

Sveučilište u Zagrebu  
Geotehnički fakultet

Dino Bosilj, Igor Tošić, Davor Zemljak

UTJECAJ POPLAVA NA ONEČIŠĆENJE OKOLIŠA TEŠKIM  
METALIMA UZ TOK RIJEKE DRAVE

Varaždin, 2015.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za inženjerstvo okoliša Geotehničkog fakulteta u Varaždinu, Sveučilišta u Zagrebu, pod vodstvom doc.dr.sc. Dinka Vujevića i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2014./2015.

## SADRŽAJ RADA:

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO .....	2
2.1 TEŠKI METALI U OKOLIŠU .....	2
2.1.1 Arsen (As) .....	3
2.1.2 Kadmij (Cd).....	3
2.1.3 Kobalt (Co).....	4
2.1.4 Krom(Cr).....	5
2.1.5 Bakar (Cu).....	6
2.1.6 Željezo (Fe) .....	6
2.1.7 Živa (Hg).....	7
2.1.8 Mangan (Mn).....	8
2.1.9 Nikal (Ni) .....	8
2.1.10 Olovo (Pb).....	9
2.1.11 Cink (Zn).....	10
2.2 UTJECAJ TEŠKIH METALA NA LJUDSKO ZDRAVLJE.....	11
2.3. ZAKONSKA REGULATIVA .....	12
2.4. PRIRODNE NEPOGODE – POPLAVE .....	12
2.5. TOK RIJEKE DRAVE – VARAŽDINSKO PODRUČJE .....	13
2.5.1. Hidrološke karakteristike toka rijeke Drave.....	14
2.5.2. Vodeni val na području između HE Formin i Varaždin.....	16
2.6. BILJKE KAO POTENCIJALNI AKUMULATORI I INDIKATORI TEŠKIH METALA .....	18
2.6.1. Krasolika ( <i>Erigeron annuus</i> L.) .....	19
2.6.2. Lucerna ( <i>Medicago sativa</i> L.) .....	20
2.6.3. Bijela djetelina ( <i>Trifolium repens</i> L.).....	21
2.6.4. Zlatošipka ( <i>Solidago gigantea</i> Ait.).....	22

2.6.5. Maslačak ( <i>Taraxacum officinale</i> F.H. Wigg).....	23
2.6.6. Uskolisni trputac ( <i>Plantago lanceolata</i> L.).....	24
2.6.7. Gavez ( <i>Symphytum officinale</i> L.).....	26
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	27
3.1. SVRHA RADA .....	27
3.2. MATERIJALI I METODE.....	27
3.2.1. Kemikalije .....	27
3.2.2. Instrumenti .....	28
3.2.3. Ostali laboratorijski pribor .....	28
3.2.4. Područje istraživanja .....	29
3.2.4.1. Lokacija 1 (a, b).....	30
3.2.4.2. Lokacija 2.....	30
3.2.4.3. Lokacija 3.....	31
3.2.4.4. Lokacija 4.....	32
3.2.4.5. Lokacija 5.....	33
3.2.4.6. Lokacija 6.....	34
3.2.5. Uzorkovanje tla i biljaka .....	35
3.2.6. Priprema uzoraka tla.....	36
3.2.7. Priprema uzoraka biljaka.....	38
3.3. ISPITIVANJE PRISUTNOSTI TEŠKIH METALA U UZORCIMA .....	39
3.3.1. Fizikalna analiza uzoraka .....	39
3.3.2. Kemijska analiza uzoraka.....	41
3.3.3. Kvantitativna analiza uzoraka .....	42
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	44
4.1. REZULTATI ANALIZE UZORAKA TLA.....	44
4.2. REZULTATI ANALIZE UZORAKA BILJAKA.....	47
4.2.1. Izmjerene koncentracije teških metala u biljnim uzorcima.....	47

4.2.1.1.	Koncentracije arsena (As).....	47
4.2.1.2.	Koncentracije bakra (Cu).....	48
4.2.1.3.	Koncentracije cinka (Zn) .....	49
4.2.1.4.	Koncentracije kadmija (Cd).....	50
4.2.1.5.	Koncentracije kobalta (Co).....	51
4.2.1.6.	Koncentracije kroma (Cr) .....	51
4.2.1.7.	Koncentracije mangana (Mn) .....	52
4.2.1.8.	Koncentracije nikla (Ni) .....	53
4.2.1.9.	Koncentracije olova (Pb) .....	54
4.2.1.10.	Koncentracije željeza (Fe).....	55
4.2.1.11.	Koncentracije žive (Hg).....	56
4.2.2.	Fitoakumulacijski potencijal ispitivanih biljnih vrsta .....	56
4.2.2.1.	Fitoakumulacijski koeficijent za arsen (As) .....	57
4.2.2.2.	Fitoakumulacijski koeficijent za bakar (Cu).....	57
4.2.2.3.	Fitoakumulacijski koeficijent za cink (Zn).....	58
4.2.2.4.	Fitoakumulacijski koeficijent za kadmij (Cd).....	59
4.2.2.5.	Fitoakumulacijski koeficijent za kobalt (Co).....	59
4.2.2.6.	Fitoakumulacijski koeficijent za krom (Cr).....	60
4.2.2.7.	Fitoakumulacijski koeficijent za mangan (Mn) .....	60
4.2.2.8.	Fitoakumulacijski koeficijent za nikal (Ni) .....	61
4.2.2.9.	Fitoakumulacijski koeficijent za olovo (Pb).....	61
4.2.2.10.	Fitoakumulacijski koeficijent za željezo (Fe).....	62
4.2.2.11.	Fitoakumulacijski koeficijent za živu (Hg) .....	62
5.	ZAKLJUČAK .....	64
6.	ZAHVALE.....	65
7.	POPIS LITERATURE .....	66
	SAŽETAK.....	70

SUMMARY .....	71
ŽIVOTOPISI.....	72

# 1. UVOD

Nagli porast broja stanovnika, urbanizacija i industrijalizacija uzrokovale su onečišćenje čovjekove sredine te narušavanje kvalitete zemljišta, vode i zraka. U najznačajnije onečišćivače ubrajaju se različiti industrijski pogoni, termoelektrane kao i promet jer generiraju velike količine onečišćivala u čvrstom, tekućem i plinovitom obliku. Od velikog broja različitih vrsta onečišćivala koja se ispuštaju, veliku opasnost za okoliš i živi svijet predstavljaju teški metali. Zbog svoje toksičnosti i široke primjene najveći rizik za okoliš i ljudsko zdravlje predstavljaju živa (Hg), olovo (Pb), kadmij (Cd), krom (Cr) i arsen (As). Što se tiče njihove uloge u ekosustavima, teški metali klasificirani su kao esencijalni i neesencijalni. [1] Esencijalni teški metali (većinom elementi u tragovima) su oni koji su potrebni živim organizmima u malim količinama za vitalne fiziološke i biokemijske funkcije. Primjeri esencijalnih teških metala su željezo (Fe), mangan (Mn), bakar (Cu), cink (Zn), nikal (Ni) i krom (Cr). Neesencijalni teški metali su oni koji živim organizmima nisu potrebni za bilo kakve fiziološke i biokemijske funkcije. [2] Primjeri neesencijalnih teških metala su kadmij (Cd), olovo (Pb), arsen (As) i živa (Hg) [3]. Bez obzira na ulogu u biološkim sustavima, koncentracije teških metala iznad dozvoljenih granica (MDK) imaju štetne učinke na zdravlje jer ometaju normalno funkcioniranje živih organizama. Prodiranje teških metala u tlo ima ozbiljne posljedice za različita područja ljudskih potreba i djelatnosti kao što su korištenje tla u poljoprivredi, izgradnji, urbanom i ruralnom planiranju te djelatnostima opskrbe pitkom vodom. Postoji nužnost za zakonskom zaštitom tla, kao što je već učinjeno za vode, zrak i gospodarenje otpadom, čime se ujedno neizravno štiti tlo i podzemne vode. Onečišćenje okoliša teškim metalima znatno se razlikuje od onečišćenja zraka ili vode zbog toga jer se teški metali u tlu zadržavaju mnogo duže nego u ostalima komponentama biosfere. [4]

## 2. OPĆI DIO

### 2.1 TEŠKI METALI U OKOLIŠU

Prisutnost teških metala u okolišu sve je učestalija, a posebice u industrijaliziranim zonama. Prema istraživanjima Singha i suradnika u nekoliko posljednjih desetljeća godišnje se širom svijeta oslobađa oko 22.000 tona kadmija (Cd), 939.000 tona bakra (Cu), 783.000 tona olova (Pb) te 1.350.000 tona cinka (Zn) [1]. Najveći izvori kontaminacije tla teškim metalima su metalurška, metaloprerađivačka, elektronička industrija, rudarstvo, postrojenja za pročišćavanje vode, vojni poligoni, odlagališta otpada i sl. Veliki doprinos onečišćenja okoliša teškim metalima potječe od cestovnog prometa (promet autocestama, održavanje prometnica posebno tijekom zimske sezone kada se prometnice tretiraju solima, trošenje kolnika, abrazija kočnica i korozija najčešće se spominju kao izvor teških metala uz prometnice). Od toga izravno od pogonskog i kočničkog sustava potječu kadmij (Cd), bakar (Cu) i nikal (Ni), od maziva kadmij (Cd), bakar (Cu) i cink (Zn), od emisije ispušnih plinova olovo (Pb), a od abrazije pneumatika cink (Zn). [1]

Negativan utjecaj na zdravlje čovjeka zbog povećane prisutnosti teških metala u okolišu može se manifestirati na različite načine. Prema objavljenim podacima WHO (World Health Organization) trovanje olovom kod djece može izazvati neurološka oštećenja koja mogu imati za posljedicu smanjenje inteligencije, gubitak kratkotrajne memorije, poteškoće u učenju i koordinaciji pokreta. Prisutnost arsena u organizmu može izazvati kardiovaskularne probleme, rak kože i razne druge kožne bolesti, periferne neuropatije i oštećenja bubrega. Kadmij se može akumulirati u bubrezima i izazvati otkazivanje bubrega, dok živa oštećuje živčani sustav i uzrokuje nekontrolirane drhtavice, oštećenje mišića, djelomičan gubitak vida i deformacije kod novorođene djece. [5]

S obzirom da se u okolišu kao posljedica antropogenog utjecaja u povećanim količinama najčešće mogu javiti arsen, bakar, cink, kadmij, krom, kobalt, nikal, mangan, olovo, željezo i živa u nastavku će biti dati njihov detaljniji prikaz s posebnim naglaskom na svojstva, prirodnu zastupljenost, način ulaska u biosferu, toksične učinke na čovjeka te zakonske propise.



### 2.1.1 Arsen (As)

Arsen pripada skupini polumetala, ali ga mnogi znanstvenici uvrštavaju među teške metale zbog njegovog utjecaja na organizam (veže se uz proteine) te njegove metalne, stabilne, sive alotropske modifikacije. [6] Arsen prema definiciji pripada teškim metalima jer je njegova gustoća veća od  $5 \text{ kg/dm}^3$ . Žuti arsen (nemetalna alotropska modifikacija) je vrlo nestabilna djelovanjem svjetlosti i topline te prelazi u sivu alotropsku modifikaciju. Tali se pri  $817 \text{ }^\circ\text{C}$ , a izgaranjem na zraku razvija miris češnjaka. Arsen tvori spojeve s oksidacijskim brojevima III i V. Arsen i svi njegovi spojevi izrazito su otrovni, a prirodno ga nalazimo u zemljinoj kori i vodi. Najvažniji čvrsti arsenov spoj je bijeli arsenik ili arsenov trioksid ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ), a pojavljuje se u obliku prozirnih kristala ili bijelog praška. Koristi se za sintezu gotovo svih drugih arsenovih spojeva, a između ostalog rabi se u industriji pesticida, herbicida, konzervans je za kožu, krzno i drvo, za sivo bojenje mjedi i pri izradi nekih vrsta emajla. Rijetko izaziva profesionalna oboljenja. Drugi po važnosti kruti spoj arsena je ortoarsenska kiselina ( $\text{H}_2\text{AsO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ). [7] Arsenovi spojevi mogu imati vrlo toksičan utjecaj na zdravlje ljudi, biljaka i životinja što ovisi o tome u kojem se agregatnom stanju nalazi. [8] Maksimalno dopuštene koncentracije arsena u tlu nisu propisane Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 09/14). Na području Varaždinske županije koncentracija arsena je između  $144$  i  $219 \text{ mg/kg}$  s vrijednošću medijana od  $8,4 \text{ mg/kg}$ . [8]

### 2.1.2 Kadmij (Cd)

Kadmij je metal visoke topljivosti. Jedan je od najopasnijih teških metala zbog sposobnosti brzog prijelaza iz tla u biljke. Predstavlja veliku opasnost za zdravlje čovjeka jer je toksičan u vrlo malim količinama. Za razliku od cinka i bakra kadmij nije biogeni element. Kadmij se upotrebljava za prekrivanje drugih metala elektroplatiniranjem, osobito željeza i čelika, za izradu niskotaljivih legura te ponovo punjivih Ni-Cd baterija. Proizvodnja ovih baterija znatno je porasla zadnjih godina zbog njihovog velikog električnog kapaciteta i male mase. Ugrađuju se u najrazličitije uređaje od elektromobila, pokretnih izvora napajanja do kućanskih i toaletnih uređaja. Kadmij se koristi i kao materijal za kontrolu fisije u nuklearnim reaktorima te za zaštitu plavog i zelenog fosforescentnog nanosa katodnih cijevi TV uređaja u boji. Kadmij nastaje u industriji plastičnih masa, preradi cinka i olova te u proizvodnji i pri korištenju umjetnih gnojiva. U prirodi je najčešće zastupljen u obliku kadmijeva sulfida ( $\text{CdS}$ ), kadmijeva oksida ( $\text{CdO}$ ), kadmijeva hidroksida ( $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ) te kadmijeva sulfata

(CdSO<sub>4</sub>). Može se javiti u mineralima koji su zastupljeni u tlu te organskim tvarima. [9] Prema NN 09/14 maksimalno dopuštena koncentracija kadmija za pjeskovito tlo na području Republike Hrvatske iznosi 0-0,5 mg/kg, za prašinsto tlo 0,5-1,00 mg/kg dok za glinovito tlo maksimalna koncentracija kadmija iznosi 1,0-2,0 mg/kg. [10] Na području Varaždina zabilježene su koncentracije kadmija u tlu između 0,4 i 0,9 mg/kg s medijanom 0,2 mg/kg. [8]

U ljudski organizam kadmij ulazi preko probavnog i dišnog sustava te preko kože. Udisanjem se uglavnom unosi u industrijskim postrojenjima, a preko probavnog sustava onečišćenom hranom, vodom i pušenjem. No, neovisno o načinu unosa, njegov utjecaj na organizam je isti. Neposredno nakon ulaska u organizam ulazi u krvni optok te je većim dijelom sadržan u plazmi. Već nakon 24 sata ulazi u krvne stanice. U organizmu postoje proteini vrlo male molekulske mase, metalotioneini, na koje se kadmij veže i prenosi po organima i tkivima. Kadmij remeti sintezu nukleinskih kiselina, oksidativnu fosforilaciju te inhibira enzime koji sadrže –SH skupine. [7]

### **2.1.3 Kobalt (Co)**

Kobalt je vrlo tvrd, žilav feromagnetičan metal koji je izrazito otrovan. Nalazi se u mnogim rudama. Koristi se kod proizvodnje bojila, tinta i lakova. Legure kobalta moraju biti izrazito magnetske, jako čvrste i otporne na habanje. Kod nekih sisavaca potreban je kobalt u obliku kobaltovih soli. Česta oksidacijska stanja su mu +2, +3, ali postoji i kobalt s oksidacijskim stanjem +1. Pripada skupini korisnih elemenata. Potreban je mikroorganizmima u tlu koji sudjeluju u procesima simbiotske dušične fiksacije. Nedostatak kobalta u tlu uzrokuje smanjenu aktivnost mikroorganizama te spori rast biljaka. Prisutnost ovog elementa u biljkama zavisi od pH, sadržaju željeza i aluminijske, vrste minerala glina te mehaničkog sastava tla. Povećanjem pH smanjuje se koncentracija kobalta u tlu. U vrlo visokim koncentracijama toksičan je za biljke što prouzrokuje nedostatak željeza. [11] Normalan sadržaj kobalta u biljkama je 0,01-0,5 mg/kg. Koncentracija 10 mg/kg je izrazito kritična za biljke. Na području Varaždina zabilježene su koncentracije kobalta u tlu između 18 i 21 mg/kg s vrijednošću medijana od 11 mg/kg. [8] Maksimalno dopuštene koncentracije kobalta u tlu nisu propisane Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 09/14). [10]

Kobalt je esencijalni element te je potrebna količina u organizmu od 5 mg na dan za sintezu vitamina B12 kako bi se izbjegla anemija. Gastrointestinalna (u probavnome traktu)

apsorpcija topljivih spojeva kobalta procjenjuje se na 25 %. Kobalt se koristi u proizvodnji umjetnih gnojiva, budući da male količine kobalta u zemlji mogu prouzročiti njegov manjak kod stoke (ovce, goveda). Kobalt se, također, koristi i u humanoj medicini, u liječenju anemija koje se ne mogu tretirati željezom. Iako je kobalt esencijalni element, zabilježeni su i slučajevi trovanja. Uočeno je da povećana konzumacija piva s visokom koncentracijom kobalta (za sprečavanje fermentacije) djeluje na srce, krvni tlak, izaziva bolove u trbuhu (abdomenu), poteškoće u disanju te može dovesti i do smrti. [11]

#### 2.1.4 Krom(Cr)

Krom je vrlo tvrd, srebrnobijeli metal plavkasta odsjaja koji se može polirati do visokog sjaja. Nema miris ni okus, a podatan je za kovanje. U dodiru s kisikom, zrakom ili vodenom parom prevlači se vrlo tankim slojem oksida otpornim na koroziju. Nije topljiv u dušičnoj kiselini i zlatotopci, sporo se otapa u hladnoj klorovodičnoj i sumpornoj kiselini, a u vrućima puno brže. Nije otrovan, ali su otrovni njegovi spojevi, posebice kromna kiselina i alkalijski dikromati. Najčešće se dobiva iz kromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), tehničke čistoće aluminotermijskim i silikotermijskim postupkom, a visoke čistoće elektrolitskim postupkom. [13] Prema Pravilniku NN 09/14 maksimalno dopuštene koncentracije kroma u Republici Hrvatskoj za pjeskovito tlo iznose 0-40 mg/kg, za prašinasto-ilovasto tlo 40-80 mg/kg dok za glineno tlo MDK iznosi 80-120 mg/kg. [10] Na području Varaždinske županije koncentracija kroma u tlu kreće se od 115 – 142,9 mg/kg suhe tvari s vrijednošću medijana od 74 mg/kg. [8]

Navođenje prisutnosti kroma od velike je važnosti zbog njegove toksičnosti. Cr(III) kao najstabilnije oksidacijsko stanje kroma u biološkim materijalima predstavlja esencijalni element za normalni metabolizam glukoze, dok je Cr(VI) izrazito toksičan zbog visoke apsorpcije, olakšane penetracije kroz stijenke membrane te zbog svoje genotoksičnosti i oksidacijskih svojstava. Cr(III) ima nisku toksičnost zbog niske apsorpcije (oko 0,5 %). [11] Za topljive kromate poput kalijevog kromata, kalijevog bikromata i kromne kiseline smrtna doza iznosi 5 g za odraslog čovjeka. Gornja granica profesionalne izloženosti dvo- i trovalentnom kromu iznosi  $0,5 \text{ mg/m}^3$ , dok za šesterovalentni krom iznosi deset puta manje;  $0,05 \text{ mg/m}^3$ . Patogeni učinci kroma na organizam su trovrstni: antigeni, otrovni i kancerogeni. Promjene na koži mogu se podijeliti na alergijske i otrovne. Alergijske se promjene obično nazivaju „kromatni dermatitis“, a najčešće nastaje na rukama, zapešću, očnim vjeđama, vratu, ali i na drugim dijelovima kože koji dolaze u kontakt s kromnom kiselinom, odnosno kromatima. [7]

### 2.1.5 Bakar (Cu)

Bakar je metal sjajne svijetlocrvene do crvenkastosmeđe specifične „bakrene“ boje, kubično plošne centrirane rešetke. Bakar je prijelazan metal i nije polimorfan. U čistom stanju je mekan, ali vrlo žilav i rastezljiv [14]. U prirodi ga možemo pronaći u vrlo malim količinama i kao takav je rijedak u elementarnom stanju. [3] Može ga se naći raspršenoga u stijenama u obliku sitnog zrnja, pločica, grančica ili mahovinasto isprepletenih niti. Esencijalan je metal za sve žive vrste u sastavu enzima. U većoj količini je otrovan, posebno za beskraljeznjake. U ljudskom tijelu (70 kg) ga ima prosječno 150 mg, raspodijeljenog u jetri, bubrezima i mozgu. Toksični unos je 85 g metala. Smrtonosna doza može biti u količini od 30-60 g  $\text{CuSO}_4$  ako se proguta. Za ljude su topljivi bakreni spojevi slabo otrovni, ali su zato ioni bakra vrlo snažni otrovi za niže organizme, posebno za bakterije, gljivice, alge, kukce i druge biljne štetočine, iz čega proizlazi velika upotreba spojeva bakra kao fungicida. [1] Količine bakra u tlu vrlo variraju: prosječna vrijednost bakra u tlu za čitavu Hrvatsku kreće se oko 25 mg/kg dok na području Varaždina uz tok rijeke Drave vrijednost bakra iznosi 25-35 mg/kg s vrijednošću medijana od 19 mg/kg. [8] Maksimalno dopuštena koncentracija bakra u tlu prema Pravilniku NN 09/14: za pjeskovito tlo u Republici Hrvatskoj iznosi 0-60 mg/kg, za praškasto tlo 60-90 mg/kg dok za glineno tlo iznosi 90-120 mg/kg. [10]

Nedovoljni unos bakra u organizam može dovesti do značajnijih posljedica po zdravlje čovjeka nego što bi to bio slučaj kod povećanog unosa bakra. Povećana količina bakra uglavnom je posljedica njegove migracije u pića (uključujući i vodu za piće) ili zbog slučajnoga ili namjernoga povećanoga unosa bakrovih soli. Najčešći simptomi u tom slučaju su: povraćanje, pospanost, akutna hemolitička anemija, oštećenje bubrega i jetre, mozga (neurotoksičnost) i povećani krvni tlak. U nekim slučajevima može nastupiti koma i smrt. Nije zabilježeno kronično trovanje bakrom. [11]

### 2.1.6 Željezo (Fe)

Željezo je biogeni element za životinje pa tako i za biljke, ali ako je zastupljen u visokim koncentracijama tada je otrovan. Vrlo je važan kod enzimske sinteze klorofila te je sastavni dio hemoglobina kod biljaka. Ako je u tlu premala koncentracija željeza dolazi do poremećaja u rastu biljaka. Željezo je najčešće upotrebljavani metal. Željezni otpad, hrđa, pigmenti i željezna prašina glavni su uzročnici onečišćenja okoliša. Nalazi se u obliku oksida, hidroksida, sulfida te željezno-manganskih silikata. Glavni je sastojak feromagnezijskih alumosilikata te se u tom obliku najčešće pojavljuje u tlu. [15] Prisutnost željeza u tlu ovisi o

pH tla, sadržaju fosfata te sadržaju drugih metala. Koncentracije željeza u Varaždinskoj županiji kreću se oko 3,40 i 4,19 mg/kg s vrijednošću medijana od 2,96 mg/kg. [8] Maksimalno dopuštene količine željeza u tlu nisu propisane Pravilnikom NN 09/14. Kao esencijalni element, predstavlja samo problem ukoliko nije u dovoljnoj količini zastupljen u prehrani. Nedostatak željeza u prehrani očituje se i u razvijenim i u zemljama u razvoju. Nedostatak željeza u prehrani nadoknađuje se uzimanjem željezovih soli (fero sulfata i ferosukcinata). Kod normalnih uvjeta, oko 5-15 % željeza se apsorbira. Unos topljivih željezovih soli kod djece, u količini iznad 0,5 g može dovesti do ozbiljnih probavnih smetnji praćenih metaboličkom acidozom, šokom i toksičnim hepatitisom. [11]

### **2.1.7 Živa (Hg)**

U prirodi se živa nalazi u različitim kemijskim oblicima. Svi oblici i kemijski spojevi žive vrlo su toksični za biljke i životinje, a metilni spojevi žive predstavljaju najveću opasnost. Glavni put apsorpcije žive kod čovjeka je preko dišnog sustava te prehranom. [16] Koncentracija pri kojoj se uočavaju simptomi viška žive na biljkama znatno je iznad onih koji se u normalnim okolnostima nalaze u tlu. Korijen biljaka stvara prepreku koja smanjuje apsorpciju žive u izdanak biljke. Prema ispitivanju koje je proveo Beauford 1970. godine, količina žive u korijenu bila je oko dvadeset puta veća nego u izdanku [4]. Pravilnikom NN 09/14 je propisano da maksimalna koncentracija žive za pjeskovito tlo u Republici Hrvatskoj iznosi 0,0-0,5 mg/kg, za prašinsto-ilovasto tlo 0,5-1,0 mg/kg dok za glinovito tlo iznosi 1,0-1,5 mg/kg suhe tvari. [10] Na području Varaždinske županije koncentracija žive u tlu varira između 170-510 µg/kg suhe tvari s vrijednošću medijana od 50 µg/kg. [8]

Otrovnost žive i njezinih spojeva poznati su tisućama godina, a do danas je opisano nekoliko tisuća slučajeva otrovanja živom od kojih je najmasovnije bilo u Iraku početkom sedamdesetih godina. Profesionalna otrovanja živom češća su od neprofesionalnih. Otrovnost žive za čovjeka ovisi o nizu čimbenika: količini, valentnosti i anionskom sastavu, mijeni, topljivosti i tkivnoj raspodjeli žive. Živa se može resorbirati preko kože te može doći do akumulacije u bubrezima, jetri, slezeni i središnjem živčanom sustavu. Isparavanja elementarne žive najopasnija su za čovjeka i to svojstvo hlapivosti čini živu najtoksičnijim metalom. [7]

### **2.1.8 Mangan (Mn)**

Udio mangana u elementarnom sastavu Zemljine kore iznosi 0,085 %, a vrlo je raširen u obliku spojeva. Od ostalih mineralnih resursa koji se nalaze u morskom dnu najveću vrijednost ima mangan, koji se danas naveliko eksploatira. U malim količinama ima ga u sastavu biljnih i životinjskih stanica. Nalazi se u elementarnom stanju u meteoritima. Ima ga gotovo u svim tlima, bar u tragovima. Kemijski je sličan željezu te ga prati u njegovim rudama. U većim količinama manganske su se rude nakupile na razmjerno malo mjesta na Zemlji: u Rusiji, Indiji, Gani, Južnoafričkoj Republici, Maroku, Brazilu i Kubi. Mangan je esencijalan element za većinu biljaka i životinja. Lako je topljiv u kiselinama pri čemu nastaje vodik. U normalnim uvjetima je neotrovan, dok je u većim količinama izrazito otrovan. [17] Zastupljenost mangana u biljkama je oko 0,005 mg/kg suhe tvari. Maksimalno dopuštene koncentracije mangana u tlu u Republici Hrvatskoj nisu propisane Pravilnikom NN 09/14. [10] Na području Varaždina izmjerene koncentracije mangana u tlu su između 722 i 1013 mg/kg s vrijednošću medijana od 551 mg/kg. [8]

Mangan je neophodni (esencijalni) element u tragovima, koji ima važnu ulogu u građi kostiju, proteina, regulaciji metabolizma, zaštiti stanica od štetnog utjecaja slobodnih radikala i u nastajanju glikozaminoglikana. Iako mangan predstavlja esencijalni element, izlaganjem velikim dozama (putem disanja ili probavom) može dovesti do neželjenih zdravstvenih tegoba. Mangan u suvišku djeluje na središnji živčani sustav i ima neurološke učinke kod ljudi izloženih djelovanju mangana (profesionalne bolesti). Nisu zabilježeni problemi vezani za konzumiranje mangana putem hrane, budući da se smatra da je jedan od najmanje toksičnih metala. Uzevši u obzir njegovu neophodnost, mangan i njegovi anorganski spojevi imaju relativno mali stupanj akutne toksičnosti. Međutim, do porasta apsorpcije mangana dolazi kod osoba s pomanjkanjem željeza. Apsorpcija mangana kod ljudi, u probavnome traktu, općenito je vrlo mala i iznosi oko 3 %. [11]

### **2.1.9 Nikal (Ni)**

Nikal gradi kelate i može zamijeniti ostale veoma važne teške metale. Visoka koncentracija nikla u otopini uzrokuje nastanak velikog broja hranjiva. Sadržaj u biljkama najčešće je 0,1-5 mg/kg. Ako u tlu ima dosta kalcija (Ca) tada veće količine nikla nisu toksične za biljke. Tolerirane vrijednosti nikla u biljkama kreću se od 5-20 mg/kg dok je iznad tih vrijednosti sadržaj veoma kritičan za biljke. Veliki sadržaj nikla zastupljen je u lišću biljaka, a korijen biljke ima nešto manji udio. Nikal nepovoljno utječe na pokretljivost i

akumulaciju željeza. Postoje i neke biljke iz porodice štitarki koje za normalan rast i razvoj zahtijevaju velike količine nikla. [18] Prema Pravilniku NN 09/14 maksimalno dopuštene koncentracije nikla u tlu u Republici Hrvatskoj su: pjeskovito tlo 0-30 mg/kg, praškasto-ilovasto tlo 30-50 mg/kg i za glinovito tlo 50-75 mg/kg. [10] Koncentracija nikla u tlu na području Varaždina je između 23,1 i 30 mg/kg s vrijednošću medijana od 33 mg/kg. [8]

Unos nikla putem hrane nema neželjenog učinka na većinu konzumenata. Populacija potrošača (oko 10 % i to uglavnom žene) pokazuju alergijske reakcije u dodiru s niklom. Alergijske reakcije na nikal prouzročene su apsorpcijom nikla kroz kožu. Korištenje pribora od nehrđajućega čelika ne izaziva alergijske reakcije pa, prema tome, nema potrebe da osobe osjetljive na nikal ne koriste takav pribor. Međutim, kod pacijenata s određenim tipovima alergijskih reakcija kože na nikal (dermatitis prouzročen niklom), može se pojaviti osip zbog konzumiranja hrane ili pića ili dodirrom materijala koji sadržavaju čak i male količine nikla.

#### **2.1.10 Olovo (Pb)**

Olovo je srebrnoplav do modrastosi sjajan metal koji stajanjem na zraku potamni zbog stvaranja zaštitnog sloja oksida i karbonata. Nije esencijalan element i vrlo je štetan za biljke i životinje. U stijenskim alumosilikatima pojavljuje se uz glavni element kalij, a prikriven je kalcijem. Minerali olova su ceruzit, galenit te sulfosoli. Na svijetu je poznato preko 200 minerala olova. Pojavljuje se u organskim tvarima kao što su ugljen i crni šejlovi. U tlu se pojavljuje u obliku iona  $Pb^{2+}$ , olovo trietila, olovo dietila i ostalih alkilnih derivata olova. Organski spojevi olova u obliku iona  $Pb^{2+}$  su izrazito toksični za biljke. Ovaj oblik olova ima visok stupanj adsorpcije u tlima bogatim troslojnim mineralima glina. U tlo se najviše unosi suhom i vlažnom depozicijom iz zraka te onečišćenim poplavnim vodama. Olovo se akumulira u površinskom dijelu tla, a koncentracija mu se smanjuje s dubinom. [19] Maksimalno dopuštene koncentracije olova u tlu propisane su Pravilnikom NN 09/14. U pjeskovitom tlu Republike Hrvatske MDK za olovo kreće se 0-50 mg/kg, za praškasto-ilovasto tlo 50-100 mg/kg dok za glinovito tlo iznosi 100-150 mg/kg suhe tvari. [10] Na području Varaždina koncentracije olova u tlu kreću se između 60,0 i 86,9 mg/kg s vrijednošću medijana od 27 mg/kg. [8]

Olovo se uglavnom apsorbira iz probavnoga trakta. Djeca apsorbiraju olovo puno lakše od odraslih. Dok odrasli apsorbiraju olovo oko 5-10 %, djeca ga mogu apsorbirati i do 40%. Olovo prisutno u krvi ima vrijeme poluraspada od jednoga mjeseca, dok u nekim dijelovima kostiju vrijeme poluraspada može biti i dulje i iznositi i do 27 godina. Toksičnost olova zasniva se na njegovoj sposobnosti vezanja na važne molekule (npr. utjecaj na sintezu

hemoglobina) u organizmu, što ima za posljedicu promjenu njihove funkcije. Najčešći oblik akutnoga trovanja olovom su grčevi u probavnome traktu. Smatra se da spojevi olova nisu karcinogeni po čovjeka. [11]

### **2.1.11 Cink (Zn)**

Cink je plavkastobijela sjajna kovina. Pri sobnoj temperaturi je krhak i lomljiv. Na temperaturi 100 - 150 °C omekša i postane rastezljiv, pa se lako kuje, valja u tanke ploče i izvlači u žicu. Iznad 200 °C postaje ponovo krhak i mrvi se u prah. Burno reagira s metalnim oksidima, a s kisikom i dušikom stvara velik broj kompleksnih spojeva. [20] Amfoteran je, otapa se u kiselinama i jakim lužinama, pa tvori soli. Ne korodira i na zraku je prilično stabilan, jer se prevlači zaštitnim slojem oksida ili karbonata, koji ga štiti od daljnje oksidacije, što ga čini vrlo otpornim na utjecaj vlage, neutralnih i slabo lužnatih otopina. Dobar je vodič električne energije. U prirodi se ne nalazi u elementarnom stanju. Najčešće se dobiva iz sulfidne rude sfalerita ( $ZnS$ ) /prženjem/, i karbonata smitsonita ( $ZnCO_3$ ) /žarenjem/ te iz industrijskih cinčanih optadaka (cinkovi pepeli). [21] Rude se prije prerade koncentriraju flotacijom (sulfidne rude) ili redukcijско-oksidacijskim žarenjem (cinkovi pepeli), a potom slijedi suhi (pirometalurški) postupak, ili mokri (hidrometalurški) postupak, tj. elektroliza. Maksimalno dopuštene koncentracije cinka u tlu propisane su Pravilnikom NN 09/14. U pjeskovitom tlu Republike Hrvatske MDK za cink kreće se 0-60 mg/kg, za praškasto-ilovasto tlo 60-150 mg/kg dok za glinovito tlo MDK iznosi 150-200 mg/kg suhe tvari. Na području Varaždinske županije koncentracija cinka u tlu kreće se između 144 i 219 mg/kg. [8] Ako je koncentracija cinka u tlu prevelika, dolazi do smanjenja rasta biljaka. Neke vrste biljaka mogu tolerirati ekstremno visoke koncentracije cinka. [10]

Cink je posvuda prisutan i neophodan element u tragovima. Apsorpcija cinka u organizmu vrlo varira (10-90 %). Neophodan je za funkciju niza metalo enzima. Cink smanjuje toksičnost kadmija i bakra. Može djelovati kao modifikator karcinogenog odziva. Nedostatak cinka ili vrlo visoke koncentracije cinka mogu povećati osjetljivost na nastanak karcinoma. [11]



## 2.2 UTJECAJ TEŠKIH METALA NA LJUDSKO ZDRAVLJE

Učinak teških metala na žive organizme može biti kancerogen i mutagen. Na temelju podataka koje je objavila svjetska zdravstvena organizacija (WHO) toksičnost teških metala kod djece može za posljedicu imati neurološka oštećenja (smanjenje inteligencije, gubitak memorije, probleme u učenju i koordinaciji).

Svakodnevno dolazimo u kontakt s teškim metalima jer se oni nalaze svuda oko nas: u vodi za piće, hrani, zraku, sredstvima za kućnu njegu. Apsorpciju teških metala u organizam nije moguće potpuno izbjeći, ali kad se natalože u organizmu mogu uzrokovati veoma ozbiljne zdravstvene probleme. [1] Posljedice koje ostavljaju teški metali na organizam su veoma brojne i suvremena medicina ih je klasificirala u sljedeće kategorije:

- Psihički poremećaji uslijed trovanja: nagla promjena raspoloženja, depresija, halucinacije, pojačana agresivnost, nesanicu, kronični umor, mentalna iscrpljenost, gubitak apetita, anoreksija, razni strahovi, oslabljena pažnja i koncentracija, kratko pamćenje, Alzheimerova bolest
- Trovanje teškim metalima uzrokuje i senzorne poremećaje: preosjetljivost na svjetlo, zamućen vid te probleme sa sluhom
- Prisutnost teških metala u organizmu također može uzrokovati i određene motorne poremećaje kao što su: teškoće i problemi pri hodanju, otežano gutanje hrane, problemi s govorom, gubitak ravnoteže, epileptični napadaji te smanjena pokretljivost udova
- Fiziološke poremećaje u mozgu i centralnom nervnom sustavu: neuritis, neuropatija, smanjena brzina nervne provodljivosti, promjene u leđnoj moždini, gubitak osjećaja, utrnulost udova, parestezija
- Žučano- crijevne tegobe i trovanje teškim metalima: česta pojava mučnine, povraćanje, dijareja, bol i grčevi u želucu, osjećaj žarenja u grlu i ustima, upale jednjaka, upala želuca i crijeva, tumor debelog crijeva i želuca
- Poremećaji rada bubrega i jetre: hepatotoksičnost, ciroza jetre, hepatitis, nepravilnosti u radu bubrega, otkazivanje organa
- Kardiovaskularni problemi: oštećenja krvnih žila, tahikardija, malokrvnost, anemija, povišen (hipertenzija) ili smanjen krvni tlak (hipotenzija), nepravilnosti u radu srca, aritmija

- Problemi dišnog sustava: plućna fibroza, bronhijalna astma, upala ždrijela, upala pluća, bronhitis, teškoće kod disanja
- Slabljenje imunološkog sustava te česti pad imuniteta
- Poremećaj menstrualnog ciklusa, menstrualni bolovi, prijevremeni porođaj, rane na koži novorođenčadi [21]

### **2.3. ZAKONSKA REGULATIVA**

Zbog navedenih mogućih štetnih učinaka teških metala po okoliš i ljudsko zdravlje, njihove koncentracije moraju biti pod stalnim nadzorom. U Republici Hrvatskoj su Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja štetnim tvarima (NN 09/14) za pojedine teške metale propisane granične koncentracije (MDK) [10]. Koncentracije ovih onečišćivala potrebno je kontinuirano mjeriti te bilježiti trend kretanja raznim postupcima monitoringa kako bi se osigurao uvid u stvarnu prisutnost ovih elemenata u okolišu. Navedeni Pravilnik je jedina postojeća zakonska regulativa koja je vezana uz zaštitu tla te ima mnogo manjkavosti koje bi se trebale revidirati kvalitetnom izradom plana i razvojne strategije sveobuhvatnim Zakonom o zaštiti tla koji je u procesu izrade.

### **2.4. PRIRODNE NEPOGODE – POPLAVE**

Tijekom posljednjeg desetljeća u cijelome se svijetu, pa tako i u Hrvatskoj, učestalo bilježe iznimno velike količine oborina čija je posljedica pojava velikih vodenih valova koji dostižu ili čak i premašuju do tada maksimalno zabilježene vodostaje. Sve češća pojava ekstremnih hidroloških prilika povećava rizike od poplava i na mnogim područjima u Republici Hrvatskoj te se bilježe velike materijalne štete i prijetnje ljudskim životima. Obrana od poplava u takvim uvjetima često je vrlo otežana, a u nekim situacijama gotovo i nemoguća. [22]

Općenito je poznato da su poplave prirodne nepogode koje nije moguće u potpunosti spriječiti, ali se stalnim razvojem sustava obrane od poplava i gradnjom zaštitnih i regulacijskih vodnih građevina te provedbom mjera obrane od poplava rizici od poplave mogu smanjiti na prihvatljivu razinu. Zbog prostranih brdsko-planinskih područja s visokim kišnim intenzitetima, prostranih dolina nizinskih vodotoka, velikih gradova i vrijednih dobara

na potencijalno ugroženim površinama te dijelom zbog nedovoljno izgrađenih zaštitnih sustava, Hrvatska je prilično izložena poplavama. Analize provedene za potrebe Strategije upravljanja vodama (NN 91/08) su pokazale da poplave potencijalno ugrožavaju oko 15% državnog kopnenog teritorija. Sukladno Zakonu o vodama (NN 153/09) obranom od poplava upravlja tvrtka Hrvatske vode. U Hrvatskim vodama pripremaju se planski dokumenti zaštite od poplava predviđeni Zakonom o vodama, odnosno Plan upravljanja rizicima od poplava i višegodišnji program gradnje regulacijskih i zaštitnih vodnih građevina i građevina za melioracije, a donosi ih Vlada Republike Hrvatske. Iskustva iz posljednjih poplava u Hrvatskoj su pokazala da se poplave događaju i tamo gdje ih nitko ne očekuje te da se javljaju i veći vodeni valovi od dosada zabilježenih. Iz tog razloga Hrvatske vode su pokrenule opsežne aktivnosti za potrebe rješavanja kritičnih točaka, odnosno rekonstrukciju i dogradnju pojedinih dijelova sustava obrane od poplava kao i gradnju novih regulacijskih i zaštitnih vodnih građevina za potrebe daljnjeg razvoja sustava obrane od poplava. [22]

## **2.5. TOK RIJEKE DRAVE – VARAŽDINSKO PODRUČJE**

Rijeka Drava jedna je od najdužih europskih rijeka. Ukupnom dužinom toka od 749 km povezuje čak pet država: Italiju, Austriju, Sloveniju, Hrvatsku i Mađarsku. Izvire u Italiji kod mjesta Dobbiaco na 1112 metara nadmorske visine. U Hrvatsku ulazi kod Ormoža, odakle teče otvorenom dravskom nizinom, širokim koritom od 249-370 m te dubinom od 4-7 metara. Ukupna dužina njezina toka u Hrvatskoj iznosi 305 km. Vodni režim Drave podložen je nivalnim procesima u alpskom području s maksimalnim vodostajem od svibnja do srpnja. Sekundarni maksimum u studenome uvjetovan je jesenskim oborinama te ima aluvijalni režim. Najniži je vodostaj u zimskim mjesecima: prosincu, siječnju i veljači. Sekundarni minimum javlja se u rujnu kada nema više otapanja leda u Alpama, a količina oborina je relativno mala. Njezine obale kod Varaždina razmjerno su niske, a voda temeljnica nalazi se na dubini od 2 do 4 metra. [23]

Varaždinska podravina smještena je na području između Drave, Kalnika, Ivančice i slovenske granice. Ovo područje ima svoje zasebne geomorfološke, hidrografske i klimatske karakteristike, ali i kulturne i etnografske značajke. Varaždinska podravina sastoji se od mlade i starije virmske terase i poloja Drave te poloja rijeke Plitvice. Nizina Drave gotovo je

idealno zaravnjeni prostor kojemu visina opada od sjeverozapada prema jugoistoku. Gusta mreža vodenih tokova jedna je od prirodnih značajki šireg varaždinskog područja. [24]

U području gornje Podravine Drava ima znatan pad, 0,34 %, čak tri puta veći od Save, što ovu rijeku čini jednom od naših najznačajnijih hidroenergetskih izvora. Ti su potencijali u varaždinskoj Podravini iskorišteni izgradnjom HE Varaždin i HE Čakovec. Prosječna brzina toka kod Varaždina iznosi 1,7 m/sek., a za srednjeg vodostaja njome protječe 530 prostornih metara vode u sekundi. Ovi podaci upućuju na hidrološko značenje rijeke relativno brzog toka i velike mehaničke snage koja snažno erodira obale, ali i akumulira materijal u svojem koritu. Najveći prtok Drave na području grada Varaždina je Plitvica koja omeđuje grad s njegove južne i istočne strane. Izvire u Halozama, duga je 70 km, a ušće joj se nalazi u ludbreškoj Podravini kod Velikog Bukovca, 40 km istočno od Varaždina. Rijeka Plitvica ima niske obale i kišni režim, pa je pri višim vodostajima plavila svoju okolicu. Nakon njene regulacije otklonjene su opasnosti od poplava Plitvice, a podvodne livade pretvorene su u plodne oranice. Rijeka Plitvica na širem gradskom području ima više pritoka – potoci Crna mlaka, Tužna, Piškornica i Zbel danas su u najvećem dijelu svoga toka regulirani te u Plitvicu utječu kanaliziranim koritom. [23]

Usprkos blizini rijeke Drave i obilju vode koju je nosila sa sobom, Varaždinci su sve do 1958. godine vodom opskrbljivali iz javnih i privatnih bunara. Hidrogeološke značajke korita Drave karakterizirane šljunkovitim propusnim pokrovom područja oko rijeke, znatno su otežavali vodoopskrbu. Javni gradski vodovod koji se počeo graditi 1955. godine, koristi crpilište Varaždin na lokaciji jugozapadno od gradskog groblja na zapadnoj periferiji grada, a rabi vodu iz prvog vodonosnog sloja na dubini od 21 do 38 metara. Od 1971. godine koristi se i vodocrpilište Bartolovec u blizini rijeke Plitvice koji također zahvaća vodu iz prvog vodonosnog sloja na dubini od 30 metara. U novije vrijeme vodocrpilišta iz prvog vodonosnog sloja pokazuju znakove onečišćenja, poglavito povećanim udjelima nitrata. Zbog pojave onečišćenja 1997. godine pristupilo se uređenju novog vodocrpilišta Vinokovščak koje zahvaća vodu iz prvog i drugog sloja te uređenju na vodocrpilištima Varaždin i Bartolovec. [23]

### **2.5.1. Hidrološke karakteristike toka rijeke Drave**

Uspoređujući s povijesnim podacima, vodeni val rijeke Drave iz studenog 2012. godine je poseban na puno načina. U zadnjih 60 godina, to je bio najveći vodeni val s maksimalnim protokom na hidroelektrani (nadalje: HE) Varaždin od 3311 m<sup>3</sup>/s. Prema povijesnim

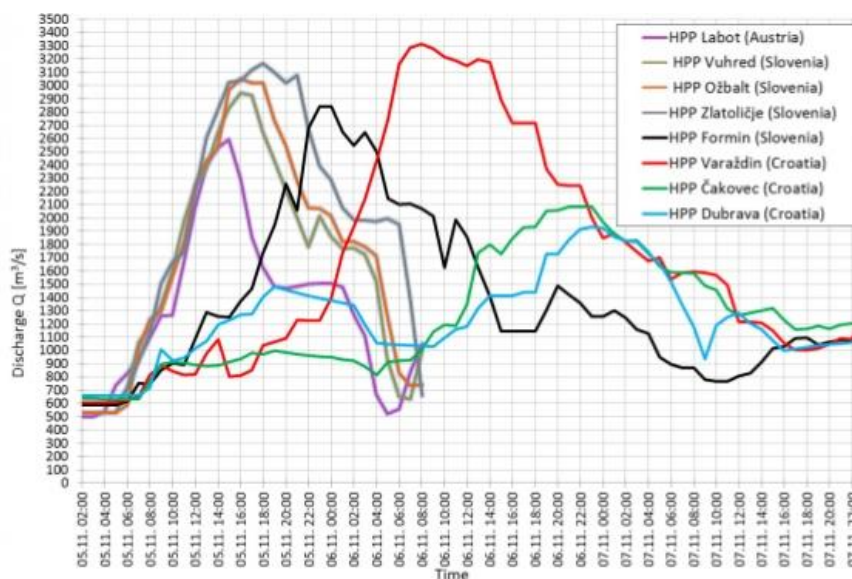
podacima prije izgradnje HE Varaždin najveći vodeni val bio je zabilježen 1966. godine s maksimalnim protokom od 2843 m<sup>3</sup>/s na postaji Varaždin. Povećanje vodostaja iz 2012. na HE Varaždin dogodilo se u samo 6 sati što je uzrokovalo veliku akumulaciju i poplave uzvodno od HE Čakovec (Slika 1). Poplave u studenom 2012. godine rezultat su prelijevanja te popuštanja nasipa na nekoliko lokacija što je rezultiralo velikim štetama na okolnim naseljima, stanovništvu te okolišu i industriji. [25]



Slika 1. Slijed hidroelektrana na rijeci Dravi u Austriji, Sloveniji i Hrvatskoj.

Izvor: <http://image.slidesharecdn.com/a2-140620085034-phpapp02/95/dsdnl-2014-nghs-flexible-mesh-university-of-zagreb-pilot-drava-river-case-study-sanjay-giri-deltares-4-1024.jpg?cb=1403272503> [17.3.2015.]

Slika 2 pokazuje rekordne hidrograme na HE Labot u Austriji, HE-ma Vuhred, Ožbalt, Zlatoličje i Formin u Sloveniji te također na HE-ma Varaždin, Čakovec i Dubrava u Hrvatskoj tijekom vodenog vala iz studenog 2012. godine. [25]



Slika 2. Vodeni val iz studenog 2012. godine prikazan pomoću hidrograma

Izvor: <http://www.slideshare.net/deltaressoftware/dagen/a2-university-of-zagreb-pilot-drava-river-case-study-using-measured-water-levels-sanjay-giri-deltares> [17.3.2015.]

Hidrogram pokazuje iznenadne, skoro istovremene poraste vodenih valova na HE-ma Labot, Vuhred, Ožbalt i Zlatoličje. Prilikom prolaska kroz akumulaciju HE Formin došlo je do prvog preoblikovanja vodenog vala. Najveći protok vodenog vala od  $2840 \text{ m}^3/\text{s}$  na HE Formin (crna linija – Slika 2) dogodio se 5. studenog 2012. u 23:00 hrs i bio je  $330 \text{ m}^3/\text{s}$  manji od protoka na HE Zlatoličje. Najveći protok od  $3311 \text{ m}^3/\text{s}$  na HE Varaždin (crvena linija – Slika 2) dogodio se 9 sati kasnije od vrhunca vodenog vala na HE Formin. Protok na HE Varaždin bio je  $471 \text{ m}^3/\text{s}$  veći nego protok na HE Formin. Protok na HE Čakovec se značajno smanjio zbog kombiniranih gubitaka vode tijekom prelijevanja, propuštanja nasipa i procjeđivanja u tlo. Protok od  $2085 \text{ m}^3/\text{s}$  na HE Čakovec (zelena linija Slika 2) dogodio se 13 sati kasnije nego na HE Varaždin. Protok na HE Čakovec bio je  $1226 \text{ m}^3/\text{s}$  manji nego na HE Varaždin, a to smanjenje je rezultat prelijevanja i popuštanja nasipa uzvodno od HE Čakovec. Protok na HE Dubrava od  $1930 \text{ m}^3/\text{s}$  dogodio se 2 sata kasnije i bio je  $155 \text{ m}^3/\text{s}$  manji nego na HE Čakovec. [25]

### 2.5.2. Vodeni val na području između HE Formin i Varaždin

Područje između HE Formin i HE Varaždin ima kompleksne hidrološke karakteristike. Područje je omeđeno s Dovodnim kanalom HE Formin na Sjeveru i visokim terenom na jugu. Dovodni kanal spaja akumulaciju i pogon HE dok odvodni kanal spaja pogon HE sa starim

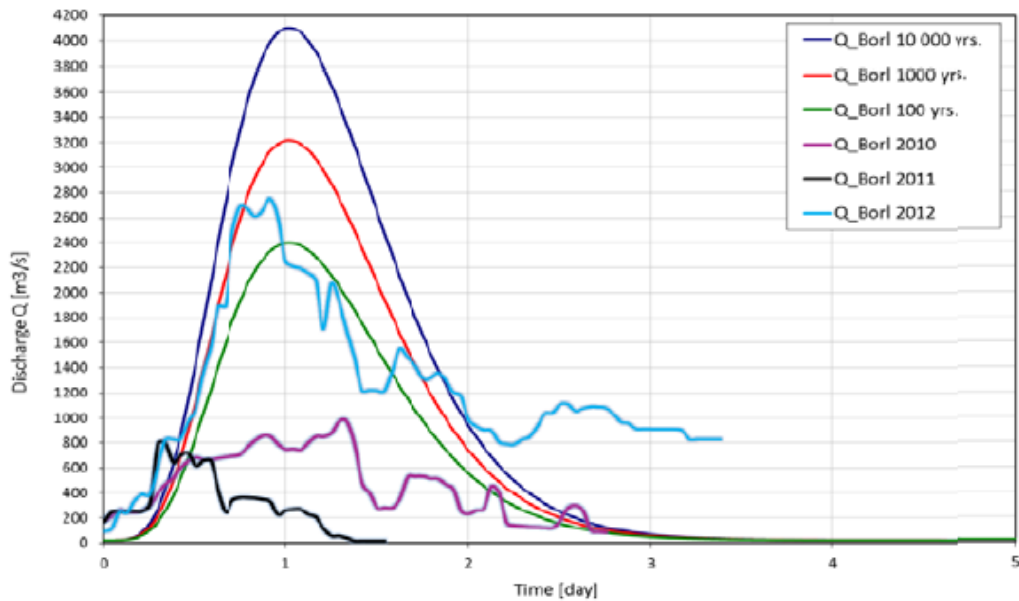
kanalom rijeke Drave. Proračunati kapacitet protoka za HE Formin je  $500 \text{ m}^3/\text{s}$ , a preljevni kapacitet  $4300 \text{ m}^3/\text{s}$  (Slika 3). [25]



Slika 3. Prikaz područja između HE Formin i HE Varaždin

Izvor: <http://www.slideshare.net/deltaressoftware/dagen/a2-university-of-zagreb-pilot-drava-river-case-study-using-measured-water-levels-sanjay-giri-deltares> [17.3.2015.]

Dva glavna pritoka rijeci Dravi na tom području su rijeka Dravinja (lijevi pritok) i rijeka Pesnica (desni pritok). Na tom području postoje 4 mjerne stanice (u daljnjem tekstu ms) Borl i Ormož na rijeci Dravi, ms Videm na rijeci Dravinja i ms Zamušani na rijeci Pesnici. Uspoređujući vodeni val iz studenog 2012. godine s teoretskim hidrogramom i statističkim analizama vodenih valova iz 2005., 2008., 2009., 2010. i 2011. (Slika 4) moguće je vidjeti da su se predviđanja na mjernoj stanici Borl obistinila. Naime temeljem statističkih analiza i teoretskih pretpostavki dogodio se vodeni val koji se događa jednom između 100 i 1000 godina. [25]



Slika 4. Usporedba teoretskih i mjerenih hidrograma na rijeci Dravi ms Borl

Izvor: <http://www.slideshare.net/deltaressoftware/dagen/a2-university-of-zagreb-pilot-drava-river-case-study-using-measured-water-levels-sanjay-giri-deltares> [17.3.2015.]

## 2.6. BILJKE KAO POTENCIJALNI AKUMULATORI I INDIKATORI TEŠKIH METALA

Jedan od najznačajnijih negativnih učinaka ubrzanog tehnološkog razvoja društva predstavlja svakako onečišćenje okoliša različitim kemijskim sredstvima, komunalnim i industrijskim otpadom te teškim metalima. Onečišćenje teškim metalima postalo je intenzivnije početkom industrijske revolucije. [26]

Sve biljke imaju mogućnost akumuliranja iz tla i vode, onih metala koji su esencijalni za njihov rast i razvoj. To su željezo (Fe), mangan (Mn), cink (Zn), bakar (Cu), magnezij (Mg), molibden (Mo) te nikal (Ni). Također neke biljke imaju mogućnost akumulacije teških metala koji nemaju poznatu biološku funkciju, a to su: kadmij (Cd), krom (Cr), olovo (Pb), srebro (Ag), selenij (Se) i živa (Hg). [26] Ti teški metali koji nemaju poznatu biološku funkciju mogu se akumulirati do razine koja ograničava rast biljaka i njihov daljnji razvoj. Neki teški metali mogu biti izuzetno toksični čak i u malim koncentracijama i opasni po živi svijet. Kancerogeni su za razliku od organskih spojeva koji se s vremenom razgrade. Teški metali praktički zauvijek kruže u prirodi te utječu na opskrbu mineralima, vodni režim,



fotosintezu, disanje, odnosno na sve fiziološko-biokemijske procese koji se odvijaju u biljkama. Kao rezultat povećanog unosa teških metala kod biljaka može doći do anatomskih i morfoloških promjena te do smanjenja produkcije i promjena kemijskog stanja biljaka. [27] Tako npr. veće količine kadmija (Cd) u biljci umanjuju intenzitet fotosinteze, inhibiraju disanje i transport elektrona u procesu oksidativne fosforilacije i isto tako inhibiraju transpiraciju. Olovo (Pb) koje se najviše akumulira u korijenu biljke, u većim koncentracijama inhibira izdužavanje korijena i rast listova te isto tako inhibira proces fotosinteze. Živa (Hg) se isto kao i olovo najviše akumulira u korijenu biljke, a veće koncentracije mogu narušavati građu biomembrana i mijenjati aktivnost enzima čime se narušava i inhibira rast i razvitak biljke. Krom (Cr) u većim koncentracijama djeluje toksično na biljke, a najčešći simptom su kloroza odnosno žućenje lisne mase i zaostajanje u rastu. Višak cinka (Zn) se kod biljaka očituje nižim rastom, smanjenjem korijena i nekroze listova. [28]

#### **2.6.1. Krasolika (*Erigeron annuus* L.)**

Krasolika (Slika 5) je višegodišnja biljka porijeklom iz Sjeverne Amerike. Na području Europe i Azije se pojavila prvi puta u 17. stoljeću. Ima vretenasti i razgranat korijen, uspravnu stabljiku visine 20-90 cm dok je gornji dio biljke razgranat s mnogo listova koji su prikriveni sitnim dlačicama. Središnji cvjetovi su žuti, a listovi su bijeli. Raste na zapuštenim područjima, vlažnim livadama te pored putova. Ponekad se može pojaviti u poljima na kojima su zasađene žitarice, na suhim livadama i pašnjacima. [29] Također, iz literature je poznato da krasolika dobro uspijeva na različitim vrstama onečišćenog tla te djeluje kao hiperakumulator teških metala kao što su nikal, krom, olovo i kadmij [30].



Slika 5. Krasolika (*Erigeron Annuus* L.)

Izvor: <http://science.halleyhosting.com/nature/plants/sun/daisy/erigeron/aliceae/aliceae1a.jpg>

[3.4.2015.]

### **2.6.2. Lucerna (*Medicago sativa* L.)**

Lucerna (Slika 6) je trajna, zeljasta, uspravna biljka čija je stabljika visoka oko 40 cm s trodijelnim bijelo-mrljastim listovima i crvenim cvjetovima. Peteljke i cvjetovi imaju pri dnu zaštitne listiće. Svaki cvijet čini lijevak. Ima slatko-kiselkast okus te miris po medu. Plod je uvijena mahuna koja može imati do desetak sjemenki. Raste na plodnim pjeskovitim, glinenim, umjereno vlažnim i slabo kiselim tlima. Također se koristi za pripremu variva i salata. Učinkovita je u borbi protiv skorbuta. Može se primjenjivati kod djece u pubertetu jer jača organizam. U narodu se koristi još i za liječenje problema uzrokovanih gihtom i reumom. Lucerna ima značajan utjecaj na poboljšanje fizičko-kemijskih svojstava razgrađenog tla te ima utjecaj na smanjenje kiselosti i soli u tlu. Koristi se za prehranu domaćih životinja (kosi se u početku cvatnje). Koristi se u obliku sijena (suši se na toplom zraku ili uz pomoć raznih uređaja), silaže i dehidriranjem, kada se postiže izvrsna kakvoća stočne hrane. [31] [32] Također, iz literature je poznato da lucerna može rasti na tlu koje je onečišćeno teškim metalima kao što su kadmij, krom, bakar, nikal i cink [33].



Slika 6. Lucerna (*Medicago sativa* L.)

Izvor: [http://www.agroatlas.ru/content/related/Medicago\\_sativa/Medicago\\_sativa.jpg](http://www.agroatlas.ru/content/related/Medicago_sativa/Medicago_sativa.jpg)

3.4.2015.

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

Bijela djetelina (*Trifolium repens* L.) je najvažnija vrsta roda *Trifolium* koja se koristi za napasivanje (Slika 7). Smatra se da bijela djetelina potječe s područja Mediterana. U Europi se uzgaja od 16. stoljeća. Raširena je do 71° s.g.š. Raste čak na Himalaji i u Sibiru što samo govori o otpornosti pojedinih ekotipova na ekstremno hladne uvjete. U Republici Hrvatskoj je dosta zastupljena, ali nažalost ne toliko u kulturi nego više kao jedan od članova prirodnih travnjaka što dakako nije loše jer je i u prirodnim ekosustavima ona jako cijenjena pogotovo ako se travnjaci na kojim se nalazi koriste kao pašnjaci. Što se tiče njezinog pojavljivanja u prirodnim travnjacima najčešće se nalazi na mjestima gdje je potencijalno izložena gaženju i gdje postoji dosta vode. Najčešće se u sklopu travnjaka susreće uz puteve, u parkovima, na šumskim proplancima, na raznim prilazima i sl. Bijela djetelina se koristi prvenstveno kao pašnjačka vrsta ali se može koristiti ispaša kombinirano s košenjem. [34] Također, iz literature je poznato da bijela djetelina dobro podnosi tlo onečišćeno kadmijem, olovom i cinkom [35].



Slika 7. Bijela djetelina (*Trifolium repens* L.)

Izvor: [http://s2.pticica.com/foto/0001383600\\_1\\_0\\_9c9dxr.jpg](http://s2.pticica.com/foto/0001383600_1_0_9c9dxr.jpg) [3.4.2015.]

#### **2.6.4. Zlatošipka (*Solidago gigantea* Ait.)**

Zlatošipka je biljka iz porodice Asteraceae, red Asterales (Slika 8). Može se pronaći na neobradivim površinama zemlje te uz potoke i rijeke. To je višegodišnja biljka porijeklom iz Sjeverne Amerike. Na područjima Europe pojavila se sredinom 19. stoljeća kao ukrasna vrsta. Ubrzo se proširila i zaposjela napuštena polja, rubove šuma, kanale te riječne obale. Može se rasprostranjivati vegetativno pomoću podzemne stabljike ili generativno – sjemenjem. Biljka se može lako prepoznati po uspravnoj okruglastoj i goloj stabljici s puno lancetastih listova, oštro i fino nazubljenih po obodu. Cvijetovi su zlatno žute boje i skupljeni u male glavice, smještene s gornje strane savijenih grančica. Zlatošipka je entomofilna biljka i glavni oprašivač je medonsona pčela (*Apis mellifera*) te u nešto manjoj mjeri bumbari (*Bombus sp.*). U područjima Slavonije i Baranje najviše se koristi za kasnu „ispašu“ pčela jer predstavlja značajan izvor nektara za medonosnu pčelu. [36] S obzirom da pripada istoj porodici kao i krasolika, i zlatošipka se nameće kao potencijalni hiperakumulator za određene teške metale [37].



Slika 8. Zlatošipka (*Solidago*)

Izvor: <https://www.prairiemoon.com/images/D/Solidago-junceae-Early-Goldenrod.jpg>

[3.4.2015.]

#### **2.6.5. Maslačak (*Taraxacum officinale* F.H. Wigg)**

Maslačak je višegodišnja biljka visine 15 – 25 cm (Slika 9). Korijen je vretenast i skraćuje se na kraju vegetacijske sezone. Stabljika je uspravna, šuplja i s bijelim mliječnim sokom. Može se naći na umjereno vlažnim do suhim livadama i pašnjacima, vrtovima, oranicama i ruderalnim staništima. Mlade su biljke dobra krma. Mladi listovi bogati su bjelančevinama, željezom, vitaminom C i provitaminom A. Veoma je korisna biljka za pripremu čaja, salate, sokova, variva, juha... Kao ljekoviti dijelovi biljke sakupljaju se korijen, list i cvijet. U službenoj je upotrebi biljka u cvatu, ili korijen s biljkom, dok se u narodnoj medicini sabiru i cvjetovi. Maslačak pojačava lučenje žuči, djeluje kao diuretik, pojačava rad bubrega, čišćenja krvi, pomaže kod liječenja gihta, reumatizma, kožnih ekcema, čireva te kod pomanjkanja apetita. Posebno se preporučuje za detoksikaciju jetre ali i cijelog organizma nakon uzimanja lijekova, posebno dugotrajnih uzimanja te kod ovisnika o drogi i alkoholu. Listovi i korijen se koriste za spriječavanje nastanka žučnih kamenaca. Korijen se može pržiti i koristiti kao nadomjestak za kavu, a cvatovi se koriste za dobivanje vina. [38] [39] Za

maslačak je iz literature poznato da posjeduje sposobnost akumulacije teških metala iz onečišćenog tla kao što su npr. bakar, željezo, olovo, cink, kadmij i krom [40].



Slika 9. Maslačak (*Taraxacum officinale*)

Izvor: <http://www.sensaklub.hr/media/output/6822/mediumrect/> 3.4.2015.

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

Trputac je trajna zeljasta, vrlo česta livadska biljka (Slika 10). Pojavljuje se na svim livadama, u poljskim međama, uz rubove putova, u jarcima i na vlažnim plodnim tlima. Neke od domaćih vrsta trputca, koje su najrasprostranjenije, razlikuju se prema obliku lista i cvata. To su – ženski, širokolisni trputac (*Plantago major* L.), muški, uskolisni trputac (*Plantago lanceolata* L.) i srednji trputac (*Plantago media* L.). Ženski trputac ima široke debele listove jajastog oblika, na širokoj peteljci. Muški trputac ima uske, duguljaste listove, koji se postupno sužavaju u široku kratku peteljku. Srednji trputac ima široke i ovalne listove. Cvate od svibnja do početka rujna. Beru se listovi, od svibnja do kraja kolovoza - dok je biljka u cvatu i dok još sjeme nije zrelo. Listovi se moraju sušiti (u tankom sloju) odmah nakon branja. Korijen trputca prikuplja se od sredine kolovoza pa sve do kraja listopada. Nakon vađenja, korijen se dobro očisti pa naniže na konac i tako suši. 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, zajedno s kiselinom, uzrokuje grušanje mlijeka u crijevima. Trputac je odličan prirodni lijek kod kašlja, hripavca, plućne astme, upale plućnih vrškova, pa čak i kod tuberkuloze pluća. Katar crijeva, probavne smetnje, želučane bolesti, crijevne parazite i krvarenje liječi svježe iscijeđen sok trputca iz biljke u cvatu. Svježi sok trputca uzima se više puta dnevno (po jedna jušna žlica soka pomiješanog s pola jušne žlice ugrijane vode). Za opekotine listovi trputca se zgnječe, premažu bjelanjkom i stave na opekline. Trputac u obliku sirupa (dobije se u biljnim ljekarnama) preporučuje se onima koji boluju od plućnih bolesti, plućne tuberkuloze, onima koji teško dišu, kašljučaju i u prsima imaju prekomjeren sluzavi sekret. Kod uboda insekata (pčele, ose, komarci, muhe i slično) preporuča se ubodeno mjesto namazati sokom trpuca, a zatim prekriti vatom ili krpicom dobro namočenom u svježi sok trputca. Sok trputca ublažit će bol i smanjiti otok. Kao oblog - svježi sok trputca pomaže kod glavobolje. [41] [42] I za uskolisni trputac je iz literature poznato da posjeduje sposobnost akumulacije cinka, kadmija i olova iz onečišćenog tla [43].



Slika 10. Trputac (*Plantago lanceolata* L.)

Izvor: [http://s2.pticica.com/foto/0001373156\\_1\\_0\\_fpvee6.jpg](http://s2.pticica.com/foto/0001373156_1_0_fpvee6.jpg) [3.4.2015.]

### 2.6.7. Gavez (*Symphytum officinale* L.)

Gavez raste po čitavoj srednjoj Europi na vlažnim mjestima, jarcima, uz obale voda i na vlažnim livadama (Slika 11). Nije poželjan na livadama jer troši mnogo hranjivih tvari u tlu. S obzirom da mu korijen raste duboko u zemlju, gavez se teško može iskorijeniti. To je višegodišnja biljka s ljubičastim ili ružičastim cvjetovima. Ostali nazivi ove biljke su crni gavez, kilnjak, konjski rep, veliki gavez, korijen za slomljenu nogu, gabež, opašica, svatovci, vela konsolida i volovski jezik. Može pospješiti granulaciju i stvaranje kalusa, djelovati protuupalno (antiflogistično) i pomoći kod iščašenja, uganuća, prijeloma i podljeva krvi. Upotreba biljke za internu konzumaciju, kao u obliku čaja, se ne preporuča, jer može izazvati oštećenje jetre. Gavez ima sočnu, grubo dlakavu stabljiku, visine 20-100 cm. Višegodišnji korijen gaveza raste vrlo duboko u zemlji. Debeo je i razgranat, vretenast i sočan. Izvana je tamno smeđe do crnkaste boje, a iznutra bijele do svijetlo žute boje. Donji listovi su veliki s peteljkom, duguljasti i grubo dlakavi. Listovi na stabljici su naizmjenično poredani i grubo dlakavi po cijeloj površini [44] [45]. Iz literature je poznato da gavez može rasti na staništima onečišćenim teškim metalima te da ima sposobnost akumulacije arsena, kadmija, kroma, bakra, željeza, mangana, nikla, olova i cinka [46].



Slika 11. Gavez (*Symphytum officinale*)

Izvor:

[http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/c/c5/Symphytum\\_officinale\\_01.jpg/240px-Symphytum\\_officinale\\_01.jpg](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/c/c5/Symphytum_officinale_01.jpg/240px-Symphytum_officinale_01.jpg) [3.4.2015.]



## **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

### **3.1. SVRHA RADA**

Cilj ovoga rada bio je ispitati potencijalni negativni učinak poplava na onečišćenje pedosfere uzduž toka rijeke Drave, s posebnim naglaskom na kontaminirajući potencijal zaostalog naplavnog mulja, nastalog u razdoblju velikih količina oborina, onečišćenog teškim metalima.

U svrhu utvrđivanja stvarne prisutnosti akumuliranih teških metala na obalnom području rijeke Drave u travnju 2014. godine pristupilo se prikupljanju uzoraka tla i biljaka-fitoakumulatora na ukupno sedam lokacija na području Varaždinske županije gdje su zabilježena izlivanja rijeke Drave. Pritom valja napomenuti kako tvrtka Bioinsitut d.o.o. iz Čakovca, koji je zadužen za kontinuirani monitoring možebitne onečišćenosti tala uz obalna područja vodotoka RH, na lokacijama koja su predmet istraživanja nema stacioniranih točaka za ispitivanje udjela onečišćivala, bilo organskih bilo anorganskih, u poljoprivrednom tlu.

Prikupljeni uzorci tla i biljaka su nakon laboratorijske obrade podvrgnuti određivanju koncentracija sljedećih teških metala: arsena (As), bakra (Cu), cinka (Zn), kadmija (Cd), kobalta (Co), kroma (Cr), mangana (Mn), nikla (Ni), olova (Pb), željeza (Fe), i žive (Hg).

### **3.2. MATERIJALI I METODE**

U nastavku će biti opisani svi materijali koji su bili korišteni u ovom istraživanju te način i slijed provođenja terenskog i eksperimentalnog dijela istraživanja.

#### **3.2.1. Kemikalije**

U tablici 1 dan je popis kemikalija korištenih u obradi i analizi uzoraka, zajedno s njihovom molekulskom formulom, molekulskom masom, čistoćom i porijeklom. Navedene kemikalije upotrijebljene su bez daljnjeg pročišćavanja.

Tablica 1. Korištene kemikalije: ime, molekulska formula, molekulska masa, čistoća i porijeklo.

<b>Kemikalija</b>	<b>Formula</b>	<b>Mr [g/mol]</b>	<b>Stupanj čistoće</b>	<b>Proizvođač</b>
<i>nitratna kiselina</i>	<i>HNO<sub>3</sub></i>	<i>63,01</i>	<i>p.a.</i>	<i>Kemika</i>
<i>kloridna kiselina</i>	<i>HCl</i>	<i>36,46</i>	<i>p.a.</i>	<i>Kemika</i>
<i>perkloratna kiselina</i>	<i>HClO<sub>4</sub></i>	<i>100,46</i>	<i>p.a.</i>	<i>Merck</i>
<i>kalijev klorid</i>	<i>KCl</i>	<i>74,55</i>	<i>p.a.</i>	<i>Kemika</i>

### 3.2.2. Instrumenti

Prilikom izvođenja eksperimentalnog dijela ovoga rada korišteni su sljedeći laboratorijski instrumenti i pomoćni uređaji:

- analitička vaga Kern ABJ 220-4M,
- atomski apsorpcijski spektrometar Perkin Elmer AAnalyst 800,
- pHmetar HACH SensION156,
- magnetska mješalica,
- vodena kupelj,
- deionizator Millipore DirectQ,
- kuhinjski multipraktik Braun, Minipimer MR 400 te
- električni mlinac za kavu Siemens - Typ KM 13.

### 3.2.3. Ostali laboratorijski pribor

Od ostalog laboratorijskog pribora korištenog tijekom provođenja istraživanja valja izdvojiti još:

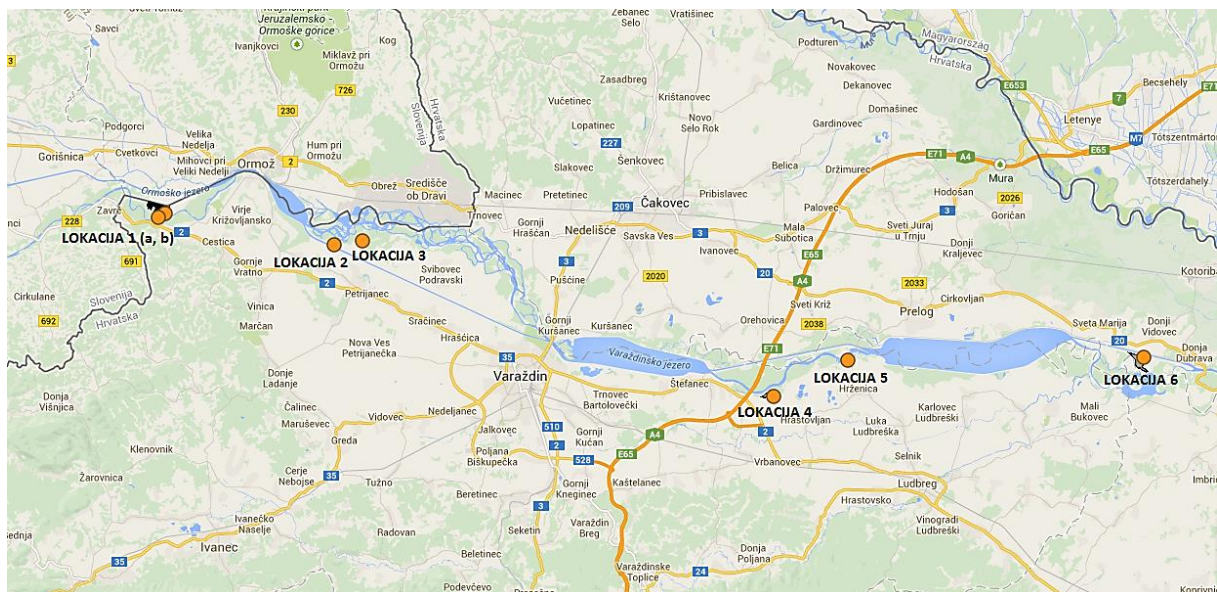
- ahatni tarionik,
- laboratorijske čaše 50 ml, 100 ml,
- filter papir promjera 70 mm, plava vrpca, Munktell-Grade 391,
- odmjerne tikvice 50 ml,
- graduirane pipete 2 ml, 5 ml, 10 ml,
- stakleni lijevci,
- Petrijeve zdjelice,

- vrećice od polivinilklorida (PVC) i bočice od polipropilena (PP),
- deionizirana voda i
- destilirana voda.

### 3.2.4. Područje istraživanja

S obzirom da se ispitalo prirodno onečišćenje okoliša uzrokovano plavljenjem obalnih područja rijeke Drave, pristupilo se ciljanom načinu uzorkovanja gdje su bile ispunjene pretpostavke da nije bilo premještanja gornjeg sloja tla te preoblikovanja krajobraza ljudskom djelatnošću u dogledno vrijeme u prošlosti na promatranom području.

Istraživačko područje sastojalo se od sedam lokacija uz obalna područja rijeke Drave na cca. 200 m n.m. uglavnom nekoliko stotina metara udaljenih od same rijeke na potezu od Velikog Lovrečana pa do Donjeg Vidovca duž Varaždinske županije. Zračna udaljenost od prve do zadnje lokacije s kojih su prikupljeni uzorci iznosi 53,8 km. Položaj svih lokacija predočen je na karti (Slika 12).



Slika 12. Kartografski prikaz lokacija naznačenih narančastim kružićima.

Izvor: [https://mapsengine.google.com/map/edit?hl=hr&mid=zFif\\_-Cfu\\_FQ.kIR5i6a3vGME](https://mapsengine.google.com/map/edit?hl=hr&mid=zFif_-Cfu_FQ.kIR5i6a3vGME)

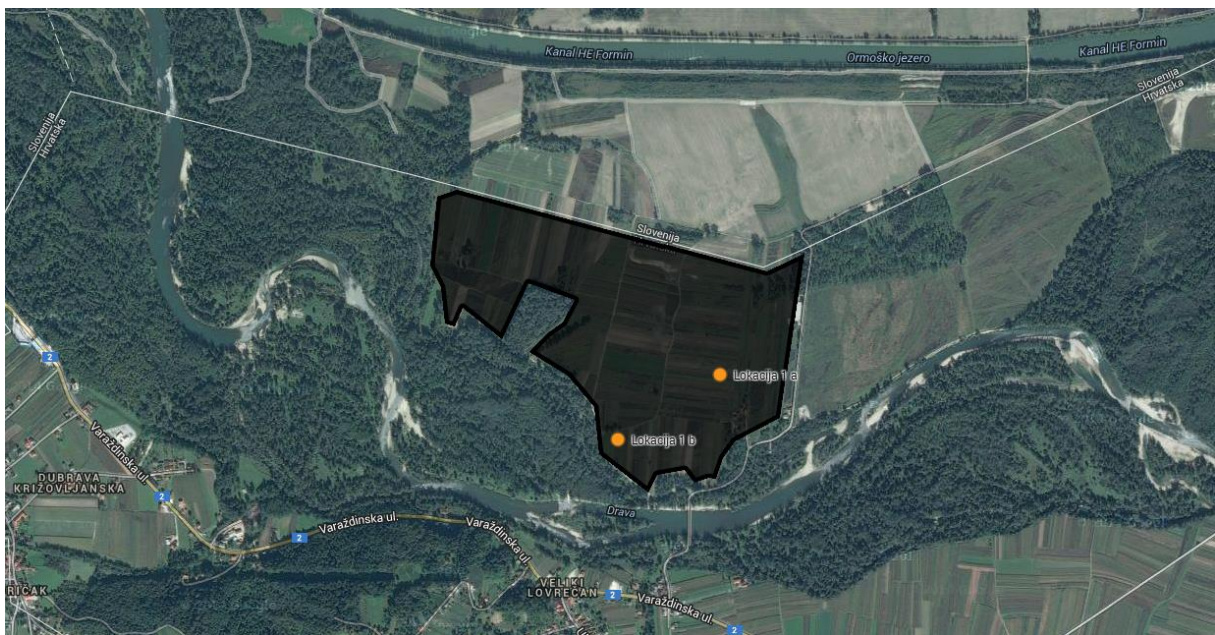
[05.8.2014.]

U nastavku se nalaze osnovne informacije o svakoj od lokacija na kojima je provedeno uzorkovanje.

#### 3.2.4.1. Lokacija 1 (a, b)

Nalazi se nedaleko od naselja Veliki Lovrečan, 400 m sjeverno od rijeke Drave, Gauss-Krüger-ove koordinate: X – 5584009, Y – 5138551. Na lokaciji (Slika 13) su prikupljeni miješani uzorak tla i uzorci biljnog materijala bijele djeteline (*Trifolium repens*), krasolike (*Erigeron Annuus*), maslačka (*Taraxacum officinale*) i zlatošipke (*Solidago gigantea*).

Drugo uzorkovanje također je provedeno na ovoj lokaciji (Lokacija 1b), oko 500 m zračne udaljenosti od prvog uzorkovanja (Lokacija 1a), 70 m sjeverno od rijeke Drave. Prikupljeni su isti uzorci biljaka kao i na lokaciji 1a.



Slika 13. Položaj lokacije 1 (a, b).

Izvor:

<https://www.google.hr/maps/place/Drava/@46.3831075,16.076048,5001m/data=!3m1!1e3!4m2!3m1!1s0x475d60a396a7d313:0x446ab2fe15a143f3!5m1!1e4> [05.8.2014.]

#### 3.2.4.2. Lokacija 2

Velika zelena površina u blizini naselja Družbinec (Slika 14), sjeverno od toka Drave, oko 15 m od nasipa, Gauss-Krüger-ove koordinate: X – 5593103, Y – 5136950. Na lokaciji su prikupljeni miješani uzorak tla i uzorci biljnog materijala krasolike (*Erigeron annuus*), zlatošipke (*Solidago gigantea*) i crnog gaveza (*Symphytum officinale*).



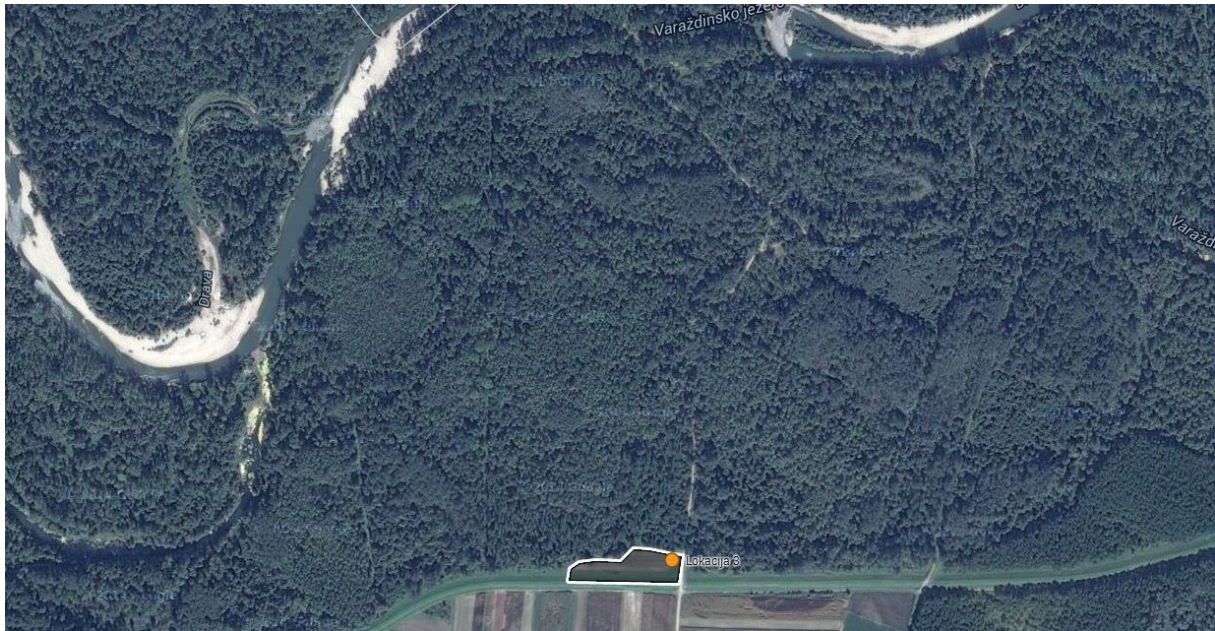
Slika 14. Položaj lokacije 2.

Izvor:

<https://www.google.hr/maps/place/Drava/@46.3685411,16.2075689,3617m/data=!3m1!1e3!4m2!3m1!1s0x475d60a396a7d313:0x446ab2fe15a143f3!5m1!1e4> [05.8.2014.]

#### **3.2.4.3. Lokacija 3**

Nalazi se oko 1 km sjeverno od Drave, također u blizini Družbinca (Slika 15), Gauss-Krüger-ove koordinate: X – 5594582, Y – 5137149. Na lokaciji su prikupljeni miješani uzorak tla i uzorci biljnog materijala krasolike (*Erigeron annuus*) i zlatošipke (*Solidago gigantea*).



Slika 15. Položaj lokacije 3.

Izvor:

<https://www.google.hr/maps/place/Drava/@46.374709,16.2271923,2846m/data=!3m1!1e3!4m2!3m1!1s0x475d60a396a7d313:0x446ab2fe15a143f3!5m1!1e4> [05.8.2014.]

#### 3.2.4.4. Lokacija 4

Nalazi se sjeveroistočno od mjesta Zamlake, južno od Drave, Gauss-Krüger-ove koordinate: X – 56175065, Y – 5129113. Na lokaciji (Slika 16) su prikupljeni miješani uzorak tla i uzorci biljnog materijala lucerne (*Medicago sativa* L.).



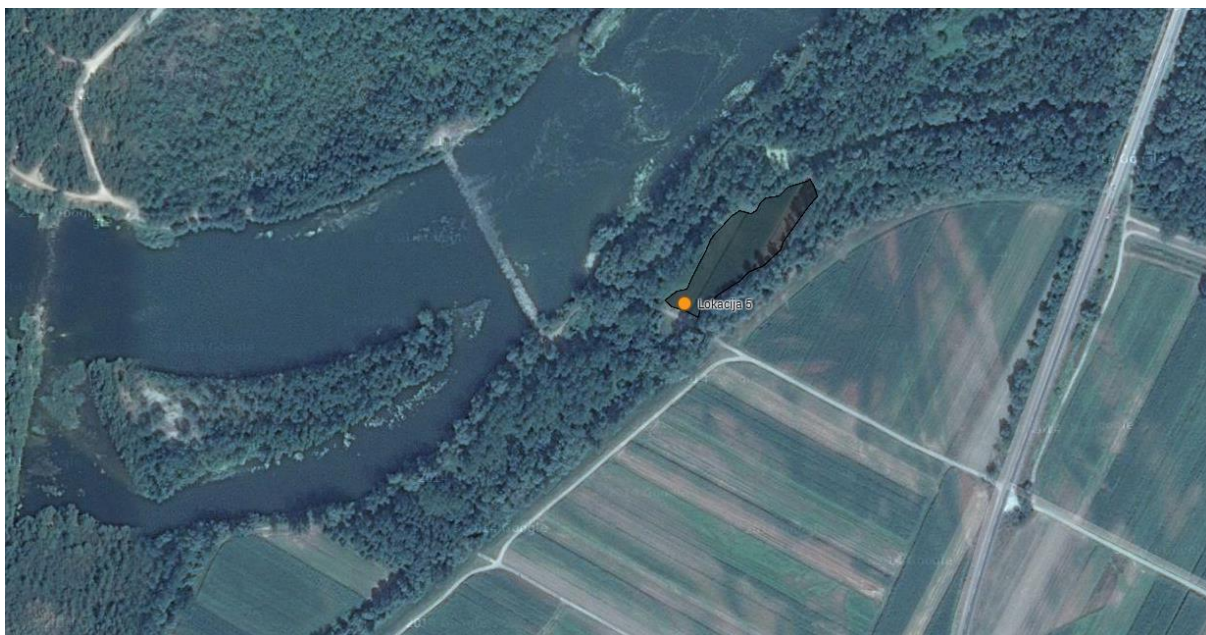
Slika 16. Položaj lokacije 4.

Izvor:

<https://www.google.hr/maps/place/Puhov+Most,+2250+Ptuj,+Slovenija/@46.2984291,16.5106432,2353m/data=!3m1!1e3!4m2!3m1!1s0x476f61324cac2633:0x1f3c8d5424cd3419!5m1!1e4> [05.8.2014.]

#### 3.2.4.5. Lokacija 5

Nalazi se sjeveroistočno od mjesta Zamlake, južno od Drave, Gauss-Krüger-ove koordinate: X – 5620947, Y – 5131178. Na lokaciji (Slika 17) su prikupljeni miješani uzorak tla i uzorci biljnog materijala bijele djeteline (*Trifolium repens*), krasolike (*Erigeron annuus*), maslačka (*Taraxacum officinale*) i uskolisnog trputca (*Plantago lanceolata*).



Slika 17. Položaj lokacije 5.

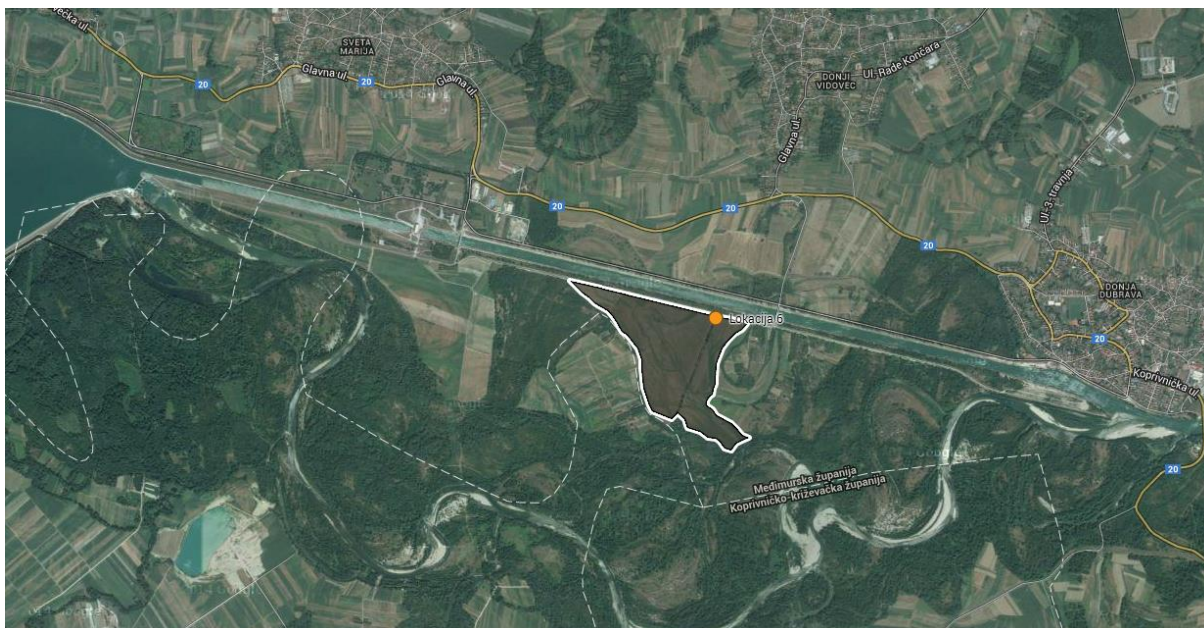
Izvor:

<https://www.google.hr/maps/place/Puhov+Most,+2250+Ptuj,+Slovenija/@46.3139396,16.5623595,1574m/data=!3m1!1e3!4m2!3m1!1s0x476f61324cac2633:0x1f3c8d5424cd3419!5m1!1e4> [05.8.2014.]

#### **3.2.4.6. Lokacija 6**

Nalazi se južno od Donjeg Vidovca, južno od Drave kod Dubravskog jezera (Slika 18), Gauss-Krüger-ove koordinate: X – 5637068, Y – 5131636. Na lokaciji su prikupljeni miješani uzorak tla i uzorci biljnog materijala krasolike (*Erigeron annuus*) i zlatošipke (*Solidago gigantea*).





Slika 18. Položaj lokacije 6.

Izvor:

<https://www.google.hr/maps/place/Donja+Dubrava/@46.3166231,16.7839098,6491m/data=!3m1!1e3!4m2!3m1!1s0x47689889c14d9c75:0x8190917379313c56!5m1!1e4> [05.8.2014.]

Dakle, tijekom terenskog dijela istraživanja sakupljeno je ukupno 7 uzoraka tla i 20 uzoraka nadzemnih dijelova biljnih vrsta.

Na lokacijama 1b, 2, 3 i 6 nalaze se zapuštene poljoprivredne površine ili pošumljeni tereni kod kojih nema značajnijeg antropogenog utjecaja. Na preostalim lokacijama u okolini su prisutne aktivnosti poput sijanja i košnje, no isto nema intenzivnih ljudskih aktivnosti. Stoga su odabrane reprezentativne lokacije na kojima se eventualna prisutnost teških metala može pripisati naplavnom mulju. Pri odabiru lokacija konzultirani su stručnjaci iz Ministarstva zaštite okoliša i prirode te Hrvatskih voda.

### 3.2.5. Uzorkovanje tla i biljaka

Prikupljanje uzoraka provedeno je u travnju 2014. godine. Uz uzorke tla, prikupljeni su nadzemni dijelovi biljaka sedam biljnih vrsta na šest različitih lokacija.

Uzorkovanjem iz gornjeg sloja tla do dubine od 0,15 m sakupljeno je 7 uzoraka tla koji predstavljaju prosječnu vrijednost istih. Naime, na svakoj lokaciji tlo je uzeto s tri različita mjesta koje se potom pomiješalo.

Po četiri vrste biljaka prikupljane su na 1. (a, b) i 5. lokaciji, po dvije vrste na 3. i 6. lokaciji, dok su na 2. lokaciji skupljene tri vrste, a na lokaciji 4 jedna biljna vrsta. Prema tome, sakupljeno je ukupno 20 uzoraka biljnog materijala. Na lokacijama su brani samo nadzemni dijelovi biljaka, ponajviše listovi, a u manjoj mjeri i cvatovi.

Uzorci tla i biljnog materijala odlagali su se u vrećice od polivinilklorida (PVC-a). Nakon završenog terenskog dijela istraživanja, odnosno uzorkovanja, uzorci tla i biljnog materijala istoga su dana bili dopremljeni u laboratorij.

Kod laboratorijskog dijela istraživanja najprije je tlo ostavljeno u Petrijevim zdjelicama na sušenju, dok je biljni materijal temeljito opran u vodovodnoj i potom ispran u destiliranoj vodi nakon čega je stavljen na sušenje na papirnatim ubrusima 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 i mlinca za kavu te po potrebi, ovisno o biljnoj vrsti još dodatno pulveriziran u ahatnom tarioniku do veličine čestica manje od 0,2 mm. Tako usitnjeni biljni materijal pohranjen je u bočice od polipropilena (PP) volumena 50 ml te do daljnje obrade uskladišten na hladnom i tamnom mjestu.

### **3.2.6. Priprema uzoraka tla**

Prilikom pripreme uzoraka tla za postupak mjerenja razine koncentracije teških metala u uzorcima, u laboratorijsku čašicu od 50 ml su odvučena 2 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 19). 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 analitičkom kvantitativnom tehnikom.



Slika 19. Pripremljeni uzorci tla s dodanom zlatotopkom za određivanje prisutnosti teških metala.

Uzorci su digerirani u vodenoj kupelji na temperaturi 50°C do nestanka smeđeg plina. Nakon hlađenja, uzorci su profiltrirani i razrijeđeni deioniziranom vodom do 50 ml (Slika 20).



Slika 20. Postupak filtracije ohlađenih uzoraka tla u digestoru.

Uzorci tla su prije snimanja atomskim apsorpcijskim spektrometrom dodatno razrijeđeni s deioniziranom vodom u omjerima 1:5, 1:10 i 1:100. U ovako pripremljenim uzorcima određene su koncentracije arsena (As), bakra (Cu), cinka (Zn), kadmija (Cd),

kobalta (Co), kroma (Cr), mangana (Mn), nikla (Ni), olova (Pb), željeza (Fe), i žive (Hg) pomoću atomskog apsorpcijskog spektrometra Aanalyst 800, PerkinElmer u Laboratoriju za geokemiju okoliša Geotehničkog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu (Slika 21).



Slika 21. Uređaj za atomsku apsorpcijsku spektrometriju (AAS).

### 3.2.7. Priprema uzoraka biljaka

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 perkloratne kiseline ( $\text{HClO}_4$ ) (Slika 22). Uzorci su digerirani u vodenoj kupelji na temperaturi  $50^\circ\text{C}$  do nestanka smeđeg plina. Nakon hlađenja, uzorci su profiltrirani i razrijeđeni deioniziranom vodom do ukupnog volumena od 50 ml.



Slika 22. Pripremljeni biljni uzorci s dodanom nitratnom i perkloratnom kiselinom za određivanje prisutnosti teških metala.

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 teških metala pomoću atomske spektrometrijske analitičke metode analognim postupkom kao i kod računanja koncentracija ovih metala u uzorcima tla.

### 3.3. ISPITIVANJE PRISUTNOSTI TEŠKIH METALA U UZORCIMA

Postupci utvrđivanja i određivanja teških metala u uzorcima tla i biljnog materijala pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije provedeni su u skladu s normom HRN ISO 11047.

#### 3.3.1. Fizikalna analiza uzoraka

Fizikalna analiza uzoraka tla, odnosno utvrđivanje teksturnih svojstava tla provedeno je u Laboratoriju za fizikalno-kemijska ispitivanja Hrvatskog šumarskog instituta, u Jastrebarskom, prema standardu ISO 11277, 2009 [47]. Na temelju fizikalne analize prikupljenih uzoraka, odnosno određivanja udjela pijeska (0,063 mm - 2,0 mm), praha (0,002 mm - 0,063 mm) i gline (<0,002 mm), utvrđena je teksturna oznaka tla (Tablica 2) koja je

potom usklađena s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 09/14), koji je ujedno jedini postojeći relevantni zakonski okvir koji određuje ograničenja koncentracija pojedinih onečišćivala u tlu, pa tako i teških metala te su potom definirane teksturne oznake tla za svaku lokaciju uzorkovanja (Tablica 3).

Tablica 2. Rezultati fizikalne analize uzoraka tla

<b>Lokacija uzorka</b>	<b>PIJESAK 0,063mm- 2,0 mm</b>	<b>PRAH 0,002mm- 0,063mm</b>	<b>GLINA &lt;0,002mm</b>	<b>Teksturna oznaka</b>
1a	69,97	30,00	0,03	pjeskovita ilovača
1b	80,00	20,00	0,00	ilovasti pijesak
2	40,00	60,00	0,00	praškasta ilovača
3	30,00	70,00	0,00	praškasta ilovača
4	79,96	20,00	0,04	ilovasti pijesak
5	29,99	70,00	0,01	praškasta ilovača
6	60,00	40,00	0,00	pjeskovita ilovača

Tablica 3. Teksturne oznake tla na svakoj lokaciji.

<b>Lokacija</b>	<b>Teksturna oznaka (FAO)</b>	<b>Kategorizacija tla prema Pravilniku (NN 09/14)</b>
1a	pjeskovita ilovača	praškasto ilovasto tlo
1b	ilovasti pijesak	pjeskovito tlo
2	praškasta ilovača	praškasto ilovasto tlo
3	praškasta ilovača	praškasto ilovasto tlo
4	ilovasti pijesak	pjeskovito tlo
5	praškasta ilovača	praškasto ilovasto tlo
6	pjeskovita ilovača	praškasto ilovasto tlo

Nakon pripadajuće kategorizacije tla na svakoj od uzorkovanih lokacija, prema Pravilniku (NN 09/14) se nadalje mogu komparirati koncentracije teških metala u uzorcima tla s onim graničnim koncentracijama (MDK) propisanim zakonskom regulativom za

poljoprivredna tla, kao što je prikazano u nastavku (Tablica 4) gdje su definirane maksimalne dozvoljene koncentracije pojedinih teških metala ovisno o tipu tla [10].

Tablica 4. Maksimalno dopuštene koncentracije (MDK) pojedinih teških metala prema Pravilniku (NN 09/14) [10]

<b>MDK (mg/kg)</b>	<b>Pjeskovito tlo</b>	<b>Prašasto ilovasto tlo</b>
Cd	0,0-0,5	0,5-1,0
Cr	0-40	40-80
Cu	0-60	60-90
Hg	0,0-0,5	0,5-1,0
Ni	0-30	30-50
Pb	0-50	50-100
Zn	0-60	60-150

No, uvidom u navedeni *Pravilnik*, može se uočiti da on propisuje samo MDK vrijednosti za olovo (Pb), kadmij (Cd), krom (Cr), nikal (Ni), cink (Zn), bakar (Cu) i živu (Hg), dok za ostale teške metale, arsen (As), kobalt (Co), mangan (Mn) i željezo (Fe), čije su vrijednosti mjerene u ovom istraživanju, MDK nisu propisane.

U nastavku rada u poglavlju s rezultatima istraživanja, kod određivanja koncentracija koje premašuju dozvoljene koncentracije, referiraju se na Tablicu 3.

### 3.3.2. Kemijska analiza uzoraka

Reakcija tla, izražena kao pH vrijednost, pokazatelj je niza kemijskih svojstava tla važnih za definiranje buduće namjene tla, ispitivanje mobilnosti i zadržavanja teških metala u tlu, ispitivanje uspješnosti uzgoja pojedinih biljnih vrsta na tom području i slične namjene. Jedinicu pH vrijednosti predstavlja negativan logaritam aktiviteta  $H^+$  te kao jedno od temeljnih svojstava tla kontrolira kemijska, biološka i fizikalna svojstva. [48]

Vrijednost pH izmjerena je u vodenim eluatima uzoraka tla (pH<sub>v</sub>). Vodeni eluati su pripremljeni tako da je 10 g zrakosuhog tla (veličine čestica <2mm) 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<sub>v</sub> vrijednost tla u supernatantu. Prije mjerenja pH-metar je kalibriran standardnim pufer-otopinama čije su pH

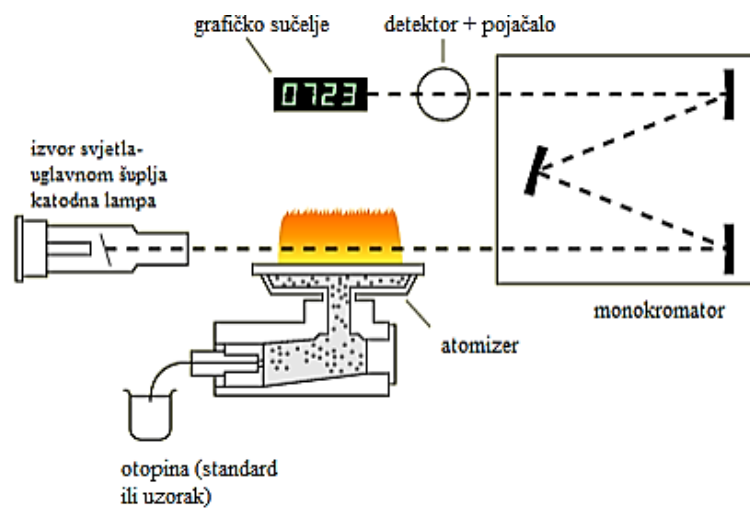
vrijednosti bile 4,0, 7,0 i 10,0. Korišten je pH-metar sa staklenom elektrodom s gel punjenjem. Za sve je analize korištena deionizirana voda. Za mjerenje  $pH_{KCl}$  bilo je potrebno pripremiti 0,1 molarnu otopinu kalijevog klorida (KCl). Otopina je pripremljena tako da je otopljeno 7,49 g kalijevog 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 pHmetar 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.

### 3.3.3. Kvantitativna analiza uzoraka

Konvencionalan način kvantitativnog određivanja udjela metala u tlu, otopini ili biološkim uzorcima odvija se postupkom atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS). To je najčešće primjenjivana metoda u atomskoj spektrometriji korištena za određivanje više od 60 metala, ali i drugih anorganskih elemenata zbog jednostavnosti, efikasnosti i niskih cijena u odnosu na druge poznate metode. Iz tih razloga je metoda AAS korištena za utvrđivanje razine prisutnosti teških metala u uzorcima.

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. 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. [49] U nastavku je dan shematski prikaz (Slika 23) funkcioniranja ove analitičke metode.





Slika 23. Princip rada atomskog apsorpcijskog spektrometra.

Izvor: B. Welz, M. Sperling (1999), Atomic Absorption Spectrometry, Wiley-VCH, Weinheim, Germany

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. REZULTATI ANALIZE UZORAKA TLA

Laboratorijskim analizama uzoraka tla utvrđene su koncentracije teških metala, u mg/kg suhe tvari, za svaku pojedinu lokaciju čije su vrijednosti predočene u sljedećem tabličnom prikazu (Tablica 5).

Tablica 5. Koncentracije teških metala u tlu na istraživanim lokacijama. \*

Lokacija	Koncentracije teških metala, mg/kg s.t.					
	Pb	Cd	Cr	Ni	Mn	
1a	250,38	2,30	23,75	57,50	470,50	
1b	141,50	1,55	31,25	52,00	366,00	
2	231,50	2,58	40,75	71,25	574,50	
3	164,63	1,36	39,00	66,50	537,50	
4	72,88	0,52	32,50	66,00	472,50	
5	410,75	2,73	47,50	86,25	601,00	
6	58,50	0,25	26,50	59,00	281,50	
	Zn	Cu	Co	Fe	As	Hg
1a	758,50	110,00	17,12	22400,00	18,01	0,10
1b	604,50	141,30	13,63	18700,00	12,51	0,06
2	540,00	163,75	19,88	28825,00	21,74	0,13
3	447,50	141,25	21,50	25275,00	18,18	0,11
4	161,30	143,75	22,75	25275,00	16,50	0,06
5	935,00	157,50	26,63	28487,50	21,83	0,17
6	81,50	150,00	22,88	16062,50	7,05	0,05

\*crvenom bojom naznačena su prekoračenja MDK teških metala prema Pravilniku (NN 09/14), a zelenom bojom teški metali čije su koncentracije ispod MDK, dok ostale vrijednosti nisu propisane zakonom te se njihove koncentracije ne mogu komparirati s MDK.

Na temelju izmjerenih koncentracija teških metala prikazanih u Tablici 5, može se zaključiti sljedeće:

- koncentracije olova (Pb) kreću u rasponu od 58,5 do 410,75 mg/kg suhog tla, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 5;
- koncentracije kadmija (Cd) kreću u rasponu od 0,25 do 2,73 mg/kg suhog tla, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 5;
- koncentracije kroma (Cr) kreću u rasponu od 23,75 do 47,5 mg/kg suhog tla, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 5;
- koncentracije nikla (Ni) kreću u rasponu od 52 do 86,25 mg/kg suhog tla, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 5;
- koncentracije mangana (Mn) kreću u rasponu od 281,5 do 601 mg/kg suhog tla, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 5;
- koncentracije cinka (Zn) kreću u rasponu od 81,5 do 935 mg/kg suhog tla, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 5;
- koncentracije bakra (Cu) kreću u rasponu od 110 do 163,75 mg/kg suhog tla, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 2;
- koncentracije kobalta (Co) kreću u rasponu od 13,63 do 26,63 mg/kg suhog tla, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 5;
- koncentracije željeza (Fe) kreću u rasponu od 16.062,5 do 28.825 mg/kg suhog tla, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 2;
- koncentracije arsena (As) kreću u rasponu od 7,05 do 21,83 mg/kg suhog tla, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 5;
- koncentracije žive (Hg) kreću u rasponu od 0,05 do 0,17 mg/kg suhog tla, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 5.

Dakle, usporedbom graničnih vrijednosti teških metala propisanih Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 09/14), koje su navedene u poglavlju **3.3.1.** (Tablica 4), s izmjerenim vrijednostima (Tablica 5) vidljivo je kako su prisutna prekoračenja MDK. Lokacije na kojima je zabilježeno prekoračenje MDK za Cd, Pb i Zn su 1a., 1b., 2., 3., 4. i 5. Na svim lokacijama zabilježeno je prekoračenje MDK za Cu i Ni. Na niti jednoj lokaciji nije zabilježeno prekoračenje MDK za Cr i Hg.

Prema gore navedenim rezultatima analize uzoraka tla može se ustvrditi da su na svim istraživanim lokacijama zabilježene povećane koncentracije najopasnijih teških metala, čime je potvrđeno da je naplavni mulj opteretio i onečistio tlo teškim metalima uz obalnu zonu rijeke Drave.

Kemijskom analizom uzoraka tla određena je koncentracija  $H^+$  iona u vodenim eluatima ( $H_2O$ ) i otopinama 0,1 molarnog kalijeva klorida (KCl) za svaku pojedinu lokaciju područja uzorkovanja. U nastavku su prikazane izmjerene vrijednosti (Tablica 6). Određivanjem pH vrijednosti, odnosno ispitivanjem kiselosti tla uobičajeno se procjenjuje mobilnost teških metala u promatranom tlu.

Tablica 6. Vrijednosti pH tla u vodenim eluatima i otopinama 0,1 molarnog kalijeva klorida (KCl) po lokacijama te njihova razlika.

Lokacija	pH <sub>vode</sub>	pH <sub>KCl</sub>	$\Delta$ pH
<b>1a</b>	6,7	7,17	0,47
<b>1b</b>	6,7	7,28	0,58
<b>2</b>	7	7,05	0,05
<b>3</b>	6,9	7,15	0,25
<b>4</b>	6,9	6,98	0,08
<b>5</b>	7	6,98	-0,02
<b>6</b>	7,3	7,37	0,07

Iz Tablica 6 s vrijednostima pH tla razvrstanim po lokacijama može se iščitati sljedeće:

- pH vrijednosti tla izmjerene u vodenim eluatima (pH<sub>vode</sub>) kreću se u rasponu od 6,7 do 7,3, a najveća vrijednost zabilježena je na Lokaciji 6;
- pH vrijednosti tla izmjerene u otopinama 0,1 molarnog kalijeva klorida (pH<sub>KCl</sub>) kreću se u rasponu od 6,98 do 7,37, a najveća vrijednost zabilježena je također na Lokaciji 6.

Gore navedene vrijednosti upućuju na to da se radi o neutralnom tlu na svih 7 lokacija. Općenito, u tlima niže pH vrijednosti mobilnost kationa metala je povećana, dok je kod viših vrijednosti pH tla mobilnost smanjena.

Uz pH tla u vodenom eluatu izmjerena je i pH vrijednost u otopinama 0,1 molarnog kalijeva klorida (KCl).

Na Lokaciji 5 zabilježena je negativna vrijednost  $\Delta\text{pH}$ , dok je na svim ostalim lokacijama ova vrijednost pozitivna (Tablica 6).

Negativne vrijednosti  $\Delta\text{pH}$  znače da u tlu prevladavaju negativno nabijene čestice koje imaju dobar kapacitet vezivanja kationa između ostalih metala i teških metala. Osnovni nositelji negativnog naboja u tlu su čestice organske tvari, oksidi i hidroksidi željeza, aluminijska i manganska te minerali glina. Naboj čestica važan je pokazatelj adsorpcijske sposobnosti tla.

Nadalje, negativne vrijednosti  $\Delta\text{pH}$  ukazuju na suvišak elektrona što znači da se u tlu odvijaju redukcijski procesi, dok pozitivne vrijednosti  $\Delta\text{pH}$  podržavaju procese oksidacije u tlu.

## **4.2. REZULTATI ANALIZE UZORAKA BILJAKA**

### **4.2.1. Izmjerene koncentracije teških metala u biljnim uzorcima**

U nastavku rada navedeni su rezultati kvantitativne analize prikupljenog biljnog materijala sa svih uzorkovanih lokacija koji su razvrstani po svakom pojedinom teškom metalu mjenom u ovom istraživanju.

Što se tiče simbola korištenih za prikaz rezultata mjerenja, oznakom - su označene lokacije na kojima nisu uzorkovane pojedine biljne vrste, a samim time nisu poznate koncentracije teških metala u tim biljkama. Oznaka <DL označava koncentraciju elementa koja je ispod detekcijskog limita instrumenta, ali ipak ima svoju vrlo malu vrijednost.

#### **4.2.1.1. Koncentracije arsena (As)**

U Tablica 7 prikazane su vrijednosti arsena izmjerene u uzorkovanim biljkama po lokacijama istraživanja.

Tablica 7. Koncentracije arsena (As) u biljnim uzorcima [mg/kg s.t.].

	Krasolika	Lucerna	Bijela djetelina	Zlatošipka	Maslačak	Uskolisni trputac	Crni Gavez
Lokacija 1a	< DL	-	< DL	< DL	< DL	-	-
Lokacija 1b	< DL	-	< DL	< DL	< DL	-	-
Lokacija 2	< DL	-	-	< DL	-	-	< DL
Lokacija 3	< DL	-	-	< DL	-	-	-
Lokacija 4	-	< DL	-	-	-	-	-
Lokacija 5	< DL	-	< DL	-	< DL	< DL	-
Lokacija 6	< DL	-	-	< DL	-	-	-

Na temelju izmjerenih koncentracija arsena prikazanih u Tablica 7, može se zaključiti sljedeće:

- koncentracije u svim biljnim vrstama su ispod detekcijskog limita mjernog instrumenta.

#### 4.2.1.2. Koncentracije bakra (Cu)

U Tablica 8 prikazane su vrijednosti bakra izmjerene u uzorkovanim biljkama po lokacijama istraživanja.

Tablica 8. Koncentracije bakra (Cu) u biljnim uzorcima [mg/kg s.t.].

	Krasolika	Lucerna	Bijela djetelina	Zlatošipka	Maslačak	Uskolisni trputac	Crni Gavez
Lokacija 1a	11,61	-	11,05	9,13	9,44	-	-
Lokacija 1b	6,41	-	5,32	4,53	8,34	-	-
Lokacija 2	10,25	-	-	9,49	-	-	6,48
Lokacija 3	7,08	-	-	9,99	-	-	-
Lokacija 4	-	6,51	-	-	-	-	-
Lokacija 5	10,24	-	4,11	-	9,62	6,60	-
Lokacija 6	7,14	-	-	4,28	-	-	-

Na temelju izmjerenih koncentracija bakra prikazanih u Tablica 8, može se zaključiti sljedeće:

- koncentracije u krasolici kreću se u rasponu od 6,41 do 11,61 mg/kg suhe tvari, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 1a;
- koncentracija u lucerni mjerena je samo na Lokaciji 4 te iznosi 6,51 mg/kg suhe tvari;
- koncentracije u bijeloj djetelini kreću se u rasponu od 4,11 do 11,05 mg/kg suhe tvari, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 1a;

- koncentracije u zlatošipci kreću se u rasponu od 4,28 do 9,99 mg/kg suhe tvari, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 3;
- koncentracije u maslačku kreću se u rasponu od 8,34 do 9,62 mg/kg suhe tvari, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 5;
- koncentracija u uskolisnom trputcu mjerena je samo na Lokaciji 5 te iznosi 6,60 mg/kg suhe tvari;
- koncentracija u crnom gavezu mjerena je samo na Lokaciji 2 te iznosi 6,48 mg/kg suhe tvari.

#### 4.2.1.3. *Koncentracije cinka (Zn)*

U Tablica 9 prikazane su vrijednosti cinka izmjerene u uzorkovanim biljkama po lokacijama istraživanja.

Tablica 9. Koncentracije cinka (Zn) u biljnim uzorcima [mg/kg s.t.].

	<b>Krasolika</b>	<b>Lucerna</b>	<b>Bijela djetelina</b>	<b>Zlatošipka</b>	<b>Maslačak</b>	<b>Uskolisni trputac</b>	<b>Crni Gavez</b>
Lokacija 1a	53,50	-	54,00	122,00	76,00	-	-
Lokacija 1b	47,50	-	86,00	56,00	60,50	-	-
Lokacija 2	92,00	-	-	128,50	-	-	128,50
Lokacija 3	101,50	-	-	92,00	-	-	-
Lokacija 4	-	116,50	-	-	-	-	-
Lokacija 5	63,00	-	74,50	-	47,00	119,00	-
Lokacija 6	107,00	-	-	37,50	-	-	-

Na temelju izmjerenih koncentracija cinka prikazanih u Tablica 9, može se zaključiti sljedeće:

- koncentracije u krasolici kreću se u rasponu od 47,50 do 107,00 mg/kg suhe tvari, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 6;
- koncentracija u lucerni mjerena je samo na Lokaciji 4 te iznosi 116,50 mg/kg suhe tvari;
- koncentracije u bijeloj djetelini kreću se u rasponu od 54,00 do 86,00 mg/kg suhe tvari, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 1b;
- koncentracije u zlatošipci kreću se u rasponu od 37,50 do 128,50 mg/kg suhe tvari, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 2;
- koncentracije u maslačku kreću se u rasponu od 47,00 do 76,00 mg/kg suhe tvari, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 1a;

- koncentracija u uskolisnom trputcu mjerena je samo na Lokaciji 5 te iznosi 119,00 mg/kg suhe tvari;
- koncentracija u crnom gavezu mjerena je samo na Lokaciji 2 te iznosi 128,50 mg/kg suhe tvari.

#### 4.2.1.4. Koncentracije kadmija (Cd)

U Tablica 10 prikazane su vrijednosti kadmija izmjerene u uzorkovanim biljkama po lokacijama istraživanja.

Tablica 10. Koncentracije kadmija (Cd) u biljnim uzorcima [mg/kg s.t.].

	Krasolika	Lucerna	Bijela djetelina	Zlatošipka	Maslačak	Uskolisni trputac	Crni Gavez
Lokacija 1a	0,15	-	0,72	1,23	3,02	-	-
Lokacija 1b	1,23	-	0,07	0,29	2,01	-	-
Lokacija 2	0,88	-	-	1,08	-	-	0,10
Lokacija 3	0,98	-	-	0,10	-	-	-
Lokacija 4	-	0,02	-	-	-	-	-
Lokacija 5	1,60	-	0,04	-	1,31	0,66	-
Lokacija 6	0,13	-	-	0,02	-	-	-

Na temelju izmjerenih koncentracija kadmija prikazanih u Tablica 10, može se zaključiti sljedeće:

- koncentracije u krasolici kreću se u rasponu od 0,13 do 1,60 mg/kg suhe tvari, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 5;
- koncentracija u lucerni mjerena je samo na Lokaciji 4 te iznosi 0,02 mg/kg suhe tvari;
- koncentracije u bijeloj djetelini kreću se u rasponu od 0,04 do 0,72 mg/kg suhe tvari, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 1a;
- koncentracije u zlatošipci kreću se u rasponu od 0,02 do 1,23 mg/kg suhe tvari, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 1a;
- koncentracije u maslačku kreću se u rasponu od 1,31 do 3,02 mg/kg suhe tvari, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 1a;
- koncentracija u uskolisnom trputcu mjerena je samo na Lokaciji 5 te iznosi 0,66 mg/kg suhe tvari;
- koncentracija u crnom gavezu mjerena je samo na Lokaciji 2 te iznosi 0,10 mg/kg suhe tvari.



#### 4.2.1.5. *Koncentracije kobalta (Co)*

U Tablica 11 prikazane su vrijednosti kobalta izmjerene u uzorkovanim biljkama po lokacijama istraživanja.

Tablica 11. Koncentracije kobalta (Co) u biljnim uzorcima [mg/kg s.t.].

	<b>Krasolika</b>	<b>Lucerna</b>	<b>Bijela djetelina</b>	<b>Zlatošipka</b>	<b>Maslačak</b>	<b>Uskolisni trputac</b>	<b>Crni Gavez</b>
Lokacija 1a	< DL	-	< DL	< DL	< DL	-	-
Lokacija 1b	< DL	-	< DL	< DL	< DL	-	-
Lokacija 2	< DL	-	-	< DL	-	-	< DL
Lokacija 3	< DL	-	-	< DL	-	-	-
Lokacija 4	-	< DL	-	-	-	-	-
Lokacija 5	< DL	-	< DL	-	< DL	< DL	-
Lokacija 6	< DL	-	-	< DL	-	-	-

Na temelju izmjerenih koncentracija kobalta prikazanih u Tablica 11, može se zaključiti sljedeće:

- koncentracije u svim biljnim vrstama su ispod detekcijskog limita mjernog instrumenta.

#### 4.2.1.6. *Koncentracije kroma (Cr)*

U Tablica 12 prikazane su vrijednosti kroma izmjerene u uzorkovanim biljkama po lokacijama istraživanja.

Tablica 12. Koncentracije kroma (Cr) u biljnim uzorcima [mg/kg s.t.].

	<b>Krasolika</b>	<b>Lucerna</b>	<b>Bijela djetelina</b>	<b>Zlatošipka</b>	<b>Maslačak</b>	<b>Uskolisni trputac</b>	<b>Crni Gavez</b>
Lokacija 1a	19,08	-	3,41	0,63	3,14	-	-
Lokacija 1b	0,99	-	2,47	0,26	< DL	-	-
Lokacija 2	7,06	-	-	< DL	-	-	0,11
Lokacija 3	2,61	-	-	1,01	-	-	-
Lokacija 4	-	0,67	-	-	-	-	-
Lokacija 5	0,91	-	0,66	-	0,29	< DL	-
Lokacija 6	1,15	-	-	8,51	-	-	-

Na temelju izmjerenih koncentracija kroma prikazanih u Tablica 12, može se zaključiti sljedeće:

- koncentracije u krasolici kreću se u rasponu od 0,91 do 19,08 mg/kg suhe tvari, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 1a;
- koncentracija u lucerni mjerena je samo na Lokaciji 4 te iznosi 0,67 mg/kg suhe tvari;
- koncentracije u bijeloj djetelini kreću se u rasponu od 0,66 do 3,41 mg/kg suhe tvari, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 1a;
- koncentracije u zlatošipci kreću se u rasponu od 0,26 do 8,51 mg/kg suhe tvari, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 6;
- koncentracije u maslačku kreću se u rasponu od 0,29 do 3,14 mg/kg suhe tvari, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 1a;
- koncentracija u uskolisnom trputcu mjerena je samo na Lokaciji 5 te je ispod detekcijskog limita mjernog instrumenta;
- koncentracija u crnom gavezu mjerena je samo na Lokaciji 2 te iznosi 0,11 mg/kg suhe tvari.

#### **4.2.1.7. Koncentracije mangana (Mn)**

U Tablica 13 prikazane su vrijednosti mangana izmjerene u uzorkovanim biljkama po lokacijama istraživanja.

Tablica 13. Koncentracije mangana (Mn) u biljnim uzorcima [mg/kg s.t.].

	<b>Krasolika</b>	<b>Lucerna</b>	<b>Bijela djetelina</b>	<b>Zlatošipka</b>	<b>Maslačak</b>	<b>Uskolisni trputac</b>	<b>Crni Gavez</b>
Lokacija 1a	1,50	-	27,00	28,00	17,00	-	-
Lokacija 1b	15,50	-	29,50	27,50	6,00	-	-
Lokacija 2	19,00	-	-	42,50	-	-	29,50
Lokacija 3	7,50	-	-	18,50	-	-	-
Lokacija 4	-	10,00	-	-	-	-	-
Lokacija 5	19,00	-	10,50	-	20,00	13,50	-
Lokacija 6	27,50	-	-	8,50	-	-	-

Na temelju izmjerenih koncentracija mangana prikazanih u Tablica 13, može se zaključiti sljedeće:

- koncentracije u krasolici kreću se u rasponu od 1,50 do 27,50 mg/kg suhe tvari, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 6;
- koncentracija u lucerni mjerena je samo na Lokaciji 4 te iznosi 10,00 mg/kg suhe tvari;

- koncentracije u bijeloj djetelini kreću se u rasponu od 10,50 do 29,50 mg/kg suhe tvari, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 1b;
- koncentracije u zlatošipci kreću se u rasponu od 8,50 do 42,50 mg/kg suhe tvari, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 2;
- koncentracije u maslačku kreću se u rasponu od 6,00 do 20,00 mg/kg suhe tvari, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 5;
- koncentracija u uskolisnom trputcu mjerena je samo na Lokaciji 5 te iznosi 13,50 mg/kg suhe tvari;
- koncentracija u crnom gavezu mjerena je samo na Lokaciji 2 te iznosi 29,50 mg/kg suhe tvari.

#### 4.2.1.8. Koncentracije nikla (Ni)

U Tablica 14 prikazane su vrijednosti nikla izmjerene u uzorkovanim biljkama po lokacijama istraživanja.

Tablica 14. Koncentracije nikla (Ni) u biljnim uzorcima [mg/kg s.t.].

	Krasolika	Lucerna	Bijela djetelina	Zlatošipka	Maslačak	Uskolisni trputac	Crni Gavez
Lokacija 1a	12,59	-	2,09	22,75	6,39	-	-
Lokacija 1b	1,47	-	< DL	6,89	< DL	-	-
Lokacija 2	0,53	-	-	3,07	-	-	< DL
Lokacija 3	1,98	-	-	4,00	-	-	-
Lokacija 4	-	0,31	-	-	-	-	-
Lokacija 5	< DL	-	<DL	-	5,97	< DL	-
Lokacija 6	1,17	-	-	1,11	-	-	-

Na temelju izmjerenih koncentracija nikla prikazanih u Tablica 14, može se zaključiti sljedeće:

- koncentracije u krasolici kreću se u rasponu od 0,53 do 12,59 mg/kg suhe tvari, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 1a;
- koncentracija u lucerni mjerena je samo na Lokaciji 4 te iznosi 0,31 mg/kg suhe tvari;
- koncentracija u bijeloj djetelini iznosi 2,09 mg/kg suhe tvari na Lokaciji 1a, dok na preostalim lokacijama ista ne prelazi detekcijski limit mjernog instrumenta;
- koncentracije u zlatošipci kreću se u rasponu od 1,11 do 22,75 mg/kg suhe tvari, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 1a;

- koncentracije u maslačku kreću se u rasponu od 5,97 do 6,39 mg/kg suhe tvari, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 1a;
- koncentracija u uskolisnom trputcu mjerena je samo na Lokaciji 5 te je ispod detekcijskog limita mjernog instrumenta;
- koncentracija u crnom gavezu mjerena je samo na Lokaciji 2 te je ispod detekcijskog limita mjernog instrumenta.

#### 4.2.1.9. Koncentracije olova (Pb)

U Tablica 15 prikazane su vrijednosti olova izmjerene u uzorkovanim biljkama po lokacijama istraživanja.

Tablica 15. Koncentracije olova (Pb) u biljnim uzorcima [mg/kg s.t.].

	Krasolika	Lucerna	Bijela djetelina	Zlatošipka	Maslačak	Uskolisni trputac	Crni Gavez
Lokacija 1a	< DL	-	1,43	0,53	3,27	-	-
Lokacija 1b	0,39	-	1,23	0,52	<DL	-	-
Lokacija 2	< DL	-	-	1,48	-	-	< DL
Lokacija 3	1,12	-	-	< DL	-	-	-
Lokacija 4	-	0,45	-	-	-	-	-
Lokacija 5	0,84	-	< DL	-	1,76	0,72	-
Lokacija 6	0,50	-	-	< DL	-	-	-

Na temelju izmjerenih koncentracija olova prikazanih u Tablica 15, može se zaključiti sljedeće:

- koncentracije u krasolici kreću se u rasponu od 0,39 do 1,12 mg/kg suhe tvari, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 3;
- koncentracija u lucerni mjerena je samo na Lokaciji 4 te iznosi 0,45 mg/kg suhe tvari;
- koncentracije u bijeloj djetelini kreću se u rasponu od 1,23 do 1,43 mg/kg suhe tvari, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 1a;
- koncentracije u zlatošipci kreću se u rasponu od 0,52 do 1,48 mg/kg suhe tvari, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 2;
- koncentracije u maslačku kreću se u rasponu od 1,76 do 3,27 mg/kg suhe tvari, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 1a;
- koncentracija u uskolisnom trputcu mjerena je samo na Lokaciji te iznosi 0,72 mg/kg suhe tvari;

- koncentracija u crnom gavezu mjerena je samo na Lokaciji 2 te je ispod detekcijskog limita mjernog instrumenta.

#### 4.2.1.10. Koncentracije željeza (Fe)

U Tablica 16 prikazane su vrijednosti željeza izmjerene u uzorkovanim biljkama po lokacijama istraživanja.

Tablica 16. Koncentracije željeza (Fe) u biljnim uzorcima [mg/kg s.t.].

	Krasolika	Lucerna	Bijela djetelina	Zlatošipka	Maslačak	Uskolisni trputac	Crni Gavez
Lokacija 1a	234,50	-	210,50	147,50	300,00	-	-
Lokacija 1b	36,00	-	149,00	56,00	150,00	-	-
Lokacija 2	83,00	-	-	37,00	-	-	75,00
Lokacija 3	198,50	-	-	107,50	-	-	-
Lokacija 4	-	60,00	-	-	-	-	-
Lokacija 5	119,00	-	124,00	-	291,50	82,50	-
Lokacija 6	59,50	-	-	89,00	-	-	-

Na temelju izmjerenih koncentracija željeza prikazanih u Tablica 16, može se zaključiti sljedeće:

- koncentracije u krasolici kreću se u rasponu od 36,00 do 234,50 mg/kg suhe tvari, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 1a;
- koncentracija u lucerni mjerena je samo na Lokaciji 4 te iznosi 60,00 mg/kg suhe tvari;
- koncentracije u bijeloj djetelini kreću se u rasponu od 124,00 do 210,50 mg/kg suhe tvari, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 1a;
- koncentracije u zlatošipci kreću se u rasponu od 37,00 do 147,50 mg/kg suhe tvari, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 1a;
- koncentracije u maslačku kreću se u rasponu od 150,00 do 300,00 mg/kg suhe tvari, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 1a;
- koncentracija u uskolisnom trputcu mjerena je samo na Lokaciji 5 te iznosi 82,50 mg/kg suhe tvari;
- koncentracija u crnom gavezu mjerena je samo na Lokaciji 2 te iznosi 75,00 mg/kg suhe tvari.

#### 4.2.1.11. Koncentracije žive (Hg)

U Tablica 17 prikazane su vrijednosti žive izmjerene u uzorkovanim biljkama po lokacijama istraživanja.

Tablica 17. Koncentracije žive (Hg) u biljnim uzorcima [mg/kg s.t.].

	Krasolika	Lucerna	Bijela djetelina	Zlatošipka	Maslačak	Uskolisni trputac	Crni Gavez
Lokacija 1a	0,07	-	0,07	0,12	0,09	-	-
Lokacija 1b	0,09	-	0,11	0,06	0,08	-	-
Lokacija 2	0,08	-	-	0,08	-	-	0,06
Lokacija 3	0,09	-	-	0,09	-	-	-
Lokacija 4	-	0,08	-	-	-	-	-
Lokacija 5	0,09	-	0,06	-	0,07	0,08	-
Lokacija 6	0,06	-	-	0,06	-	-	-

Na temelju izmjerenih koncentracija žive prikazanih u Tablica 17, može se zaključiti sljedeće:

- koncentracije u krasolici kreću se u rasponu od 0,06 do 0,09 mg/kg suhe tvari, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokacijama 1b i 3;
- koncentracija u lucerni mjerena je samo na Lokaciji 4 te iznosi 0,08 mg/kg suhe tvari;
- koncentracije u bijeloj djetelini kreću se u rasponu od 0,06 do 0,11 mg/kg suhe tvari, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 1b;
- koncentracije u zlatošipci kreću se u rasponu od 0,06 do 0,12 mg/kg suhe tvari, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 1a;
- koncentracije u maslačku kreću se u rasponu od 0,07 do 0,09 mg/kg suhe tvari, a najveća izmjerena vrijednost je na Lokaciji 1a;
- koncentracija u uskolisnom trputcu mjerena je samo na Lokaciji 5 te iznosi 0,08 mg/kg suhe tvari;
- koncentracija u crnom gavezu mjerena je samo na Lokaciji 2 te iznosi 0,06 mg/kg suhe tvari.

#### 4.2.2. Fitoakumulacijski potencijal ispitivanih biljnih vrsta

Fitoakumulacijski potencijal se utvrđuje pomoću fitoakumulacijskih i translokacijskih koeficijenata. U ovom radu će se pomoću fitoakumulacijskog koeficijenta (FAC) interpretirati sposobnost svih biljaka korištenih u istraživanju da akumuliraju teške metale pomoću omjera

koncentracije pojedinog metala u biljci i njegove koncentracije u tlu, odnosno uz upotrebu izraza (1):

$$FAC = \frac{C_{s.b.}}{C_{s.t.}} [-] \quad (1)$$

Dakle, fitoakumulacijski koeficijent predstavlja međusobni odnos određenog teškog metala u suhoj biljci i suhom tlu. U slučaju da taj koeficijent premašuje 1, biljka se može smatrati potencijalnim fitoakumulatorom. Za sve biljke korištene u ispitivanju na osnovu izmjerenih vrijednosti koeficijenata za svaku lokaciju izračunate su njihove prosječne vrijednosti statističkom metodom aritmetičke sredine.

#### 4.2.2.1. Fitoakumulacijski koeficijent za arsen (As)

Iznosi fitoakumulacijskog koeficijenta (FAC) za arsen, ovisno o lokaciji i biljnoj vrsti, prikazani su u nastavku.

Tablica 18. Fitoakumulacijski koeficijenti pojedinih biljnih vrsta za arsen (As).

	Krasolika	Lucerna	Bijela djetelina	Zlatošipka	Maslačak	Uskolisni trputac	Crni gavez
Lokacija 1a	< DL	-	< DL	< DL	< DL	-	-
Lokacija 1b	< DL	-	< DL	< DL	< DL	-	-
Lokacija 2	< DL	-	-	< DL	-	-	< DL
Lokacija 3	< DL	-	-	< DL	-	-	-
Lokacija 4	-	< DL	-	-	-	-	-
Lokacija 5	< DL	-	< DL	-	< DL	< DL	-
Lokacija 6	< DL	-	-	< DL	-	-	-

S obzirom da su dobivene vrijednosti akumulacije arsena u ispitivanim biljkama na svim ispitivanim lokacijama (Tablica 18) ispod razine detekcijskog limita instrumenta nije bilo moguće dobiti mjerljive vrijednosti fitoakumulacijskih potencijala za arsen.

#### 4.2.2.2. Fitoakumulacijski koeficijent za bakar (Cu)

Iznosi fitoakumulacijskog koeficijenta (FAC) za bakar, ovisno o lokaciji i biljnoj vrsti, prikazani su u nastavku (Tablica 19).

Tablica 19. Fitoakumulacijski koeficijenti pojedinih biljnih vrsta za bakar (Cu).

	<b>Krasolika</b>	<b>Lucerna</b>	<b>Bijela djetelina</b>	<b>Zlatošipka</b>	<b>Maslačak</b>	<b>Uskolisni trputac</b>	<b>Crni gavez</b>
Lokacija 1a	0,11	-	0,10	0,08	0,09	-	-
Lokacija 1b	0,05	-	0,04	0,03	0,06	-	-
Lokacija 2	0,06	-	-	0,06	-	-	0,04
Lokacija 3	0,05	-	-	0,07	-	-	-
Lokacija 4	-	0,05	-	-	-	-	-
Lokacija 5	0,06	-	0,03	-	0,06	0,04	-
Lokacija 6	0,05	-	-	0,03	-	-	-
Prosječni FAC	0,06	0,05	0,06	0,05	0,07	0,04	0,04

Iz vrijednosti fitoakumulacijskog koeficijenta može se iščitati kako najveću sposobnost akumuliranja bakra ima maslačak, zatim krasolika i bijela djetelina, a najmanju biljke uskolisni trputac i crni gavez. Velike su razlike između količina tog teškog metala u tlu i biljnom materijalu.

#### 4.2.2.3. *Fitoakumulacijski koeficijent za cink (Zn)*

Iznosi fitoakumulacijskog koeficijenta (FAC) za cink, ovisno o lokaciji i biljnoj vrsti, prikazani su u nastavku (Tablica 20).

Tablica 20. Fitoakumulacijski koeficijenti pojedinih biljnih vrsta za cink (Zn).

	<b>Krasolika</b>	<b>Lucerna</b>	<b>Bijela djetelina</b>	<b>Zlatošipka</b>	<b>Maslačak</b>	<b>Uskolisni trputac</b>	<b>Crni gavez</b>
Lokacija 1a	0,07	-	0,07	0,16	0,10	-	-
Lokacija 1b	0,08	-	0,14	0,09	0,10	-	-
Lokacija 2	0,17	-	-	0,24	-	-	0,24
Lokacija 3	0,23	-	-	0,21	-	-	-
Lokacija 4	-	0,72	-	-	-	-	-
Lokacija 5	0,07	-	0,08	-	0,05	0,13	-
Lokacija 6	1,31	-	-	0,46	-	-	-
Prosječni FAC	0,32	0,72	0,10	0,23	0,08	0,13	0,24

Iz vrijednosti fitoakumulacijskog koeficijenta može se iščitati kako najveću sposobnost akumuliranja cinka ima lucerna, zatim krasolika, a najmanju bijela djetelina.



#### 4.2.2.4. Fitoakumulacijski koeficijent za kadmij (Cd)

Iznosi fitoakumulacijskog koeficijenta (FAC) za kadmij, ovisno o lokaciji i biljnoj vrsti, prikazani su u nastavku (Tablica 21).

Tablica 21. Fitoakumulacijski koeficijenti pojedinih biljnih vrsta za kadmij (Cd).

	Krasolika	Lucerna	Bijela djetelina	Zlatošipka	Maslačak	Uskolisni trputac	Crni gavez
Lokacija 1a	0,06	-	0,31	0,54	1,31	-	-
Lokacija 1b	0,80	-	0,04	0,18	1,30	-	-
Lokacija 2	0,34	-	-	0,42	-	-	0,04
Lokacija 3	0,72	-	-	0,07	-	-	-
Lokacija 4	-	0,03	-	-	-	-	-
Lokacija 5	0,59	-	0,02	-	0,48	0,24	-
Lokacija 6	0,10	-	-	0,08	-	-	-
Prosječni FAC	0,44	0,03	0,12	0,26	1,03	0,24	0,04

Iz vrijednosti fitoakumulacijskog koeficijenta može se iščitati kako najveću sposobnost akumuliranja kadmija ima lucerna, zatim krasolika, a najmanju bijela djetelina.

#### 4.2.2.5. Fitoakumulacijski koeficijent za kobalt (Co)

Iznosi fitoakumulacijskog koeficijenta (FAC) za kobalt, ovisno o lokaciji i biljnoj vrsti, prikazani su u nastavku (Tablica 22).

Tablica 22. Fitoakumulacijski koeficijenti pojedinih biljnih vrsta za kobalt (Co).

	Krasolika	Lucerna	Bijela djetelina	Zlatošipka	Maslačak	Uskolisni trputac	Crni gavez
Lokacija 1a	< DL	-	< DL	< DL	< DL	-	-
Lokacija 1b	< DL	-	< DL	< DL	< DL	-	-
Lokacija 2	< DL	-	-	< DL	-	-	< DL
Lokacija 3	< DL	-	-	< DL	-	-	-
Lokacija 4	-	< DL	-	-	-	-	-
Lokacija 5	< DL	-	< DL	-	< DL	< DL	-
Lokacija 6	< DL	-	-	< DL	-	-	-

S obzirom da su dobivene vrijednosti akumulacije kobalta u ispitivanim biljkama na svim ispitivanim lokacijama (Tablica 22) ispod razine detekcijskog limita instrumenta nije bilo moguće dobiti mjerljive vrijednosti fitoakumulacijskih potencijala za kobalt.

#### 4.2.2.6. Fitoakumulacijski koeficijent za krom (Cr)

Iznosi fitoakumulacijskog koeficijenta (FAC) za krom, ovisno o lokaciji i biljnoj vrsti, prikazani su u nastavku (Tablica 23).

Tablica 23. Fitoakumulacijski koeficijenti pojedinih biljnih vrsta za krom (Cr).

	Krasolika	Lucerna	Bijela djetelina	Zlatošipka	Maslačak	Uskolisni trputac	Crni gavez
Lokacija 1a	0,80	-	0,14	0,03	0,13	-	-
Lokacija 1b	0,03	-	0,08	0,01	< DL	-	-
Lokacija 2	0,17	-	-	< DL	-	-	0,003
Lokacija 3	0,07	-	-	0,03	-	-	-
Lokacija 4	-	0,02	-	-	-	-	-
Lokacija 5	0,02	-	0,01	-	0,01	< DL	-
Lokacija 6	0,04	-	-	0,32	-	-	-
Prosječni FAC	0,19	0,02	0,08	0,08	0,05	-	0,003

Iz vrijednosti fitoakumulacijskog koeficijenta može se iščitati kako najveću sposobnost akumuliranja kroma ima krasolika, a najmanju biljke uskolisni trputac i crni gavez.

#### 4.2.2.7. Fitoakumulacijski koeficijent za mangan (Mn)

Iznosi fitoakumulacijskog koeficijenta (FAC) za mangan, ovisno o lokaciji i biljnoj vrsti, prikazani su u nastavku (Tablica 24).

Tablica 24. Fitoakumulacijski koeficijenti pojedinih biljnih vrsta za mangan (Mn).

	Krasolika	Lucerna	Bijela djetelina	Zlatošipka	Maslačak	Uskolisni trputac	Crni gavez
Lokacija 1a	< DL	-	< DL	< DL	< DL	-	-
Lokacija 1b	< DL	-	< DL	< DL	< DL	-	-
Lokacija 2	< DL	-	-	< DL	-	-	< DL
Lokacija 3	< DL	-	-	< DL	-	-	-
Lokacija 4	-	< DL	-	-	-	-	-
Lokacija 5	< DL	-	< DL	-	< DL	< DL	-
Lokacija 6	< DL	-	-	< DL	-	-	-

S obzirom da su dobivene vrijednosti akumulacije mangana u ispitivanim biljkama na svim ispitivanim lokacijama (Tablica 24) ispod razine detekcijskog limita instrumenta nije bilo moguće dobiti mjerljive vrijednosti fitoakumulacijskih potencijala za mangan.

#### 4.2.2.8. *Fitoakumulacijski koeficijent za nikal (Ni)*

Iznosi fitoakumulacijskog koeficijenta (FAC) za nikal, ovisno o lokaciji i biljnoj vrsti, prikazani su u nastavku (Tablica 25).

Tablica 25. Fitoakumulacijski koeficijenti pojedinih biljnih vrsta za nikal (Ni).

	Krasolika	Lucerna	Bijela djetelina	Zlatošipka	Maslačak	Uskolisni trputac	Crni gavez
Lokacija 1a	0,22	-	0,04	0,40	0,11	-	-
Lokacija 1b	0,03	-	< DL	0,13	< DL	-	-
Lokacija 2	0,01	-	-	0,04	-	-	< DL
Lokacija 3	0,03	-	-	0,06	-	-	-
Lokacija 4	-	0,01	-	-	-	-	-
Lokacija 5	< DL	-	< DL	-	0,07	< DL	-
Lokacija 6	0,02	-	-	0,02	-	-	-
Prosječni FAC	0,05	0,01	0,01	0,13	0,06	-	-

Iz vrijednosti fitoakumulacijskog koeficijenta može se iščitati kako najveću sposobnost akumuliranja nikla ima zlatošipka, a najmanju biljke uskolisni trputac i crni gavez.

#### 4.2.2.9. *Fitoakumulacijski koeficijent za olovo (Pb)*

Iznosi fitoakumulacijskog koeficijenta (FAC) za olovo, ovisno o lokaciji i biljnoj vrsti, prikazani su u nastavku (Tablica 26).

Tablica 26. Fitoakumulacijski koeficijenti pojedinih biljnih vrsta za olovo (Pb).

	Krasolika	Lucerna	Bijela djetelina	Zlatošipka	Maslačak	Uskolisni trputac	Crni gavez
Lokacija 1a	< DL	-	0,006	0,002	0,014	-	-
Lokacija 1b	0,003	-	0,009	0,004	< DL	-	-
Lokacija 2	< DL	-	-	0,006	-	-	< DL
Lokacija 3	0,007	-	-	< DL	-	-	-
Lokacija 4	-	0,006	-	-	-	-	-
Lokacija 5	0,002	-	< DL	-	0,004	0,002	-
Lokacija 6	0,009	-	-	< DL	-	-	-
Prosječni FAC	0,003	0,006	0,004	0,002	0,005	0,002	-

Iz vrijednosti fitoakumulacijskog koeficijenta može se iščitati kako sve biljke imaju malu sposobnost akumuliranja olova, od kojih najveću ima lucerna, a najmanju crni gavez.

#### 4.2.2.10. Fitoakumulacijski koeficijent za željezo (Fe)

Iznosi fitoakumulacijskog koeficijenta (FAC) za željezo, ovisno o lokaciji i biljnoj vrsti, prikazani su u nastavku (Tablica 27).

Tablica 27. Fitoakumulacijski koeficijenti pojedinih biljnih vrsta za željezo (Fe).

	Krasolika	Lucerna	Bijela djetelina	Zlatošipka	Maslačak	Uskolisni trputac	Crni gavez
Lokacija 1a	0,010	-	0,009	0,007	0,013	-	-
Lokacija 1b	0,002	-	0,008	0,003	0,008	-	-
Lokacija 2	0,003	-	-	0,001	-	-	0,003
Lokacija 3	0,008	-	-	0,004	-	-	-
Lokacija 4	-	0,002	-	-	-	-	-
Lokacija 5	0,004	-	0,004	-	0,010	0,003	-
Lokacija 6	0,004	-	-	0,006	-	-	-
Prosječni FAC	0,005	0,002	0,007	0,004	0,010	0,003	0,003

Iz vrijednosti fitoakumulacijskog koeficijenta može se iščitati kako najveću sposobnost akumuliranja nikla ima maslačak, zatim bijela djetelina, a najmanju lucerna.

#### 4.2.2.11. Fitoakumulacijski koeficijent za živu (Hg)

Iznosi fitoakumulacijskog koeficijenta (FAC) za živu, ovisno o lokaciji i biljnoj vrsti, prikazani su u nastavku (Tablica 28).

Tablica 28. Fitoakumulacijski koeficijenti pojedinih biljnih vrsta za živu (Hg).

	Krasolika	Lucerna	Bijela djetelina	Zlatošipka	Maslačak	Uskolisni trputac	Crni gavez
Lokacija 1a	0,72	-	0,69	1,24	0,95	-	-
Lokacija 1b	1,49	-	1,87	1,01	1,32	-	-
Lokacija 2	0,59	-	-	0,65	-	-	0,49
Lokacija 3	0,81	-	-	0,78	-	-	-
Lokacija 4	-	1,38	-	-	-	-	-
Lokacija 5	0,51	-	0,47	-	0,40	0,47	-
Lokacija 6	1,22	-	-	1,27	-	-	-
Prosječni FAC	0,89	1,38	1,01	0,99	0,89	0,47	0,49

Iz vrijednosti fitoakumulacijskog koeficijenta može se iščitati kako najveću sposobnost akumuliranja žive ima lucerna, zatim bijela djetelina, a najmanju biljke uskolisni trputac i crni gavez.

Prema gore navedenim rezultatima ispitivanja fitoakumulacijskog koeficijenta za 7 različitih biljnih vrsta na ukupno 7 lokacija, vidljivo je kako najveću sposobnost akumulacije ispitivanih teških metala imaju biljke maslačak i krasolika, zatim bijela djetelina te lucerna i zlatošipka za svega dva do tri ispitivana teška metala, dok su najmanji akumulacijski potencijal pokazale biljke crni gavez te uskolisni trputac.

Jedine srednje vrijednosti FAC-a koje premašuju 1 temeljem ovog istraživanja su dobivene za sljedeće biljke, metale i lokacije:

- maslačak, kadmij (Cd), Lokacija 1a i Lokacija 1b;
- lucerna, živa (Hg), Lokacija 4;
- bijela djetelina živa (Hg), Lokacija 1b.

No, valja ipak zaključiti da osim ovih vrijednosti koeficijenta i ostale biljke u velikoj mjeri pokazuju fitoakumulacijski kapacitet za akumuliranjem pojedinih teških metala s vrijednostima od 0,5 do 1 te se kao takve mogu iskorištavati kao fitoakumulatori s obzirom na to da se radi o čestim samoniklim vrstama karakterističnim za istraživana područja uz obalu rijeke Drave. Uklanjanje i monitoring teških metala pomoću biljnih vrsta koje su na temelju ovoga istraživanja pokazale prihvatljiva fitoremedijacijska svojstva može se odvijati uz minimalnu intervenciju čovjeka, osim kod postupaka uzorkovanja i bilježenja rezultata, kao i periodične košnje područja uz adekvatno zbrinjavanje otkosa, odnosno biljnog materijala s akumuliranim metalima.

## 5. ZAKLJUČAK

Temeljni cilj ovoga rada, u okviru kojeg je određivan sadržaj teških metala u tlu uz tok rijeke Drave istraživanog područja, je ostvaren. Zahvaljujući rezultatima dobivenim u ovom radu ustanovljeno je značajno onečišćenje tla teškim metalima na gotovo svim lokacijama.

Primjerice, na Lokaciji 5. koja je udaljena 100-tinjak metara od same rijeke u obližnjem šumskom području, zabilježene su najviše koncentracije svih ispitivanih teških metala u odnosu na ostale lokacije na kojima je provedeno uzorkovanje, dok su na Lokaciji 6. zabilježene najniže koncentracije (vjerojatno zbog brana koje su spriječile plavljenje okolnih područja). Podaci dobiveni u istraživanju upućuju na povišene koncentracije Pb, Cd, Ni, Zn i Cu dok su koncentracije Cr i Hg unutar dozvoljenih graničnih koncentracija prema *Pravilniku* NN 09/14. S obzirom na dobivene rezultate, prije eksploatacije istraživanog područja u poljoprivredne svrhe, bilo bi ga uputno sanirati kako bi se sadržaj teških metala u tlu sveo na zakonom propisane granice (*Pravilnik* NN 09/14). Kao jedna od jeftinih i ekološki prihvatljivih, zelenih tehnologija nameće se fitoremedijacija pomoću samoniklih biljnih vrsta – fitoremedijatora teških metala, kao što su i neke od biljaka korištenih u ovom istraživanju za određivanje stupnja akumuliranosti teških metala, poput krasolike (*Erigeron annuus*), maslačka (*Taraxacum officinale*), bijele djeteline (*Trifolium repens*) te lucerne (*Medicago sativa* L.) i zlatošipke (*Solidago*), koje uobičajeno rastu na ovakvom tipu staništa. S obzirom da se na istraživanom području uglavnom nalaze poljoprivredne površine, kao fitoremedijatori se mogu koristiti i kultivirane biljne vrste, ovisno o financijskoj isplativosti korištenja istih za takve namjene. Pri tome treba voditi računa o sprječavanju ulaska teških metala u hranidbene lance i zbrinjavanju otkosa. Biljke korištene u ovim postupcima se nakon žetve uništavaju, najčešće spaljivanjem te se njihov pepeo odlaže na posebna odlagališta. Nastali pepeo je zanimljiv i vrijedan resurs iz kojeg bi se mogli oporabiti metali tehnologijom fitorudarenja postupcima ekstrakcije.

Područja slična lokacijama koje su bile predmet ovoga istraživanja trebala bi biti pod monitoringom kako bi se omogućio kontinuiran uvid trenda kretanja koncentracija ovih toksičnih metala korištenjem biljaka-fitoakumulatora kao indikatora razine onečišćenja.

## 6. ZAHVALE

Najljepše zahvaljujemo mentoru doc. dr. sc. Dinku Vujeviću koji nam je svojim konstruktivnim savjetima pomogao kod oblikovanja ideje i same izrade ovoga rada. Veliko hvala na dostupnosti i susretljivosti te podršci. Zahvaljujemo i doc.dr.sc. Zvezdani Stančić na stručnom doprinosu u izradi rada. Posebnu zahvalnost na sugestijama lokacija za uzorkovanje iskazujemo gospodinu Emilu Flajšmanu, dipl. ing. biol., iz tvrtke Hrvatske vode te mr. sc. Hrvoju Stunkoviću, dipl. ing. agr., iz Ministarstva zaštite okoliša i prirode, Republike Hrvatske. Slobodni smo zahvaliti i kolegi Saši Zavrtniku iz Laboratorija za geokemiju okoliša, Geotehničkog fakulteta na svesrdnom angažmanu oko određivanja koncentracije teških metala u prikupljenim uzorcima.

## 7. POPIS LITERATURE

- [1] Singh, O. V., Labana, S., Pandey, G., Budhiraja, R., Jain, R. K., Phytoremediation: an overview of metallion decontamination from soil. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 61 (2003) 405-412.
- [2] Mertz, W., The essential trace elements. *Science*, 213 (1981) 1332–1338.
- [3] Mudipalli, A., Metals (micro nutrients or toxicants) and global health. *Indian Journal of Medical Research*, 128 (2008) 331–334.
- [4] Baker, A. J. M., Brooks, R. R., Terrestrial higher plants which hyper accumulate metallic elements - Review of their distribution, ecology and phytochemistry. *Biorecovery*, 1 (1989) 81-126.
- [5] WHO. Health and environment in sustainable development, Geneva: WHO. 1997.
- [6] <http://hr.wikipedia.org/wiki/Arsen> [19.2.2015]
- [7] Bošnjir J., Čulig J.: Metali i polumetali u okolišu, Zdravstveno veleučilište Zagreb, 2005. (str. 1.-5., 11.-12., 24.-52.)
- [8] Halamić, J., Miko, S. (2009), Geokemijski atlas Republike Hrvatske, Hrvatski geološki institut, Zagreb
- [9] <http://hr.wikipedia.org/wiki/Kadmij> [19.2.2015]
- [10] Narodne novine (2014), Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja NN 09/14 [www.nn.hr](http://www.nn.hr) [24.3.2015]
- [11] Alfonsson E. (1994) Avesta Sheffi eld Corrosion Handbook for Stainless Steels, Stainless steels for the Food Processing Industries. ISBN 91-630-2122-6., str. 9–17.
- [12] <http://www.ekoforumzenica.ba/pdf/teski%20metali%20u%20biljkama%20ZENICA.pdf> [19.2.2015]
- [13] <http://hr.wikipedia.org/wiki/Krom> [19.2.2015]
- [14] [http://hr.wikipedia.org/wiki/Bakar\\_%28element%29](http://hr.wikipedia.org/wiki/Bakar_%28element%29) [19.2.2015]
- [15] <http://hr.wikipedia.org/wiki/Željezo> [21.2.2015]
- [16] <http://hr.wikipedia.org/wiki/Živa> [21.2.2015]
- [17] <http://hr.wikipedia.org/wiki/Mangan> [27.02.2015]
- [18] <http://hr.wikipedia.org/wiki/Nikal> [21.2.2015]
- [19] [http://hr.wikipedia.org/wiki/Olovo\\_%28element%29](http://hr.wikipedia.org/wiki/Olovo_%28element%29) [15. 3.2015]
- [20] <http://hr.wikipedia.org/wiki/Cink> [17.3.2015]
- [21] Alkorta, I., Hernández-Allica, J., Becerril, J., Amezaga, I., Albizu, I., Garbisu, C., Recent findings on the phytoremediation of soils contaminated with environmentally toxic



- heavy metals and metalloids such as zinc, cadmium, lead, and arsenic. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 3 (2004) 71–90.
- [22] Đuroković Z., Biondić D., Sitar S., (2012): Poplave i obrana od poplava u Republici Hrvatskoj i uloga i značenje glavnog centra obrane od poplava, Okrugli stol Vukovar, Vukovar, str. 9-22.
- [23] Slukan Altić, M., (2003): Povijest regulacije drave ;znanstveni rad; Institut društvenih znanosti Ivo Pilar Zagreb
- [24] Obadić, I., Međudnos ljudi i rijeke Drave na području Varaždinske Podravine u novom vijeku, Radovi Zavoda za znanstveni rad HAZU Varaždin, 18 (2007) 301-325.
- [25] Bekić, D.; Sekovanić, L.; Mioč A.; Kerin, I.: (2013) Propagation of 2012 flood wave through HPP system on the river Drava, 24. Mišičev vodarski dan, str. 40-48.
- [26] Radić Lakoš T., Radačić M., 2010. Upotreba hiperakumulatora teških metala u remedijaciji onečišćenog tla, Transport i suvremeni uslovi poslovanja, Drašković, Danislav (ur.).Travnik : Fakultet za privrednu i tehničku logistiku Travnik; 335-342.
- [27] Ilić P., Pajević S., Matavulj M., Tepić S., Maksimović T., 2006. Specifičnost akvatičnih makrofita u akumulaciji teških metala; Stručni rad, Prvi međunarodni kongres „Ekologija, zdravlje, rad, sport“ Zbornik radova: 89-93. Banja Luka
- [28] Ovečka M., Takáč T., Managing heavy metal toxicity stress in plants: Biological and biotechnological tools, Biotechnology Advances, 32 (2014) 73-86.
- [29] LI Ming, WU Jie-chun, LI li-qin, Absorption and accumulation of heavy metals by plants in Poyang lake wetlands. Journal of Argo-Environment Science, 6 (2008) 2413-2418.
- [30] Zhang, Z.G., Yao, D. X., Zheng, Y. H., Gao, L. M. The phytoremediation potential of six composite plants to soil pollution of heavy metal in coal mine collapse and reclaimed area. Meitan Xuebao. 35 (2010) 1742-1747.
- [31] <http://www.agroklub.com/sortna-lista/krmno-bilje/lucerna-57/> [2.3.2015.]
- [32] Al-Rashdi T. T., Sulaiman H., Bioconcentration of Heavy Metals in Alfalfa (*Medicago sativa*) from Farm Soils around Sohar Industrial Area in Oman. APCBEE Procedia, 5 (2013) 271-278
- [33] J. R. Peralta, J. L. Gardea-Torresdey, K. J. Tiemann, E. Gomez, S. Arteaga, E. Rascon, J. G. Parsons Uptake and Effects of Five Heavy Metals on Seed Germination and Plant Growth in Alfalfa (*Medicago sativa* L.). Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 66 (2001) 727-734.

- [34] Malenica Z; Proizvodnja i korištenje bijele djeteline (*Trifolium repens* L.), Završni rad, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu; Zagreb 2010
- [35] Bidar G1., Pruvot C., Garçon G., Verdin A., Shirali P., Douay F., Seasonal and annual variations of metal uptake, bioaccumulation, and toxicity in *Trifolium repens* and *Lolium perenne* growing in a heavy metal-contaminated field. *Environmental science and pollution research international*, 16 (2009) 42-53
- [36] Štefanić, E; Puškadija, Z. Zlatošipka - *solidago gigantea* aiton - značajna paša baranjskih pčelara, Zbornici referata, 2. Pčelarski dani, 2005., Pčelarski savez Vukovarsko-srijemske županije
- [37] Johnson, R.H., Hull-Sanders, HM, Meyer, G.A., 2007. Comparison of foliar terpenes between native and invasive *Solidago gigantea*. *Biochemical Systematics and Ecology*, 35 (2007) 821-830.
- [38] Muhamed I., Puschenreiter M., Wanzel W., Cadmium and Zn availability as affected by pH manipulation and its assessment by soil extraction, DGT and indicator plants. *Science of The Total Environment* 416 (2012) 490–500.
- [39] <http://hr.wikipedia.org/wiki/Masla%C4%8Dak> [5.2.2015.]
- [40] Bini, C., Wahsha, M., Fontana, S., Maleci L., Effects of heavy metals on morphological characteristics of *Taraxacum officinale* Web growing on mine soils in NE Italy, *Journal of Geochemical Exploration*. 123 (2012) 101-108.
- [41] <http://www.zzjzpgz.hr/nzl/36/trputac.htm> [5.2.2015.]
- [42] Pollard A. J., Diversity of metal tolerances in *Plantago lanceolata* L. From the southeastern united states. *New Phytologist* 86 (1980) 109-117.
- [43] Nadgórska-Socha, A., Ptasinski, B., Kita, A. Heavy metal bioaccumulation and antioxidative responses in *Cardaminopsis arenosa* and *Plantago lanceolata* leaves from metalliferous and non-metalliferous sites: a field study. *Ecotoxicology*, 22 (2013) 1422-1434.
- [44] <http://hr.wikipedia.org/wiki/Gavez> [3.4.2015.]
- [45] Chin, L., Leung, D.W., Harry Taylor, H., Lead chelation to immobilised *Symphytum officinale* L. (comfrey) root tannins. *Chemosphere*, 76 (2009) 711-715.
- [46] Teuchies J., Jacobs S., Oosterlee L., Bervoets L., Meire P., Role of plants in metal cycling in a tidal wetland: Implications for phytoremediation. *Science of the Total Environment*, 445-446 (2013) 146-154.

- [47] Soil quality – determination of particle size distribution in mineral soil material – Method by sieving and sedimentation; FAO, 2006: Guidelines for soil description, Fourth edition, FAO, Rome, pp 109.
- [48] Vukadinović, V. i Lončarić, Z. (1998): Ishrana bilja, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek
- [49] Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F. J. (1999), Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb

## SAŽETAK

Dino Bosilj, Igor Tošić, Davor Zemljak, UTJECAJ POPLAVA NA ONEČIŠĆENJE OKOLIŠA TEŠKIM METALIMA UZ TOK RIJEKE DRAVE

Razvojem industrije, poljoprivrede, prometa i urbanizacije došlo je do pretjerane emisije teških metala u okoliš koji zbog svojstva bioakumulativnosti izražavaju svoje negativne učinke na okoliš i žive organizme u cjelini. U okviru ovog rada istražena je prisutnost pojedinih teških metala u uzorcima tla i biljaka na području sjeverozapadne Hrvatske, uz tok rijeke Drave. U svrhu utvrđivanja stvarne prisutnosti akumuliranih teških metala na obalnom području rijeke Drave u travnju 2014. godine pristupilo se prikupljanju uzoraka tla i biljaka na ukupno sedam lokacija na području Varaždinske županije. Ta područja su povremeno izložena poplavama zbog izlivanja rijeke Drave i nanosa mulja onečišćenog teškim metalima koji su u rijeku dospjeli kao posljedica antropogenih i prirodnih procesa. U uzorcima biljaka i tla određene su koncentracije arsena (As), bakra (Cu), kadmija (Cd), kroma (Cr), kobalta (Co), cinka (Zn), željeza (Fe), mangana (Mn), nikla (Ni), olova (Pb) i žive (Hg). Dobiveni rezultati ukazuju da na pojedinim lokacijama koncentracije nekih teških metala premašuju zakonom propisane maksimalno dopuštene koncentracije (MDK). Lokacije na kojima je zabilježeno prekoračenje MDK za kadmij, olovo i cink su 1a., 1b., 2., 3., 4. i 5. Na svim lokacijama zabilježeno je prekoračenje MDK za bakar i nikel. Na niti jednoj lokaciji nije zabilježeno prekoračenje MDK za krom i živu.

***Ključne riječi:*** teški metali, onečišćenje, poplave, rijeka Drava, fitoakumulacija

## SUMMARY

Dino Bosilj, Igor Tošić, Davor Zemljak, THE INFLUENCE OF FLOODS ON ENVIRONMENTAL CONTAMINATION BY HEAVY METALS NEAR DRAVA RIVER

Development of industry, agriculture, traffic and urbanization caused excessive emissions of heavy metals into the environment due to the effect of bioaccumulation and express their negative consequences on the environment and living organisms in general. This paper investigates the presence of particular heavy metals in the samples of soil and plants in the northwestern Croatia, along Drava river. In order to determine the presence of accumulated heavy metals on the shore of Drava river the samples of soils were collected on the seven locations in Varaždin County. These areas are sometimes prone to flooding due to breakthrough of the Drava river and sediment sludge deposition which is contaminated by heavy metals as a result of anthropogenic and natural processes. In the samples of soil and plants the concentrations of arsenic (As), copper (Cu), cadmium (Cd), chromium (Cr), cobalt (Co), zinc (Zn), iron (Fe), manganese (Mn), nickel (Ni), lead (Pb) and mercury (Hg) were determined. The results indicate that in the most locations, the concentrations of particular heavy metals exceed maximal allowed concentrations (MAC) prescribed by the law. The over exceeding of MAC values was recorded for cadmium, lead and zinc on locations 1a., 1b., 2., 3., 4. and 5. On all other locations the over exceeding of cuprum and nickel was noticed. On any of investigated location the over exceeding of MAC values for chromium and mercury was not observed.

**Key words:** heavy metals, contamination, floods, Drava river, phytoaccumulation

## ŽIVOTOPISI

Zovem se Dino Bosilj. Rođen sam 16. rujna 1993. godine u Varaždinu. Pohađao sam Osnovnu školu u Beletinecu te sam nakon toga upisao Graditeljsku, prirodoslovnu i rudarsku školu u Varaždinu, smjer prehrambeni tehničar. Student sam treće godine preddiplomslog studija Inženjerstvo okoliša na Geotehničkom fakultetu u Varaždinu, Sveučilišta u Zagrebu gdje ću steći znanja i vještine vezane uz upravljanje i zaštitu okoliša. Položio sam sve ispite prve i druge godine te zimskog semestra treće akademske godine preddiplomskog studija s prosjekom 4,7. Od ove godine radim na fakultetu kao demonstrator iz kolegija Geodezija. Za sljedeću akademsku godinu izabran sam u Studentski zbor Geotehničkog fakulteta u Varaždinu. U sklopu znanstvenih projekata koji se provode na Geotehničkom fakultetu, sudjelovao sam na terenskom i laboratorijskom dijelu istraživanja projekta pod nazivom „Remedijacija tla onečišćenog naplavnim riječnim muljem pomoću biljaka“.

Zovem se Igor Tošić. Rođen sam 25. rujna 1992. godine u Varaždinu. Trenutno sam student prve godine diplomskog studija Geoinženjerstvo, smjer Hidrotehnika, Geotehničkog fakulteta u Varaždinu. Dobitnik sam Dekanovog priznanja za postignuti uspjeh na preddiplomskom studiju u ak. god. 2013./14. U sklopu znanstvenih projekata koji se provode na Geotehničkom fakultetu, sudjelovao sam na terenskom i laboratorijskom dijelu istraživanja projekta pod nazivom „Remedijacija tla onečišćenog naplavnim riječnim muljem pomoću biljaka“. Aktivno sam sudjelovao na Međunarodnom znanstveno-stručnom simpoziju: Uloga komunikacija u gospodarenju otpadom, koji se u ožujku ove godine održao u Zadru.

Zovem se Davor Zemljak i rođen sam 10. lipnja 1993. u Koprivnici. Pohađao sam osnovnu školu Vladimir Nazor u Križevcima. Godine 2008. upisao sam geološki smjer u Graditeljskoj i prirodoslovnoj školi Varaždin. Sva četiri razreda završio sam s odličnim uspjehom. Nakon položene državne mature, u akademskoj godini 2012/2013. upisao sam prvu godinu preddiplomskog studija Inženjerstvo okoliša na Geotehničkom fakultetu, Sveučilišta u Zagrebu, u Varaždinu. Dobitnik sam stipendije Koprivničko-križevačke županije. Ove godine završavam preddiplomski studij Inženjerstvo okoliša te namjeravam nastaviti isti na Geotehničkom fakultetu, Sveučilišta u Zagrebu, u Varaždinu. U sklopu znanstvenih projekata koji se provode na Geotehničkom fakultetu, sudjelovao sam na terenskom i laboratorijskom

dijelu istraživanja projekta pod nazivom „Remedijacija tla onečišćenog naplavnim riječnim muljem pomoću biljaka“.