

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
ŠUMARSKI FAKULTET

Juraj Rončević, Josip Župan

**PSEUDO-UKUPNI UDJELI ODABRANIH
METALA U TLIMA MEDVEDNICE**

Zagreb, 2015.

Ovaj rad izrađen je u Ekološko-pedološkom laboratoriju Zavoda za ekologiju i uzgajanje šuma Šumarskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, pod vodstvom doc.dr.sc. Vibora Roje i neposrednim vodstvom dr.sc. Ivana Perkovića te je predan na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2014/2015.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. Općenito o teškim metalima.....	1
1.1.1. Ciklus kretanja metala u tlu.....	2
1.1.2. Štetni utjecaji.....	3
1.2. Tehnike razaranja i analize uzoraka tla.....	5
1.2.1. Razaranje tla zlatotopkom.....	5
1.2.2. Određivanje tehnikom optičke spektrometrije.....	6
1.3. Dosadašnja važnija istraživanja na tlima Medvednice.....	9
1.3.1. Značajke istraživanog područja.....	9
2. CILJEVI RADA	10
3. MATERIJALI I METODE	11
3.1. Kemikalije.....	11
3.1.1. Kiseline za razaranje uzoraka.....	11
3.1.2. Standardne otopine.....	11
3.1.3. Certificirani referentni materijal.....	11
3.1.4. Ultračista voda.....	11
3.2. Instrumenti.....	12
3.2.1. Mikrovalni sustav za razaranje.....	12
3.2.2. Centrifuga.....	12
3.2.3. Spektrometar ICP-AES.....	12
3.2.4. Ostali korišteni pribor.....	14
3.3. Uzorci tla s Medvednice.....	14
3.3.1. Prikupljanje uzoraka.....	14
3.3.2. Priprema uzoraka za analizu.....	15
4. REZULTATI	16
4.1. Detekcijska granica.....	16
4.2. Kontrola kvalitete mjerenja.....	17
4.3. Rezultati analize elemenata u tragovima u uzorcima tla Medvednice.....	19
5. RASPRAVA	22
5.1. Detekcijska granica.....	22
5.2. Kontrola kvalitete mjerenja.....	22
5.3. Rezultati analize elemenata u tragovima u uzorcima tla Medvednice.....	23
6. ZAKLJUČCI	29
7. POPIS LITERATURE	30
SAŽETAK	32
SUMMARY	33
PRILOZI	34

1. UVOD

1.1. OPĆENITO O TEŠKIM METALIMA

Izraz „teški metali“ tijekom proteklih nekoliko desetljeća često se koristi za grupu metala i polumetala (metaloida) koji se dovode u vezu s onečišćenjem i potencijalnim toksičnim učinkom. Elemente koji pripadaju grupi „teških metala“ različiti autori su definirali različitim vrijednostima gustoće, od gustoće iznad $3,5 \text{ g cm}^{-3}$, najčešće iznad 5 g cm^{-3} , zatim iznad 6 g cm^{-3} ili čak iznad 7 g cm^{-3} . U literaturi iz područja biotehničkih znanosti u Republici Hrvatskoj najčešće se kao granica navodi 5 g cm^{-3} , te tako u grupu „teških metala“ ne spada titan (Ti), ali ni aluminij (Al) koji je značajan s aspekta fitotoksičnosti. Neki, pak, navode i definicije grupe „teških metala“ kao elemente čija je atomska masa iznad 23 ili iznad 40, te elemente čiji je atomski broj veći od 20 (Duffus, 2002). Zanimljivo je da sve navedene definicije uključuju elemente bitno različitih bioloških i ekoloških karakteristika, posebice s aspekta neophodnosti, korisnosti, toksičnosti, kako za biljne, tako i za životinjske organizme. S obzirom da se grupu elemenata koju se naziva „teški metali“, ne samo u biotehničkim znanostima, često proučava s aspekta toksičnog učinka i onečišćenja okoliša, u navedenu se grupu nerijetko svrstava i polumetal arsen (As). Vrlo često u biotehničkim se znanostima zajedno s „teškim metalima“ proučava za sisavce esencijalni nemetal selen (Se), te za biljke esencijalni polumetal bor (B). Dakle, ovu grupu kemijskih elemenata, vrlo heterogenu s kemijskog, fiziološkog i ekološkog aspekta, najčešće u svijetu nazivaju „elementi u tragovima“, a definirana je kao grupa elemenata koji su u prirodi prisutni u vrlo niskim koncentracijama (mg kg^{-3} ili manje). Elementi u tragovima koji su intenzivno proučavani posljednjih godina uključuju bakar (Cu), cink (Zn), željezo (Fe), mangan (Mn), molibden (Mo), bor (B), kobalt (Co), nikal (Ni), olovo (Pb), kadmij (Cd), krom (Cr), arsen (As), živu (Hg) i selenij (Se). Metali neophodni za više biljke i sisavce su Fe, Mn, Zn, Cu i Mo, za biljke su još neophodni metal Ni, i polumetal B, a za životinjske organizme metal Co i nemetal Se. U elemente u tragovima ubrajamo i fiziološki nepotrebne i nekorisne toksične metale Cd, Pb, Cr i Hg, te polumetal As. Međutim, Cu, Zn, Pb i Cd su elementi u tragovima koji nas ekološki najviše zanimaju zbog čestih kontaminacija tala, voda i prehrambenog lanca (Lončarić *et al.*, 2012).

Prema Wood-u metale je moguće razvrstati, glede njihove toksičnosti, u tri kategorije (tablica 1):

- (i) neopasni u toksikološkom smislu
- (ii) jako toksični i relativno dostupni elementi
- (iii) toksični, ali jako netopljivi ili vrlo rijetki.

Tablica 1. Klasifikacija elemenata prema njihovoj toksičnosti.*

Neopasni u toksikološkom smislu		Jako toksični i relativno dostupni elementi			Toksični, ali jako netopljivi ili vrlo rijetki	
Ca	Si	Ag	Cu	Te	Ba	Re
Fe	Sr	As	Hg		Ga	Rh
K		Au	Pb		Hf	Ru
Li		Be	Pd		Ir	Ta
Mg		Bi	Pt		La**	Ti
Na		Cd	Sb		Nb	W
Rb		Co	Se		Os	Zr

* Elementi izostavljeni iz ove tablice ne bi trebali biti zanemareni u okolišnom smislu. Npr. jod i magnezij su važni elementi, ali oni se uklapaju u više od jedne kategorije u dolje navedenoj klasifikaciji.

**Svi lantanidi su jako netopljivi i neki su jako rijetki.

Toksičnost nekih metala ovisi o njihovim kemijskim oblicima, tj. nisu svi elementi u svim kemijskim oblicima jednako toksični. Tako je živa najtoksičnija u obliku organometalnih spojeva, npr. dimetilživa(II), $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$. Također je toksična i u anorganskim spojevima žive(II), dok su spojevi žive(I) bitno manje opasni zbog netopljivosti. Elementarna živa, Hg^0 , opasna je ako se udiše, dok je u slučaju gutanja neopasna (Wood, 1974).

1.1.1. Ciklus kretanja metala u tlu

Kretanje teških metala, unutar krajolika i širom regije, uglavnom je povezano s čvrstom fazom zemljanih materijala pod utjecajem vjetra, vode i gravitacije. Mobilnost teških metala je uglavnom povezana s fazom kada se ti metali nalaze u raznim otopinama u tlu. Adsorpcija,

desorpcija, otapanje i taloženje su fizikalno-kemijski procesi, odnosno način kretanja teških metala u tlu kojem mogu pridonijeti i same biljke, a ovisi o koncentraciji i vrsti ionâ u otopini i vrsti same površine (Tiller, 1989).

1.1.2. Štetni utjecaji

Od štetnih utjecaja metala na (šumsku) floru i faunu valja izdvojiti zagađenost tla teškim metalima. Povećana koncentracija teških metala u tlu rezultira sprječavanjem aktivnosti mikroba i djelovanja njihovih enzima, te redukcijom raznovrsnih populacija mikroorganizama i faune tla. Zabilježen je utjecaj i na neke životinje koje žive u tlu, a sama kontaminacija njih utječe na unos teških metala u prehranu životinja s viših dijelova prehrambenog lanca. Biološki procesi koji se smatraju posebno osjetljivima na teške metale, a mogu značajno utjecati na ekosisteme, su:

- (i) mineralizacija N i P
- (ii) degradacija celuloze
- (iii) mogućnost vezanja N_2 (Tiller, 1989).

U tablici 2 dan je pregled djelovanja nekih kemijskih elemenata na biološke sustave.

Tablica 2. Esencijalnost i potencijal toksičnosti elemenata u tragovima za biljke i životinje u njihovom teritorijalnom okruženju (prema: Senesi *et al.*, 1999).

Element	Esencijalno ili pogodno za:		Potencijalno toksični za:		Komentari
	Biljke	Životinje	Biljke	Životinje	
As	ne	da	da	da	potencijalno kancerogeno
Ba	ne	moгуće			relativno netoksično
Be	ne	ne	da	da	kancerogeno
Cd	ne	ne	da	da	kumulira se u hranidbenom lancu; Itai-itai bolest
Co	da	da	da	da	relativno netoksično, kancerogeno
Cr	ne	da	da		u obliku Cr ^{VI} jako toksičan, kancerogen
Cu	da	da	da		toksičan pri >20 mg/kg
Hg	ne	ne		da	kumulira se u hranidbenom lancu; Minimata bolest
Mn	da	da	da (pH<5)		na granici toksičnog
Mo	da	da		da	obogaćuje biljke; toksičan za životinje pri >20 mg/kg
Ni	ne	da	da	da	toksičan za biljke pri >50 mg/kg; kancerogen
Pb	ne	ne	da	da	kumulativno otrovan
Sb	ne	ne		da	relativno netoksičan
Se	da	da	da	da	toksičan za biljke pri >50 mg/kg
Sn	ne	da		da	relativno netoksičan
Ti	ne	moгуće			relativno netoksičan; potencijalno kancerogen
Tl	ne	ne		da	
V	da	da	da	da	toksičan za biljke pri >10 mg/kg; jako toksičan za životinje; kancerogen
Zn	da	da			toksičan pri >200 mg/kg

1.2. TEHNIKE RAZARANJA I ANALIZE UZORAKA TLA

1.2.1. Razaranje tla zlatotopkom

Od tehnika koje se koriste za analizu teških metala u tlu najčešće se koristi razaranje uzoraka tla zlatotopkom. Razaranje tla zlatotopkom daje najbrže, najsigurnije i najpreciznije analitičke rezultate s točnošću većom od 5 % za determinaciju teških metala u tlu. Uređaj koji se koristi za razaranje je mikrovalni digestor koji razara uzorke pomoću djelovanja mikrovalova na kiselinu. U svrhu boljeg praćenja procesa u reakcijskoj posudi, razaranje tla zlatotopkom potpomognuto je mogućnošću izmjere temperature i tlaka tijekom samog procesa. Slično vodi, kiseline su dielektrični materijali i apsorbiraju energiju mikrovalnog zračenja, a količina apsorbirane energije ovisi o vrsti kiseline, njenoj koncentraciji i cjelokupnoj masi reakcijske smjese.

Kontrola uvjeta u zatvorenim posudama je mnogo važnija nego u otvorenim sustavima za razaranje, zato što je temperatura u otvorenim posudama ograničena na temperaturu vrenja kiseline. Maksimalna temperatura u takvim pećima se održava sve dok sva kiselina ne ispari, a ako se radi o više kiselina onda isparavaju od one sa najnižim vrelištem pa na dalje, osim ako je riječ o azeotropnoj smjesi onda reakcije nastavljaju do njene točke vrelišta. Kada se razaranje provodi u zatvorenim posudama, temperatura otopine ne ovisi o temperaturi vrenja, a kod nekih kiselina ta se granica pomiče znatno više nego u posudama otvorenog tipa. Neke od prednosti korištenja zatvorenih posuda su:

- (i) dušična i fluorovodična kiselina se koriste za razaranje nekih spojeva koji ne reagiraju pri atmosferskim uvjetima (porastom temperature povećava se oksidacijski potencijal intermedijara)
- (ii) zatvoreni sustav značajno smanjuje kontaminaciju uzoraka laboratorijskim zrakom, a ujedno reducira količinu kiseline potrebne za razaranje
- (iii) tragovi nekih hlapljivijih elemenata koji se inače gube iz otvorenih sustava, u zatvorenim se sustavima zadržavaju.

Za provođenje razaranja uzoraka u zatvorenom sustavu koriste se posebno izrađene kivete koje moraju biti propusne za mikrovalno zračenje, a otporne na kiseline pri temperaturama $>200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Najčešće se koriste kivete napravljene od teflona, jer taj polimerni materijal zadovoljava sve navedene uvjete (Kingston & Jassie, 1988).

Kiseline koje se najčešće koriste pri razaranju su dušična kiselina, klorovodična kiselina, perklorna kiselina, sumporna kiselina, fosforna kiselina.

1.2.2. Određivanje tehnikom optičke spektrometrije

Nakon razaranja uzoraka potrebno je odrediti koncentracije „tragova metala“. Za to postoje razne tehnike, a danas su u primjeni najrasprostranjenije spektrometrijske tehnike uz induktivno spregnutu plazmu. Jedna od njih je optička emisijska spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-OES). To je tehnika koja se zasniva na mjerenju intenziteta (odabranih) emisijskih linija analiziranih kemijskih elemenata, dok plazma služi za pobuđivanje i atomizaciju atomâ analitâ. Kada se uzorak uvodi u plazmu koja razvija visoku temperaturu dolazi do pobuđivanja elektrona koji onda prelaze u pobuđeno stanje. Prilikom vraćanja u osnovno stanje dolazi do emitiranja svjetlosti određene valne duljine koja se mjeri na detektoru. Da bi se uzorak transportirao u plazmu prvo ga je potrebno raspršiti, za što služi raspršivač. Plin koji se najčešće primjenjuje u ICP-tehnikama je argon, koji služi za formiranje plazme (J. Nölte, 2003).

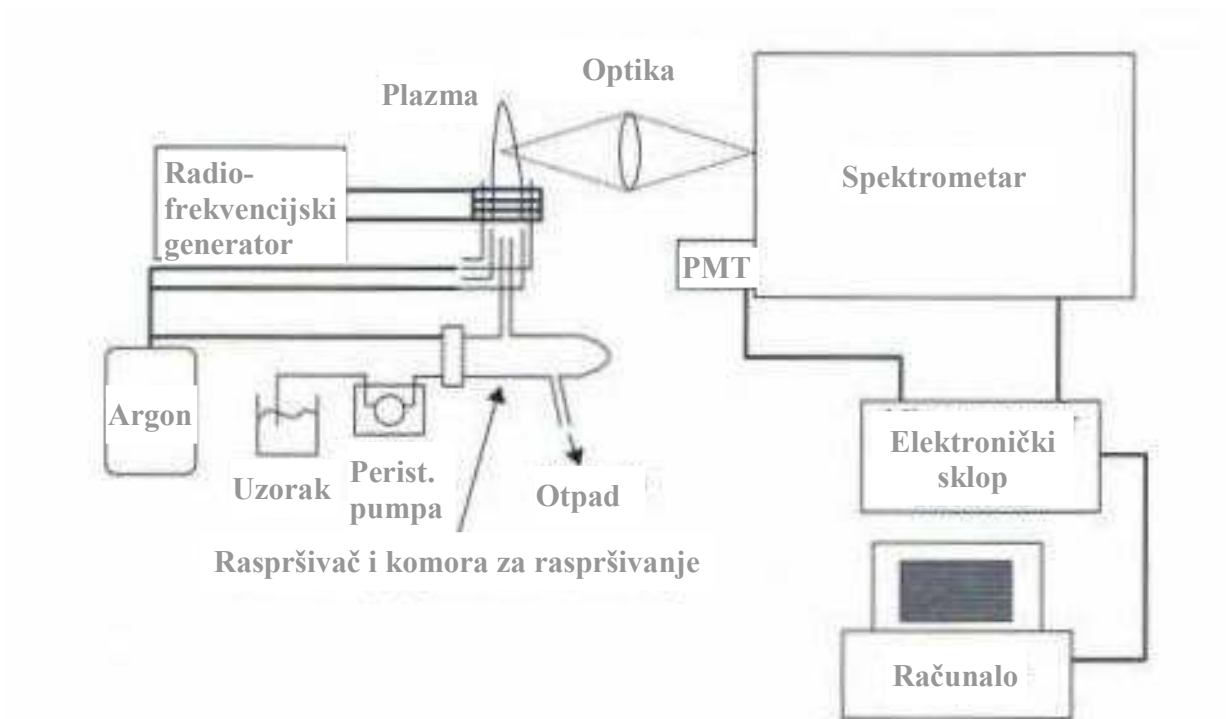
Energija unutar plazme se prenosi iz sudara iona argona i drugog atoma. Prosječna energija iona argona je 15,76 eV, a energija ionizacije mnogih metala je približno 7 – 8 eV, tako da preostaje još dovoljno energije za pobuđivanje iona. Energija ionizacije ovisi o vrsti atoma i razlikuje se od skupine do skupine. Npr., energija alkalnih metala je oko 4 eV, dok je kod nemetala oko 12 eV, što je malo manje od energije ionizacije argona. Stupanj ionizacije odabranih elemenata naveo je J. Nölte (tablica 3). Na slici 1 shematski je prikazan uređaj ICP-AES.

Tablica 3. Energija ionizacije za odabrane elemente i udjeli ioniziranih vrsta u argonskoj plazmi (prema Nölte, 2003).

Element	Energija ionizacije (eV)	Stupanj ionizacije (%)
Li	5,39	99,9
Be	9,32	75
Na	5,14	99,9
Mg	7,65	98
Al	5,99	98
K	4,34	99,9

Tablica 3. *nastavak*

Element	Energija ionizacije (eV)	Stupanj ionizacije (%)
Ca	6,11	99
Ti	6,83	99
V	6,75	99
Cr	6,77	98
Mn	7,43	95
Fe	7,90	96
Co	7,88	93
Ni	7,64	91
Cu	7,73	90
Zn	9,39	75
As	9,79	52
Se	9,75	33
Sr	5,69	96
Cd	8,99	65
Ba	5,21	91
Tl	6,11	99,9
Pb	7,42	97



Slika 1. Shematski prikaz tipičnog uređaja ICP-AES

Uz ICP-OES postoji još nekoliko tehnika koje se često koriste u analitici elemenata u tragovima, a to su:

- (i) AAS (atomska apsorpcijska spektrometrija) – tehnika koja se još koristi u većem broju laboratorija za osnovne poslove određivanja elemenata
- (ii) AFS (atomska fluorescentna spektrometrija)
- (iii) ICP-MS (masena spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu).

1.3. DOSADAŠNJA VAŽNIJA ISTRAŽIVANJA NA TLIMA MEDVEDNICE

Zbog povezanosti sa Zagrebom, već nekoliko desetljeća Medvednica plijeni pozornost brojnih geologa. Vrlo je složene tektonske, geološke i litološke građe. Brojni dokazi o rudarskim iskopima mineralnih sirovina dokazuju kako je Medvednica imala značajnu ulogu što se tiče rudarstva. Njenu litološku osnovu i geokemijske karakteristike, pomnije su dočarali stručnjaci svojim brojnim istraživanjima. Na osnovu geoloških istraživanja izrađivane su i sekcije geoloških karata Zagreba i Ivanić-Grada mjerila 1:100 000.

Provođena su i različita istraživanja, koja su podrazumijevala i pretragu nekih kemijskih elemenata u tlima (Jelaska & Nikolić, 2000; Šerić Jelaska, 2007; Pernar *et al.*, 2009; Galović *et al.*, 2012; Galović & Peh, 2014).

Što se pedološkog dijela tiče, takva istraživanja su provođena u manjoj mjeri nego geološka. Od novijih istraživanja valja izdvojiti rad Pernara i suradnika (Pernar *et al.*, 2009) u kojemu su opisane značajke tla u području bukovo–jelovih sastojina na Medvednici.

1.3.1. Značajke istraživanog područja

Masiv Medvednica u širem opsegu okružen je naplavnim riječnim dolinama Save, Krapine i Lonje i proteže se od Podsuseda na jugozapadu do Donjeg i Gornjeg Orešja na sjeveroistoku. Sačinjena je od nekoliko gora kao što su Zagrebačka gora, Zelinska gora, te najmanja gorska jezgra smještena između Gornje Stubice i Marije Bistrice. Medvednica se prostire u obliku „spljoštene“ elipse u smjeru jugozapad–sjeveroistok, u dužini od 40 km i s najvećom širinom od 15 km u središnjem dijelu. Dijelovi Medvednice razlikuju se svojim postankom, pa se tako nailazi na različite oblike u tom području; npr. paleozojske stijene, stijene mezozoika, paleogenski sedimenti, sedimenti neogena, itd. (Perković, 2013).

2. CILJEVI RADA

Teški metali predstavljaju jedan od ekoloških hazarda suvremenog svijeta. Praćenje sadržaja teških metala u okolišu (tlima, vodama, zraku, i sl.) spada u redovite aktivnosti istraživača diljem svijeta. Cilj ovoga rada bio je stjecanje uvida u udjele metala i metaloida u tlima Medvednice te procjena biorasploživosti istih. Rezultati predstavljeni u ovom radu omogućuju da se na mjestima uzorkovanja gdje su uočene povišene koncentracije nekih elemenata pristupi detaljnijim ispitivanjima.

Nadalje, za određivanje elemenata u tragovima neophodne su metode i tehnike visoke preciznosti. U okviru ovog rada obavljena je i razrada metodologije za određivanje metala i metaloida u tlima koja će u buduću biti primjenjivana u Ekološko-pedološkom laboratoriju.

Za postizanje narečenih ciljeva bilo je potrebno obaviti sljedeće zadatke:

- a) obraditi ranije prikupljene uzorke tla (drobljenje, prosijavanje)
- b) razoriti uzorke zlatotopkom u mikrovalnom sustavu za digestiju
- c) pripremiti ekstrakte za određivanje na spektrometru ICP-AES
- d) odrediti odabrane elemente u ekstraktima tla pomoću tehnikom ICP-AES
- e) obraditi rezultate
- f) interpretirati dobivene rezultate na osnovi literature.

3. MATERIJALI I METODE

3.1. KEMIKALIJE

3.1.1. Kiseline za razaranje uzoraka

Uzorci tala razarani su zlatotopkom koja je priređivana *in situ* miješanjem koncentriranih dušične i klorovodične kiseline;

- dušična kiselina(HNO_3), 65 %, *p.a.*, Carlo Erba Reagenti, Italija
- klorovodična kiselina (HCl), 37 %, *p.a.*, Carlo Erba Reagenti, Italija.

3.1.2. Standardne otopine

Eksterna kalibracija atomskog emisijskog spektrometra uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES) provedena je serijom multielementnih standardnih otopina koje su priređene razrjeđivanjem komercijalnih standardnih otopina:

- Multi-element Standard Solution (Al, Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Ti, Tl, V, Zn ; 5 % HNO_3) 100 mg/L, Carl Roth, Njemačka
- Multielement standard solution III for ICP (Ca, Mg, K, Na ; 5 % HNO_3), Fluka, Švicarska.

3.1.3. Certificirani referentni materijal

Za kontrolu kvalitete mjerenja korišten je certificirani referentni materijal GBW07425 (GSS-11), Institute Geophysical and Geochemical Exploration, Langfang Kina.

3.1.4. Ultračista voda

Sva razrjeđivanja rađena su ultračistom vodom, ($0,055 \mu\text{S/cm}$) priređenom uređajem Siemens Ultra clear.

3.2. INSTRUMENTI

3.2.1. Mikrovalni sustav za razaranje

Mokra digestija uzoraka tala vršena je zlatotopkom u mikrovalnom sustavu Anton Paar Multiwave 3000, u teflonskim kivetama od 100 mL postavljenim u rotor XFS-100. Za digestiju je upotrebljavano *cca* 0,1000 g svakog uzorka; ukupni volumen zlatotopke bio je 10 mL (2,5 mL HNO₃ i 7,5 mL HCl). Parametri procedure su bili: $t_{\max} = 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\max} = 1200 \text{ W}$, $\tau(\text{postupno zagrijavanje}) = 20 \text{ min}$, $\tau(\text{zagrijavanje na maksimalnoj temperaturi}) = 20 \text{ min}$, $\tau(\text{hlađenje}) = 20 \text{ min}$. Na slici 3 (Prilozi) dan je ispis metode primijenjene za razaranje uzoraka.

Između dviju serija razaranja uzoraka provedeno je ispiranje sustava zlatotopkom, a uz osnovne parametre digestije kako slijedi: $t_{\max} = 230 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\max} = 1400 \text{ W}$, $\tau(\text{postupno zagrijavanje}) = 10 \text{ min}$, $\tau(\text{zagrijavanje na maksimalnoj temperaturi}) = 10 \text{ min}$, $\tau(\text{hlađenje}) = 20 \text{ min}$. Kivete su temeljito ispirane ultračistom vodom i sušene u atmosferi čistog zraka pri sobnoj temperaturi.

3.2.2. Centrifuga

Razdvajanje otopina od krutog ostatka tla zaostalog nakon digestije obavljeno je centrifugiranjem alikvotnih dijelova suspenzije (*cca* 10mL) pomoću centrifuge Tehnica centric 322A (3000 okr/min, 20 min).

3.2.3. Spektrometar ICP-AES

Koncentracije analiziranih metala u priređenim otopinama određivane su tehnikom atomske emisijske spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES). Uređaj je podešen na stabilne uvjete rada te je obavljena vanjska kalibracija serijom standardnih otopina.

U tablici 4 navedeni su osnovni instrumentni parametri.

Na slici 4 prikazan je izgled računalnog programa za upravljanje kalibracijom spektrometra.

Tablica 4. Osnovni podaci o atomskom emisijskom spektrometru uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES)

PARAMETAR	VRIJEDNOST																											
Instrument	Thermo Fischer iCAP6300 Duo																											
Snaga RF-a	1150 W																											
Protok rashladnog plina	12 L/min																											
Protok plina za uzorak	0,65 L/min																											
Protok pomoćnog plina	0,5 L/min																											
Sustav za uvođenje uzoraka	– automatski uzorkivač CETAC ASX-260 – koncentrični raspršivač s vrtložnom komorom za raspršivanje																											
Brzina peristaltičke pumpe	45 okr/min																											
Cjevčice peristaltičke pumpe	– uzorak: narančasto-bijela – ispiranje: bijelo-bijela																											
Vrijeme uvođenja uzorka	45 s																											
Vrijeme ispiranja	60 s																											
Analiza plazme (<i>Plasma view</i>)	Automatska (<i>Auto View</i>)																											
Maksimalno vrijeme mjerenja	– niske valne duljina (160-230 nm): 15s – visoke valne duljine (230-847): 5s																											
Mjereni elementi i valne duljine (nm)	<table border="1"> <tbody> <tr> <td>Al – 167,079</td> <td>Fe – 238,204</td> <td>Pb – 220,353</td> </tr> <tr> <td>As – 189,042</td> <td>K – 766,490</td> <td>Sb – 217,581</td> </tr> <tr> <td>Ba – 455,403</td> <td>Li – 670,784</td> <td>Se – 196,090</td> </tr> <tr> <td>Be – 234,861</td> <td>Mg – 279,553</td> <td>Sr – 407,771</td> </tr> <tr> <td>Ca – 393,366</td> <td>Mn – 257,610</td> <td>Ti – 334,941</td> </tr> <tr> <td>Cd – 214,438</td> <td>Mo – 202,030</td> <td>Tl – 190,856</td> </tr> <tr> <td>Co – 228,616</td> <td>Na – 589,592</td> <td>V – 310,230</td> </tr> <tr> <td>Cr – 205,552</td> <td>Ni – 231,604</td> <td>Zn – 213,856</td> </tr> <tr> <td>Cu – 324,754</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	Al – 167,079	Fe – 238,204	Pb – 220,353	As – 189,042	K – 766,490	Sb – 217,581	Ba – 455,403	Li – 670,784	Se – 196,090	Be – 234,861	Mg – 279,553	Sr – 407,771	Ca – 393,366	Mn – 257,610	Ti – 334,941	Cd – 214,438	Mo – 202,030	Tl – 190,856	Co – 228,616	Na – 589,592	V – 310,230	Cr – 205,552	Ni – 231,604	Zn – 213,856	Cu – 324,754		
Al – 167,079	Fe – 238,204	Pb – 220,353																										
As – 189,042	K – 766,490	Sb – 217,581																										
Ba – 455,403	Li – 670,784	Se – 196,090																										
Be – 234,861	Mg – 279,553	Sr – 407,771																										
Ca – 393,366	Mn – 257,610	Ti – 334,941																										
Cd – 214,438	Mo – 202,030	Tl – 190,856																										
Co – 228,616	Na – 589,592	V – 310,230																										
Cr – 205,552	Ni – 231,604	Zn – 213,856																										
Cu – 324,754																												
Kalibracijske otopine	– 0 µg/L (svi elementi) – 1 µg/L (svi elementi, osim Na, K, Mg i Ca) – 10 µg/L (svi elementi, osim Na, K, Mg i Ca) – 100 µg/L (svi elementi, osim Na, K, Mg i Ca) – 1000 µg/L Na, 200 µg/L K, 400 µg/L Mg, 2000 µg/L Ca																											
Otopina za ispiranje sustava	Dušična kiselina, HNO ₃ , <i>supra pur</i> , $\psi = 1 \%$																											

3.2.4. Ostali korišteni pribor

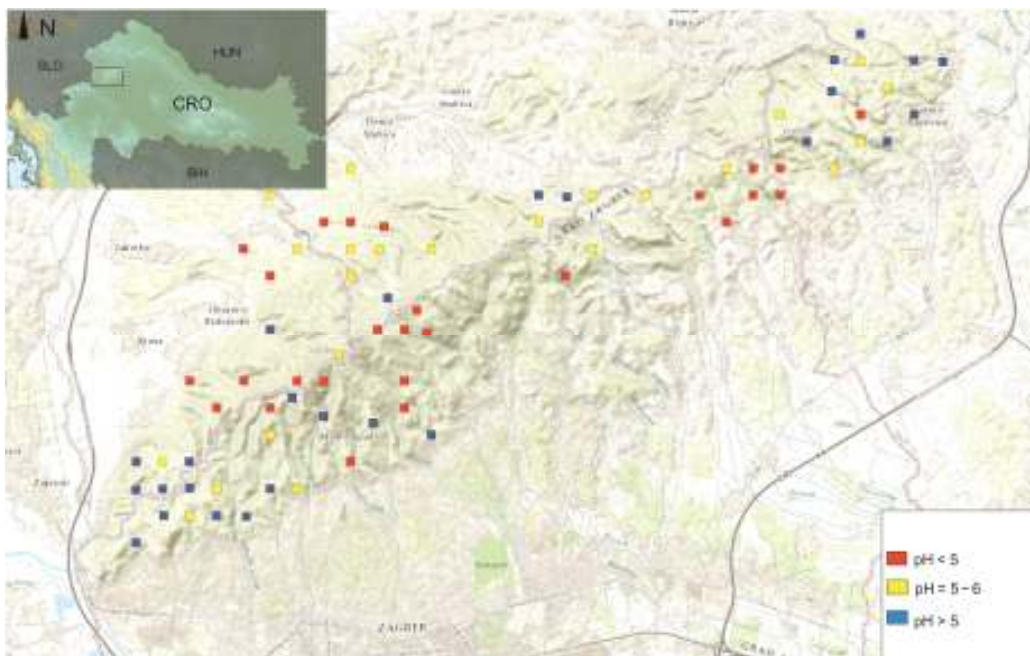
Od ostalog pribora korišteno je:

- vaga Mettler Toledo, NewClassic MF MS105 D4
- dispenzeri za kiseline tipa Poulten & Graf, Fortuna optifix, Njemačka; maks. vol. 10 mL
- mikropipete tipa LLG Micropipette maksimalnog volumena 1000 μ L i 100 μ L
- polipropilenske odmjerne tikvice, Nalgene, USA
- polipropilenske epruvete, 10mL, Kartell, Italija
- scintilacijske posudice, 20mL, Nerbe plus, Njemačka
- ormar za rad u atmosferi čistog zraka, Esco Laminar Flow Cabinet.

3.3. UZORCI TLA S MEDVEDNICE

3.3.1. Prikupljanje uzoraka

Uzorci tala prikupljeni su na području Medvednice kako prikazuje slika 2. Uzorci su razvrstani u tri skupine, a s obzirom na raspon kiselosti.



Slika 2. Karta uzorkovanja

3.3.2. Priprema uzoraka za analizu

Prikupljeni uzorci sušeni su na zraku na sobnoj temperaturi. Osušeni uzorci su drobljeni i zatim prosijavani kroz sito gustoće pletiva $0,2 \text{ mm} \times 0,2 \text{ mm}$ (HRN ISO 11464:2009). Takvi prosijani uzorci dalje su raščinjavani prema postupku opisanom u pogl. 3.2.1.

4. REZULTATI

4.1. DETEKCIJSKA GRANICA

Vrijednosti detekcijskih granica metode provedene za određivanje metala i metaloida u uzorcima tala navedene su u tablici 5.

Tablica 5. Detekcijske granice za primijenjenu metodu analize elemenata u tragovima u uzorcima tala.

	MLOD (mg/kg)		MLOD (mg/kg)
Al	43,9	Na	152
As	18,2	Ni	4,80
Ba	4,58	Pb	19,0
Be	2,53	Sb	4,89
Ca	810	Se	4,30
Cd	0,93	Sr	1,66
Co	2,95	Ti	17,2
Cr	1,88	Tl	6,85
Cu	13,9	V	42,9
Fe	45,3	Zn	22,3
K	508		
Li	33,8		
Mg	68,2		
Mn	4,15		
Mo	2,65		

4.2. KONTROLA KVALITETE MJERENJA

Prosječni rezultati provedenih analiza certificiranog referentnog materijala za tlo GBW07425 (GSS-11) prikazani su u tablici 6.

Tablica 6. Rezultati analize certificiranog referentnog materijala GBW07425 (GSS–11), prikazano kao srednja vrijednost ± standardna devijacija; N = 10

	Certificirano (mg/kg)	Izmjereno (mg/kg)	Iskorištenje (%)	Relativna std.dev. (%)
Al	69300	40870 ± 7960	59	19,5
As	7,4	4,79 ± 3,2	65	66,8
Ba	634	268 ± 20	42	7,5
Be	2,25	< 2,5	n.d.	–
Ca	9510	7290 ± 602	77	8,3
Cd	0,125	< 0,9	n.d.	–
Co	11,6	11,3 ± 1,3	97	11,5
Cr	59	52,7 ± 7,5	89	14,2
Cu	21,4	17,9 ± 9,2	84	51,4
Fe	29450	31400 ± 2260	> 100	7,2
K	22410	9390 ± 1070	42	11,4
Li	30	24,3 ± 10,9	81	44,9
Mg	7240	6590 ± 484	91	7,3
Mn	572	613 ± 42	> 100	6,9

Tablica 6. nastavak

	Certificirano (mg/kg)	Izmjereno (mg/kg)	Iskorištenje (%)	Relativna std.dev. (%)
Mo	0,6	< 2,6	n.d.	–
Na	14700	1030 ± 90	7	8,7
Ni	25,4	25,1 ± 5,6	99	22,3
Pb	24,7	12,8 ± 6,8	52	53,1
Sb	1,17	< 13,5	n.d.	–
Se	0,16	< 23	n.d.	–
Sr	240	74,1 ± 5,6	31	7,6
Ti	3920	2280 ± 230	58	10,1
Tl	0,51	< 9,2	n.d.	–
V	86	78,8 ± 19,0	92	24,1
Zn	78	52,2 ± 5,0	67	9,6

4.3. REZULTATI ANALIZE ELEMENATA U TRAGOVIMA U UZORCIMA TLA MEDVEDNICE

Uzorci tla izuzeti s Medvednice podijeljeni su u 3 skupine, prema kiselosti određenoj u vodenoj suspenziji. Tako razlikujemo uzorke za koje vrijedi $\text{pH} < 5,00$; $5,00 < \text{pH} < 6,00$; $\text{pH} > 6,00$. Rezultati analize metala i metaloida u spomenutim uzorcima dani su u tablici 7. U tablicama 8, 9 i 10 (Prilozi) dani su rezultati analiza za pojedinačne uzorke tala s Medvednice; najniže opažene vrijednosti označene su plavom, a najviše crvenom bojom.

Tablica 7. Rezultati analize metala i metaloida u uzorcima tala s Medvednice

	Uzorci tla – pH < 5			Uzorci tla – 5,00 < pH < 6,00			Uzorci tla – pH > 6		
	sr.vrij. ± std.dev.	min.	max.	sr.vrij. ± std.dev.	min.	max.	sr.vrij. ± std.dev.	min.	max.
Al	54270 ± 23840	10110	145400	46310 ± 7600	25060	71100	54880 ± 9290	38040	71050
As	26,2 ± 7,3	< 18,2	44,3	33,9 ± 12,6	20,6	62,7	64,2 ± 45,8	18,7	137
Ba	203 ± 134	23,1	611	289 ± 92,0	74,5	437	374 ± 175	196	885
Be	< 2,53	-	-	< 2,53	-	-	< 2,53	-	-
Cd	< 0,925	-	-	< 0,925	-	-	-	< 0,925	24,0
Co	11,3 ± 6,8	< 2,95	26,4	18,6 ± 7,46	7,51	34,5	16,5 ± 4,82	6,55	25,7
Cr	65,9 ± 29,3	24,4	140	89,9 ± 89,8	26,6	536	81,6 ± 19,6	42,9	129
Cu	29,6 ± 14,7	< 13,9	56,7	29,4 ± 11,9	14,0	58,7	73,7 ± 136	15,79	575
Fe	37340 ± 18280	13010	81200	40660 ± 11870	24470	69350	44170 ± 13920	24410	77400
Li	52,4 ± 21,8	< 33,8	111	46,3 ± 9,16	33,8	85,8	55,7 ± 26,4	33,8	128
Mn	557 ± 646	63,6	3350	1560 ± 1010	495	5630	2480 ± 2410	451	10180
Mn	539 ± 649	59,4	3360	1550 ± 1010	488	5600	2480 ± 2410	455	10170
Mo	< 2,65	-	-	< 2,65	-	-	< 2,65	-	-
Ni	24,1 ± 14,9	6,34	75,2	50,4 ± 76,4	11,6	430	105 ± 160	26,6	648

Tablica 7. nastavak

	Uzorci tla – pH < 5			Uzorci tla – 5,00 < pH < 6,00			Uzorci tla – pH > 6		
	sr.vrij. ± std.dev.	min.	max.	sr.vrij. ± std.dev.	min.	max.	sr.vrij. ± std.dev.	min.	max.
Pb	33,6 ± 11,9	< 19,0	74,9	42,4 ± 18,4	19,8	98,6	1480 ± 6700	22,7	31470
Sb	< 4,90	< 4,90	11,2	< 4,90	–	–	–	< 4,90	140
Se	< 4,30	–	–	–	5,71	6,36	< 4,30	–	–
Sr	65,6 ± 44,4	14,3	162	77,5 ± 42,0	28,2	240	87,9 ± 37,4	35,3	162
Ti	2320 ± 1480	474	6700	2970 ± 1580	662	7340	2140 ± 649	786	3080
Tl	8,05 ± 0,83	< 6,85	9,47	–	8,47	11,0	–	7,89	14,3
V	126 ± 47,6	< 42,9	259	114 ± 56,9	36,4	268	105 ± 35,3	51,6	201
Zn	84,0 ± 40,5	32,0	198	143 ± 110	61,0	660	346 ± 876	68,2	4250
Ca	4179 ± 5450	346	18500	8780 ± 7650	796	35010	20830 ± 17730	5330	83340
K	10240 ± 7610	1800	38950	11340 ± 5400	2210	21710	16060 ± 5540	9160	28620
Mg	6070 ± 3200	1560	13020	7700 ± 2250	1830	12880	9360 ± 4510	4400	24970
Na	764 ± 731	174	3290	1340 ± 2310	285	12780	1370 ± 2020	416	10320

5. RASPRAVA

5.1. DETEKCIJSKA GRANICA

U literaturi je opisano više pristupa za određivanje detekcijskih granica za neku metodu (Currie, 1999; Wayman *et al.*, 1999; Geiß, 2001; Uhrovčik, 2014). Osim toga, razlikuju se i limit detekcije (LOD) i limit kvantifikacije (LOQ) pa postoji mnogo radova i rasprava o tome koji bi od ta dva pristupa bio bolji pri definiranju neke analitičke metode.

Detekcijska granica (LOD – od engl. *limit-of-detection*) definira se kao trostruka standardna devijacija mjerenjâ analita u slijepoj probi ($LOD = 3 \times \sigma$), dok je granica kvantifikacije (LOQ – od engl. *limit-of-quantification*) određena kao 10 standardnih devijacija ($LOQ = 10 \times \sigma$) određivanja analita u slijepoj probi. U ovome radu detekcijske granice metode analize elemenata u tragovima u uzorcima tala određene su, za svaki analizirani element, kao tri standardne devijacije ($LOD = 3 \times \sigma$) koncentracijâ određenih u slijepim probama procedure (N = 10), tj. u zlatotopci, uzimajući u obzir faktor razrjeđenja. LOD (limit detekcije) predstavlja najnižu vrijednost koncentracijskih razina koja može biti određena u uzorku, a da bude statistički različita od slijepe probe. Vrijednosti detekcijskih granica navedene su u tablici 5.

5.2 KONTROLA KVALITETE MJERENJA

Kontrola kvalitete mjerenja provedena je paralelnom analizom certificiranog referentnog materijala za tla GBW07425 (GSS –11), Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Langfang, Kina. Tako je u jednom ciklusu digestije uzoraka tla u mikrovalnom sustavu za razaranje, uz 6 realnih uzoraka tla i jednu slijepu probu provedena i digestija jednog uzorka spomenutog certificiranog referentnog materijala. Rezultati provedenih analiza certificiranog referentnog materijala prikazani su u tablici 6. te pokazuju dobru podudarnost s ranije obavljanim analizama sličnog certificiranog referentnog materijala (Roje, 2010). Ovdje pridobiveni rezultati moći će poslužiti kao orijentacijske vrijednosti u kasnijim primjenama ovoga certificiranog referentnog materijala.

5.3. REZULTATI ANALIZE ELEMENATA U TRAGOVIMA U UZORCIMA TLA MEDVEDNICE

Uzorci tla izuzeti s Medvednice podijeljeni su u 3 skupine, a s obzirom na kiselost određenu u vodenoj suspenziji. Tako razlikujemo uzorke za koje vrijedi $\text{pH} < 5,00$; $5,00 < \text{pH} < 6,00$; $\text{pH} > 6,00$. Rezultati analize metala i metaloida u spomenutim uzorcima dani su u tablici 7.

U Republici Hrvatskoj ne postoji regulativa koja bi se odnosila na koncentracije teških metala u šumskim tlima, već postoji Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (Narodne novine, 2014). Dakle, u nedostatku regulative za šumska tla, rezultate analize moguće je komentirati na osnovi spomenutog Pravilnika o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (u daljnjem tekstu: Pravilnik), pri čemu treba napomenuti da su tim pravilnikom regulirane vrijednosti maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK) za svega nekoliko metala; Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb i Zn. Također, dobivene vrijednosti udjela metala u istraživanim uzorcima tala moguće je uspoređivati s podacima eventualno dostupnim u domaćoj ili međunarodnoj znanstvenoj literaturi.

Raspon maksimalno dopuštenih koncentracija za *kadmij* (Cd), prema spomenutom pravilniku (Narodne novine, 2014), za praškasto-ilovasto tlo je od 0,5 do 1,0 mg kg^{-1} . U većini istraživanih uzoraka, razina kadmija je niža detekcijske granice ($< 0,925 \text{ mg kg}^{-1}$) što ukazuje da istraživani uzorci nisu opterećeni tim metalom. Izuzetak predstavlja jedan uzorak gdje je udjel kadmija pronađen u vrijednosti od 24,0 mg kg^{-1} . To uže područje će morati biti pomnije istraženo.

Spomenuti pravilnik (Narodne novine, 2014) regulira vrijednosti MDK za *krom* (Cr) za praškasto-ilovasto tlo u rasponu 40 – 80 mg kg^{-1} . U istraživanim uzorcima čiji je $\text{pH} < 5$ srednja vrijednost udjela kroma iznosi 65 mg kg^{-1} ali u nekoliko uzoraka pronađene su vrijednosti više od navedene MDK; sve do 140 mg kg^{-1} . Nadalje, u uzorcima čiji je pH u rasponu od 5 do 6 prosječni udjel kroma iznosi 89,9 mg kg^{-1} što već predstavlja vrijednost višu od MDK. Za uzorke tala čiji je $\text{pH} > 6$ srednja vrijednost udjela kroma je 81,6 mg kg^{-1} (uz najvišu pronađenu vrijednost 129 mg kg^{-1}) što sve upućuje na opterećenost tih uzoraka kromom zbog zadržavanja kroma u obliku netopljivog $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). Neki od uzoraka s povišenim vrijednostima kroma, nedvojbeno potječu s antropogeno utjecanih terena (livada za rekreaciju, skijaška staza i sl.).

Raspon maksimalno dopuštenih koncentracija za *bakar* (Cu) za praškasto-ilovasto tlo iznosi u rasponu od 60 do 90 mg kg^{-1} (Narodne novine, 2014). U većini analiziranih uzoraka razina bakra

je niža od navedenog raspona, izuzev uzorka tla čija je vrijednost pH veća od 6 gdje je srednja vrijednost izmjerenih uzoraka $73,7 \text{ mg kg}^{-1}$. Opisani trend može se pripisati ovisnosti topljivosti bakra o kiselosti tla, gdje topljivost opada porastom vrijednosti pH (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

Nikal(Ni), prema Pravilniku (Narodne novine, 2014), u praškasto-ilovastim tlima smije biti zastupljen u rasponu $30 - 50 \text{ mg kg}^{-1}$. U uzorcima tala kojima je vrijednost pH manja od 5, dobivena srednja vrijednost u ispitivanim uzorcima iznosi $24,1 \text{ mg kg}^{-1}$, pri čemu tek u jednom uzorku vrijednost koncentracije prelazi MDK ($75,3 \text{ mg kg}^{-1}$). U uzorcima tala kojima je vrijednost pH između 5 i 6 srednja vrijednost udjela nikla je blago povišena u odnosu na MDK (uz najvišu pronađenu vrijednost od 430 mg kg^{-1}). Istodobno, u ispitivanim tlima s $\text{pH} > 6$ srednja vrijednost udjela nikla doseže čak 105 mg kg^{-1} , a u pojedinim uzorcima vrijednosti se kreću i do 648 mg kg^{-1} .

Olovo(Pb), prema Pravilniku (Narodne novine, 2014), u praškasto -ilovastim tlima smije biti zastupljeno u rasponu od 50 do 100 mg kg^{-1} . U analiziranim tlima $\text{pH} < 5$ te također u tlima raspona $\text{pH} 5 - 6$, prosječan udio olova je ispod navedenog raspona, s maksimalnim vrijednostima zastupljenosti u dozvoljenim granicama (npr. $98,6 \text{ mg kg}^{-1}$). Kod analiziranih uzoraka tala sa vrijednošću pH većom od 6, srednja vrijednost izlazi iz okvira dopuštenog raspona i iznosi 1480 mg kg^{-1} , pri čemu jedan od uzoraka sadrži izrazito veliku koncentraciju olova (31470 mg kg^{-1}) što je moguće pripisati antropogenom utjecaju, točnije taj je uzorak uzet na području nekadašnjih rudnika. Rezultati dobiveni za čista šumska tla u suglasju su s prethodnim istraživanjima čistih šumskih tala na Medvednici (Šerić Jelaska, 2007).

Spomenuti pravilnik regulira i vrijednosti MDK za *cink (Zn)* za praškasto-ilovasto tlo, i to u rasponu $60 - 150 \text{ mg kg}^{-1}$ (Narodne novine, 2014). U istraživanim uzorcima čiji je $\text{pH} < 5$ srednja vrijednost je u granicama raspona te iznosi 84 mg kg^{-1} (uz jednu pronađenu povišenu koncentraciju 198 mg kg^{-1}). Nadalje, u uzorcima kojima je vrijednost pH između 5 i 6 dobivena srednja vrijednost iznosi 143 mg kg^{-1} s nekolicinom analiziranih tala van dopuštenih granica (sve do 660 mg kg^{-1}). Istodobno, u ispitivanim tlima s $\text{pH} > 6$ srednja vrijednost udjela cinka iznosi čak 346 mg kg^{-1} (uz najvišu pronađenu vrijednost od 4250 mg kg^{-1}).

Aluminij (Al) je pronađen u rasponima *cca* $10\,000 - 145\,000 \text{ mg kg}^{-1}$ (u tlima s $\text{pH} < 5$), $25\,000 - 71\,000 \text{ mg kg}^{-1}$ (u tlima s $\text{pH} 5 - 6$) te $38\,000 - 71\,000 \text{ mg kg}^{-1}$ (u tlima s $\text{pH} > 6$). Opisani rezultati podudarni su s ranije obavljenim istraživanjima na Medvednici (Galović & Peh, 2014).

Arsen (As) je primjer elementa čija prisutnost u (poljoprivrednim) tlima nije regulirana Pravilnikom. Prema Kabata-Pendias i Mukherjee, vrijednosti arsena u čistim tlima klima kreću se oko $5,0 \text{ mg kg}^{-1}$ (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). Za većinu ispitivanih uzoraka ustanovljeno je da je udjel arsena niži od detekcijske granice primijenjene metode ($18,2 \text{ mg kg}^{-1}$), pri čemu je pronađeno da u određenom broju uzoraka udjel arsena prelazi spomenutu vrijednost dosežući vrijednosti od $44,3 \text{ mg kg}^{-1}$ (za tla s $\text{pH} < 5$), $62,7 \text{ mg kg}^{-1}$ (za tla s pH od 5 do 6) te 137 mg kg^{-1} (za tla s $\text{pH} > 6$).

Nadalje, prema Kabata-Pendias i Mukherjee, prisutnost *barija* (Ba) u tlima se kreće od 84 mg kg^{-1} do 960 mg kg^{-1} , gdje se najniže vrijednosti koncentracija pripisuju organskim tlima a najviše vrijednosti ilovastim i glinenim tlima (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). U ispitanim tlima Medvednice s vrijednostima $\text{pH} < 5$ srednja vrijednost udjela barija iznosi 203 mg kg^{-1} (uz maksimalnu vrijednost 611 mg kg^{-1}), istodobno u uzorcima čiji je pH u rasponu 5 – 6 prosječni udjel barija iznosi 289 mg kg^{-1} (uz maksimalnu vrijednost 437 mg kg^{-1}), dok je za uzorke tala čiji je $\text{pH} > 6$ srednja vrijednost udjela barija 374 mg kg^{-1} (uz najveću pronađenu vrijednost od 885 mg kg^{-1}) što ukazuje da je prisutnost barija u očekivanim rasponima.

Za *berilij* (Be), u svim ovdje analiziranim tlima Medvednice, ustanovljeno je da je udjel niži od detekcijske granice primijenjene metode ($2,53 \text{ mg kg}^{-1}$). Udio berilija u tlima širom svijeta uglavnom se nalazi u rasponu od $0,48 \text{ mg kg}^{-1}$ do $3,52 \text{ mg kg}^{-1}$ (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007), pri čemu se najveće vrijednosti koncentracija pripisuju glinastim tlima. Zatim, u istraživanjima u svijetu prosječna srednja vrijednost *kobalta* (Co) se kreće u rasponu $3,5 - 12 \text{ mg kg}^{-1}$, s najvećim udjelom zastupljenosti u tvrdim ilovastim tlima (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). U uzorcima tala s Medvednice uočeno je da su srednje vrijednosti kod tala $\text{pH} < 5 - 11,3 \text{ mg kg}^{-1}$, pH od 5 do 6 – $18,6 \text{ mg kg}^{-1}$, te $\text{pH} > 6 - 16,5 \text{ mg kg}^{-1}$, s maksimalnom izmjerenom koncentracijom od $34,5 \text{ mg kg}^{-1}$ kod tala s vrijednošću pH od 5 do 6. Takvo blago povećanje vrijednosti smanjenjem kiselosti tla u skladu je s već poznatom kemijom kobalta u tlima (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

Nadalje, *željezo* (Fe) je vrlo važan metal i jedan od glavnih sastavnica litosfere. Prosječni udio u Zemljinoj kori je 5 %, a raspon željeza u tlima se kreće od 0,1 % do 10 % i ta distribucija je kontrolirana od nekolicine parametara. Tekstura tla je usko povezana s koncentracijom željeza na način da se povećanjem granulometrijskih frakcija povećava i udjel željeza. U svim ovdje

istraživanim uzorcima udjel željeza se kreće od 1,3 % do 8,1 % što je unutar dozvoljenog raspona.

Litij (Li) je jedan od rjeđe zastupljenih metala u Zemljinoj kori, ali može ga se pronaći u većim koncentracijama u kiselim vulkanskim stijenama i sedimentnim stijenama. Kao i kod željeza, udjel litija uvelike ovisi o granulometrijskom sastavu. Raspon udjela Li u tlima kreće se od 4,2 mg kg⁻¹ do 14,8 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). U ispitanim tlima Medvednice s vrijednostima pH < 5 srednja vrijednost udjela litija iznosi 52,4 mg kg⁻¹ (s maksimumom od 111 mg kg⁻¹), zatim, u uzorcima čiji je pH u rasponu 5 – 6 prosječni udjel litija je 46,3 mg kg⁻¹ (s maksimumom od 85,8 mg kg⁻¹), dok je za uzorke tala čiji je pH > 6 srednja vrijednost udjela litija 55,7 mg kg⁻¹ (s maksimumom od 128 mg kg⁻¹).

Mangan (Mn) je element član "željezove obitelji" i usko je povezan sa željezom u geokemijskim procesima. U tlima se mangan nalazi u širokom rasponu udjela koncentracija od 10 mg kg⁻¹ pa čak do 9000 mg kg⁻¹. Dobivene srednje vrijednosti udjela mangana u istraživanim uzorcima tala s vrijednostima pH < 5 iznose 557 mg kg⁻¹ (uz najvišu pronađenu vrijednost 3350 mg kg⁻¹). Nadalje, u uzorcima čiji je pH u rasponu od 5 – 6 prosječni udjel mangana je 1560 mg kg⁻¹ (uz najvišu pronađenu vrijednost 5630 mg kg⁻¹), dok je kod ispitivanih tala s vrijednosti pH > 6 prosječni udio mangana 2480 mg kg⁻¹, pri čemu je pronađeno da se u jednom od uzoraka udio mangana povisio na 10180 mg kg⁻¹. Rezultati dobiveni za čista šumska tla podudarni su s prethodnim istraživanjima čistih šumskih tala na Medvednici (Šerić Jelaska, 2007).

Za *molibden* (Mo) se u istraživanim uzorcima može konstatirati da je prisutan u udjelima koji su manji od detekcijske granice metode (2,65 mg kg⁻¹). Poznato je da je raspon udjela u tlima diljem svijeta 0,1 – 7 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). Dakle, rezultati obavljenih analiza upućuju na zaključak da analizirani uzorci tala s Medvednice nisu opterećena molibdenom.

Antimon (Sb) je u ovom istraživanju određivan uz relativno visoku detekcijsku granicu; 4,90 mg kg⁻¹. U većini ispitanih uzoraka ovaj je element prisutan u udjelima nižim od navedene vrijednosti. Ipak, u nekolicini uzoraka antimon se nalazi u nešto višim vrijednostima, tj. pronađene su vrijednosti udjela od 11,2 mg kg⁻¹ do 140 mg kg⁻¹. Imajući u vidu da je u tlima u svijetu ovaj element najčešće prisutan u rasponu 0,05 mg kg⁻¹ – 4,0 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007), moguće je zaključiti da je tlo na Medvednici na nekim mjestima opterećeno antimonom. *Selenij* (Se) je također određivan uz razmjerno visoku detekcijsku granicu; 4,30 mg kg⁻¹. U gotovo svim ispitivanim uzorcima selenij se nalazi ispod navedene detekcijske

granice. U dvama uzorcima pronađene su vrijednosti više od spomenute; 5,71 mg kg⁻¹ i 6,36 mg kg⁻¹. Na osnovi literaturnih podataka (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007) može se zaključiti da je u tim dvama uzorcima udjel selenija blago viši od svjetskog prosjeka.

Nadalje, prema Kabata-Pendias & Mukherjee, prisutnost *stroncija* (Sr) u tlima u svijetu je utvrđena u velikom rasponu od 250 mg kg⁻¹ do 1000 mg kg⁻¹ što uvelike ovisi o teksturi tla, klimatskom području te o prisutnosti industrijskih pogona. U ispitivanim tlima Medvednice, s obzirom na navedeni raspon, nije utvrđena povišena koncentracija stroncija, štoviše, izmjerena koncentracija stroncija ne prelazi niti donju granicu raspona (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

Udio *titanija* (Ti) prema literaturnom opisu u tlima diljem svijeta nalazi se u rasponu od 0,02 % do 2,4 %. To ukazuje da je titanij jedan od zastupljenijih elemenata u sastavu tala. U svim ovdje istraživanim uzorcima udjel titanija se kreće od 0,062 % do maksimalnih 0,73 % što je unutar opisanog raspona.

Talij (Tl) je u ovom istraživanju određivan uz visoku detekcijsku granicu (6,85 mg kg⁻¹). Zbog toga u većini uzoraka nije bilo moguće odrediti točan udjel talija. Ipak, u nekim uzorcima su zabilježene koncentracije talija iznad te vrijednosti; sve do 9,47 mg kg⁻¹ (u tlima s pH < 5), 11,0 mg kg⁻¹ (u tlima s vrijednostima pH od 5 do 6) te 14,3 mg kg⁻¹ (u tlima s pH > 6). Uočena razlika srednjih vrijednosti udjela talija u tlima različitih kiselosti može se pripisati različitoj topljivosti kemijskih oblika talija prisutnih u sredinama različitih kiselosti. Treba napomenuti da je prema literaturi talij u nekontaminiranim tlima zastupljen s 0,01 – 2,8 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). U kontekstu tog podatka može se konstatirati da su u nekim od ispitivanih uzoraka nedvojbeno pronađene povišene koncentracije talija što zahtijeva detaljnije istraživanje.

Zastupljenost *vanadija* (V) u tlima u svijetu prema literaturi (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007), pronađena je u rasponu od 10 mg kg⁻¹ do 500 mg kg⁻¹. U analiziranim uzorcima tala s Medvednice uočeno je da su srednje vrijednosti kod tala pH < 5 – 126 mg kg⁻¹, zatim kod uzoraka tala s vrijednostima pH od 5 do 6 – 114 mg kg⁻¹, dok je kod ispitivanih tala s vrijednostima pH > 6 prosječna vrijednost 105 mg kg⁻¹. Izračunate vrijednosti ukazuju da je udio vanadija u tlima Medvednice unutar pronađenog svjetskog raspona.

Glavni elementi (engl. *major elements*) kalcij (Ca), kalij (K), magnezij (Mg), natrij (Na) u ovom su istraživanju pronađeni u rasponima vrijednosti masenih udjela koji su podudarni s nedavno objavljenim rezultatima (Galović & Peh, 2014).

6. ZAKLJUČCI

1. Razrađena je metoda pogodna za analizu odabranih metala i metaloida u uzorcima tala. Ista se sastoji od razaranja uzoraka tla (*cca* 0,1000 g) zlatotopkom (2,5 mL HNO₃ i 2,5 mL HCl) u mikrovalnom sustavu za razaranje. Ukupno trajanje procedure razaranja je 1 h.
2. Tehnika ICP-AES pogodna je za određivanje elemenata koji su u tlima prisutni u višim udjelima (Al, Ba, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sr, Ti, V, Zn).
3. Rezultati dobiveni za certificirani referentni materijal GBW07425 mogu poslužiti kao orijentacijske vrijednosti u budućim istraživanjima.
4. U većini istraživanih uzoraka tala s Medvednice, analizirani metali i metaloidi pronađeni su u vrijednostima masenih udjela koji se, na osnovi literaturnih podataka, mogu okarakterizirati uobičajenim za šumska tla. Područja s kojih su uzorci s povišenim koncentracijama zahtijevaju daljnja detaljnija ispitivanja.

7. POPIS LITERATURE

Currie, L.A., 1999: Detection and quantification limits: origins and historical overview, *Analytica Chimica Acta*, 391 (2): 127-134.

Duffus, J., 2002: "Heavy metals" – a meaningless term?, *Pure Appl. Chem.*, 74 (5): 793-807.

Galović, L., Z. Peh, 2014: Eolian contribution to geochemical and mineralogical characteristics of some soil types in Medvednica Mountain, Croatia, *Catena*, 117 (SI): 145-156.

Galović, L., Z. Peh, J. Halamić, D. Bukovec, 2012: Geochemical atlas of the Medvednica Mt.: natural distribution of geochemical elements in stream sediments, *J. Maps*, 8 (4): 478-483.

Geiß, S., J.W. Einax, 2001: Comparison of detection limits in environmental analysis- is it possible? An approach on quality assurance in the lower working range by verification, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 370 (6): 673-678.

HRN ISO 11464, 2009: Kakvoća tla – Priprema uzorka za fizikalno-kemijske analize (u skladu s: ISO 11464:2006), Hrvatski zavod za norme, Zagreb.

Jelaska, S.D., T.Nikolić, 2000: Geochemical control of the forest plant diversity on Mt. Medvednica, Croatia, *Period. biol.*, 102 (3): 237-243.

Kabata-Pendias, A., A. B. Mukherjee, 2007: Trace Elements from Soil to Human, Springer, 550 str., Berlin.

Kingston, H. M. & L. B. Jassie, 1988: Monitoring and Predicting Parameters in Microwave Dissolution, Introduction to Microwave Sample Preparation – Theory and Practice, American Chemical Society, 94-154., Washington DC.

Lončarić Z., I. Kádár, Z. Jurković, V. Kovačević, B. Popović, K. Karalić, 2012: Teški metali od polja do stola, M. Pospíšil (ur.), Proceedings of 47th Croatian and 7th International Symposium on Agriculture, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 14-23., Zagreb.

Nölte J., 2003: ICP Emission Spectrometry, Wiley-VCH, 281 str., Weinheim.

Perković, I., 2013: Fizičke značajke tla na Medvednici u svjetlu pedogenetske uloge matičnog supstrata i reljefa, Doktorski rad, Šumarski fakultet, Zagreb.

Pernar, N., J. Vukelić, D. Bakšić, D. Baričević, I. Perković, S. Miko, B. Vrbek, 2009: Soil properties in beech-fir forests on Mt. Medvednica (NW Croatia), *Periodicum biol.*, 111 (4): 427-434.

Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja, 2014: Narodne Novine, 9/2014, 167.

Roje, V., 2010: A fast method for multi-metal determination in soil samples by high-resolution inductively-coupled plasma-mass spectrometry (HR-ICP-MS), *Chem. Spec. Bioavail.*, 22 (2): 135-139.

Senesi, G. S., G. Baldassare, N. Senesi, B. Radina, 1999: Trace Element Inputs into Soils by Anthropogenic Activities and Implications for Human Health, *Chemosphere*, 39, 343-377.

Šerić Jelaska, L., M. Blanuša, P. Durbešić, S.D. Jelaska, 2007: Heavy metal concentrations in ground beetles, leaf litter, and soil of a forest ecosystem, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 66: 74-81.

Tiller, K. G., 1989: Heavy Metal in Soils and Their Environmental Significance, *Advances in Soil Science*, 9, 114-142.

Uhrovčik, J., 2014: Strategy for determination of LOD and LOQ values – Some basic aspects, *Talanta*, 119: 178-180.

Wayman, C., E. Gordon, G. King, 1999: The method detection limit and practical quantitation level: their derivations and regulatory implications, *Proceedings of Waste Management Conference*, Tucson.

Wood, J. M., 1974: Biological Cycles for Toxic Element in the Environment, *Science*, 183 (4129): 1049-1052.

SAŽETAK

Juraj Rončević, Josip Župan

Pseudo-ukupni udjeli odabranih metala u tlima Medvednice

Uvidom u kemiju tla moguće je procijeniti stanje tla, eventualno onečišćenje i sl. Metali i metaloidi su u tlima prirodno prisutni, no ondje mogu dospjeti i antropogenim putem što se u takvom slučaju ogleda povišenim udjelom takvih kemijskih elemenata u tlu. Karakteristika tla koja uvelike utječe na kvalitetu interakcije metala i tla jest kiselost (pH) tla. Uvriježeno je udjel metalâ (i polumetalâ) u tlima istraživati nakon prevođenja spomenutih analita u otopinu. Između različitih metodâ prevođenja metalâ (i polumetalâ) iz uzoraka tla u vodenu otopinu, najviše se ističu metode zasnovane na razaranju uzoraka tla zlatotopkom.

U ovom radu prikazani su rezultati analize odabranih elemenata u tragovima u uzorcima tala različite kiselosti izuzetih s Medvednice. Razaranje je provedeno zlatotopkom u mikrovalnom sustavu za razaranje uzoraka (~ 0,1 g uzorka / 10 mL zlatotopke). Dobivene su smjese, nakon razrjeđivanja na 100 mL, centrifugirane te daljnjim razrjeđivanjem (10 ×) pripremljene za mjerenje atomskom emisijskom spektrometrijom uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES).

Većina elemenata pronađena je u vrijednostima karakterističnima za čista šumska tla, osim u ponekim uzorcima u kojima su pronađene povišene koncentracije, uglavnom kao posljedica antropogenog utjecaja.

Ključne riječi: elementi u tragovima, ICP, Medvednica, tlo, zlatotopka

SUMMARY

Juraj Rončević, Josip Župan

Pseudo-total fractions of the selected metals in the soils on the Mt. Medvednica

By the inspection in the chemistry of a soil, it is possible to assess a status of soil, i.e. eventual contamination, etc. Metals and metalloids are present in soil naturally, but can arrive there also by anthropogenic activities. In the latter case, elevated levels of the elements in soil can be observed. Interaction of a trace element with soil and its mobility depend on the characteristics of soil and on the chemical properties of the element. One of the soil characteristics which affects quality of the metal-soil interaction is soil acidity (pH). Metals (and metalloids) mass fraction in soils is usually determined after the elements in traces have been transferred into a solution. Amongst many described methodological approaches applied for transformation of the analytes from soil to solution, the methods based on the application of *aqua regia* for digestion of the soil samples are the most pronounced ones.

This presentation shows the results of the analysis of the selected trace elements in soil samples that originates from the Medvednica Mountain (near Zagreb, Croatia). The soil samples varies upon its acidity. The digestion of the soil samples was done by *aqua regia* in the microwave digestion system (~0,1 g sample / 10 mL *aqua regia*). Mixtures obtained after the digestion procedure were diluted to 100 mL in volumetric flasks, centrifuged, and further diluted (10 ×). Such solutions were measured by mean of atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-AES).

The most of the analyzed elements in the characteristic values for the forest soils were observed. The exceptions were some samples where elevated concentrations were found, because of human activities.

Keywords: *aqua regia*, ICP, Medvednica, soil, trace elements,

PRILOZI

METHOD DOCUMENTATION

tlo zlatotopka XF100-8

Weight:

Reagents [ml]:

HNO3 2.5 -
HCl 7.5 -

Ph	Power	Ramp	Hold	Fan
1	1200	20:00	20:00	1
2	0		20:00	2
3				
4				

p-Rate:0.5bar/s IR:200°C p:60bar
Drive:Rot

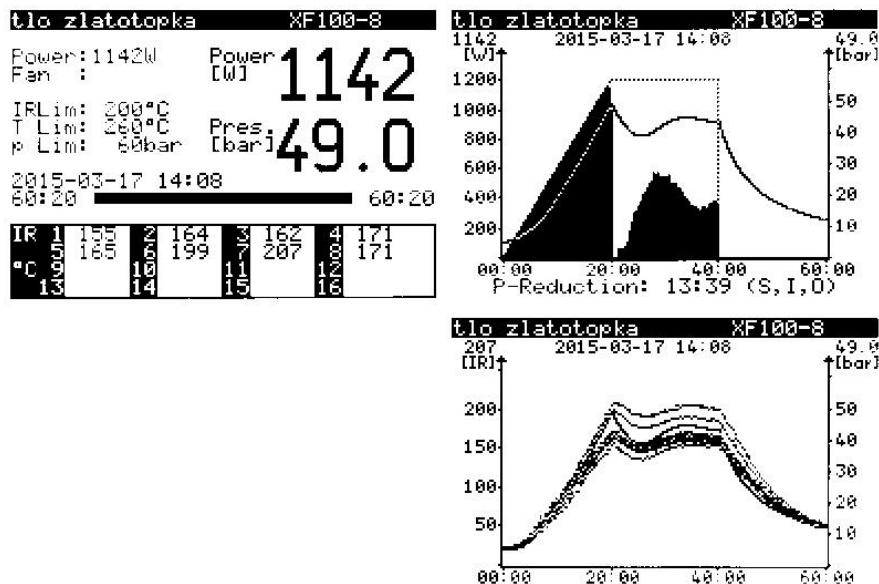
Notes:

PROCESS STATUS

Process Finished
Power reduction at 13:39 (S,I,O)

Toil - MAX [°C]: 45.4 Tgas - MAX [°C]: 0.0 Current MAX [A]: 16.3
Tmagn1-MAX [°C]: 102.0 Tmagn2-MAX [°C]: 100.1 Status Word : 00001008

Multiwave V2.52 (PB V15) (c) Anton Paar GmbH Aug 22 2012
Device Name: SN:81175918 Sensor:p SN:6897
Report printed at 2015-03-19 10:26:30
Process started at 2015-03-17 14:08:00
Process finished 2015-03-17 15:08:20



Slika 3. Ispis metode primijenjene za razaranje uzoraka tla u mikrovalnom sustavu

Tablica 8. Rezultati pojedinačnih uzoraka (tla s pH < 5)

	pH	Al	As	Ba	Be	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg
J-16	3,82	64900	44,3	187	< 2,53	3420	< 0,925	< 2,95	62,1	22,4	33800	10950	< 33,8	3490
J-1	3,92	60330	24,9	173	< 2,53	632	< 0,925	< 2,95	54,1	54,7	37600	8340	< 33,8	5340
M-731	4,11	67540	< 18,2	415	< 2,53	657	< 0,925	7,45	62,1	35,4	35970	16950	45,9	4930
M-716	4,12	56580	< 18,2	222	< 2,53	2140	< 0,925	7,32	56,6	< 13,9	28900	8450	40,4	4400
M-614	4,12	46550	< 18,2	168	< 2,53	1390	< 0,925	5,03	39,0	< 13,9	18530	7510	< 33,8	3150
M-783	4,36	33320	< 18,2	93,3	< 2,53	346	< 0,925	< 2,95	24,4	14,1	17300	5490	< 33,8	2410
M-625	4,38	68110	22,5	207	< 2,53	1730	< 0,925	8,01	62,0	< 13,9	36910	13050	< 33,8	5570
M-936	4,40	43870	< 18,2	130	< 2,53	3050	< 0,925	3,80	39,1	< 13,9	21010	4900	34,9	3870
M-413	4,41	61300	< 18,2	254	< 2,53	1320	< 0,925	6,42	60,1	18,7	26030	11820	< 33,8	4520
M-832	4,42	67230	< 18,2	246	< 2,53	768	< 0,925	4,86	65,2	< 13,9	34750	13360	44,7	5870
M-416	4,42	29610	< 18,2	23,1	< 2,53	8950	< 0,925	16,2	60,1	26,7	52780	1800	< 33,8	7580
M-364	4,44	61060	< 18,2	276	< 2,53	1620	< 0,925	6,10	55,9	14,7	26140	12790	40,8	5090
M-782	4,45	51760	< 18,2	372	< 2,53	1690	< 0,925	6,35	68,7	< 13,9	30880	20650	40,9	6260
M-518	4,48	58600	< 18,2	193	< 2,53	18500	< 0,925	16,9	122	16,3	45800	6060	46,5	9960
M-717	4,52	42680	< 18,2	84,1	< 2,53	642	< 0,925	< 2,95	35,2	< 13,9	16850	4250	< 33,8	1560
M-883	4,56	28800	< 18,2	125	< 2,53	426	< 0,925	< 2,95	24,6	< 13,9	13010	5620	< 33,8	1650
M-267	4,56	145400	36,8	611	< 2,53	2450	< 0,925	21,8	140	56,7	66020	38950	111	12100
J-17	4,56	45740	< 18,2	157	< 2,53	4560	< 0,925	17,1	77,7	21,6	51120	7600	68,2	7950
M-419	4,59	10110	< 18,2	394	< 2,53	1950	< 0,925	11,9	94,5	25,5	49760	20180	81,9	8380
M-415	4,59	65580	< 18,2	38,3	< 2,53	14600	< 0,925	26,4	114	47,7	81200	2700	37,8	12730
M-411	4,63	56900	< 18,2	208	< 2,53	1590	< 0,925	9,69	55,5	< 13,9	25300	9620	46,1	4510
M-519	4,65	44330	< 18,2	86,0	< 2,53	16750	< 0,925	20,0	101	26,5	54620	3640	< 33,8	9630
M-369	4,67	56060	< 18,2	41,8	< 2,53	13720	< 0,925	17,6	80,3	< 13,9	42800	2210	42,9	13020
M-663	4,67	34010	< 18,2	189	< 2,53	3170	< 0,925	3,51	52,0	26,8	26080	9080	< 33,8	4250
M-362	4,74	40760	< 18,2	136	< 2,53	383	< 0,925	4,53	40,2	< 13,9	17190	7060	< 33,8	2800
M-780	4,75	69920	20,4	241	< 2,53	1440	< 0,925	16,7	62,6	< 13,9	80430	13080	< 33,8	6880

Tablica 8. nastavak

	pH	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	Sb	Se	Sr	Ti	Tl	V	Zn
J-16	3,82	196	< 2,65	677	16,4	74,9	11,2	< 4,30	53,3	1780	< 6,85	130	70,1
J-1	3,92	306	< 2,65	339	14,3	30,0	< 4,90	< 4,30	20,5	808	7,90	130	60,7
M-731	4,11	656	< 2,65	751	40,6	35,6	< 4,90	< 4,30	24,2	913	< 6,85	112	62,6
M-716	4,12	328	< 2,65	860	19,8	43,6	< 4,90	< 4,30	54,7	2560	9,48	86,6	75,9
M-614	4,12	220	< 2,65	599	10,4	< 19,0	< 4,90	< 4,30	40,8	1830	< 6,85	93,1	52,0
M-783	4,36	63,6	< 2,65	204	7,33	< 19,0	< 4,90	< 4,30	14,3	474	8,18	99,5	44,9
M-625	4,38	271	< 2,65	713	23,9	22,2	< 4,90	< 4,30	47,5	1910	< 6,85	152	125
M-936	4,40	428	< 2,65	361	13,8	23,0	< 4,90	< 4,30	39,6	1760	< 6,85	57,2	65,0
M-413	4,41	255	< 2,65	1050	17,7	23,0	< 4,90	< 4,30	88,8	1750	6,90	83,2	58,5
M-832	4,42	324	< 2,65	585	26,4	27,6	< 4,90	< 4,30	30,0	922	< 6,85	137	66,8
M-416	4,42	435	< 2,65	177	17,0	34,8	< 4,90	< 4,30	103	4570	< 6,85	143	130
M-364	4,44	232	< 2,65	1103	16,6	22,3	< 4,90	< 4,30	49,9	2000	< 6,85	109	78,4
M-782	4,45	360	< 2,65	945	25,1	20,0	< 4,90	< 4,30	74,7	1440	< 6,85	89,2	55,8
M-518	4,48	770	< 2,65	470	33,1	55,8	< 4,90	< 4,30	121	4440	< 6,85	164	101
M-717	4,52	103	< 2,65	375	11,3	< 19,0	< 4,90	< 4,30	17,3	1770	< 6,85	66,0	32,0
M-883	4,56	77,4	< 2,65	463	6,34	< 19,0	< 4,90	< 4,30	19,1	779	< 6,85	86,4	34,1
M-267	4,56	3350	< 2,65	3290	75,2	57,3	< 4,90	< 4,30	141	2130	< 6,85	176	198
J-17	4,56	582	< 2,65	718	29,3	31,0	< 4,90	< 4,30	54,9	4240	7,90	146	107
M-419	4,59	1410	< 2,65	2750	42,7	37,8	< 4,90	< 4,30	88,2	2230	< 6,85	167	139
M-415	4,59	610	< 2,65	257	38,6	22,5	< 4,90	< 4,30	152	3600	< 6,85	259	144
M-411	4,63	716	< 2,65	750	20,8	31,9	< 4,90	< 4,30	56,6	2100	< 6,85	94,5	68,7
M-519	4,65	642	< 2,65	359	31,2	52,9	< 4,90	< 4,30	162	6700	< 6,85	123	130
M-369	4,67	479	< 2,65	174	23,9	< 19,0	< 4,90	< 4,30	118	4200	< 6,85	178	75,8
M-663	4,67	289	< 2,65	678	10,5	33,6	< 4,90	< 4,30	54,7	2700	< 6,85	< 42,9	68,4
M-362	4,74	467	< 2,65	535	12,7	< 19,0	< 4,90	< 4,30	34,2	810	7,94	82,4	43,8
M-780	4,75	555	< 2,65	590	33,0	< 19,0	< 4,90	< 4,30	33,7	1960	< 6,85	194	85,3

Tablica 9. Rezultati pojedinačnih uzoraka (tla s pH između 5 i 6)

	pH	Al	As	Ba	Be	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg
M-817	5,01	40650	< 18,2	248	< 2,53	3490	< 0,925	7,51	55,6	< 13,9	26370	9830	< 33,8	5110
M-724	5,02	25060	< 18,2	74,5	< 2,53	796	< 0,925	< 2,95	28,8	45,6	25930	5710	85,8	1830
M-764	5,11	48660	37,3	163	< 2,53	4890	< 0,925	16,3	88,1	26,9	42100	8410	45,9	5790
M-670	5,12	51000	20,6	319	< 2,53	4480	< 0,925	20,4	68,1	18,5	51170	11460	40,0	9830
M-884	5,15	71100	34,5	345	< 2,53	8930	< 0,925	18,4	90,6	58,7	43850	21650	48,0	7210
M-835	5,15	41200	< 18,2	296	< 2,53	4410	< 0,925	10,9	58,0	< 13,9	29410	14190	< 33,8	5920
M-831	5,17	38000	< 18,2	415	< 2,53	2270	< 0,925	14,7	46,9	14,6	28350	10625	< 33,8	5040
M-260	5,17	46770	< 18,2	318	< 2,53	6290	< 0,925	13,3	64,2	30,4	32310	7940	46,4	6770
M-667	5,19	39880	< 18,2	129	< 2,53	11660	< 0,925	15,8	42,8	< 13,9	45550	3170	34,6	8040
M-778	5,22	38850	< 18,2	216	< 2,53	2110	< 0,925	33,5	536	20,9	43190	10110	< 33,8	10210
M-212	5,23	45760	< 18,2	329	< 2,53	2720	< 0,925	11,6	63,4	< 13,9	24470	12920	< 33,8	4140
M-665	5,25	44940	35,1	210	< 2,53	8790	< 0,925	29,1	116	27,4	49270	7070	42,5	7830
M-161	5,32	37880	< 18,2	180	< 2,53	3980	< 0,925	8,06	62,6	27,1	28180	6660	< 33,8	4550
M-987	5,32	45770	< 18,2	326	< 2,53	8630	< 0,925	13,3	69,7	21,3	32330	10280	< 33,8	5670
M-3	5,32	45650	< 18,2	172	< 2,53	20920	< 0,925	25,0	108	28,2	60860	7580	< 33,8	10240
M-314	5,38	52020	21,7	437	< 2,53	3220	< 0,925	15,1	78,4	21,5	33800	21710	51,1	6250
M-776	5,47	43340	< 18,2	266	< 2,53	1260	< 0,925	8,47	59,3	21,8	29530	16330	33,8	5050
M-676	5,58	50160	44,3	366	< 2,53	20490	< 0,925	17,9	75,7	45,7	42840	10270	< 33,8	7210
M-1036	5,58	47520	< 18,2	363	< 2,53	2420	< 0,925	8,95	60,1	< 13,9	27420	16550	< 33,8	5700
M-668	5,60	48260	< 18,2	320	< 2,53	15100	< 0,925	31,9	36,6	44,6	60580	5500	38,7	11350
M-215	5,62	48390	< 18,2	133	< 2,53	35010	< 0,925	34,5	102	50,2	65810	5040	< 33,8	9640
M-886	5,64	55210	24,8	424	< 2,53	7680	< 0,925	20,7	83,3	32,3	41410	14470	34,8	7630
M-617	5,71	40180	< 18,2	140	< 2,53	17680	< 0,925	27,0	26,6	28,7	69350	2210	60,6	12880
M-933	5,74	60230	62,7	395	< 2,53	5560	< 0,925	24,5	86,9	< 13,9	42530	13020	58,1	7810
M-728	5,75	48200	25,6	284	< 2,53	4560	< 0,925	14,2	68,8	14,0	41500	13140	< 33,8	7540
M-984	5,80	52390	32,9	351	< 2,53	10340	< 0,925	14,4	86,4	43,8	46170	15700	59,2	7420
M417(024)	5,80	31990	< 18,2	241	< 2,53	20240	< 0,925	23,4	78,2	21,1	36640	2270	< 33,8	9870
M-213	5,84	48720	< 18,2	328	< 2,53	4970	< 0,925	15,5	75,5	23,8	36900	18070	38,7	7510
M-575	5,93	53590	< 18,2	262	< 2,53	8460	< 0,925	18,1	98,4	24,5	43950	17960	56,2	11560
M-108	5,98	47690	< 18,2	370	< 2,53	4470	< 0,925	16,9	86,6	< 13,9	34740	13090	51,7	7190

Tablica 9. nastavak

	pH	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	Sb	Se	Sr	Ti	Tl	V	Zn
M-817	5,01	695	< 2,65	692	16,2	31,5	< 4,90	5,71	57,4	2600	< 6,85	85,5	253
M-724	5,02	823	< 2,65	285	11,6	28,4	< 4,90	< 4,30	35,0	869	< 6,85	66,9	61,0
M-764	5,11	1040	< 2,65	651	34,6	28,6	< 4,90	< 4,30	56,6	3450	< 6,85	156	115
M-670	5,12	1160	< 2,65	1330	34,7	40,1	< 4,90	< 4,30	55,8	2890	< 6,85	110	137
M-884	5,15	1080	< 2,65	3150	51,4	58,2	< 4,90	< 4,30	71,8	2330	< 6,85	101	137
M-835	5,15	610	< 2,65	862	20,1	22,1	< 4,90	< 4,30	57,3	2480	< 6,85	46,5	69,8
M-831	5,17	3050	< 2,65	632	29,9	51,8	< 4,90	< 4,30	45,6	1840	< 6,85	55,4	89,2
M-260	5,17	666	< 2,65	722	29,4	43,4	< 4,90	< 4,30	84,2	2560	< 6,85	58,4	660
M-667	5,19	792	< 2,65	407	20,1	19,8	< 4,90	< 4,30	45,2	4610	8,47	157	106
M-778	5,22	2060	< 2,65	844	430	34,0	< 4,90	< 4,30	37,4	1660	< 6,85	67,4	110
M-212	5,23	1820	< 2,65	1470	23,3	45,4	< 4,90	< 4,30	83,8	1820	< 6,85	107	88,0
M-665	5,25	1440	< 2,65	726	54,0	36,6	< 4,90	< 4,30	68,2	3580	< 6,85	186	105
M-161	5,32	495	< 2,65	569	29,6	31,8	< 4,90	< 4,30	53,6	1650	< 6,85	96,2	72,9
M-987	5,32	1020	< 2,65	844	31,5	44,8	< 4,90	< 4,30	68,5	2400	< 6,85	87,2	112
M-3	5,32	1060	< 2,65	423	28,5	84,6	< 4,90	6,36	148	7340	< 6,85	165	263
M-314	5,38	1560	< 2,65	1010	37,5	37,4	< 4,90	< 4,30	110	1530	< 6,85	90,9	99,1
M-776	5,47	705	< 2,65	961	33,2	38,8	< 4,90	< 4,30	28,2	662	< 6,85	64,9	102
M-676	5,58	1980	< 2,65	893	46,3	98,6	< 4,90	< 4,30	76,9	2640	11,0	36,4	158
M-1036	5,58	1660	< 2,65	1270	18,3	36,5	< 4,90	< 4,30	63,7	1800	< 6,85	90,0	73,5
M-668	5,60	5630	< 2,65	465	15,1	55,1	< 4,90	< 4,30	72,9	5110	< 6,85	268	193
M-215	5,62	1580	< 2,65	351	43,1	21,3	< 4,90	< 4,30	240	6590	< 6,85	208	110
M-886	5,64	1730	< 2,65	12780	39,7	50,7	< 4,90	< 4,30	75,2	3090	< 6,85	129	188
M-617	5,71	1770	< 2,65	347	16,9	33,9	< 4,90	< 4,30	46,3	4970	< 6,85	228	138
M-933	5,74	2260	< 2,65	1260	46,5	64,1	< 4,90	< 4,30	84,1	3240	< 6,85	127	162
M-728	5,75	933	< 2,65	833	29,8	29,2	< 4,90	< 4,30	85,7	2110	< 6,85	82,3	67,4
M-984	5,80	2780	< 2,65	671	94,5	59,6	< 4,90	< 4,30	53,6	1930	< 6,85	117	161
M-417 (24)	5,80	1110	< 2,65	288	23,5	21,8	< 4,90	< 4,30	147	4460	< 6,85	140	172
M-213	5,84	1500	< 2,65	1630	44,5	29,7	< 4,90	< 4,30	69,6	1630	< 6,85	68,3	100
M-575	5,93	1300	< 2,65	987	72,9	36,7	< 4,90	< 4,30	62,5	2010	< 6,85	79,2	131
M-108	5,98	983	< 2,65	1270	33,2	33,0	< 4,90	< 4,30	78,9	2700	< 6,85	79,1	95,0

Tablica 10. Rezultati pojedinačnih uzoraka (tla s pH > 6)

	pH	Al	As	Ba	Be	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg
M-162	6,05	50720	< 18,2	232	< 2,53	10950	< 0,925	9,63	78,8	17,7	38970	10850	< 33,8	5550
M-214	6,10	38040	< 18,2	199	< 2,53	5330	< 0,925	< 2,95	57,4	< 13,9	24410	11580	< 33,8	4780
M-160	6,13	56130	21,1	282	< 2,53	10730	< 0,925	11,6	85,0	< 13,9	41570	9160	< 33,8	8810
J-4/2	6,16	68560	81,5	847	< 2,53	11120	< 0,925	25,7	80,9	575	72040	28620	44,4	9930
M-261	6,17	67340	< 18,2	375	< 2,53	11590	< 0,925	15,3	95,2	66,2	58780	22830	66,6	12340
M-1035	6,30	61220	25,3	426	< 2,53	7480	< 0,925	15,6	72,9	26,4	42270	28480	87,4	10660
J-23	6,31	53900	< 18,2	885	< 2,53	8070	< 0,925	22,8	97,2	105	60370	11190	< 33,8	7960
M-320	6,43	55820	< 18,2	337	< 2,53	11200	< 0,925	15,2	74,3	< 13,9	38450	15120	< 33,8	7530
MD-3	6,45	61310	122,5	471	< 2,53	13750	< 0,925	16,3	85,1	49,2	44380	19850	128	8690
M-938	6,47	49750	95,9	272	< 2,53	12860	< 0,925	11,8	66,6	29,0	33210	11760	< 33,8	5220
M-210	6,50	61600	< 18,2	330	< 2,53	14570	< 0,925	13,7	95,5	27,5	46160	10540	51,9	10130
M-1086	6,53	49950	< 18,2	424	< 2,53	83340	< 0,925	19,1	77,8	35,6	39700	13310	38,1	7350
M-775	6,57	55070	< 18,2	339	< 2,53	18320	< 0,925	13,4	70,6	< 13,9	33000	19910	33,8	7680
M-985	6,70	64720	< 18,2	366	< 2,53	18340	< 0,925	15,2	96,6	21,9	49350	16200	42,1	7950
M-514	6,78	58050	< 18,2	396	< 2,53	10600	< 0,925	18,6	129	47,0	41430	21730	46,1	10740
M-109	6,78	39330	< 18,2	273	< 2,53	6040	< 0,925	17,2	61,3	< 13,9	27690	10430	< 33,8	4990
M-209	6,84	45980	38,6	216	< 2,53	13350	< 0,925	25,4	62,3	16,5	33340	11060	< 33,8	8520
M-887	6,85	71050	137	388	< 2,53	17050	< 0,925	18,5	91,6	47,1	62030	18270	59,1	7520
M-163	6,86	58220	18,7	232	< 2,53	20640	< 0,925	16,0	82,4	< 13,9	44440	10310	34,9	4400
M-259	7,00	56630	< 18,2	350	< 2,53	17210	< 0,925	12,1	80,6	< 13,9	39530	15840	57,7	13760
M-211	7,04	44480	< 18,2	258	< 2,53	41780	< 0,925	11,4	61,2	15,8	29780	13770	< 33,8	24970
M-24	7,08	39740	35,6	239	< 2,53	34290	24,0	24,2	42,9	59,8	77400	13070	< 33,8	16160
M-774	7,09	40880	< 18,2	196	< 2,53	36620	< 0,925	6,55	63,6	< 13,9	28350	10910	35,0	5860
M-1039	7,17	47610	22,6	287	< 2,53	7670	< 0,925	16,3	118	17,0	32140	13280	< 33,8	6480
M-1038	7,30	56300	< 18,2	315	< 2,53	42330	< 0,925	12,0	89,5	39,2	37950	16890	< 33,8	7100

Tablica 10. nastavak

	pH	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	Sb	Se	Sr	Ti	Tl	V	Zn
M-162	6,05	600	< 2,65	548	50,5	32,1	< 4,90	< 4,30	64,9	2100	< 6,85	93,8	84,2
M-214	6,10	451	< 2,65	416	28,8	33,9	< 4,90	< 4,30	42,1	1030	< 6,85	69,8	68,2
M-160	6,13	1040	< 2,65	709	43,4	39,0	< 4,90	< 4,30	47,7	2320	< 6,85	51,6	114
J-4/2	6,16	1900	< 2,65	1530	41,9	95,9	140	< 4,30	143	2410	< 6,85	126	132
M-261	6,17	2310	< 2,65	10320	84,1	78,9	< 4,90	< 4,30	62,2	2500	< 6,85	167	233
M-1035	6,30	1830	< 2,65	1270	33,9	84,2	< 4,90	< 4,30	98,3	1850	< 6,85	85,3	300
J-23	6,31	7970	< 2,65	1220	39,8	67,9	< 4,90	< 4,30	69,8	1420	< 6,85	201	244
M-320	6,43	990	< 2,65	1080	27,3	40,6	< 4,90	< 4,30	119	2880	< 6,85	109	87,1
MD-3	6,45	5600	< 2,65	740	91,1	83,3	< 4,90	< 4,30	52,7	1280	< 6,85	121	198
M-938	6,47	1240	< 2,65	706	66,3	24,8	28,0	< 4,30	54,9	2110	< 6,85	95,1	104
M-210	6,50	1430	< 2,65	871	49,6	40,6	< 4,90	< 4,30	55,8	2720	< 6,85	68,2	152
M-1086	6,53	2610	< 2,65	929	648	43,0	< 4,90	< 4,30	76,0	3080	< 6,85	101	124
M-775	6,57	1200	< 2,65	805	39,4	43,6	< 4,90	< 4,30	162	1810	< 6,85	78,0	141
M-985	6,70	1270	< 2,65	986	72,6	43,2	< 4,90	< 4,30	84,1	2990	7,89	109	137
M-514	6,78	3180	< 2,65	972	82,1	43,2	< 4,90	< 4,30	61,6	786	11,6	144	319
M-109	6,78	2660	< 2,65	650	47,0	37,9	< 4,90	< 4,30	54,0	1980	< 6,85	54,7	98,4
M-209	6,84	1280	< 2,65	519	59,9	45,3	< 4,90	< 4,30	35,3	1570	< 6,85	92,9	111
M-887	6,85	2280	< 2,65	841	538	93,6	< 4,90	< 4,30	95,3	2760	< 6,85	126	358
M-163	6,86	1570	< 2,65	549	63,8	37,5	< 4,90	< 4,30	103	2460	< 6,85	111	99,5
M-259	7,00	1370	< 2,65	986	39,5	57,3	< 4,90	< 4,30	60,8	2090	< 6,85	104	147
M-211	7,04	1280	< 2,65	837	26,6	42,3	< 4,90	< 4,30	58,7	2160	< 6,85	75,4	109
M-24	7,08	10180	< 2,65	1750	36,7	31470	34,8	< 4,30	152	1120	< 6,85	71,2	4250
M-774	7,09	970	< 2,65	522	54,2	30,3	< 4,90	< 4,30	111	1610	< 6,85	52,9	83,7
M-1039	7,17	597	< 2,65	992	85,2	22,7	< 4,90	< 4,30	74,6	2880	14,3	93,9	82,8
M-1038	7,30	888	< 2,65	989	78,0	32,9	< 4,90	< 4,30	151	2540	< 6,85	122	107