ujedno i granična vrijednost za kisela tla (tla koja imaju pH manji od 6,5 smatraju se kiselim tlima). Najviša izmjerena vrijednost pH tala iznosi 8,1. Lužnatim tlima smatraju se ona tla koja imaju pH veći od 7,2 (www.slideshare.net). Dakle uzorak HZ 1 je blago kiselo tlo. Uzorci HZ 3 i HZ 9 su neutralna tla. Svi ostali uzorci klasificiraju se kao lužnata tla (Tablica 6.1.).

Tablica 6.1. Rezultati određivanja pH i električne vodljivosti

Kreda				
Oznaka uzorka	Lokacije uzorkovanja	Litologija	pH tla	EC tla (µS/cm)
HZ 1	Hum Stubički	pješčenjaci, šejlovi, rožnjaci, lapori i vapnenci	6.5	41
Miocen				
Oznaka uzorka	Lokacije uzorkovanja	Litologija	pH tla	EC tla (µS/cm)
HZ 2	Sv. Matej	konglomerati, pješčenjaci, vapnenci, lapor i tufovi	7.6	90
HZ 3	Šagudovec	biogeni, pjeskoviti i laporoviti vapnenci, vapnenački lapori i pješčenjaci	7.0	69
HZ 4	Sekovice	pijesci, pješčenjaci, lapor, šljunci i ugljena	8.1	124
Pliocen				
Oznaka uzorka	Lokacije uzorkovanja	Litologija	pH tla	EC tla (µS/cm)
HZ 5	Lepa Ves	lapori, podređeno pijesci i pješčenjaci	8.0	156
HZ 6	Banovčak		7.9	131
HZ 7	Štefandol	lapor, laporovite gline, podređeno pijesci, pješčenjaci, šljunci i konglomerati	8.0	135
HZ 8	Gornji Matenci		7.9	133
HZ 9	Selnica	pijesci, podređeno pješčenjaci, lapor i ugljen	6.6	42
HZ 10	Vinski vrh		7.3	86

Vrijednosti izmjerenih električnih vodljivosti tala proporcionalni su izmjerenim vrijednostima pH. To znači da najmanje topivih iona soli u tlu ima tlo najniže izmjerenog pH. Dok lužnata tla imaju najviše izmjerenu električnu vodljivost.

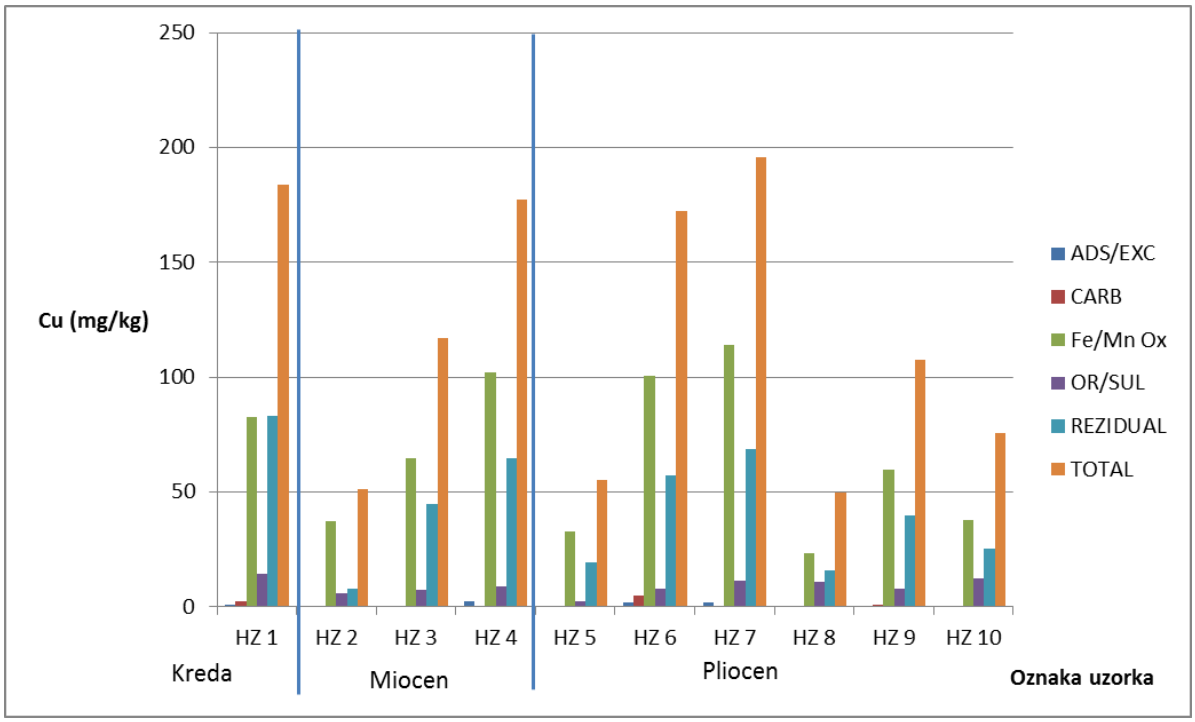
6.2. Rezultati određivanja postotka vlage u tlu

Tablica 6.2. Rezultati određivanja % vlage u tlu

Kreda		
Oznaka uzorka	Lokacije uzorkovanja	% vlage u tlu
HZ 1	Hum Stubički	2.2
Miocen		
Oznaka uzorka	Lokacije uzorkovanja	% vlage u tlu
HZ 2	Sv. Matej	3.4
HZ 3	Šagudovec	3.1
HZ 4	Sekovice	2.4
Pliocen		
Oznaka uzorka	Lokacije uzorkovanja	% vlage u tlu
HZ 5	Lepa Ves	2.4
HZ 6	Banovčak	2.5
HZ 7	Štefandol	3.1
HZ 8	Gornji Matenci	4.1
HZ 9	Selnica	2.5
HZ 10	Vinski vrh	4.1

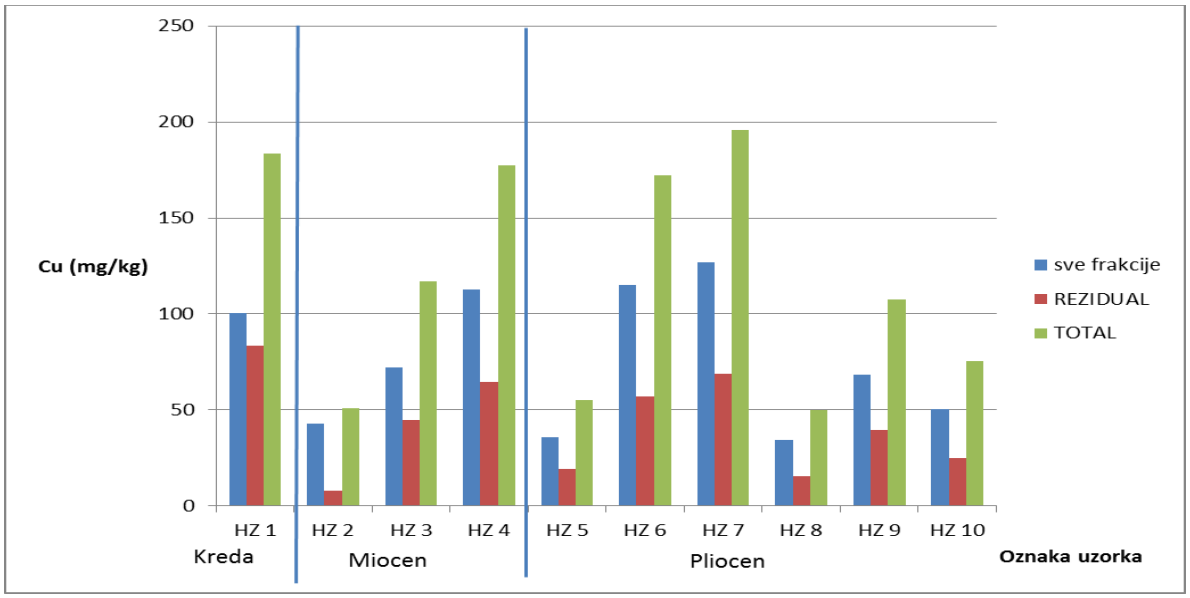
6.3. Rezultati sekvencijske ekstrakcijske analize i totalne raščlambe

Iz Slike 6.1. vidi se da je najmanje Cu vezano na izmjenjivu frakciju. U uzorcima HZ 2, HZ 3, HZ 5, HZ 8, HZ 9 i HZ 10 nema Cu prisutnog u izmjenjivoj frakciji. Također je malo Cu vezanog na karbonatnu frakciju. Prisutan je samo u uzorcima HZ 1, HZ 6 i HZ 9. Najveće količine Cu vezane su za Fe/Mn oksihidrokside. Na organsko/sulfidnu frakciju vezan je mali postotak od ukupnog Cu.



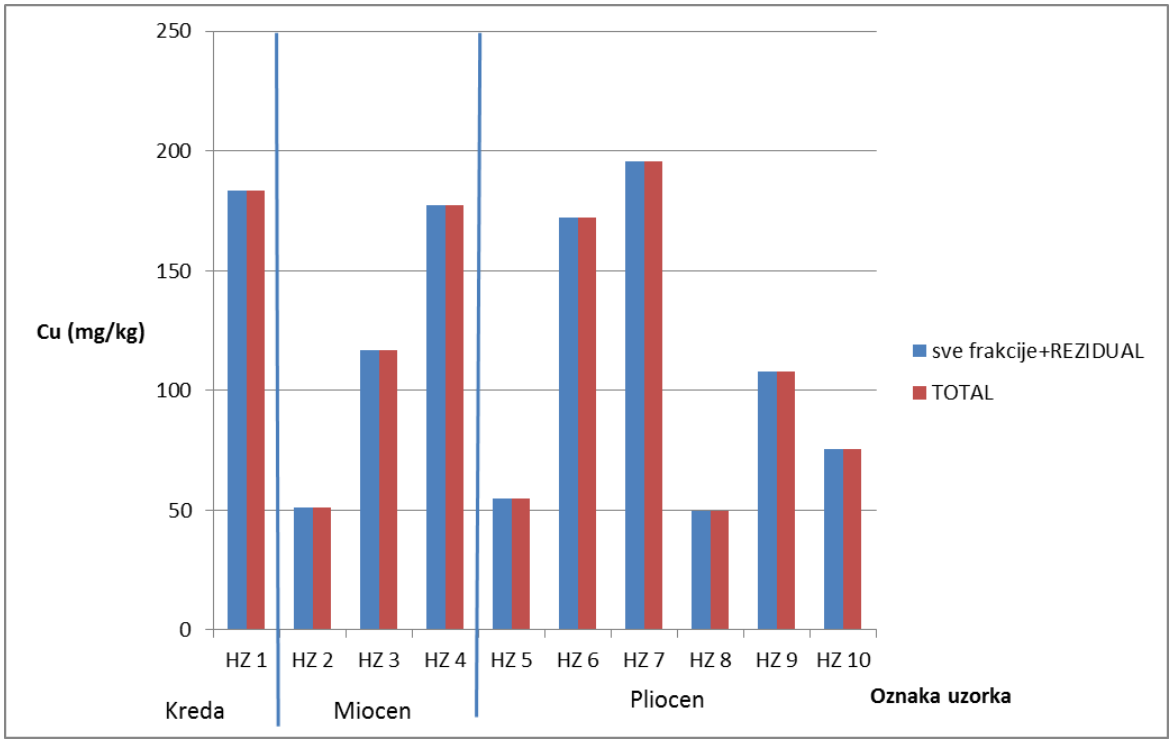
Slika 6.1. Odnos koncentracija bakra u svim frakcijama: ADS/EXC, CARB, Fe/Mn Ox, OR/SUL, rezidualnoj frakciji i ukupno u tlu

Slika 6.2. pokazuje da je u gotovo svim uzorcima Cu vezan za rezidualnu frakciju (Cu vezan u kristalnim rešetkama minerala) u količinama koje su za pola manje od količina Cu vezanog za sve ostale frakcije zajedno.



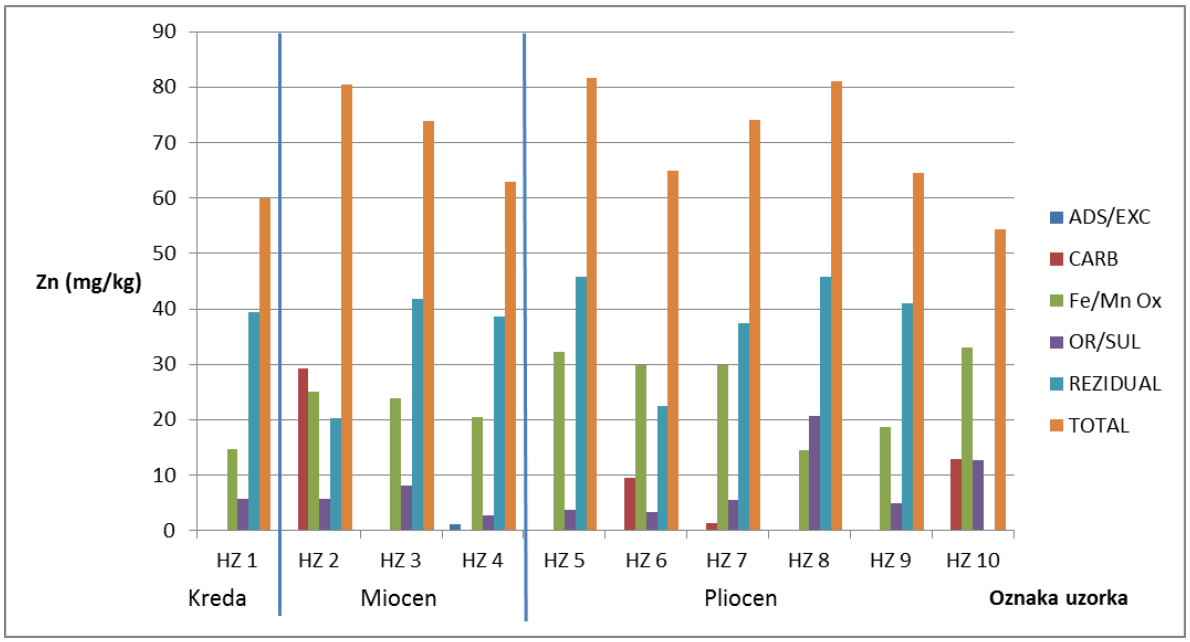
Slika 6.2. Odnos koncentracija bakra između svih frakcija (ADS/EXC, CARB, Fe/Mn Ox, OR/SUL), rezidualne frakcije i ukupnog bakra u tlu

Slika 6.3. pokazuje da je zbroj izmjerenih koncentracija u svim frakcijama i rezidualnoj frakciji jednak ukupnoj koncentraciju Cu u tlu. To znači da je totalnom analizom mobiliziran ukupan Cu u tlu.



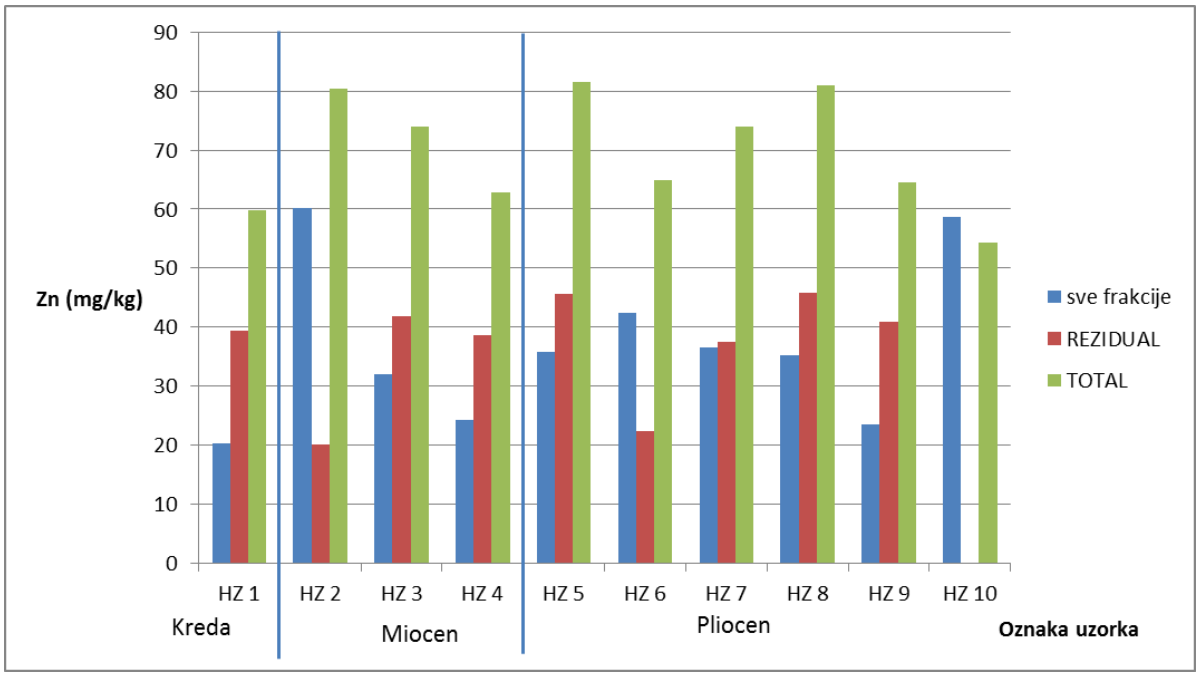
Slika 6.3. Odnos koncentracija bakra između svih frakcija (ADS/EXC, CARB, Fe/Mn Ox, OR/SUL, rezidualna frakcija) i ukupnog bakra u tlu

Slika 6.4. nam pokazuje da je samo u uzorku HZ 4 Zn prisutan u izmjenjivoj frakciji. Za karbonate je vezan samo u uzorcima HZ 2, HZ 6, HZ 7 i HZ 10. S time da je u uzorku HZ 2 najzastupljeniji upravo u karbonatnoj frakciji. U uzorcima HZ 6 i HZ 10 također je zastupljen u značajnoj količini (u odnosu na ostale frakcije). Kao i Cu, i Zn je naviše vezan na Fe/Mn oksihidrokside (osim u uzorku HZ 2 i HZ 8). Zn je u svim uzorcima vezan za organsko/sulfidnu tvar. U uzorku HZ 8 najveća količina Zn je vezana za tu frakciju.



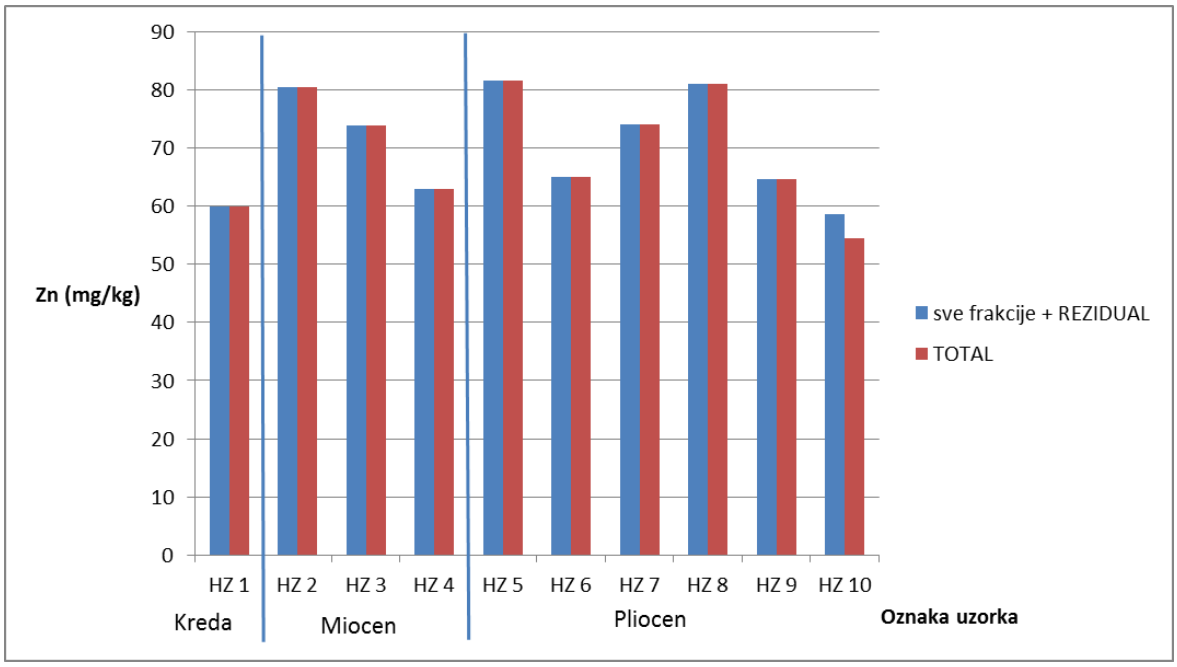
Slika 6.4. Odnos koncentracija cinka u svim frakcijama: ADS/EXC, CARB, Fe/Mn Ox, OR/SUL, rezidualnoj frakciji i ukupno u tlu

Iz Slike 6.5. vidi se da je Zn raspoređen otprilike 45:55 između dostupnih frakcija i rezidualne frakcije u uzorcima HZ 3, HZ 5, HZ 7 i HZ 8. U uzorcima HZ 1, HZ 4 i HZ 9 veće koncentracije Zn nedostupne su u rezidualnoj frakciji u odnosu na koncentracije u dostupnim frakcijama. U uzorku HZ 6 i HZ 2 više cinka vezano je na frakcije u kojima je dostupan (u određenim uvjetima) nego na rezidualnu frakciju. U uzorku HZ 10 nema cinka u nedostupnoj frakciji, odnosno sav cink može biti dostupan.



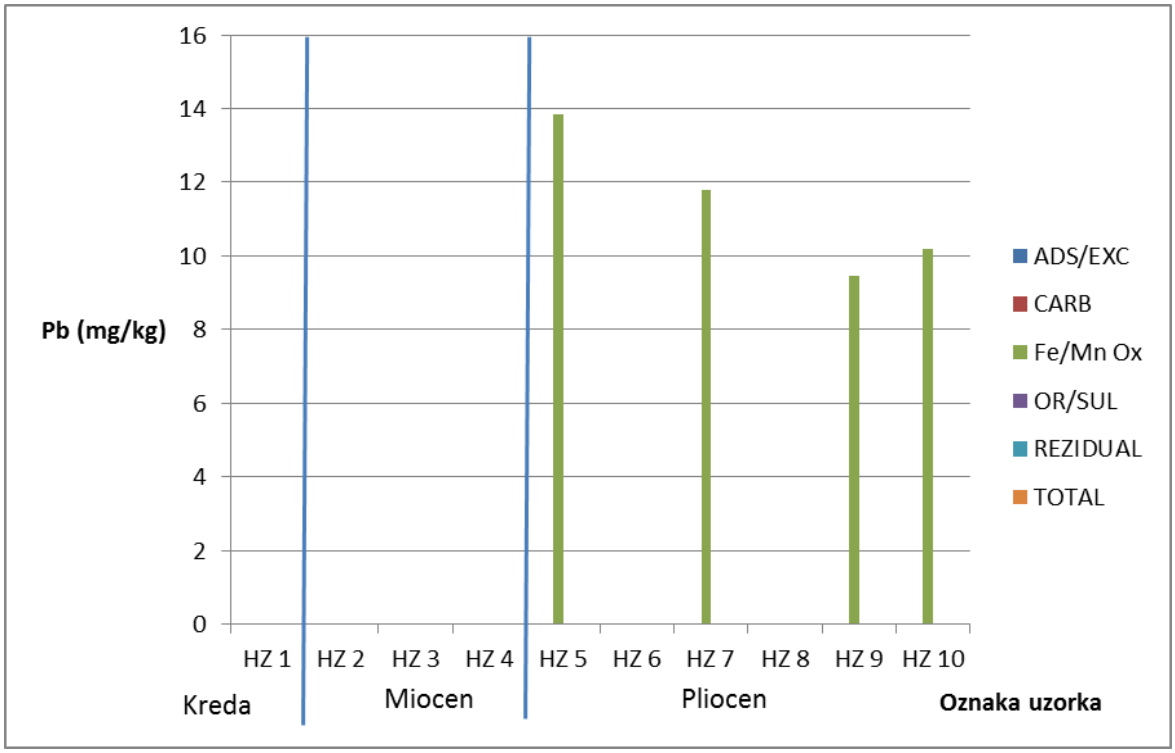
Slika 6.5. Odnos koncentracija cinka između svih frakcija (ADS/EXC, CARB, Fe/Mn Ox, OR/SUL), rezidualne frakcije i ukupnog cinka u tlu

Slika 6.6. pokazuje nam da je u gotovo svim uzorcima mobiliziran gotovo sav cink prisutan u tlu. U uzorku HZ 10 BCR-om su određene veće količina cinka nego totalnom analizom. Razlog tome je nesavršenost metode.



Slika 6.6. Odnos koncentracija cinka između svih frakcija (ADS/EXC, CARB, Fe/Mn Ox, OR/SUL, rezidualna frakcija) i ukupnog cinka u tlu

Slika 6.7. pokazuje nam da je olovo prisutno samo u uzorcima HZ 5, HZ 7, HZ 9 i HZ 10. U svim tim uzorcima Pb je vezan na Fe/Mn okside i hidrokside. Sva četiri uzorka su pliocenske starosti.

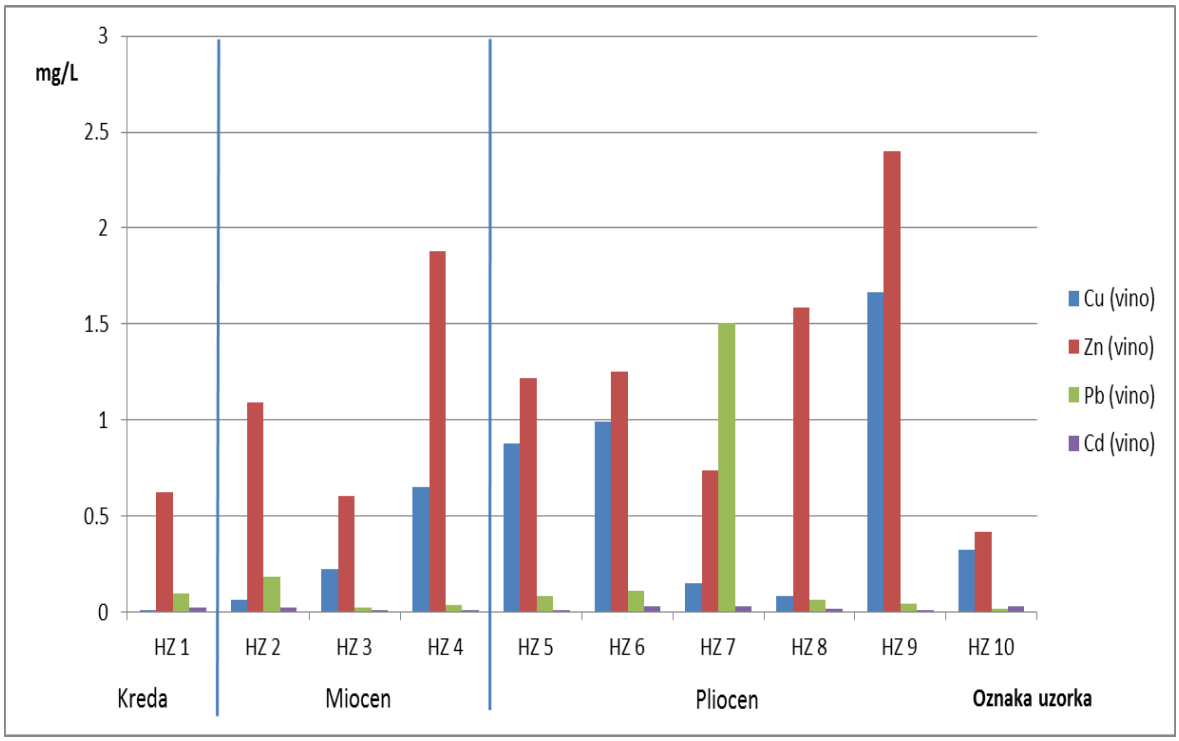


Slika 6.7. Odnos koncentracija olova u svim frakcijama: ADS/EXC, CARB, Fe/Mn Ox, OR/SUL, rezidualnoj frakciji i ukupno u tlu

Detaljni rezultati su prikazani u Prilozi, u obliku tablica (Prilog 1. – Prilog 7.)

6.4. Rezultati mjerenja koncentracija elemenata u vinu

Slika 6.8. pokazuje da su svi analizirani elementi prisutni u svim uzorcima vina. Kakav je njihov odnos prema propisanoj MDK za vina, odnosno koji uzorci zadovoljavaju propise o zdravstvenoj sigurnosti, analizirano je u potpoglavlju 6.2.



Slika 6.8. Koncentracije bakra, cinka, olova i kadmija u vinu

Prikaz odnosa koncentracija u Prilogu 8. Koncentracija bakra, cinka, olova i kadmija u vinu.

7. RASPRAVA

7.1. Tlo

7.1.1. Usporedba rezultata sekvencijalne i totalne analize

Prema US National Research Council (2003) biodostupnim se smatraju samo oni kemijski elementi koji su prisutni u frakcijama tla u kemijskom obliku u kojem ih biljka može primiti i nakon toga uključiti u svoj metabolizam.

Bakar je najpokretljiviji, a time i najdostupniji biljkama kada se nalazi u vodi u obliku iona, te u izmjenjivoj frakciji. Potencijalno je dostupan bakar vezan za karbonate, željezne i manganske okside i hidrokside i bakar vezan za organsku tvar. Sulfidi se lako troše u kiselim uvjetima, gdje je pH<5,0, a nakon oslobađanja bakar je srednje mobilan (Bajsić & Dobrotić, 2014). Ukupna koncentracija bakra (i ostalih elemenata) u tlu nije pokazatelj njegove biodostupnosti. Na biodostupnost bakra u tlu najviše utječe pH, sadržaj organske tvari i sadržaj Fe i Mn oksida i hidroksida. Najvažniji parametar koji određuje mobilnost metala u izmjenjivoj i karbonatnoj frakciji tla je pH. O redoks potencijalu ovisi mobilnost elemenata vezanih za frakciju Fe i Mn oksihidroksida i organsko sulfidnu frakciju. Bakar se u obliku iona nalazi pri pH tla manjim od 7,3. S porastom pH mobilnost se smanjuje. Smanjenje biodostupnosti bakra uzrokuje velika količina organskih tvari i karbonata u tlu (Zeremski-Škorić, 2008). Iz Slike 6.1. u potpoglavlju **6.3.** rezultata analize tla, vidljivo je da su najveće koncentracije bakra vezane za Fe i Mn oksihidrokside. Nešto manje je bakar (ali ipak značajna količina) vezan za rezidualnu frakciju, zatim za organsku tvar. Iz slike je također vidljivo da su najmanje koncentracije bakra vezane na karbonate i na izmjenjivu frakciju. Na većini lokacija bakar nije ni prisutan u karbonatnoj i izmjenjivoj frakciji. Uspoređujući BCR rezultate s rezultatima pH tala (Tablica 6.1.), vidimo da je biodostupnost bakra vrlo mala. Sličan raspored koncentracija po frakcijama odnosi se i za cink.

Cinkovi spojevi su vrlo topljivi, pa se pod utjecajem atmosferskih voda ispiru iz tla (Bajsić & Dobrotić, 2014). To znači da je cink mobilan u tlima s pH manjim od 7. Koncentracije cinka smanjuju se dodatkom organske tvari u tlo, pri čemu se cink spaja s organskom tvari i nastaju stabilni organo-mineralni kompleksi. S porastom pH iznad 7,

cink stvara stabilne komplekse prvo s Fe-Mn oksihidroksidima, a potom i s karbonatima pri visokim pH vrijednostima. Iz rezultata analize koncentracija cinka u tlima (Slika 6.4.) i iz rezultata pH tala (Tablica 6.1.), vidljivo je da je nedostupan vinovoj lozi u svim uzorcima osim u uzorku tla uzetog s lokacije Sekovice (HZ 4) (jedini uzorak sa zabilježenom koncentracijom cinka u izmjenjivoj frakciji). Na karbonate je vezan samo na lokacijam Sv. Matej (HZ 2), Banovčak (HZ 6) Štefandol (HZ 7) i Vinski vrh (HZ 10). Najveće koncentracije cinka nedostupne su u rezidualnoj frakciji. Također cink je vezan za Fe i Mn oksihidrokside i za organsku tvar. Što znači da ni cink iz tih frakcija nije dostupan, s obzirom na izmjerene vrijednosti pH.

Olovo se ne otapa u klorovodičnoj, fluorovodičnoj i sumpornoj kiselini, ali se lako otapa uz prisustvo kisika u razrijeđenoj oksidirajućoj dušičnoj kiselini, octenoj kiselini, mravljoj kiselini i vinskoj kiselini te s njima tvori topljive soli. Ne otapa se u destiliranoj vodi i u vodi koja ne sadržava otopljeni kisik, ali se zbog elektrokemijskih procesa otapa u prirodnim vodama (tzv. olovna korozija; Bajsić & Dobrotić, 2014). Stoga se može zaključiti da se mobilnost olova povećava kada pH padne ispod 6,5. U neutralnim tlima (kakva su uzorkovana) dostupnost olova ograničena je prisutnošću oksihidroksida i karbonata (*http://www.cecra.dh.pmf.uns.ac.rs*). Prema tome iz rezultata analize koncentracija olova u tlu (Slika 6.7.) vidljivo je da je olovo nedostupno vinovoj lozi u uzorkovanim vinogradima. Zabilježena je jedino prisutnost olova u frakciji pliocenskih Fe i Mn oksihidroksida, ali ni to olovo nije biodostupno s obzirom da se radi o neutralnim do blago bazičnim tlima na kojima su zabilježene koncentracije olova (LepaVes (HZ 5), Štefandol (HZ 7), Selnica (HZ 9), Vinski vrh (HZ 10)).

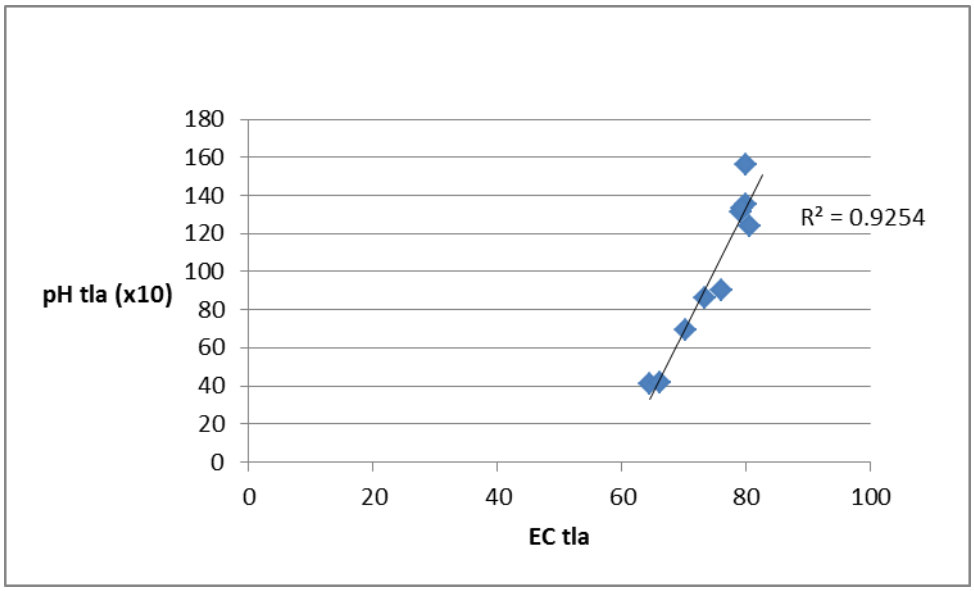
U niti jednom od analiziranih uzoraka tla nije zabilježena prisutnost kadmija. To znači da ne postoji nigdje u blizini analiziranih tala izvor onečišćenja kadmijem. Da je i zabilježena prisutnost kadmija u tlu, on bi vjerojatno bio nedostupan zbog pH vrijednosti. Kadmij je mobilan u vrlo kiselim tlima. U takvim tlima ima visoku topljivost. Tla s nižom pH reakcijom (<5) i malo organske tvari slabo vežu kadmij pa se kadmijevi ioni pojavljuju u otopini tla odakle ih biljke lako mogu primiti. Suprotno tome, tla neutralne i alkalne reakcije i sa znatnim sadržajem organske tvari (>5%) jako vežu kadmij (Bajsić & Dobrotić, 2014). Također postoji mogućnost da kadmij dospijeva u tlo u ionskom obliku, ali kao takav se ne zadržava u tlu, već se ispire iz tla.

U koju skupinu tala prema stupnju onečišćenja spadaju analizirana tla biti će prikazano u potpoglavlju 7.1.3. MDK (maksimalno dopuštene koncentracije).

7.1.2. Usporedba rezultata mjerenja pH i EC

Slika 7.1. prikazuje korelacijski odnos između pH i EC. Iz tala nižih pH vrijednosti izluženi su karbonati, dok u tlima veće pH vrijednosti još uvijek ima karbonata koji se postepeno izlužuju. To potvrđuje i 2. korak BCR-a (otapanje elemenata vezanih na karbonatnu frakciju korištenjem octene kiseline). Naime prema uputama Tessier (1979) i Sulkowski & Hirner (2006), nakon što se uzorak tretira reagensom i ostavlja mućkati na tresilici preko noći, sljedećeg jutra potrebno je izmjeriti pH. Ukoliko se pH povisi za manje od 0,5 u odnosu na početni to znači da su otopljeni svi karbonati i 2. korak BCR-a je gotov. Ukoliko se pH povisi za više od 0,5 u odnosu na početni to znači da u tlu još ima karbonata koje treba otopiti, te se 2. korak BCR-a ponavlja kako bi se i ti karbonati otopili. Najveći porast pH imali su oni uzorci kod kojih je izmjerena najveća električna vodljivost.

No i najviša izmjerena vrijednost električne vodljivosti (156 µS/cm) je vrlo niska. To znači da su sva uzorkovana tla vrlo siromašna karbonatima. A uzorci koji su morali biti tretirani octenom kiselinom dva puta vjerojatno sadrže dolomit koji se nije sav otopio.



Slika 7.1. Korelacija između pH i EC tla

7.1.3. MDK (maksimalno dopuštene koncentracije)

Maksimalno dopuštene koncentracije (MDK), prema važećem Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/14) pokazuju u koju kategoriju pripadaju analizirana tla s obzirom na stupanj onečišćenja bakrom, cinkom, olovom i kadmijem. Pravilnikom su određene MDK za pjeskovito, praškasto (ilovasto) i glinasto tlo. Za potrebe ovog rada nije rađena granulometrijska analiza. Stoga je proizvoljno određeno da se koriste vrijednosti MDK za ilovasta tla. MDK bakra za ilovasto tlo iznosi 90 mg/kg, cinka 150 mg/kg, olova 100 mg/kg i kadmija 1 mg/kg. Za određivanje stupnja onečišćenja analiziranih tala korišteni su rezultati BCR-a. Nisu korišteni rezultati dobiveni totalnom analizom (ukupni metali u tlu) zbog toga što ukupna koncentracija elemenata u tlu obuhvaća i rezidualnu frakciju, odnosno koncentraciju elemenata koja nije dostupna. Odnos je prikazan Tablicom 7.1..

Tablica 7.1. Odnos koncentracija mjerenih elemenata prema MDK

mg/kg	Hum Stubički	Sv. Matej	Šagudovec	Sekovice	Lepa Ves	Banovčak	Štefandol	Gornji Matenci	Selnica	Vinski vrh
Cu	100.4	43.0	72.0	112.9	35.6	115.2	127.1	34.3	68.1	50.3
Cu (MDK)- ilovasto tlo	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
Zn	20.4	60.1	32.0	24.3	35.9	42.5	36.5	35.2	23.6	58.7
Zn (MDK)- ilovasto tlo	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
Pb	0	0	0	0	13.9	0	11.8	0	9.5	10.2
Pb (MDK)- ilovasto tlo	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Cd	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd (MDK)- ilovasto tlo	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Prema Pravilniku, stupanj onečišćenja zemljišta teškim metalima i potencijalno onečišćujućim elementima izračunava se prema sljedećoj jednadžbi:

So (%) = ukupni sadržaj teških metala u zemljištu/maksimalno dopuštena vrijednost x 100

Bakar

Prema članku kojeg su objavili Miko i dr. (2001), te članku kojeg su 2014. godine objavili Ružičić i dr., povišene vrijednosti bakra u tlima sjeverozapadne Hrvatske najvjerojatnije su posljedica obrade vinograda kemikalijama koje se baziraju na bakru. Bakar se puno čvršće veže na organsku tvar od drugih mikrohraniva (primjerice Zn^{2+}, Mn^{2+}), tako da Cu-organski kompleksi imaju važnu ulogu u reguliranju pokretljivosti bakra i pristupačnosti u tlu (Mengel & Kirkby, 1979).

Zbog mreže uzorkovanja i sitnog mjerila prikaza koncentracija Cu, Zn, Pb i Cd u geokemijskom atlasu, samo približno se mogu odrediti koncentracije na području istraživanom za ovaj rad. Pa tako prema atlasu koncentracije bakra se kreću od 13-47 mg/kg. Što znači da srednja vrijednost (30 mg/kg) je jednaka srednjoj vrijednosti za područje cijele Republike Hrvatske. Prema Halamić & Miko (2009) posljedica izmjerenih koncentracija bakra su aktivnosti vezane za uzgoj vinove loze (modra galica).

Prema Pravilniku lokacije Gornji Matenci (HZ 8), LepaVes (HZ 5) i Sveti Matej (HZ 2) pripadaju zemljištima povećane onečišćenosti, sa stupnjem onečišćenja unutar raspona od 25-50 %. Lokacije Vinski vrh (HZ 10), Selnica (HZ 9) i Šagudovec (HZ 3) prema Pravilniku pripadaju zemljištima velike onečišćenosti, sa stupnjem onečišćena unutar raspona od 50-100 %. Tla uzorkovana u Štefandolu (HZ 7), Banovčaku (HZ 6), Humu Stubičkom (HZ 1) i Sekovicama (HZ 4) prema Pravilniku pripadaju onečišćenim zemljištima, sa stupnjem onečišćenja u rasponu od 100-200 %.

Na različite stupnjeve onečišćenja utječu različiti faktori: broj puta u godini kada se prskao vinograd, različitost tipova tla, različite karakteristike tla (CEC, pH, EC, količina organske tvari), različit način uređivanja (košnje) vinograda, vegetacija koja utječe na vrijeme zadržavanja bakra u tlu, lokacije na kojima se vinogradi kose prisutna je vegetacija, dok se neki vinogradi uređuju prskanjem protiv korova, pa je tlo golo, bez ikakve vegetacije. Ovu tvrdnju trebalo bi potvrditi daljnjim istraživanjem jer je samo nagađanje. Također moglo bi se provjeriti utječe li nagib strmine na kojoj je posađen vinograda na koncentraciju bakra, strana svijeta prema kojoj je okrenuto lice vinograda i količina gline na dubini s koje su uzeti uzorci (5-25 cm). Jer je na strmijim plohama vrijeme zadržavanja padalina kraće od vremena zadržavanja na položenijim plohama. Snijeg i vlaga se dulje zadržavaju u vinogradima okrenutim prema sjeveru. Ukoliko je tlo slabo propusno do nepropusno, te se vinograd nalazi na strmoj plohi, voda neće prodirati dublje u tlo već će samo skliznuti niz strminu. Ukoliko bi se pokazalo da su značajne količine bakra isprane iz tla oborinama, moglo bi se provesti i istraživanje o koncentracijama bakra u podzemnim vodama.

Cink

Prema geokemijskom atlasu približna koncentracija cinka na istraživanom području iznosi od 50 do 116 mg/kg. Znači da je srednja vrijednost (83 mg/kg) manja od srednje vrijednosti za područje Republike Hrvatske koja iznosi 99 mg/kg. Prema Halamić & Miko,

(2009) koncentracije cinka na području istraživanja ovog rada posljedica je postojanja rudnih pojava na Kalniku, Medvednici i Ivanščici (gore sliva rijeke Krapine).

Prema Pravilniku lokacije uzorkovanja: Gornji Matenci (HZ 8), Štefandol (HZ 7), Hum Stubički (HZ 1), Selnica (HZ 9), LepaVes (HZ 5), Sekovice (HZ 4) i Šagudovec (HZ 3) imaju koncentracije cinka koje ih svrstavaju u čisto, cinkom neopterećeno zemljište sa stupnjem onečišćenja manjim od 25 %. Ni preostale lokacije (Vinski vrh (HZ 10), Sv. Matej (HZ 2), Banovčak (HZ 6)) nemaju koncentracije cinka u tlu koje su veće od MDK. Stupanj onečišćenja na te tri lokacije iznosi u rasponu od 25-50 % zbog čega su ta zemljišta klasificirana kao zemljišta povećane onečišćenosti.

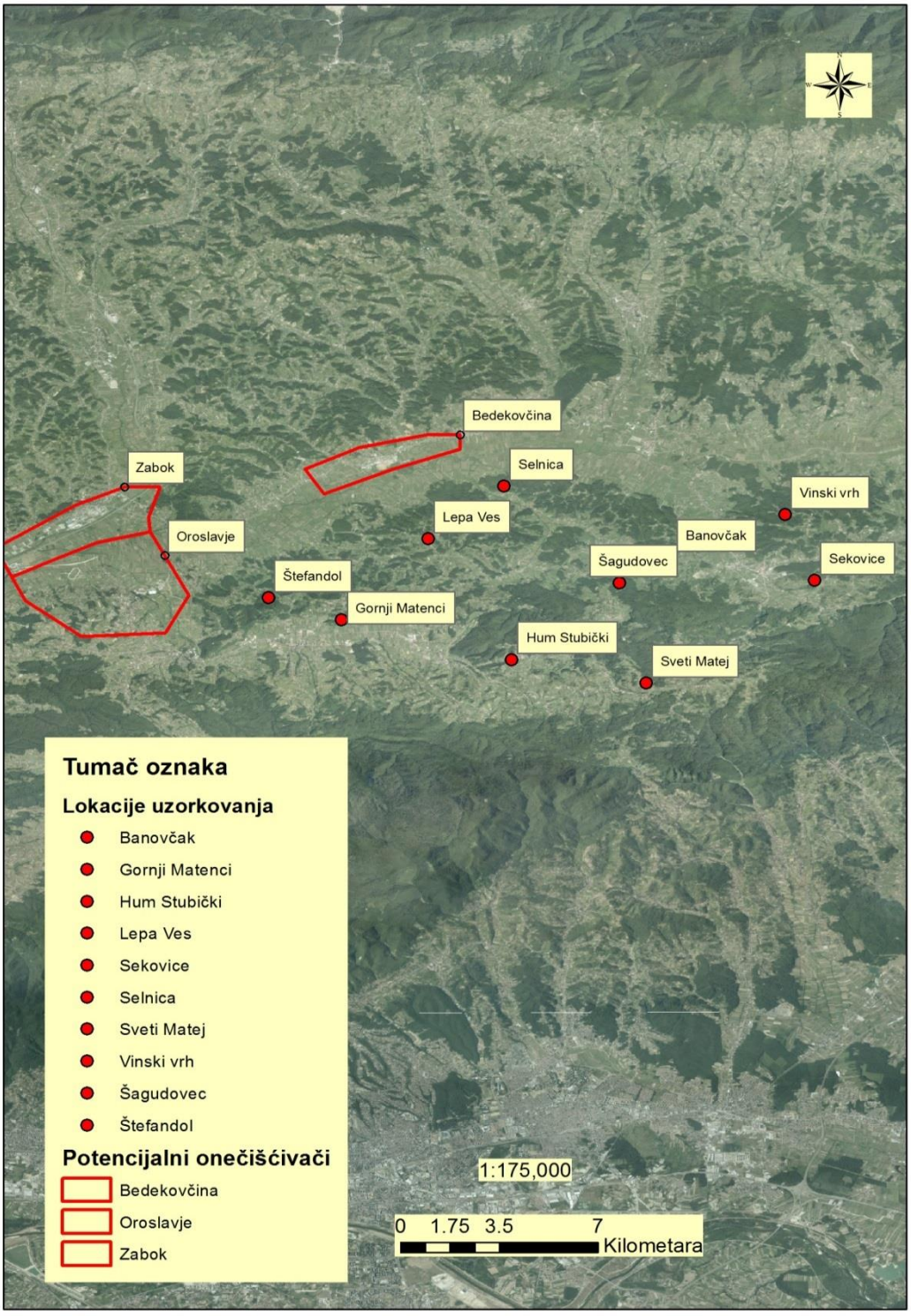
Izmjerene koncentracije cinka u analiziranim tlima su u zadovoljavajućim rasponima. Te koncentracije vjerojatno su posljedica prirodnog stanja u tlu, a ne antropogenog djelovanja (suha ili mokra depozicija).

Olovo

Zabilježene koncentracije olova u Fe/Mn Ox frakciji tla prema Pravilniku niže su od MDK, te tla spadaju u čisto, neopterećeno zemljište sa stupnjem onečišćenja manjim od 25%. Prilikom istraživanja provedenim u svrhu izrade geokemijske karte Hrvatske, zabilježene su koncentracije olova na istraživanom području u rasponu od 24,1-46,3 mg/kg. Znači da je srednja vrijednost (35,2 mg/kg) manja od srednje vrijednosti za Republiku Hrvatsku koja iznosi 38 mg/kg. Gore Medvednica, Ivanščica i Kalnik imaju na svojim najvišim dijelovima najviše koncentracije olova za područje središnje Hrvatske. Razlog postojanja povišenih koncentracija Pb u tlu, je postojanje Pb-Zn rude (Halamić & Miko, 2009).

Pošto na istraživanom području ne postoji onečišćenje Pb kakvo bi bilo u slučaju postojanja Pb-Zn rude, može se zaključiti da je olovo u tlu posljedica atmosferske depozicije. U blizini lokacija gdje se nalaze vinogradi sa zabilježenim koncentracijama olova u tlu, nalaze se veća industrijska središta (Oroslavje, Zabok, Bedekovčina) u odnosu na ostale vinograde (Slika 7.2.). Da se radi o geološko-litološkom faktoru postojala bi veza između koncentracija Pb i Zn u tlima, odnosno olovo bi bilo prisutno u većim koncentracijama u svim tlima, a u skladu s tim, postajalo bi i onečišćenje cinkom. Ovako se može zaključiti da je veći dio cinka i olova u tlu ipak posljedica atmosferske depozicije. Bilo bi korisno u svrhu određivanja podrijetla Zn i Pb odrediti sastav plinova koji se

emitiraju iz postrojenja u navedenim gradovima i općini Bedekovčina, te koja količina dospijeva u atmosferu ispušnim plinovima iz automobila i vlakova.



Slika 7.2. Potencijalni onečišćivači

Kadmij

Prema geokemijskom atlasu približna koncentracija kadmija na istraživanom području iznosi 0,2- 0,4 mg/kg. Što znači da je srednja vrijednost (0,3 mg/kg) manja od srednje vrijednost za Republiku Hrvatsku. Prema Halamić & Miko (2009) povećane koncentracije kadmija na istraživanom području posljedica su postojanja olovno cinkovih ruda.

U tlima analiziranim za potrebe ovog rada nisu zabilježene nikakve prisutnosti kadmija. To znači da ljudskim djelovanjem nije narušeno prirodno stanje.

7.1.4. Veza između litostratigrafije i izmjerenih koncentracija

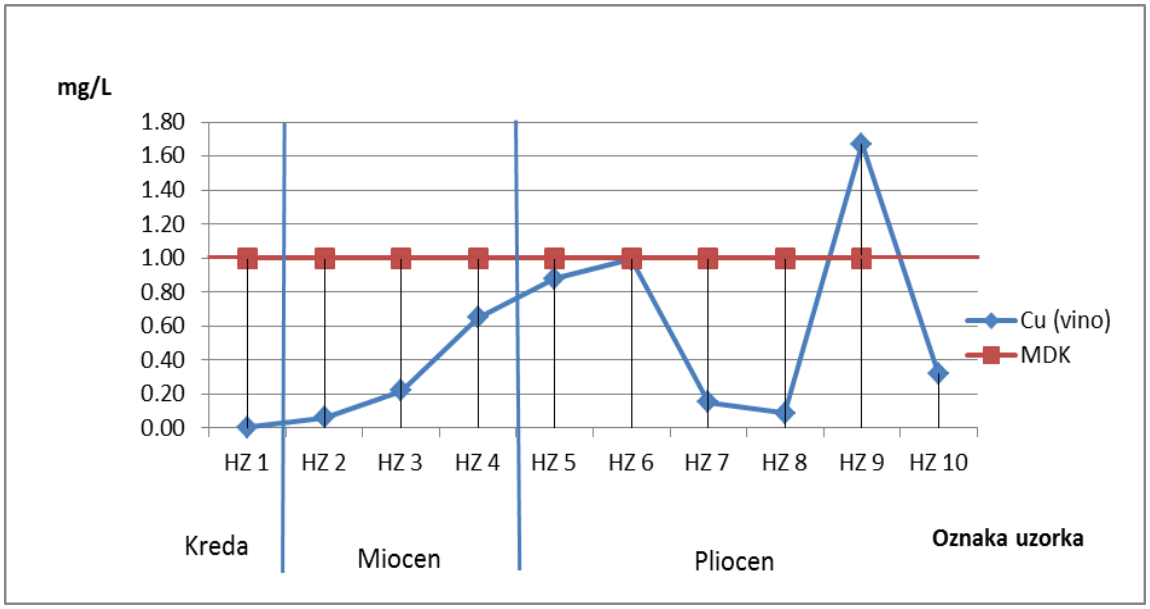
Jedini uzorak tla uzorkovan s podloge kredne starosti je HZ 1 (lokacija Hum Stubički). Stoga se ne može vidjeti nikakva veza izmjerene koncentracije Cu, Zn, Pb i Cd s litostratigrafijom.

Uzorci tala HZ 2 (Sv. Matej), HZ 3 (Šagudovec), HZ 4 (Sekovice) uzeti su s podloge miocenske starosti. Ne postoji veza izmjerenih koncentracija Cu, Zn, Pb i Cd s litologijom u ovim uzorcima (Prilog 1; Prilog 4.).

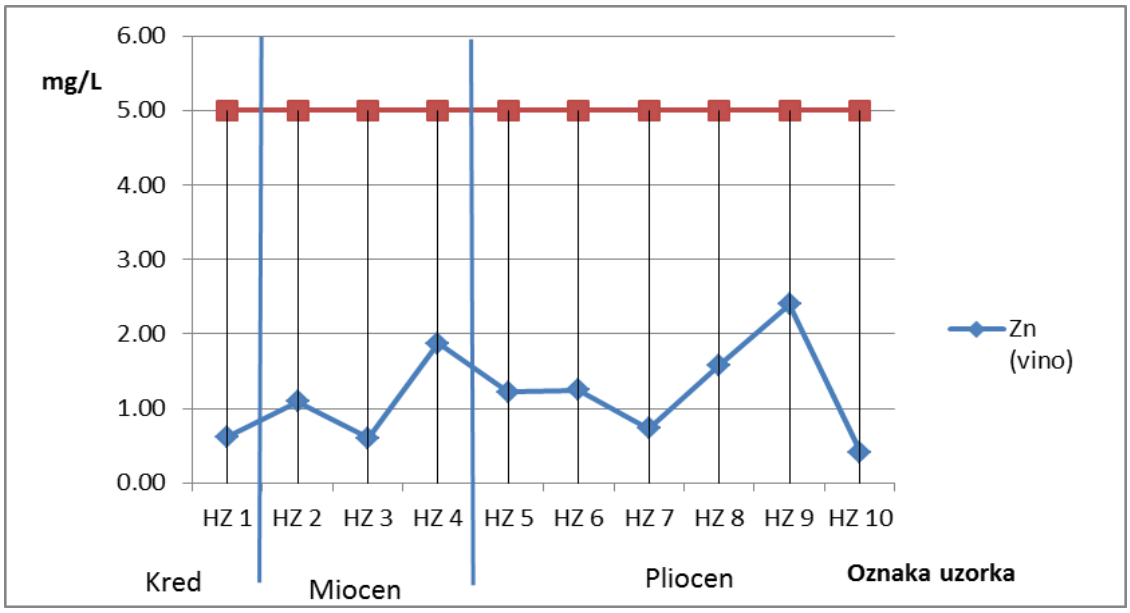
S podloge pliocenske starosti uzorkovana su tla na lokacijama LepaVes (HZ 5), Banovčak (HZ 6), Štefandol (HZ 7), Gornji Matenci (HZ 8), Selnica (HZ 9) i Vinski vrh (HZ 10). Od svih analiziranih tala, jedino u uzorcima HZ 5, HZ 7, HZ 9 i HZ 10 određena je prisutnost olova (Fe/Mn Ox frakcija tla) (Slika 6.7., Prilog 7.). Prema Šimunić i dr. (1982) te Šikić i dr. (1972) navedeni uzorci imaju žućkastu do sivu boju pjeskovite i laporovite komponente. To ukazuje na prisutnost oksihidroksida željeza i oksida mangana. No i u ostalim uzorcima koji nisu pliocenske starosti prisutne su takve komponente pijeska i lapora. Stoga je postojanje olova u ova četiri uzoraka tla najvjerojatnije posljedica atmosferske depozicije, a ne veza s litologijom.

7.2. Vino

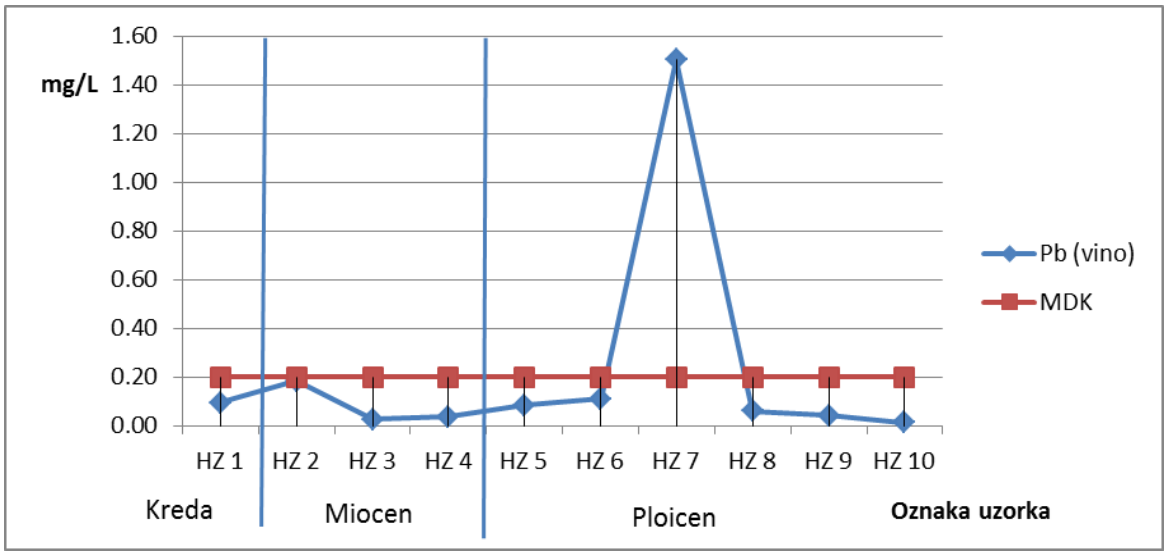
Odnos koncentracija Cu, Zn, Pb i Cd u vinu izmjerenih atomskom apsorpcijskom spektrofotometrijom, prema MDK za vino koja je propisana Pravilnikom o toksinima, metalima, metaloidima te drugim štetnim tvarima koje se mogu nalaziti u hrani (»Narodne novine«, broj 48/04), prikazan je kao Slika 7.3.- Slika 7.6. i Tablica 7.2. za svaki analizirani element zasebno.



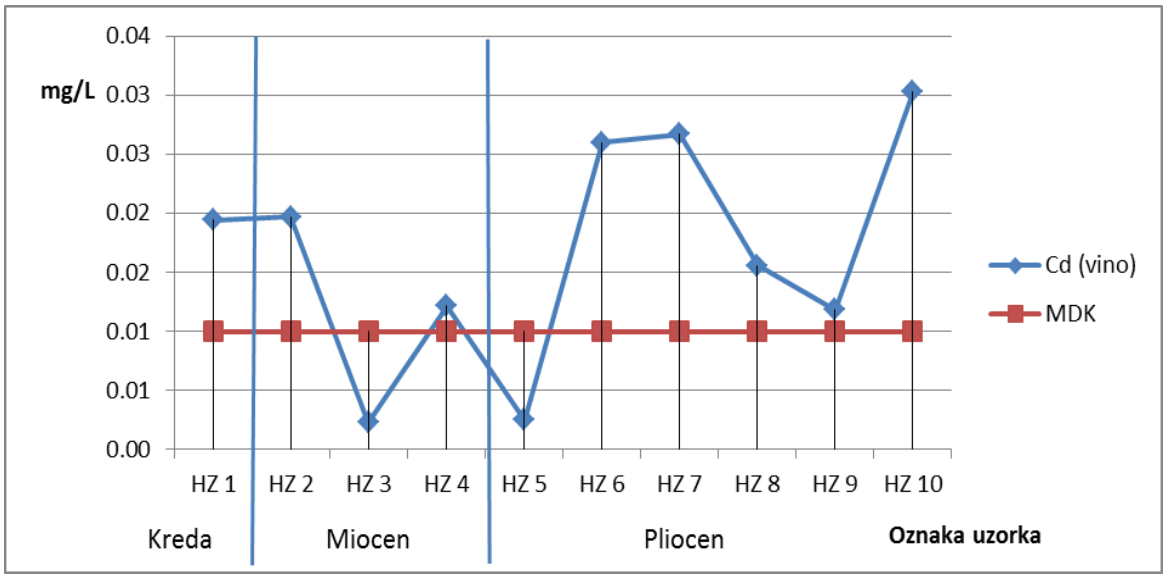
Slika 7.3. Odnos koncentracija Cu u vinu prema MDK



Slika 7.4. Odnos koncentracija Zn u vinu prema MDK



Slika 7.5. Odnos koncentracija Pb u vinu prema MDK



Slika 7.6. Odnos koncentracija Cd u vinu prema MDK

Tablica 7.2. Odnos koncentracija Cu, Zn, Pb i Cd u vinu prema MDK

Kreda									
Oznaka uzorka	Lokacije uzorkovanja	Cu (ppm)	MDK (ppm)	Zn (ppm)	MDK (ppm)	Pb (ppm)	MDK (ppm)	Cd (ppm)	MDK (ppm)
HZ 1	Hum Stubički	0.00	1	0.62	5	0.09	0.2	0.02	0.01
Miocen									
Oznaka uzorka	Lokacije uzorkovanja	Cu (ppm)	MDK (ppm)	Zn (ppm)	MDK (ppm)	Pb (ppm)	MDK (ppm)	Cd (ppm)	MDK (ppm)
HZ 2	Sv. Matej	0.06	1	1.09	5	0.18	0.2	0.02	0.01
HZ 3	Šagudovec	0.22	1	0.60	5	0.02	0.2	0.00	0.01
HZ 4	Sekovice	0.65	1	1.88	5	0.04	0.2	0.01	0.01
Pliocen									
Oznaka uzorka	Lokacije uzorkovanja	Cu (ppm)	MDK (ppm)	Zn (ppm)	MDK (ppm)	Pb (ppm)	MDK (ppm)	Cd (ppm)	MDK (ppm)
HZ 5	Lepa Ves	0.88	1	1.22	5	0.08	0.2	0.00	0.01
HZ 6	Banovčak	0.99	1	1.25	5	0.11	0.2	0.03	0.01
HZ 7	Štefandol	0.15	1	0.73	5	1.50	0.2	0.03	0.01
HZ 8	Gornji Matenci	0.09	1	1.58	5	0.06	0.2	0.02	0.01
HZ 9	Selnica	1.67	1	2.40	5	0.04	0.2	0.01	0.01
HZ 10	Vinski vrh	0.32	1	0.42	5	0.01	0.2	0.03	0.01

Iz Tablice 7.2. i Slike 7.3. proizlazi da je jedino na lokaciji Selnica (HZ 9) prisutna veća koncentracija bakra u vinu od MDK (u tablici označeno žutom bojom) i to 1,7x. S time da je na lokaciji Banovčak (HZ 6) izmjerena koncentracija gotovo jednaka MDK. Prema članku kojeg su 2014. objavili Ružičić i dr., posljedica povišenih vrijednosti bakra u vinu je vjerojatno posljedica obrade vinograda agrokemikalijama.

Iz Tablice 7.2. i Slike 7.4. proizlazi da na niti jednoj od lokacija na kojima su uzeti uzorci vina nije zabilježena koncentracija cinka veća od MDK.

Iz Tablice 7.2. i Slike 7.5. uočava se da je samo na lokaciji Štefandol (HZ 7) zabilježena koncentracija olova veća od MDK (u tablici označeno žutom bojom) i to 7,5x.

Olovo je dakle prisutno u svim analiziranim vinima ali samo u uzorku HZ 7 prelazi MDK (obilježeno žutom bojom u Tablici 7.2.). Istovremeno, olovo je prisutno samo u četiri analizirana tla (Slika 6.7.). Mogući razlog za to mogao bi biti taj što je glavni izvor onečišćenja olovom atmosferska depozicija, ali to olovo koje dospijeva u tlo se ne veže niti za jednu frakciju tla, već u vino dospijeva samo olovo koje biljka apsorbira kroz list i plod. Olovo bi se u vinu moglo naći i zbog toga što je ono jedan od elemenata koji se koriste pri proizvodnji čelika. Čelik se sastoji od 98 % željeza i 2 % ostalih elemenata. Od tih ostalih elemenata na olovo otpada 0,4 %. Stoga postoji mogućnost da olovo dospije u vino tokom procesa dobivanja soka i skladištenja vina.

Kadmij je prisutan u svim analiziranim uzorcima vina. Samo uzorci HZ 3 i HZ 5 imaju koncentracije kadmija manje od MDK. Svi ostali uzorci imaju kadmija više od MDK (žuto obilježeno u Tablici 7.2.).Kadmij nije prisutan niti u jednom od analiziranih uzoraka tala. Razlog za prisutnost kadmija u vinu usprkos njegovoj neprisutnosti u tlu, mogao bi biti sličan kao i za olovo. Prema Cvetković i dr. (2005) 41 % kadmija dospije u tlo atmosferskom depozicijom iz različitih izvora, 54 % dospije korištenjem fosfatnih gnojiva, a 5 % kadmija dospije u tlo otpadnim plinovima i tekućinama iz postrojenja koja na neki način obrađuju kadmij. Pošto na užem području s kojeg su uzeti uzorci vina i tala nema postrojenja ni djelatnosti koje bi uzrokovale onečišćenje kadmijem, najvjerojatnije kadmij potječe iz fosfatnih gnojiva. U fosfatnim gnojivima pronalazimo prosječno 15 mg kadmija po kilogramu (http://konmarklab.hr). Pošto je u gnojivu za biljke, vjerojatno je u obliku u kojem se ne veže za frakcije tla, već biva apsorbiran korijenom biljke ili ispran u podzemne vode i površinske vodotoke. Kadmij se koristi i za proizvodnju boja (http://konmarklab.hr), stoga je moguće da jedan dio kadmija dospije u vino prilikom muljanja, ruljanja i prešanja, ukoliko su strojevi za te postupke prebojani.

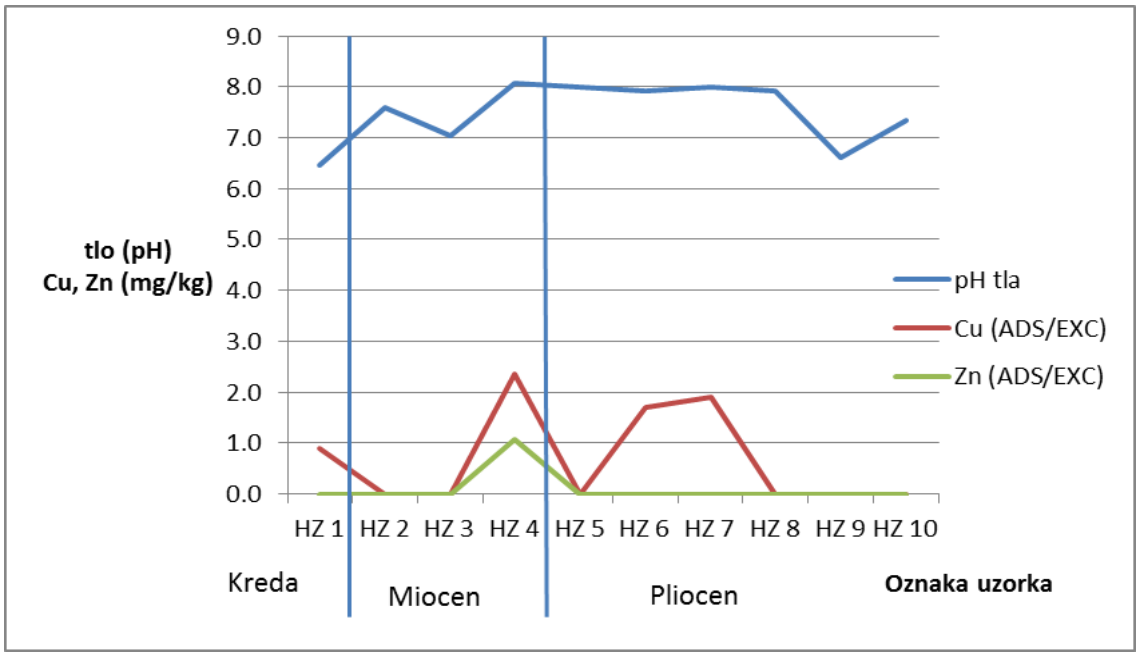
Olovo i kadmij (i ostali teški metali) su kumulativni, stoga bi bilo korisno ispitati vlasnike analiziranih vinograda za starost vinove loze, te na temelju tih podataka vidjeti postoji li korelacija između koncentracija olova i kadmija u vinu i starosti vinove loze.

Iz Tablice 7.2. i Slike 7.6. proizlazi da vina uzeta na lokacijama Lepa Ves (HZ 5) i Šagudovec (HZ 3) jedina zadovoljavaju standard Pravilnika o zdravstveno ispravnoj hrani za konzumiranje. Vina s lokacija Gornji Matenci (HZ 8), Štefandol (HZ 7), Vinski vrh (HZ

10), Banovčak (HZ 6), Hum Stubički (HZ 1), Selnica (HZ 9) i Sv. Matej (HZ 2) imaju vrijednosti kadmija iznad MDK (u tablici označeno žutom bojom). Vrijednosti kadmija su 1,2 do 3 puta veće od MDK.

7.3. Utjecaj pH na koncentracije elemenata u tlu i vinu

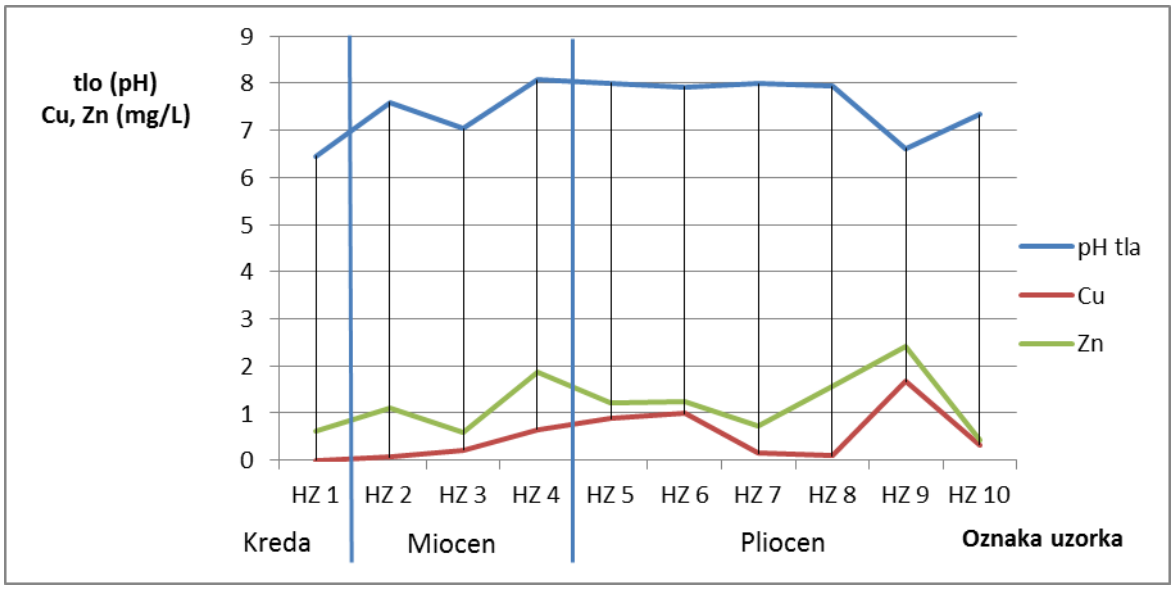
Ne postoji korelacija između pH tala s koncentracijama analiziranih elemenata u svakoj pojedinoj frakciji. Može se jedino spomenuti potencijalna korelacija pH s koncentracijama Cu u izmjenjivoj frakciji. U Prilogu 9. vidi se da je Cu prisutan u najvećoj koncentraciji na lokaciji Sekovice (HZ 4). Na istoj lokaciji izmjeren je najveći pH, te najveća koncentracija cinka (na drugim lokacijama nisu zabilježene prisutnosti Zn u ADS/EXC frakciji). Ostale lokacije na kojima je izmjerena prisutnost Cu također imaju viši pH od lokacija na kojima nema Cu. No ta korelacija je vrlo diskutabilna jer je na lokaciji Hum Stubički (HZ 1) zabilježena prisutnost bakra, ali je na istoj lokaciji izmjeren najniži pH u odnosu na sve druge lokacije uzorkovanja. Slika 7.7. prikazuje taj odnos.



Slika 7.7. Odnos pH s koncentracijama Cu i Zn i u ADS/EXC frakciji tla

Korelacijski odnos između pH analiziranih tala i koncentracija mjerenih elemenata u vinu je također vrlo diskutabilan. Ne postoji korelacija između pH tala s koncentracijama

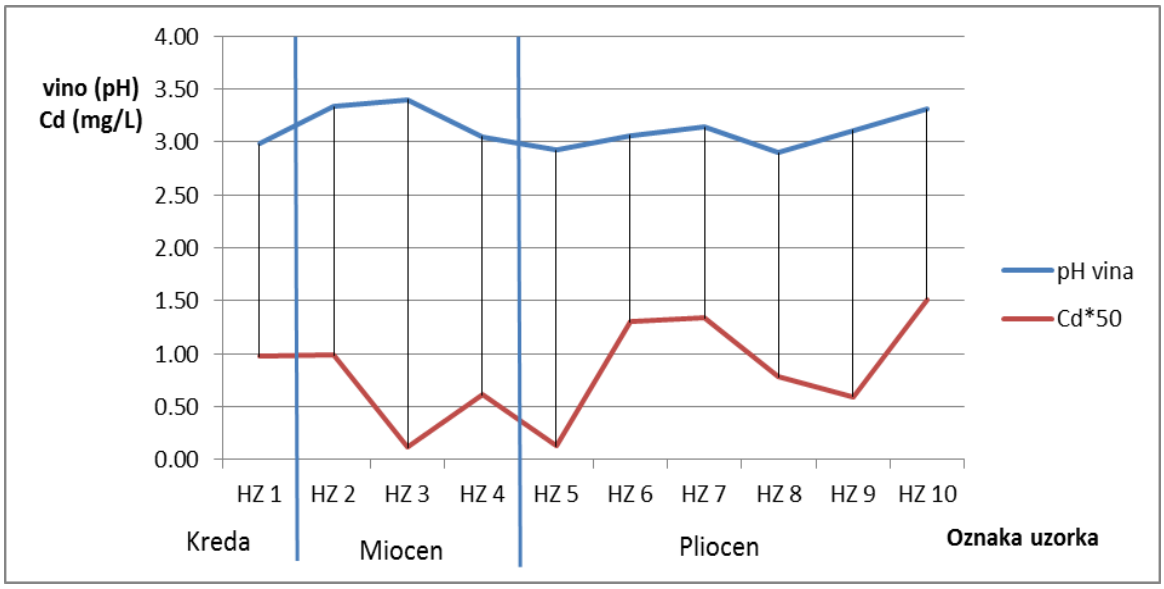
Pb i Cd u vinu, ali potencijalno postoji korelacija između pH tala s koncentracijama Zn u vinu. Na lokacijama Hum Stubički (HZ 1), Sv. Matej (HZ 2), Šagudovec (HZ 3), Sekovice (HZ 4) i LepaVes (HZ 5) vidljivo je da s porastom pH tala raste i koncentracija Zn u vinu. Ti odnosi prikazani su Prilogom 10. u prilozima i Slikom 7.8.. Također je iz Slike 7.8. vidljivo da postoji korelacija u visinama koncentracija Cu i Zn gotovo na svim lokacijama.



Slika 7.8. Odnos pH tla s koncentracijama Cu i Zn u vinu

Niti jedna od spomenutih mogućih korelacija ne temelji se na litologiji naslaga i tipovima tala.

Moglo bi se govoriti o potencijalnoj vezi između pH vina i koncentracije kadmija u vinu. pH vrijednosti vina su vrlo niske (velika kiselost), što bi mogao biti uzrok oslobađanja kadmija prisutnog u samim posudama za skladištenje vina. Taj odnos vidljiv je iz Priloga 11. i Slike 7.9.. Zbog praktičnih razloga na Slici 7.9. su prikazane vrijednosti koncentracija Cd 50x veće od izmjerenih.



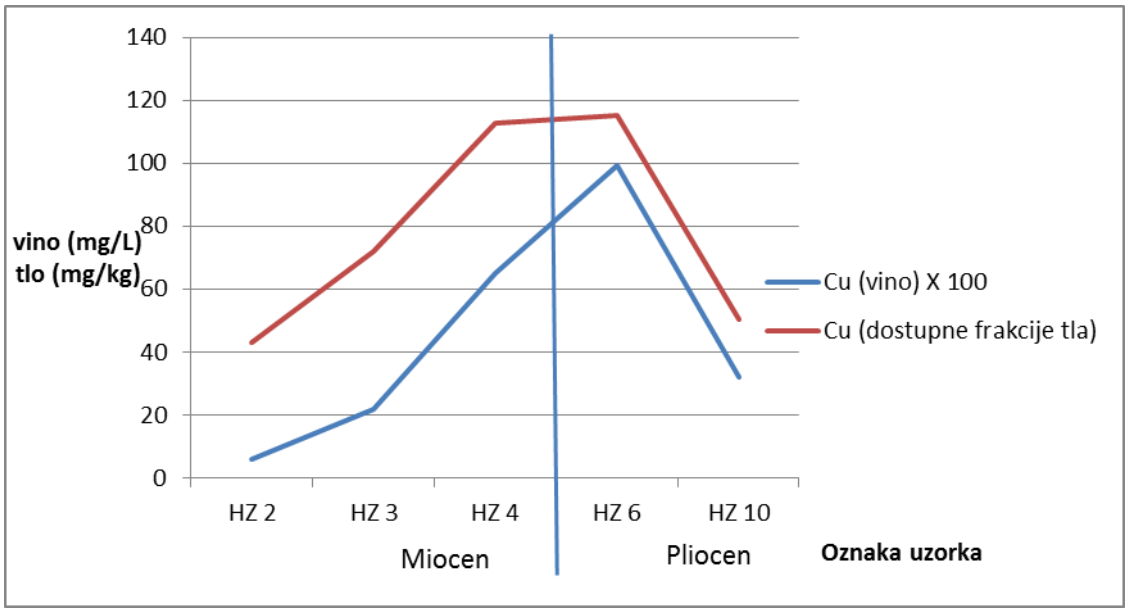
Slika 7.9. Odnos pH vina s koncentracijama Cd u vinu

Korelacija između pH vina i koncentracije Cd u vinu potencijalno postoji na lokacijama Gornji Matenci (HZ 8), Štefandol (HZ 7), Vinski vrh (HZ 10) i Banovčak (HZ 6). Ne postoji korelacija između pH vina i koncentracija Cu, Zn i Pb u vinu.

7.4. Veza između pojedinih elemenata u tlu i vinu

Postoji korelacija između koncentracije bakra u tlu (ADS/EXC, CARB, Fe/Mn Ox, OR/SUL frakcija) i bakra u vinu na lokacijama Vinski vrh (HZ 10), Banovčak (HZ 6), Sv. Matej (HZ 2), Sekovice (HZ 4) i Šagudovec (HZ 3). Ta korelacija ne temelji se na litologiji. Iz Tablice 4.1. vidi se da je svaka od lokacija različite starosti naslaga. Miocenske starosti su: Sv. Matej (HZ 2)- donji torton, Šagudovec (HZ 3)- torton, Sekovice (HZ 4)- panon. Pliocenske su starosti: Banovčak (HZ 6)- donji pont, Vinski vrh (HZ 10)- gornji pont. Samim time, uzorci uzeti s ovih lokacija razlikuju se i po litološkom sastavu. Također ne postoji veza između tipova tala s ovakvim odnosima koncentracija na ovih pet lokacija uzorkovanja. To se vidi u Tablici 3.2. Prema podacima iz OPK, uzorak iz Sv. Mateja (HZ 2) je smeđe kiselo tlo, Sekovice (HZ 4) je rendzina, Šagudovec (HZ 3) je antropogena rendzina karbonatna, Vinski vrh (HZ 10) je rendzina karbonatna, a Banovčak (HZ 6) je lesivirano tipično i pseudoglejno tlo. Ova moguća korelacija može biti posljedica kombinacije brojnih parametara (npr. vrsta grožđa, korištenih materijala za obradu vinograda, broj puta u godini kada je vinograd prskan, nagib strmine na kojoj se nalazi

vinograd, količina vode i šećera dodana pri proizvodnji vina, postotak alkohola u vinu, itd.). Zbog svega navedenog teško je odrediti koji je razlog ove korelacije. Radi preglednijeg prikaza odnosa na Slici 7.10., koncentracije Cu u vinu su povećane 100 puta.



Slika 7.10. Potencijalna korelacija između koncentracija Cu u tlima i vinima

Ostale lokacije ne pokazuju nikakvu povezanost između koncentracija bakra u tlu i vinu. Također nije vidljiva nikakva veza između koncentracija Zn, Pb i Cd između analiziranih vina i tala.

8. ZAKLJUČAK

Uzorkovana su tla i vina na području Hrvatskog zagorja. Utvrđen je pH tala od 6,5 do 8,1. Električna vodljivost tla iznosi od 41 do 156 μS/cm. U analiziranim uzorcima postoji korelacija između pH i EC tala (Slika 7.1.).

Sekvencijskom ekstrakcijskom analizom i totalnom analizom određivane su prisutnosti bakra, cinka, olova i kadmija u uzorkovanim tlima i vinima. Utvrđeno je da su koncentracije Cu u tlu na lokacijama Hum Stubički, Sekovice, Banovčak i Štefandol iznad MDK koje propisuje važeći Pravilnik. Najveće količine tog bakra nalaze se (u prisutnim pH uvjetima) nedostupne u frakciji Fe i Mn oksida i hidroksida, u organsko-sulfidnoj frakciji i rezidualnoj frakciji. Postoji potencijalna korelacija koncentracija Cu u pojedinim tlima s koncentracijama Cu u vinima (Slika 7.10.). Samo na lokaciji Selnica izmjerena je koncentracija Cu u vinu iznad MDK. Prisutnost Cu u tlima na tom području vjerojatno je posljedica obrade vinograda. Bakar je u vina moguće dospio iz tla, akumulacijom u biljci tijekom godina obrade ili u nekom postupku proizvodnje i skladištenja vina.

Niti u jednom od analiziranih tala nije zabilježena prisutnost Zn iznad propisane MDK. Jednako tako niti u jednom od analiziranih vina nije zabilježena koncentracija Zn iznad MDK.

Prisutnost Pb u tlu zabilježeno je samo na lokacijama Lepa Ves, Štefandol, Selnica i Vinski vrh. Izmjerene vrijednosti su ispod MDK za Pb u ilovastim tlima. Uzorci uzeti s ovih lokacija su strtigrafski i litološki povezani. Ali ta veza najvjerojatnije nije uzrok postojanja Pb. Na navedenim lokacijama vladaju pH uvjeti koji onemogućuju mobilnost Pb. Unatoč tome što je Pb određen u samo četiri analizirana uzorka tla, u vinu je određena prisutnost Pb u svim uzorcima. U vinu s lokacije Štefandol izmjerena je prisutnost mnogo veća od MDK za vino. Prema geokemijskom atlasu prisutnost Pb u tlu posljedica je postojanja Pb-Zn rude na ovom području. Pošto je prisutnost olova određena u samo četiri analizirana uzorka, a cink je prisutan u svim analiziranim uzorcima, može se zaključiti da su prisutnosti tih elemenata posljedica atmosferske depozicije, a ne postojanja Pb-Zn rude. Da postoji onečišćenje zbog Pb-Zn rude, i cink i olovo bi bilo prisutno u svim analiziranim uzorcima tala. Prisutnost olova u svim analiziranim uzorcima vina najvjerojatnije je posljedica atmosferske depozicije izravno na vinovu lozu ili olovo dospije u vino prilikom nekog procesa proizvodnje i skladištenja vina.

Koncentracije Cd su ispod granice detekcije instrumenta, ali su utvrđene prisutnosti u svim analiziranim vinima. Samo u vinima uzetim s lokacijama Šagudovec i Lepa Ves su izmjerene koncentracije ispod MDK za vina. Na svim drugim lokacijama postoji onečišćenje vina Cd. Cd se nalazi u fosfatnim gnojivima, pa je moguće da je u obliku u kojem ga biljka jednim dijelom apsorbira, a ostatak biva ispran iz tla u podzemne vode. Cd još u vino može dospjeti nekim postupkom proizvodnje i skladištenja vina. Da bi se odredilo podrijetlo analiziranih elemenata u vinu potrebno je nakon svakog koraka procesa proizvodnje vina određivati prisutnost elemenata u soku od grožđa. Na taj način bi se utvrdilo da li je prisutnost u vinu posljedica atmosferske depozicije ili procesa proizvodnje. A za potvrdu bi se mogla povući korelacija između uzroka onečišćenja i izmjerene koncentracije onečišćujućeg elementa.

Kemijski sastav vina vrlo je složen te je teško odrediti uzrok takvog sastava. Ovim radom je između ostalog napravljen pokušaj utvrđivanja postojanja veze između pH tala i koncentracija elemenata u tlu s koncentracijama u vinu. Za neke uzorke se može reći da postoji korelacija, ali ne može se reći koji je uzrok te korelacije jer ti uzorci nisu pedološki ni litostratigrafski povezani. Postoji korelacija između pH nekih tala s koncentracijom Cu i Zn u izmjenjivoj frakciji. Ne može se sa sigurnošću tvrditi da postoji niti da ne postoji korelacija između koncentracija Cu i Zn nekih uzoraka vina s pH vrijednosti tala. Isto tako postoji korelacija pH nekih uzoraka vina s koncentracijom Cd u njima, ali ne može se tvrditi da je to zaista korelacija ili slučajnost. Također postoji korelacija koncentracija Cu u nekim tlima i vinima. Da bi se sa potpunom sigurnošću utvrdilo postojanje ili ne postojanje korelacija između navedenih parametara, potrebno je napraviti opsežno istraživanje sa gusto mrežom uzoraka uzetih iz svakog pojedinog vinograda, te uzeti u obzir brojne geografske, meteorološke i agronomske faktore.

POPIS LITERATURE

Ančić, B., Juriša, M. (1983) Osnovna geološka karta u mjerilu 1: 100.000, list Rogatec L 33-68. – Savezni Geološki Institut, Beograd.

Arkai, P., Lantai, Cs., Forizs, I., Lelkes- Felvari, Gy. (1991): Diagenesis and low-temperature metamorphism in a tectonic link between the Dinarides and the Western Carpathians: the basment of the Igal (Central Hungarian) unit. – Acta Geol. Hung., 34, pp. 81–100.

Bach, O. (1981): Osnovna geološka karta u mjerilu 1: 100,000, list Ivanić-grad L 33-81 – Savezni Geološki Institut, Beograd.

Bajsić, Z. i Dobrotić, I. (2014): Uklanjanje teških metala iz tla fitoremedijacijom uz pomoć samoniklih biljaka na području grada Varaždina, projekt, Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet, 72 str., Zagreb

Bogunović, M. (1981): Osnovna pedološka karta SFRJ; Ptuj 3, Projektni savjet za izradu pedološke karte SR Hrvatske, Zagreb

Cvetković, J., Arpadjan, S., Karadjova, I., Stafilov, T. (2005): Determination of cadmium in wine by electrothermal atomic absorption spectrometry; Institute of Agriculture Skopje, Macedonia; Faculty of Chemistry University of Sofia, Sofia, Bulgaria; Institute of Chemistry Faculty of Science Sts. Cyril and Methodius University Skopje, Macedonia; Acta Pharm. 56 (2006) 69–77.

European Commission (1988-1992): Research and development programme (EEC) in the field of applied metrology and chemical analysis, Community Bureau of reference BCR

Eschnauer H. i Neeb R. (1988): Micro-element analysis in wine and grapes in: modern methods of plant analysis. In: Linskens HI, Jackson JF, editors. Berlin: Springer-Verlag, 1988:67-91.

Galani-Nikolakaki, S., Kallithrakas-Kontos, N., Katsanos, A. A. (2000): Trace element analysis of Cretan wines and wine products, The Science of the Total Environment 285: 155-163.

German, J. B., Walzem, R. L. (2000): The health benifits of wine, Annu. Rev. Nutr. 2000, 20, 561.

Haas, J., Csaszar, G., Kovacz, S., Voros, A. (1990): Evolution of the western part of the Tethys as reflected by the geological formations of Hungary. – Acta Geod. Geoph. Mont. Hung., 25, pp. 325-344.

Halamić, J. i Miko, S. (2009): Geokemijski atlas Republike Hrvatske, Hrvatski geološki institut, str: 40, 46, 60, 82, Zagreb

JECFA (*The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives)* (1978) Evaluation of certain food additives and contaminants. Twenty-second report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. World Health Organization, Technical Report Series 631.

JECFA (*The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives)* (1982) Evaluation of certain food additives and contaminants. Twenty-sixth report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. World Health Organization, Technical Report Series 683.

JECFA (*The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives)* (1983) Evaluation of certain food additives and contaminants. Twenty-seventh report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. World Health Organization, Technical Report Series 696.

JECFA (*The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives)* (1988) Evaluation of certain food additives and contaminants. Thirty-third report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. World Health Organization, Technical Report Series 776.

JECFA (*The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives)* (1993) Evaluation of certain food additives and contaminants. Forty-fi rst report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. World Health Organization, Technical Report Series 837.

JECFA (*The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives)* (1999) Evaluation of certain food additives and contaminants. Fifty-third report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. WHO Technical Report Series 896. pp 87-93. World Health Organisation, Geneva.

JECFA (*The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives)* (2005) Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Tin evaluation. WHO Technical Report Series 930-JECFA 64/40, WHO, Geneva.

JECFA (*The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives)* (2006) Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Sixty-seventh meeting, Rome, 20-29 June 2006, JECFA/67/SC.

Kovačević, P., Tomaš, I., Kalinić, M. (1969): Osnovna pedološka karta SFRJ; Zagreb 2, Institut za pedologiju i tehnologiju tla Poljoprivrednog fakulteta, Sveučilište Zagreb

Kovačević, P., Kalinić, M., Pavlić, V.,Majer, B., Bogunović, M. (1969): Osnovna pedološka karta SFRJ; Zagreb 1, Institut za pedologiju i tehnologiju tla Poljoprivrednog fakulteta, Sveučilište Zagreb

Lučić, K., Marić Ivandija, B., Benčić, Đ., Čosić, J., Gluhić, D., Perica, M., Pokos, V., Pospišil, M., Sito, S., Stajnko, D., Škorić, D., Trajčevski, T., Trokulja, V., Zdunić, Z. (2014): Glasnik zaštite bilja, godina 37, broj 1-2/2014., str. 1-292, Zagreb

Mengel, K., Kirkby, E.A. (1979): Principles of Plant Nutrition, International Potash Institute, Berne, Switzerland, str. 849, 2nd Edition

Miko, S., Halamić, J., Peh, Z., i Galović, L. (2001): Geochemical Baseline Mapping of Soils Developed on Diverse Bedrock from Two Regions in Croatia, Geologia Croatica, vol. 54/1, str. 53-118, Zagreb

Mioč, P. (1982): Tektonski odnosi Savske navlake prema susjednim jedinicama u Sloveniji te njena veza sa širim jugoslavenskim područjem. – Geol. – geofiz. prouč. preg. zone Dinarida, pp. 33-39, Zagreb, (in Croatian with English abstract)

Narodne novine (2014): Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja, Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja, br. 9/14.

Narodne novine (2005): Pravilnik o toksinima, metalima, metaloidima te drugim štetnim tvarima koje se mogu nalaziti u hrani, br. 16/05.

Pamić, J. i Tomljenović, B. (1998): Geological data from the Croatian part of the Zagorje-Mid-Transdanubian zone, Acta Geologica Hungarica, 41/4, 389-400.

Perkin Elmer handbook for AAnalyst700, AY-3- Analysis of Soils and Sediments: Total Cations

Pyrzynska, K. (2015): Chemisal Speciation and Bioaviability, Warsaw University, Department of Chemistry, Pasteura 1, 02-093 Warsaw, Poland

Romić, M. i Romić, D. (1998): Sadržaj olova, kadmija, cinka i bakra u poljoprivrednim tlima Zagreba i okolice, Poljoprivredna znanstvena smotra, vol. 63, broj 3, str. 147-153.

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

SCF *(ScientifiCommittee for Food)* (1993) Reports of the Scientifi c committee for Food. Thirty-fi rst series. Nutrient and energy intakes for the European Community.

Selinus, O., Alloway, B., Centeno, J. A., Finkleman, R. B., Fuge, R., Lindh, U., Smedley, P. (2005): Essentials of Medical Geology: Impacts of the Natural Environment on Public Health, MA:Elsevier Academic Press, 2005. 812 pp. ISBN: 0-1263-6341-2, Burlington

Šarkanj, B., Kipčić, D., Vasić-Rački, Đ., Delaš, F., Galić, K., Katalenić, M., Dimitrov, N., Klapec, T. (2010): Kemijske i fizikalne opasnosti u hrani, str. 152-163, Osijek

Šikić, L., Basch, O., Šimunić, A. (1977): Osnovna geološka karta u mjerilu 1: 100,000, list Zagreb L 38-80, Savezni Geološki Institut, Beograd

Šimunić, A., Pikija, M., Hećimović, I. (1982): Osnovna geološka karta u mjerilu 1: 100,000, list Varaždin L 33-69, Savezni Geološki Institut, Beograd

Tomljenović, B. i Csontos, L. (2001): Neogene- Quartenary structures in the border zone between Alps, Dinarides and Pannonian Basin (Hrvatsko zagorje and Karlovac Basin, Croatia), Int J Earth Sciences (Geol Rundcsh) (2001) 90: 560-578

Vidiček, Ž. (1981): Osnovna pedološka karta SFRJ; Ptuj 4, Projektni savjet za izradu pedološke karte SR Hrvatske, Zagreb

Welz, B. i Sperling, M. (1999), Atomic Absorption Spectrometry, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, ISBN 3-527-28571-7

WHO *(World Health Organization)* (1993) Guidelines for drinking-water quality. volume 1, Recommendations.

WHO *(World Health Organization)* (1997) Guideline for drinking water quality, second ed., volume 1, Recommendations.

WHO *(World Health Organization)* (1998) Guidelines for drinking-water quality. Addendum to Volume 1, Recommendations.

WHO *(World Health Organization)* (2004) Guidelines for drinking-water quality. Volume 1, Third Edition, Recommendations.

Woldemariam, D. M. i Chandravanshi, B. S. (2011): Concentration levels of essential and non- essential elements in selected ethiopian wines, Bull. Chem. Soc. Ethiop. 25(2), 169-180.

Zeremski- Škorić, T. (2008): Biodostupnost bakra u nezagađenom i zagađenom zemljištu; Monitoring, korištenje i očuvanje zemljišta pod vinogradom; „Star“ projekt; Novi Sad

Web izvori:

http://www.cecra.dh.pmf.uns.ac.rs 1.1.2007. 13 h 45 min

http://www.cee.vt.edu/ewr/environmental/teach/smprimer/aa/aa.html 4.8.2015. 11h 20 min

http://www.hgi-cgs.hr 3.3.2012. 12 h 30 min

http://konmarklab.hr 9.8.2015. 11 h 55 min

http://www.nsseme.com 2.3.2015. 9 h 5 min

http://www.udruga-vvv-kaptol.hr 1.4.2010. 10 h

http://pedologija.com.hr/literatura/Pedologija/Mineralna%20tvar%20tla.pdf 10.1.2011. 8 h 16 min

www.slideshare.net 5.3.2015. 17 h 39 min

PRILOZI

Prilog 1. Odnos koncentracija (mg/kg) bakra u svim frakcijama: ADS/EXC, CARB, Fe/Mn Ox, OR/SUL, rezidualnoj frakciji i ukupno u tlu

Kreda

Oznaka uzorka	Lokacija uzorkovanja	Cu (ADS/EXC) (mg/kg)	Cu (CARB) (mg/kg)	Cu (Fe/Mn Ox) (mg/kg)	Cu (OR/SUL) (mg/kg)	Cu (REZIDUAL) (mg/kg)	Cu (TOTAL) (mg/kg)
HZ 1	Hum Stubički	0.9	2.4	82.6	14.5	83.3	183.6

Miocen

Oznaka uzorka	Lokacija uzorkovanja	Cu (ADS/EXC) (mg/kg)	Cu (CARB) (mg/kg)	Cu (Fe/Mn Ox) (mg/kg)	Cu (OR/SUL) (mg/kg)	Cu (REZIDUAL) (mg/kg)	Cu (TOTAL) (mg/kg)
HZ 2	Sv. Matej	0	0	37.1	5.9	8.1	51.1
HZ 3	Šagudovec	0	0	64.8	7.2	44.9	116.9
HZ 4	Sekovice	2.4	0	101.9	8.6	64.6	177.4

Pliocen

Oznaka uzorka	Lokacija uzorkovanja	Cu (ADS/EXC) (mg/kg)	Cu (CARB) (mg/kg)	Cu (Fe/Mn Ox) (mg/kg)	Cu (OR/SUL) (mg/kg)	Cu (REZIDUAL) (mg/kg)	Cu (TOTAL) (mg/kg)
HZ 5	Lepa Ves	0	0	33.0	2.6	19.4	55.0
HZ 6	Banovčak	1.7	4.8	100.7	8.0	57.0	172.2
HZ 7	Štefandol	1.9	0	113.9	11.3	68.6	195.7
HZ 8	Gornji Matenci	0	0	23.3	10.9	15.7	49.9
HZ 9	Selnica	0	0.8	59.6	7.7	39.5	107.7
HZ 10	Vinski vrh	0	0	37.9	12.4	25.2	75.5

Prilog 2. Odnos koncentracija (mg/kg) bakra između svih frakcija (ADS/EXC, CARB, Fe/Mn Ox, OR/SUL), rezidualne frakcije i ukupnog bakra u tlu

Kreda

Oznaka uzorka	Lokacija uzorkovanja	Cu (sve frakcije) (mg/kg)	Cu (REZIDUAL) (mg/kg)	Cu (TOTAL) (mg/kg)
HZ 1	Hum Stubički	100.4	83.3	183.6

Miocen

Oznaka uzorka	Lokacija uzorkovanja	Cu (sve frakcije) (mg/kg)	Cu (REZIDUAL) (mg/kg)	Cu (TOTAL) (mg/kg)
HZ 2	Sv. Matej	43.0	8.1	51.1
HZ 3	Šagudovec	72.0	44.9	116.9
HZ 4	Sekovice	112.9	64.6	177.4

Pliocen

Oznaka uzorka	Lokacija uzorkovanja	Cu (sve frakcije) (mg/kg)	Cu (REZIDUAL) (mg/kg)	Cu (TOTAL) (mg/kg)
HZ 5	Lepa Ves	35.6	19.4	55.0
HZ 6	Banovčak	115.2	57.0	172.2
HZ 7	Štefandol	127.1	68.6	195.7
HZ 8	Gornji Matenci	34.3	15.7	49.9
HZ 9	Selnica	68.1	39.5	107.7
HZ 10	Vinski vrh	50.3	25.2	75.5

Prilog 3. Odnos koncentracija (mg/kg) bakra između svih frakcija (ADS/EXC, CARB, Fe/Mn Ox, OR/SUL, rezidualna frakcija) i ukupnog bakra u tlu

Kreda

Oznaka uzorka	Lokacija uzorkovanja	Cu (sve frakcije + REZIDUAL) (mg/kg)	Cu (TOTAL) (mg/kg)
HZ 1	Hum Stubički	183.6	183.6

Miocen

Oznaka uzorka	Lokacija uzorkovanja	Cu (sve frakcije + REZIDUAL) (mg/kg)	Cu (TOTAL) (mg/kg)
HZ 2	Sv. Matej	51.1	51.1
HZ 3	Šagudovec	116.9	116.9
HZ 4	Sekovice	177.4	177.4

Pliocen

Oznaka uzorka	Lokacija uzorkovanja	Cu (sve frakcije + REZIDUAL) (mg/kg)	Cu (TOTAL) (mg/kg)
HZ 5	Lepa Ves	55.0	55.0
HZ 6	Banovčak	172.2	172.2
HZ 7	Štefandol	195.7	195.7
HZ 8	Gornji Matenci	49.9	49.9
HZ 9	Selnica	107.7	107.7
HZ 10	Vinski vrh	75.5	75.5

Prilog 4. Odnos koncentracija (mg/kg) cinka u svim frakcijama: ADS/EXC, CARB, Fe/Mn Ox, OR/SUL, rezidualnoj frakciji i ukupno u tlu

Kreda

Oznaka uzorka	Lokacija uzorkovanja	Zn (ADS/EXC) (mg/kg)	Zn (CARB) (mg/kg)	Zn (Fe/Mn Ox) (mg/kg)	Zn (OR/SUL) (mg/kg)	Zn (REZIDUAL) (mg/kg)	Zn (TOTAL) (mg/kg)
HZ 1	Hum Stubički	0	0	14.7	5.7	39.5	59.9

Miocen

Oznaka uzorka	Lokacija uzorkovanja	Zn (ADS/EXC) (mg/kg)	Zn (CARB) (mg/kg)	Zn (Fe/Mn Ox) (mg/kg)	Zn (OR/SUL) (mg/kg)	Zn (REZIDUAL) (mg/kg)	Zn (TOTAL) (mg/kg)
HZ 2	Sv. Matej	0	29.3	25.2	5.7	20.2	80.4
HZ 3	Šagudovec	0	0	23.9	8.2	41.9	73.9
HZ 4	Sekovice	1.1	0	20.4	2.8	38.6	62.9

Pliocen

Oznaka uzorka	Lokacija uzorkovanja	Zn (ADS/EXC) (mg/kg)	Zn (CARB) (mg/kg)	Zn (Fe/Mn Ox) (mg/kg)	Zn (OR/SUL) (mg/kg)	Zn (REZIDUAL) (mg/kg)	Zn (TOTAL) (mg/kg)
HZ 5	Lepa Ves	0	0	32.2	3.7	45.7	81.6
HZ 6	Banovčak	0	9.5	29.8	3.3	22.5	65.0
HZ 7	Štefandol	0	1.3	29.8	5.4	37.5	74.0
HZ 8	Gornji Matenci	0	0	14.5	20.7	45.8	81.0
HZ 9	Selnica	0	0	18.7	4.8	41.0	64.5
HZ 10	Vinski vrh	0	12.9	33.0	12.8	0	54.4

Prilog 5. Odnos koncentracija (mg/kg) cinka između svih frakcija (ADS/EXC, CARB, Fe/Mn Ox, OR/SUL), rezidualne frakcije i ukupnog cinka u tlu

Kreda

Oznaka uzorka	Lokacija uzorkovanja	Zn (sve frakcije) (mg/kg)	Zn (REZIDUAL) (mg/kg)	Zn (TOTAL) (mg/kg)
HZ 1	Hum Stubički	20.4	39.5	59.9

Miocen

Oznaka uzorka	Lokacija uzorkovanja	Zn (sve frakcije) (mg/kg)	Zn (REZIDUAL) (mg/kg)	Zn (TOTAL) (mg/kg)
HZ 2	Sv. Matej	60.1	20.2	80.4
HZ 3	Šagudovec	32.0	41.9	73.9
HZ 4	Sekovice	24.3	38.6	62.9

Pliocen

Oznaka uzorka	Lokacija uzorkovanja	Zn (sve frakcije) (mg/kg)	Zn (REZIDUAL) (mg/kg)	Zn (TOTAL) (mg/kg)
HZ 5	Lepa Ves	35.9	45.7	81.6
HZ 6	Banovčak	42.5	22.5	65.0
HZ 7	Štefandol	36.5	37.5	74.0
HZ 8	Gornji Matenci	35.2	45.8	81.0
HZ 9	Selnica	23.6	41.0	64.5
HZ 10	Vinski vrh	58.7	0	54.4

Prilog 6. Odnos koncentracija (mg/kg) cinka između svih frakcija (ADS/EXC, CARB, Fe/Mn Ox, OR/SUL, rezidualna frakcija) i ukupnog cinka u tlu

Kreda

Oznaka uzorka	Lokacija uzorkovanja	Zn (sve frakcije + REZIDUAL) (mg/kg)	Zn (TOTAL) (mg/kg)
HZ 1	Hum Stubički	59.9	59.9

Miocen

Oznaka uzorka	Lokacija uzorkovanja	Zn (sve frakcije + REZIDUAL) (mg/kg)	Zn (TOTAL) (mg/kg)
HZ 2	Sv. Matej	80.4	80.4
HZ 3	Šagudovec	73.9	73.9
HZ 4	Sekovice	62.9	62.9

Pliocen

Oznaka uzorka	Lokacija uzorkovanja	Zn (sve frakcije + REZIDUAL) (mg/kg)	Zn (TOTAL) (mg/kg)
HZ 5	Lepa Ves	81.6	81.6
HZ 6	Banovčak	65.0	65.0
HZ 7	Štefandol	74.0	74.0
HZ 8	Gornji Matenci	81.0	81.0
HZ 9	Selnica	64.5	64.5
HZ 10	Vinski vrh	58.7	54.4

Prilog 7. Odnos koncentracija (mg/kg) olova u svim frakcijama: ADS/EXC, CARB, Fe/Mn Ox, OR/SUL, rezidualnoj frakciji i ukupno u tlu

Kreda

Oznaka uzorka	Lokacija uzorkovanja	Pb (ADS/EXC) (mg/kg)	Pb (CARB) (mg/kg)	Pb (Fe/Mn Ox) (mg/kg)	Pb (OR/SUL) (mg/kg)	Pb (REZIDUAL) (mg/kg)	Pb (TOTAL) (mg/kg)
HZ 1	Hum Stubički	0	0	0	0	0	0

Miocen

Oznaka uzorka	Lokacija uzorkovanja	Pb (ADS/EXC) (mg/kg)	Pb (CARB) (mg/kg)	Pb (Fe/Mn Ox) (mg/kg)	Pb (OR/SUL) (mg/kg)	Pb (REZIDUAL) (mg/kg)	Pb (TOTAL) (mg/kg)
HZ 2	Sv. Matej	0	0	0	0	0	0
HZ 3	Šagudovec	0	0	0	0	0	0
HZ 4	Sekovice	0	0	0	0	0	0

Pliocen

Oznaka uzorka	Lokacija uzorkovanja	Pb (ADS/EXC) (mg/kg)	Pb (CARB) (mg/kg)	Pb (Fe/Mn Ox) (mg/kg)	Pb (OR/SUL) (mg/kg)	Pb (REZIDUAL) (mg/kg)	Pb (TOTAL) (mg/kg)
HZ 5	Lepa Ves	0	0	13.9	0	0	0
HZ 6	Banovčak	0	0	0	0	0	0
HZ 7	Štefandol	0	0	11.8	0	0	0
HZ 8	Gornji Matenci	0	0	0	0	0	0
HZ 9	Selnica	0	0	9.5	0	0	0
HZ 10	Vinski vrh	0	0	10.2	0	0	0

Prilog 8. Koncentracija (mg/L) bakra, cinka, olova i kadmija u vinu

Kreda

Oznaka uzorka	Lokacija uzorkovanja	Cu (mg/L)	Zn (mg/L)	Pb (mg/L)	Cd (mg/L)
HZ 1	Hum Stubički	0.002	0.622	0.094	0.019

Miocen

Oznaka uzorka	Lokacija uzorkovanja	Cu (mg/L)	Zn (mg/L)	Pb (mg/L)	Cd (mg/L)
HZ 2	Sv. Matej	0.060	1.093	0.183	0.020
HZ 3	Šagudovec	0.220	0.601	0.024	0.002
HZ 4	Sekovice	0.650	1.876	0.037	0.012

Pliocen

Oznaka uzorka	Lokacija uzorkovanja	Cu (mg/L)	Zn (mg/L)	Pb (mg/L)	Cd (mg/L)
HZ 5	Lepa Ves	0.880	1.220	0.085	0.003
HZ 6	Banovčak	0.992	1.250	0.110	0.026
HZ 7	Štefandol	0.149	0.734	1.502	0.027
HZ 8	Gornji Matenci	0.086	1.583	0.059	0.016
HZ 9	Selnica	1.669	2.402	0.042	0.012
HZ 10	Vinski vrh	0.320	0.416	0.013	0.030

Prilog 9. Odnos pH s koncentracijama (mg/kg) Cu i Zn i u ADS/EXC frakciji tla

Kreda

Oznaka uzorka	Lokacija uzorkovanja	pH tla	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)
HZ 1	Hum Stubički	6.5	0.9	0

Miocen

Oznaka uzorka	Lokacija uzorkovanja	pH tla	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)
HZ 2	Sv. Matej	7.6	0	0
HZ 3	Šagudovec	7.0	0	0
HZ 4	Sekovice	8.1	2.4	1.1

Pliocen

Oznaka uzorka	Lokacija uzorkovanja	pH tla	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)
HZ 5	Lepa Ves	8.0	0	0
HZ 6	Banovčak	7.9	1.7	0
HZ 7	Štefandol	8.0	1.9	0
HZ 8	Gornji Matenci	7.9	0	0
HZ 9	Selnica	6.6	0	0
HZ 10	Vinski vrh	7.3	0	0

Prilog 10. Odnos pH tala s koncentracijama (mg/L) Cu i Zn u vinu

Kreda

Oznaka uzorka	Lokacije uzorkovanja	pH tla	Cu (mg/L)	Zn (mg/L)
HZ 1	Hum Stubički	6.5	0.0	0.6

Miocen

Oznaka uzorka	Lokacije uzorkovanja	pH tla	Cu (mg/L)	Zn (mg/L)
HZ 2	Sv. Matej	7.6	0.1	1.1
HZ 3	Šagudovec	7.0	0.2	0.6
HZ 4	Sekovice	8.1	0.7	1.9

Pliocen

Oznaka uzorka	Lokacije uzorkovanja	pH tla	Cu (mg/L)	Zn (mg/L)
HZ 5	Lepa Ves	8.0	0.9	1.2
HZ 6	Banovčak	7.9	1.0	1.2
HZ 7	Štefandol	8.0	0.1	0.7
HZ 8	Gornji Matenci	7.9	0.1	1.6
HZ 9	Selnica	6.6	1.7	2.4
HZ 10	Vinski vrh	7.3	0.3	0.4

Prilog 11. Odnos pH vina s koncentracijama (mg/L) Cd u vinu

Kreda

Oznaka uzorka	Lokacije uzorkovanja	Cd (mg/L)	pH vina
HZ 1	Hum Stubički	0.02	3.0

Miocen

Oznaka uzorka	Lokacije uzorkovanja	Cd (mg/L)	pH vina
HZ 2	Sv. Matej	0.02	3.3
HZ 3	Šagudovec	0.00	3.4
HZ 4	Sekovice	0.01	3.1

Pliocen

Oznaka uzorka	Lokacije uzorkovanja	Cd (mg/L)	pH vina
HZ 5	Lepa Ves	0.00	2.9
HZ 6	Banovčak	0.03	3.1
HZ 7	Štefandol	0.03	3.1
HZ 8	Gornji Matenci	0.02	2.9
HZ 9	Selnica	0.01	3.1
HZ 10	Vinski vrh	0.03	3.3