Univerza v Mariboru

Fakulteta za kmetijstvo
in biosistemske vede

SLEDENJE ONESNAŽENJA S CINKOM V EKOSISTEMU VINOGRADA

Vesna Bukovac in Mateja Muršec

Posvetilo

CIP - Kataložni zapis o publikaciji
Univerzitetna knjižnica Maribor

634.8.047:502.175:632.95

BUKOVAC, Vesna

Sledenje onesnaženja s cinkom v ekosistemu vinograda / Vesna Bukovac in Mateja Muršec. - Maribor :
Univerzitetna založba, 2017

ISBN 978-961-286-025-7

1. Muršec, Mateja

COBISS.SI-ID [91469057](#)

© **Univerzitetna založba Univerze v Mariboru**

Vse pravice pridržane. Brez pisnega dovoljenja založnika je prepovedano reproduciranje, distribuiranje, predelava ali druga uporaba tega dela ali njegovih delov v kakršnemkoli obsegu ali postopku, vključno s fotokopiranjem, tiskanjem ali shranjevanjem v elektronski obliki.

Naslov:	Sledenje onesnaženja s cinkom v ekosistemu vinograda
Avtorici:	doc. dr. Vesna Bukovac (Univerza v Mariboru, Fakulteta za kmetijstvo in biosistemske vede) dr. Mateja Muršec (Univerza v Mariboru, Fakulteta za kmetijstvo in biosistemske vede)
Strokovna recenzija:	izr. prof. dr. Tatjana Unuk (Univerza v Mariboru, Fakulteta za kmetijstvo in biosistemske vede) izr. prof. dr. Mitja Kolar (Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo)
Jezikovni recenzent:	Zinka Hartman
Oblikovanje in prelom:	dr. Vesna Bukovac
Fotografija:	dr. Vesna Bukovac, dr. Mateja Muršec, Andrej Bukovac
Tipologija/vrsta publikacije:	Znanstvena monografija
Založnik:	Univerzitetna založba Univerze v Mariboru Slomškov trg 15, 2000 Maribor, Slovenija Tel. +386 2 250 42 42, fax +386 2 252 32 45 http://press.um.si , zalozba@um.si
Izdajateljica:	Univerza v Mariboru, Fakulteta za kmetijstvo in biosistemske vede Pivola 10, Hoče, Slovenija Tel. +386 2 320 90 00, faks + 386 2 616 11 58 http://www.fkbv.um.si , fkbv@um.si

<https://doi.org/10.18690/978-961-286-025-7> ISBN 978-961-286-025-7

© 2017 Univerzitetna založba Univerze v Mariboru

Dostopno na: <http://press.um.si>.

Odgovorna oseba založnika:	prof. dr. Igor Tičar, rektor (Univerza v Mariboru)
Tiskarna:	Tiskarna Saje d.o.o.
Cena:	brezplačni izvod, sofinanciranje Javna agencija za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije
Naklada:	120 izvodov
Kraj in mesec izida:	Maribor, Marec 2017

<https://doi.org/10.18690/978-961-286-025-7> ISBN 978-961-286-025-7

© 2017 Univerzitetna založba Univerze v Mariboru

Dostopno na: <http://press.um.si>.

<https://doi.org/10.18690/978-961-286-025-7> ISBN 978-961-286-025-7

© 2017 Univerzitetna založba Univerze v Mariboru

Dostopno na: <http://press.um.si>.

SLEDENJE ONESNAŽENJA S CINKOM V EKOSISTEMU VINOGRADA

Vesna Bukovac in Mateja Muršec

Maribor, 2017

<https://doi.org/10.18690/978-961-286-025-7> ISBN 978-961-286-025-7

© 2017 Univerzitetna založba Univerze v Mariboru

Dostopno na: <http://press.um.si>.

Povzetek

VESNA BUKOVAC IN MATEJA MURŠEC

Povzetek V monografiji je na zadosten in potrebno celovit način predstavljena problematika sledenja težke kovine – cinka, ki se v ekosistem vinograda vnaša z uporabo organokovinskih fitofarmaceutskih pripravkov. Cink je sestavni del aktivne komponente Antracol-a, ki se v vinogradništvu veliko uporablja kot kontaktni fungicid. Raziskava potrjuje, da je povečana vsebnost cinka v vinogradniških tleh v glavnem posledica dolgoletne uporabe organokovinskih fitofarmaceutskih pripravkov. Z osredotočanjem na problematiko tal v vinogradu, občutljivost ravnovesja v antropogeno spremenjenem ekosistemu, kemizem cinka v tleh ter nenazadnje tudi s smernicami za obnovo onesnaženih tal je v monografiji celostno zaobjet trajnostno naravnan pogled na obravnavano tematiko. Rezultati raziskave so primerjani z dognanji raziskovalcev v svetovnem prostoru zato so predstavljena znanja izrazito aktualna. Z zavedanjem o naravnem krogotoku vnesenih snovi v tla in prehajanju le-teh v prehranjevalno verigo, želi vsebina monografije nagovoriti cenjeni avditorij o pomembnosti sledenja onesnaženja v okolju in nujnosti takojšnjega ukrepanja.

KLJUČNE BESEDE: cink • fitofarmacevtska sredstva • onesnaženje tal • trajnostno kmetijstvo

NASLOV AVTORIC: dr. Vesna Bukovac, docentka, Univerza v Mariboru, Fakulteta za kmetijstvo in biosistemske vede, Pivola 10, Hoče, Slovenija, e-pošta: vesna.bukovac@um.si, dr. Mateja Muršec, višja predavateljica, Univerza v Mariboru, Fakulteta za kmetijstvo in biosistemske vede, Pivola 10, Hoče, Slovenija, e-pošta: mateja.mursec@um.si

DOI <https://doi.org/10.18690/978-961-286-025-7> ISBN 978-961-286-025-7

© 2017 Univerzitetna založba Univerze v Mariboru

Dostopno na: <http://press.um.si/index.php/ump/catalog/book>

<https://doi.org/10.18690/978-961-286-025-7> ISBN 978-961-286-025-7

© 2017 Univerzitetna založba Univerze v Mariboru

Dostopno na: <http://press.um.si>.

Kazalo vsebine

Problematika sledenja onesnaženja	1
Problematika agroekosistemov	7
Progresija in regresija v ekosistemu	8
Problematika tal v vinogradu	9
Splošno o tleh.....	9
Vinogradniška tla	12
Samoočiščevalna sposobnost tal	15
Problematika onesnaženosti agroekosistemov	17
Težke kovine	18
Cink	19
Kemizem cinka.....	19
Cink v tleh	20
Vloga cinka v rastlinah.....	24
Vloga cinka za človeški organizem.....	26
Vsebnost cinka v pitni vodi.....	27
Fitofarmacevtska sredstva	28
Fungicidi	28
Ditiokarbamati.....	28
Pravne podlage za varovanje kmetijskih tal.....	30
Študija primera sledenja onesnaženja s cinkom	31
Material in metode dela	31
Vzorčenje in priprava vzorcev	31
Analizni postopki	33
Aparature	36
Kemikalije	37
Ekstrakcijske raztopine.....	37
Vrednotenje sledenja onesnaženja s cinkom.....	38
Delovno območje, zaznavnost in meja določljivosti metode	38
Vsebnost prostih karbonatov in pH vrednost.....	39

Celokupna vsebnost cinka v tleh.....	40
Rastlinam dostopni cink.....	41
Povezava med kislostjo tal in celokupno vsebnostjo cinka	45
Povezava med kislostjo tal in vsebnostjo rastlinam dostopnega cinka.....	46
Razmerje fosfor/cink.....	48
Varstvo vinograda	51
Vsebnost cinka v fitofarmacevtskih sredstvih	52
Vnos in odvzem cinka – masna bilanca.....	54
Vsebnost cinka v potoku Blažovnica na Meranovem in v reki Dravi	56
Problematika obnove onesnaženih vinogradniških tal.....	59
Remediacije.....	59
Ekoremediacije	60
Fitoremediacija.....	60
Rastlinske čistilne naprave.....	61
Ugotovitve in razprava	63
Literatura	65
Priloge	71
Kazalo slik	71
Kazalo tabel.....	72
Recenzija izr. prof. dr. Tatjana Unuk, UM FKBV	73
Recenzija izr. prof. dr. Mitja Kolar, UL FKKT	74

Problematika sledenja onesnaženja

Problemov ne moremo rešiti z enakim načinom razmišljanja, kot je tisti, ki je privedel do njihovega nastanka.

Albert Einstein

Nova paradigma v znanosti temelji na trajnostnem razvoju, interdisciplinarnosti, razvoju uporabnih znanj, družbeni heterogenosti in odgovornosti. K rešitvam konkretnih okoljskih problemov je smiselno pristopiti celostno, kajti izraz okolje ne zajema le pojma narava temveč tudi vse dejavnike, ki vplivajo na življenje posameznika. Naravni viri, vrednote, proizvodnja, izvajanje storitev in blaginja posameznika so povezani v neločljivo celoto. V zgodovini človeštva so bila rodovitna tla in voda zmeraj v središču pozornosti.

V predstavljeni študiji se osredotočamo na povezavo med vlogo tal v ekosistemu in sledenje onesnaženja s težko kovino - cinkom, ki izhaja iz uporabe organokovinskih fitofarmaceutskih pripravkov, ki se v vinogradništvu veliko uporabljajo. Študija predstavlja rezultate večletnega raziskovalnega dela, ki so bili delno že objavljeni v mednarodnih publikacijah (Bukovac, 2000; Bukovac in Kerin, 2000, Bukovac, 2010), jih nadgrajuje in zadostno ter potrebno celostno tolmači. Z zavedanjem o naravnem krogotoku vnesenih snovi v tla in prehajanju le-teh v prehranjevalno verigo, želi vsebina monografije nagovoriti cenjeni avditorij o pomembnosti sledenja onesnaženja v okolju in nujnosti takojšnjega ukrepanja.

Človek s svojo dejavnostjo pomembno vpliva na vir težkih kovin v okolju. Antropogeni vplivi so v primerjavi z naravnimi viri številnejši in bolj zapleteni. Viri onesnaženja so lahko kontinuirani ali točkovni. Agrotehnični posegi, kot so gnojenje tal, uporaba fitofarmaceutskih sredstev in

pepela v poljedelstvu so kontinuirani viri onesnaževanja (slika 1). Onesnaženje je odvisno tudi od reliefa in podnebja (Šajn, 1998).

Slika 1: Gnojenje vinogradniških tal predstavlja kontinuiran vir onesnaženja (Foto: Vesna Bukovac)

V Evropi obstaja pereč problem dolgoletnega onesnaženja naravnega okolja s težkimi kovinami. Glavni onesnaževalci v preteklosti so bili rudarjenje, predelava kovin in industrija, v novejšem času pa še veliko število motornih vozil in kmetijstvo. Kovine so v okolju kemijsko zelo reaktivne, zaradi česar so mobilne in biološko dostopne živim organizmom. Pomemben del okolja, v katerem antropogena obremenitev s kovinami postavlja ekosisteme in njihove prebivalce v nevarnost za zdravje, so tla. Ponavljajoča se uporaba s kovinami obogatenih kemikalij, gnojil in organskih onesnažil lahko povzroči onesnaženje večjega obsega.

Najpomembnejše kemijske reakcije, ki uravnavajo biološko dostopnost in mobilnost kovin v tleh so obarjanje - raztapljanje, adsorbcija - desorbcija in kompleksacija. Sposobnost tal za absorbcijo kovinskih ionov iz vodnih raztopin je izjemnega pomena tako za kmetijstvo (gnojenje tal) kakor tudi za okolje (obnova onesnaženih tal, odlaganje odpadkov) (Bradl, 2004).

Intenziviranje kmetijske proizvodnje se pogosto zdi nujno zaradi vedno večjih potreb po hrani ter vse močnejših pojavov različnih škodljivih organizmov, ki ogrožajo kakovost in količino

pridelkov. Vedeti moramo, da je intenziviranje kmetijske proizvodnje grob poseg v naravne ekosisteme, zato se moramo biti pripravljeni soočiti s posledicami, ki jih taki posegi povzročijo.

V intenzivnem kmetijstvu prihaja na obdelovalnih površinah do vnosa in posledično spiranja različnih organskih spojin v vodotoke. Koliko se bodo te spojine spirale je odvisno predvsem od topnosti spojin v vodi, pomembna je sestava tal in s tem njihova prepustnost. Težke kovine se spirajo iz kontaminiranih tal v površinske vode in podtalnico ter tako vstopajo v prehrabno verigo. Izpostavljenost težkim kovinam povzroča resno skrb za javno zdravje.

Vinska trta je močno občutljiva za glivične bolezni, zlasti za peronosporo (*Plasmopara viticola* Bary), oidij (*Uncinola necator* Schwein.) in sivo grozdno plesen, ki jo povzroča gliva *Botrytis cinerea* Pers. Vinska trta je podvržena tudi napadu raznih škodljivcev. V vinogradih se zato uporaba FFS (zlasti fungicidov) sama po sebi zdi nujna. Ostanki FFS niso problematični samo v tleh, utegnejo povzročati nevšečnosti tudi pri procesu vrenja mošta in v nadaljnjih proizvodih. Kontaminacija tal v vinogradih z bakrom je zanimiva zato, ker so današnji vinogradi večinoma na starih vinogradniških legah, kjer se proti peronospori že okoli sto let uporabljajo bakreni pripravki in je v njih pričakovati znatne preostanke te kovine (slika 2).

Visoka vsebnost bakra v vinogradniških tleh je lahko za rastline toksična. Pridelovalci grozdja zato izdelke za varstvo rastlin na podlagi bakra nadomeščajo z izdelki, ki vsebujejo cink. V sistem tal, ki vsebuje visoke koncentracije bakra, se s tem dodaja nova težka kovina - cink. Pri odmerkih nad 90 mg Zn/kg vinogradniških tal, ki so že v osnovi obremenjena z visoko vsebnostjo bakra, se je izkazalo, da koruza ni bila več sposobna aktivirati mehanizma za zaščito in je bila vidno prizadeta zaradi kovinskega stresa, oslabljenega delovanja fotosinteze in spremembe encimske aktivnosti rastlin. Zamenjava Cu s fungicidi na osnovi Zn, z namenom izogniti se toksičnosti Cu, se ni izkazala za učinkovito - v tleh vinogradov onesnaženih z omenjenima kovinama je bila ugotovljena vidna škoda na rastlinah (Tiecher in sod., 2016).

Raziskave opuščanih vinogradov so dokazale, da je vsebnost in dostopnost za Cd, Cu, Pb in Zn odvisna od časa, ki je potekel po opustitvi intenzivnega obdelovanja tal, od vrste na novo

posajenih rastlinskih kultur ter od lastnosti tal. Te ugotovitve je vsekakor potrebno upoštevati pri nadaljnjem upravljanju tal (de Santiago-Martín in sod., 2016).

Slika 2: Bakreni pripravki se v vinogradništvu uporabljajo že preko 100 let (*Foto: Vesna Bukovac*)

Raziskava vsebnosti težkih kovin, kot so baker, železo, mangan, cink, kadmij, kobalt, molibden in svinec na vinogradniškem območju Goriška Brda je pokazala, da samo količine kadmija, bakra in kobalta v nekaj primerih nekoliko presegajo mejne vrednosti, vse ostale kovine pa niso presegale te meje. Za vinogradništvo ne moremo trditi, da je velik onesnaževalec tal in v bodoče bomo z novimi načini pridelave grozdja (integrirana in ekološka pridelava) vpliv le tega na onesnaževanje tal lahko še zmanjšali (Rusjan in sod., 2007).

Vsebnost cinka v vinogradniških tleh je raziskana v mnogih študijah. Pregled literature s podanimi konkretnimi vsebnostmi cinka, kakor tudi metodami, uporabljenimi za razkroj oz. ekstrakcijo vzorcev vinogradniških tal je prikazan v tabeli 1.

Podroben pregled literature, navedene v tabeli 1, prikazuje vsebnosti cinka v tleh vinogradov širom po svetu. V pregledu literature se osredotočamo na vsebnost cinka v zgornjem sloju tal vinogradov - globine vzorčenja 0-20 cm.

Tabela 1: Vsebnost cinka v vzorcih vinogradniških tal (mg/kg)

Lokacija	Globina (cm)	Vsebnost analita	Uporabljena metoda	Literatura
Romunija	0 – 20 – 40 – 60 – 80	55 – 78	zlatotopka (HCl + HNO ₃)	Bora in sod., 2015
Nemčija	0-20	50 – 200	zlatotopka	Riepert in sod., 2010
Romunija	0 – 20 – 40	1 – 4	2% HNO ₃	Matei in sod., 2015
Hrvaška	0 – 20	102	HCl + HNO ₃	Vitanović in sod., 2008
Češka R.	0 – 20	65	2M HNO ₃	Ash in sod., 2012
Brazilija	0 – 20	Zn _{EDTA} =Zn _{cel} /3	EDTA	Brunetto in sod., 2013
Brazilija	0 – 15	14 – 240	HNO ₃	Santos in sod., 2013
Brazilija	0 – 15	19	EDTA	Tiecher in sod., 2016
Španija	0 – 5	60 – 150	HNO ₃ , HF, HCl	Fernandez-Calvino in sod., 2012
Mehika	0 – 15	50 – 76	HF, HNO ₃ , HCl, H ₂ O ₂	Acuna-Avila in sod., 2016
Francija	0 – 18	Zn _{EDTA} =3 in Zn _{cel} =77	EDTA in zlatotopka	Duplay in sod., 2014
Španija	ni podatka	33	X-ray fluorescenca	Bravo in sod., 2017
ZDA, NY	ni podatka	50 – 996	konc. HNO ₃	Stephan in sod., 2008
Španija	ni podatka	45 – 120	Zlatotopka	Ramos in sod., 2004
Brazilija	0 – 5 – 25 – 45 – 65	11 – 369	HF, HClO ₄ , HNO ₃	Mirlean in sod., 2007
Španija	0 – 5	29 – 92	Zlatotopka	Santiago-Martin in sod., 2016
Brazilija	0 – 20 in 20 – 40	29 – 162 in 20 – 136	HF, HClO ₄ , HNO ₃ , H ₂ O	Preston in sod., 2016
Francija	ni podatka	39 – 132	zlatotopka	Duplay in sod., 2014

S cinkom so tla vinogradov najbolj kontaminirana v Združenih državah Amerike, v New Yorku, kjer dosegajo vsebnosti med 50 mg Zn/kg in 996 mg Zn/kg (Stephan in sod., 2008). Visoke vsebnosti cinka so tudi v tleh vinogradov Brazilije. Mirlean in sodelavci (2007) poročajo o vsebnostih med 11 mg Zn/kg in 369 mg Zn/kg, Santos in sodelavci (2013) poročajo o vsebnostih med 14 mg Zn/kg in 240 mg Zn/kg, Preston in sodelavci (2016) navajajo vsebnosti cinka v območju med 29-162 mg Zn/kg. Vsebnosti cinka v tleh vinogradov v Nemčiji so med 50 in 200 mg Zn/kg (Riepert in sod., 2010), v Španiji v območju med 60-150 mg Zn/kg (Fernandez-Calvino in sod., 2012) ter 45-120 mg Zn/kg (Ramos in sod., 2004), v Franciji v območju med 39-132 mg Zn/kg (Duplay in sod., 2014) ter na Hrvaškem 102 mg Zn/kg (Vitanović in sod., 2008).

Mejna imisijska vrednost v slovenski zakonodaji za Zn v tleh (ekstrakcija z zlatotopko) je 200 mg Zn/kg suhih tal, opozorilna imisijska vrednost je 300 mg Zn/kg suhih tal, kritična imisijska vrednost pa je 720 mg Zn/kg suhih tal (Uradni list RS, 1996).

Namen predstavljene znanstvene monografije je raziskati sledenje cinka v izbranih agro-ekosistemi vinogradov, kjer se uporabljajo organokovinski fitofarmacevtski pripravki, ki vsebujejo cink ter dane vrednosti primerjati s tistimi, ki so raziskane v literaturi. Glavnina vsebine je interdisciplinarno zasnovana z namenom nagovoriti raziskovalni avditorij k nujnosti povezovanja posameznih strokovnih področij za doseg novih uporabnih znanj. Zadosten in potrebno celosten pristop k aktualnemu problemu se zdi ključnega pomena in nakazuje pot prihodnjim raziskavam.

Problematika agroekosistemov

V monografiji bomo pozornost namenili umetnim ekosistemom, v katerih je naravni ekosistem, kot posledica intenzivnega posega človeka, bistveno spremenjen. Ravnoesje v umetnih ekosistemih je mnogokrat povsem porušeno, vsekakor pa zelo občutljivo. Zanimivo je dejstvo, da človek dojema odzive narave na spremembe v ekosistemu, ki jih je sam povzročil, običajno kot moteče, saj smatra, da ogrožajo njegove interese. Prav posegi v ekosistem, ki dolgotrajno zapostavljajo naravne procese v njem, pa so pravzaprav vzrok in pogoj za obstanek umetnih ekosistemov. Umetni ekosistemi so z eno kulturo posajeni gozdni nasadi, sadovnjaki, njive, polja, vrtovi, vinogradi... (Slika 3)

Slika 3: Primer umetnega ekosistema (Foto: Andrej Bukovac)

V predstavljeni študiji bomo podrobneje spoznali vinograd, kot umetni ekosistem. Za zadostno in potrebno celovito tolmačenje izsledkov raziskave, predstavljene v predloženi monografiji, avtorici smatrava, da se je ključno seznaniti z vsebinami uvodnih poglavij.

Ravnovesje v ekosistemu je odločilnega pomena za delovanje sistema vzdrževanja življenja. Za vzdrževanje ravnovesja v ekosistemu skrbijo fizikalni, kemijski in biološki procesi. Narava je samozadosten sistem - energijo uporablja zelo varčno, snovi krožijo v sklenjenih krogotokih, vse komponente so sistemsko združene v smiselno celoto. Ljudje s posegi v naravo ustvarjamo ekosisteme po svoji meri, spreminjamo krajino, ustvarjamo umetne ekosisteme industrijskih območij in samovoljno vplivamo na procese v njih, zato je zadosten in potrebno celovit trajnostni pristop k poseganju v ekosisteme več kot na mestu.

Progresija in regresija v ekosistemu

Ekosistem je živ sistem, spremembe in motnje v njem so naraven pojav, na katerega se sistem vselej odziva tako, da skuša vzpostaviti biološko ravnovesje. Ta proces se v naravi nadaljuje, vse dokler se ponovno ne vzpostavi idealno stanje, kot ga na določenem področju omogočajo klimatske razmere - klimaks. Razvoj ekosistema v smeri klimaksa je progresija - napredovanje, njemu nasprotno deluje regresija - nazadovanje. Regresijo v ekosistemu povzroča netrajnostno delovanje človeka. Posledica so motene ali uničene povezave biocenozo z okoljem, spremenijo se strukture ekosistema, spremeni se njegova stabilnost in posledično trajnost. Proces regrese trajajo dokler so v ekosistemu prisotni moteči vplivi. Po njihovem prenehanju se samodejno vzpostavi proces progresije, ki sistem po določenem času ponovno vrne na nivo klimaksa - trajnega naravnega ravnovesja. Vse kmetijske kulture so dejansko regresije; tako ostane vse do trenutka trajnega prenehanja človekove dejavnosti.

Agroekosistemi so ekosistemi vzpostavljeni za proizvodnjo uporabnih rastlin in živali. Od naravnih ekosistemov se agroekosistemi razlikujejo v tem, da z njimi upravljamo ljudje. Najpomembnejši vzorci in procesi, ki opisujejo naravne in kmetijske ekosisteme vključujejo odnose med vrstami, raznovrstnost vrst, dinamične spremembe skupnosti ter pretok snovi - surovin in energije. Agroekosisteme razvrščamo v sisteme rastlinske pridelave in živinoreje. Slednji so mešani sistemi, saj vključujejo tudi rastlinsko proizvodnjo.

Na naslednjih straneh se bomo podrobneje seznanili z agroekosistemom vinograda, uvodoma pa se bomo posvetili problematiki vinogradniških tal.

Problematika tal v vinogradu

Zaradi boljšega razumevanja kemizma tal, ki je v predstavljeni študiji ključnega pomena, se najprej na kratko seznanimo z osnovnim znanjem o tleh.

Splošno o tleh

Tla so naravna tvorba, ki nastaja s preperevanjem geolitoške podlage pod vplivom bioklimatskih dejavnikov. Nastajajo z medsebojnim delovanjem geološke podlage, podnebja, živih organizmov, reliefa, časa in antropogene dejavnosti (Gardiner in Miller, 2004). Tla so le delno obnovljiv vir, saj je sta njihov nastanek in razvoj izredno dolgotrajna. Talni sistem je zato zelo ranljiv in podvržen degradaciji v zelo kratkem času. Zavedati se moramo, da je plast rodovitnih tal razmeroma tanka (slika 4).

Slika 4: Plast rodovitnih tal je razmeroma tanka (Foto: Mateja Muršec)

Med procesom pedogeneze je izvorni material tal (kamnina in organska snov) izpostavljen različnim fizikalnim in kemijskim procesom ter spremembam. S fizikalnim preperevanjem (drobljenjem) kamnin se velikost talnih delcev manjša, medtem ko se produkti kemijskega preperevanja raztopijo ali pa nastajajo sekundarni minerali, ki so v novih pogojih bolj stabilni. Mineralni del tal predstavljajo delci različnih velikosti. Z naraščanjem velikosti delcev se manjša njihova specifična površina, ki vpliva na fizikalne in kemijske lastnosti tal. Za kemizem tal so izrednega pomena najmanjši, koloidni delci, medtem ko večji delci vplivajo na tla bolj v fizikalnem smislu (zračnost, dreniranost tal).

Ena izmed najpomembnejših aktivnosti pri kemizmu tal je ionska izmenjava med površino talnih koloidov in talno raztopino ter sorptivna sposobnost tal. Sorptivna sposobnost tal med drugim omogoča, da tla delujejo kot filter med talno površino in podtalnico. Skupek talnih koloidov deluje kot shramba za rastlinska hranila, saj se le-ta začasno vežejo na njihovo površino (poleg ostalih ionov ter molekul), od koder se lahko z ustreznimi mehanizmi (npr. z ionsko izmenjavo) kasneje sprostijo v talno raztopino, kjer so neposredno dostopna rastlinam. Izmenjava ionov med sorptivnim delom tal in talno raztopino je bistvenega pomena za rast in razvoj rastlin in talnih mikrobov. Moč vezave je dovolj velika, da se prepreči njihovo izpiranje z vodo v nižje plasti, a hkrati dovolj šibka, da so adsorptivno vezani ioni rastlinam posredno dosegljivi kot hranilo. Na ta način sorptivni del tal preprečuje izpiranje hranil v podtalnico in vzdržuje ustrezno razmerje med količino adsorbiranih hranil na površini talnih koloidov in prostih hranil v talni raztopini. V različnih sistemih sorpcije se lahko zadržijo oz. vežejo tudi strupene ali škodljive snovi in tako se preprečuje onesnaženje podtalnice in prenos teh onesnažil v prehranjevalno verigo. Na površino talnih koloidov se ne vežejo samo kationi in anioni, ki predstavljajo rastlinska hranila ter onesnažila (težke kovine, pesticidi ter ostale anorganske oziroma organske komponente), temveč tudi voda, biomolekule ter mikroorganizmi (virusi in bakterije). Razvitost sorptivnega dela tal je odvisna od deleža humusa in gline v tleh, od tipa glinenih mineralov ter od vsebnosti seskvioksidov (oksidov Fe in Al).

Talna raztopina ni odvisna samo od rastlinskega odvzema hranil in od izmenjalnih reakcij. Koncentracijo talne raztopine lahko spremenijo tudi reakcije, povezane s talnim zrakom, talnimi organizmi, organsko snovjo, padavinami in evapotranspiracijo (ET), s topnostjo mineralov ter dodajanjem hranil z gnojenjem (slika 5) (Brady in Weil, 2016).

Slika 5: Povezanost talne raztopine z ostalimi komponentami tal (*Ilustracija: Mateja Muršec*)

Na kemizem in biološko aktivnost tal ter na vrsto in intenzivnost pedogenetskih procesov v veliki meri vpliva kislost tal. Od nje je odvisna dostopnost rastlinskih hranil, aktivnost mikroorganizmov ter mobilnost težkih kovin, kar je za krogotok snovi izrednega pomena. Rastlinska proizvodnja je od kislosti tal neposredno odvisna. Glede na kislost tal (izmerjeno v 0,1M KCl ali 0,01M CaCl₂) delimo tla v pet razredov (tabela 2) (Mihelič in sod., 2010).

Tabela 2: Vrednotenje kislosti tal (Vir: Mihelič in sod., 2010)

	pH
zelo kisla	< 4,5
kisla	4,6 – 5,5
slabo kisla	5,6 – 6,5
nevtralna	6,6 – 7,2
Alkalna	7,2 – 8,0

Večina kulturnih rastlin dobro uspeva pri pH med 6 in 7, kajti v tem območju je večina rastlinskih (makro) hranil v primerni (ionski) obliki za sprejem v rastline.

Kisla tla ($\text{pH} < 4$) niso najbolj primerna za pridelovanje kulturnih rastlin, ne ustrezajo deževnikom in večini bakterij. Pri procesih spiranja (predvsem v humidni klimi) kisla tla izgubljajo rastlinam dostopna hranila (Ca, Mg, K...) iz območja korenin, hkrati pa se začnejo sproščati še težke kovine, ki iz okoljskega vidika predstavljajo potencialno nevarnost. V kislih tleh koristne bakterije nadomestijo škodljive glive (Kerin, 1966).

V agrokemiji in pedologiji se v strokovni terminologiji za kislost tal uporabljajo različni termini, kot so reakcija tal ali pH vrednost tal. Zaradi skladnosti s strokovno terminologijo bomo v tem delu uporabljali izraz kislost tal.

Vinogradniška tla

Vinogradniški nasadi v Sloveniji so pogosto locirani na bolj ali manj strmih pobočjih. Zaradi razgibanega reliefa so nekateri vinogradi močnejše izpostavljeni soncu kot drugi, kar vpliva na razlike v vsebnosti organske snovi, ohranjanju strukture tal ter posledično na zbitost, toploto in vodno - zračni režim tal. Tla na strmih legah so bolj izpostavljena erozijskim procesom in neposrednemu učinku sončnih žarkov, kar preprečujemo z zatavljanjem površin.

Vinorodna območja v okolici Maribora zajemajo gričevja na laporovcih in peščenjaki. Na takšni geološki podlagi so se v večini razvila evtrična rjava tla, ki jih je človek z rigolanjem oz. obračanjem tal spremenil v vitisole oz. rigolana vinogradniška tla (slika 6).

Rigolanje pomeni globoko oranje (tudi do 70 cm globine) s posebnimi plugi, kjer se pomešajo vsi naravno nastali horizonti z vrhnjim delom matične podlage (C horizontom). Tako nastane antropogeni P horizont, ki je v oskrbovanih nasadih pogosto še dodatno obogaten z različnimi organskimi in anorganskimi gnojili. Zdrobljena matična podlaga v obliki skeleta v P horizontu

zmanjšuje zbitost tal, poveča zračnost in propustnost tal za vodo, kar je pomembno na teksturno težjih tleh z višjim deležem gline, ki se razvijajo na laporovcih (Vidic in sod., 2015).

Z rigolanjem namensko poglobimo tla in s tem ustvarimo bolj ugodne pogoje za razrast korenin vinske trte, ki se razvijajo v globljih plasteh. Tako se trta čvrsto zasidra v tla, hkrati pa se poveča možnost črpanja vode in hranil iz nižjih plasti tal.

Slika 6: Rigolana tla (Foto: Mateja Muršec)

Tla v vinogradu je treba vzdrževati oz. jih v ta namen ustrezno pripraviti, kar pa je zaradi razgibanega terena največkrat oteženo. Tla naj bodo oskrbovana tako, da ohranimo specifične značilnosti tal za določeno lego in pri tem upoštevamo podnebne razmere-predvsem količino in razporeditev padavin (Vršič in Lešnik, 2005).

Vodno - zračni režim in kemizem tal je v prvi vrsti odvisen od teksture tal, na katero ne moremo vplivati, lahko pa jo korigiramo preko strukture tal.

Velik delež gline v tleh povzroča zadrževanje vode in s tem slabšo zračnost, odcednost tal, počasno segrevanje, oslABLJENE mikrobiološke procese in kroženje hranil ter težko obdelavo tal. Nasprotno tla z velikim deležem peska (teksturno lahka tla) slabo tvorijo obstojne strukturne agregate, slabo zadržujejo vodo in hranila v tleh.

Za boljšo kakovost tal je pomembno vzdrževati primerno vsebnost talne organske snovi (2 do 3% v zgornjem sloju), ki posredno izboljšuje strukturo tal (slika 7) obliko in obstojnost strukturnih agregatov) in s tem preprečuje erozijske procese. Primerna vsebnost organske snovi ter dobro formirana in vzdrževana struktura tal ugodno vplivata na vodno-zračni režim, na toploto tal ter na pestrost in delovanje talnih organizmov, na kroženje ter dostopnost hranil (Gardiner in Miller, 2004).

Slika 7: Vsebnost organske snovi vpliva na strukturo tal
(levo: oreškasta in poliedrična ter desno: mrvičasta struktura) (Foto: Vesna Bukovac)

Za slednje je pomembna tudi primerna reakcija tal, ki jo na prekislih tleh lahko uredimo z apnjenjem tal. Trta dobro uspeva v dovolj globokih, zračnih in primerno toplih tleh z ustrezno kislostjo (zaradi omejenega sprejema hranil kislost tal naj ne bo prenizka, niti preveč alkalna). Navsezadnje se talne lastnosti odražajo v količini in kakovosti pridelka, vplivajo pa tudi na okus vina (Vršič in Lešnik, 2005).

Samoočiščevalna sposobnost tal

Ekosistemi v naravi so v milijonih let razvili izjemne obrambne in samočistilne sposobnosti. Povezan del ekosistema tla - voda - rastline ima veliko sposobnost kompenziranja različnih onesnaženj (nevtralizirajo se strupene snovi, uspešno se zmanjšuje količina različnih patogenih organizmov), ohranja biotsko raznovrstnost in prispeva k ravnovesju v okolju (Lovrenčak, 2006).

Človek s svojimi dejavnostmi vnaša v okolje onesnažila - polutante. Zrak in voda se za razliko od tal neprestano izmenjujeta, na površini tal in v talnem profilu pa se zadrži večina potencialno škodljivih snovi. Voda v obliki deževnice dospe v tla, kot medij, kar je odvisno od prepustnosti tal in od oskrbe z vodo v tleh. V tleh se voda lahko pretoči v talno vodo ali pa pronica v smeri nagnjenosti neprepustne plasti. V času, ko voda pronica skozi tla, se čisti. Dlje, kot pronica voda skozi mikro pore do neprepustne matične podlage, tem bolje se očisti.

Tla predstavljajo filter, skozi katerega se prečisti padavinska voda. Izredno velika samočistilna sposobnost biotopa, v kateri sodelujejo tla, je v vegetacijskem pasu. Rastline preko korenin očistijo onesnažena tla in vodo. Pri tem imajo zelo pomembno vlogo tudi talni mikroorganizmi. Tla imajo veliko pufrno sposobnost, ki se nanaša tako na vodo, mineralne delce in pline, kakor tudi na onesnažila, ki so lahko naravna ali taka, ki so nastala s človekovo dejavnostjo.

Pufrna sposobnost tal žal ni neomejena, določena onesnažila lahko presežejo zadrževalno - pufrno sposobnost tal (Fitzpatric, 1986).

Škodljive snovi se v tleh akumulirajo, zato tla ostanejo onesnažena tudi, ko onesnaženje preneha. Neželenne organske in anorganske substance se vključujejo v kroženje snovi, negativno vplivajo na rast in razvoj rastlin ter prehajajo v prehrambno verigo.

Z vidika tal pomeni trajnostni razvoj obnovo in varovanje vseh funkcij v tleh v ekosistemu tako v naravnem kot v antropogenem okolju. Škode v tleh so nepovratne, zato je trajnostni odnos do njih nujen, prav tako je nujna trajnostna raba naravnih virov, še posebej upoštevajoč, da potreba po naravnih virih narašča z rastjo prebivalstva; zaloga naravnih virov je omejena. Ohranitev

naravnih tal pred fizičnim uničenjem in onesnaženjem ter ohranitev ravnovesja med tlemi in ostalimi deli ekosistema je danes ena najpomembnejših aktivnosti v Sloveniji in EU.

Strategija varovanja tal je lahko uspešna le ob upoštevanju funkcij tal v ekosistemu. Tako varovaje tal temelji na načelih ohranjanja funkcij tal, preprečevanja degradacije tal, blaženja njenih učinkov, sanacije degradiranih tal in vključevanja v ostale sektorske politike (Vovk-Korže, 2007).

Problematika onesnaženosti agroekosistemov

V agroekosistemih poznamo dve vrsti onesnažil - anorganska (težke kovine in nitrati) ter organska onesnažila (fitofarmacevtska sredstva - FFS). Kmetijska tla letno sprejemajo večje ali manjše količine dodanih organskih in anorganskih sestavin v obliki (mineralnih in organskih) gnojil ali FFS (slika 8). Večina organskih onesnažil se v tleh razgradi, anorganska pa so bolj obstojna in se v tleh akumulirajo.

Slika 8: Vnos onesnažil na kmetijska tla v obliki gnojil ali FFS (Foto: Andrej Bukovac)

Nekatera fitofarmacevtska sredstva so lahko hkrati tudi vir težkih kovin; o njih bo v nadaljevanju monografije tekla podrobnejša diskusija.

Težke kovine

Obdelava tal, kontaminiranih s težkimi kovinami, je eden glavnih okoljskih problemov. Težke kovine se spirajo iz onesnaženih tal v površinske vode in podtalnico ter tako vstopajo v prehransko verigo. Potencialni izvor težkih kovin v kmetijstvu so fitofarmacevtska sredstva, mineralna gnojila, namakalne vode in mulji čistilnih naprav.

Nekatere težke kovine so esencialna rastlinska mikrohranila (Cu, Zn, Mo, Fe, Mn, B), ki so nujno potrebna za rast in razvoj rastlin. Prag pomanjkanja in toksičnosti sta pri teh hranilih zelo blizu. Težke kovine postanejo v tleh mobilne ob kisli reakciji tal - tedaj so dostopne in potencialno toksične za rastline, prehajajo pa tudi v prehranjevalno verigo in so nevarne za ljudi in živali. Različne rastlinske vrste so različno dovzetne za sprejem težkih kovin. Težke kovine v tleh se rade vežejo na organske talne koloide. (Fernández-Calviño, 2012)

Vsebnosti kovin v rastlinah so odvisne od številnih talnih in bioloških faktorjev, kot so tekstura tal, delež organskih snovi v tleh, oksidacijsko redukcijski potencial in pH tal ter vrsta, sorta in užitni del rastline. Predvsem je pomembna akumulacija kadmija, svinca in cinka iz tal v različne kmetijske rastline. Povečana vsebnost težkih kovin v tleh dokazano zmanjšuje biološko pestrost tal (Dahlin in sod., 1997).

Velika vsebnost težkih kovin v rastlinah povzroča inhibicijo večine fizioloških procesov. Težke kovine sprožajo tudi oksidativni stres, to je povečanje koncentracije reaktivnih kisikovih zvrsti (ioni kisika, prosti radikali, peroksidi) ter posledično povečajo vsebnosti antioksidantov (Fodor, 2002).

Z dodatki lahko težke kovine vežemo v kompleksne spojine (kompleksacija) in tako znižamo njihovo topnost ter jim onemogočimo migracijo v okolje. Mehanizem za preprečitev spiranja težkih kovin je zvišanje pH tal, saj se večina težkih kovin pri višji pH vrednosti ne spira iz tal. Obarjanje in reakcije kompleksacije cinka in svinca so značilne za pH vrednosti tal med 6 in 7, adsorpcijske reakcije Zn so značilne za pH med 5 in 6,5. Sorazmerno z nižanjem pH se zaradi tekmovanja s protoni za adsorpcijska mesta na talnih koloidih znižuje delež adsorbiranih kovinskih kationov (Rieuwerts, 1998).

Cink

Cink je kemijski element II. stranske skupine periodnega sistema. Ime cink je prvi uporabil Paracelzus glede na izgled minerala galmeija, ZnCO_3 (nemško *Zinken* ali *Zacken* - rogli, parožki). Cink je modrikasto bela kovina, ki jo lahko valjamo, varimo, spajkamo in vlivamo. Na zraku je obstojen, ker se površina počasi prevleče s plastjo cinkovega oksida ali cinkovega(II) hidroksid karbonata, zato ga pogosto uporabljamo za zaščito predmetov iz železa (Lazarini in Brenčič, 1984).

Kemizem cinka

Cink se dobro topi v kislinah, počasi tudi v alkalijskih hidroksidih, pri čemer se razvija vodik:

s hidroksidi tvori cink cinkate(II): $\text{Zn} + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{H}_2$.

Pri segrevanju cinka na zraku nastajajo oksidi. Cinkov oksid je amfoteran. Amfoternost je pojav pri katerem se snov (elektrolit), odvisno od reakcijskih pogojev, lahko obnaša kot kislina ali kot baza. Iz vodnih raztopin cinkovih(II) soli se pri dodatku hidroksidov obarja slabo topen $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Slednji se raztaplja v prebitku hidroksidov:

s kislinami tvori $\text{Zn}(\text{OH})_2$ razne soli. Sulfidi cinka so slabo topni. Pri neposredni sintezi je iz cinka možno pripraviti vse halogenide. Nekateri halogenidi cinka se iz vodnih raztopin izkristalizirajo kot hidrati (recimo $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in $\text{ZnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$).

Cinkov sulfat(VI) nastane pri reakciji cinka z žveplovo(VI) kislino. Iz vodnih raztopin cinkov sulfat(VI) kristalizira kot hidrat $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (kation je koordiniran s po šestimi molekulami vode). Cinkov sulfat(VI) tvori z alkalijskimi sulfati(VI) dvojne soli: $\text{M}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (M je Na, K, Rb ali Cs).

Ioni Zn^{2+} tvorijo koordinacijske spojine z različnimi koordinacijskimi števili, najpogosteši sta tetraedrična in oktaedrična koordinacija, na primer v spojini $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Spojine, v katerih ima cink formalno oksidacijsko število +1, vsebujejo dimerne ione Zn_2^{2+} , v katerih sta atoma

cinka povezana s kovalentno vezjo. Tak dimerni cinkov ion lahko lahko uvrstimo med klastre. Spojine z ioni Zn_2^{2+} so neobstoje in zato manj pomembne. (Lazarini in Brenčič, 1984)

Pridobivanje in izkoriščanje cinka

Pridobivanje cinka poteka po mokrem (elektrolitskem) ali suhem (kemijskem) postopku. Pogostejše je v rabi moker postopek, kjer se praženo cinkovo svetlico ali karbonatno rudo luži z žveplov(VI) kislino. Nastalo raztopino cinkovega sulfata(VI) čistimo s cinkom v prahu, da se odstrani baker, kadmij in druge nečistoče, nato pa sledi elektroliza izločanje cinka na aluminijevi katodi. Pričetek izkoriščanja cinka sega v obdobje 500 let pred našim štetjem. Izhodiščne komponente so predvsem cinkova ruda in koncentracije, postopek za pridobivanje v plavžih in dodelava z elektrolizo pa zaradi emisij predstavlja veliko obremenitev okolja. Poleg cinkovih zlitin so komercialne oblike cinka še: ZnO , ZnSO_4 , ZnCl_2 , ZnS , cinkovo milo (stearati, oleati, palmitati), sredstva za varstvo rastlin in gnojila, cink je tudi stranski proizvod pri galvaniziranju in metalurških procesih. Na urbanih območjih izvira cink iz dejavnosti številnih industrijskih panog, prometa (Zn je sestavni del avtomobilskih gum in dodatkov gorivu in motornim oljem) ter z izžigovanjem fosilnih goriv. Bolj kot cink sam je za okolje problematično dejstvo, da pridobivanje in predelavo cinka običajno spremlja tudi onesnaženje s kadmijem (Dudka in sod., 1995).

Cink v tleh

V tleh je Zn običajno zastopan v mejah 10 - 300 mg/kg. Količina je odvisna predvsem od matične kamnine. Cink je v naravnem okolju prisoten skoraj v vseh kamninah zemeljske skorje. V višjih koncentracijah je zastopan v bazičnih magmatskih kamninah (bazalt, gabro) 70 -130 mg/kg, v kislih magmatskih kamninah (granit, riolit) 50 - 60 mg/kg v metamorfnih in sedimentnih (glinavci) 80 mg/kg, v glacialnih glinah 30 - 40 mg/kg, v karbonatih 20 mg/kg in peščenjakih 16 mg/kg. Cink najdemo v različnih mineralih kot ZnS , $(\text{ZnFe})\text{S}$, ZnO , ZnCO_3 , ZnSiO_3 , Zn_2SiO_4 , kakor tudi v fero-magnezijevem mineralu avgitu, rogovači in biotitu, kjer zaradi zelo podobnega ionskega radija radiju železa (Fe^{2+}) in magnezija (Mg^{2+}) ta dva elementa izomorfno zamenjuje (Mengel in Kirkby, 1987).

Vsebnost cinka v talni raztopini je nizka. Hodgson in sodelavci (1966) poročajo o vsebnosti cinka med $3 \cdot 10^{-8}$ do $3 \cdot 10^{-6}$ mol/L. Cink je v veliki meri zastopan na sorptivnem delu glin in organske snovi kot ion Zn^{2+} , ZnOH^+ ali ZnCl^+ . Z izmenjavo Al^{3+} v plasteh oktaedrov je njegova ekstrakcija onemogočena, saj se ireverzibilno veže. Z organsko snovjo tvori cink v tleh topne in netopne komplekse. V tej obliki ga je v tleh kar 60%.

Posebej veliko afiniteto ima cink do vezave z amino in fulvinskimi kislinami, kar daje topne komplekse, ter huminskimi kislinami, s katerimi tvori netopne komplekse. Zaradi navedenega vsebujejo peščena tla običajno zelo nizke količine cinka (Hodgson in sod., 1966).

Mobilnost cinka v tleh je v tesni povezavi s kislostjo tal. S povečanjem kislosti tal količina rastlinam dostopnega elementa narašča (Fernández-Calviño in sod., 2012). Cink je topen v kislem območju pH vrednosti tal, med pH 5 in 7 se obarja kot hidroksid. Okoli vrednosti pH=6,5 je najmanj topen. Topnost cinka je še posebej nizka v tleh z visoko pH vrednostjo, ob prisotnosti CaCO_3 . Če prevladuje kalcij, se topnost cinka zmanjšuje, saj je kalcijev cinkat netopen. Fosfati in cink se zaradi nizke topnosti ovirajo; če je enega več, se zniža koncentracija drugega in obratno. PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- imajo različne topnosti. Topnostni produkti cinkovih fosfatov so različni (Kerin, 1966).

Med določenimi rastlinskimi hranili v tleh obstajajo antagonizmi. To pomeni, da prevelika vsebnost enega elementa povzroča pomanjkanje drugega. V tabeli 3 so prikazani najpomembnejši antagonizmi (Leskošek in Vršič, 1999).

Cink se iz tal težko spira, zato je vsebnost cinka v površinskem sloju najvišja (Breiter, 1997 ter Šečerov, 1973).

S tehniko zatavljanja vinogradov se cink zadrži v travnem koreninskem sistemu, kar upočasnjuje spiranje cinka v tla in hkrati dokazuje, da je cink element, ki je rastlinam dostopen (Duplay in sod., 2014).

Tabela 3: Najpomembnejši antagonizmi med rastlinskimi hranili (Vir: Leskošek in Vršič, 1999)

Velika vsebnost	Zmanjšana dostopnost
Ca	B, Fe in Mg
K	Mg
P	Zn
N	Cu, Mg
Cu	Fe

Celokupno vsebnost cinka, kot posledico uporabe pocinkanih žic za oporo rasti vinske trte, v odvisnosti od globine tal je raziskal Breiter (1997). Dokazal je, da je vsebnost cinka najvišja v vrhnjem sloju tal (0 – 15 cm), do globine 15 – 30 cm se vsebnost cinka že razpolovi, v globini nad 30 cm se zadržuje četrtnina vsebnosti cinka, glede na vsebnost cinka v vrhnjem sloju tal (približno 50 mg Zn/kg).

Vsebnost cinka v tleh na območju slovenskega podeželja je raziskal Šajn (1998), kar prikazuje slika 9.

Slika 9: Porazdelitev cinka v tleh na ozemlju Slovenije (n=2500) (Vir: Šajn, 1998, z dovoljenjem)

Porazdelitev vsebnosti cinka v tleh na območju Slovenije (slika 9) kaže na povečano vsebnost cinka na Koroškem (rudnik Mežica), na območju Celja (Cinkarna Celje), ter v predelih intenzivne plantažne proizvodnje sadja in grozdja (organokovinski fitofarmacevtski pripravki in gnojila).

Potencialni vir cinka v tleh so poleg fitofarmacevtskih pripravkov tudi mineralna gnojila. Bergman (1988) navaja, da 1000 kg hlevskega gnoja vsebuje med 20 in 60 g cinka, 1000 kg slame pa vsebuje 40 g cinka.

V intenzivni plantažni proizvodnji se letno uporablja 1000 do 1500 kg/ha raznih mineralnih gnojil. Vsebnost Zn v teh gnojilih je med 0,5 do 8 mg/kg v urei ter do 1000 mg/kg v surovih fosfatih (Kerin in sod., 1976). Vsebnost cinka v mineralnih gnojilih je prikazana v tabeli 4.

Tabela 4: Vsebnost cinka v mineralnih gnojilih (*Vir: Kerin in sod., 1976*)

Gnojilo	Zn (mg/kg)
Amonijev sulfat (VI)	do 500
KAN	10
Urea	0,5 do 8
Surovi fosfati	do 1000
Superfosfat	do 600
Thomasov fosfat	3 do 50
Apnenec	do 450
Kompleksna gnojila (NPK)	25 do 360

Poleg omenjenih obstajajo tudi razna kompleksna gnojila s povišano vsebnostjo cinka. Vsebnost cinka v različnih FFS je prikazana v tabeli 5.

Tabela 5: Vsebnost cinka v nekaterih FFS in foliarnih gnojilih (*Vir: Bergman, 1988*)

Škropivo	Zn – celokupen (%)
Antracol	16
Bakreni Antracol	10
Bercema - Zineb	17
Supertol	12
Dithane	2
Oligogreen	3

Fiziološko aktiven cink v tleh (kelatno obliko) določamo z ekstrakcijo z raztopino EDTA (dinatrijeva sol etilendiamino tetraocetne kisline dihidrat - $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$). Založenost tal z EDTA- izmenljivim cinkom prikazuje tabela 6.

Tabela 6: Založenost tal z EDTA izmenljivim cinkom (*Vir: Kerin in sod., 1976*)

slabo založena tla	< 3,9 mg Zn/kg
srednje založena tla	4,0 - 7,9 mg Zn/kg
dobro založena tla	> 7,9 mg Zn/kg

Vinogradniška tla vsebujejo od 3 do 8 mg/kg EDTA- izmenljivega cinka. Vsebnost cinka v tleh se zaradi uporabe cink vsebujočih fungicidov in gnojil letno poveča za 0,5 do 1 mg Zn/kg (Kerin in sod., 1976).

Vloga cinka v rastlinah

Cink je esencialno mikrohranilo in sestavina encimov potrebnih za metabolizem beljakovin in nukleinskih kislin, zato je prisoten v vseh živih organizmih. Vključen je v proces fotosinteze, celičnega dihanja in delitve celic. Cink sodeluje pri tvorbi avksinov in kloroplastov, pri metabolizmu ogljikovih hidratov, pri stabiliziranju in strukturni orientaciji membranskih

beljakovin, rastlinam je potreben za vegetativno rast in tvorbo semen. Pri sadnem drevju in zelenjavi cink pospešuje tvorbo cvetnega nastavka (Kerin, 1966).

Rastline vsebujejo od 20 do 100 mg/kg Zn v suhi snovi, kar ustreza 0,15 do 1,35 mg/kg Zn v sveži snovi. Optimalna vsebnost je zelo odvisna od vrste tal in vrste rastlin. Nekatere rastline vsebujejo tudi do 400 mg Zn/kg (Chapmann, 1973).

Poznamo številne rastlinske vrste, ki so za cink zelo tolerantne, saj prenašajo visoke vsebnosti cinka (tudi do 3000 mg/kg v suhi snovi) (Mengel in Kirkby, 1987).

Fitotoksična koncentracija Zn v tleh, nad katero se pojavijo znaki viška in poškodb na rastlinah, je 500 mg/kg tal (Kloke, 1973). Optimalno prehranjenost rastlin s cinkom zasledujemo tako, da analiziramo liste rastlin (foliarna analiza).

Simptomi pomanjkanja cinka v rastlinah so ovirana rast, bledikavo do belo obarvanje mladih listov – beli brsti in bele lise na listih koruze, rjasto obarvanje listov riža (Khaira). Koruza, fižol, citrusi in riž so indikatorske rastline za pomanjkanje cinka (Prasad in Power, 1997).

Pri pomanjkanju cinka v rastlinah nastopijo motnje v kloroplastih, ne tvorijo se avksini – rastlinski rastni hormoni, zato rastline ostanejo majhne, zakrnele. Znaki pomanjkanja cinka v rastlinah se pojavijo, ko je vsebnost cinka v tleh manjša od 10 mg Zn/kg. Znaki pomanjkanja cinka v vinogradih in sadovnjakih se pojavijo pri vsebnostih cinka v tleh med 0 in 2 mg/kg. V intenzivnem kmetijstvu pojavov pomanjkanja cinka ni zaradi uporabe mineralnih gnojil, ki vsebujejo cink kot primes - dodatek, predvsem pa zaradi uporabe organokovinskih fungicidov (cinkovi ditiokarbamati), uporabe kisle baltske šote (pH med 3,5 in 5,0) ter šotnih mešanic. Masa koreninskega sistema, ki odvzema mineralna hranila iz tal, je v globini 20 do 50 cm. S pridelavo sadja ali grozdja odvezamemo letno 100 do 200 g Zn/ha. Z uporabo ditiokarbamatnih fungicidov vnašamo letno med 3 in 5 kg Zn/ha površine sadovnjaka ali vinograda. Ker je vnos mnogo višji od odvzema, pri intenzivni tehnologiji ne pride do pomanjkanja cinka v tleh razen, če se v metabolizmu vključi fosfatni ion. Pomanjkanje Zn pri intenzivni proizvodnji v sadjarstvu in vinogradništvu se običajno odpravlja bodisi s fungicidi, ki vsebujejo Zn, bodisi s škropljenjem z 0,1 - 0,2% raztopino ZnSO_4 , nevtralizirano s $\text{Ca}(\text{OH})_2$, dva do trikrat po cvetenju. V primeru zelo nizke vsebnosti Zn v tleh se običajno potrosi 3 - 25 kg Zn/ha, kar ustreza 7,5 do 60 kg ZnSO_4 /ha (Mihelič in sod., 2010).

Sprejem cinka v rastline lahko zavirajo baker, železo in mangan. Znana je tudi interakcija med cinkom in fosforjem: visoka vsebnost fosforja povzroča pomanjkanje cinka v rastlinah (Kerin in sod., 1976).

Vloga cinka za človeški organizem

Cink je mikrohranilo, ki sodeluje v presnovnih procesih sinteze in razgradnje ogljikovih hidratov, lipidov, proteinov in nukleinskih kislin. Po priporočilih Svetovne zdravstvene organizacije naj bo dnevna zaužita količina cinka 15 - 22 mg. Kot sestavni del 160-tih encimov in hormonov, skrbi cink za izmenjavo beljakovin in ogljikovih hidratov. Pomembna je njegova vloga pri tvorbi insulina, ohranjanju imunskega sistema, stabiliziranju celičnih membran in normalizaciji delovanja prostate. Ustrezna vsebnost cinka ima ugoden vpliv na plodnost moških. Cink skrbi za transport in resorpcijo vitamina A. Ugodno vpliva tudi na funkcije možganov (Rödinger-Streubel, 1997).

Večina cinka, ki ga človek sprejema s hrano, je rastlinskega izvora, vendar lahko močno niha kot funkcija oskrbljenosti tal s cinkom in vrste rastline, kakor tudi načina priprave živila (spiranje, lupljenje,...). Rödinger-Streubel (1997) navaja priporočene dnevne količine - RDA (ang. *recommended daily allowance*) cinka za ljudi (tabela 7).

Tabela 7: Priporočene dnevne količine cinka za ljudi (*Vir: Rödinger-Streubel, 1997*)

	RDA
Dojenčki in mali otroci	5 -7 mg
Otroci do 12 let	7 - 11 mg
Otroci do 14 let	12 - 15 mg
Mladina in odrasli	15 mg
Nosečnice in doječe matere	20 - 25 mg
Športniki	25 mg in več

Vsebnost cinka v pitni vodi

Vollmer in sodelavci (1990) navajajo, da je vsebnost cinka v pitni vodi ustrezne kakovosti okoli 0,5 mg/L. Pitna voda je neoporečna, kadar vsebuje manj kot 2 mg/L cinka. Mejna vsebnost cinka v pitnih in mineralnih vodah je po priporočilih Svetovne zdravstvene organizacije 5 mg/L.

Kakovost voda v Sloveniji je v primerjavi z razvitimi državami v samem evropskem vrhu (slika 10). Vendar to nikakor ne pomeni, da v Sloveniji ni problemov tako s kakovostjo površinskih, kot tudi podzemnih voda. Slednje so v Sloveniji glavni vir pitne vode. Podzemne vode so obremenjene z nitrati in pesticidi, lokalno pa tudi s kloriranimi organskimi topili. Onesnaženje je najbolj izrazito v severovzhodnem delu Slovenije in v okolici Celja (Ambrožič in sod., 2008).

Slika 10: V Sloveniji pijemo vodo odlične kvalitete. Varujmo ta privilegij (Foto: Vesna Bukovac)

Pirc Velkavrh (1999) v okviru monitoringa Ministrstva za okolje in prostor navaja, da so podtalnice pogosto (12% vseh analiziranih vzorcev) onesnažene s cinkom. Najvišje onesnaženje s cinkom se je med letoma 1995 in 1996 pojavljalo v Spodnji Savinjski dolini (Medlog 4400 $\mu\text{g/L}$, Šempeter 364 $\mu\text{g/L}$), na Krškem in Brežiškem polju (Boršt 1450 $\mu\text{g/L}$, Šentlenart 820 $\mu\text{g/L}$, Drnovo 520 $\mu\text{g/L}$), na Dravskem polju (črpališče pitne vode na Vrbanskem platoju v Kamnici, v neposredni bližini vinograda Kalvarija, obravnavanega v predloženi študiji 300 $\mu\text{g/L}$, Brunšvik 445 $\mu\text{g/L}$) ter na Ptujskem polju (Ormož 430 $\mu\text{g/L}$).

Fitofarmacevtska sredstva

Fitofarmacevtska sredstva oziroma sredstva za varstvo rastlin ali pesticidi so anorganske ali organske spojine, ki jih uporabljamo za zatiranje škodljivcev rastlin, mikroorganizmov, ki na njih povzročajo bolezni, in plevelov. Z njimi varujemo gojene rastline, v manjšem obsegu pa tudi gozdno drevje. Glede na vrsto organizmov, ki jih FFS zatirajo, ločimo baktericide, fungicide, insekticide, akaricide, herbicide, graminicide, algicide, nematocide, moluskicide in rodenticide (Maček in Kač, 1990). Zaradi vse večje uporabe FFS lahko najdemo njihove ostanke in ostanke njihovih razkrojnih produktov v živilih, vodi, okolju in celo v človeškem organizmu.

Fungicidi

Fungicidi so kemijske spojine za zatiranje glivičnih bolezni. Izraz fungicid izvira iz latinskih besed *fungi* – glive in *cedo, cedere* – ubijati. Po načinu delovanja so fungicidi lahko preprečevalni, preventivni, protektivni ali profilaktični - varujejo rastline pred okužbami zajedavskih gliv le, če jih kot fungicidno oblogo nanesemo prej, preden nanje dospejo spore gliv in začnejo kaliti. Brž, ko gliva prodre v notranjost rastline, ti fungicidi nanjo ne morejo več delovati in bi bila njihova uporaba nesmiselna. Za to skupino fungicidov je značilno, da na glive deluje le kot obloga na površju rastlin. Druga skupina fungicidov so zdravilni, kurativni ali sistemični fungicidi, ki prodirajo v notranjost rastlin in na glive delujejo od znotraj, torej endoterapevtsko. Potem, ko jih rastlina vsrka, se večina teh fungicidov prenaša s transpiracijskim tokom od spodaj navzgor (akropetalno), lahko pa v manjši meri tudi od zgoraj navzdol z asimilacijskim tokom (bazipetalno). Tako dospe fungicidna snov tudi v organe, ki jih s škropilnim curkom sploh nismo zadeli (Maček in Kač, 1990). V vinogradih se uporabljajo fungicidi, ki vsebujejo cink, iz skupine ditiokarbamatov.

Ditiokarbamati

Kovinske soli ditiokarbamatov so zelo pomembna skupina fungicidov. Izvirajo iz nestabilne ditiokarbaminske kisline. Ditiokarbamati so protektivni fungicidi z zelo širokim področjem delovanja. Velika prednost ditiokarbamatov v primerjavi z bakrovimi in žveplovimi fungicidi je

v tem, da jih večina rastlin dobro prenaša. V nekaj primerih so ugotovili celo pozitiven vpliv na obarvanje listov in plodov. Med ditiokarbamati so spojine s fungicidnimi, insekticidnimi, nematocidnimi in herbicidnimi lastnostmi. Področje njihove uporabe je zato zelo obsežno. Nosilec fungicidnih lastnosti pri dialkilditiokarbamatih je njihov anion, ki vpliva na presnovo glivnih celic na različne načine: reagira z encimi, ki vsebujejo kovine, npr. z oksidazo askorbinske kisline, ter z njimi oblikuje kompleksne spojine; reagira neposredno s -SH skupinami encimov; reagira z določenimi sestavinami rastlin. Pri tem lahko nastanejo transportne oblike aktivne snovi, ki so lahko celo bolj učinkovite kot izhodiščne fungicidne snovi. Take reakcije so dokazali pri natrijevem dimetilditiokarbamatu (Maček in Kač, 1990).

Propineb je po kemijski sestavi polimerni cink-propilen-bis-ditiokarbamat z empirično formulo $(C_5H_8N_2S_4Zn)_x$, pri čemer je x neznan. Proizvaja ga Bayer-jev koncem (Nemčija). Njegova oralna strupenost za podgane je 8500 mg/kg. Za ljudi, toplokrvne živali in ribe je malo strupen. Propineb-ove pripravke uporabljamo za zatiranje peronospor vinske trte (*Plasmopara viticola* Bary), grozdne gnilobe in rdečega listnega ožiga. Antracol vsebuje 70% aktivne snovi propineb. Bakreni antracol vsebuje 45,6% aktivne snovi propineb. Antracol combi vsebuje 25% aktivne snovi propineb. (Maček in Kač, 1990)

Mancozeb je kompleksna spojina maneba in zineba. Njegova empirična formula je $((C_4H_4S_4N_2Mn)_x \cdot (ZnCl)_2)_y$, pri čemer sta vrednosti x in y neznani. Zaradi večje stabilnosti deluje bolje kot obe posamezni sestavini. Kot vsi drugi ditiokarbamati deluje protektivno. Oralna strupenost za podgane je 8000 mg/kg. Je malo strupen za ljudi, toplokrvne živali in ribe. Toleranci sta 2 mg/kg za sadje, vrtnine in tobak ter 0,05 mg/kg za ostale pridelke. Karence so 14 dni za krompir in paradižnik, 21 dni za namizne sorte vinske trte, pečkarje in koščičarje, 28 dni za jagodičje in 42 dni za vinske sorte vinske trte. Upoštevati moramo omejitve pri delu v bližini voda. Pripravki na podlagi mancozeba so pri nas najbolj uporabljani fungicidi; delovanje mancozeba ni odvisno od zunanjih dejavnikov, zato ostane na rastlinah dlje učinkovit kot drugi predstavniki ditiokarbamatov. Z njim vnesemo v rastline mangan in cink, kar spodbuja rast vegetativnih organov in lepša barvo plodov. Dithane-Ultra 3D vsebuje 75% aktivne snovi mancozeb. Dithane M-45 vsebuje 80% aktivne snovi mancozeb. Folpet vsebuje 35% aktivne snovi mancozeb. Captan vsebuje 32,5% aktivne snovi mancozeb (Maček in Kač, 1990).

Zineb je po kemijski sestavi polimerni cink-etilen-bis-ditiokarbamat ($C_4H_6N_2S_4Zn$). Oralna strupenost za podgane je 5200 mg/kg. Je manj strupen za ljudi, toplokrvne živali in ribe. Toleranci sta 2 mg/kg za sadje, vrtnine in tobak ter 0,05 mg/kg za druge pridelke. Karence so 14 dni za paradižnik in krompir, 21 dni za namizne sorte vinske trte, pečkarje in koščičarje, 28 dni za jagodičje in 42 dni za vinske sorte vinske trte. Pripravki na podlagi zineba lahko povzročajo ožige na rastlinah, ki so občutljive za cink. Pri njihovi uporabi moramo preprečiti onesnaženje voda. V izdelku propineb-a je 22,6% cinka, v izdelku zineb-a pa 23,7% cinka, medtem ko vsebnosti cinka v mancozeb-u ni mogoče izračunati. Aktivna snov folpet cinka ne vsebuje (Maček in Kač, 1990).

Pravne podlage za varovanje kmetijskih tal

V Sloveniji je od novembra leta 1996 v veljavi uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v kmetijskih tleh (Uradni list RS, št. 68/96), ki obravnava tudi vsebnost težkih kovin. Zakonodaja na področju vsebnosti onesnažil v urbanih naseljih in na industrijskih tleh je pomanjkljiva. Iz tega razloga je v pripravi nova Uredba o tleh.

Po definiciji je mejna imisijska vrednost vsebnost posamezne nevarne snovi v tleh, ki pomeni takšno obremenitev tal, da so zagotovljene življenjske razmere za rastline in živali, ter pri kateri se ne slabša kakovost podtalnice ter rodovitnost tal. Pri tej vrednosti so vplivi na zdravje človeka ali okolje še sprejemljivi.

Opozorilna imisijska vrednost je vsebnost posamezne nevarne snovi v tleh, ki pomeni pri določenih vrstah rabe tal možnost škodljivih vplivov na zdravje človeka ali okolje.

Kritična imisijska vrednost je vsebnost posamezne nevarne snovi v tleh, pri kateri zaradi škodljivih vplivov na človeka in okolje onesnažena tla niso primerna za pridelavo rastlin, namenjenih prehrani ljudi ali živali ter za zadrževanje ali filtriranje vode (Uradni list RS, št. 68/96).

Kritične imisijske vrednosti onesnažil so določene arbitrarno in ne povedo veliko o mobilnosti in biološki dostopnosti onesnažil ter s tem o dejanski nevarnosti, ki jo onesnaženje predstavlja.

Študija primera sledenja onesnaženja s cinkom

Onesnaženje s fitofarmnacevtskimi pripravki je mogoče slediti z določanjem vsebnosti cinka, ki je sestavni del aktivne substance teh pripravkov. Za ločevanje naravne vsebnosti kemijskih elementov v tleh od antropogeno povzročenega stanja, so bili uporabljeni kontrolni vzorci tal, vzorčeni na površinah nad vinogradom, kjer se v preteklosti nikoli ni gnojilo ali škropilo. Vsebnost elementov v kontrolnem vzorcu podaja naravno sestavo tal, ki vključuje tudi vpliv podnebnih značilnosti.

Material in metode dela

Vzorčenje in priprava vzorcev

V raziskavi sta obravnavana dva vinograda na levem in desnem bregu reke Drave pri Mariboru:

- vinograd Orlica leži na posestvu Meranovo, v Limbušu pri Mariboru, na desnem bregu reke Drave (slika 11). Površina vinograda je 50.000 m², število trsov je 17.800;
- vinograd Kalvarija leži pod Kalvarijo na severnem obrobju mesta Maribor, na levem bregu reke Drave (slika 12). Površina vinograda je 45.000 m², število trsov je 15.000.

Vinograd Kalvarija smo za namen raziskave pri vzorčenju razdelili na dva dela, glede na vsebnost prostih karbonatov v tleh. Iz rezultatov predhodno opravljene kemijske analize tal tega vinograda je razvidno, da je vsebnost prostih karbonatov v zgornjem (višje ležečem) pasu vinograda Kalvarija (vzorec Kalvarija 2) dvakrat višja kot v spodnjem (nižje ležečem) delu vinograda (Kalvarija 3). Zgornji in spodnji del omenjenega vinograda ločuje zatravljen cesta.

Slika 11: Vinograd Orlica na Meranovem, Pohorje. (Vir: <http://www.kis.si/eTLA>)

Slika 12: Vinograd Kalvarija nad Mariborom; zgornja puščica označuje mesto vzorčenja za vzorec Kalvarija 2, spodnja pa mesto vzorčenja za vzorec Kalvarija 3. (Vir: <http://www.kis.si/eTLA>)

Nad obema vinogradoma, zajetima v raziskavo, je vzorčen kontrolni vzorec tal na neintenzivnih površinah, kjer predvidevamo, da se niti gnojila niti FFS nikoli niso uporabljala. Kontrolni vzorec tal je odvzet na površini izven območja vinograda, od slednjega je oddaljen 25 do 50 m. Predpostavljamo, da vsebnost elementov v kontrolnem vzorcu podaja naravno sestavo tal, ki vključuje vpliv podnebnih značilnosti.

Talni tip na Kalvariji so rigolana vinogradniška tla (vitisoli) (www.kis.si/eTla). Geološka podlaga je lapornata, kar se odraža na težji teksturi tal (teksturni razred MGI - meljasto glinasta ilovica). Po stopnji nasičenosti tal z bazičnimi kationi (V vrednost) spadajo med evtrična tla, torej so bogata z bazičnimi hranili ($V > 50\%$). Rigolana vinogradniška tla so talni tip tudi v vinogradu Orlica na Meranovem (www.kis.si/eTla). Geološka podlaga na Meranovem so miocenski sedimenti (peski, peščenjaki, konglomerati) in prevladuje lažja tekstura tal (IP=ilovnati pesek in PI=peščena ilovica). Po stopnji nasičenosti tal z bazičnimi kationi (V vrednost) prav tako spadajo med evtrična tla.

Določili smo 80 vzorčenih mest, ki so med seboj oddaljena približno 10 m. Talni vzorci so odvzeti do globine 20 cm po predpisu ÖNORM L1057 (1993) za odvzem vzorca tal v vinogradih in sadovnjakih. Talni vzorci so bili posušeni na zraku do konstantne mase. Posušenim vzorcem smo odstranili večje kamenje in korenine, jih zmleli v mlinu (Elko, Slovenija) ter presejali skozi sito s premerom odprtín 2 mm. Vzorcem smo določili vlago – v papirnato vrečko smo natehtali 10 g zračno suhega vzorca ter sušili v sušilniku pri 333K do konstantne mase. Rezultati meritev vsebnosti težkih kovin so preračunani na suho maso vzorca.

Analizni postopki

Uporabljeni so naslednji analizni postopki: razkroj vzorcev tal z zlatotopko, mikrovalovni razkroj vzorcev tal in fungicida Antracol z zlatotopko, celokupni mikrovalovni razkroj vzorcev tal v zmesi kislin HNO_3 , HCl in HF , ekstrakcija vzorcev tal z AL^- in EDTA raztopinama, ki predstavljata simulacijo vsebnosti rastlinam dostopnega cinka, vodna ekstrakcija vzorcev tal in fungicida Antracol, ekstrakcijski postopek za določanje ionsko izmenljivega cinka v tleh, potenciometrično določanje kislosti tal, spektrofotometrično določanje izmenljivega fosforja ter določanje vsebnosti prostih karbonatov v vzorcih tal.

Vsebnost cinka topnega v zlatotopki smo določali po postopku DIN 38414 (1983) in ISO 11466 (1995).

Mikrovalovni razkroj vzorcev tal z zlatotopko smo izvedli po postopku, kot so ga opisali Chakraborty in sodelavci (Chakraborty in sod., 1996).

Celokupni mikrovalovni razkroj vzorcev tal: v PTFE posodico za razklop smo natehtali $1,0000 \pm 0,0001$ g zračno suhega vzorca tal in dodali 10 mL deionizirane vode, 5 mL HNO_3 , 2 mL HCl in 3 mL HF . Omenjene kemikalije so bile analitsko čiste. Posodice smo pokrili in vstavili v mikrovalovno peč. Kontrolo tlaka programiramo na $6,9 \cdot 10^5$ Pa. 12 posodic segrevamo 60 min pri 650 W moči. Ko je tlak v posodicah dosegel kontrolni tlak, posodice pri tem tlaku segrevamo še 30 min. Posodice nato ohladimo na sobno temperaturo in vsebino prelijemo preko nagubanega filter papirja v PE merilno bučko prostornine 50 mL ter dopolnimo do oznake z deionizirano vodo. Vsebnost cinka v dobljenem filtratu določamo s tehniko FAAS v plamenu acetilen/zrak. Umeritveno krivuljo pripravimo s standardnimi raztopinami, ki jim dodamo enako količino kislin kakor vzorcem. Za kontrolo čistosti kislin pripravimo slepi vzorec, ki vsebuje zmes kislin, kot opisuje metoda, a ne vsebuje vzorca tal.

Ekstrakcija vzorcev tal v raztopini EDTA: v 250 mL plastenko smo natehtali $10,000 \pm 0,001$ g zračno suhega fino zmletega vzorca tal ter prilili 100 mL 0,05 M raztopine EDTA. Platenko smo zamašili in stresali na horizontalnem stresalniku 2 h pri 180 obratih/min. Po stresanju smo suspenzijo filtrirali preko nagubanega filter papirja (MN 619 G $\frac{1}{4}$, Macherey Nagel, Nemčija). Prvih nekaj mL filtrata smo zavrgli. V filtratu smo določali vsebnost Zn s tehniko FAAS. Rezultate smo podali v mg Zn/kg fino zmletega zračno suhega vzorca tal.

Ekstrakcija vzorca tal z AL-raztopino: v plastenko s pokrovom smo natehtali $5,000 \pm 0,001$ g vzorca tal ter prilili 100 mL AL- ekstrakcijske raztopine. Platenko smo zaprli in 2 h stresali na rotacijskem stresalniku pri 35 obr/min. Suspenzijo smo filtrirali preko nagubanega filter papirja srednje poroznosti - beli trak (MN 619 G $\frac{1}{4}$, Macherey Nagel, Nemčija). Prvih nekaj mL filtrata smo zavrgli. V filtratu smo določali vsebnost fosforja z merjenjem molekularne absorpcije pri valovni dolžini 659 nm. Kot slepi vzorec služi AL- ekstrakcijska raztopina.

Ekstrakcijski postopek za določanje vodotopnega cinka v tleh so opisali Svete in sodelavci (1998).

Določanje vsebnosti ionsko izmenljivega cinka v tleh: v ozko plastenko smo natehtali 70 – 120 g zračno suhega vzorca tal ter dolili toliko deionizirane vode, da smo dobili gosto pasto (razmerje

vzorec tal:voda = 2:1). Zmes smo pustili stati 12h. Pomešali smo jo s stekleno palčko in vanjo potopili cev z ionskim izmenjalcem. Pustili smo stati 24 h. Ionski izmenjalec smo nato potegnili iz goste suspenzije, ga zunaj sprali z deionizirano vodo ter membrano na spodnjem koncu večkrat prebodli in eluirali s 150 mL 2 M HCl. Eluat smo dodali 0,6 mL koncentrirane H_2SO_4 in na peščeni kopeli izparevali skoraj do suhega. Ostanke smo dodali 3 mL koncentrirane HNO_3 in vsebino prelili v 25 mL merilno bučko ter dopolnili do oznake. Vsebnost cinka v eluat smo določali s tehniko FAAS v plamenu acetilen/zrak. Umeritveno krivuljo smo pripravili s standardnimi raztopinami Zn, ki smo jim dodali enako količino HNO_3 , kot vzorcem tal.

Potenciometrično določanje potencialne kislosti tal (pH) smo izvedli po postopku ÖNORM L 1083 (1989).

Določanje celokupne vsebnosti cinka v fungicidu Antracol: v PTFE posodico smo natehtali $0,5000 \pm 0,0001$ g zračno suhega pripravka Antracol, dodali 16 mL zlatotopke ($\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1:3$), posodice pokrili z navojnimi pokrovi ter vstavili v mikrovalovno peč. Program segrevanja 12 posodic je bil naslednji: 1 min pri 180 W, 4 min pri 480 W in 60 minut pri 650 W moči. Posodice smo ohladili na sobno temperaturo in vsebino prelili preko nagubanega filter papirja v 50 mL merilno bučko ter dopolnili do oznake z deionizirano vodo. Vsebnost cinka smo določali s tehniko FAAS v plamenu acetilen/zrak ob uporabi devterijeve žarnice za korekcijo ozadja. Umeritveno krivuljo smo pripravili s standardnimi raztopinami cinka, ki smo jim dodali enako količino zlatotopke kot vzorcem.

Določanje vsebnosti vodotopnega cinka v fungicidu Antracol: $1,000 \pm 0,001$ g zračno suhega vzorca fungicida Antracol smo natehtali v 1000 mL merilno bučo ter dopolnili z deionizirano vodo do oznake. Vsebino smo dobro premešali, pustili stati 12 h, ponovno premešali in filtrirali skozi membranski filter s porami $0,45 \mu\text{m}$. Vsebnost Zn smo določali s tehniko FAAS v plamenu acetilen/zrak ob uporabi devterijeve žarnice za korekcijo ozadja. Umeritveno krivuljo smo pripravili z vodnimi standardnimi raztopinami Zn. Kot slepi vzorec smo uporabili deionizirano vodo.

Aparature

Separacijski sistem: za določanje ionsko izmenljivega cinka je bila v raziskavi uporabljena celulozna dializna cev Sigma 250–7U (Sigma Diagnostics, St. Louis, ZDA), ki prepušča snovi z molekulsko maso manjšo od 12 g/mol. Premer nenapolnjene cevi je 35 mm, napolnjene pa 21 mm. Dolžina dializne cevi je 30 cm. Dializna cev je napolnjena z močno kislim kationskim izmenjalcem Dowex 50 WX8 (Fluka, Nemčija). Dializno cev smo na enem koncu zaprli z zapiralom za dializne cevi dolžine 50 mm ter napolnili z 20 g H_3O^+ ionskega izmenjalca Dowex WX8. Cev smo tudi na drugem koncu zaprli z zapiralom za dializne cevi. Pripravili smo 20 kolon.

Detekcijski sistem: Vsebnost cinka je bila določana na plamenskem atomskem absorpcijskem spektrometru SpectrAA-10 (Varian, Mulgrave, Avstralija) v plamenu acetilen/zrak (pretok acetilena 1,5 mL/min). Vsebnost fosforja je bila določana z amonmolibdat spektrofotometrično metodo na spektrofotometru Varian Cary 1E (Varian, Mulgrave, Avstralija) pri valovni dolžini 659 nm.

Mikrovalovni razkroj: je potekal v PTFE (poli tetra fluoro etilen) posodicah v mikrovalovni peči proizvajalca CEM model MDS 2000 (CEM, Matthews, ZDA).

Meritve pH, centrifugiranje, filtriranje: kislost vzorcev tal je bila določana s pH metrom Iskra MA 5750 s kombinirano stekleno elektrodo HEC 0101 (Iskra, Horjul, Slovenija).

Ekstrakti vzorcev tal so bili centrifugirani s centrifugo Tehnica CENTRIC 3000 R (Tehnica, Železniki, Slovenija) s 3000 obrati/min.

Vzorci tal so bili filtrirani preko nagubanega filter papirja MN 619 G $\frac{1}{4}$, premera 12,5 cm (Macherey Nagel, Nemčija) ter z membranskimi celulozno nitratnimi filtri Millex, premera 25 mm in velikosti por 0,45 μm .

Kemikalije

Za pripravo cinkovih osnovnih raztopin smo uporabili cinkov klorid (ZnCl_2 , 1000 $\mu\text{g Zn/mL}$ v 0,06% HCl) proizvajalca Merck (Darmstadt, Nemčija). Za pripravo vzorcev in standardnih raztopin smo uporabili deionizirano vodo in supra čiste kisline (suprapur – s.p.). Vse druge uporabljene kemikalije so bile analitsko čiste (p.a.).

Ekstrakcijske raztopine

Za ekstrakcijo cinka so bile v raziskavi uporabljene naslednje ekstrakcijske raztopine: AL-ekstrakcijska raztopina, EDTA (etilen diamino tetraocetna kislina) in deionizirana voda.

Priprava AL - ekstrakcijske raztopine: raztopino hidratizirane mlečne kisline pripravimo tako, da k 250 g mlečne kisline dodamo 500 mL deionizirane vode ter raztopino 48 h segrevamo v sterilizatorju pri temperaturi 368 K. Vodo, ki je med segrevanjem izhlapela, po potrebi dolivamo. Raztopino ohladimo in določimo njeno množinsko koncentracijo: 1 mL raztopine hidratizirane mlečne kisline dodamo 50 mL deionizirane vode, 3 kapljice indikatorja fenolftaleina in titriramo z 0,1 M NaOH . Koncentracija raztopine hidratizirane mlečne kisline je znašala okoli 3 mol/L (c_1).

Raztopino amonijevega laktata (AL-raztopino) smo pripravili v 1000 mL merilni buči tako, da smo $1000/c_1$ gramom hidratizirane mlečne kisline dodali 187,5 g (178,5 mL) 96% očetne kisline in 77,0 gramov amonijevega acetata ter dopolnili do oznake z deionizirano vodo. Pripravili smo osnovno AL-raztopino, katere pH mora biti 3,8. Če se pH raztopine razlikuje od želenega, ga uravnamo z dodatkom raztopine amoniaka ali očetne kisline. AL-ekstrakcijska raztopina se pripravi z 10-kratnim redčenjem osnovne AL-raztopine.

Priprava EDTA ekstrakcijske raztopine: 18,612 g EDTA raztopimo v deionizirani vodi in dopolnimo do 1000 mL. Koncentracija tako pripravljene EDTA je 0,05 mol/L.

Raztopina za potenciometrično določanje potencialne kislosti tal (pH): 0,01 mol/L kalcijevega klorida pripravimo z raztapljanjem 1,47 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ v vodi in dopolnimo do 1000 mL.

Vrednotenje sledenja onesnaženja s cinkom

Delovno območje, zaznavnost in meja določljivosti metode

Delovno območje, mejo zaznavnosti in mejo določljivosti za metode določanja vsebnosti cinka in fosforja prikazuje tabela 8.

Tabela 8: Delovno območje, meja zaznavnosti in meja določljivosti za uporabljene metode določanja Zn in P

Analit/metoda	Delovno območje (mg/L)	Meja zaznavnosti (mg/L)	Meja določljivosti* (mg/kg)
Zn – zlatotopka	0,2 – 7,0	0,003 – 0,013	0,84 – 2,66
Zn – AL razt.	0,2 – 1,0	0,001	0,02
Zn – EDTA	0,2 – 1,0	0,005	0,05
Zn – voda	0,05 – 0,3	0,001	0,01
P ₂ O ₅	0,1 – 4,0	0,0002	30,0

*Podatek se nanaša na zatehto vzorca, kot je opisano v opisu analiznega postopka

Ponovljivost metode določanja celokupne vsebnosti cinka v talnih vzorcih prikazuje tabela 9.

Tabela 9: Ponovljivost metode določanja celokupne vsebnosti Zn v standardnem referenčnem materialu SRM 2709

Element	^a X (mg/kg)	^b S (mg/kg)	^c RSD (%)	^d IZM
Zn	105	1,5	1,5	3,5

^aSrednja vrednost koncentracij desetih ponovitev enega vzorca

^bStandardni odmik meritev

^cRelativni standardni odmik

^dInterval zaupanja meritev pri 95% zanesljivosti

Iz tabele 8 in tabele 9 lahko razberemo, da so občutljivost, pravilnost in ponovljivost analiznih vrednosti ustrezne.

Vsebnost prostih karbonatov in pH vrednost

Vsebnosti prostih karbonatov in pH vrednosti (potencialna in aktivna kislost tal) v tleh vzorčevanih vinogradov in kontrolnih vzorcev so prikazane v tabeli 10.

Tabela 10: Vsebnost prostih karbonatov in pH vrednost talnih vzorcev

Talni vzorec	Prosti karbonati (%)	Potencialna kislost pH (KCl)	Aktivna kislost pH (H ₂ O)
Orlica kontrola	0,8	4,0	4,8
Orlica	2,2	5,8	6,2
Kalvarija kontrola	3,0	6,3	7,0
Kalvarija 2	18,8	7,4	7,7
Kalvarija 3	11,1	7,6	7,6

Vsebnost prostih karbonatnih ionov je v talnih vzorcih vinogradov dosti višja kot v kontrolnih talnih vzorcih, prav tako je pH vrednost talnih vzorcev vinogradov višja od pH vrednosti kontrolnih talnih vzorcev. Oboje je lahko posledica apnenja v preteklosti.

Na lokaciji Kalvarija je zaradi lapornate podlage vsebnost prostih karbonatov bistveno višja od lokacije Orlica. V vinogradu na lokaciji Kalvarija je vsebnost prostih karbonatov v talnem vzorcu po pričakovanju (rezultati predhodnih analiz) v zgornjem delu vinograda (vzorec Kalvarija 2) skoraj dva krat višja kakor v spodnjem delu (vzorec Kalvarija 3) zaradi manjše globine tal.

Kislost tal (v KCl) v obdelovalnih vinogradniških tleh na Kalvariji je rahlo alkalna (tabela 10), torej še ustreza prehrani vinske trte in delovanju talnih mikroorganizmov, hkrati pa preprečuje večjo mobilnost težkih kovin. Kislost tal (v KCl) v obdelovalnih vinogradniških tleh na Orlici je slabo kisl (tabela 10). Z večanjem kislosti tal se povečuje mobilnost težkih kovin v tleh, večjo možnost izpiranja le-teh pa omogoča tudi lažja tekstura tal na tej lokaciji.

Iz tabele 10 je razvidno, da se pri vseh talnih vzorcih, razen pri vzorcu vinograda Kalvarija 3, potencialna kislost tal razlikuje od aktivne kislosti tal. Izmerjene vrednosti potencialne kislosti tal so nekoliko nižje od vrednosti za aktivno kislost tal. V primeru talnega vzorca vinograda Kalvarija 3 izenačenje med potencialno in aktivno kislostjo pomeni, da ta vzorec ne vsebuje vezanih hidratiranih oksonijevih (H_3O^+) ionov.

Celokupna vsebnost cinka v tleh

Točnost določanja celokupne vsebnosti cinka v tleh smo preverili z vzporedno analizo standardnega referenčnega materiala 2709 (San Joaquin Soil, National Institute of Standards and Technology). Primerjava med merjenimi in certificiranimi vrednostmi v omenjenem referenčnem materialu je podana v tabeli 11. Izmerjene celokupne vsebnosti cinka v tleh se dobro ujemajo s certificiranimi vrednostmi za standardni referenčni material.

Tabela 11: Primerjava določenih vrednosti za Zn s certificiranimi vrednostmi za SRM 2709.

Element	Certificirana vrednost (mg/kg)	Izmerjena vrednost (mg/kg)
Zn	106 ± 3	105 ± 3

Z namenom, da preučimo popolnost kislinske ekstrakcije, smo izvedli primerjalno analizo talnih vzorcev razklopljenih v mikrovalovni peči z različnimi kislinskimi razmerji. Popolni mikrovalovni razkroj talnega vzorca v zmesi kislin HNO_3 , HCl in HF smo primerjali z mikrovalovnim razkrojem z zlatotopko (zmes kislin HNO_3 in HCl). Rezultate primerjalne analize prikazuje tabela 12.

Vsebnosti cinka v SRM 2709 so tako po mikrovalovnem razkroju v zlatotopki kakor tudi po popolnem kislinskem razkroju v mikrovalovni peči v območju pričakovanih naključnih napak. Iz tabele 12 je razvidno, da so vsebnosti cinka v talnih vzorcih po mikrovalovnem razkroju v zlatotopki le nekoliko nižje od vsebnosti cinka v enakih vzorcih, razkrojenih v zmesi kislin HNO_3 , HCl in HF .

Tabela 12: Vsebnost Zn v talnih vzorcih po mikrovalovnem razkroju v zlatotopki ter po popolnem kislinsem razkroju v mikrovalovni peči, določana s FAAS, n=5.

Vzorec	Zlatotopka mikrovalovni razkroj Zn (mg/kg)	Popolni mikrovalovni razkroj Zn (mg/kg)
Orlica kontrola	94	94
Orlica	99	100
Kalvarija kontrola	115	115
Kalvarija 2	144	147
Kalvarija 3	147	149
Standard SRM 2709	105	107

Čeprav z razkrojem talnih vzorcev z zlatotopko v mikrovalovni peči ne dobimo enakih rezultatov, kot pri popolnem razkroju talnih vzorcev, so vsebnosti cinka izmerjene po obeh razkrojih v območju merilne negotovosti, ter skladne s certificiranimi vrednostmi. Iz navedenega predpostavljamo, da lahko določamo vsebnost cinka v talnih vzorcih razkrojenih v zlatotopki, tudi brez dodatka fluorovodikove kisline.

Rastlinam dostopni cink

Za določanje vsebnosti rastlinam dostopnega cinka so bile v raziskavi uporabljene: EDTA ekstrakcijska raztopina, AL-raztopina in deionizirana voda. Z metodo FAAS smo določali vsebnost vodotopnega in ionsko izmenljivega cinka v vzorcih vodnih ekstraktov tal, filtriranih skozi 0,45 µm membranski filter. Vsebnost vodotopnega in ionsko izmenljivega Zn v tleh je zelo nizka (0,7 – 2 mg Zn/kg). Vsebnost EDTA- izmenljivega cinka v obravnavanih vzorcih tal je bila v območju 7 – 17 mg Zn/kg.

Obstojnost topnega kovinskega kelata v tleh je določena s termodinamsko stabilnostjo ustreznega kelata, s prisotnostjo konkurenčnih kovinskih ionov in stopnjo interakcije opazovanega kovinskega kelata s konkurenčnimi ligandi. Ta stopnja interakcije je odvisna od

koncentracije in zaloge kovinskih ionov, ki tekmujejo za kelatne ligande v talni raztopini (Sinha in sod., 1977).

Kot osnova za napoved vpliva kationske izmenjave in pH tal na stabilnost EDTA in DTPA kovinskih kelatov v tleh, so uporabljeni izračuni, osnovani na konstantah stabilnosti kelatov. Slednji kažejo, da sta Zn-EDTA in Zn-DTPA neobstoja v kislih tleh, zmerno obstojna v slabo kislih tleh in obstojna v alkalnih ter apnenčastih tleh (Norvell in Lindsay, 1972).

V alkalnih tleh je dominantna reakcija izmenjava Zn^{2+} s Ca^{2+} , ki ji sledi obarjanje cinka kot slabotopne komponente. Anorganski ligandi (hidroksidni, karbonatni, hidrogen fosfatni in fosfatni anion) v alkalnih tleh uspešno tekmujejo z drugimi kelatnimi ligandi pri tvorbi netopnih komponent (Dhilon in sod., 1975).

Vsebnosti AL-, EDTA- in ionsko izmenljivega ter vodotopnega cinka v analiziranih talnih vzorcih so prikazane v tabeli 13. Kot je razvidno iz tabele 13, je vsebnost EDTA- izmenljivega cinka zelo odvisna od kislosti tal. Potrjuje se navedba raziskovalcev Norvella in Lindsaya (1972), da je EDTA- izmenljivi cink neobstoje v kislih tleh (zato je vsebnost EDTA- izmenljivega Zn v kislih tleh nižja), zmerno obstoje v slabo kislih tleh (vsebnost EDTA- izmenljivega Zn je v zmerno kislih tleh že nekaj višja) in obstoje v alkalnih tleh (vsebnost EDTA- izmenljivega Zn je v alkalnih tleh vinograda Kalvarija najvišja - 13 mg Zn/kg v primeru vzorca tal vinograda Kalvarija 2, ter 17 mg Zn/kg za primer vzorca tal vinograda Kalvarija 3).

Tabela 13: Vsebnosti AL-, EDTA- in ionsko izmenljivega ter vodotopnega cinka v analiziranih vzorcih tal, določane s FAAS, n=5.

Talni vzorec	Zn-AL izmenljiv (mg/kg)	Zn-EDTA izmenljiv (mg/kg)	Zn-vodotopen (mg/kg)	Zn- ionsko izmenljiv (mg/kg)
Orlica kontrola	7	7	2	0,9
Orlica	8	8	1,2	0,6
Kalvarija kontrola	4,5	4	0,9	0,1
Kalvarija 2	16	13	0,8	0,3
Kalvarija 3	17	17	0,7	0,3

Namen raziskave je bil določiti tudi delež celokupnega cinka, ki je rastlinam dejansko dostopen (tabela 14). Od celotne vsebnosti cinka v analiziranih talnih vzorcih, lahko rastline sprejmejo le 3 do 12% Zn.

Tabela 14: Delež rastlinam dostopnega cinka glede na celokupno vsebnost cinka v talnih vzorcih

Talni vzorec	Zn – EDTA (mg/kg)	Zn – celokupen (mg/kg)	Delež – EDTA (%)
Orlica kontrola	7	94	7,4
Orlica	8	99	8,1
Kalvarija kontrola	4	115	3,5
Kalvarija 2	13	144	9,0
Kalvarija 3	17	147	11,6

Vsebnosti EDTA- izmenljivega cinka v analiziranih tleh vinogradov Orlica in Kalvarija so dobro primerljive s podatki drugih raziskovalcev (tabela 1). Tiecher in sodelavci (2016) so v tleh vinogradov v Braziliji dokazali 19 mg/kg EDTA- izmenljivega cinka, Duplay in sodelavci (2014) poročajo o 3 mg/kg EDTA- izmenljivega cinka v tleh vinogradov v Franciji. O vsebnosti EDTA- izmenljivega cinka poročajo še Brunetto in sodelavci (2013). Dokazali so, da predstavlja EDTA- izmenljivi cink 30% celokupnega cinka v tleh vinogradov v Braziliji, kar je znatno višji delež, kot v našem primeru (3–12%).

Slika 13 prikazuje primerjavo med vsebnostmi celokupnega, AL-, EDTA- in ionsko izmenljivega ter vodotopnega cinka v analiziranih vzorcih tal. Iz slike 13 je razvidno, da je vsebnost celokupnega Zn v analiziranih vzorcih tal znatno višja od vsebnosti rastlinam dostopnega, AL- in EDTA- izmenljivega cinka. Vsebnost celokupnega Zn v kontrolnem vzorcu tal vinograda Orlica je 94 mg/kg, vsebnost celokupnega cinka v analiziranih tleh omenjenega vinograda je nekaj višja in znaša 99 mg/kg.

Slika 13: Primerjava vsebnosti celokupnega, AL-, EDTA- in ionsko izmenljivega ter vodotopnega cinka v analiziranih vzorcih tal (mg/kg)

Znatno večje je odstopanje med vsebnostjo celokupnega cinka v kontrolnem vzorcu in vzorcu tal vinograda Kalvarija. Vsebnost celokupnega cinka v kontrolnem vzorcu tal vinograda Kalvarija je 115 mg/kg, v analiziranih tleh tega vinograda pa znaša 144 mg/kg (Kalvarija 2) oziroma 147 mg/kg (Kalvarija 3). Navedeno dokazuje, da je vsebnost celokupnega cinka v tleh vinograda Kalvarija posledica antropogenega vnosa cinka v omenjeni vinograd.

Primerjava vsebnosti cinka v tleh obravnavanih vinogradov s podatki v literaturi (tabela 1) pokaže srednje do zmerno povišane koncentracije cinka v tleh. V vseh primerih so vsebnosti cinka v tleh vinogradov Orlica in Kalvarija pod mejno imisijsko vrednostjo za cink (200 mg Zn/kg).

Vsebnost vodotopnega in ionsko izmenljivega cinka je v analiziranih vzorcih tal zelo nizka. Delež vodotopnega cinka v analiziranih vzorcih se giba med 0,5% in 2,1% glede na celokupno vsebnost cinka. Delež ionsko izmenljivega cinka je še nižji in znaša od 0,1% do 1,0%.

Povezava med kislostjo tal in celokupno vsebnostjo cinka

Vzrok kislosti tal je pomanjkanje izmenjalnih ionov kovin. Celokupna vsebnost cinka je v kislih tleh zato znatno nižja kot v alkalnih tleh. Zmožnost zadrževanja cinka se poveča s povišanjem pH vrednosti tal (Barrow, 1986).

Primerjava celokupne vsebnosti cinka v vzorcih tal vinogradov in kontrolnih vzorcih s kislostjo tal teh vzorcev je prikazana na sliki 14.

Slika 14: Odvisnost celokupne vsebnosti cinka od pH vrednosti tal; ordinatna os levo - pH vrednost, ordinatna os desno - celokupna vsebnost cinka (mg/kg)

Iz slike 14 je razvidna povezava med kislostjo tal in celokupno vsebnostjo cinka, kjer se z naraščajočo pH vrednostjo tal povišuje tudi celokupna vsebnost cinka v analiziranih vzorcih tal vinogradov in v kontrolnih vzorcih.

Povezava med kislostjo tal in vsebnostjo rastlinam dostopnega cinka

Odvisnost vsebnosti rastlinam dostopnega (AL- izmenljivega) cinka v vzorcih tal vinogradov in kontrolnih vzorcih od reakcije tal teh vzorcev je prikazana na sliki 15.

Slika 15: Odvisnost vsebnosti AL- izmenljivega cinka od pH vrednosti tal; ordinatna os levo - pH vrednost, ordinatna os desno - vsebnost AL- izmenljivega cinka (mg/kg)

Iz primerjave obravnavanih vzorcev na obeh lokacijah je razvidno sledeče: vsebnost rastlinam dostopnega cinka v kontrolnih vzorcih tal je večja v tleh z nižjo pH vrednostjo (lokacija Orlica), nasprotno je v vzorcih tretiranih tal obeh vinogradov vsebnost rastlinam dostopnega cinka višja pri višji pH vrednosti tal (lokacija Kalvarija). Tla vinograda Orlica so kislila oz. slabo kislila, kislila reakcija tal pa pomeni manjšo obstojnost in večjo mobilnost cinka v tleh, zaradi česar se cink spira v podtalje in naprej v podtalnico, k temu pa prispeva tudi lažja tekstura tal omenjenega vinograda. Nasprotno opazimo v alkalnih tleh vinograda Kalvarija večjo vsebnost rastlinam dostopnega cinka, tudi tekstura tal je v tem primeru težja (teksturni razred MGI - meljasto glinasta ilovica), kar pojasni višjo vsebnost cinka v vrhnjem sloju tal vinograda Kalvarija.

Z osredotočanjem na primer vinograda Kalvarija pogledjmo, kako se vsebnost cinka v vzorcih tal omenjenega vinograda spreminja z lego vzorca, kajti po legi na naklonini je vinograd Kalvarija 2

nad vinogradom Kalvarija 3. Obstaja možnost, da dež ob nalivih spira tla vinograda Kalvarija 2 v taki meri, da se sprani mulj nabira po površini, kjer smo vzorčili vzorec tal nižje ležečega vinograda Kalvarija 3. Iz slike 15 lahko razberemo, da je vsebnost cinka v vzorcu tal vinograda Kalvarija 2 rahlo nižja (16 mg Zn/kg) kakor v vzorcu tal vinograda Kalvarija 3 (17 mg Zn/kg). Tla v vinogradu Kalvarija so alkalna (pH vzorca tal Kalvarija 2 je 7,4; pH vzorca tal Kalvarija 3 je 7,6). V alkalnih tleh je mobilnost cinka otežena. Mobilnost cinka onemogoča tudi težja tekstura tal z lapornato podlago, kar se odraža tudi na težji teksturi tal. Iz navedenega lahko sklepamo, da se cink v tleh vinograda Kalvarija z uporabo FFS, ki vsebujejo cink, z leti akumulira. Primer spiranja tal v vinogradu Orlica na Meranovem, kjer so tla rahlo kislila (pH=5,8), geološka podlaga pa miocenski sedimenti s prevladujočo lažjo teksturo tal, bo podrobneje predstavljen kasneje v poglavju Cink v potoku Blažovnica na Meranovem in v reki Dravi.

Odvisnost vsebnosti EDTA- izmenljivega cinka od celokupne vsebnosti cinka v analiziranih tleh vinograda Kalvarija prikazuje slika 16.

Slika 16: Odvisnost vsebnosti EDTA- izmenljivega cinka od celokupne vsebnosti cinka v vzorcih tal vinograda Kalvarija.

Iz slike 16 je razvidna zelo dobra korelacija med vsebnostjo EDTA- izmenljivega cinka in njegovo celokupno vsebnostjo v tleh ($r^2=0,95$).

Raziskali smo tudi odvisnost AL- izmenljivega cinka od celokupne vsebnosti cinka v analiziranih vzorcih tal vinograda Kalvarija (slika 17). Iz slike 17 je razvidna odlična korelacija med vsebnostmi celokupnega in AL- izmenljivega cinka v vzorcih tal vinograda Kalvarija ($r^2=1,00$).

Slika 17: Odvisnost vsebnosti AL- izmenljivega cinka od celokupne vsebnosti cinka v vzorcih tal vinograda Kalvarija.

Razmerje fosfor/cink

V slabo kislih do alkalnih tleh lahko visoka vsebnost fosforja v tleh povzroči pomanjkanje cinka zaradi tvorbe težko topnih fosfatov. Posledice pomanjkanja cinka pri trti so majhni listi ter majhne in redke grozdne jagode (Pfulb in sod., 1975).

Vedeti moramo, da vsebujejo naravna tla zadostno količino cinka za oskrbo vinske trte. Z uporabo fitofarmaceutskih pripravkov, ki vsebujejo cink, se vsebnost cinka v tleh zvišuje.

Razmerje med vsebnostjo AL- izmenljivega fosforja in cinka v talnih vzorcih vinogradov ter v kontrolnih vzorcih je prikazano v tabeli 15.

Tabela 15: Vsebnost fosforja in cinka v AL- ekstraktih talnih vzorcev in razmerje P/Zn

Vzorec tal	P (AL- izmenljiv) (mg/kg)	Zn (AL- izmenljiv) (mg/kg)	Razmerje P/Zn
Orlica kontrola	4,6	7	0,7
Orlica	40,6	8	5,1
Kalvarija kontrola	5,9	4,5	1,3
Kalvarija 2	109,1	16	6,8
Kalvarija 3	115,4	17	6,8

Iz tabele 15 je razvidno, da je razmerje med vsebnostjo AL- izmenljivega fosforja in cinka v kontrolnih vzorcih tal znatno nižje, kakor v vzorcih tal obravnavanih vinogradov. Slika 18 prikazuje vsebnost AL- izmenljivega fosforja in cinka v vzorcih analiziranih tal.

Slika 18: Vsebnost AL- izmenljivega cinka in fosforja v talnih vzorcih in razmerje P/Zn.

Razmerje P/Zn je v vzorcih intenzivno obdelanih tal mnogo višje (5 do 7 krat višje) kot v kontrolnih vzorcih tal. Vzrok visoke vsebnosti fosforja v talnih vzorcih vinogradov je gnojenje z mineralnimi gnojili, ki fosfor vsebujejo (superfosfat, Thomasov fosfat, kompleksna gnojila NPK, ...). Domnevamo, da je nižja vsebnost AL- izmenljivega fosforja v tleh na lokaciji Orlica posledica višje kislosti tal.

Ocena vsebnosti cinka v vinogradniških tleh v odvisnosti od vsebnosti fosforja izhaja iz tabele 16. Predpostavljena je pH vrednost 7.

Tabela 16: Mejne vrednosti za določitev vsebnosti cinka v vinogradniških tleh v odvisnosti od vsebnosti fosforja (*Vir: Pfulb in sod., 1975*)

Vsebnost hranila		Vsebnost AL- izmenljivega Zn (mg Zn/kg tal)	
	Stopnja	do 35 mg P ₂ O ₅ /100g	preko 35 mg P ₂ O ₅ /100g
Nizka	A	0 – 4	0 – 14
Srednja	B	5 – 20	15 – 40
Visoka	C	21 – 50	41 – 80
Zelo visoka	D	51 – 80	81 – 120
Ekstremno visoka	E	preko 80	preko 120

Vsebnost AL- izmenljivega cinka in fosforja v obravnavanih tleh je prikazana v tabeli 17. Iz tabel 16 in 17 lahko razberemo, da je vsebnost hranil v vseh analiziranih talnih vzorcih srednja.

Tabela 17: Vsebnost AL- izmenljivega cinka in fosforja v tleh obravnavanih vinogradov

Vzorec tal	Zn (AL- izmenljiv) (mg/kg)	P ₂ O ₅ (AL- izmenljiv) (mg/kg)	Vsebnost hranila
Orlica kontrola	7	2,1	Srednja
Orlica	8	18,6	Srednja
Kalvarija kontrola	4,5	2,7	Srednja
Kalvarija 2	16	50,0	Srednja
Kalvarija 3	17	52,9	Srednja

Kadar gnojimo z gnojili, ki vsebujejo cink, je potrebno upoštevati pH vrednost tal in vsebnost fosforja v tleh. Da so vinogradniška tla s cinkom dobro založena govorimo, kadar dosežemo spodnjo mejno vrednost stopnje založenosti C (visoka vsebnost hranila).

V tleh, ki vsebujejo do 35 mg P_2O_5 to ustreza 20 mg cinka, v tleh z višjo vsebnostjo P_2O_5 pa 40 mg cinka. Med posameznimi stopnjami vsebnosti hranil velja za kislila tla spodnja mejna vrednost, za alkalna tla pa zgornja mejna vrednost.

Varstvo vinograda

Načrt škropljenja vinograda Orlica na Meranovem v aktualnem letu raziskave je prikazan v tabeli 18. Površina vinograda je 50.000 m², število trt je 17.800. Letno se za varstvo vinograda Orlica na Meranovem uporabi 8 kg fungicida Bakreni Antracol, 5 kg fungicida Dithane M-45 in 2,5 kg fungicida Antracol Combi na hektar.

Tabela 18: Varstvo vinograda Orlica v aktualnem letu raziskave

Pripravek	Odmerek (%)	Število tretiranj
Kupropin	0,5	2
Bakreni antracol	0,4	2
Dithane M-45	0,25	2
Mikal	0,4	3
Antracol combi	0,25	1
Thiovit	0,2	3
Folicur E WP 50	0,2	2
Sabithane EC 40	0,03	2
Stroby	0,01	1
Euparen	0,2	1

Vsebnost cinka v fitofarmacevtskih sredstvih

Vsebnosti cinka v fitofarmacevtskih sredstvih proizvajalci FFS ne navajajo na embalaži, saj podatek spada k varovanim podatkom, poslovnim skrivnostim podjetja. Seveda se vsebnost cinka v posameznem FFS lahko določi v analiznem laboratoriju.

Za določitev vsebnosti cinka v FFS razpršenih po tleh vinograda smo pred škropljenjem po tleh položili več kosov ravnega filter papirja, krožne oblike. Filter papir smo postavili v vrste in med vrstami, kjer je bil prehod škropilnice ter med vrstami, kjer ni bilo prehoda škropilnice.

Po škropljenju z zmesjo FFS: 0,5 kg Antracol in 1,0 kg Oligogreen (oba vsebujeta cink) raztopljenih v 200 L vode ter razpršenih po površini vinograda 12.000 m², smo zbrali označene filter papirje. Posamezne filter papirje smo dali v PTFE posodico, dolili 16 mL zlatotopke in zaprte posodice vstavili v mikrovalovno peč. Po kislinskem razkroju smo vzorce ohladili in prenesli vsebino v merilne bučke prostornine 50 mL ter dopolnili z deionizirano vodo do oznake. Vsebnost cinka v razklopljenih vzorcih smo določali z metodo FAAS. Ravni filter papir, krožne oblike smo izbrali zato, ker je njegova površina in sposobnost vpijanja konstantna. Površina filter papirja s premerom 12,3 cm, ki je bila izpostavljena škropljenju, je bila 118,8 cm².

Vsebnosti cinka v FFS, razpršenem po tleh vinograda, zbranem na filter papirju položenem v vrsto in med vrstami, kjer je bil prehod škropilnice ter med vrstami, kjer ni bilo prehoda škropilnice prikazuje tabela 19.

Tabela 19: Vsebnost cinka v FFS razpršenem po tleh vinograda, zbranem na filter papirju

Filter papir, položen na tla vinograda	Zn (mg/L)	Zn (mg/m ²)
v vrsti, kar pade na tla tik pod trsi	1,16	4,9
med vrstami, kjer je prehod s škropilnico	1,30	5,5
med vrstami, brez prehoda škropilnice	1,10	4,6

Vsebnost cinka v merilni bučki znane prostornine predstavlja koncentracijo cinka razpršenega po tleh vinograda in zbranega na filter papirju. Lahko jo primerjamo z izračunano vsebnostjo cinka v zmesi uporabljenih FFS.

V uvodu smo omenili, da fitofarmacevtsko sredstvo Antracol vsebuje 70% aktivne snovi propineb. Po kislinem razkroju 1 g propineba v mikrovalovni peči ter nadaljnji FAAS analizi smo dokazali, da 1 g aktivne snovi propineb vsebuje 178,1 mg Zn. Foliarno gnojilo Oligogreen vsebuje 3% Zn v kelatni obliki. Količino cinka, ki smo ga z zmesjo škropiv vnesli na celotno površino vinograda, izračunamo iz podatkov o vsebnosti Zn v teh škropivih. Izračunali smo, da v aktualnem primeru vnesemo 7,7 mg Zn/m² tal vinograda.

Dokazali smo, da so vsebnosti cinka na filter papirju položenem po tleh vinograda v vrstah in med vrstami, kjer je bil prehod škropilnice ter med vrstami, kjer prehoda škropilnice ni bilo, nižje od izračunanih vsebnosti Zn v zmesi uporabljenih škropiv. Razlog za to je dejstvo, da se del razpršenega škropiva zadrži na listju vinske trte, del ga pade na tla. Del škropiva, ki se razprši po tleh, je odvisen od velikosti habitusa vinske trte. V fitofarmacevtskih pripravkih Antracol in Dithane M-45 ter v foliarnem gnojilu Oligogreen smo izmerili vsebnost celokupnega in vodotopnega cinka (tabela 20).

Tabela 20: Vsebnost celokupnega in vodotopnega cinka v fungicidih Antracol in Dithane M-45 ter v foliarnem gnojilu Oligogreen

Škropivo	Zn - celokupen (mg/L)	Zn - vodotopen (mg/m ²)
Antracol	17,5	0,2
Dithane M-45	2,1	pod mejo detekcije
Oligogreen	3,0	pod mejo detekcije

Vnos in odvzem cinka – masna bilanca

V tej točki raziskave smo zbrali dovolj informacij za izračun masne bilance – vnosa in odvzema cinka v vinogradu Orlica na Meranovem. Iz podatkov o vsebnosti cinka v cink vsebujočih FFS, uporabljenih za varstvo vinograda v obdobju enega leta, smo izračunali vnos cinka v vinograd Orlica (tabela 21).

Fitofarmaceutski pripravek Antracol vsebuje 70% aktivne snovi propineb, Bakreni Antracol vsebuje 45,6% aktivne snovi propineb, Antracol Combi vsebuje 25% aktivne snovi propineb. Aktivna snov propineb vsebuje 22,6% Zn (preračunano iz molekulskih mas). Antracol vsebuje torej 15,8% Zn, Bakreni Antracol 10,3% Zn ter Antracol Combi 5,6% Zn.

FFS Dithane M-45 vsebuje 80% aktivne snovi mancozeb. Z analizo FAAS po kislinsem razkroju FFS Dithane M-45 v mikrovalovni peči smo določili, da ta vsebuje 2,1% Zn.

Tabela 21: Vsebnost cinka v FFS uporabljenih za letno varstvo vinograda Orlica

Škropivo	Doza (kg)	Zn (%)	Zn (g)
Bakreni Antracol	40	10,3	4120
Antracol Combi	12,5	5,6	700
Dithane M-45	25	2,1	525

Iz tabele 21 je razvidno, da je letni vnos cinka v vinograd Orlica na Meranovem 5345 g oziroma 5,3 kg na površino vinograda, kar znaša 1,1 kg Zn/ha. Letno povečanje koncentracije cinka na kilogram tal vinograda Orlica smo izračunali iz podatka o ploščinski gostoti tal. Ploščinska gostota tal je 300 kg/m² (Kerin, 1966). Vsebnost Zn v tleh vinograda Orlica na Meranovem se zaradi uporabe navedenih cink vsebujočih FFS letno poveča za okoli 0,4 mg Zn na kilogram tal.

V intenzivni proizvodnji se letno uporablja 1000 do 1500 kg/ha raznih mineralnih gnojil. Vsebnost cinka v teh gnojilih je med 0,5 do 8 mg/kg v urei ter do 1000 mg/kg v surovih fosfatih.

Celokupna vsebnost cinka v nekaterih fitofarmacevtskih sredstvih in foliarnih gnojilih je prikazana v tabeli 22.

Tabela 22: Vsebnost cinka v nekaterih FFS in foliarnih gnojilih

Škropivo	Zn (%)
Antracol	15,8
Bakreni Antracol	10,3
Bercema – Zineb	17
Supertol	12
Dithane	2
Oligogreen	3

Odvzem cinka smo izračunali iz podatkov o vsebnosti cinka v vinu Sauvignon Meranovo aktualnega letnika in količini vina pridelanega v vinogradu Orlica v istem letu. Vsebnost cinka v vzorcu vina omenjenega vinograda smo določili z metodo standardnega dodatka na aparatu za FAAS. Dokazali smo, da analiziran vzorec vina vsebuje 0,52 mg Zn/L. Ocenjena količina vina pridelanega v vinogradu Orlica na Meranovem je 24.000 litrov. Z vinom odvezamemo torej 12,5 g cinka letno iz vinograda Orlica.

Z analizo vina seveda nismo zajeli odvzema cinka v celoti. Nedoločen je ostal del cinka v drožeh grozdja, grozdnih tropinah ter na preostalih delih trte (listje, rozge...). Za oceno odvzema cinka smo pregledali podatke v literaturi. Po podatkih Marksa (2007) vsebujejo peclji listov vinske trte med 30 in 50 mg Zn/kg. Rogiers in sodelavci (2006) navajajo, da vsebujejo grozdne jagode sorte Shiraz najvišjo koncentracijo cinka v pečkah ($10,0 \pm 0,6$ mg Zn/kg), mnogo nižja je vsebnost cinka v pulpi ($0,52 \pm 0,04$ mg Zn/kg) in kožicah grozdnih jagod ($1,6 \pm 0,1$ mg Zn/kg). Ocenjujemo, da s pridelkom grozdja odvezamemo letno približno 100 g Zn na hektar površine vinograda (Kerin in sod., 1980). Upoštevati moramo še spiranje cinka z dežjem v bližnje vodotoke, kar smo raziskali v nadaljevanju študije. Vsekakor je vnos cinka mnogo višji od odvzema iz tal vinograda Orlica na Meranovem, zato sklepamo, da se cink v tleh akumulira.

Vsebnost cinka v potoku Blažovnica na Meranovem in v reki Dravi

V nadaljevanju raziskave smo za sledenje Zn v vinogradu Orlica na Meranovem vzorčili še sedimente od izvira do izliva potoka Blažovnica oziroma pred in za vinogradom Orlica. Potok Blažovnica izvira na Pohorju nad vinogradom Orlica, se vije pod tem vinogradom, tako da zajame v celoti spiranje tal iz vinograda s padavinami, ter izliva v reko Dravo.

Zanimalo nas je ali uporabljena FFS vplivajo na povečano koncentracijo Zn v sedimentu bližnjih površinskih voda. Glede na območje uporabe FFS sredstev smo določili štiri odvzemna mesta sedimentov do globine 20 cm (tabela 23).

Vsebnost cinka v sedimentu potoka Blažovnica je od izvira potoka do začetka vinograda Orlica približno enaka (95 mg/kg), za vinogradom pa nekoliko višja (120,5 mg/kg). Najvišja vsebnost cinka je določena v sedimentu na mestu izliva potoka Blažovnica v reko Dravo (130 mg/kg).

Tabela 23: Vsebnost cinka v sedimentu potoka Blažovnica na Meranovem, Pohorje; vzorčeno na različnih zajemnih mestih

Zajemno mesto	Zn (mg/kg)
izvir potoka Blažovnica	96
pred vinogradom Orlica	95
za vinogradom Orlica	120,5
izliv potoka v reko Dravo	130

Spomniti velja, da so tla vinograda Orlica slabo kisl (pH=5,8), geološka podlaga na področju vinograda Orlica so sedimenti, torej prevladuje lažja tekstura tal. Slabo kisl reakcija tal je vzrok za povečano mobilnost cinka (in tudi drugih težkih kovin) v tleh, k večji možnosti izpiranja cinka pa dodatno prispeva še lažja tekstura tal. Vinograd Orlica leži na naklonini, pod njim se, ne daleč stran, v nižini vije potok Blažovnica. Ob nalivih, ko dež spira tla vinograda Orlica, se sprani mulj nabira v potoku Blažovnica.

V raziskavi smo potrdili, da se vsebnost cinka v sedimentu potoka Blažovnica pred in za vinogradom Orlica znatno razlikuje. Omenjeno je dokaz, da je naraščajoča vsebnost cinka posledica uporabe FFS, ki vsebujejo cink. Dejstvo, da je vsebnost cinka v sedimentu potoka Blažovnica najvišja na mestu izliva omenjenega potoka v reko Dravo potrjuje, da se vsebnost cinka v sedimentu potoka kopiči vzdolž struge. Na mestu izliva struge potoka Blažovnica v reko Dravo prehaja onesnaženje s cinkom iz sedimenta potoka v rečni ekosistem.

V poglavju Vsebnost cinka v pitni vodi smo omenili raziskavo Pirc Velkavrh (1999), izvedeno v okviru monitoringa Ministrstva za okolje in prostor, ki v letih 1995 in 1996 navaja onesnaženje s cinkom v podtalnicah Slovenije. Izpostaviti želimo onesnaženje s cinkom na Dravskem polju. Vzorec pitne vode za namen monitoringa je bil odvzet na črpališču Vrbanski plato v Kamnici, v neposredni bližini vinograda Kalvarija, ki ga obravnava predložena monografija. Vsebnost cinka v omenjenem vzorcu pitne vode je bila 300 µg/L. Sklepamo, da je povišana vsebnost cinka v analiziranem vzorcu pitne vode prav tako povezana z uporabo cink vsebujočih FFS v vinogradu Kalvarija.

Spomniti velja tudi na raziskavo Roberta Šajna (1998), omenjeno v poglavju Problematika onesnaženja agroekosistemov (str. 34), kjer je na sliki 8, z dovoljenjem avtorja, prikazana porazdelitev vsebnosti cinka v tleh na območju slovenskega podeželja. Ploskovna porazdelitev vsebnosti cinka v tleh na območju Slovenije jasno kaže na povečano vsebnost cinka v predelih intenzivne plantažne proizvodnje sadja in grozdja. Z namenom, da bi ugotovitve Šajna (1998) o vsebnosti cinka v tleh na območju slovenskega podeželja primerjali z rezultati monitoringa za podzemne vode - trendi za vsoto pesticidov, ki jih vsako leto objavlja Agencija RS za okolje (ARSO) smo sliko 8 dopolnili. Odzemna mesta, kjer so bile ugotovljene povišane vsebnosti vsote pesticidov v podzemnih vodah, smo označili z modrimi točkami (slika 19) (Medmrežje: <http://www.arso.gov.si/vode/podzemne%20vode/>). Iz slike 19 lahko razberemo, da področja povišanih vsebnosti cinka v tleh sovpadajo s področji povišanih vsebnosti vsote pesticidov v podzemnih vodah in to prav na območjih, kjer je plantažna proizvodnja sadja in vina intenzivna.

Slika 19: Primerjava vsebnosti cinka v tleh na območju slovenskega podeželja (Vir: Šajn, 1998) s trendi vsebnosti vsote pesticidov v podzemnih vodah (Vir: ARSO, 2012)

Z gotovostjo lahko trdimo, da je povišana vsebnost cinka v vinogradniških tleh posledica dolgoletne uporabe organokovinskih FFS, ki vsebujejo cink, predvsem fungicidov iz skupine ditiokarbamatov s cinkom in manganom. Onesnaženje s cinkom pa ne vpliva le na ekosistem vinograda, temveč je zaradi dokazane mobilnosti cinka v okolje mnogo obsežnejše.

Problematika obnove onesnaženih vinogradniških tal

Z ugotovitvijo, da je povečana vsebnost cinka v vinogradniških tleh dejansko posledica dolgoletne uporabe organokovinskih fitofarmaceutskih pripravkov, ki cink vsebujejo, se odpira novo področje aktualnih raziskav - obnova kontaminiranih vinogradniških tal. V nadaljevanju so navedeni nekateri primeri trajnostnega pristopa k obnovi onesnaženih tal.

Remediacije

Leštan (2010) opredeljuje remediacije tal kot tehnološke postopke, ki prispevajo k zmanjšanju vsebnosti ali dostopnosti onesnažil v tleh in okolju do take mere, ko postane tveganje za ljudi in okolje sprejemljivo. Tehnologije remediacije tal so bodisi fizikalno-kemijske, biološke, bodisi termični postopki. Remediacije s težkimi kovinami onesnaženih tal vključujejo postopke s katerimi se zmanjša biološka dostopnost in mobilnost kovin (na primer apnenje, dodajanje absorbentov - glina ali netopnih soli - recimo fosfatov, vitrifikacija - zastekljevanje tal, stabilizacija s hidravličnimi vezivi) ter postopke odstranjevanja kovin iz tal (na primer fitoekstrakcija - rastlinski odvzem kovin iz tal, pranje tal z raztopinami soli, detergenti, kislinami ali kovinskimi ligandi, separacija drobnih frakcij tal - flotacija, separacija v hidrociklonu).

Načina odstranjevanja težkih kovin iz tal sta v bistvu dva, *ex situ* pristop, ki pomeni izkop in odvoz zemljine ter *in situ* pristop, ki poteka na mestu onesnaženja. Slednji vključuje spiranje ali izluževanje tal, elektro-kemijske metode čiščenja, prekrivanje kontaminiranih tal s čistimi tlemi in fitoremediacijo (Wuana in Okieimen, 2011).

Ekoremediacije

Naravni ekosistemi so v milijonih let razvili izjemne obrambne in samočistilne sposobnosti. Uporabo naravnih sistemov in procesov narave za varovanje in obnovo okolja imenujemo ekoremediacije. Velike puferske in samočistilne sposobnosti ter ohranjanje naravnih habitatov in biološke pestrosti so bistvene funkcije ekoremediacij.

Ponovna oživitev degradiranih območij je dodana vrednost ekoremediacij. Pred pojmom ekoremediacije sta bila znana izraza bioremediacije in fitoremediacije.

Ekoremediacije so osnovni proces zaščite naravnih oz. sonaravnih biogeokemijskih procesov. Cilj obnove je razgradnja, stabilizacija in/ali imobilizacija naravnih oziroma umetnih onesnažil, zaradi česar so ekoremediacije cenejše v primerjavi z večino drugih postopkov saniranja, zahtevajo tudi manjša naložbena sredstva, stroški obratovanja in vzdrževanja so nizki, čas čiščenja je krajši.

Posebej so pomembne naslednje funkcije ekoremediacij: zadrževanje vode, ohranjanje in povečevanje celokupne vsebnosti organske snovi, ohranjanje in povečevanje samočistilne sposobnosti vode in tal ter ohranjanje in izboljševanje habitatnih razmer različnih organizmov. Ekoremediacije so trajnostni pristop k varovanju ekosistemsko pomembnih območij pred onesnaženjem. Prepoznane so kot trajnostni pristop celostnega upravljanja z okoljem. So neizogibna osnova strategij varovanja okolja, saj predstavljajo možnost udejanjanja ciljev varovanja in obnavljanja vodovja, tal, ozračja ter posredno živega sveta. Zaradi izjemne vloge ekoremediacij je slednje potrebno vključiti v razvojne načrte na vseh ravneh (Vrhovšek in Vovk Korže, 2007).

Fitoremediacije

Fitoremediacije so procesi, ki v največji meri uporabljajo vegetacijo za odstranjevanje ali zadrževanje onesnažil v tleh, saj imajo rastline sposobnost odzema in stabilizacije težkih kovin v tleh. Fitoremediacija je estetska in energetsko učinkovita rešitev na območjih, kjer je stopnja onesnaženja nizka do srednje močna. Ločimo procese fitoekstrakcije/fitoakumulacije, fitostabilizacije in fitofiltracije. Fitoekstrakcija je proces, pri katerem rastline akumulirajo težke

kovine v koreninski sistem, nato pa te pošljejo po stebelu navzgor. Za bolj učinkovito akumulacijo kovin in posledično uspešnejšo remediacijo je ključna izbira rastlin z visoko kapaciteto akumulacije kovin. Pri procesu fitostabilizacije rastlina onesnažilo iz tal absorbira in akumulira ali adsorbira na koreninski sistem in s tem zmanjša mobilnost onesnažil in njihovo migracijo v podtalnico, hkrati pa zniža tudi biološko dostopnost in posledično vstop onesnažil v prehransko verigo. V sistemih fitofiltracije koreninski sistem rastlin bodisi absorbira ali adsorbira težke kovine iz talne raztopine ali onesnaženih vodotokov. Rastline za fitofiltracijo se običajno najprej zasadi v čisti vodi, da razvijejo močan koreninski sistem. Čisto vodo nato zamenjajo z onesnaženim vodnim virom z namenom prilagoditve rastline težjim pogojem za rast, nato rastline presadijo na onesnaženo območje, nazadnje rastline požanjejo in primerno odložijo (Wuana in Okieimen, 2011).

Čeprav se da kemijske spojine s težkimi kovinami v svoji sestavi do neke mere pretvoriti v manj strupene sestavine, težke kovine pri tem ne razpadajo in ostanejo prisotne v okolju. Razstrupljanje okolja s pomočjo rastlin ali fitoremediacija je najbolj obetajoč način reševanja posledic onesnaževanja s toksičnimi kovinami (Ambrožič Dolinšek, 2007).

Rastlinske čistilne naprave

Primerna rešitev pri reševanju okoljskih problemov so tudi rastlinske čistilne naprave. Slednje v kar se da veliki meri posnemajo naravne procese čiščenja oziroma obnove. Rastlinske čistilne naprave lahko izboljšajo kakovost tal in tudi vode (rastlinski čistilni otoki na jezerih, ribnikih,...). Slednje jim uspe s pomočjo bioloških in fizikalno-kemijskih procesov, ki se naravno pojavljajo v močvirskih okoljih.

Mikroorganizmi, ki živijo na vodnih rastlinah in substratu, pretvarjajo organsko snov in gnojila v onesnaženi vodi ali talni raztopini v hranilno snov. Rastline, uporabljene v rastlinski čistilni napravi, so tako dejavne pri odvzemu razpoložljivega dušika, fosforja, težkih kovin in tudi drugih spojin iz onesnažene vode ali kontaminirane talne raztopine. Ob pravilnem vzdrževanju in upravljanju so rastlinske čistilne naprave učinkovite, zanesljive in poceni tehnologija (Vrhovšek in Vovk Korže, 2007).

Rastlinske čistilne naprave sestavljajo vodni zadrževalniki, naprave za mehansko predčiščenje, sedimentacijski bazen in sistem gred, lahko pa tudi bazen, ki omogoča večnamensko rabo vode. Zaradi koreninskega sistema vlagoljubnih rastlin in mikroorganizmov je v substratu ugodna struktura rizosfere (sloj tal, preprečen s koreninami rastlin, ki je pri čiščenju še posebej učinkovit) (Vrhovšek in Vovk Korže, 2007).

Ker so vinogradi trajni nasadi je obnova vinogradniških tal zahtevna, zasaditev rastlin za remediacijo pa zahteva tehten razmislek. Za obnovo – remediacijo pridejo v poštev predvsem imobilizacijske tehnike solidifikacije oziroma stabilizacije, kjer onesnaženim tlom dodajamo bodisi organska vezivna sredstva, kot sta kompost in gnoj ali anorganska vezivna sredstva - bioogljje, apno, zeolit ali glino (Wuana in Okieimen, 2011).

Trajnostno kmetovanje je eden izmed odgovorov na ekološke probleme sodobnega sveta

Razumevanje agroekosistemov je ključnega pomena. Vrsta raziskav potrjuje prednost ekološkega kmetijstva pred konvencionalnim. Dokazana je izboljšana rodovitnost tal in večja biotska raznovrstnost v ekološko obdelanih tleh, kar zagotavlja manjšo odvisnost od zunanjih dejavnikov. Trajnostno kmetovanje poleg ekoloških prednosti praviloma zagotavlja tudi bolj usklajeno razmerje med ponudbo in povpraševanjem. Pridelovanje, povezano z ekološkim kmetovanjem, je navadno delovno intenzivnejše od pridelovanja v konvencionalnem kmetijstvu. To pa spodbuja zaposlovanje na podeželju, predvsem pa zagotavlja obstoj manjših kmetij (Samec, 2014).

Varovanje kmetijskih zemljišč odraža zrelost družbe in sposobnost medresorskega dialoga (Vrščaj, 2010). Zagotovitev gospodarne in okolju prijazne rabe zemljišč je osnova lastne prehranske varnosti, zagotavljanja varne in kakovostne hrane z lokalno oskrbo in pomemben prispevek h kakovosti življenja slovenskega prebivalstva (Resolucija 2011).

Ugotovitve in razprava

Razumevanje kmetijskih ekosistemov je ključnega pomena. Dejstvo je, da intenzivni način kmetovanja predstavlja potencialno nevarnost onesnaženja okolja, kar ogroža zdravje živali in ljudi. Avtorici v raziskavi slediva hipotezi, da lahko z določanjem vsebnosti cinka, ki je sestavni del fitofarmaceutskih pripravkov uporabljanih v vinogradništvu, sledimo onesnaženju s to težko kovino v ekosistemu vinograda. Kontaminacijo tal v vinogradih s cinkom povzroča uporaba FFS, ki vsebujejo cink, predvsem fungicidov iz skupine ditiokarbamatov s cinkom in manganom. Uporabljena fitofarmacevtska sredstva so vsebovala do 17% Zn. V raziskavi je dokazano, da od celotne količine cinka v analiziranih vzorcih tal, rastline sprejmejo le 3 do 12% Zn. Celokupna vsebnost cinka v tleh analiziranih vinogradov je med 99 in 147 mg/kg, kar je od 5 do 7 krat več kakor v kontrolnih vzorcih tal. Letni vnos cinka v vinograd Orlica (Meranovo, Maribor) je 5,3 kg na površino vinograda, letni odvzem z vinom pa 12,5 g Zn. Z analizo vina odvzem cinka ni zajet v celoti, preostanek se nahaja v drožeh grozdja in ostalih delih vinske trte. Upoštevati velja še spiranje cinka v bližnje vodotoke, zato je raziskan vpliv intenzivne obdelave vinograda na nivo cinka v bližnjih površinskih vodah. Analiziran je sediment potoka Blažovnica pod vinogradom Orlica na Meranovem. Izkazalo se je, da je vsebnost cinka v sedimentu potoka pred vinogradom znatno nižja kot za vinogradom, zato je podan zaključek, da je naraščajoča vsebnost cinka posledica škropljenja vinogradov s FFS, ki vsebujejo cink. Z osredotočanjem na problematiko tal v vinogradu, občutljivost ravnovesja v antropogeno spremenjenem ekosistemu, kemizem cinka v tleh ter nenazadnje tudi s smernicami za obnovo onesnaženih tal je v monografiji celostno zaobjet trajnostno naravnan pogled na obravnavano tematiko. Rezultati raziskave so primerjani z dognanji raziskovalcev v svetovnem prostoru zato so predstavljena znanja izrazito aktualna.

Zahvala

Prijatelji, ne bojte se življenja! Kako dobro je živeti, kadar storiš kaj dobrega in resničnega.

Fjodor Mihajlovič Dostojevski

Recenzentoma dr. Tatjani Unuk z Univerze v Mariboru, Fakultete za kmetijstvo in biosistemske vede ter dr. Mitji Kolarju z Univerze v Ljubljani, Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo, velika hvala za vse dopolnitve in komentarje!

Hvala Agenciji za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije za sofinanciranje publikacije.

Srčna hvala Aleksandri Panič z Agencije za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije za čudovito podporo in pomoč!

Izjemna hvala izr. prof. dr. Boštjanu Brezovniku z Univerze v Mariboru, Pravne fakultete, predstojniku Univerzitetne založbe univerze v Mariboru za vso pomoč pri izdaji publikacije.

Jan Perša (Univerzitetna založba Univerze v Mariboru) – hvala za tehnično pomoč!

Iskrena hvala Simoni in Darku Saje za odličen natis.

Vsem prijateljem in sodelavcem - hvala!

Andreja Brezovnik - s hvaležnostjo hvala!

Najinima družinama srčna hvala!

Literatura

- Acuna-Avila, P.E., Vasquez-Murrieta, M.S., Hernandez, M.O.F., Lopez-Cortez, M.S., 2016. Relationship between the elemental composition of grapeyards and bioactive compounds in the Cabernet Sauvignon grapes *Vitis Vinifera* harvested in Mexico. *Food Chemistry*, 203: 79–85.
- Ambrožič, Š., Cvitanič, I., Dobnikar Tehovnik, M., Gacin, M., Grbovič, J., Jesenovec, B., Kozak Legiša, Š., Krajnc, M., Mihorko, P., Poje, M., Remec Rekar, Š., Rotar, B., Sodja, E. 2008. Kakovost voda v Sloveniji. Dobnikar Tehovnik, M. ur. Ljubljana, Agencija RS za okolje, 72 str.
- Ambrožič Dolinšek, J. 2007. Rastline in razstrupljanje okolja, onesnaženega s težkimi kovinami, *Proteus*, 70(2): 57-63.
- Ash, C., Vacek, O., Jakšik, O., Tejnecky, V., Drabek, O. 2012. Elevated Soil Copper Content in a Bohemian Vineyard as a Result of Fungicide Application. *Soil and Water Res.*, 7(4): 151–158.
- Barrow, N.J. 1986. Testing a mechanistic model. IV. Describing the effects of pH on zinc retention by soils. *European Journal of Soil Science*, 37(2): 295–302.
- Bergman, W. 1988. Ernährungsstörungen bei Kulturpflanzen, Gustav Fisher Verlag Stuttgart, Nemčija.
- Bora, F.D., Bunea, C.I., Rusu, T., Pop, N. 2015. Vertical distribution and analysis of micro-, macroelements and heavy metals in the system soil-grapevine-wine in vineyard from North-West Romania. *Chemistry Central Journal*, 9(19): 2–13.
- Bradl, H.B. 2004. Adsorption of metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277: 1–18.
- Brady, N.C., Weil, R.R. 2016. *The Nature and Properties of Soils* (15th Edition), Pearson AG, Švica. 912 str.
- Bravo, S., Amoros, J.A., Perez-de-los-Reyes, C., Garcia, F.J., Moreno, M.M. 2017. Influence of the soil pH in the uptake and bioaccumulation of heavy metals (Fe, Zn, Cu, Pb in Mn) and other elements (Ca, K, Al, Sr and Ba) in vine leaves, Castilla-La Mancha (Spain). *Journal of Geochemical Exploration*, 174: 79–83.

<https://doi.org/10.18690/978-961-286-025-7> ISBN 978-961-286-025-7

© 2017 Univerzitetna založba Univerze v Mariboru

Dostopno na: <http://press.um.si>.

- Breiter, H.P. 1997. Zink im Ökosystem Weinberg, Diplomsko delo, Univerza Karlsruhe, Nemčija.
- Bukovac, V. 2000. Vpliv uporabe organokovinskih fitofarmaceutskih pripravkov v plantažni proizvodnji na distribucijo in dinamiko cinka (Magistrsko delo, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo - Oddelek za analizo kemijo).
- Bukovac, V., Kerin, D. 2000. Distribution of zinc in vineyard areas treated with zinc containing phytopharmaceuticals, *Acta Chim. Slov.* 453–467.
- Bukovac, V. 2010. Copper and zinc accumulation in vineyard soils treated with Cu and Zn containing phytopharmaceuticals. *Sanitarno inženirstvo*, 4(1): 14–24.
- Chakraborty, R., Das, A.K., Cervera, M.L., de la Guardia, M. 1996. Literature study of microwave-assisted digestion using electrothermal atomic absorption spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 355: 99–111.
- Chapmann, H.D. 1973. Diagnostic criteria for plants and soils, Quality Print Co., Kalifornija, ZDA, 793 str.
- Dahlin, S., Witter, E., Martensson, A., Turner, A., Baath, A. 1997. Where is the limit? Changes in the microbiological properties of agricultural soils at low levels of metal contamination. *Soil. Biol. Biochem.*, 29: 1405–1415.
- Dhillon, S.K., Sinha, M.K., Randhawa, N.S. 1975. Chemical equilibria and Q/I relationship of zinc in selected alkali soils of Punjab, *J. Indian soc. Soil Sci.*, 23: 38–46.
- DIN 38414 Deutsche Norm. 1983. Schlamm und Sedimente (gruppe S), Teil 7.
- Direktiva evropskega parlamenta in sveta o določitvi okvira za varstvo tal in spremembi Direktive 2004/35/ES.
- Dudka, S., Adriano, D.C. 1995. Environmental Impacts of Metal Ore Mining and Processing: A Review. *J. Environ. Quality*, 26(3): 590–602.
- Duplay, J., Semhi, K., Errais, E., Imfeld, G., Babcsanyi, I., Perrone, T. 2014. Copper, zinc, lead and cadmium bioavailability and retention in vineyard soils (Rouffach, France): The impact of cultural practices. *Geoderma*, 230–231: 318–328.
- Fernández-Calviño, D., Pateiro-Moure, M., Nóvoa-Muñoz, J.C. Garrido-Rodríguez, B., Arias-Estévez, M. 2012. Zinc distribution and acid–base mobilisation in vineyard soils and sediments. *Science of The Total Environment*, 414: 470–479.
- Fitzpatrick, E.A. 1986. An Introduction to Soil Science, 2nd ed. XIII. Harlow, John Wiley. ZDA. 255 str.

- Fodor, F. 2002. Physiological responses of vascular plants to heavy metals. V: *Physiology and Biochemistry of metal toxicity and tolerance in plants*. Prasad, M.N.V., Strzalka, K. (ur.) Dordrecht, Kluwer Academic Publishers: 149–177.
- Gardiner, D.T. in Miller, R.W, 2004. *Soils in our Environment*, 10th ed. Pearson Education, Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 641 str.
- Hodgson, J.F., Lindsay, W.L., Trierweiler, J.F., 1966. Micronutrient cation complexing in soil solution. II. Complexing of zinc and copper in displacing solution from calcareous soil, *Soil sci. Soc. Amer. Proc.*, 30. 723–726.
- ISO 11466. 1995. International Standard: Soil quality – Extraction of trace elements soluble in aqua regia, 03-01.
- Kerin, D. 1966. *Agrokemijski priročnik*, Založba Obzorja Maribor, Slovenija, 328 str.
- Kerin, Ž., Štupar, J., Kerin, D. 1976. Kontaminacija sadnih sokov in vina s težkimi kovinami, Ugotavljanje težkih kovin železa, mangana, cinka, bakra, svinca, kadmija v sadnih sokovih in vinih na Slovenskem. Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Zavod za sadjarstvo Maribor, RSS, Maribor.
- Kerin, Ž., Štupar, J., Kerin, D. 1980. Kontaminacija sadnih sokov in vina s težkimi kovinami – cink, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Ljubljana, Slovenija.
- Kloke, A. 1973. Lead-Zinc-Cadmium-Enrichment in Soils and Plants, *VDI-Berichte* 203, Duesseldorf, Nemčija.
- Lazarini, F., Brenčič, J. 1984. *Splošna in anorganska kemija*. DZS, Ljubljana, Slovenija, 557 str.
- Leskošek, M., Vršič, S. 1999. *Smernice za strokovno utemeljeno gnojenje*, 2.del, Vinogradništvo, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Ljubljana, Slovenija, 28 str.
- Leštan, D. 2010. Remediacija zemljine na območju stare Cinkarne v celju; Onesnaženost okolja in naravni viri kot omejitveni dejavnik razvoja v Sloveniji – modelni pristop za degradirana območja. Zbornik 1. Konference. Inštitut za okolje in prostor, Celje, 161–169.
- Lovrenčak, F. 2006. Prst – nenadomestljiv naravni vir. *Geografski obzornik* 53(1): 4–7.
- Maček, J., Kač, M. 1990. *Kemična sredstva za varstvo rastlin*, Kmečki glas, Ljubljana, 500 str.
- Marks, A. 2007. Micronutrients for Healthy Grape Vines - Magnesium and Zinc. *Orchard and Vine Magazine*. Spletni vir: <http://www.farmwest.com/micronutrients-for-healthy-grape-vines-magnesium-and-zinc-2007>.
- Matei, N., Popescu, A., Miresan, H., Pavalache, G. 2015. Determination of Cu and Zn in samples of grape and soil from murfatlar vineyard. *Journal of Science and Arts*, 2(31): 175–180.

- Medmrežje: <http://www.arso.gov.si/vode/podzemne%20vode/> (13.3.2017)
- Medmrežje: <http://www.kis.si/eTla> (13.3.2017)
- Mengel, K., Kirkby, E.A. 1987. Principles of Plant Nutrition. 4th Edition. International Potash Institute, IPI, Bern, Švica, 685 str.
- Mihelič, R., Čop, J., Jakše, M., Štampar, F., Majer, D., Tojnko, S., Vršič, S. 2010. Smernice za strokovno utemeljeno gnojenje. Ljubljana: Ministrstvo za kmetijstvo, gozdarstvo in prehrano, 36–37.
- Mirlean, N., Roisenberg, A., Chies, J.O. 2007. Metal contamination of vineyard soils in wet subtropics (southern Brazil). *Environmental Pollution*, 149: 10–17.
- Norvell, W.A., Lindsay, W.L. 1972. Reactions of DTPA chelates of iron, zinc, copper and manganese with soils. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.*, 36: 778–783.
- ÖNORM L 1057, 1993. Probenahme von wein- und obstbaulich genutzten Böden und Böden von Baumschulen, Österreichisches Normungs-institut, Dunaj, Avstrija.
- ÖNORM L 1083, 1989. Chemische Bodenuntersuchungen, Bestimmung der Acidität, Österreichisches Normungs-institut, Dunaj, Avstrija.
- Pfulb, K., Wiechens, E., Scholl, W. 1975. Neue grenzwerte für die Beurteilung des Nährstoffgehaltes von Weinbergböden und Empfehlungen für die Düngung, LUFA, Karlsruhe-Durlach, Nemčija.
- Pirc Velkavrh, A. 1999, *Okolje v Sloveniji 1996*. Ministrstvo za okolje in prostor, Uprava RS za varstvo narave, Ljubljana, Slovenija, 41 str.
- Prasad, R., Power, J.F. 1997. *Soil Fertility Management for Sustainable Agriculture*. Lewis Publishers, New York, ZDA, 356 str.
- Preston, W., Silva da, Y.J.A.B., Nascimento do, C.W.A., Cunha da, K.P.V., Silva, D.J., Ferreira, H.A. 2016. Soil contamination by heavy metals in vineyard of a semiarid region: An approach using multivariate analysis. *Geoderma regional*, 7: 357–365.
- Ramos, M.C., Lopez-acevedo, M. 2004. Zinc levels in vineyard soils from the Alt Penedes-Anoia region (NE Spain) after compost application. *Advances in Environmental Research*, 8: 687–696.
- Resolucija o strateških usmeritvah razvoja slovenskega kmetijstva in živilstva do leta 2020 – »Zagotovimo si hrano za jutri« (ReSURSKŽ). 2011. Uradni list Republike Slovenije. Ljubljana, 21(25): 3284–3294.
- Riepert, F., Steindl, A., Eibach, R., Maixner, M., Reichmut, C., Strassmeyer, J., Strumpf, T. 2010. Monitoring of total contents of copper in organically and conventionally managed soils. Part 1: Study plan and

- preliminary sampling of copper and other anthropogenic induced heavy metal contents in vineyard soils. *Journal fuer Kulturpflanzen*, 62(2): 42–50.
- Rieuwerts, J.S., Thornton, I., Farago, M.E., Ashmore, M.R. 1998. Factors influencing metal bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 10: 61–75.
- Rödinger-Streubel, S. 1997. *Gesund durch Mineralstoffe und Spurenelemente*, Mosaik Verlag GmbH, Muenchen, Nemčija.
- Rogiers, S.Y., Greer, D.H., Hatfield, J.M., Orchard, B.A., Keller, M. 2006. Mineral sinks within ripening grape berries (*Vitis vinifera* L.). *Vitis*, 45 (3): 115–123.
- Rusjan, D., Strlič, M., Pucko, D., Šelih, V.S., Korošec-Koruza, Z. 2007. Težke kovine v slovenskih vinogradih (predavanje v okviru Vinarskega dne Strokovnega društva vinogradnikov in vinarjev Slovenije)
- Samec, R. 2014. Globalni pogled na trajnostno upravljanje kmetijskih zemljišč v Sloveniji. Magistrsko delo. Maribor, Univerza v Mariboru, Fakulteta za kmetijstvo in biosistemske vede.
- Santiago-Martín, A., Vaquero-Perea, C., Valverde-Asenjo, I., Quintana Nieto, J.R., González-Huecas, C., Lafuente, A.L., Cueva, A.V. 2016. Impact of vineyard abandonment and natural recolonization on metal content and availability in Mediterranean soils. *Science of The Total Environment*, 551–552: 57–65.
- Santos dos, G.C.G., Valladares, G.S., Abreu, C.a., Camargo de, O.A., Grego, C.R. 2013. Assesment of Copper and Zinc in Soils of a Vineyard Region in the State of Sao Paulo, Brazil. *Applied and Environmental Soil Science*, 1–10.
- Šečerov, V. 1973. Odredjivanje olova i cinka u zemljištima kontaminiranih zona, Diplomski rad, Tehnološki fakultet sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, Hrvaška.
- Sinha, M.K., Dhillon, S.K., Dhillon, K.S. 1977. Zinc chelate reactions in alkaline soils. *Aust. J. Soil Res.*, 15: 103–113.
- Stephan, C.H., Courchesne, F., Hendershot, W.H., McGrath, S.P., Chaudri, A.M., Sappin-Didier, V., Sauve, S. 2008. Speciation of zinc in contaminated soils. *Environmental Pollution*, 155: 208–216.
- Svete, P., Milačič, R., Pihlar, B. 1998. Določanje vodotopnega Zn, Pb in Cd v tleh – optimizacija ekstrakcijskega postopka, Zbornik referatov s posvetovanja Slovenski kemijski dnevi, 53–59.
- Šajn, R. 1998. Geokemične lastnosti urbanih sedimentov na ozemlju Slovenije (Doktorsko delo, Univerza v Ljubljani, Naravoslovno tehniška fakulteta - Oddelek za geologijo).

- Šečerov, V. 1973. Odredjivanje olova i cinka u zemljištima kontaminiranih zona. Diplomski rad. Tehnološki fakultet sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, Hrvatska.
- Tematska strategija za varstvo tal, 2004. Medmrežje: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/SL/TXT/?uri=CELEX%3A52006DC0231> (28.2.2016)
- Tiecher, T.L., Ceretta, C.A., Tiecher, T., Ferreira, P.A.A., Nicoloso, F.T., Soriani, H.H., Rossato, L.V., Mimmo, T., Cesco, S., Lourenzi, C.R., Giachini, A.J., Brunetto, G. 2016. Effects of zinc addition to a copper-contaminated vineyard soil on sorption of Zn by soil and plant physiological responses. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 129: 109–119.
- Uradni list RS. 1996. Št. 68/96. Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh, str. 57–73.
- Vidic, N., Prus, T., Grčman, H., Zupan, M., Lisec, A., Kralj, T., Vrščaj B., Ruprecht, J., Šporar, M., Suhadolc, M., Mihelič, R., Lobnik, F. 2015. Tla Slovenije s pedološko karto v merilu 1:250000 = Soils of Slovenia with soil map 1:250000. Evropska komisija, Skupni raziskovalni center (JRC) = European Commission Joint Research Centre (JRC) : Publications Office of the European Union, Luxembourg, 152 str.
- Vitanović, E., Vidaček, Ž., Katalinić, M., Kačić, S., Miloš, B. 2008. Copper, iron and zinc in surface layer of Primošten vineyard soils. VIIth International terroir Congress. Forschungsanstalt Agroscope Changins-Wädenswil, Švica.
- Vollmer, G. in sod. 1990. *Lebensmittelführer Obst, Gemüse, Getreide, Brot, Wasser, Zusätze, Rückstände*, (Georg Thieme Verlag, Stuttgart).
- Vovk Korže, A. 2007. Vloga prsti v ekosistemu, *Dela* 28: 107–119.
- Vrhovšek, D., Vovk Korže, A. 2007. Ekoremediacije. Maribor, Univerza v Mariboru Filozofska fakulteta, Mednarodni center za ekoremediacije, Limnos d.o.o., 130 str.
- Vrščaj, B. 2010. Varovanje kmetijskih zemljišč in racionalna raba prostora sta osnova trajnostnega razvoja. Varovanje tal. Kmetijski inštitut Slovenije. V: *Strokovni nasveti*. Kmečki glas, 67(4): 8–9.
- Vršič, S., Lešnik M. 2005. Vinogradništvo. Ljubljana, Kmečki glas, 178–196.
- Wuana, R.A., Okieimen, F.E. 2011. Heavy metals in contaminated soils: A review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *ISRN Ecology*, 20 str.

Priloge

Kazalo slik

Slika 1	Gnojenje vinogradniških tal predstavlja kontinuiran vir onesnaženja (<i>Foto: Vesna Bukovac</i>)	2
Slika 2	Bakreni pripravki se v vinogradništvu uporabljajo že preko 100 let (<i>Foto: Vesna Bukovac</i>)	4
Slika 3	Primer umetnega ekosistema (<i>Foto: Andrej Bukovac</i>)	7
Slika 4	Plast rodovitnih tal je razmeroma tanka (<i>Foto: Mateja Muršec</i>)	9
Slika 5	Povezanost hranil iz talne raztopine z ostalimi komponentami tal (<i>Ilustracija: Mateja Muršec</i>)	11
Slika 6	Rigolana tla (<i>Foto: Mateja Muršec</i>)	13
Slika 7	Vsebnost organske snovi vpliva na strukturo tal (levo - oreškasta in poliedrična ter desno - mrvičasta struktura) (<i>Foto: Vesna Bukovac</i>)	14
Slika 8	Vnos onesnažil na kmetijska tla v obliki gnojil ali FFS (<i>Foto: Andrej Bukovac</i>)	17
Slika 9	Porazdelitev cinka v tleh na ozemlju Slovenije (n=2500) (<i>Vir: Šajn, 1998, z dovoljenjem</i>)	21
Slika 10	V Sloveniji pijemo vodo odlične kvalitete. Varujmo ta privilegij (<i>Foto: Vesna Bukovac</i>)	27
Slika 11	Vinograd Orlica na Meranovem, Pohorje. (<i>Vir: http://www.kis.si/eTLA</i>)	32
Slika 12	Vinograd Kalvarija nad Mariborom; zgornja puščica označuje mesto vzorčenja za vzorec Kalvarija 2, spodnja puščica označuje mesto vzorčenja za vzorec Kalvarija 3. (<i>Vir: http://www.kis.si/eTLA</i>)	32
Slika 13	Primerjava vsebnosti celokupnega, AL-, EDTA- in ionsko izmenljivega ter vodotopnega cinka v analiziranih vzorcih tal (mg/kg)	44
Slika 14	Odvisnost celokupne vsebnosti cinka od pH vrednosti tal; ordinatna os levo - pH vrednost, ordinatna os desno - celokupna vsebnost cinka (mg/kg)	45
Slika 15	Odvisnost vsebnosti AL- izmenljivega cinka od pH vrednosti tal; ordinatna os levo - pH vrednost, ordinatna os desno - vsebnost AL- izmenljivega cinka (mg/kg)	46
Slika 16	Odvisnost vsebnosti EDTA- izmenljivega cinka od celokupne vsebnosti cinka v vzorcih tal vinograda Kalvarija.	47
Slika 17	Odvisnost vsebnosti AL- izmenljivega cinka od celokupne vsebnosti cinka v vzorcih tal vinograda Kalvarija.	48
Slika 18	Vsebnost AL-izmenljivega cinka in fosforja v talnih vzorcih. Razmerje P/Zn.	49
Slika 19	Primerjava vsebnosti cinka v tleh na območju slovenskega podeželja (<i>Vir: Šajn, 1998</i>) s trendi vsote pesticidov v podzemnih vodah (<i>Vir: ARSO, 2012</i>)	58

Kazalo tabel

Tabela 1	Vsebnost cinka v vzorcih vinogradniških tal (mg/kg)	5
Tabela 2	Vrednotenje kislosti tal (<i>Vir: Mihelič in sod., 2010</i>)	11
Tabela 3	Najpomembnejši antagonizmi (<i>Vir: Leskošek in Vršič, 1999</i>)	21
Tabela 4	Vsebnost cinka v mineralnih gnojilih (<i>Vir: Kerin in sod., 1976</i>)	22
Tabela 5	Vsebnost cinka v nekaterih FFS in foliarnih gnojilih (<i>Vir: Bergman, 1988</i>)	23
Tabela 6	Založenost tal z EDTA izmenljivim cinkom (<i>Vir: Kerin in sod., 1976</i>)	23
Tabela 7	Priporočene dnevne količine cinka za ljudi (<i>Vir: Rödinger-Streubel, 1997</i>)	25
Tabela 8	Delovno območje, meja zaznavnosti in meja določljivosti za uporabljene metode določanja Zn in P	38
Tabela 9	Ponovljivost metode določanja celokupne vsebnosti Zn v standardnem referenčnem materialu SRM 2709	38
Tabela 10	Vsebnost prostih karbonatov in pH vrednost talnih vzorcev	39
Tabela 11	Primerjava določenih vrednosti za Zn s certificiranimi vrednostmi za SRM 2709	40
Tabela 12	Vsebnost Zn v talnih vzorcih po mikrovalovnem razkroju v zlatotopki ter po popolnem kislinsem razkroju v mikrovalovni peči, določana s FAAS, n=5.	41
Tabela 13	Vsebnosti AL-, EDTA- in ionsko izmenljivega ter vodotopnega cinka v analiziranih vzorcih tal, določane s FAAS, n=5.	42
Tabela 14	Delež rastlinam dostopnega cinka glede na celokupno vsebnost cinka v talnih vzorcih	43
Tabela 15	Vsebnost fosforja in cinka v AL-ekstraktih talnih vzorcev in razmerje P/Zn	49
Tabela 16	Mejne vrednosti za določitev vsebnosti cinka v vinogradniških tleh v odvisnosti od vsebnosti fosforja (<i>Vir: Pfulb in sod., 1975</i>)	50
Tabela 17	Vsebnost AL- izmenljivega cinka in fosforja v tleh obravnavanih vinogradov	50
Tabela 18	Varstvo vinograda Orlica v aktualnem letu raziskave	51
Tabela 19	Vsebnost cinka v FFS razpršenem po tleh vinograda, zbranem na filter papirju	52
Tabela 20	Vsebnost celokupnega in vodotopnega cinka v fungicidih Antracol in Dithane M-45 ter v foliarnem gnojilu Oligogreen	53
Tabela 21	Vsebnost cinka v FFS uporabljenih za letno varstvo vinograda Orlica	54
Tabela 22	Vsebnost cinka v nekaterih FFS in foliarnih gnojilih	55
Tabela 23	Vsebnost cinka v sedimentu potoka Blažovnica na Meranovem, Pohorje; vzorčeno na različnih zajemnih mestih	56

Univerza v Mariboru

Fakulteta za kmetijstvo
in biosistemske vedePivola 10
2311 Hoče, Slovenija

Pivola, 22.4.2016

Izr. prof. dr. Tatjana Unuk

Katedra za sadjarstvo in predelavo sadja

Zadeva: Recenzija monografskega dela – Sledenje onesnaženja s cinkom v ekosistemu vinograda

Po pregledu monografskega dela z naslovom »**Sledenje onesnaženja s cinkom v ekosistemu vinograda**«, avtoric Vesne Weingerl in Mateje Muršec, podajam naslednjo oceno:

1. Oblikovne značilnosti

Predloženo monografsko delo je urejeno in strukturirano skladno z akti FKBV o oblikovanju znanstvene monografije. Ima ustrezen obseg strani in je ustrezno opremljeno z rezultati lastnih raziskav avtoric. Opravljena je kritična primerjalna analiza z drugimi avtorji podobnih raziskav.

2. Kakovost jezika

Jezikovno zelo kakovostno besedilo predložene znanstvene monografije predstavlja prispevek k razvoju strokovnega izrazoslovja na področju raziskovanja kmetijskih znanosti.

3. Strokovnost in znanstvena kakovost

Avtorici na podlagi večletnega raziskovalnega dela in objav v priznanih mednarodnih revijah, v monografskem delu transparentno predstavljata povezavo med vlogo tal v ekosistemu in sledenjem onesnaženja s cinkom, ki izhaja iz uporabe organokovinskih fitofarmaceutskih pripravkov, ki se v vinogradništvu veliko uporabljajo. V monografiji predstavljeno dejstvo, da je onesnaženje s fitofarmaceutskimi pripravki mogoče slediti preprosto z določanjem vsebnosti cinka, ki je sestavni del aktivne substance teh pripravkov, je izrazito aktualno. Predloženo monografsko delo predstavlja pomemben prispevek na področju interdisciplinarne znanosti.

Na podlagi pregleda dela ocenjujem, da predložena monografija ustreza vsem zahtevanim kriterijem, zato priporočam, da pristojni organi FKBV delu »**Sledenje onesnaženja s cinkom v ekosistemu vinograda**« priznajo status znanstvene monografije in mu dajo ustrezno podporo za natis.

Strokovna recenzentka: izr. prof. dr. Tatjana Unuk

www.fkbv.um.si | fkbv@um.si | t +386 2 320 90 00 | f +386 2 616 11 58 | fr: 01100 6090126312 | id ddv: SI 716 74705

Univerza
v Ljubljani

Fakulteta *za kemijo*
in kemijsko tehnologijo

p.p.537, Večna pot 113
1001 Ljubljana
telefon: 01 4798 000
faks: 01 2419 144
www.fkkt.uni-lj.si

Zadeva: Strokovna recenzija monografije

Opravljena je bila recenzija monografije: Sledenje onesnaženja s cinkom v ekosistemu vinograda, avtoric dr. Vesne Weingerl in dr. Mateje Muršec iz Fakulteta za kmetijstvo in biosistemske vede Univerze v Mariboru.

Vsebina dela ustreza profilu monografije saj celostno predstavlja problematiko onesnaženja s cinkom v izbranem ekosistemu – vinogradu. V uvodnem delu obravnava predvsem kemizem, degradacijo in onesnaženje tal. Osrednji del monografije avtorici posvetita problematiki težkih kovin in drugih toksičnih analitov v ekosistemi. Sledi obravnava kemizma cinka, analize metode za njegovo določanje oziroma sledenje. Monografija pregledno povzema spoznanja iz strokovne in znanstvene literature, ki jih avtorici ustrezno dopolnjujeta s svojimi dognanji in raziskavami na področju. V sklepnem delu avtorici obravnavata še pravni vidik in pravne podlage za varovanje tal, predstavita pa tudi nekaj primerov dobre prakse za ustrezno čiščenje ekosistemov in trajnostno kmetovanje.

Monografija je interdisciplinarno zasnovana, ustrezno strukturirana (15 poglavij, 27 slik, 11 tabel, 45 citiranih virov, 84 strani), prinaša številna nova spoznanja in nakazuje možnosti za praktično uporabo na različnih področjih (agronomija, pedologija, kemija, biologija, itd), kar je dobra osnova za podobne prihodnje raziskave.

Vsebina, vsa spoznanja in metodologija, kakor tudi jezikovno izražanje v monografiji je ustrezno in razumljivo, zato menim, da predloženo delo ustreza statusu znanstvene monografije in njeno izdajo podpiram.

S spoštovanjem in lep pozdrav!

Recenzent: doc dr. Mitja Kolar
Katedra za analizno kemijo, FKKT ULJ

Ljubljana, 25. 4. 2016

SLEDENJE ONESNAŽENJA S CINKOM

V EKOSISTEMU VINOGRADA

Nova paradigma v znanosti temelji na trajnostnem razvoju, interdisciplinarnosti, razvoju uporabnih znanj, družbeni heterogenosti in odgovornosti. K rešitvam konkretnih okoljskih problemov je smiselno pristopiti celostno, kajti izraz okolje ne zajema le pojma narava temveč tudi vse dejavnike, ki vplivajo na življenje posameznika. Naravni viri, vrednote, proizvodnja, izvajanje storitev in blaginja posameznika so povezani v neločljivo celoto. V zgodovini človeštva so bila rodovitna tla in voda zmeraj v središču pozornosti. Zaradi velikega pomena vloge tal v ekosistemu je izobraževanje za ohranjanje tal izrednega pomena.

V monografiji je na zadosten in potrebno celovit način predstavljena problematika sledenja težke kovine - cinka, ki se v ekosistem vinograda vnaša z uporabo organokovinskih fitofarmaceutskih pripravkov. Cink je sestavni del aktivne komponente Antracol-a, ki se v vinogradništvu veliko uporablja kot kontaktni fungicid. Raziskava potrjuje, da je povečana vsebnost cinka v vinogradniških tleh v glavnem posledica dolgoletne uporabe organokovinskih fitofarmaceutskih pripravkov. Z osredotočanjem na problematiko tal v vinogradu, občutljivost ravnovesja v antropogeno spremenjenem ekosistemu, kemizem cinka v tleh ter nenazadnje tudi s smernicami za obnovo onesnaženih tal je v monografiji celostno zaobjet trajnostno naravnan pogled na obravnavano tematiko. Rezultati raziskave so primerjani z dognanji raziskovalcev v svetovnem prostoru zato so predstavljena znanja izrazito aktualna.

Z zavedanjem o naravnem krogotoku vnesenih snovi v tla in prehajanju le-teh v prehranjevalno verigo, želi vsebina monografije nagovoriti cenjeni avditorij o pomembnosti sledenja onesnaženja v okolju in nujnosti takojšnjega ukrepanja.