

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
GEOTEHNIČKI FAKULTET

ZORAN BAJSIĆ, INES DOBROTIĆ

UKLANJANJE TEŠKIH METALA IZ TLA FITOREMEDIJACIJOM UZ  
POMOĆ SAMONIKLIH BILJAKA NA PODRUČJU GRADA  
VARAŽDINA

VARAŽDIN, 2014.

Ovaj rad izrađen je na Geotehničkom fakultetu, Sveučilišta u Zagrebu u okviru projekta „Uklanjanje teških metala fitoremedijacijom na području Varaždina i okolice“ koji je financirala Varaždinska županija i Grad Varaždin, pod vodstvom doc.dr.sc. Zvezdane Stančić i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini2013./2014.

## Sadržaj rada

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO .....	2
2.1. Teški metali .....	2
2.1.1. Kadmij (Cd) .....	3
2.1.2. Bakar (Cu) .....	4
2.1.3. Željezo (Fe) .....	5
2.1.4. Mangan (Mn) .....	6
2.1.5. Nikal (Ni) .....	7
2.1.6. Olovo (Pb) .....	8
2.1.7. Cink (Zn) .....	9
2.2. Fitoremedijacija .....	10
2.3. Odabir biljnih vrsta .....	11
2.3.1. Maslačak ( <i>Taraxacum officinale</i> agg.) .....	11
2.3.2. Uskolisni trputac ( <i>Plantago lanceolata</i> L.) .....	13
2.3.3. Bijela djetelina ( <i>Trifolium repens</i> L.) .....	14
3. MATERIJALI I METODE .....	16
3.1. Područje istraživanja .....	16
3.1.1. Postaja 1 .....	17
3.1.2. Postaja 2 .....	17
3.1.3. Postaja 3 .....	18
3.1.4. Postaja 4 .....	19
3.1.5. Postaja 5 .....	19
3.1.6. Postaja 6 .....	20
3.1.7. Postaja 7 .....	21
3.1.8. Postaja 8 .....	21
3.1.9. Postaja 9 .....	22
3.1.10. Postaja 10 .....	23
3.1.11. Postaja 11 .....	23
3.1.12. Postaja 12 .....	24
3.1.13. Postaja 13 .....	25
3.1.14. Postaja 14 .....	25
3.1.15. Postaja 15 .....	26
3.1.16. Postaja 16 .....	27

3.2. Terensko prikupljanje i priprema uzoraka za laboratorijske analize.....	28
3.3. Laboratorijske analize .....	29
3.3.1. Priprema uzoraka tla .....	30
3.3.2. Priprema uzoraka biljnog materijala.....	31
3.3.3. Zlatotopka .....	32
3.3.4. Atomska apsorpcijska spektroskopija (AAS).....	32
3.3.5. Mjerenje $pH_V$ i $pH_{KCl}$ tla.....	33
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	34
4.1. Vrijednosti teških metala u tlu i pH vrijednosti tla .....	34
4.2. Vrijednosti teških metala u biljnom materijalu .....	39
4.2.1. Vrijednosti teških metala izmjerene u uzorcima maslačka .....	39
4.2.2. Vrijednosti teških metala izmjerene u uzorcima uskolisnog trputca .....	41
4.2.3. Vrijednosti teških metala izmjerene u uzorcima bijele djeteline .....	43
4.3. Usporedba fitoakumulacijskog koeficijenta biljnih vrsta za pojedine teške metale.....	44
4.3.1. Fitoakumulacijski koeficijent biljnih vrsta za kadmij (Cd) .....	45
4.3.2. Fitoakumulacijski koeficijent biljnih vrsta za bakar (Cu).....	46
4.3.3. Fitoakumulacijski koeficijent biljnih vrsta za željezo (Fe).....	48
4.3.4. Fitoakumulacijski koeficijent biljnih vrsta za mangan (Mn).....	50
4.3.5. Fitoakumulacijski koeficijent biljnih vrsta za nikal (Ni) .....	52
4.3.6. Fitoakumulacijski koeficijent biljnih vrsta za olovo (Pb) .....	54
4.3.7. Fitoakumulacijski koeficijent biljnih vrsta za cink (Zn).....	56
5. ZAKLJUČCI.....	61
6. ZAHVALE.....	64
7. LITERATURA.....	65
8. SAŽETAK .....	71
9. SUMMARY .....	72

## 1. UVOD

Sve veće onečišćenje okoliša povezano je s porastom broja stanovništva, razvojem industrije i urbanizacijom. Posebnu pozornost potrebno je pridati teškim metalima koji dospijevaju u okoliš kao posljedica antropogenog utjecaja. Kao najčešći antropogeni izvori onečišćenja tla teškim metalima ističu se metalurška, metaloprerađivačka i elektronička industrija, rudarenje, postrojenja za obradu otpadnih voda, odlagališta otpada, poljoprivredna gnojiva, pesticidi, izgaranje fosilnih goriva i onečišćenje cestovnim prometom (Bašić, 2009; Lončarić *et al.*, 2012). Teški metali u tlu iznad određenih koncentracija ograničavaju upotrebu tla u poljoprivredi, opskrbu pitkom vodom i korištenje prirodnim izvorima. Osim negativnog utjecaja na sve sastavnice okoliša, teški metali mogu imati negativan utjecaj i na ljudsko zdravlje (WHO, 1997).

Primjenom raznih tehnika sanacije onečišćenog tla moguće je povratiti prvobitnu funkciju tla. Uz relativno skupe kemijske i fizikalne metode sanacije tla, koje uzrokuju ireverzibilne promjene tla i pridonose uništenju biološke raznolikosti tla, sve više se teži korištenju bioloških metoda sanacije tla. Jedna od bioloških metoda sanacije onečišćenog tla je fitoremedijacija, koja uključuje upotrebu određenih biljnih vrsta koje posjeduju fitoakumulacijski potencijal raznih onečišćivala. Upotrebom fitoremedijacije ne utječe se na plodnost tla i na živi svijet u tlu (Willey, 2007; Tsao, 2003).

Ciljevi ovoga rada bili su:

- istražiti fitoakumulacijski potencijal najčešćih samoniklih biljaka kao što su maslačak (*Taraxacum officinale* agg.), uskolisni trputac (*Plantago lanceolata* L.) i bijela djetelina (*Trifolium repens* L.) za sljedeće teške metale: kadmij (Cd), bakar (Cu), željezo (Fe), mangan (Mn), nikal (Ni), olovo (Pb) i cink (Zn);
- odrediti sadržaj istih teških metala u tlu na području grada Varaždina.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Teški metali

Teški metali imaju višestruku važnost. Oni predstavljaju značajnu sirovinu za brojne industrijske grane. U povećanim koncentracijama su štetni za okoliš i spadaju u onečišćivala. Neki od njih su u malim količinama neophodni za metabolizam živih organizama. Međutim svi teški metali su iznad određenih vrijednosti toksični za žive organizme te izazivaju razna oštećenja i bolesti živih organizama, a u slučajevima ekstremnih emisija u okoliš i smrt (WHO, 1997). Porijeklo teških metala u tlu je različito. Može biti geogeno, kada teški metali u tlo dospijevaju trošenjem matične stijene ili njihovo porijeklo u tlu može biti pod utjecajem čovjeka (antropogeno i imisijsko), a u tom slučaju se najčešće radi o onečišćenju. U površinski sloj tla mogu dospjeti i preko biljaka koje usvajaju teške metale iz dubljih slojeva tla i deponiraju ih u pliće slojeve tla (Lasat, 2002).

U tlu se teški metali vezuju na adsorpcijski kompleks ili se nalaze u ionskom obliku u otopini tla. Biljci su pristupačni iz vodene otopine ili vezani na adsorpcijskom kompleksu tla. Sposobnost sorpcije iona nekog metala najviše ovisi o obliku u kojem se nalazi u tlu, a manje o njegovoj količini. Sposobnost akumulacije pojedinih teških metala različita je kod različitih biljnih vrsta (Lasat, 2002).

U daljnjem tekstu dati su detaljni opisi teških metala koji su određivani u uzorcima tla i biljnog materijala, a podaci su preuzeti iz knjiga: Sanacija onečišćenog tla (Kisić, 2012) i Geokemijski atlas Republike Hrvatske (Halamić i Miko, 2009). Maksimalne dopuštene količine teških metala u tlima navedene su prema podacima iz Pravilnika o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 09/14).

### 2.1.1. Kadmij (Cd)

- Uloga u živim organizmima: nije biogeni element.
- Toksičnost: kadmij je jedan od najopasnijih teških metala zbog visoke topljivosti i sposobnosti brzog i lakog prijelaza iz tla u biljku te dalje u hranidbeni lanac. Za čovjeka je kadmij toksičan u vrlo malim količinama.
- Antropogeni izvori u tlu: depozicija iz zraka; izgaranje fosilnih goriva; spaljivanje otpada; industrija plastičnih masa, bojila, legura; eksplozivna sredstva; akumulatori; talionice ruda cinka, bakra i olova; kompost od gradskog smeća i mulja; fosforna gnojiva; pesticidi; vapno.
- Prirodni izvori u tlu: najčešći je u obliku kadmijeva oksida (CdO), kadmijeva hidroksida (Cd(OH)<sub>2</sub>), kadmijeva sulfida (CdS), kadmijeva klorida (CdCl<sub>2</sub>) ili kadmijeva sulfata (CdSO<sub>4</sub>). U tlu može biti u elementarnom stanju ili kao Cd<sup>2+</sup> ion u otopini tla. Može biti i vezan u mineralnim fazama prisutnim u tlu ili organskim spojevima.
- Topljivost: ima visoku topljivost. Tla s nižom pH reakcijom (<5) i malo organske tvari slabo vežu kadmij pa se kadmijevi ioni pojavljuju u otopini tla odakle ih biljke lako mogu primiti. Suprotno tome, tla neutralne i alkalne reakcije i sa znatnim sadržajem organske tvari (>5%) jako vežu kadmij.
- Količine u tlu: u Podravini su registrirana lokalna obogaćenja tala kadmijem. Raspon izmjerenih koncentracija kreće se od 0,2 do 7,1 mg/kg s medijanom od 0,2 mg/kg. Povećane koncentracije kadmija registrirane su u tlima na poplavnim područjima Drave, Dunava i dijela Mure. Uzrok tome su poplavne vode koje su onečišćene kadmijem na području Slovenije i Austrije. Na području Varaždina koncentracije kadmija su između 0,4 i 0,9 mg/kg.
- Maksimalno dopuštene količine u tlu: za pjeskovito tlo 0-0,5 mg/kg, za praškasto-ilovasto tlo 0,5-1,0 mg/kg, za glinasto tlo 1,0-2,0 mg/kg.

### 2.1.2. Bakar (Cu)

- Uloga u živim organizmima: biogeni element.
- Toksičnost: relativno je netoksičan, osim za biljke kod kojih je granica između toksičnosti i esencijalnosti vrlo mala. Biljke mogu podnijeti velike koncentracije bakra u tlu pod uvjetom da je tlo bogato organskim karbonatima. Ljudi i svinje mogu podnijeti razmjerno velike koncentracije bakra, dok su ovce i krave vrlo osjetljive na trovanje tim elementom.
- Antropogeni izvori u tlu: bakrena zaštitna sredstva koja se uobičajeno primjenjuju za suzbijanje nametnika u vinogradarstvu i voćarstvu, svinjska gnojovka, industrijski mulj otpadnih voda. Unosi se u okoliš procesima taljenja, industrijskom prašinom, otpadom i uporabom raznih kemikalija.
- Prirodni izvori u tlu: u prirodi se pojavljuje ponekad u elementarnom stanju, ali najčešće u obliku sulfida. To je halkofilni element u tragovima udružen s drugim prijelaznim elementima kao što su krom (Cr), željezo (Fe), nikal (Ni), kobalt (Co) i arsen (As).
- Topljivost: sulfidi se lako troše u kiselim uvjetima, gdje je  $\text{pH} < 5,0$ , a nakon oslobađanja bakar je srednje mobilan. Zbog pozitivnoga redoks potencijala bakar se ne otapa u razrijeđenim kiselinama i kiselinama koje nemaju oksidacijsko djelovanje. Budući da je redukcijski elektrodni potencijal bakrapozitivniji odvodika, on reagira samo s kiselinama koje imaju oksidacijsko djelovanje, tj. s kiselinama koje uz vodik sadrže i element koji bakar može reducirati.
- Količine u tlu: izmjerene koncentracije bakra u Podravini kreću se od 5 do 239 mg/kg s vrijednošću medijana od 21 mg/kg, što je manje u odnosu na medijan za područje Republike Hrvatske. Za ovu je regiju svojstveno da tla na aluviju dolina rijeka Drave, Mure i Dunava imaju velike koncentracije bakra što je najvećim dijelom posljedica antropogenog unosa. Na području Varaždina koncentracije bakra su između 25,4 i 35,3 mg/kg.



- Maksimalno dopuštene količine bakra u tlu: za pjeskovito tlo 0-60 mg/kg, za praškasto-ilovasto tlo 60-90 mg/kg, za glinasto tlo 90-120 mg/kg.

### 2.1.3. Željezo (Fe)

- Uloga u živim organizmima: biogeni element.
- Toksičnost: u velikim koncentracijama je otrovno.
- Antropogeni izvori u tlu: onečišćenje okoliša željezom nastaje preko željeznog otpada, hrđom, pigmentima, prašinom u tehnološkom procesu taljenja te prašinom prilikom sagorijevanja ugljena.
- Prirodni izvori u tlu: željezo se često nalazi u mnogim oksidima, hidroksidima, sulfidima i željezno-manganskim silikatima.
- Topljivost: u kiselim i reducirajućim uvjetima  $Fe^{2+}$  ion je jako topiv.
- Količine u tlu: koncentracije željeza u Podravini su u rasponu od 1,47 do 5,52 % s medijanom od 3,1 %, što je ispod vrijednosti medijana za Republiku Hrvatsku. Povećane koncentracije izmjerene su u tlima na aluvijalnim sedimentima Drave, Mure i Plitvice gdje su geogenog podrijetla. Ostali dijelovi regije imaju koncentracije željeza u tlu niže od medijana. Na području Varaždina koncentracije željeza su između 3,40 i 4,19 %.
- Maksimalno dopuštene količine u tlu nisu propisane pravilnikom (NN 09/14).

#### 2.1.4. Mangan (Mn)

- Uloga u živim organizmima: esencijalni je bioelement za većinu biljaka i životinja.
- Toksičnost: praktički je netrovan u normalnim uvjetima. U većim koncentracijama umjereno je otrovan, a nakuplja se u jetri i bubrezima. Nedostatak kod biljaka dovodi do poremećaja u rastu.
- Antropogeni izvori u tlu: služi kao oplemenjivač čelika i kao metal za legure, koristi se za proizvodnju baterija, bojila i dr. Mangan u najvećoj mjeri dospijeva u okoliš putem šljake.
- Prirodni izvori u tlu: mangan je sporedni element u tragovima u željezo-manganskim silikatima i mineralima koji sadržavaju kalcij (Ca). On je oksifilan element u rudnim mineralima, a rudni minerali mangana su: oksidi (psilomelan), hidroksidi (manganit), karbonati (rodokrozit) i silikati mangana.
- Topljivost: lako je topljiv u razrijeđenim kiselinama uz razvijanje vodika (H).
- Količine u tlu: tla Podravine imaju raspon mangana od 214 do 2078 mg/kg s vrijednošću medijana od 651 mg/kg. Povećane koncentracije mangana registrirane su u tlima iznad poplavnih sedimenata Drave i Mure, a manjim dijelom i Dunava, a vjerojatno su vezane uz manganove minerale u sedimentima tih rijeka. Na području Varaždina koncentracije mangana su između 722 i 1013 mg/kg.
- Maksimalno dopuštene količine u tlu nisu propisane pravilnikom (NN 09/14).

### 2.1.5. Nikal (Ni)

- Uloga u živim organizmima: nije biogeni element.
- Toksičnost: vrlo je otrovan za biljke u koncentracijama preko 50 mg/kg, uz iznimku endemskih biljnih vrsta na serpentinskim tlima koje akumuliraju nikal. Velike koncentracije nikla u tlu otežavaju rast biljaka. Umjereno je otrovan za sisavce te je poznat kao alergen.
- Antropogeni izvori u tlu: kanalizacijski mulj je najčešći izvor onečišćenja tla niklom. Nadalje, onečišćenje okoliša tim metalom nastaje preko otpada i industrijske prašine. Fosfatna umjetna gnojiva povećavaju dostupnost nikla, dok vapnenačka i kalijeva umjetna gnojiva smanjuju njegovu dostupnost. U crnoj metalurgiji nikal je oplemenjivač čelika s velikom mjerom reciklaže.
- Prirodni izvori u tlu: u prirodi je najčešći u obliku silikata i sulfida, a može se naći i u obliku arsenida. Pojavljuje se i kao element u tragovima ili sporedni element u piritu, markazitu i pirhotinu.
- Topljivost: mnoge niklove komponente su relativno topive kod  $\text{pH} < 6,5$ , a netopive kod  $\text{pH} > 6,7$ .
- Količine u tlu: koncentracije nikla u tlima Podravine su u rasponu od 11 do 195 mg/kg s medijanom od 31 mg/kg, što su najmanje koncentracije u odnosu na čitavu Hrvatsku. Na području Varaždina koncentracije nikla su između 23,1 i 30,0 mg/kg.
- Maksimalno dopuštene količine u tlu: za pjeskovito tlo 0-30 mg/kg, za praškasto-ilovasto tlo 30-50 mg/kg, za glinasto tlo 50-75 mg/kg.

### 2.1.6. Olovo (Pb)

- Uloga u živim organizmima: nije biogeni element.
- Toksičnost: vrlo toksičan za biljke, životinje i čovjeka.
- Antropogeni izvori u tlu: bojila, pigmenti, akumulatori, legure, kristalno staklo, keramika. Jako raspršenje olova u okoliš je iz benzina, ugljena i otpada, zatim rudarenjem i radom talionica. Osim toga, raspršenje u okoliš je i preko muljeva iz pročištača komunalnih otpadnih voda i industrije te uporabom kemikalija, stabilizatora u plastici, sačme i olovnog stakla. Moguće je raspršenje i preko umjetnih gnojiva (fosfati).
- Prirodni izvori u tlu: u stijenskim alumosilikatima pojavljuje se uz glavni element kalij (K), a prikriven je kalcijem (Ca). Rudni minerali su galenit, olovne sulfosoli i ceruzit. U tlu se pojavljuje u obliku iona  $Pb^{2+}$ , olovo tetraetila, olovo trietila, olovo dietila i ostalih alkilnih derivata olova. Organski spojevi olova mnogo su pokretniji i za biljku toksičniji od ionskog oblika  $Pb^{2+}$ .
- Topljivost: ne otapa se uklorovodičnoj, fluorovodičnoj i sumpornoj kiselini, ali se lako otapa uz prisustvo kisika u razrijeđenoj oksidirajućoj dušičnoj kiselini, octenoj kiselini, mravljoj kiselini i vinskoj kiselini te s njima tvori topljive soli. Ne otapa se u destiliranoj vodi i vodi koja ne sadržava otopljeni kisik, ali se zbog elektrokemijskih procesa otapa u prirodnim vodama (tzv. olovna korozija).
- Količine u tlu: u Podravini se nalazi najveći raspon koncentracija olova u sjevernoj Hrvatskoj i to od 15 do 699 mg/kg s medijanom od 25 mg/kg. Maksimalne koncentracije višestruko nadmašuju srednju vrijednost koja iznosi 83 mg/kg. Ove velike koncentracije olova povezane su s orudnjem olova uzvodno i s intenzivnom rudarskom aktivnošću u protekla dva stoljeća. Na području Varaždina koncentracije olova su između 60,0 i 86,9 mg/kg.

- Maksimalno dopuštene količine u tlu: za pjeskovito tlo 0-50 mg/kg, za praškasto-ilovasto tlo 50-100 mg/kg, za glinasto tlo 100-150 mg/kg.

### 2.1.7. Cink (Zn)

- Uloga u živim organizmima: biogeni element.
- Toksičnost: općenito je njegova otrovnost mala. Povećana koncentracija je za biljke umjereno otrovna, a za sisavce slabo. Ako je koncentracija cinka veća od 300 mg/kg onda se primjećuje smanjenje rasta biljaka. Neke biljne vrste tolerantne su na ekstremno visok sadržaj cinka, a kao toksična vrijednost uzima se 150-200 µg/g suhe tvari biljnog tkiva.
- Antropogeni izvori u tlu: raspršuje se u okoliš kroz bojila i pigmente, pocinčano željezo, baterije, otpadne vode i dr.
- Prirodni izvori u tlu: poznato je više od 80 minerala cinka, a najčešći su sfalerit (ZnS) i smitsonit (ZnCO<sub>3</sub>). Tijekom magmatske frakcionacije Zn<sup>2+</sup> može zamijeniti Fe<sup>2+</sup> i Mg<sup>2+</sup> te je stoga cink element u tragovima u željezo-manganskim silikatima, prije svega u amfibolima i biotitima.
- Topljivost: cinkovi spojevi su vrlo topljivi, pa se pod utjecajem atmosferskih voda ispiru iz tla.
- Količine u tlu: u odnosu na ostale regije Hrvatske, u Podravini su zabilježene najveće koncentracije ovog metala u tlu. Izmjerene koncentracije imaju raspon od 34 do 1432 mg/kg s vrijednošću medijana od 74 mg/kg. Usprkos tako visokim koncentracijama, medijan za Podravinu je znatno niži nego za čitavu Hrvatsku, što upućuje na potpuno neravnomjernu raspodjelu cinka u tlima ove regije. Na području Varaždina koncentracije cinka su između 144 i 219 mg/kg.

- Maksimalno dopuštene količine u tlu: za pjeskovito tlo 0-60 mg/kg, za praškasto-ilovasto tlo 60-150 mg/kg, za glinasto tlo 150-200 mg/kg.

## 2.2. Fitoremedijacija

Fitoremedijacija podrazumijeva korištenje biljaka u remedijaciji/sanaciji tj. uklanjanju štetnih tvari iz tla (podzemnih i površinskih voda te atmosfere), degradaciji štetnih tvari u tlu/iz tla (iz podzemnih i površinskih voda te atmosfere) i zadržavanju štetnih tvari u tlu na jednom mjestu kako se ne bi proširile na veću površinu (Maček, 2006).

Fitoremedijacija je predmet mnogih istraživanja u posljednjih 20 godina (Morel *et al.*, 2002; Sing *et al.*, 2003; Suresh & Ravishankar, 2004; Sarma, 2011). Pokazalo se da biljke iz tla mogu ukloniti različite vrste onečišćivala, a vrlo su uspješne u uklanjanju teških metala (Brooks, 1998; Prasad & Freitas, 2003; Hooda, 2007; Padmavathiamma & Loretta, 2007; Kramer, 2010; Rascio & Navari-Izzo, 2011; Ali *et al.*, 2013).

Dosad je u čitavom svijetu poznato nekoliko stotina vrsta viših biljaka koje imaju sposobnost fitoakumulacije različitih onečišćivala (Kramer, 2010; PHYTOREM, 2013). Potrebno je istaknuti da većina biljnih vrsta ima ograničeno područje rasprostranjenosti, a vrlo je malo biljaka kozmopolita. Stoga je za svako područje sa specifičnim klimatskim, pedološkim, geološkim i ekološkim karakteristikama potrebno pronaći biljne vrste koje se potencijalno mogu upotrijebiti u fitoremedijaciji.

Ovisno o vrsti onečišćivala, mjestu onečišćenja, stupnju potrebnog pročišćavanja i vrsti biljke, tehnologije fitoremedijacije mogu se koristiti za pohranjivanje (fitoimobilizacija i fitostabilizacija) ili uklanjanje (fitoekstrakcija i fitovolatizacija) onečišćivala. Prilikom odabira tehnike fitoremedijacije u obzir se treba uzeti vrsta onečišćivala i mogući utjecaji na okoliš (Baker *et al.*, 1989).

## 2.3. Odabir biljnih vrsta

Za ovo istraživanje odabrane su samonikle biljne vrste koje su česte na zelenim gradskim površinama te stvaraju znatnu biomasu listova i ostalih nadzemnih dijelova koja se može otkloniti košnjom.

Za uzorkovanje odabrane su sljedeće tri vrste:

- maslačak - *Taraxacum officinale* agg.,
- uskolisni trputac - *Plantago lanceolata* L.,
- bijela djetelina - *Trifolium repens* L.

### 2.3.1. Maslačak (*Taraxacum officinale* agg.)

Maslačak je česta zeljasta trajnica s nazubljenim listovima u prizemnoj rozeti iz koje izraste šuplje batvo sa žutom cvjetnom glavicom na vrhu (Slika 1). Raste na livadama, u parkovima, vrtovima, uz putove i živice. Pionirska je vrsta (Oberdorfer, 2001). Uspijeva i u visokim planinama, ali ondje mu je rozeta mnogo manja (Wikipedia, 2014).

Maslačak (*Taraxacum officinale* agg.) je biljka iz roda *Taraxacum* i porodice *Asteraceae* (Domac, 1994). Cvate od travnja do listopada. Nakon cvjetanja nastaju brojne sjemenke koje se šire pomoću vjetra (Wikipedia, 2014).



Slika 1. Maslačak (*Taraxacum officinale* agg.)

Izvor: [www.val-znanje.com](http://www.val-znanje.com); 03.04.2014.

U pučkoj medicini koristi se kao aperitivte za smanjivanje masnoće u krvi. Mladi listovi koriste se kao salata, cvjetovi za pripremu medu sličnog sirupa te vina i pive. Od prženog korijena može se pripremiti nadomjestak za kavu. Pupoljci se mogu ukiseliti te služiti kao zamjena za kapare. Uzgaja se kao povrće u mnogim zemljama svijeta (Wikipedia, 2014).

Maslačak sadrživamine i minerale kao što su: vitamin B6, tiamin, riboflavin, vitamin C, K, A, željezo, kalcij, kalij, folnu kiselinu, magnezij i mangan (Wikipedia, 2014).



### 2.3.2. Uskolisni trputac (*Plantago lanceolata* L.)

Uskolisni trputac je vrlo česta višegodišnja zeljasta biljka. Raste na livadama, uz rubove putova i cesta, na košenim zelenim gradskim površinama i drugdje (Oberdorfer, 2001). Dobro podnosi košnju. Preferira plodna, umjereno vlažna tla, ali izvan dohvata poplavne vode.

Uskolisni trputac (*Plantago lanceolata* L.) biljka je iz roda *Plantago* i porodice *Plantaginaceae* (Domac, 1994) (Slika 2). Naraste do visine od 40 cm. Cvate od svibnja do početka rujna.

Uskolisni trputac može se koristiti kao samoniklo povrće (vrlo mladi listovi) i u narodnoj medicini (Wikipedia, 2014). Trputac je odličan prirodni lijek kod kašlja, hripavca, plućne astme, upale plućnih vrškova, pa čak i kod tuberkuloze pluća (Ostojić, 2005).



NARROWLEAF PLANTAIN  
*Plantago lanceolata* L.  
PLANTAIN FAMILY

Slika 2. Uskolisni trputac (*Plantago lanceolata* L.)

Izvor: <http://elementalherbs.com/blog>; 03.04.2014.

Trputac sadrži: glikozide, saponine i gorke tvari, šećer, eterično ulje, klorofil, ksilin, vitamine A, C i K, željezo, kalcij, fosforu kiselinu i sirišni enzim koji se nalazi u želučanom soku sisavaca i ljudi. Taj sirišni enzim, u zajednici s kiselinama, uzrokuje grušanje mlijeka u crijevima (Ostojić, 2005).

### 2.3.3. Bijela djetelina (*Trifolium repens* L.)

Bijela djetelina je višegodišnja biljka koja se koristi kao krmna kultura za košnju i ispašu. Dobro podnosi gaženje, raste u sastavu prirodnih travnjaka (Oberdorfer, 2001), na šumskim proplancima, u parkovima. Značajna je u zaštiti tla od erozije vodom i vjetrom (Wikipedia, 2014). Ima sposobnost simbiotske fiksacije dušika, pa može usvojiti količinu dušika u rasponu od 90-495 kg/ha godišnje (Smith & Valenzuela, 2002).

Bijela djetelina (*Trifolium repens* L.) je vrsta iz roda *Trifolium* i porodice *Fabaceae* (Domac, 1994) (Slika 3). Naraste do visine od 40 cm. Cvate od svibnja do početka rujna (Wikipedia, 2014).



Slika 3. Bijela djetelina (*Trifolium repens* L.)

Izvor: [www.val-znanje.com](http://www.val-znanje.com); 03.04.2014.

Ljekovita je biljka te se cvjetovi upotrebljavaju u čajevima protiv upale želuca, gihta, mišićno-koštanog reumatizma i kašlja. Također je i medonosna biljka, odnosno veliki je proizvođač nektara i jedna od najboljih dugotrajnih ljetnih ispaša za pčele u kontinentalnom području (Knežević, 2006).

Nutritivna vrijednost: 1 kg suhe tvari sadrži 319 mg karotena, bogata je vitaminima B1 i B2 te magnezijem, kalcijem i fosforom.

### 3. MATERIJALI I METODE

#### 3.1. Područje istraživanja

Prikupljanje uzoraka tla i uzoraka biljaka (maslačka, uskolisnog trputca i bijele djeteline) provedeno je na području Varaždina (Slika 4), a svaka postaja detaljno je opisana u daljnjem tekstu.



Slika 4. Prikaz istraživanih postaja označenih crvenim točkama na karti Varaždina.

Izvor

karte:<https://mapsengine.google.com/map/edit?hl=hr&authuser=0&mid=zYOMr2uygdis.kZ61Q5Mzfrog>, 06.01.2014.

### 3.1.1. Postaja 1

- Dravski otok, oko 8 m od šume i oko 5 m od makadamskog puta, u blizini spomenika (Slika 5).
- Azimut fotografije staništa: 175°.
- Gauß-Krüger-ove koordinate: x – 5603572, y – 5132615.
- Datum uzimanja uzoraka: 18.06.2013.
- Zapažanja: tratina se redovito kosi, pokošena vjerojatno prije tjedan dana, visina vegetacije oko 15 cm, postaja jedan dio dana u sjeni.



Slika 5. Postaja 1, Dravski otok

### 3.1.2. Postaja 2

- Trg Antuna Gustava Matoša, oko 18 m od glavne ceste i oko 8 m od sporedne ceste (Slika 6).
- Azimut fotografije staništa: 304°.
- Gauß-Krüger-ove koordinate: x – 5602930, y – 5131336.
- Datum uzimanja uzoraka: 18.06.2013.
- Zapažanja: tratina se redovito kosi, visina biljaka 10-15 (20) cm, površina se koristi kao park.



Slika 6. Postaja 2, Trg Antuna Gustava Matoša

### 3.1.3. Postaja 3

- Optujska ulica, površina između crkvice Sv. Fabijana i Sebastijana i parkirališta bivše vojarne, oko 5 m od prilazne ceste prema parkiralištu ispred vojarne (Slika 7).
- Azimut fotografije staništa: 297°.
- Gauß-Krüger-ove koordinate: x – 5602026, y – 5131140.
- Datum uzimanja uzoraka: 18.06.2013.
- Zapažanja: tratina se redovito kosi, visina vegetacije 15-30 cm, nalazi se uz vrlo prometnu cestu.



Slika 7. Postaja 3, Optujska ulica

#### 3.1.4. Postaja 4

- Stari grad, između kule i nasipa (Slika 8).
- Azimut fotografije staništa: 257°.
- Gauß-Krüger-ove koordinate: x – 5603170, y – 5130461.
- Datum uzimanja uzoraka: 18.06.2013.
- Zapažanja: postaja na ravnome terenu, najniži položaj u odnosu na okolni teren, tratina se redovito kosi, visina vegetacije 10-15 cm, površina udaljena od prometnica, zaštićena nasipom.



Slika 8. Postaja 4, Stari grad

#### 3.1.5. Postaja 5

- Opća bolnica Varaždin, oko 8 m od Meštrovićeve ulice i oko 5 m od Ulice Franje Košćeca (Slika 9).
- Azimut fotografije staništa: 322°.
- Gauß-Krüger-ove koordinate: x – 5602778, y – 5129594.
- Datum uzimanja uzoraka: 19.06.2013.
- Zapažanja: površina se redovito kosi, visina vegetacije 10-15 cm, u polusjeni drveća (breze i javora).



Slika 9. Postaja 5, Opća bolnica Varaždin

### *3.1.6. Postaja 6*

- Ulica Miroslava Krleža, u blizini benzinske postaje (Slika 10).
- Azimut fotografije staništa: 72°.
- Gauß-Krüger-ove koordinate: x – 5603509, y – 5129133.
- Datum uzimanja uzoraka: 19.06.2013.
- Zapažanja: površina se redovito kosi, visina vegetacije 5-10 cm, u polusjeni drveća, 3-4 m od vrlo prometne ceste.



Slika 10. Postaja 6, ulica Miroslava Krleža



### 3.1.7. Postaja 7

- Gospodarska ulica, zelena površina uz ogradu HAK-a (Slika 11).
- Azimut fotografije staništa: 283°.
- Gauß-Krüger-ove koordinate: x – 5605012, y – 5128159.
- Datum uzimanja uzoraka: 26.06.2013.
- Zapažanja: površina uz samu cestu, redovito se kosi, nedavno pokošeno, visina vegetacije 5 cm.



Slika 11. Postaja 7, Gospodarska ulica

### 3.1.8. Postaja 8

- Cehovska ulica, zelena površina ispred benzinske postaje (Slika 12).
- Azimut fotografije staništa: 333°.
- Gauß-Krüger-ove koordinate: x – 5604963, y – 5127348.
- Datum uzimanja uzoraka: 26.06.2013.
- Zapažanja: površina se redovito kosi, visina vegetacije 15 cm, nasipavano prije oko 10 godina kada je građena benzinska postaja.



Slika 12. Postaja 8, Cehovska ulica

### 3.1.9. Postaja 9

- Križanje Koprivničke i Međimurske ulice, uska zelena površina između ceste i nogostupa (Slika 13).
- Azimut fotografije staništa: 334°.
- Gauß-Krüger-ove koordinate:  $x - 5604344$ ,  $y - 5130778$ .
- Datum uzimanja uzoraka: 26.06.2013.
- Zapažanja: površina se redovito kosi, visina vegetacije 15-20 cm, zelena površina širine oko 2 m uz samu cestu.



Slika 13. Postaja 9, Križanje Koprivničke i Međimurske ulice

### 3.1.10. Postaja 10

- Međimurska ulica, u blizini mosta bana Josipa Jelačića, zelena površina između glavne i sporedne ceste (Slika 14).
- Azimut fotografije staništa: 20°.
- Gauß-Krüger-ove koordinate:  $x - 5604778$ ,  $y - 5131417$ .
- Datum uzimanja uzoraka: 26.06.2013.
- Zapažanja: površina se redovito kosi, visina vegetacije je oko 20 cm, zeleni otok između prometnica širine oko 2 m.



Slika 14. Postaja 10, u blizini mosta bana Josipa Jelačića

### 3.1.11. Postaja 11

- Koprivnička ulica, zelena površina između rotora i ceste prema Zagrebu (Slika 15).
- Azimut fotografije staništa: 15°.
- Gauß-Krüger-ove koordinate:  $x - 5605020$ ,  $y - 5130193$ .
- Datum uzimanja uzoraka: 26.06.2013.
- Zapažanja: površina se povremeno kosi, visina vegetacije je oko 25 cm.



Slika 15. Postaja 11, zelena površina između rotora i ceste prema Zagrebu

### 3.1.12. Postaja 12

- Koprivnička ulica, zeleni otok između prometnica, u blizini benzinske postaje s jedne i trgovačkog centra s druge strane (Slika 16).
- Azimut fotografije staništa: 84°.
- Gauß-Krüger-ove koordinate:  $x - 5603377$ ,  $y - 5131062$ .
- Datum uzimanja uzoraka: 02.07.2013.
- Zapažanja: površina se redovito kosi, visina vegetacije je oko 15 cm, na tratini ostavljen otkos od prošli puta, širina zelene površine oko 1,5 m.



Slika 16. Postaja 12, Koprivnička ulica -zeleni otok između prometnica

### 3.1.13. Postaja 13

- Željeznički kolodvor Varaždin, kod napuštene zgrade (Slika 17).
- Gauß-Krüger-ove koordinate:  $x - 5603983$ ,  $y - 5129712$ .
- Datum uzimanja uzoraka: 02.07.2013.
- Zapažanja: vegetacija visoka 10–30 cm, širina zelene površine oko 2 m, tlo pomiješano s kamenjem, na površini ima dosta smeća.



Slika 17. Postaja 13, Željeznički kolodvor Varaždin

### 3.1.14. Postaja 14

- Sivilarska ulica, uz ogradu tvornice VIS, u blizini ulaza (Slika 18).
- Azimut fotografije staništa:  $106^\circ$ .
- Gauß-Krüger-ove koordinate:  $x - 5604328$ ,  $y - 5130056$ .
- Datum uzimanja uzoraka: 02.07.2013.
- Zapažanja: zelena površina širine oko 1,5 m, uz slabo prometnu cestu, više-manje se redovito kosi, 0,5 m uz cestu se redovito kosi dok uz ogradu rjeđe, vegetacija visoka 10–30 cm.



Slika 18. Postaja 14, Svilaraska ulica

### *3.1.15. Postaja 15*

- Brezje, između ceste i bala s otpadom (Slika 19).
- Azimut fotografije staništa: 191°.
- Gauß-Krüger-ove koordinate: x – 5605392, y – 5126654.
- Datum uzimanja uzoraka: 02.07.2013.
- Zapažanja: zelena površina širine oko 2-3 m, visina vegetacije 5-10 cm. Uskolisni trputac i bijela djetelina nisu pronađeni na postaji.



Slika 19. Postaja 15, Brezje, uz bale sa smećem

### 3.1.16. Postaja 16

- Hallerova aleja, zelena površina između Geotehničkog fakulteta i srednje Elektrostrojarske škole (Slika 20).
- Azimut fotografije staništa: 0°.
- Gauß-Krüger-ove koordinate:  $x - 5602712$ ,  $y - 5130331$ .
- Datum uzimanja uzoraka: 02.07.2013.
- Zapažanja: zelena površina se redovito kosi, visina vegetacije oko 15 cm.



Slika 20. Postaja 16, Hallerova aleja - zelena površina

### **3.2. Terensko prikupljanje i priprema uzoraka za laboratorijske analize**

Prilikom terenskog rada sakupljeno je 16 uzoraka tla. Radi se o prosječnim uzorcima tla. Na svakoj postaji tlo je uzeto s tri mjesta te potom pomiješano. Uzorci tla su uzimani u gornjem sloju tla do dubine od 15 cm.

Od 16 postaja, na 15 postaja su sakupljene po tri iste vrste (maslačak, uskolisni trputac i bijela djetelina), a samo na jednoj postaji jedna biljna vrsta (maslačak), što čini 46 uzoraka biljnog materijala. Na postajama su brani samo nadzemni dijelovi biljaka, prvenstveno listovi, a u manjoj mjeri i cvatovi.

Uzorci tla i biljnog materijala su sakupljeni u vrećice od polivinilklorida (PVC). Nakon završetka terenskog rada, isti dan, uzorci tla i biljnog materijala su odneseni u laboratorij. Tlo je stavljano na sušenje u Petrijeve zdjelice. Biljni materijal je dobro opran u vodovodnoj i potom ispran u destiliranoj vodi te je stavljan na sušenje na papirnate ubruse koji su povremeno mijenjani.

Uzorci tla i biljnog materijala sušeni su na zraku oko mjesec dana kako bi se izbjegao gubitak lako hlapljivih tvari. Nakon sušenja tlo je usitnjeno u ahatnom tarioniku na veličinu čestica od 0,2 mm i pohranjeno u vrećice od polivinilklorida (PVC). Suhi biljni materijal je usitnjen pomoću kuhinjskog mulipraktika Braun, Minipimer MR 400 i mlinca za kavu Siemens - Typ KM 13 te po potrebi, ovisno o biljnoj vrsti još dodatno pulveriziran u ahatnom tarioniku do veličine čestica manje od 0,2 mm. Tako usitnjen biljni materijal je pohranjen u bočice od polipropilena (PP) volumena 50 ml te do daljnje obrade uskladišten na hladnom i tamnom mjestu.



### 3.3. Laboratorijske analize

Teški metali određivani su u uzorcima tla i biljnog materijala pomoću atomske apsorpcijske spektroskopije, prema normi HRN ISO 11047.

U obradi i ispitivanju uzorka korišten je sljedeći pribor:

- ahatni tarionik,
- laboratorijske čaše 50 ml, 100 ml,
- stakleni lijevci,
- filter papir promjera 70 mm, plava vrpca, Munktell-Grade 391,
- odmjerne tikvice 50 ml,
- graduirane pipete 2 ml, 5 ml, 10 ml,
- Petrijeve zdjelice,
- vrećice od polivinilklorida (PVC) i bočice od polipropilena (PP),
- deionizirana voda
- destilirana voda.

U obradi i ispitivanju uzorka korištene su je sljedeće kemikalije:

- nitratna kiselina ( $\text{HNO}_3$ ) 65%, p.a., Kemika,
- kloridna kiselina ( $\text{HCl}$ ) 36,5%, p.a., Kemika,
- perkloratna kiselina ( $\text{HClO}_4$ ) 70%, p.a., Merck,
- nitratna kiselina ( $\text{HNO}_3$ ) 65%, p.a., Merck (slijepa proba),
- kalijev klorid ( $\text{KCl}$ ), p.a., Kemika.

U obradi i ispitivanju uzorka korišteni su sljedeći uređaji:

- kuhinjski multipraktik i električni mlinac za kavu,
- analitička vaga Kern ABJ 220-4M,
- atomski apsorpcijski spektrometar Perkin Elmer AAnalyst 800,
- pHmetar HACH SensION156,
- magnetska mješalica,
- vodena kupelj,
- deionizator Millipore DirectQ 3.

### 3.3.1. Priprema uzoraka tla

U laboratorijsku čašicu od 50 ml odvagnuto je 3 g usitnjenog i prosijanog zrakosuhog tla te je uzorku dodano 15 ml kloridne kiseline (HCl) i 5 ml nitratne kiseline (HNO<sub>3</sub>), što čini smjesu zlatotopke (Slika 21).



Slika 21. Postupak pripreme uzoraka tla za određivanja teških metala: uzorci tla nakon vaganja (3g) u staklenim čašama od 50 ml u koje je dodana zlatotopka

Uzorci su digerirani u vodenoj kupelji na temperaturi 50°C do nestanka smeđeg plina. Nakon hlađenja, uzorci su profiltrirani (Slika 22) i razrijeđeni deioniziranom vodom do 50 ml.



Slika 22. Filtriranje ohlađenih uzoraka tla u digestoru

Uzorci tla su zatim za potrebe snimanja na atomskom apsorpcijskom spektrometru dodatno razrijeđeni s deioniziranom vodom u omjerima 1:5, 1:10 i 1:100. U ovako pripremljenim uzorcima određene su koncentracije kadmija (Cd), bakra (Cu), željeza (Fe), mangana (Mn), nikla (Ni), olova (Pb) i cinka (Zn) pomoću atomskog apsorpcijskog spektrometra Analyst 800, PerkinElmer (Slika 23).



Slika 23. Atomski apsorpcijski spektrometar: PerkinElmer Analyst 800

### 3.3.2. Priprema uzoraka biljnog materijala

Od svakog uzorka biljnog materijala odvagano je 1 g u laboratorijske čaše od 50 ml. Uzorku je zatim dodano 10 ml nitratne kiseline ( $\text{HNO}_3$ ) i 3 ml perklorne kiseline ( $\text{HClO}_4$ ) (Slika 24).



Slika 24. Postupak pripreme uzoraka biljnog materijala za određivanje teških metala: uzorci biljnog materijala nakon vaganja (1g) u staklenim čašama od 50 ml u koje je dodano 10 ml nitratne kiseline i 3 ml perklorne kiseline

Uzorci su digerirani u vodenoj kupelji na temperaturi 50°C do nestanka smeđeg plina. Nakon hlađenja, uzorci su profiltrirani i razrijeđeni deioniziranom vodom do ukupnog volumena od 50 ml.

Uzorci biljnog materijala su zatim za potrebe snimanja na atomskom apsorpcijskom spektrometru dodatno razrijeđeni s deioniziranom vodom u omjerima 1:5, 1:10 i 1:100. U tako pripremljenim uzorcima biljnog materijala određen je sadržaj metala atomskim apsorpcijskim spektrometrom AAnalyst 800, PerkinElmer(PerkinElmer, 2000) (Slika 23).

### *3.3.3. Zlatotopka*

Metoda ekstrakcije metala zlatotopkom provodi se na uzorcima tla koji sadrže manje od 20% organskog ugljika, prema normi HRN ISO 11466. Materijale koji sadrže više od 20% organskog ugljika potrebno je dodatno obraditi nitratnom kiselinom. Dobivena otopina pogodna je za određivanje tragova elemenata odgovarajućom tehnikom atomske spektroskopije (Agencija za zaštitu okoliša, 2006).

### *3.3.4. Atomska apsorpcijska spektroskopija (AAS)*

Atomska apsorpcijska spektroskopija je kvantitativna metoda za određivanje koncentracija metala u otopini. Zbog jednostavnosti, učinkovitosti i relativno niskih cijena, najčešće je primjenjivana metoda u atomskoj spektroskopiji, a koristi se za određivanje više od 60 elemenata. Za atomiziranje uzoraka najčešće se koristi plamen, a temperature koje se postižu sagorijevanjem smjese acetilena i zraka variraju od 2200 do 2400°C. Kod ove metode ne primjenjuje se kontinuirani spektar zračenja nego izvori koji emitiraju linije zračenja istih valnih duljina kao što su one apsorpcijskog maksimuma uzorka (Skoog *et al.*, 1999).

Vodena otopina uzorka se raspršuje u obliku fine vodene prašine i miješa s plinovitim gorivom i oksidansom koji ga unose u plamen. Otapalo ispari u osnovnom području

plamena, a fino razdijeljene čestice odlaze u područje sredine plamena gdje su najviše temperature. U tom dijelu iz čvrstih čestica nastaju plinoviti atomi i elementarni ioni te se pobuđuju atomski emisijski spektri. Najčešće primjenjivan izvor zračenja je žarulja sa šupljom katodom. Dio upadne svjetlosti koja prođe kroz uzorak apsorbiraju atomi određivanog elementa. Za svaki element potrebna je druga lampa, a koncentracija elementa u uzorku je proporcionalna apsorpciji zračenja (Skoog *et al.*, 1999).

### 3.3.5. Mjerenje $pH_V$ i $pH_{KCl}$ tla

Vrijednost pH izmjerena je u vodenim eluatima uzoraka tla ( $pH_V$ ). Vodeni eluati su pripremljeni tako da je 10 g zrakosuhog tla (veličine čestica  $<2\text{mm}$ ) svakog uzorka odvagano u staklenu čašu i zatim dodano 25 ml deionizirane vode. Ovako pripremljeni uzorci miješani su magnetnom miješalicom 15 minuta te je u njima izmjerena  $pH_V$  vrijednost tla u supernatantu. Prije mjerenja pH-metar je kalibriran standardnim pufer-otopinama čije su pH vrijednosti bile 4,0, 7,0 i 10,0. Korišten je pH-metar sa staklenom elektrodom s gel punjenjem. Za sve je analize korištena deionizirana voda.

Za mjerenje  $pH_{KCl}$  bilo je potrebno pripremiti 0,1 molarnu otopinu kalijevog klorida (KCl). Otopina je pripremljena tako da je otopljeno 7,49 g kalijevog klorida (KCl) u 1000 mL deionizirane vode. Eluati su pripremljeni tako da je 10 g zrakosuhog tla (veličine čestica  $<2\text{mm}$ ) svakog uzorka odvagano u staklenu čašu i dodano 25 mL 0,1 molarnog kalijevog klorida (KCl). Uzorci su miješani magnetnom miješalicom 15 minuta te je u njima izmjerena  $pH_{KCl}$  vrijednost tla u supernatantu. Prije mjerenja pH-metar je kalibriran standardnim pufer-otopinama čije su pH vrijednosti bile 4,0, 7,0 i 10,0. Korišten je pH-metar sa staklenom elektrodom s gel punjenjem. Za sve je analize korištena deionizirana voda.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Vrijednosti teških metala u tlu i pH vrijednosti tla

Laboratorijskim analizama dobivene su vrijednosti teških metala po pojedinim postajama prikazane u Tablici 1. U Tablici 2 prikazane su maksimalno dopuštene količine (MDK) pojedinih teških metala u tlu za praškasto-ilovasto tlo (NN 09/14). U Tablici 3 prikazane su izmjerene pH vrijednosti tla.

Tablica 1. Vrijednosti teških metala u tlu po postajama na području grada Varaždina. Zelenom bojom označene su najmanje vrijednosti parametra, a crvenom bojom najviše vrijednosti parametra.

Postaje	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
1	1,23	49,65	23307,34	492,30	29,99	121,12	356,52
2	0,37	38,48	26506,06	548,11	38,65	63,81	149,11
3	0,37	28,99	27147,47	972,94	53,65	23,99	72,47
4	0,45	74,14	22840,86	487,31	31,82	133,78	114,95
5	0,41	39,48	28063,77	810,51	33,65	53,81	112,46
6	0,36	37,98	26672,66	708,05	37,98	62,97	133,28
7	0,18	31,32	25181,59	438,16	26,32	44,98	87,47
8	0,25	24,82	25139,94	398,17	19,16	50,48	55,81
9	0,42	40,65	22990,80	519,79	40,15	96,46	121,62
10	0,48	32,65	27813,87	448,99	34,15	126,62	100,79
11	0,24	31,82	36577,03	661,40	35,32	48,31	82,47
12	0,33	45,82	29729,77	467,31	36,15	204,09	139,11
13	2,12	160,77	51945,88	633,91	73,14	489,80	481,47
14	1,13	37,65	20508,46	399,84	43,32	155,60	154,94
15	0,15	26,49	25872,98	483,14	26,82	45,65	92,46
16	0,24	36,99	42782,88	728,04	34,15	156,60	107,46

Iz Tablice 1 u kojoj su prikazane vrijednosti teških metala u tlu po postajama na području grada Varaždina vidljivo je sljedeće:

- vrijednosti kadmija (Cd) kreću se u rasponu od 0,15 do 2,12 mg/kg suhog tla, a najveća vrijednost zabilježena je na 13. postaji;

- vrijednosti bakra (Cu) kreću se u rasponu od 24,82 do 160,77 mg/kg suhoga tla, a najveća vrijednost zabilježena je na 13. postaji;
- vrijednosti željeza (Fe) kreću se u rasponu od 20508,46 do 51945,88 mg/kg suhoga tla, a najveća vrijednost zabilježena je na 13. postaji;
- vrijednosti mangana (Mn) kreću se u rasponu od 398,17 do 972,94 mg/kg suhoga tla, a najveća vrijednost zabilježena je na 3. postaji;
- vrijednosti nikla (Ni) kreću se u rasponu od 19,16 do 73,14 mg/kg suhoga tla, a najveća vrijednost zabilježena je na 13. postaji;
- vrijednosti olova (Pb) kreću se u rasponu od 23,99 do 489,80 mg/kg suhoga tla, a najveća vrijednost zabilježena je na 13. postaji;
- vrijednosti cinka (Zn) kreću se u rasponu od 55,81 do 481,47 mg/kg suhoga tla, a najveća vrijednost zabilježena je na 13. postaji.

Treba naglasiti da se Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 09/14), na osnovi kojeg je procijenjeno onečišćenje tla teškim metalima, odnosi na poljoprivredna zemljišta gdje tolerancija prisutnosti štetnih tvari treba biti na minimalnim vrijednostima. Budući da u Hrvatskoj ne postoji niti jedan drugi propis koji bi regulirao dozvoljene koncentracije teških metala u tlu, ovdje je korišten jedini postojeći. Prema spomenutom Pravilniku navedene su maksimalno dopuštene količine (MDK) za kadmij (Cd), bakar (Cu), nikal (Ni), olovo (Pb) i cink (Zn), dok za željezo (Fe) i mangan (Mn) MDK nisu propisane.

Tablica 2. Maksimalno dopuštene količine (MDK) pojedinih teških metala u tlu za praškasto-ilovasto tlo

	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
MDK praškasto - ilovasto tlo	0,5-1	60-90	/	/	30-50	50-100	60-150

Prema dobivenim vrijednostima teških metala u tlu po postajama na području grada Varaždina (Tablica 1) te prema maksimalno dopuštenim količinama (MDK) pojedinih teških metala u tlu, uz pretpostavku da granulometrijski sastav tla na svim postajama odgovara praškastu-ilovastom tlu (Tablica 2), navedene su postaje na kojima postoji prekoračenje za pojedini metal:

- postaje za koje je zabilježeno prekoračenje maksimalnih dopuštenih količina (MDK) za kadmij (Cd) su 1, 13 i 14;
- postaja za koju je zabilježeno prekoračenje maksimalno dopuštene količine (MDK) za bakar (Cu) je 13;
- postaje za koje je zabilježeno prekoračenje maksimalnih dopuštenih količina (MDK) za nikal (Ni) su 3 i 13;
- postaje za koje je zabilježeno prekoračenje maksimalnih dopuštenih količina (MDK) za olovo (Pb) su 1, 4, 10, 12, 13, 14 i 16;
- postaje za koje je zabilježeno prekoračenje maksimalnih dopuštenih količina (MDK) za cink (Zn) su 1, 13 i 14.



Tablica 3. Vrijednosti pH tla u vodenim eluatima i otopinama 0,1 molarnog kalijeva klorida (KCl) po postajama na području grada Varaždina. Zelenom bojom označene su najmanje vrijednosti parametra, a crvenom bojom najviše vrijednosti parametra. Razlika između  $pH_V$  i  $pH_{KCl}$  označena je kao  $\Delta pH$ .

Postaje	$pH_V$	$pH_{KCl}$	$\Delta pH$
1	7,83	7,27	-0,56
2	7,94	7,29	-0,65
3	8,49	7,21	-1,28
4	7,63	7,19	-0,44
5	7,18	6,35	-0,83
6	7,67	6,91	-0,76
7	7,98	7,06	-0,92
8	7,97	7,04	-0,93
9	7,94	7,24	-0,70
10	8,31	7,31	-1,00
11	7,86	6,97	-0,89
12	8,04	7,26	-0,78
13	7,94	7,26	-0,68
14	7,94	7,18	-0,76
15	7,97	7,42	-0,55
16	7,87	7,13	-0,74

Iz Tablica 3 u kojoj su prikazane vrijednosti pH tla u vodenim eluatima i otopinama 0,1 molarnog kalijeva klorida (KCl) po postajama na području grada Varaždina vidljivo je sljedeće:

- pH vrijednosti tla izmjerene u vodenim eluatima ( $pH_V$ ) kreću se u rasponu od 7,18 do 8,49, a najveća vrijednost zabilježena je na 3. postaji;
- pH vrijednosti tla izmjerene u otopinama 0,1 molarnog kalijeva klorida (KCl) ( $pH_{KCl}$ ) kreću se u rasponu od 6,35 do 7,42, a najveća vrijednost zabilježena je na 15. postaji.

Vrijednosti pH za tlo izmjerene u vodenom eluatu ( $pH_V$ ) (Tablica 3) za istraživane postaje kreću se u rasponu od 7,18 do 8,49. Podjela tla prema pH vrijednosti izmjerenoj u vodenom eluatu (Soil survey Division Staff, 1993) je:

- neutralna do slabo alkalična tla – tla sa postaja 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 11, 13, 14, 15 i 16;
- umjereno alkalična tla – tla sa postaja 3, 10 i 12.

Reakcija tla utječe na kapacitet ionske izmjene glina i organske tvari, topivost i dostupnost mnogih elemenata, topivost oksida i hidroksida nekih metala (Zwahlen, 2004). Nadalje, pH vrijednost tla utječe direktno i indirektno na mobilnost, tj. zadržavanje metala u tlu. Većina kationa metala je bolje pokretljiva u tlima nižeg pH, dok u tlima višeg pH dolazi do adsorpcije. Smanjenjem pH vrijednosti tla, smanjuje se i broj negativno nabijenih mjesta na adsorpcijskom kompleksu tla, a povećava se kompeticija između pozitivno nabijenih kationa metala te  $H^+$  i  $Al^{3+}$  iona (McLean & Bledsoe, 1992).

Uz pH tla u vodenom eluatu izmjerena je i pH vrijednost u otopinama 0,1 molarnog kalijeva klorida (KCl) ( $pH_{KCl}$ ). Razlika između vrijednosti pH tla mjerena u otopini 0,1 molarnog kalijeva klorida (KCl) i vodenom eluatu poznata je kao efekt soli ( $\Delta pH$ ) (Marković, 2003). Negativne vrijednosti  $\Delta pH$  znače da u tlu prevladavaju negativno nabijene čestice koje imaju dobar kapacitet vezivanja kationa između ostalih metala i teških metala.

Na svim postajama zabilježena je negativna vrijednost  $\Delta pH$  (Tablica 3).

Osnovni nositelji negativnog naboja u tlu su čestice organske tvari, oksidi i hidroksidi željeza, aluminijski i manganski oksidi te minerali glina. Naboj čestica važan je pokazatelj adsorpcijske sposobnosti tla.

## 4.2. Vrijednosti teških metala u biljnom materijalu

### 4.2.1. Vrijednosti teških metala izmjerene u uzorcima maslačka

U Tablici 4 prikazane su vrijednosti teških metala izmjerene u uzorcima maslačka (*Taraxacum officinale* agg.).

Tablica 4. Vrijednosti teških metala izmjerene u uzorcima maslačka po postajama na području grada Varaždina. Zelenom bojom označene su najmanje vrijednosti parametra, a crvenom bojom najviše vrijednosti parametra. Oznaka <dl označava vrijednost parametra ispod detekcijskog limita instrumenta.

Postaje	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
1	0,278	8,50	75,70	22,48	0,458	0,055	58,25
2	0,615	15,25	113,33	22,35	0,533	0,118	87,45
3	0,243	11,25	100,75	30,08	0,355	0,138	71,33
4	0,235	18,75	114,48	23,33	0,028	0,103	74,75
5	0,198	10,75	85,55	35,50	0,050	0,140	103,25
6	0,188	11,75	114,00	32,05	0,445	0,138	80,60
7	0,230	16,25	122,78	44,58	5,498	0,910	96,73
8	0,370	13,00	121,55	30,18	1,725	0,120	94,83
9	0,778	18,00	218,33	43,43	3,790	0,133	123,98
10	0,363	18,75	109,93	35,83	2,415	0,885	117,70
11	0,205	10,83	129,58	24,95	0,495	0,075	77,88
12	0,705	17,9	128,00	35,60	0,458	0,083	142,20
13	0,945	23,45	164,45	27,33	0,225	0,105	89,58
14	0,290	12,30	126,50	49,60	<dl	0,075	85,68
15	0,143	18,35	137,43	39,53	1,125	0,113	77,33
16	0,310	16,55	140,43	42,60	0,290	0,670	92,45

Iz Tablice 4 u kojoj su prikazani udjeli teških metala u uzorcima maslačka vidljivo je sljedeće:

- vrijednosti kadmija (Cd) kreću se u rasponu od 0,143 do 0,945 mg/kg suhoga biljnog materijala, a najveća vrijednost zabilježena je na 13. postaji;

- vrijednosti bakra (Cu) kreću se u rasponu od 8,50 do 23,45 mg/kg suhoga biljnog materijala, a najveća vrijednost zabilježena je na 13. postaji;
- vrijednosti željeza (Fe) kreću se u rasponu od 75,70 do 218,33 mg/kg suhoga biljnog materijala, a najveća vrijednost zabilježena je na 9. postaji;
- vrijednosti mangana (Mn) kreću se u rasponu od 22,35 do 49,60 mg/kg suhoga biljnog materijala, a najveća vrijednost zabilježena je na 14. postaji;
- vrijednosti nikla (Ni) kreću se u rasponu od 0,028 do 5,498 mg/kg suhoga biljnog materijala, a najveća vrijednost zabilježena je na 7. postaji;
- vrijednosti olova (Pb) kreću se u rasponu od 0,055 do 0,910 mg/kg suhoga biljnog materijala, a najveća vrijednost zabilježena je na 7. postaji;
- vrijednosti cinka (Zn) kreću se u rasponu od 58,25 do 142,20 mg/kg suhoga biljnog materijala, a najveća vrijednost zabilježena je na 12. postaji.

#### 4.2.2. Vrijednosti teških metala izmjerene u uzorcima uskolisnog trputca

Vrijednosti teških metala u uzorcima uskolisnog trputca (*Plantago lanceolata* L.) prikazane su u Tablici 5.

Tablica 5. Vrijednosti teških metala izmjerene u uzorcima uskolisnog trputca po postajama na području grada Varaždina. Zelenom bojom označene su najmanje vrijednosti parametra, a crvenom bojom najviše vrijednosti parametra.

Postaje	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
1	0,185	11,00	111,05	21,38	0,620	0,370	135,03
2	0,313	8,60	95,83	21,20	0,388	0,575	101,55
3	0,128	7,30	109,93	20,43	0,303	0,650	66,05
4	0,143	9,03	86,25	16,20	0,305	0,468	75,40
5	0,155	8,080	97,83	24,13	1,813	0,648	83,33
6	0,165	10,90	112,93	30,43	1,033	0,018	91,83
7	0,138	9,90	131,83	25,13	1,863	0,905	93,18
8	0,163	9,33	160,80	23,23	0,840	0,385	69,95
9	0,413	18,78	246,25	44,23	1,320	0,390	102,83
10	0,350	7,60	123,20	29,28	0,828	0,830	73,73
11	0,178	9,23	230,00	29,93	1,343	1,078	0,00
12	0,633	239,03	127,63	45,63	1,428	3,88	184,85
13	0,348	8,78	223,05	20,85	0,980	1,568	104,05
14	0,168	7,13	121,33	27,38	0,553	0,703	186,45
15	/	/	/	/	/	/	/
16	0,218	12,03	109,00	30,98	0,585	1,460	88,75

Iz Tablice 5 u kojoj su prikazani udjeli teških metala u uzorcima uskolisnog trputca vidljivo je sljedeće:

- vrijednosti kadmija (Cd) kreću se u rasponu od 0,128 do 0,633 mg/kg suhoga biljnog materijala, a najveća vrijednost zabilježena je na 12. postaji;
- vrijednosti bakra (Cu) kreću se u rasponu od 7,13 do 239,03 mg/kg suhoga biljnog materijala, a najveća vrijednost zabilježena je na 12. postaji;

- vrijednosti željeza (Fe) kreću se u rasponu od 86,25 do 246,25 mg/kg suhoga biljnog materijala, a najveća vrijednost zabilježena je na 9. postaji;
- vrijednosti mangana (Mn) kreću se u rasponu od 16,20 do 45,63 mg/kg suhoga biljnog materijala, a najveća vrijednost zabilježena je na 12. postaji;
- vrijednosti nikla (Ni) kreću se u rasponu od 0,303 do 1,863 mg/kg suhoga biljnog materijala, a najveća vrijednost zabilježena je na 7. postaji;
- vrijednosti olova (Pb) kreću se u rasponu od 0,018 do 3,880 mg/kg suhoga biljnog materijala, a najveća vrijednost zabilježena je na 12. postaji;
- vrijednosti cinka (Zn) kreću se u rasponu od 0,00 do 186,45 mg/kg suhoga biljnog materijala, a najveća vrijednost zabilježena je na 14. postaji.

#### 4.2.3. Vrijednosti teških metala izmjerene u uzorcima bijele djeteline

Vrijednosti teških metala izmjerene u uzorcima bijele djeteline (*Trifolium repens* L.) prikazane su u Tablici 6.

Tablica 6. Vrijednosti teških metala izmjerene u uzorcima uskolisnog trputca po postajama na području grada Varaždina. Zelenom bojom označene su najmanje vrijednosti parametra, a crvenom bojom najviše vrijednosti parametra.

Postaje	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
1	0,035	15,70	96,55	23,60	0,870	1,415	35,75
2	0,043	16,55	120,90	21,38	0,680	0,938	91,73
3	0,028	13,95	84,73	19,23	0,073	0,345	38,58
4	0,033	16,48	123,38	15,68	0,585	0,388	44,65
5	0,025	15,80	122,10	30,03	0,785	0,140	216,5
6	0,025	16,1	143,3	23,25	0,695	0,235	30,20
7	0,033	16,93	138,25	31,98	0,653	0,245	38,85
8	0,025	17,68	158,05	21,78	0,863	0,260	91,00
9	0,043	19,05	184,78	23,80	2,575	0,823	146,83
10	0,043	18,35	131,15	29,93	0,788	0,248	42,73
11	0,02	16,25	105,55	21,88	0,693	0,640	36,58
12	0,008	20,15	131,43	26,55	0,803	0,133	55,75
13	0,018	21,35	200,53	21,18	0,828	1,520	40,50
14	0,013	17,73	150,53	30,68	0,685	0,233	64,50
16	0,013	18,58	179,65	29,68	0,888	0,233	35,80

Iz Tablice 6 u kojoj su prikazani udjeli teških metala u uzorcima bijele djeteline vidljivo je sljedeće:

- vrijednosti kadmija (Cd) kreću se u rasponu od 0,008 do 0,043 mg/kg suhoga biljnog materijala, a najveće vrijednosti zabilježene su na postajama 2, 9 i 10;
- vrijednosti bakra (Cu) kreću se u rasponu od 13,95 do 21,35 mg/kg suhoga biljnog materijala, a najveća vrijednost zabilježena je na 13. postaji;
- vrijednosti željeza (Fe) kreću se u rasponu od 84,73 do 200,53 mg/kg suhoga biljnog materijala, a najveća vrijednost zabilježena je na 13. postaji;

- vrijednosti mangana (Mn) kreću se u rasponu od 15,68 do 31,98 mg/kg suhoga biljnog materijala, a najveća vrijednost zabilježena je na 7. postaji;
- vrijednosti nikla (Ni) kreću se u rasponu od 0,073 do 2,575 mg/kg suhoga biljnog materijala, a najveća vrijednost zabilježena je na 9. postaji;
- vrijednosti olova (Pb) kreću se u rasponu od 0,133 do 1,520 mg/kg suhoga biljnog materijala, a najveća vrijednost zabilježena je na 13. postaji;
- vrijednosti cinka (Zn) kreću se u rasponu od 30,20 do 216,50 mg/kg suhoga biljnog materijala, a najveća vrijednost zabilježena je na 5. postaji.

### 4.3. Usporedba fitoakumulacijskog koeficijenta biljnih vrsta za pojedine teške metale

Bioakumulacijski faktor (BAF) (U.S. EPA, 2000, 2014; Nowell *et al.*, 1999) koji se u literaturi još i naziva bioakumulacijski ili fitoakumulacijski koeficijent (Morel *et al.* 2002) je odnos između koncentracije teških metala u biljkama i tlu, odnosno sposobnost fitoakumulacije teških metala. Za svaku ispitivanu biljnu vrstu i za svaki ispitivani teški metal izračunat je bioakumulacijski faktor (BAF) prema formuli:

$$\text{BAF} = \text{koncentracija}_{\text{suha biljka}} / \text{koncentracija}_{\text{suho tlo}}$$

Bioakumulacijski ili fitoakumulacijski koeficijent predstavlja odnos određenog teškog metala u suhom biljnom materijalu i suhom tlu.



#### 4.3.1. Fitoakumulacijski koeficijent biljnih vrsta za kadmij (Cd)

Fitoakumulacijski koeficijent maslačaka, uskolisnog trputca i bijele djeteline za kadmij (Cd) prikazan je u Tablici 7.

Tablica 7. Fitoakumulacijski koeficijenti maslačka, uskolisnog trputca i bijele djeteline za kadmij (Cd).

Postaja/Vrsta	<i>Taraxacum officinale</i>	<i>Plantago lanceolata</i>	<i>Trifolium repens</i>
1	0,2	0,1	0,0
2	1,7	0,8	0,1
3	0,7	0,3	0,1
4	0,5	0,3	0,1
5	0,5	0,4	0,1
6	0,5	0,5	0,1
7	1,3	0,8	0,2
8	1,5	0,7	0,1
9	1,8	1,0	0,1
10	0,8	0,7	0,1
11	0,8	0,7	0,1
12	2,1	1,9	0,0
13	0,4	0,2	0,0
14	0,3	0,1	0,0
15	1,0	/	/
16	1,3	0,9	0,1
Prosjek	1,0	0,6	0,1

Na osnovi rezultata, između tri biljne vrste sakupljene na 16 postaja, vidljivo je da najviše kadmija akumulira maslačak (*Taraxacum officinale* agg.), zatim uskolisni trputac (*Plantago lanceolata* L.), a najmanje bijela djetelina (*Trifolium repens* L.).

Kod kadmija postoje relativno male razlike između količina tog teškog metala u tlu i biljnom materijalu.

#### 4.3.2. Fitoakumulacijski koeficijent biljnih vrsta za bakar (Cu)

Fitoakumulacijski koeficijenti maslačka, uskolisnog trputca i bijele djeteline za bakar (Cu) prikazani su u Tablici 8.

Tablica 8. Fitoakumulacijski koeficijenti maslačka, uskolisnog trputca i bijele djeteline za bakar (Cu).

Postaja/Vrsta	<i>Taraxacum officinale</i>	<i>Plantago lanceolata</i>	<i>Trifolium repens</i>
1	0,2	0,2	0,3
2	0,4	0,2	0,4
3	0,4	0,3	0,5
4	0,3	0,1	0,2
5	0,3	0,2	0,4
6	0,3	0,3	0,4
7	0,5	0,3	0,5
8	0,5	0,4	0,7
9	0,4	0,5	0,5
10	0,6	0,2	0,6
11	0,3	0,3	0,5
12	0,4	5,2	0,4
13	0,1	0,1	0,1
14	0,3	0,2	0,5
15	0,7	/	/
16	0,4	0,3	0,5
Prosjek	0,4	0,6	0,4

Na osnovi rezultata, između tri biljne vrste sakupljene na 16 postaja, vidljivo je da najviše bakra akumulira uskolisni trputac (*Plantagolanceolata*L.), zatim bijela djetelina (*Trifoliumrepens*L.) te najmanje maslačak (*Taraxacumofficinale*agg.). Između navedene tri vrste najvišu vrijednost fitoakumulacijskog koeficijenta pokazuje uskolisni trputac (Tablica 8).

Kod bakra kao i kod kadmija postoje relativno male razlike između količina tog teškog metala u tlu i biljnom materijalu.

#### 4.3.3. Fitoakumulacijski koeficijent biljnih vrsta za željezo (Fe)

Fitoakumulacijski koeficijenti maslačaka, uskolisnog trputca i bijele djeteline za željezo (Fe) prikazani su u Tablici 9.

Tablica 9. Fitoakumulacijski koeficijenti maslačka, uskolisnog trputca i bijele djeteline za željezo (Fe).

Postaja/Vrsta	<i>Taraxacum officinale</i>	<i>Plantago lanceolata</i>	<i>Trifolium repens</i>
1	0,0032	0,0048	0,0041
2	0,0043	0,0036	0,0046
3	0,0037	0,0040	0,0031
4	0,0050	0,0038	0,0054
5	0,0030	0,0035	0,0044
6	0,0067	0,0042	0,0054
7	0,0049	0,0052	0,0055
8	0,0048	0,0064	0,0063
9	0,0095	0,0107	0,0080
10	0,0040	0,0044	0,0047
11	0,0035	0,0074	0,0029
12	0,0043	0,0043	0,0044
13	0,0032	0,0043	0,0039
14	0,0062	0,0059	0,0073
15	0,0053	/	/
16	0,0033	0,0025	0,0042
Prosjeck	0,0047	0,0050	0,0049

Na osnovi rezultata, između tri biljne vrste sakupljene na 16 postaja, vidljivo je da najviše željeza akumulira uskolisni trputac (*Plantagolanceolata*L.), zatim bijela

djetelina (*Trifolium repens* L.) te najmanje maslačak (*Taraxacum officinale* Agg.), premda razlike nisu velike. Između navedene tri vrste najvišu vrijednost fitoakumulacijskog koeficijenta pokazuje uskolisni trputac (Tablica 9).

Kod željeza postoje velike razlike u vrijednostima između količina u tlu i biljnom materijalu.

#### 4.3.4. Fitoakumulacijski koeficijent biljnih vrsta za mangan (Mn)

Fitoakumulacijski koeficijent maslačka, uskolisnog trputca i bijele djeteline za mangan (Mn) prikazan je u Tablici 10.

Tablica 10. Fitoakumulacijski koeficijenti maslačka, uskolisnog trputca i bijele djeteline za mangan (Mn).

Postaja/Vrsta	<i>Taraxacum officinale</i>	<i>Plantago lanceolata</i>	<i>Trifolium repens</i>
1	0,046	0,043	0,048
2	0,042	0,039	0,039
3	0,031	0,021	0,020
4	0,048	0,033	0,032
5	0,044	0,030	0,037
6	0,045	0,043	0,033
7	0,102	0,057	0,073
8	0,076	0,058	0,055
9	0,084	0,085	0,046
10	0,080	0,065	0,067
11	0,038	0,045	0,033
12	0,076	0,098	0,057
13	0,043	0,033	0,033
14	0,124	0,068	0,077
15	0,082	/	/
16	0,059	0,043	0,041
Prosjek	0,064	0,051	0,046

Na osnovi rezultata, između tri biljne vrste sakupljene na 16 postaja, vidljivo je da najviše mangana akumulira maslačak (*Taraxacumofficinale*agg.), potom uskolisni trputac (*Plantagolanceolata*L.) te najmanje bijela djetelina (*Trifoliumrepens*L.). Između navedene tri vrste najvišu vrijednost fitoakumulacijskog koeficijenta za mangan pokazuje maslačak (Tablica 10).

Kod mangana kao i kod nikla i željeza postoje velike razlike u vrijednostima između količina u tlu i biljnom materijalu.

#### 4.3.5. Fitoakumulacijski koeficijent biljnih vrsta za nikal (Ni)

Fitoakumulacijski koeficijenti maslačaka, uskolisnog trputca i bijele djeteline za nikal (Ni) prikazani su u Tablici 11.

Tablica 11. Fitoakumulacijski koeficijenti maslačka, uskolisnog trputca i bijele djeteline za nikal (Ni).

Postaja/Vrsta	<i>Taraxacum officinale</i>	<i>Plantago lanceolata</i>	<i>Trifolium repens</i>
1	0,015	0,021	0,029
2	0,014	0,010	0,018
3	0,010	0,006	0,001
4	0,010	0,000	0,018
5	0,010	0,054	0,023
6	0,010	0,027	0,018
7	0,209	0,071	0,025
8	0,090	0,044	0,045
9	0,094	0,033	0,064
10	0,071	0,024	0,023
11	0,014	0,024	0,020
12	0,013	0,038	0,022
13	0,003	0,039	0,011
14	/	0,013	0,016
15	0,042	/	/
16	0,008	0,017	0,026
Prosjek	0,041	0,027	0,024



Na osnovi rezultata, između tri biljne vrste sakupljene na 16 postaja, vidljivo je da najviše nikla akumulira maslačak (*Taraxacumofficinale*agg.) te potom uskolisni trputac (*Plantagolanceolata*L.) i najmanje bijela djetelina (*Trifoliumrepens*L.). Između navedene tri vrste najvišu vrijednost fitoakumulacijskog koeficijenta pokazuje maslačak (Tablica 11).

Kod nikla kao i kod željeza postoje velike razlike u vrijednostima između količina u tlu i biljnom materijalu.

#### 4.3.6. Fitoakumulacijski koeficijent biljnih vrsta za olovo (Pb)

Fitoakumulacijski koeficijenti maslačka, uskolisnog trputca i bijele djeteline za olovo (Pb) prikazani su u Tablici 12.

Tablica 12. Fitoakumulacijski koeficijenti maslačka, uskolisnog trputca i bijele djeteline za olovo (Pb).

Postaja/Vrsta	<i>Taraxacum officinale</i>	<i>Plantago lanceolata</i>	<i>Trifolium repens</i>
1	0,0005	0,0259	0,012
2	0,0018	0,0090	0,0147
3	0,0057	0,0271	0,0144
4	0,0008	0,0035	0,0029
5	0,0026	0,0120	0,0026
6	0,0022	0,0003	0,0037
7	0,0202	0,0201	0,0054
8	0,0024	0,0076	0,0052
9	0,0014	0,004	0,0085
10	0,0070	0,0066	0,0020
11	0,0016	0,0223	0,0132
12	0,0004	0,0201	0,0006
13	0,0002	0,0032	0,0031
14	0,0005	0,0045	0,0015
15	0,0025	/	/
16	0,0043	0,0001	0,0015
Prosjek	0,0034	0,0116	0,0057

Na osnovi rezultata, između tri biljne vrste sakupljene na 16 postaja, vidljivo je da najviše olova akumulira uskolisni trputac (*Plantagolanceolata*L.), potom bijela djetelina (*Trifoliumrepens*L.) te najmanje maslačak (*Taraxacumofficinale*agg.). Između navedene tri vrste najvišu vrijednost fitoakumulacijskog koeficijenta za olovo pokazuje uskolisni trputac (Tablica 12).

Kod olova kao i kod mangana, nikla i željeza postoje velike razlike u vrijednostima između količina u tlu i biljnom materijalu.

#### 4.3.7. Fitoakumulacijski koeficijent biljnih vrsta za cink (Zn)

Fitoakumulacijski koeficijent maslačka, uskolisnog trputca i bijele djeteline za cink (Zn) prikazan je u Tablici 13.

Tablica 13. Fitoakumulacijski koeficijenti maslačka, uskolisnog trputca i bijele djeteline za cink (Zn).

Postaja/Vrsta	<i>Taraxacum officinale</i>	<i>Plantago lanceolata</i>	<i>Trifolium repens</i>
1	0,16	0,38	0,10
2	0,59	0,68	0,62
3	0,98	0,91	0,53
4	0,65	0,68	0,39
5	0,92	0,74	1,93
6	0,60	0,69	0,23
7	1,11	1,07	0,44
8	1,70	1,25	1,63
9	1,02	0,85	1,21
10	1,17	0,73	0,42
11	0,94	0,00	0,44
12	1,02	1,33	0,40
13	0,19	0,22	0,08
14	0,55	1,20	0,42
15	0,84	/	/
16	0,86	0,83	0,33
Prosjek	0,83	0,77	0,61

Na osnovi rezultata, između tri biljne vrste sakupljene na 16 postaja, vidljivo je da najviše cinka akumulira maslačak (*Taraxacum officinale* agg.), potom uskolisni trputac (*Plantago lanceolata* L.) te najmanje bijela djetelina (*Trifolium repens* L.). Između navedene tri vrste najvišu vrijednost fitoakumulacijskog koeficijenta za cink pokazuje maslačak (Tablica 13).

Kod cinka kao i kod kadmija i bakra razlike u vrijednostima između količina u tlu i biljnom materijalu nisu velike.

Biljne vrste obuhvaćene u ovom istraživanju spadaju u botaničku porodicu glavočika (*Compositae*) –maslačak (*Taraxacum officinale* agg.), trputaca (*Plantaginaceae*) – uskolisni trputac (*Plantago lanceolata* L.) i lepirnjača (*Fabaceae*) –bijela djetelina (*Trifolium repens* L.). U literaturi se kao najbolji fitoakumulatori teških metala spominju biljke iz porodice krstašica (*Brassicaceae*) (Kramer, 2010). Krstašice nisu obuhvaćene ovim istraživanima jer nisu tako česte na zelenim gradskim površinama, a one koje i rastu nisu posebno brojne i time pogodne za eventualnu primjenu kao fitoakumulatori.

Iskorištavanjem postojećih čestih samoniklih biljnih vrsta na zelenim gradskim površinama može se postići uklanjanje teških metala u određenoj koncentraciji. Prednost ovakvog pristupa je da se biljne vrste koje se koriste u fitoremedijacije ne moraju sijati i saditi te se time smanjuju ukupni troškovi sanacije onečišćenog tla. Nadalje, zelene gradske površine se vrlo često kose tijekom vegetacijske sezone, svaka dva do tri tjedna ovisno o vremenskim prilikama, što predstavlja najmanje 10 otkosa godišnje. Na taj način se s onečišćenih gradskih površina može ukloniti znatna biomasa biljnog materijala, a time i teških metala.

Prednost upotrebe zavičajnih samoniklih vrsta jest da one ne predstavljaju prijetnju za okoliš i biološku raznolikost nekog područja, što je u literaturi poznato i opisano pod pojmom „Biodiversity prospecting“ (Prasad & Freitas, 2003).

Prema našim saznanjima ovo su jedina istraživanja fitoremedijacije u Republici Hrvatskoj u kojima su korištene samonikle vrste koje nisu prethodno sijane i sadene. Naime, u Hrvatskoj je istraživanje i primjena fitoremedijacije tek u začetku. Postoji

nekoliko manjih grupa znanstvenika koji se bave tom problematikom. Fitoremedijacijom vezanom uz biljne pročistače otpadnih voda bave se Ružinski & Anić-Vučinić (2010). Fitoremedijacijom polikloriranih bifenila (PCB-a) bave se znanstvenici s Instituta Ruđer Bošković (Picer *et al.*, 2004). Sanacijom onečišćenih lokacija i praćenjem stanja onečišćenih lokacija pomoću biljaka bave se znanstvenici s Agronomskog fakulteta u Zagrebu (npr.: Zgorelec, 2009). Upotrebom kultiviranih vrsta u fitoremedijaciji bave se Jakovljević *et al.* (2013).

U svijetu se fitoremedijacija primjenjuje kao metoda sanacije onečišćenih tala unatrag 30-40 godina i to uglavnom u gospodarski razvijenim zemljama. Mnogi je smatraju tehnologijom budućnosti. Još uvijek se smatra nedovoljno istraženom te postoji potreba za znanstvenim istraživanjima, o čemu svjedoči velik broj publiciranih znanstvenih radova u posljednje vrijeme, poseban časopis koji pokriva ovu problematiku (International Journal of Phytoremediation) te baza podataka (Phytorem) izrađena na osnovi znanstvenih publikacija iz čitavog svijeta koja sadrži sve biljne vrste fitoakumulatore i odgovarajući popis onečišćivala koje te vrste mogu ukloniti iz medija.

Postoje brojna istraživanja fitoakumulacije teških metala kod samoniklih biljaka.

Malizia *et al.* (2012) su istraživali mogućnost fitoakumulacije za bakar (Cu), cink (Zn), mangan (Mn), olovo (Pb), krom (Cr) i paladij (Pd) uz pomoć čestih biljnih vrsta (*Plantago major* L., *Taraxacum officinale* agg., *Urtica dioica* L. i *Trifolium pratense* L.) na pet postaja uz više ili manje prometne ceste na području grada Rima. Dobivene vrijednosti za bakar (Cu) na području grada Rima kreću se u rasponu od 10 do 97 mg/kg, dok se na području grada Varaždina kreću u rasponu od 8,5 do 23,45 mg/kg. Vrijednosti za cink (Zn) na području grada Rima kreću se u rasponu od 40 do 265 mg/kg, a na području grada Varaždina u rasponu od 58,25 do 142,2 mg/kg. Vrijednosti za mangan (Mn) na području grada Rima kreću se u rasponu od 32 do 115 mg/kg, a na području grada Varaždina u rasponu od 22,35 do 49,6 mg/kg. Vrijednosti za olovo (Pb) na području grada Rima kreću se u rasponu od 1 do 155 mg/kg, a na području grada Varaždina u rasponu od 0,055 do 0,91 mg/kg.

Na području grada Celja u Republici Sloveniji ispitivana je sposobnost akumulacije olova (Pb) i cinka (Zn) od strane uskolisnog trputca (*Plantago lanceolata* L.) na 30

lokacija. Istraživano je koja svojstva tla najviše utječu na sposobnost biljaka da akumuliraju teške metale iz tla (Leštan *et al.*, 2003). Dobivene vrijednosti za olovo (Pb) i cink (Zn) na području Celja uvelike se razlikuju od vrijednosti dobivenih na području grada Varaždina što se može pripisati velikoj zastupljenosti industrijskih postrojenja i velikim količinama emisija štetnih tvari u okoliš. Vrijednosti za olovo (Pb) na području Celja kreću se u rasponu od 0,7 do 13,1 mg/kg, dok se na području grada Varaždina te vrijednosti kreću u rasponu od 0,018 do 3,880 mg/kg. Vrijednosti za cink (Zn) na području regije Celja kreću se u rasponu od 43,0 do 609,0 mg/kg, dok se na području grada Varaždina te vrijednosti kreću u rasponu od 0,00 do 186,45 mg/kg.

U Bosni i Hercegovini je provedeno istraživanje fitoakumulacijskih sposobnosti maslačka (*Taraxacum officinale* agg.) za olovo (Pb), kadmij (Cd) i cink (Zn) na šest lokaliteta neposredno uz prometnice i šest kontrolnih lokaliteta udaljenih otprilike 1000 metara (Šaćiragić-Borić, 2012). Dobivene vrijednosti za olovo (Pb) na ispitivanom području kreću se u rasponu od 0,45 do 29,45 mg/kg, dok se na području grada Varaždina te vrijednosti kreću u rasponu od 0,018 do 3,880 mg/kg. Vrijednosti za kadmij (Cd) kreću se u rasponu od 0,29 do 0,88 mg/kg, dok se na području grada Varaždina kreću u rasponu od 0,143 do 0,945 mg/kg. Vrijednosti za cink (Zn) na ispitivanom području kreću se u rasponu od 17,05 do 83,21 mg/kg, dok se na području grada Varaždina te vrijednosti kreću u rasponu od 0,00 do 186,45 mg/kg.

Bidar *et al.* (2008) istraživali su sezonske i godišnje varijacije u bioakumulaciji kadmija (Cd), olova (Pb) i cinka (Zn), prijenos teških metala i biotoksičnost u bijeloj djetelini (*Trifolium repens* L.) i višegodišnjem ljuju (*Lolium perenne* L.) u blizini zatvorene ljevaonice na području grada Noyelles-Godault u Francuskoj. Dobivene vrijednosti za kadmij (Cd) u bijeloj djetelini kreću se u rasponu od 3,5 do 110 mg/kg, dok se na području grada Varaždina vrijednosti za kadmij (Cd) kreću u rasponu od 0,008 do 0,043 mg/kg. Vrijednosti za cink (Zn) na ispitivanom području kreću se u rasponu od 161 do 1964 mg/kg, dok se na području grada Varaždina te vrijednosti kreću u rasponu od 30,20 do 216,50 mg/kg. Vrijednosti za olovo (Pb) na ispitivanom području kreću se u rasponu od 18 do 176 mg/kg, dok se na području grada Varaždina te vrijednosti kreću u rasponu od 0,133 do 1,520 mg/kg. Dobivene vrijednosti za sva tri teška metala na području grada Noyelles-Godault uvelike se razlikuju od vrijednosti dobivenih na području grada Varaždina.

Istraživanjima u ovome radu, kao i istraživanjima u europskim zemljama, dokazano je da se česte samonikle biljke na zelenim gradskim površinama koje se redovito kose mogu upotrebljavati u svrhu sanacije onečišćenog tla teškim metalima i to na ekološki prihvatljiv i relativno jeftin način, ali kroz višegodišnje razdoblje. Metodologija je primjenjiva na područjima sa sličnim klimatskim uvjetima gdje rastu iste česte samonikle biljke.



## 5. ZAKLJUČCI

Svi ispitivani teški metali su do određenih koncentracija prirodno prisutni u tlima na području Varaždina, a iznad određenih koncentracija upućuju na onečišćenje iz različitih antropogenih izvora (promet, industrija, grijanje na fosilna goriva, poplave).

Izmjerene koncentracije ispitivanih teških metala u tlu:

- kadmij (Cd) od 0,15 do 2,12 mg/kg suhoga tla;
- bakar (Cu) od 24,82 do 160,77 mg/kg suhoga tla;
- željezo (Fe) od 20508,46 do 51945,88 mg/kg suhoga tla;
- mangan (Mn) od 398,17 do 972,94 mg/kg suhoga tla;
- nikal (Ni) od 19,16 do 73,14 mg/kg suhoga tla;
- olovo (Pb) od 23,99 do 489,80 mg/kg suhoga tla;
- cink (Zn) od 55,81 do 481,47 mg/kg suhoga tla.

Svaki teški metal ima karakterističan raspon vrijednosti u tlu. Na primjer najveće koncentracije zabilježene su za željezo (Fe), a najmanje za kadmij (Cd).

Procjena onečišćenja tala teškim metalima na ispitivanim postajama napravljena je prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 09/14) jer je to jedini pravni propis u Republici Hrvatskoj koji regulira maksimalne dopuštene količine (MDK) teških metala u tlu. Na zelenim gradskim površinama prekoračenja MDK vrijednosti upućuju na antropogeno onečišćenje, s time da povećane koncentracije nemaju tako štetno djelovanje kao na poljoprivrednim površinama gdje se uzgaja hrana.

Prekoračenje maksimalnih dopuštenih količina teških metala zabilježeno je na sljedećim postajama:

- Postaja 1 - Dravski otok – prekoračenje maksimalnih dopuštenih količina (MDK) za kadmij, olovo i cink;
- Postaja 3 - Optujska ulica - prekoračenje MDK za nikal;
- Postaja 4 - Stari grad - prekoračenje MDK za olovo;
- Postaja 10 - Međimurska ulica, u blizini mosta bana Josipa Jelačića - prekoračenje MDK za olovo;
- Postaja 12 - Koprivnička ulica, zeleni otok između prometnica - prekoračenje MDK za olovo;
- Postaja 13 - Željeznički kolodvor Varaždin – prekoračenje MDK za kadmij, bakar, nikal, olovo i cink;
- Postaja 14 - Svilaraska ulica – prekoračenje MDK za kadmij, olovo i cink;
- Postaja 16 - Hallerova aleja, zelena površina između Geotehničkog fakulteta i srednje Elektrostrojarske škole - prekoračenje MDK za olovo.

Na ukupno osam postaja zabilježeno je prekoračenje maksimalnih dopuštenih količina teških metala u tlu.

Postaje s najvećim zabilježenim koncentracijama teških metala u tlu na području Varaždina su:

- Postaja 13 - Željeznički kolodvor Varaždin (utjecaj željezničkog prometa);
- Postaja 1 - Dravski otok – Dravski otok (utjecaj poplavne vode).

Postaje s najmanjim zabilježenim koncentracijama teških metala u tlu su:

- Postaja 7 - Gospodarska ulica;
- Postaja 8 - Cehovska ulica.

Količine teških metala u biljnom materijalu i tlu se vrlo malo razlikuju kod kadmija (Cd), bakra (Cu) i cinka (Zn); dok se značajno razlikuju kod željeza (Fe), nikla (Ni), mangana (Mn) i olova (Pb).

Od tri ispitivane biljne vrste (maslačak, uskolisni trputac i bijela djetelina) na 16 postaja najveći fitoakumulacijski potencijal za kadmij (Cd) pokazuje maslačak, za bakar (Cu) uskolisni trputac, za željezo (Fe) uskolisni trputac, za mangan (Mn) maslačak, za nikal (Ni) maslačak, za olovo (Pb) uskolisni trputac i za cink (Zn) maslačak.

Na osnovi ovih istraživanja može se zaključiti da uklanjanjem otkosa u kojima se nalaze česte samonikle vrste kao što su maslačak, uskolisni trputac i bijela djetelina s onečišćenih lokacija kroz duži vremenski period moguće je ukloniti i jedan dio teških metala čije vrijednosti prekoračuju maksimalno dopuštene količine u tlu.

Ukoliko se otkos u kojem se nalaze biljke koje akumuliraju teške metale sakuplja i kompostira, trebalo bi voditi računa gdje i u koje svrhe se upotrebljava takav kompost koji je onečišćen većom ili manjom količinom teških metala, ali vjerojatno i drugim onečišćivačima koja nisu kvalitativno i kvantitativno određivana u okviru ovoga istraživanja.

## 6. ZAHVALE

Najljepše zahvaljujemo mentorici doc. dr. sc. Zvezdani Stančić na pruženoj pomoći u svakom aspektu izrade ovoga rada. Veliko hvala na brojnim korisnim savjetima, dostupnosti i susretljivosti te ogromnoj podršci.

Također, najljepše zahvaljujemo doc.dr.sc. Dinku Vujeviću na posebnom doprinosu u izradi rada.

Zahvaljujemo djelatnicima Laboratorija za geokemiju okoliša, voditeljici laboratorija prof. dr. sc. Sanji Kapelj, Dragani Dogančić, dipl.ing. i Saši Zavrtniku na nesebičnom ustupanju laboratorijskog prostora, vremena i instrumenata te pomoći kod izvođenja analiza.

## 7. LITERATURA

- Agencija za zaštitu okoliša – AZO (2006), Priručnik za motrenje tala Hrvatske, Intergrafika TTŽ d.o.o., Zagreb
- Ali, H., Khan, E., Sayad, M. A. (2013), Phytoremediation of heavy metals – Concepts and applications, Chemosphere 91:869-881
- Bašić, F. (2009), Oštećenje i zaštita tla, 2. izdanje, Agronomski fakultet, Sveučilište u Zagrebu
- Baker, A. J. M., Brooks, R. R. (1989), Terrestrial higher plants which hyper accumulate metallic elements – Review of their distribution, ecology and phytochemistry// Biorecovery, 1:81-126
- Bidar, G., Pruvot, C., Garçon, G., Verdin, A., Shirali, P., Douay, F. (2008), Seasonal and annual variations of metal uptake, bioaccumulation, and toxicity in *Trifolium repens* and *Lolium perenne* growing in a heavy metal-contaminated field, Environ Sci Pollut Res Int. 2009 Jan;16(1):42-53. Dostupno: [http://www.researchgate.net/publication/5258278\\_Seasonal\\_and\\_annual\\_variations\\_of\\_metal\\_uptake\\_bioaccumulation\\_and\\_toxicity\\_in\\_Trifolium\\_repens\\_and\\_Lolium\\_perenne\\_growing\\_in\\_a\\_heavy\\_metal-contaminated\\_field](http://www.researchgate.net/publication/5258278_Seasonal_and_annual_variations_of_metal_uptake_bioaccumulation_and_toxicity_in_Trifolium_repens_and_Lolium_perenne_growing_in_a_heavy_metal-contaminated_field), citirano 13. ožujka 2014
- Brooks, R. R. (1998), Plants that hyperaccumulate heavy metals, CAB International, Wallingford
- Domac, R. (1994), Flora Hrvatske, Priručnik za određivanje bilja, Školska knjiga, Zagreb
- Halamić, J., Miko, S. (2009), Geokemijski atlas Republike Hrvatske, Hrvatski geološki institut, Zagreb

- Hooda, V. (2007), Phytoremediation of toxic metals from soil and waste water, *J Environ Biol* 28:367-376
- Jakovljević, T., Cvjetko, M., Sedak, M., Đokić, M., Bilandžić, N., Vorkapić-Furač, J., Radojčić-Redovniković, I. (2013), Balance of glucosinolates content under Cd stress in two Brassica species, *Plant Physiology and Biochemistry*, 63: 99-106
- Lončarić, Z., Kadar, I., Jurković, Z., Kovačević, V., Popović, B., Karalić, K. (2012), Teški metali od polja do stola, *Proc. 47th Croatian International Symposium on Agriculture*, Opatija, Croatia, p.14.23
- Kisić, I. (2012), Sanacija onečišćenog tla, *Agronomski fakultet, Sveučilište u Zagrebu*, Zagreb
- Knežević, M. (2006), Atlas korovne, ruderalne i travnjačke flore, *Poljoprivredni fakultet, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku*, Osijek
- Kramer, U. (2010), Metal hyperaccumulation in plants, *Annu Rev Plant Biol* 61:517-534
- Lasat, M.M. (2002), Phytoextraction of Toxic Metals: A Review of Biological Mechanisms, *J. Environ. Qual.* 31:109–120
- Leštan, D., Grčman, H., Zupan, M., Bačac, N. (2003), Relationship of Soil Properties to Fractionation of Pb and Zn in Soil and their Uptake into *Plantago lanceolata*, *Soil Sediment Contam* 12:507-522
- Maček, T., Dowling, D., Mackova, M. (2006), *Phytoremediation and Rhizoremediation*, Springer Verlag, New York, LLC

- Malizia, D., Giuliano, A., Ortaggi, G., Masotti, A. (2012), Common plants as alternative analytical tools to monitor heavy metals in soil, *Chem Cent J* 6 (Suppl 2):S6
- Marković, T. (2003), Istraživanje pokretljivosti onečišćivača u pokrovnim naslagama krškog karbonatnog vodonosnika na području izvora Turanjsko jezero u Vranskom polju, doktorska disertacija, Rudarsko-geloško-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb
- McLean, J. E., Bledsoe, B. E. (1992), Ground Water Issue: Behavior of Metals in Soils. U. S. EPA. Dostupno: [http://www.epa.gov/superfund/remedy\\_tech/tsp/download/issue14.pdf](http://www.epa.gov/superfund/remedy_tech/tsp/download/issue14.pdf), citirano: 20. ožujka 2014.
- Morel, J.M., Echevarria, G., Gonchareva, N. (2002), *Phytoremediation of Metal-Contaminated Soils*, Springer, Dordrecht
- Nowell, L. H., Capel, P. D., Dileanis, P. D. (1999), *Pesticides in stream sediment and aquatic biota-Distribution, trends, and governing factors*, Lewis Publishers, Boca Raton
- Oberdorfer, E.(2001), *Pflanzensoziologische Exkursionsflora für Deutschland und angrenzende Gebiete*, 8th ed., Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart
- Ostojić, B. (2005), *Trputac (Plantago lanceolata L.)*. Dostupno: <http://www.zzjzpgz.hr/nzl/36/trputac.htm>, citirano: 06. ožujka 2014.
- Padmavathiamma, P. K., Loretta, Y. L. (2007), Phytoremediation technology: Hyper-accumulation metals in plants, *Water Air Soil Pollut*, 184:105-126
- PerkinElmer (2000), *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrometry*, PerkinElmer Bodenseewerk, Singapore

- PHYTOREM (2013), Phytoremediation Reference Database, Environment Canada
- Picer, M., Tarnik, T., Kovač, T. (2004), Preparing investigation field with pcb PCB contaminated soil for phytoremediation research, Fresenius Environmental Bulletin, 13, 12b: 1487-1492
- Prasad, M. N. V., Freitas, H. M. (2003), Metal hyperaccumulation in plants - Biodiversity prospecting for phytoremediation technology, Electron J Biotechn 6:285-321
- Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja, Narodne novine 09/14
- Rascio, N., Navari-Izzo, F. (2011), Heavy metal hyperaccumulating plants: How and why do they do it? And what makes them so interesting?, Plant Sci, 180:169-181
- Ružinski, N., Anić-Vučinić, A. (2010), Obrada otpadnih voda biljnim uređajima, Hrvatska sveučilišna naklada, Zagreb
- Sarma, H. (2011), Metal Hyperaccumulation in Plants: A Review Focusing on Phytoremediation Technology, J Environ Sci Technol, 4:118-138
- Sing, O. V., Labana, S., Pandey, G., Budhiraja R., Jain, R. K. (2003), Phytoremediation: An Overview of Metallic Ion Decontamination from Soil, Appl Microbiol Biot, 61:405-412
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F. J. (1999), Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb



- Smith, J., Valenzuela, H. (2002), Sustainable agriculture green manure crops. SA-GM-7. Cooperative Extension Service, College of Tropical Agric. and Human Resources, Univ. of Hawaii at Manoa. Dostupno: <http://www.ctahr.hawaii.edu/oc/freepubs/pdf/GreenManureCrops/lablab.pdf>, citirano: 13. ožujka 2014.
- Soil Survey Division Staff (1993), Soil survey manual, Soil Conservation Service, U.S. Department of Agriculture Handbook 18
- Suresh, B., Ravishankar, G. A. (2004), Phytoremediation-a novel and promising approach for environmental clean-up, Crit Rev Biotechnol, 24:97-124
- Šaćiragić-Borić, S. (2012), Uloga biljaka u „sakupljanju“ otpada u procesu fitoremedijacije, Zbornik radova, Naučno-stručni skup sa međunarodnim sudjelovanjem “Upravljanje animalnim otpadom i održivi razvoj“, Sarajevo, Bosna i Hercegovina
- Tsao, D. (2003): Phytoremediation, Springer, New York
- U.S. EPA (2000), Bioaccumulation Testing and Interpretation for the Purpose of Sediment Quality Assessment, U.S. Environmental Protection Agency. Dostupno [http://water.epa.gov/polwaste/sediments/cs/biotesting\\_index.cfm](http://water.epa.gov/polwaste/sediments/cs/biotesting_index.cfm), citirano 11. ožujka 2014.
- WHO (1997), Health and Environment in Sustainable Development, WHO (World Health Organization), Geneva
- Wikipedia, Maslačak (2014). Dostupno: <http://hr.wikipedia.org/wiki/Masla%C4%8Dak>, citirano: 11. ožujka 2014.
- Wikipedia, Uskolisni trputac (2014). Dostupno: [http://hr.wikipedia.org/wiki/Uskolisni\\_trputac](http://hr.wikipedia.org/wiki/Uskolisni_trputac), citirano: 11. ožujka 2014.

- Wikipedia, *Trifolium repens* (2014). Dostupno: [http://en.wikipedia.org/wiki/Trifolium\\_repens](http://en.wikipedia.org/wiki/Trifolium_repens), citirano: 11. ožujka 2014.
- Willey, N. (2007), *Phytoremediation*, Series: *Methods in Biotechnology*, Vol. 23, Humana Press, New Jersey
- Zgorelac, Ž. (2009), *Phytoaccumulation of Metals and Metalloids from Soil Polluted By Coal Ash*, doktorska disertacija, Agronomski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb
- Zwalen, F. (2004), *Vulnerability and risk mapping for the protection of carbonate (karst) aquifers*, Final report - COST Action 620, European Commission – Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg

## 8. SAŽETAK

Zoran Bajsić, Ines Dobrotić, UKLANJANJE TEŠKIH METALA IZ TLA FITOREMEDIJACIJOM UZ POMOĆ SAMONIKLIH BILJAKA NA PODRUČJU GRADA VARAŽDINA

Na području Varaždina u lipnju i srpnju 2013. na 16 postaja sakupljeni su uzorci tla i biljnog materijala kako bi se u njihovom sastavu odredila koncentracija sljedećih teških metala: kadmija (Cd), bakra (Cu), željeza (Fe), mangana (Mn), nikla (Ni), olova (Pb) i cinka (Zn). Za određivanje teških metala korištena je metoda atomske apsorpcijske spektroskopije. Cilj rada bio je odrediti sposobnost akumulacije teških metala kod tri česte samonikle biljne vrste: maslačka (*Taraxacum officinale* agg.), uskolisnog trputca (*Plantago lanceolata* L.) i bijele djeteline (*Trifolium repens* L.). Rezultati istraživanja pokazali su da najveću sposobnost akumulacije kadmija ima maslačak (*Taraxacum officinale* agg.) s 0,945 mg/kg, bakra – uskolisni trputac (*Plantago lanceolata* L.) s 239,03mg/kg, željeza - uskolisni trputac (*Plantago lanceolata* L.) s 246,25 mg/kg, mangana - maslačak (*Taraxacum officinale* agg.) s 49,60 mg/kg, nikla - maslačak (*Taraxacum officinale* agg.) s 5,498 mg/kg, olova - uskolisni trputac (*Plantago lanceolata* L.) s 3,88 mg/kg i cinka – bijela djetelina (*Trifolium repens* L.) s 216,50 mg/kg. Dobivene vrijednosti mogu imati praktičnu primjenu kod fitoremedijacije onečišćenih tala. Najveće vrijednosti fitoakumulacijskih koeficijenata dobivene su: za za kadmij - maslačak (1,0), za cink – maslačak (0,83), za bakar – uskolisni trputac (0,58), za mangan - maslačak (0,064), za olovo – bijela djetelina (0,0057), za željezo - uskolisni trputac (0,0050) i za nikal - maslačak (0,0041). Vrijednosti fitoakumulacijskih koeficijenata su pokazatelj koliko uspješno pojedine biljne vrste uklanjaju određene teške metale iz tla. Rezultati analiza tla upućuju da je najonečišćenija postaja 13 (željeznički kolodvor); a najčišća postaja 8 (Cehovska ulica). Od 16 postaja, na osam su zabilježena prekoračenja maksimalnih dopuštenih količina teških metala u tlu.

**Ključne riječi:** teški metali, samonikle biljne vrste, fitoakumulacija, fitoremedijacija, Varaždin.

## 9. SUMMARY

Zoran Bajsić, Ines Dobrotić, REMOVAL OF HEAVY METALS FROM SOIL IN THE PROCESS OF PHYTOREMEDIATION WITH HELP OF WILD PLANT SPECIES IN THE AREA OF THE CITY OF VARAZDIN

During June and July of 2013, the samples of soil and plants were collected on 16 sites of Varaždin region in order to determine concentration of the following heavy metals in it: cadmium (Cd), copper (Cu), iron (Fe), lead (Pb), manganese (Mn), nickel (Ni) and zinc (Zn). Determination of heavy metals content was performed by using atomic absorption spectroscopy. The scope of this study was to determine accumulation of heavy metals in three wild plant species: dandelion (*Taraxacum officinale* agg.), ribwort plantain (*Plantago lanceolata* L.) and white clover (*Trifolium repens* L.). The results of research have shown that the highest accumulation for cadmium possesses dandelion (*Taraxacum officinale* agg.) with 0.945 mg/kg, for copper - ribwort plantain (*Plantago lanceolata* L.) with 239.03mg/kg, for iron - ribwort plantain (*Plantago lanceolata* L.) with 246.25mg/kg, for manganese - dandelion (*Taraxacum officinale* agg.) with 49.60 mg/kg, for nickel - dandelion (*Taraxacum officinale* agg.) with 5.498 mg/kg, for lead – ribwort plantain (*Plantago lanceolata* L.) with 3.88 mg/kg and for zinc - white clover (*Trifolium repens* L.) with 216.50 mg/kg. Obtained values could have practical purpose in the process of removal of heavy metals contaminated soil by phytoremediation. The highest values of phytoaccumulation factors have obtained: for cadmium – dandelion (1.0), for zinc – dandelion (0.83), for copper – ribwort plantain (0.58), for manganese – dandelion (0.064, for lead – white clover (0.0057), for iron – ribwort plantain (0.0050) and for nickel – dandelion (0.0041). The values of phytoaccumulation factors show the efficiency extent of particular plant species for the uptake of certain heavy metal from the soil. The results of soil analysis indicate that the most polluted site is site 13 (railway station); and the cleanest site is site 8 (Cehovska street). Transgressions of maximum allowed amounts of heavy metals in the soil were detected on eight of 16 sites.

**Keywords:** heavy metals, wild plant species, phytoaccumulation, phytoremediation, Varaždin.