



Sveučilište u Zagrebu
GEOTEHNIČKI FAKULTET

Mijo Košić, Nikolina Habulan, Valentina Filipašić

**Određivanje mase teških metala koju je moguće ukloniti
fitoremedijacijom pomoću čestih samoniklih biljaka sa zelenih
površina grada Varaždina**

Zagreb, 2016

Ovaj rad je izrađen na Grotehničkom fakultetu u Varaždinu pod vodstvom doc. dr. sc. Zvezdane Stančić i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2015./2016.

Sadržaj

1. UVOD.....	5
2. CILJEVI RADA	3
3. OBJEKTI ISTRAŽIVANJA	4
3.1. Teški metali.....	4
3.1.1. Bakar (Cu).....	4
3.1.2. Cink (Zn).....	5
3.1.3. Kadmij (Cd)	6
3.1.4. Mangan (Mn)	7
3.1.5. Nikal (Ni)	9
3.1.6. Olovo (Pb).....	10
3.1.7. Željezo (Fe).....	11
3.2. Biljne vrste	13
3.2.1. Maslačak	13
3.2.2. Uskolisni trputac.....	14
3.2.3. Bijela djetelina	15
4. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA.....	17
4.1. Postaja 1	18
4.2. Postaja 2	19
4.3. Postaja 3	19
4.4. Postaja 4	20
4.5. Postaja 5	21
4.6. Postaja 6	21
4.7. Postaja 7	22
4.8. Postaja 8	23
4.9. Postaja 9	23
4.10. Postaja 10	24
4.11. Postaja 11	25
4.12. Postaja 12	25
4.13. Postaja 13	26
4.14. Postaja 14	27

4.15. Postaja 15	27
4.16. Postaja 16	28
5. FITOREMEDIJACIJA	29
6. METODE RADA.....	31
6.1. Sakupljanje biljnog materijala za određivanje mase teških metala koju je moguće ukloniti sa zelenih gradskih površina pomoću maslačka, uskolisnog trputca i bijele djeteline	31
6.2. Laboratorijske analize određivanja teških metala u tlu i biljnom materijalu,teksture tla, udjela humusa i pH vrijednosti tla	33
6.3. Određivanje stupnjeva onečišćenja tla	34
6.4. Izračunavanje fitoakumulacijskih faktora	35
6.5. Određivanje mase teških metala koju je moguće ukloniti pomoću maslačka, uskolisnog trputca i bijele djeteline	35
7. REZULTATI.....	37
7.1. Vrijednosti teških metala u tlu i stupnjevi onečišćenja tla teškim metalima	37
7.2. Vrijednosti teških metala u biljkama	44
7.2.1. Vrijednosti teških metala izmjerene u uzorcima maslačka (<i>Taraxacum officinale</i> agg.)	44
7.2.2. Vrijednosti teških metala izmjerene u uzorcima uskolisnog trputca (<i>Plantago lanceolata</i> L.).....	46
7.2.3. Vrijednosti teških metala izmjerene u uzorcima bijele djeteline (<i>Trifolium repens</i> L.).....	48
7.3. Fitoakumulacijski faktori	49
7.3.1. Fitoakumulacijski faktori maslačka (<i>Taraxacum officinale</i> agg.) za pojedine teške metale	49
7.3.2. Fitoakumulacijski faktori uskolisnog trputca (<i>Plantago lanceolata</i> L.) za pojedine teške metale.....	51
7.3.3. Fitoakumulacijski faktori bijele djeteline (<i>Trifolium repens</i> L.) za pojedine teške metale	52
7.4. Masa teških metala koja se može ukloniti fitoremedijacijom.....	53
8. RASPRAVA.....	61
9. ZAKLJUČCI	64
10. ZAHVALE	67
11. LITERATURA.....	68
12. SAŽETAK.....	71
13. SUMMARY	72

1. UVOD

Jedan od najvećih problema današnjice jest zagađenje okoliša. Ono raste iz dana u dan i nanosi štetu živim organizmima. Onečišćenje i/ili zagađenje tla rezultat je emisija u industrijskim područjima, izgaranja fosilnih goriva, neadekvatno zbrinutog otpada, kiselih kiša, zagađene vode, primjene umjetnih gnojiva i pesticida u poljoprivredi, izlivanja ili curenja kemikalija iz nadzemnih ili podzemnih spremnika te drugih antropogenih aktivnosti (Halamić i Miko, 2009; Kisić, 2012). Štetne tvari uključuju teške metale, ugljikovodike, herbicide, pesticide i klorirane ugljikovodike (Kisić, 2012).

Teški metali jedni su od najgorih zagađivača današnjice (Adriano, 2001; Sherameti i Varma, 2010). Predstavljaju prijetnju za ljudsko zdravlje (Sarkar, 2002). Iako se koriste tisućama godina, njihovi štetni utjecaji na čovjeka postaju izraženiji početkom 20. stoljeća kada započinje razvoj teške industrije i prometa. Onečišćenje teškim metalima još i danas naglo raste u nekim dijelovima svijeta, posebice u manje razvijenim zemljama. Među teškim metalima glavna prijetnja za zdravlje ljudi su kadmij i olovo (Järup, 2003). Kadmij se u okoliš najviše ispušta putem teške industrije, baterija i opušaka; dok se olovo ispušta preko benzina, raznih boja i lakova (Järup, 2003).

Svrha sanacije onečišćenog tla je zaštita ljudskog zdravlja i okoliša. Svaka sanacija je podložna nizu regulatornih zahtjeva, a može se temeljiti na procjenama ljudskog zdravlja i ekoloških rizika (Martin i Ruby, 2004). Danas su poznate različite sanacijske metode (Kisić, 2013; Krešić i sur., 2000).

Fitoremedijacija je jedna od mogućih sanacijskih metoda koja se još naziva i zelena sanacija, a može se definirati kao „*in situ*“ sanacijska metoda koja koristi biljke i povezane mikrobe, izmjenu i dopunu tla te agronomske tehnike za uklanjanje teških metala iz tla (Ali i sur., 2013; Helmisaari i sur., 2007; Morel i sur., 2006; Suresh i Ravishankar, 2004). Fitoremedijacija je još uvijek relativno nova tehnologija. Međutim, uspješno je testirana na mnogim mjestima diljem svijeta s mnogo različitih vrsta onečišćivala i u kombinaciji s drugim metodama sanacije (Kisić, 2013).

Fitoekstrakcija ili fitoakumulacija je naziv za proces u kojem biljke pomoću korijena unose metale iz onečišćenog tla i spremaju ih svojim tkivima (Ali i sur., 2013; Bhargava i sur., 2012). Biljke koje se koriste za fitoremedijaciju trebaju biti otporne na teške metale, brzo rasti

s visokim prinosom biomase po jedinici površine, imati visoku sposobnost gomilanja teških metala u nadzemnim dijelovima, razgranat korijenski sustav i visok faktor bioakumulacije (Jadia i Fulekar, 2008; Rascio i Navari-Izzo, 2011).

2. CILJEVI RADA

Cilj ovog rada bio je odrediti koliko se teških metala bakra (Cu), cinka (Zn) kadmija (Cd), mangana (Mn), nikla (Ni), olova (Pb) i željeza (Fe) može ukloniti iz tla pomoću maslačka (*Taraxacum officinale* agg.), uskolisnog trputca (*Plantago lanceolata* L.) i bijele djeteline (*Trifolium repens* L.) sa zelenih gradskih površina redovitom košnjom.

3. OBJEKTI ISTRAŽIVANJA

3.1. Teški metali

Ovaj rad bazira se na određivanju teških metala u biljnom materijalu. Određeni su sljedeći teški metali:

- bakar (Cu),
- cink (Zn),
- kadmij (Cd),
- mangan (Mn) (prijelazni metal),
- nikal (Ni) (prijelazni metal),
- olovo (Pb),
- željezo (Fe) (prijelazni metal).

U daljnjem tekstu slijede opisi teških metala. Podaci su preuzeti iz sljedećeg izvora:

- Geokemijskog atlasa Republike Hrvatske (Halamić i Miko, 2009).

3.1.1. Bakar (Cu)

- Metal u pedosferi i litosferi

Bakar je halkofilni element u tragovima udružen s drugim prijelaznim elementima kao što su Cr, Fe, Ni, Co te As. U Zemljinoj se kori po učestalosti nalazi na 26. mjestu. U prirodi se najčešće nalazi u sulfidnim rudama (halkopirit, kovelit, halkozin i bornit), zatim u oksidnim (kuprit; Cu_2O) i u karbonatnim rudama (zeleni malahit i plavi azurit).

- Topljivost ili biodostupnost metala

Bakar je srednje mobilan. Mobilnost je uvjetovana prisutnošću humusne kiseline, organskih liganada, minerala glina i topivih karbonata. Njegova mobilnost u tlima jako ovisi o koncentraciji organskog ugljika i pH.

- Uloga u živim organizmima

Esencijalan je bioelement za biljke i životinje, ali otrovan u velikim koncentracijama za kralježnjake. Manje je otrovan za sisavce. Ljudi i svinje mogu podnijeti razmjerno velike koncentracije ovog elementa, dok su ovce i krave vrlo osjetljive na trovanje bakrom. Biljke podnose velike koncentracije Cu u tlu i to ako je tlo bogato organskim karbonatima.

- Antropogeni izvori onečišćenja okoliša metalom

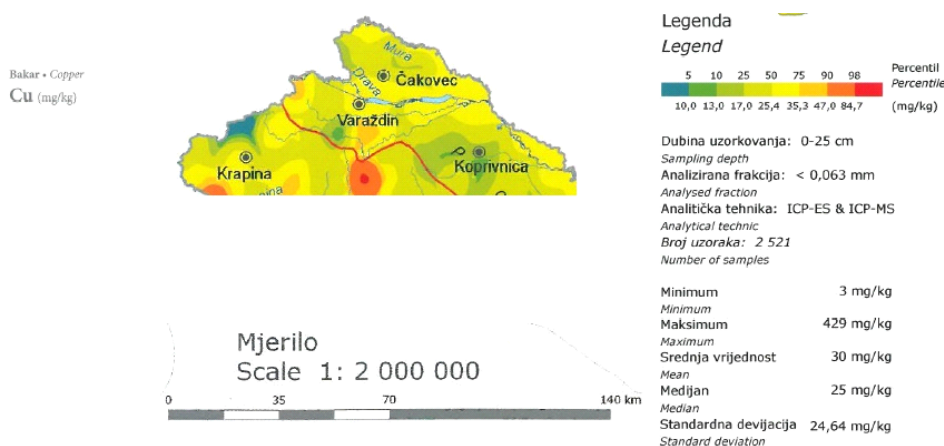
Bakar se unosi u okoliš procesima taljenja, industrijskom prašinom, otpadom i uporabom kemikalija. Za uzgoj svinja koristi se CuSO_4 što može dovesti do povećanih koncentracija u tlima koja se tretiraju gnojivom s takovih svinjskih farmi.

- Koncentracije metala u tlima Hrvatske

Koncentracija bakra u tlima kreće se od 2 do 250 mg/kg sa srednjom vrijednošću oko 30 mg/kg.

- Koncentracije metala u tlima na području Varaždina i okolice

Na području našeg istraživanja (uža okolica Varaždina) koncentracija metala kreće se u rasponu od 25,4 do 35,3 mg/kg (Slika 1.).



Slika 1. Prikaz koncentracija bakra za područje Varaždina, izvor karte: Geokemijski atlas Hrvatske (Halamić i Miko, 2009)

3.1.2. Cink (Zn)

- Metal u pedosferi i litosferi

Cink je oksihalkofilan element u tragovima iz skupine prijelaznih elemenata. Po učestalosti u Zemljinoj kori zauzima 24. mjesto. U tlu, u mineralima i stijenkama, nalazimo ga u obliku sulfida (sfalerit, vurtzit), sulfata, karbonata, fosfata i hidratiziranih silikata.

- Topljivost ili biodostupnost metala

Cink je relativno mobilan pri manjim pH vrijednostima.

- Uloga u živim organizmima

Cink je esencijalan element u tragovima za sve organizme. Prisutan je u metalnim enzimima i proteinima. Općenito je njegova otrovnost mala (povećana koncentracija je umjereno otrovna za biljke, dok je za sisavce slabo otrovna). Ako je koncentracija cinka veća od 300 mg/kg onda se primjećuje smanjenje rasta biljaka.

- Antropogeni izvori onečišćenja okoliša metalom

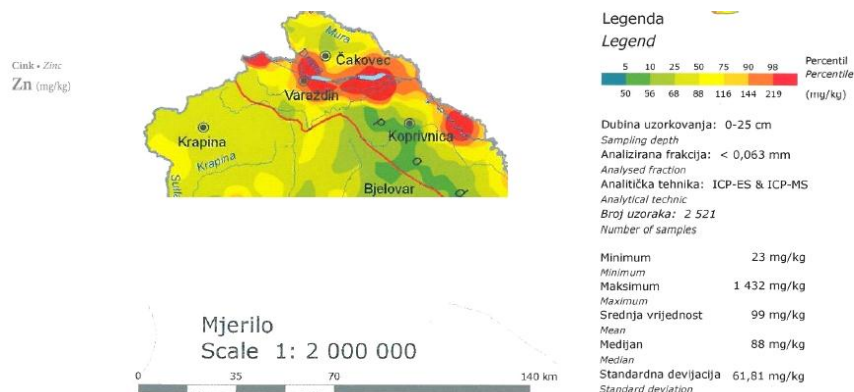
Cinkove se komponente iskorištavaju pri uzgoju svinja i pilića kako dodaci hrani. Raspršuje se u okoliš kroz pigmente boja, pocinčano željezo, baterije, otpadne vode, topionice, stara haldišta na obalama rijeka.

- Koncentracije metala u tlima Hrvatske

Koncentracije u tlu kreću se od 1 do 900 mg/kg (češće od 1 do 300 mg/kg) sa srednjom vrijednošću od 90 mg/kg.

- Koncentracije metala u tlima na području Varaždina i okolice

Koncentracija cinka na području Varaždina kreće se iznad 144 mg/kg (Slika 2.).



Slika 2. Prikaz koncentracija cinka za područje Varaždina, izvor karte: Geokemijski atlas Hrvatske (Halamić i Miko, 2009)

3.1.3. Kadmij (Cd)

- Metal u pedosferi i litosferi

Kadmij je rijedak halkofilni element u tragovima koji se nalazi na 65. mjestu po učestalosti u Zemljinoj kori. U prirodi, u mineralima i stijenama, pojavljuje kao sulfid ili karbonat (redoviti pratitelj cinkovih ruda).

- Topljivost ili biodostupnost metala

Mobilnost ovog elementa vrlo je mala i jako ovisi o pH-vrijednosti okoliša. Postojan je na utjecaj atmosferilija, otapa se u kiselinama.

- Uloga u živim organizmima

Esencijalan je za neke životinje (u vrlo malim količinama). Nije biogeni element te je otrovan za ljude i životinje. Neke biljke akumuliraju kadmij u korijenu. Tla s koncentracijom kadmija većom od 5 mg/kg rezultiraju manjim urodom. Pšenica, celer i mrkva akumuliraju kadmij, a krumpir ne.

- Antropogeni izvori onečišćenja okoliša metalom

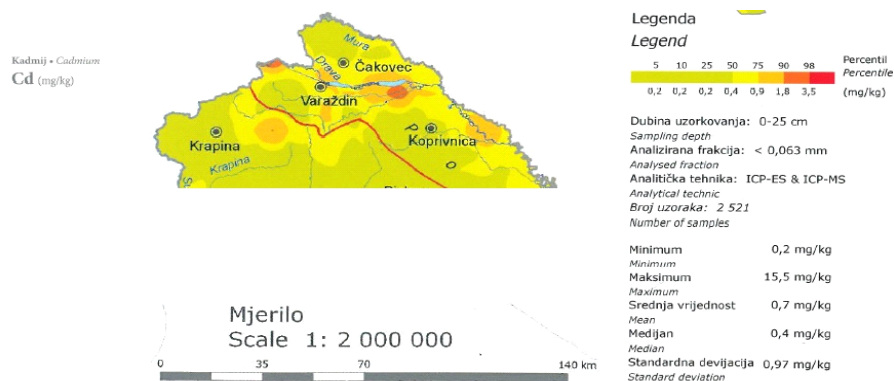
U okoliš kadmij dopijeva preko otpada, razgradnjom boja i zaštitnih sredstava.

- Koncentracije metala u tlima Hrvatske

Koncentracije kadmija u tlima Hrvatske kreće se u rasponu od 0,2 do 3,5 mg/kg, a srednja koncentracija u tlima Hrvatske iznosi 0,5 mg/kg. Tla s koncentracijama većim od 5 mg/kg uzrokuju smanjeni urod.

- Koncentracije metala u tlima na području Varaždina i okolice

Na području Varaždina i bliže okolice koncentracije kadmija kreću su u rasponu od 0,4 do 1,8 mg/kg. Povećane koncentracije u nizinskom području rijeke Drave povezane su s rudarskom aktivnošću u Sloveniji i Austriji (Slika 3.).



Slika 3. Prikaz koncentracija kadmija za područje Varaždina, izvor karte: Geokemijski atlas Hrvatske (Halamić i Miko, 2009)

3.1.4. Mangan (Mn)

- Metal u pedosferi i litosferi

Mangan je litofilni sporedni element, a kao prijelazni element blizak je skupini željeza. Prema učestalosti u Zemljinoj kori nalazi se na 12. mjestu. U prirodi, u mineralima i stijenama, mangan se pojavljuje u obliku oksida, hidroksida, karbonata, silikata.

- Topljivost ili biodostupnost metala

Mangan je mobilan samo u kiselo reducirajućem okolišu.

- Uloga u živim organizmima

Esencijalni je bioelement za većinu biljaka i životinja i praktički je neotrovan u normalnim uvjetima. Manjak mangana uzrokuje neplodnost kod sisavaca, a u većim koncentracijama je umjereno otrovan (nakuplja se u jetri i bubrezima). Nedostatak Mn u biljkama dovodi do poremećaja u rastu.

- Antropogeni izvori onečišćenja okoliša metalom

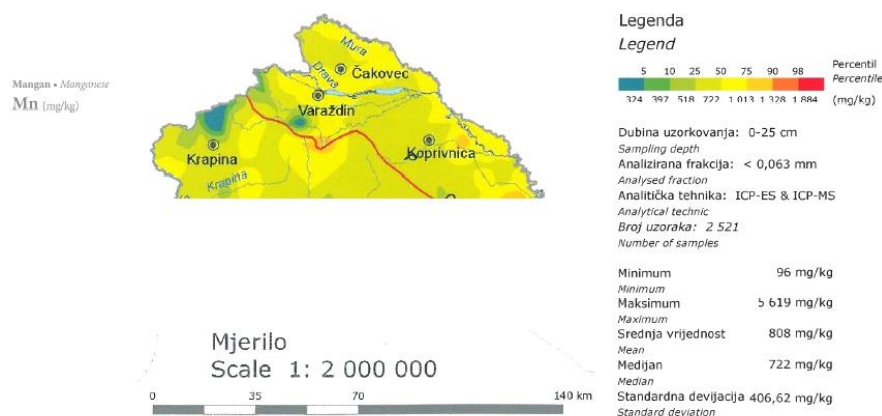
Onečišćenje okoliša manganom, osim šljakom, od manjeg je značaja.

- Koncentracije metala u tlima Hrvatske

Koncentracije mangana u tlu kreću se od 20 mg/kg do 1% sa srednjom vrijednošću oko 1000 mg/kg.

- Koncentracije metala u tlima na području Varaždina i okolice

Najveće koncentracije tog elementa izmjerene su na području Ivanšćice, što je vjerojatno povezano s rudnim pojavama tog elementa. Koncentracije mangana u Varaždinu i okolici kreću se u rasponu od 722 do 1013 mg/kg (Slika 4.).



Slika 4. Prikaz koncentracija mangana za područje Varaždina, izvor karte: Geokemijski atlas Hrvatske (Halamić i Miko, 2009)

3.1.5. Nikal (Ni)

- Metal u pedosferi i litosferi

Nikal je element u tragovima do sporedni element u skupini željeza sa siderofilnim, halkofilnim i litofilnim svojstvima. Prema zastupljenosti u Zemljinoj kori nalazi se na 23. mjestu. U prirodi, u mineralima i stijenama, pojavljuje se u obliku sulfida, sulfata, silikata, arsenida, arsenata.

- Topljivost ili biodostupnost metala

Nikal je relativno slabo pokretljiv radi jake tendencije adsorpcije na minerale glina i Fe-Mn-oksi-hidrokside.

- Uloga u živim organizmima

Nikal je za neke vrste esencijalni, a za neke ne-esencijalni element. Vrlo je otrovan za biljke u koncentracijama većim od 50 mg/kg. Velike koncentracije nikala otežavaju rast biljaka. Umjerenom je otrovan za sisavce. Fosfatna umjetna gnojiva povećavaju dostupnost nikala u tlu, dok vapnenačka i kalijeva umjetna gnojiva smanjuju njegovu dostupnost. Nedostatak nikla uzrokuje retardaciju tijekom rasta kod nekih životinja. Preko 70 biljnih vrsta akumuliraju nikal (orasi, kakao, kelj).

- Antropogeni izvori onečišćenja okoliša metalom

Onečišćenje okoliša tim metalom nastaje preko industrijske prašine, otpadom i otpadnim vodama.

- Koncentracije metala u tlima Hrvatske

Koncentracije nikla u tlima Hrvatske kreću se u rasponu od 5 do 500 mg/kg, a srednja koncentracija u tlima Hrvatske iznosi 40 mg/kg.

- Koncentracije metala u tlima na području Varaždina i okolice

Na području Varaždina koncentracije nikla u tlu su od 30 do 71,5 mg/kg (Slika 5.).



Slika 5. Prikaz koncentracija nikla za područje Varaždina, izvor karte: Geokemijski atlas Hrvatske (Halamić i Miko, 2009)

3.1.6. Olovo (Pb)

- Metal u pedosferi i litosferi

Olovo je oksifilan element u tragovima i po pojavljivanju u Zemljinoj kori je na 36. mjestu. U prirodi, u mineralima i stijenkama, pojavljuje se u stijenskim alumosilikatima uz glavni element kalij, a prekriven je s kalcijem. Olovo pokazuje sklonost prema organskoj materiji pa se nakuplja u ugljenu i crnim šejlovima.

- Topljivost ili biodostupnost metala

Mobilnost olova je mala, ograničena je s tendencijom k adsorpciji na Mn-Fe-oksi-hidrokside, minerale glina i netopivu organsku tvar, a olakšana je stvaranjem topivih organskih i anionskih kompleksa.

- Uloga u živim organizmima

Nije esencijalni element. Vrlo je otrovan za biljke i životinje.

- Antropogeni izvori onečišćenja okoliša metalom

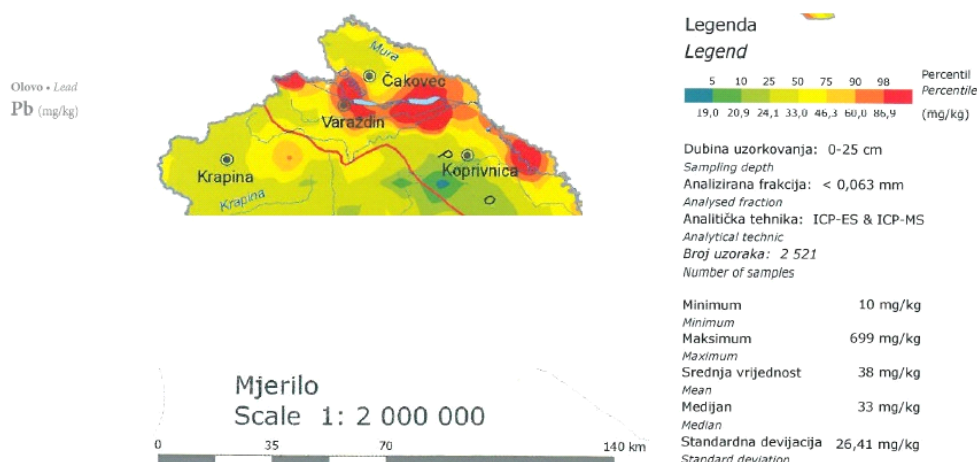
Jako je raspršenje olova u okoliš putem benzina, ugljena, otpada, zatim rudarenjem i radom talionica, preko muljeva iz pročištača, uporabom pigmenta, kemikalija, stabilizatora u plastici, akumulatora, sačme i olovnog stakla, a moguće je i preko umjetnih gnojiva.

- Koncentracije metala u tlima Hrvatske

Koncentracije u tlima kreću se od 2,6 do 83 mg/kg sa srednjom vrijednošću oko 14 mg/kg. Koncentracije veće od 100 mg/kg smatraju se anomalnim i upućuju na moguće onečišćenje.

- Koncentracije metala u tlima na području Varaždina i okolice

Na području Varaždina i bliže okolice koncentracije se kreću iznad 46,3 mg/kg (Slika 6.).



Slika 6. Prikaz koncentracija olova za područje Varaždina, izvor karte: Geokemijski atlas Hrvatske (Halamić i Miko, 2009)

3.1.7. Željezo (Fe)

- Metal u pedosferi i litosferi

Željezo je litofilni glavni element, četvrti po učestalosti u Zemljinoj kori, a treći u Zemljinom omotaču. U prirodi, u mineralima i stijenama, pojavljuje se u obliku oksida željeza (magnetit, hematit), hidroksida, željeznih karbonata, sulfida i drugih minerala; iznimno rijetko se na površini Zemlje nalazi u elementarnom obliku.

- Topljivost ili biodostupnost metala

Željezo je umjereno mobilno kao Fe^{2+} , a manje mobilno kao Fe^{3+} . U kiselim reducirajućim uvjetima je Fe^{2+} jako topljivo.

- Uloga u živim organizmima

Biogeni je element za sve organizme, no u velikim koncentracijama je otrovan. Nužan je za enzimsku sintezu klorofila i kao sastavni dio hemoglobina. Ako nema dovoljno željeza rast biljaka je poremećen.

- Antropogeni izvori onečišćenja okoliša metalom

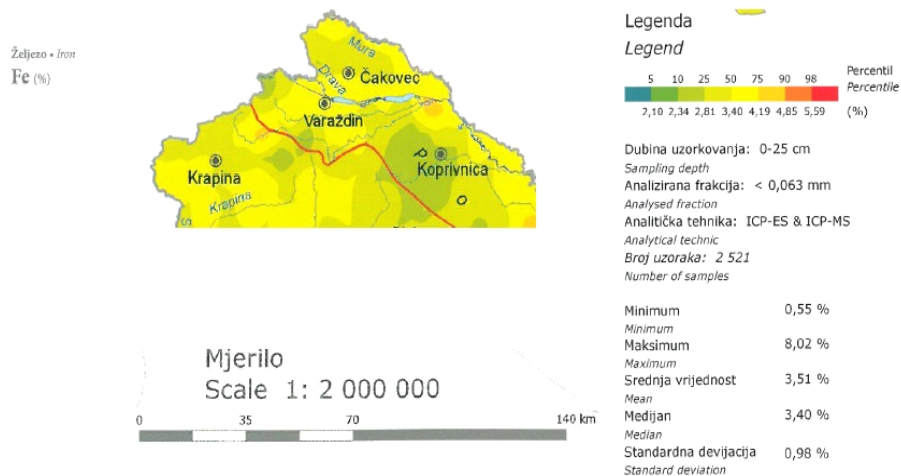
Onečišćenje okoliša željezom nastaje preko željeznog otpada, hrđom, pigmentima, prašinom u tehnološkom procesu taljenja te prašinom prilikom sagorijevanja ugljena. Željezo-sulfat upotrebljava se za prihranu i kao herbicid.

- Koncentracije metala u tlima Hrvatske

Koncentracije željeza u tlima Hrvatske kreću se u rasponu od 5500 do 82000 mg/kg, a srednja koncentracija u tlima Hrvatske iznosi 21000 mg/kg.

- Koncentracije metala u tlima na području Varaždina i okolice

Na području Varaždina i bliže okolice koncentracije su od 3,40 do 4,19 % (Slika 7.).



Slika 7. Prikaz koncentracija željeza za područje Varaždina, izvor karte: Geokemijski atlas Hrvatske (Halamić i Miko, 2009)

3.2. Biljne vrste

U svrhu istraživanja fitoremedijacije zelenih gradskih površina odabrane su biljne vrste na osnovi sljedećih kriterija: samonikle vrste za koje nije potreban novac za kupnju sjemena već one same niknu, koje su čestena gradskim površinama, koje stvaraju znatnu biomasu koju se može ukloniti košnjom i koje imaju sposobnost fitoakumulacije teških metala.

Odabrane su sljedeće tri vrste:

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

U daljnjem tekstu slijedi opis maslačka, uskolisnog trputca i bijele djeteline. Podaci su preuzeti iz Mišić i Lakušić (1990), Domac (1994) i Oberdorfer (2001).

3.2.1. Maslačak

Opis biljke (Slika 8.): maslačak (lat. *Taraxacum officinale* agg.) je biljka iz porodice *Asteraceae*. To je višegodišnja zeljasta biljka sa žutim cvatovima tzv. glavicama sastavljenim iz velikog broja cjevastih i jezičastih cvjetova. Nazubljeni listovi čine rozetu iz koje izrasta šuplje batvo na čijem se vrhu razvijaju cvatovi. Korijen je vretenast. Cvijeta od travnja do rujna. Nakon cvatnje pojavljuje se sjeme koje se rasprostranjuje uz pomoć vjetra. Mnoge vrste maslačaka mogu proizvesti sjeme aseksualnim putem (apomiksijom), što znači bez oprašivanja. Takvo sjeme genetički je identično roditeljskoj biljci. Postoji više vrsta maslačaka koje su pretežno rasprostranjene u krajevima s umjerenom i hladnom klimom. U Hrvatskoj najraširenija je svojta *Taraxacum officinale* agg. koja je ujedno i najrasprostranjenija u svijetu.



Slika 8. Maslačak –*Taraxacum officinale* agg. Preuzeto sa: <https://encrypted-tbn2.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcSb8RaAKKhqjYeS4eYxswpPIv67KFHMyDnPd3rL36SposDoNIRZ> 1.4.2015.

Stanište: maslačak je česta biljka. Raste na raznim tipovima travnjačkih staništa, koja se povremeno ili često kose, kao što su: zelene gradske površine, dvorišta, livade, voćnjaci, zatravljeni vinogradi, površine uz prometnice.

Korištenje: u narodnoj medicini koristi se kao gorko sredstvo, kolagog, aperitiv te za smanjivanje masnoće u krvi. Od njega se može praviti čaj, sirup, maslačkovo vino i pivo. Najčešće se koristi za bolesti jetre, žući, crijevne bolesti, bolesti pluća i liječenje hemeroida. Poznato je korištenje mladih i svježih listova maslačka u prehrani kao salate ili dodatka salati. Salata od svježeg maslačka povećava količinu i kvalitetu mlijeka kod dojilja. Proljetna salata pravi se od sasvim mladih listova koji se beru prije cvjetanja i izvan naseljenih područja. Od prženog korijena može se pripremiti zamjena za kavu. Uzgaja se kao povrće u mnogim zemljama svijeta.

3.2.2. Uskolisni trputac

Opis biljke (Slika 9.): uskolisni trputac (lat. *Plantago lanceolata* L.) biljka je iz roda *Plantago* i porodice trputaca (*Plantaginaceae*). U narodu je poznatiji kao muški trputac. To je zeljasta trajnica, visine do 50 cm. Ima uske, duguljaste listove, koji se postupno sužavaju u široku i kratku peteljku. Prizemni listovi su obrasli dlakama. Listovi su složeni u prizemnu rozetu. Na listovima je naglašeno 3-5 žila. Cvjetovi su smeđi, skupljeni u klasaste cvatove i nalaze se na

uspravnim stapkama bez listova. Cvjetaju od travnja do rujna. Svaka biljka stvara velike količine sjemena. Oprašuje se vjetrom i razmnožava sjemenom.



Slika 9. Uskolisni trputac –*Plantago lanceolata* L. Preuzeto sa: http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/63/Plantago_lanceolata_Nordens_Flora.jpg 1.4.2015.

Stanište: uskolisni trputac raste na livadama, poljskim međama, uz rubove putova, na zelenim gradskim površinama, u jarcima i na vlažnim plodnim tlima. Uspijeva u čitavoj Europi, sjevernoj, srednjoj i istočnoj Aziji, a prenesen je i na druge kontinente, gdje raste od ravnica po do planinskih pašnjaka.

Korištenje: sasvim mladi listovi biljke su jestivi. U narodnoj medicini koristi se kod liječenja organa za disanje – kod nakupljanja sluzi i kašlja. Trputac sadrži: glikozide, saponine, 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. Sakupljaju se listovi prije cvatnje, korijen i sjeme.

3.2.3. Bijela djetelina

Opis biljke (Slika 10.): bijela djetelina (*Trifolium repens* L.) je višegodišnja biljka iz porodice *Fabaceae* sa snažnim korijenom i razgranatim rizomom. Stabljkaje gola i puzava, duga je do 40 cm, na čvorovima se ukorjenjuje. Listovisu trodijelni, obično s tri liske na kojima postoji

šara u obliku znaka >. Postoji i mutacija uslijed koje listovi imaju četiri liske, a pronalaženje ovakve djeteline ljudi smatraju znakom dolazeće sreće. Liske su jajolike ili eliptične, duge 1-3 cm, skoro po čitavom obodu nazubljene. Lisne drške su gole i vrlo duge. Zalisci su kožasti, široki i jajolikog oblika. Cvjetovi su objedinjeni u okrugli i rastresiti glavičasti cvat koji se nalazi na dugačkoj dršci. Cvat najčešće čini 30-80 cvjetova koji su nakon cvjetanja okrenuti nadolje. Krunica je 8-13 mm duga, bijela, a nakon cvjetanja tamna.. Vrijeme cvjetanja je od travnja do listopada. Plod je mahuna, spljoštenog oblika, s tri ili četiri sjemenke koje su u početku narančasto-žute boje, a potom tamno obojene.



Slika 10. Bijela djetelina –*Trifolium repens* L. Preuzeto sa: http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/7c/Illustration_Trifolium_repens0.jpg 1.4.2015.

Stanište: najčešće raste na livadama, a ima je i na gradskim parkovima. Raste u Europi, sjevernoj i zapadnoj Aziji, sjevernoj Africi i Sjevernoj Americi, a udomaćila se i u Južnoj Americi i istočnoj Aziji.

Korištenje: medonosna biljka, kvalitetna krmna biljka zbog visokog sadržaja bjelančevina, ljekovita je i jestiva te može biti dodatak salati.

4. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA

U ovome poglavlju opisane su postaje na kojima su sakupljeni uzorci tla i biljaka. Ukupan broj postaja bio je 16. Postaje su se nalazile u gradu Varaždinu i u bližoj okolini. Na Slici 11. prikaz je karte na kojoj su označene postaje, a u Tablici 1. nalaze se njihove geografske koordinate.



Slika 11. Karta Varaždina s označenim postajama.

Tablica 1. Koordinate postaja.

Postaja	X koordinata	Y koordinata
1	5603575	5132613
2	5602933	5131337
3	5602013	5131132
4	5603169	5130453
5	5602783	5129591
6	5603508	5129137
7	5605015	5122859
8	5604960	5127342
9	5604352	5130775
10	5604783	5131419
11	5605020	5130185
12	5603379	5131062
13	5603987	5129716
14	5604344	5130052
15	5605388	5126678
16	5602712	5130348

4.1. Postaja 1

- Datum uzimanja uzoraka: 04.07.2014. i 09.10.2014.
- Lokacija: Dravski otok, oko 15 m od spomenika, 8 m od šume i 5 m od makadamskog puta (Slika 12.).
- Azimut fotografije: 205°.
- Opažanja i napomene: prosječna visina biljaka kod prvog uzorkovanja iznosila je 16 cm, a kod drugog uzorkovanja 11 cm, primijetili smo da se livada redovito kosi.



Slika 12. Postaja 1 - Dravski otok.

4.2. Postaja 2

- Datum uzimanja uzoraka: 04.07.2014. i 09.10.2014.
- Lokacija: Trg Antuna Gustava Matoša, oko 16 m od glavne ceste i oko 8 m od sporedne ceste (Slika 13.).
- Azimut fotografije: 290°.
- Opažanja i napomene: prosječna visina biljaka kod prvog uzrokovanja iznosila je 10 cm, a kod drugog uzrokovanja 6 cm, primijetili smo da se tratina redovito kosi u sklopu parka.

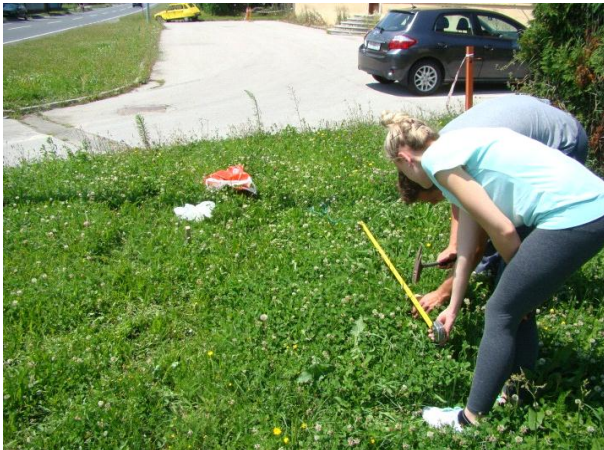


Slika 13. Postaja 2 - Trg Antuna Gustava Matoša.

4.3. Postaja 3

- Datum uzimanja uzoraka: 16.07.2014. i 09.10.2014.

- Lokacija: Optujska ulica, površina između crkvice Sv. Florjana i Sebastijana i parkirališta bivše vojarne, oko 1,5 m od rasvjetnog stupa i 3 m od ceste (Slika 14.).
- Azimut fotografije: 16°.
- Opažanja i napomene: prosječna visina biljaka kod prvog uzrokovanja iznosila je 15 cm, a kod drugog uzrokovanja 9 cm, primijetili smo da se tratina redovito kosi.



Slika 14. Postaja 3 - Optujska ulica.

4.4. Postaja 4

- Datum uzimanja uzoraka: 04.07.2014. i 09.10.2014.
- Lokacija: Stari grad, između kule i nasipa (Slika 15.).
- Azimut fotografije: 34°.
- Opažanja i napomene: prosječna visina biljaka kod prvog uzrokovanja iznosila je 15 cm, a kod drugog uzrokovanja 18 cm, primijetili smo da se tratina redovito kosi.



• Slika 15. Postaja 4 - Stari grad.

4.5. Postaja 5

- Datum uzimanja uzoraka: 07.07.2014. i 16.10.2014.
- Lokacija: Opća bolnica Varaždin, oko 6 m od sporedne ceste i 8 m od glavne ceste (Slika 16.).
- Azimut fotografije: 352°.
- Opažanja i napomene: prosječna visina biljaka kod prvog uzrokovanja iznosila je 11 cm, a kod drugog uzrokovanja 5 cm, primijetili smo da se tratina redovito kosi.



Slika 16. Postaja 5 - Opća bolnica Varaždin.

4.6. Postaja 6

- Datum uzimanja uzoraka: 07.07.2014. i 16.10.2014.

- Lokacija: Ulica Miroslava Krleže, u blizini benzinske postaje, oko 3 m od biciklističke staze (Slika 17.).
- Azimut fotografije: 229°.
- Opažanja i napomene: prosječna visina biljaka kod prvog uzrokovanja iznosila je 16 cm, a kod drugog uzrokovanja 8 cm, primijetili smo da se tratina redovito kosi.



Slika 17. Postaja 6 - Ulica Miroslava Krleže.

4.7. Postaja 7

- Datum uzimanja uzoraka: 07.07.2014. i 13.10.2014.
- Lokacija: u blizini MIV-a (Metalne industrije Varaždin), Gospodarska ulica, na zelenoj površini uz ogradu HAK-a, nasuprot parkirališta MIV-a, uz sam rub ceste (Slika 18.).
- Azimut fotografije: 94°.
- Opažanja i napomene: prosječna visina biljaka kod prvog uzrokovanja iznosila je 9 cm, a kod drugog uzrokovanja 13 cm, primijetili smo da se tratina redovito kosi.



Slika 18. Postaja 7, Gospodarska ulica.

4.8. Postaja 8

- Datum uzimanja uzoraka: 16.07.2014. i 13.10.2014.
- Lokacija: Cehovska ulica, zelena površina ispred benzinske postaje, točno ispred drugog parkirnog mjesta (Slika 19.).
- Azimut fotografije: 356°.
- Opažanja i napomene: prosječna visina biljaka kod prvog uzrokovanja iznosila je 6 cm, a kod drugog uzrokovanja 10 cm, primijetili smo da se tratina redovito kosi.



Slika 19. Postaja 8 - Cehovska ulica.

4.9. Postaja 9

- Datum uzimanja uzoraka: 04.07.2014.

- Lokacija: križanje Koprivničke i Međimurske ulice, uska zelena površina između ceste i nogostupa (Slika 20.).
- Azimut fotografije: 312°.
- Opažanja i napomene: prosječna visina biljaka kod prvog uzrokovanja iznosila je 20 cm, primijetili smo da se tratina redovito kosi, nažalost postaja je uklonjena tijekom ljeta 2014. godine zbog proširivanja kolnika.



Slika 20. Postaja 9 - Križanje Koprivničke i Međimurske ulice.

4.10. Postaja 10

- Datum uzimanja uzoraka: 16.07.2014. i 13.10.2014.
- Lokacija: Međimurska ulica, u blizini mosta bana Josipa Jelačića, zelena površina (zeleni otok) između glavne i sporedne ceste (Slika 21.).
- Azimut fotografije: 29°.
- Opažanja i napomene: prosječna visina biljaka kod prvog uzrokovanja iznosila je 12 cm, a kod drugog uzrokovanja 6 cm, primijetili smo da se tratina redovito kosi.



• Slika 21. Postaja 10 - Međimurska ulica, u blizini mosta bana Josipa Jelačića .

4.11. Postaja 11

- Datum uzimanja uzoraka: 04.07.2014. i 09.10.2014.
- Lokacija: Koprivnička ulica, zelena površina između rotora i ceste prema Zagrebu, oko 10 m od rotora (Slika 22.).
- Azimut fotografije: 22°.

Opažanja i napomene: prosječna visina biljaka kod prvog uzrokovanja iznosila je 40 cm, a kod drugog uzrokovanja 17 cm, primijetili smo da se tratina za razliku od ostalih postaja povremeno kosi.



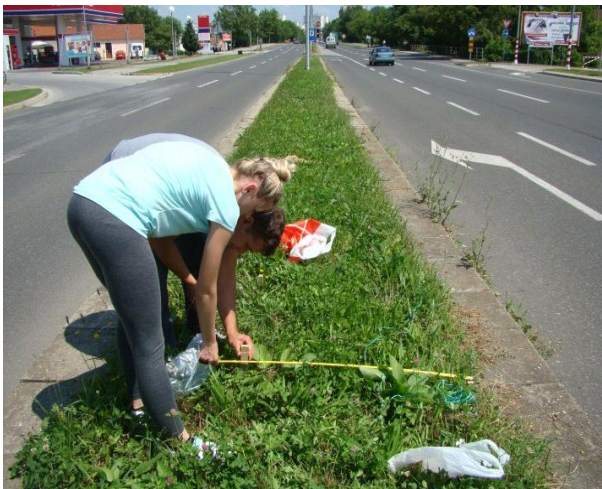
Slika 22. Postaja 10 - Koprivnička ulica.

4.12. Postaja 12

- Datum uzimanja uzoraka: 16.07.2014. i 13.10.2014.

- Lokacija: Koprivnička ulica, zeleni otok između prometnica, s jedne strane ceste nalazi se Petrol benzinska stanica, a s druge strane Kaufland , oko 4,5 m od rasvjetnog stupa prema sjeveru (Slika 23.).
- Azimut fotografije: 72°.

Opažanja i napomene: prosječna visina biljaka kod prvog uzrokovanja iznosila je 16 cm, a kod drugog uzrokovanja 38 cm, primijetili smo da se tratina za razliku od ostalih postaja kosi otprilike tri do četiri puta godišnje.



Slika 23. Postaja 12 - Koprivnička ulica.

4.13. Postaja 13

- Datum uzimanja uzoraka: 07.07.2014. i 09.10.2014.
- Lokacija: Željeznički kolodvor Varaždin, kod napuštene zgrade (Slika 24.).
- Azimut fotografije: 24°.
- Opažanja i napomene: prosječna visina biljaka kod prvog uzrokovanja iznosila je 20 cm, a kod drugog uzrokovanja 12 cm, po osušenim biljkama na postaji primijetili smo da se tratina tretira s herbicidima bez da se kosi.



Slika 24. Postaja 13 - Željeznički kolodvor Varaždin.

4.14. Postaja 14

- Datum uzimanja uzoraka: 07.07.2014. i 13.10.2014.
- Lokacija: Svilarska ulica, uz ogradu tvornice VIS, u blizini ulaza (Slika 25.).
- Azimut fotografije: 122°.
- Opažanja i napomene: prosječna visina biljaka kod prvog uzrokovanja iznosila je 17 cm, a kod drugog uzrokovanja 5 cm, primijetili smo da se tratina redovito kosi.
-



Slika 25. Postaja 14 - Svilarska ulica.

4.15. Postaja 15

- Datum uzimanja uzoraka: 07.07.2014. i 13.10.2014.
- Lokacija: Brezje, između ceste i bala s otpadom (Slika 26.).

- Azimut fotografije: 194°.
- Opazanja i napomene: prosječna visina biljaka kod prvog uzrokovanja iznosila je 12 cm, a kod drugog uzrokovanja 11 cm, primijetili smo da se tratina redovito kosi.



Slika 26. Postaja 15 - Brezje.

4.16. Postaja 16

- Datum uzimanja uzoraka: 04.07.2014. i 09.10.2014.
- Lokacija: Hallerova aleja, zelena površina uz cvjetnjak, između Geotehničkog fakulteta i srednje Elektrostrojarske škole (Slika 27.).
- Azimut fotografije: 184°.
- Opazanja i napomene: prosječna visina biljaka kod prvog uzrokovanja iznosila je 13 cm, a kod drugog uzrokovanja 6 cm, primijetili smo da se tratina redovito kosi.



Slika 27. Postaja 16 - Hallerova aleja.

5. FITOREMEDIJACIJA

Fitoremedijacija dolazi od riječi „*Phyto*“ (grč.) što znači biljka i „*Remedium*“ (lat.) što znači ponovno uspostavljanje ravnoteže u prirodi i ona opisuje obnovu okoliša pomoću biljaka (Helmisaari i sur., 2007).

Prema UNEP-u (United Nations Environment Programme, 2001) fitoremedijacija je izravna primjena biljaka za *in situ* uklanjanje, degradaciju ili zaustavljanje onečišćenja u tlu.

Fitoremedijacija se primjenjuje (UNEP, 2001):

- kod onečišćenja tla,
- kod onečišćenja podzemnih i površinskih voda,
- kod onečišćenja otpadnih voda,
- kod onečišćenja zraka.

Biljke imaju sposobnost metaboličkim i apsorpcijskim procesima kao i transportnim sustavom prikupljati hranjive ili onečišćujuće tvari iz tla i vode (Kabata-Pendias i Pendias, 2001; Marschner, 2012).

Osnovne karakteristike biljaka tzv. hiperakumulatora koje se koriste u procesu fitoremedijacije (Rascio i Navari-Izzo, 2011;Sarma, 2011; UNEP, 2001):

- moraju biti otporne na onečišćivala,
- moraju brzo rasti,
- moraju imati korijenje koje duboko prodire u tlo,
- moraju imati sposobnost razgrađivanja onečišćivala u tlu i podzemnim vodama,
- moraju imati sposobnost nakupljanja onečišćivala u staničnim i međustaničnim prostorima.

Prednosti korištenja fitoremedijacije (UNEP, 2001; Garbisu i Alkorta, 2001):

- ekonomski najisplativija metoda,
- mogućnost oporavka tla/vode te ponovnog korištenja,
- nema štetnog utjecaja na okoliš,
- provjerena metoda.

Ograničenja kod korištenja fitoremedijacije (UNEP, 2001; Garbisu i Alkorta, 2001):

- fitoremedijacija ovisi o veličini korijenja biljaka,
- spori rast i niska biomasa zahtijevaju dugoročne tretmane,

- biljke koje se koriste u svrhu fitoremedijacije prolaze kroz prehrambeni lanac od potrošača na primarnoj razini do potrošača na krajnjoj razini.

U razvijenim zemljama već se dvadesetak godina koristi proces fitoremedijacije te ima pozitivne rezultate. O fitoremedijaciji je objavljeno mnoštvo znanstvenih radova. Na području bivše Jugoslavije primjena fitoremedijacije također ima pozitivne rezultate (Vlakojević i sur., 2007).

6. METODE RADA

6.1. Sakupljanje biljnog materijala za određivanje mase teških metala koju je moguće ukloniti sa zelenih gradskih površina pomoću maslačka, uskolisnog trputca i bijele djeteline

Prikupljanje biljaka provodilo se tijekom sedmog i desetog mjeseca 2014. godine. Sakupili smo nadzemne dijelove biljaka u razini otkosa (Slika 28.). Među biljkama smo posebno izdvojili: maslačak (*Taraxacum officinale* agg.), uskolisni trputac (*Plantago lanceolata* L.) i bijelu djetelinu (*Trifolium repens* L.). Istraživanje se provodilo na 16 postaja u sedmom mjesecu te 15 postaja u desetom mjesecu. U desetom mjesecu postaja 9 nije obrađena zbog građevinskih radova u svrhu proširivanja kolnika. Uzorci su sakupljeni u PVC vrećice. Svaki uzorak biljaka je u laboratoriju razvrstan na četiri dijela: maslačak, uskolisni trputac, bijelu djetelinu i ostale biljke (Slika 29.). Ukupno smo dobili 61 uzorak: 15 uzoraka maslačka, 15 uzoraka bijele djeteline, 15 uzoraka uskolisnog trpuca te 16 uzoraka ostalih biljaka. Na osmoj postaji nije pronađen maslačak, a na 15. postaji nisu pronađeni uzorci uskolisnog trputca i bijele djeteline. Nakon razvrstavanja svaki uzorak smo zasebno vagali na tehničkoj vagi s točnošću od 0,01 g (Slika 30.). Poslije vaganja uzorci su stavljeni na sušenje koje je trajalo otprilike jedan mjesec (Slika 31.) kod sobne temperature. Nakon sušenja slijedilo je ponovno vaganje na tehničkoj vagi te spremanje uzoraka. Svrha razvrstavanja biljnog materijala bila je dobiti maseni udio pojedinih ispitivanih biljaka u otkosu po jedinici površine.



Slika 28. Izmjereni i označeni jedan metar kvadratni (1 m^2) na jednoj od istraživanih postaja s čije površine su sakupljeni uzorci biljaka.



Slika 29. Razvrstavanje svakog biljnog uzoraka na četiri dijela: maslačak, uskolisni trputac, bijelu djetelinu i ostale biljke.



Slika 30. Vaganje svježih biljnih uzoraka na tehničkoj vagi.



Slika 31. Sušenje biljnih uzoraka.

6.2. Laboratorijske analize određivanja teških metala u tlu i biljnom materijalu,teksture tla, udjela humusa i pH vrijednosti tla

Ovaj rad nastavak je projekta „Uklanjanje teških metala fitoremedijacijom na području Varaždina i okolice“ (Stančić i Vujević, 2013) i rada „Uklanjanje teških metala fitoremedijacijom na području Varaždina i okolice“ (Bajsić i Dobrotić, 2013). Iz navedenih radova preuzeti su podaci: o koncentracijama teških metala u tlu i biljkama, o teksturnom sastavu tla, masenim udjelima humusa i pH vrijednostima tla. Te su vrijednosti korištene u određivanju mase teških metala koju je moguće ukloniti pomoću čestih samoniklih biljaka na zelenim gradskim površinama i za određivanje stupnjeva onečišćenja tla u ovome radu. Pri tome je uzeta u obzir pretpostavka da su koncentracije teških metala u uzorcima tla i biljaka kao i ostali mjereni parametri na istim postajama jednake 2013. godine,kada su provedena njihova mjerenja, i 2014. godine kada su samo sakupljene biljke i određivan njihov maseni udio. U nastavku teksta navedene su korištene metode i laboratoriji gdje su analize provedene. Teški metali u tlu i biljkama određeni su 2013. godine pomoću Perkin Elmer Aanalyst 800 atomskog apsorpcijskog spektrometra u Laboratoriju za geokemiju okoliša, Geotehničkog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu.

Mehanički sastav tla ili tekstura određen je 2013. godine prema normi HRN ISO 11277:2011, a sadržaj humusa po Tjurinu (Škorić, 1982) u Laboratoriju za fizikalno-kemijska ispitivanja Hrvatskog šumarskog instituta u Jastrebarskom. Maseni udio humusa važan je za određivanje stupnja onečišćenja tla teškim metalima prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja „Narodne novine“, broj 09/14.

Na temelju dobivenih podataka o teksturi, tlo je klasificirano u teksturne klase prema FAO (2006).

Određivanje pH vrijednosti tla provedeno je 2013. godine prema normi HRN ISO 10390:2004 pomoću pH metra HACH, Sension 156 u Laboratoriju za geokemiju okoliša Geotehničkog fakulteta, Sveučilište u Zagrebu.

6.3. Određivanje stupnjeva onečišćenja tla

Za određivanje stupnjeva onečišćenja tla teškim metalima korištene su koncentracije teških metala određene u uzorcima tla, teksturni sastav tla, količina humusa u tlu i pH vrijednosti tla.

Prema Pravilniku (NN 09/14) stupanj onečišćenja zemljišta (S_o) teškim metalima i potencijalnim onečišćujućim elementima izračunava se na sljedeći način:

$$S_o (\%) = \text{ukupni sadržaj teških metala u zemljištu} / \text{maksimalno dopuštena vrijednost} \times 100$$

U Tablici 2. prikazane su maksimalne dopuštene koncentracije (MDK) teških metala za određeno tlo prema Pravilniku (NN 09/14). U pravilniku nisu navedene vrijednosti za mangan i željezo.

Tablica 2. Maksimalne dopuštene koncentracije teških metala za određeno tlo (NN 09/14).

vrsta tla	bakar (Cu)	cink (Zn)	kadmij (Cd)	nikal (Ni)	olovo (Pb)
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
pjeskovito	60	60	0.5	30	0.5
praškasto - ilovasto	90	150	1	50	1
glinasto	120	200	2	75	2

Tlo se na osnovi stupnja onečišćenja (S_o) prema važećem Pravilniku (NN 09/14) dijeli na sljedeće kategorije:

- čisto, neopterećeno zemljište, S_o : < 25 %;
- zemljište povećane onečišćenosti, S_o : 25 – 50 %;
- zemljište velike onečišćenosti, S_o : 50 – 100 %;
- onečišćeno zemljište, S_o : 100 – 200 %;
- zagađeno zemljište, S_o : > 200 %.

Za teške metale kadmij (Cd), cink (Zn) i nikal (Ni), ukoliko je pH vrijednost glinastog tla manja od 6,0, primjenjuje se granična vrijednost propisana za praškasto – ilovasta tla, a ukoliko je pH vrijednost praškasto – ilovastog tla manja od 6,0, primjenjuje se granična vrijednost propisana za pjeskovita tla (NN 09/14).

Za teške metale olovo (Pb) i krom (Cr) ukoliko je pH vrijednost glinastog tla manja od 5,0, primjenjuje se granična vrijednost propisana za praškasto – ilovasta tla, a ukoliko je pH praškasto – ilovastog tla manja od 5,0, primjenjuje se granična vrijednost propisana za pjeskovita tla (NN 09/14).

Za teške metale živu (Hg) i bakar (Cu), ukoliko je sadržaj humusa glinastog tla manji od 3 %, primjenjuje se granična vrijednost propisana za praškasto – ilovasta tla, a ukoliko je sadržaj humusa praškasto – ilovastog tla manji od 3 %, primjenjuje se granična vrijednost propisana za pjeskovita tla (NN 09/14).

6.4. Izračunavanje fitoakumulacijskih faktora

Fitoakumulacijski faktor (FAF) je odnos između koncentracije teških metala u biljkama i tlu, odnosno pokazuje sposobnost fitoakumulacije teških metala pomoću određene biljne vrste (U.S. EPA, 2000).

Formula za izračunavanje fitoakumulacijskog faktora (U.S. EPA, 2000) je:

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

6.5. Određivanje mase teških metala koju je moguće ukloniti pomoću maslačka, uskolisnog trputca i bijele djeteline

Određivanje mase teških metala koju je moguće ukloniti s površine od 1 m² pomoću maslačka, uskolisnog trputca i bijele djeteline izračunali smo pomoću omjera. U omjere na jednoj strani jednadžbe uvrstili smo srednju vrijednost za svaki pojedini teški metal izraženu u miligramima dobivenu izračunavanjem vrijednosti izmjerenih u uzorcima ispitivanih biljaka po postajama naprama 1000 grama ukupne suhe biljne tvari (Stančić i Vujević, 2013), a na drugoj strani jednadžbe uvrstili smo nepoznatu masu pojedinog teškog metala u miligramima koju je moguće ukloniti s 1 m² pomoću ispitivanih biljaka naprama srednja vrijednost mase suhog bilja izraženu u gramima koju smo dobili izračunavanjem pomoću vrijednosti sa svih postaja dobivenih tijekom uzorkovanja u 7. i 10. mjesecu (posebno smo računali za 7. mjesec, a posebno za 10. mjesec). Budući da nas je zanimala masa izražena u miligramima, grame iz omjera smo preračunati u miligrame. Preračunavanjem grama u miligrame dobili smo traženu jednadžbu iz koje smo odredili koliko se miligrama teških metala može ukloniti jednim otkosom s 1 m² pomoću ispitivanih biljaka. Izračunate miligrame teških metala za jedan otkos

pomnožili smo s brojem otkosa godišnje koji smo procijenili na temelju promatranja tijekom godine te smo dobili koliko se miligrama teških metala može ukloniti u jednoj godini.

7. REZULTATI

7.1. Vrijednosti teških metala u tlu i stupnjevi onečišćenja tla teškim metalima

U Tablici 3. prikazane su vrijednosti teških metala u tlu i pH vrijednosti tla na istraživanim postajama na području grada Varaždina preuzete iz rada Stančić i Vujević (2013).

Tablica 3. Vrijednosti teških metala u tlu i pH vrijednosti tla na istraživanim postajama na području grada Varaždina (Stančić i Vujević, 2013). Crvena boja označuje najvišu vrijednost, a plava najnižu vrijednost parametra.

Postaja	Cd (mg/k g)	Cu (mg/k g)	Fe (mg/kg)	Mn (mg/k g)	Ni (mg/k g)	Pb (mg/k g)	Zn (mg/k g)	pH _{H2} 0	pH _K Cl
1	1,23	49,65	23307,3 4	492,30	29,99	121,12	356,52	7,83	7,27
2	0,37	38,48	26506,0 6	548,11	38,65	63,81	149,11	7,94	7,29
3	0,37	28,99	27147,4 7	972,94	53,65	23,99	72,47	8,49	7,21
4	0,45	74,14	22840,8 6	487,31	31,82	133,78	114,95	7,63	7,19
5	0,41	39,48	28063,7 7	810,51	33,65	53,81	112,46	7,18	6,35
6	0,36	37,98	26672,6 6	708,05	37,98	62,97	133,28	7,67	6,91
7	0,18	31,32	25181,5 9	438,16	26,32	44,98	87,47	7,98	7,06
8	0,25	24,82	25139,9 4	398,17	19,16	50,48	55,81	7,97	7,04

9	0,42	40,65	22990,8 0	519,79	40,15	96,46	121,62	7,94	7,24
10	0,48	32,65	27813,8 7	448,99	34,15	126,62	100,79	8,31	7,31
11	0,24	31,82	36577,0 3	661,40	35,32	48,31	82,47	7,86	6,97
12	0,33	45,82	29729,7 7	467,31	36,15	204,09	139,11	8,04	7,26
13	2,12	160,77	51945,8 8	633,91	73,14	489,80	481,47	7,94	7,26
14	1,13	37,65	20508,4 6	399,84	43,32	155,60	154,94	7,94	7,18
15	0,15	26,49	25872,9 8	483,14	26,82	45,65	92,46	7,97	7,42
16	0,24	36,99	42782,8 8	728,04	34,15	156,60	107,46	7,87	7,13
Sred. vr.	0,53	44,15	27368,7 4	547,49	35,51	114,57	142,18		

Iz Tablice 3. vidljivo je sljedeće:

- vrijednosti kadmija (Cd) kreću se u rasponu od 0,15 do 2,12 mg/kg suhoga tla, a srednja vrijednost iznosi 0,53 mg/kg;
- vrijednosti bakra (Cu) kreću se u rasponu od 24,82 do 160,77 mg/kg suhoga tla, a srednja vrijednost iznosi 44,15 mg/kg;
- vrijednosti željeza (Fe) kreću se u rasponu od 20508,46 do 51945,88 mg/kg suhoga tla, a srednja vrijednost iznosi 27368,74 mg/kg;
- vrijednosti mangana (Mn) kreću se u rasponu od 398,17 do 972,94 mg/kg suhoga tla, a srednja vrijednost iznosi 547,49 mg/kg;
- vrijednosti nikla (Ni) kreću se u rasponu od 19,16 do 73,14 mg/kg suhoga tla, a srednja vrijednost iznosi 35,51 mg/kg;

- vrijednosti olova (Pb) kreću se u rasponu od 23,99 do 489,80 mg/kg suhoga tla, a srednja vrijednost iznosi 114,57 mg/kg;
- vrijednosti cinka (Zn) kreću se u rasponu od 55,81 do 481,47 mg/kg suhoga tla, a srednja vrijednost iznosi 142,18 mg/kg;
- vrijednosti za $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ kreću se u rasponu od 7,18 do 8,49 dok se vrijednosti za pH_{KCl} kreću u rasponu od 6,35 do 7,42.

Najviše vrijednosti većine teških metala zabilježene su na postaji 13 (Željeznički kolodvor Varaždin, kod napuštene zgrade, Slika 14.).

U Tablici 4. prikazan je teksturni sastav tla i udio humusa u tlu preuzet iz rada Stančić i Vujević (2013).

Tablica 4. Teksturni sastav tla i udio humusa u tlu (Stančić i Vujević, 2013).

Postaja	Pijesak	Prah	Glina	Teksturna oznaka	Humus
	(0,063 mm - 2 mm) %	(0,002 mm - 0,063 mm) %	(< 0,002 mm) %		%
1	89,97	10	0,03	Pijesak	6,03
2	79,99	20	0,01	ilovasti pijesak	3,68
3	29,99	70	0,01	praškasta ilovača	1,63
4	60	40	0	pjeskovita ilovača	5,35
5	89,96	10	0,04	Pijesak	4,31
6	79,97	20	0,03	ilovasti pijesak	4,57
8	100	0	0	Pijesak	7,31
9	40	60	0	praškasta ilovača	4,34
10	60	40	0	pjeskovita ilovača	2,29
11	69,96	30	0,04	pjeskovita ilovača	4,49
12	60	40	0	pjeskovita ilovača	4,72
13	70	30	0	praškasta ilovača	7,84
14	70	30	0	praškasta ilovača	8,66
15	60	40	0	pjeskovita ilovača	5,83
16	49,99	50	0,01	pjeskovita ilovača	5,58

Prema teksturnom sastavu tla (Tablica 4.) na postajama 1, 5, 8 zabilježeno je pjeskovito tlo, na postajama 2 i 6 ilovasti pijesak, na postajama 3, 9, 13, 14 praškasta ilovača, dok je na postajama 4, 7, 10, 11, 12 i 16 utvrđena pjeskovita ilovača.

Prema Tablici 4. maseni udio humusa zabilježen je u rasponu od 1,63 do 8,66 %.

Za uzorke tla s ispitivanih postaja odredili smo stupnjeve onečišćenja prema Pravilniku (NN 09/14) (Tablica 5.), a pri tome smo koristili koncentracije teških metala u tlu (Tablica 3.), teksturni sastav tla (Tablica 4.), pH vrijednosti tla (Tablica 3.) i udio humusa u tlu (Tablica 4.).

Tablica 5. Prikaz stupnjeva onečišćenja (So) za pojedine postaje u postocima (%). Vrijednosti koje su veće od 200 % označene su crvenom bojom, vrijednosti koje su između 100 i 200 % označene su tamno sivom bojom, vrijednosti od 50 do 100 % označene su sivom bojom, vrijednosti od 25 do 50 % označene su svijetlo sivom bojom, a vrijednosti manje od 25 % označene su bijelom bojom.

Postaja	So				
	Cd (%)	Cu (%)	Ni (%)	Pb (%)	Zn (%)
1	246	82,75	99,97	242,24	594,2
2	37	42,76	77,3	63,81	99,41
3	37	32,21	107,3	23,99	48,31
4	45	82,38	63,64	133,78	76,63
5	41	43,87	67,3	53,81	74,97
6	36	42,2	75,96	62,97	88,85
7	18	34,8	52,64	44,98	58,31
8	50	41,37	63,87	100,96	93,02
9	42	45,17	80,3	96,46	81,08
10	48	36,28	68,3	126,62	67,19
11	24	35,36	70,64	48,31	54,98
12	33	50,91	72,3	204,09	92,74
13	212	178,63	146,28	489,8	320,98
14	113	41,83	86,64	155,6	103,29
15	15	29,43	53,64	45,65	61,64
16	48	61,65	113,83	313,2	179,1

Postaje zagađene teškim metalima (So > 200 %) su:

- postaja 1: kadmijem, olovom i cinkom,
- postaja 12: olovom,
- postaja 13: kadmijem, olovom i cinkom,
- postaja 16: olovom.

Postaje onečišćene teškim metalima (So od 100 do 200 %) su:

- postaja 3: niklom,
- postaja 4: olovom,
- postaja 8: olovom,
- postaja 10: olovom,
- postaja 13: bakrom i niklom,
- postaja 14: kadmijem, olovom i cinkom,
- postaja 16: niklom i cinkom.

Postaje velike onečišćenosti teškim metalima (So od 50 do 100 %) su:

- postaja 1: bakrom i niklom,
- postaja 2: niklom, olovom i bakrom,
- postaja 4: bakrom i cinkom,
- postaja 5: niklom, olovom i cinkom,
- postaja 6: niklom, olovom i cinkom,
- postaja 7: niklom i cinkom,
- postaja 8: kadmijem, niklom i cinkom,
- postaja 9: niklom, olovom i cinkom,
- postaja 10: niklom i cinkom,
- postaja 11: niklom i cinkom,
- postaja 12: bakrom, niklom i cinkom,
- postaja 14: niklom,
- postaja 15: niklom i cinkom,
- postaja 16: bakrom.

Postaje na kojima je tlo povećane onečišćenosti teškim metalima (So od 25 do 50 %) su:

- postaja 2: kadmijem i bakrom,
- postaja 3: kadmijem, bakrom i cinkom,
- postaja 4: kadmijem,
- postaja 5: kadmijem i bakrom,
- postaja 6: kadmijem,
- postaja 7: bakrom i olovom
- postaja 8: bakrom,
- postaja 9: kadmijem i bakrom,
- postaja 10: kadmijem i bakrom,
- postaja 11: bakrom i olovom,
- postaja 12: kadmijem,
- postaja 14: bakrom,
- postaja 15: bakrom i olovom,
- postaja 16: kadmijem.

Postaje na kojima je čisto, neopterećeno tlo s obzirom na teške metale (So <25 %) su:

- postaja 3: olovo,
- postaja 6: bakar,
- postaja 7: kadmij,
- postaja 11: kadmij,
- postaja 15: kadmij.

7.2. Vrijednosti teških metala u biljkama

7.2.1. Vrijednosti teških metala izmjerene u uzorcima maslačka (*Taraxacum officinale* agg.)

Vrijednosti teških metala u uzorcima maslačka (*Taraxacum officinale* agg.) prikazane su u Tablici 6. (Stančić i Vujević, 2013).

Tablica 6. Vrijednosti teških metala izmjerene u uzorcima maslačka (*Taraxacum officinale* agg.) po postajama na području grada Varaždina (Stančić i Vujević, 2013). Plavom bojom označene su najmanje vrijednosti, a crvenom najviše vrijednosti za pojedini teški metal.

Postaja	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
1	0,28	8,50	75,70	22,48	0,46	0,06	58,25
2	0,62	15,25	113,33	22,35	0,53	0,12	87,45
3	0,24	11,25	100,75	30,08	<dl	0,14	71,33
4	0,24	18,75	114,48	23,33	0,03	0,10	74,75
5	0,20	10,75	85,55	35,50	0,05	0,14	103,25
6	0,19	11,75	179,90	32,05	<dl	0,14	80,60
8	0,37	13,00	121,55	30,18	1,73	0,12	94,83
9	0,78	18,00	218,33	43,43	3,79	0,13	123,98
10	0,36	18,75	109,93	35,83	2,42	0,89	117,70
11	0,21	10,83	129,58	24,95	0,50	0,08	77,88
12	0,71	17,90	128,00	35,60	0,46	0,08	142,20
13	0,95	23,45	164,45	27,33	0,23	0,11	89,58
14	0,29	12,30	126,50	49,60	<dl	0,08	85,68
15	0,14	18,35	137,43	39,53	1,13	0,11	77,33
16	0,31	16,55	140,43	42,60	0,29	0,67	92,45
Sred. vr.	0,39	15,03	129,73	32,99	0,77	0,20	91,82

Iz Tablice 6. vidljivo je:

- vrijednosti kadmija (Cd) kreću se u rasponu od 0,14 do 0,95 mg/kg suhoga biljnog materijala, a srednja vrijednost iznosi 0,39 mg/kg ;

- vrijednosti bakra (Cu) kreću se u rasponu od 8,50 do 23,45 mg/kg suhoga biljnog materijala, a srednja vrijednost iznosi 15,03 mg/kg ;
- vrijednosti željeza (Fe) kreću se u rasponu od 75,70 do 218,33 mg/kg suhoga biljnog materijala, a srednja vrijednost iznosi 129,73 mg/kg ;
- vrijednosti mangana (Mn) kreću se u rasponu od 22,35 do 49,60 mg/kg suhoga biljnog materijala, a srednja vrijednost iznosi 32,99 mg/kg ;
- vrijednosti nikla (Ni) kreću se u rasponu od 0,03 do 3,79 mg/kg suhoga biljnog materijala, a srednja vrijednost iznosi 0,77 mg/kg ;
- vrijednosti olova (Pb) kreću se u rasponu od 0,06 do 0,67 mg/kg suhoga biljnog materijala, a srednja vrijednost iznosi 0,20 mg/kg ;
- vrijednosti cinka (Zn) kreću se u rasponu od 58,25 do 142,20 mg/kg suhoga biljnog materijala, a srednja vrijednost iznosi 91,82 mg/kg .

7.2.2. Vrijednosti teških metala izmjerene u uzorcima uskolisnog trputca (*Plantago lanceolata* L.)

Vrijednosti teških metala izmjerene u uzorcima uskolisnog trputca (*Plantago lanceolata* L.) prikazane su u Tablici 7. (Stančić i Vujević, 2013)

Tablica 7. Vrijednosti teških metala izmjerene u uzorcima uskolisnog trputca (*Plantago lanceolata* L.) po postajama na području grada Varaždina (Stančić i Vujević, 2013). Plavom bojom označene su najmanje vrijednosti, a crvenom bojom najviše vrijednosti za pojedini teški metal.

Postaje	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
1	0,185	11,000	111,050	21,380	0,620	3,133	135,030
2	0,313	8,600	95,830	21,200	0,388	0,575	101,550
3	0,128	7,300	109,930	20,430	0,303	0,650	66,050
4	0,143	9,030	86,250	16,200	0,000	0,468	75,400
5	0,155	8,080	97,830	24,130	1,813	0,648	83,330

6	0,165	10,900	112,930	30,430	1,033	0,018	91,830
7	0,138	9,900	131,830	25,130	1,863	0,905	93,180
8	0,163	9,330	160,800	23,230	0,840	0,385	69,950
9	0,413	18,780	246,250	44,230	1,320	<dl	102,830
10	0,350	7,600	123,200	29,280	0,828	0,830	73,730
11	0,178	9,230	270,000	29,930	1,343	1,078	0,000
12	0,633	239,030	127,630	45,630	1,428	4,108	184,850
13	0,348	8,780	223,050	20,850	0,980	1,568	104,050
14	0,168	7,130	121,330	27,380	0,553	0,703	186,450
16	0,218	12,030	109,000	30,980	0,585	0,010	88,750
Sred. vr.	0,246	25,112	141,792	27,357	0,926	1,077	97,130

Iz Tablice 7. vidljivo je:

- vrijednosti kadmija (Cd) kreću u rasponu od 0,128 do 0,633 mg/kg suhoga biljnog materijala, a srednja vrijednost iznosi 0,246 mg/kg;
- vrijednosti bakra (Cu) kreću u rasponu od 7,13 do 239,03 mg/kg suhoga biljnog materijala, a srednja vrijednost iznosi 25,112 mg/kg;
- vrijednosti željeza (Fe) kreću u rasponu od 86,25 do 246,25 mg/kg suhoga biljnog materijala, a srednja vrijednost iznosi 141,792 mg/kg;
- vrijednosti mangana (Mn) kreću u rasponu od 16,20 do 45,63 mg/kg suhoga biljnog materijala, a srednja vrijednost iznosi 27,357 mg/kg;
- vrijednosti nikla (Ni) kreću u rasponu od 0,303 do 1,863 mg/kg suhoga biljnog materijala, a srednja vrijednost iznosi 0,926 mg/kg;
- vrijednosti olova (Pb) kreću u rasponu od 0,018 do 3,880 mg/kg suhoga biljnog materijala, a srednja vrijednost iznosi 1,077 mg/kg;
- vrijednosti cinka (Zn) kreću u rasponu od 0,00 do 186,45 mg/kg suhoga biljnog materijala, a srednja vrijednost iznosi 97,130 mg/kg.

7.2.3. Vrijednosti teških metala izmjerene u uzorcima bijele djeteline (*Trifolium repens* L.)

Vrijednosti teških metala izmjerene u uzorcima bijele djeteline (*Trifolium repens* L.) prikazane su u Tablici 8. (Stančić i Vujević, 2013).

Tablica 8. Vrijednosti teških metala izmjerene u uzorcima bijele djeteline (*Trifolium repens* L.) po postajama na području grada Varaždina (Stančić i Vujević, 2013). Plavom bojom označene su najmanje vrijednosti, a crvenom bojom najviše vrijednosti za pojedini teški metal.

Postaje	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
1	0,035	15,70	96,55	23,60	0,870	<dl	35,75
2	0,043	16,55	120,90	21,38	0,680	0,938	91,73
3	0,028	13,95	84,73	19,23	0,073	0,345	38,58
4	0,033	16,48	123,38	15,68	0,585	0,388	44,65
5	0,025	15,80	122,10	30,03	0,785	0,140	216,50
6	0,025	16,10	143,30	23,25	0,695	0,235	30,20
7	0,033	16,93	138,25	31,98	0,653	0,245	38,85
8	0,025	17,68	158,05	21,78	0,863	0,260	91,00
9	0,043	19,05	184,78	23,80	2,575	0,823	146,83
10	0,043	18,35	131,15	29,93	0,788	0,248	42,73
11	0,020	16,25	105,55	21,88	0,693	0,640	36,58
12	0,008	20,15	131,43	26,55	0,803	0,133	55,75
13	0,018	21,35	200,53	21,18	0,828	1,520	40,50
14	0,013	17,73	150,53	30,68	0,685	0,233	64,50
16	0,013	18,58	179,65	29,68	0,888	0,233	35,80

Sred. vr.	0,027	17,375	138,057	24,705	0,831	0,456	67,328
----------------------	-------	--------	---------	--------	-------	-------	--------

Iz Tablice 8. vidljivo je:

- vrijednosti kadmija (Cd) kreću se u rasponu od 0,008 do 0,043 mg/kg suhoga biljnog materijala, a srednja vrijednost iznosi 0,027 mg/kg;
- vrijednosti bakra (Cu) kreću se u rasponu od 13,95 do 21,35 mg/kg suhoga biljnog materijala, a srednja vrijednost iznosi 17,375 mg/kg;
- vrijednosti željeza (Fe) kreću se u rasponu od 84,73 do 200,53 mg/kg suhoga biljnog materijala, a srednja vrijednost iznosi 138,057 mg/kg;
- vrijednosti mangana (Mn) kreću se u rasponu od 15,68 do 31,98 mg/kg suhoga biljnog materijala, a srednja vrijednost iznosi 24,705 mg/kg;
- vrijednosti nikla (Ni) kreću se u rasponu od 0,073 do 2,575 mg/kg suhoga biljnog materijala, a srednja vrijednost iznosi 0,831 mg/kg;
- vrijednosti olova (Pb) kreću se u rasponu od 0,133 do 1,520 mg/kg suhoga biljnog materijala, a srednja vrijednost iznosi 0,456 mg/kg;
- vrijednosti cinka (Zn) kreću se u rasponu od 30,20 do 216,50 mg/kg suhoga biljnog materijala, a srednja vrijednost iznosi 67,328 mg/kg.

7.3. Fitoakumulacijski faktori

7.3.1. Fitoakumulacijski faktori maslačka (*Taraxacum officinale* agg.) za pojedine teške metale

Fitoakumulacijski faktori maslačka (*Taraxacum officinale* agg.) za pojedine teške metale po postajama prikazani su u Tablici 9.

Tablica 9. Fitoakumulacijski faktori maslačka (*Taraxacum officinale* agg.) za pojedine teške metale po postajama. Plavom bojom označene su najniže, a crvenom bojom najveće vrijednosti za pojedine teške metale.

Postaja	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
---------	----	----	----	----	----	----	----

1	0,2260	0,1712	0,0032	0,0457	0,0153	0,0005	0,1634
2	16,622	0,3963	0,0043	0,0408	0,0138	0,0018	0,5865
3	0,6568	0,3881	0,0037	0,0309	/	0,0058	0,9843
4	0,5222	0,2529	0,0050	0,0479	0,0009	0,0008	0,6503
5	0,4829	0,2723	0,0030	0,0438	0,0015	0,0026	0,9181
6	0,5222	0,3094	0,0067	0,0453	/	0,0022	0,6047
8	14,800	0,5238	0,0048	0,0758	0,0900	0,0024	16,992
9	18,524	0,4428	0,0095	0,0836	0,0944	0,0014	10,194
10	0,7563	0,5743	0,0040	0,0798	0,0707	0,0070	11,678
11	0,8542	0,3404	0,0035	0,0377	0,0140	0,0016	0,9443
12	21,364	0,3907	0,0043	0,0762	0,0127	0,0004	10,222
13	0,4458	0,1459	0,0032	0,0431	0,0031	0,0002	0,1861
14	0,2566	0,3267	0,0062	0,1240	/	0,0005	0,5530
15	0,9533	0,6927	0,0053	0,0818	0,0419	0,0025	0,8364
16	12,917	0,4474	0,0033	0,0585	0,0085	0,0043	0,8603
Sred. vr.	0,8812	0,3547	0,0044	0,0572	0,0282	0,0021	0,7622

Iz tablice 9. uočljivo je da se fitoakumulacijski faktori maslačka kreću u rasponu:

- za kadmij: od 0,2260 do 2,1364, sa srednjom vrijednošću od 0,8812;
- za bakar: od 0,1459 do 0,6927, sa srednjom vrijednošću od 0,3547;
- za željezo: od 0,0030 do 0,0095, sa srednjom vrijednošću od 0,0044;
- za mangan: od 0,0309 do 0,1240, sa srednjom vrijednošću od 0,0572;
- za nikal: od 0,0009 do 0,2089, sa srednjom vrijednošću od 0,0282;
- za olovo: od 0,0202 do 0,0002, sa srednjom vrijednošću od 0,0021;
- za cink: od 0,1634 do 1,6992, sa srednjom vrijednošću od 0,7622.

Iz izračunatih srednjih vrijednosti vidljivo je da maslačak ima najveći fitoakumulacijski koeficijent za kadmij (FAF=0,8812), a najmanji za olovo (FAF=0,0021).

7.3.2. Fitoakumulacijski faktori uskolisnog trputca (*Plantago lanceolata* L.) za pojedine teške metale

Fitoakumulacijski faktori uskolisnog trputca (*Plantago lanceolata* L.) za pojedine teške metale po postajama prikazani su u Tablici 10.

Tablica 10. Fitoakumulacijski faktor uskolisnog trputca (*Plantago lanceolata* L.) za pojedine teške metale na postajama. Plavom bojom označene su najniže, a crvenom bojom najveće vrijednosti za pojedine teške metale.

Postaje	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
1	0,1504	0,2216	0,0048	0,0434	0,0207	0,0259	0,3787
2	0,8459	0,2235	0,0036	0,0387	0,0100	0,0090	0,6810
3	0,3459	0,2518	0,0040	0,0210	0,0056	0,0271	0,9114
4	0,3178	0,1218	0,0038	0,0332	0,0000	0,0035	0,6559
5	0,3780	0,2047	0,0035	0,0298	0,0539	0,0120	0,7410
6	0,4583	0,2870	0,0042	0,0430	0,0272	0,0003	0,6890
7	0,7667	0,3161	0,0052	0,0574	0,0708	0,0201	10,653
8	0,6520	0,3759	0,0064	0,0583	0,0438	0,0076	12,534
9	0,9833	0,4620	0,0107	0,0851	0,0329	0,0000	0,8455
10	0,7292	0,2328	0,0044	0,0652	0,0242	0,0066	0,7315
11	0,7417	0,2901	0,0074	0,0453	0,0380	0,0223	0,0000
1.2	19,182	52,167	0,0043	0,0976	0,0395	0,0201	13,288
13	41,415	0,0546	0,0043	0,0329	0,0134	0,0032	0,2161
14	0,1487	0,1894	0,0059	0,0685	0,0128	0,0045	12,034
16	0,9083	0,3252	0,0025	0,0426	0,0171	0,0001	0,8259

Sred. vr.	0,8991	0,5849	0,0050	0,0508	0,0273	0,0108	0,768463
------------------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	----------

Iz tablice 10. uočljivo je da se fitoakumulacijski faktor uskolisnog trputca kreće u rasponu:

- za kadmij: od 0,1487 do 4,1415, sa srednjom vrijednošću od 0,8991;
- za bakar: od 0,0546 do 5,2167, sa srednjom vrijednošću od 0,5849;
- za željezo: od 0,0025 do 0,0107, sa srednjom vrijednošću od 0,0050;
- za mangan: od 0,0210 do 0,0976, sa srednjom vrijednošću od 0,0508;
- za nikal: od 0,0000 do 0,0539, sa srednjom vrijednošću od 0,0273;
- za olovo: od 0,0001 do 0,0271, sa srednjom vrijednošću od 0,0108;
- za cink: od 0,0000 do 1,3288, sa srednjom vrijednošću od 0,768463.

Iz izračunatih srednjih vrijednosti vidljivo je da uskolisni trputac ima najveći fitoakumulacijski faktor za kadmij (FAF=0,8991), a najmanji za željezo (FAF=0,0050).

7.3.3. Fitoakumulacijski faktori bijele djeteline (*Trifolium repens* L.) za pojedine teške metale

Fitoakumulacijski faktori bijele djeteline (*Trifolium repens* L.) za pojedine teške metale po postajama prikazani su u Tablici 11.

Tablica 11. Fitoakumulacijski faktori bijele djeteline (*Trifolium repens* L.) za pojedine teške metale po postajama. Plavom bojom označene su najniže, a crvenom bojom najveće vrijednosti za pojedine teške metale.

Postaje	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
1	0,0285	0,3162	0,0041	0,0290	0,0479	0,0000	0,1003
2	0,1162	0,4301	0,0046	0,0176	0,0390	0,0147	0,6152
3	0,0757	0,4812	0,0031	0,0014	0,0198	0,0144	0,5324
4	0,0733	0,2223	0,0054	0,0184	0,0322	0,0029	0,3884
5	0,0610	0,4002	0,0044	0,0233	0,0371	0,0026	19,251

6	0,0694	0,4239	0,0054	0,0183	0,0328	0,0037	0,2266
7	0,1833	0,5405	0,0055	0,0248	0,0730	0,0054	0,4442
8	0,1000	0,7123	0,0063	0,0450	0,0547	0,0052	16,305
9	0,1024	0,4686	0,0080	0,0641	0,0458	0,0085	12,073
10	0,0896	0,5620	0,0047	0,0231	0,0667	0,0020	0,4240
11	0,0833	0,5107	0,0029	0,0196	0,0331	0,0132	0,4436
12	0,0242	0,4398	0,0044	0,0222	0,0568	0,0007	0,4008
13	0,0085	0,1328	0,0039	0,0113	0,0334	0,0031	0,0841
14	0,0115	0,4709	0,0073	0,0158	0,0767	0,0015	0,4163
16	0,0867	0,7014	0,0069	0,0331	0,0614	0,0051	0,3872
Sred. vr.	0,074	0,454	0,005	0,024	0,047	0,006	0,615

Iz tablice 11. uočljivo je da se fitoakumulacijski faktori bijele djeteline kreće u rasponu:

- za kadmij: od 0,085 do 0,1833, sa srednjom vrijednošću od 0,074;
- za bakar: od 0,1328 do 0,7123, sa srednjom vrijednošću od 0,454;
- za željezo: od 0,0029 do 0,0080, sa srednjom vrijednošću od 0,005;
- za mangan: od 0,0014 do 0,0641, sa srednjom vrijednošću od 0,024;
- za nikal: od 0,0198 do 0,0730, sa srednjom vrijednošću od 0,047;
- za olovo: od 0 do 0,0147, sa srednjom vrijednošću od 0,006;
- za cink: od 0,0841 do 1,9251, sa srednjom vrijednošću od 0,615.

Iz izračunatih srednjih vrijednosti vidljivo je da bijela djetelina ima najveći fitoakumulacijski faktor za cink (FAF=0,615), a najmanji za željezo (FAF=0,005).

7.4. Masa teških metala koja se može ukloniti fitoremedijacijom

U Tablici 12. prikazan je broj otkosa koji smo procijenili s obzirom da točni podaci nisu dostupni. Većina postaja kosi se redovito, u prosjeku svaka dva do tri tjedna tijekom

vegetacijske sezone, dok smo kod postaje 1 i 11 prilikom uzimanja uzoraka zatekli vrlo visoku vegetaciju po čemu smo zaključili da se te postaje kose rjeđe.

Tablica 12. Procjena godišnjeg broja otkosa po postajama.

Postaja	Godišnji broj otkosa
1	5
2	10
3	10
3	10
4	10
5	10
6	10
7	10
8	10
9	10
10	10
11	5
12	10
13	10
14	10
15	10
16	10

U Tablicama 13. i 14. prikazana je masa maslačka, uskolisnog trputca, bijele djeteline, ostalih biljaka koje su također sakupljene, ali nisu određene do vrste te ukupna masa svih biljaka na površini od 1 m² tijekom uzorkovanja u sedmom i desetom mjesecu 2014. godine.

Tablica 13. Masa maslačka, uskolisnog trputca, bijele djeteline, ostalih biljaka te ukupna masa svih biljaka na površini od 1 m² tijekom uzorkovanja u sedmom mjesecu 2014. godine.

Uzorkovanje u sedmom mjesecu 2014. g.					
Postaja	Maslačak (g)	Trputac (g)	Dijetelina (g)	Ostale biljke (g)	Ukupna masa biljaka (g)
1	14,73	8,06	61,45	91,15	175,39
2	4,39	21,27	20,21	48,35	94,22
3	8,22	22,92	75,78	68,96	175,88
4	9,84	4,92	40,66	177,74	233,16
5	4,64	12,58	27,42	49,8	94,44
6	3,66	39,32	6,81	72,59	122,38
7	/	27,37	24,02	53	104,39
8	5,69	12,6	8,25	25,9	52,44
9	4,51	7,9	5,33	158,69	176,43
10	4,82	25,47	10,38	46,74	87,41
11	13,14	249,27	18,86	182,75	464,02
12	5,04	26,46	6,27	128,25	166,02
13	22,97	59,11	5,73	63,47	151,28
14	16,22	9,24	2,26	98,75	126,47
15	39,42	/	/	24,22	63,64
16	3,69	4,89	46,63	104	159,21
Srednja vrijed.	10,73	35,43	24	87,1475	163,12

Tijekom prikupljanja uzoraka u sedmom mjesecu najmanja sakupljena masa maslačka iznosila je 3,66 g na postaji 6, dok je najveća sakupljena masa iznosila 39,42 g na postaji 15, a srednja vrijednost iznosila je 10,73 g.

Tijekom prikupljanja uzoraka u sedmom mjesecu najmanja sakupljena masa uskolisnog trputca iznosila je 4,89 g na postaji broj 16, dok je najveća sakupljena masa iznosila 249,27 g na postaji 11, a srednja vrijednost iznosila je 35,43 g.

Tijekom prikupljanja uzoraka u sedmom mjesecu najmanja sakupljena masa bijele djeteline iznosila je 2,26 g na postaji 14, dok je najveća sakupljena masa iznosila 75,78 g na postaji 3, a srednja vrijednost iznosila je 24,00 g.

Tablica 14. Masa maslačka, uskolisnog trputca, bijele djeteline i ostalih biljaka te ukupna masa svih biljaka na površini od 1 m² tijekom uzrokovanja u desetom mjesecu 2014. godine.

Uzorkovanje u desetom mjesecu 2014. g.					
Postaja	Maslačak (g)	Trputac (g)	Dijetelina (g)	Ostale biljke (g)	Ukupna masa biljaka (g)
1	11,54	4,87	58,26	87,21	161,88
2	1,2	18,08	17,02	44,41	80,71
3	4,28	19,73	71,84	0	95,85
4	6,65	1,73	37,47	170,61	216,46
5	0,7	9,39	23,48	45,86	79,43
6	0,47	36,13	3,62	69,4	109,62
7	/	24,18	20,83	49,81	94,82
8	2,5	8,66	5,06	21,96	38,18
9	1,32	4,71	/	153,7	159,73
10	0,88	22,28	6,44	43,55	73,15
11	9,95	238,95	15,67	174,87	439,44
12	1,1	23,27	3,08	120,37	147,82
13	19,78	55,17	3,71	60,28	138,94
14	13,03	6,05	0,24	92,37	111,69
15	36,23	/	/	21,03	57,26
16	1,67	2,87	43,44	96,87	144,85
Srednja vrijed.	7,42	31,74	20,68	78,27	143,32

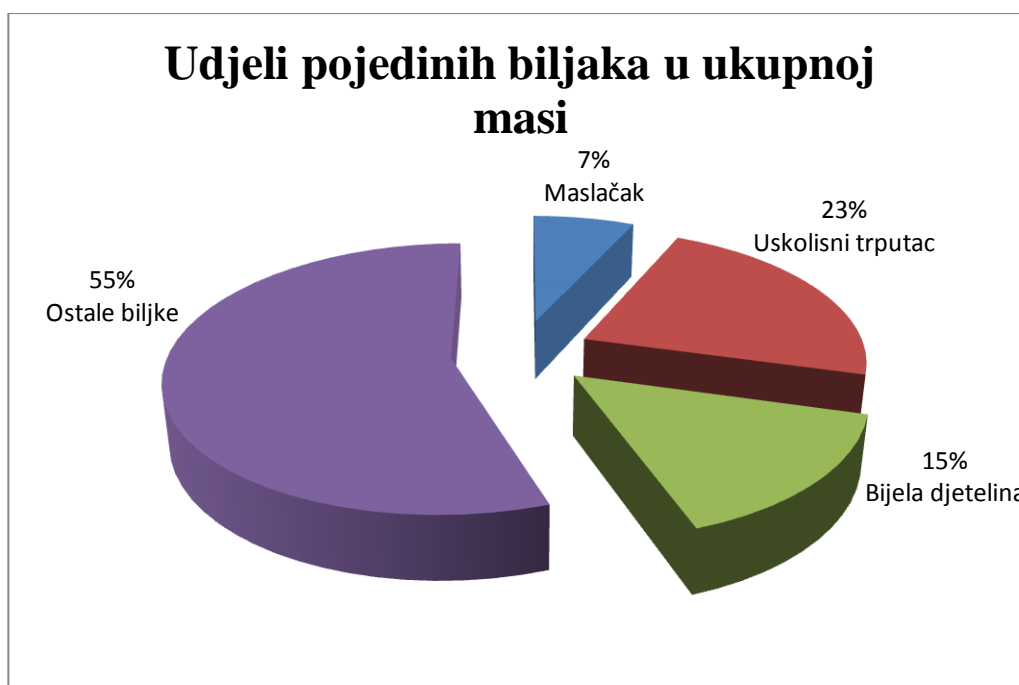
Tijekom prikupljanja uzoraka u 10. mjesecu najmanja sakupljena masa maslačka (*Taraxacum officinale* agg.) iznosila je 0,47 g na postaji 6, dok je najveća sakupljena masa iznosila 36,23 g na postaji 15, a srednja vrijednost iznosila je 7,42 g.

Tijekom prikupljanja uzoraka u 10. mjesecu najmanja sakupljena masa uskolisnog trputca (*Plantago lanceolata* L.) iznosila je 1,73 g na postaji broj 4, dok je najveća sakupljena masa iznosila 238,95 g na postaji 11, a srednja vrijednost iznosila je 31,74 g.

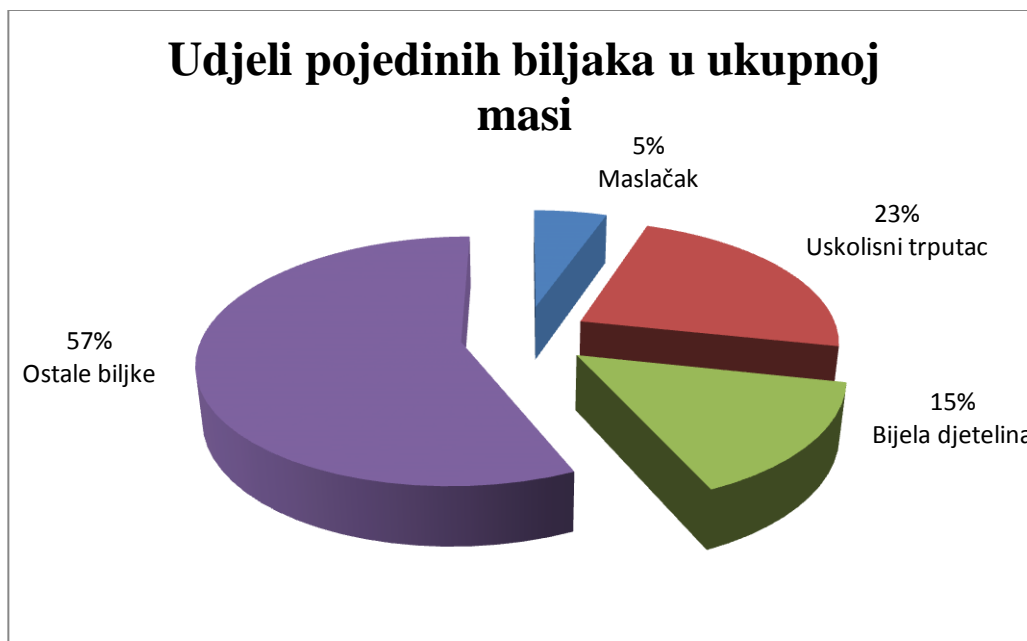
Tijekom prikupljanja uzoraka u 10. mjesecu najmanja sakupljena masa bijele djeteline (*Trifolium repens* L.) iznosila je 0,24 g na postaji 14, dok je najveća sakupljena masa iznosila 71,84 g na postaji 3, a srednja vrijednost iznosila je 20,68 g.

Najveća masa svih sakupljenih biljaka na površini od 1 m² u sedmom mjesecu utvrđena je na postaji 11 i iznosila je 464,02 g (Tablica 13.), dok je u desetom mjesecu najveća masa svih sakupljenih biljaka također prikupljena na postaji 11 iznosila je 439,44 g (Tablica 14.). Na postaji 11 zabilježena je najveća masa biljaka zbog toga što se ta postaja kosi rjeđe u odnosu na ostale postaje (Tablica 13.,14.). Srednja vrijednost svih ukupnih masa biljaka na površini od 1 m² po postajama u 7. mjesecu iznosila je 163,12 g, a u 10. mjesecu 143,32 g.

Na slici 32. i 33. prikazani su kružni dijagrami koji pokazuju masene udjele (maslačka, uskolisnog trputca, bijele djeteline te ostalih biljaka) tijekom prvog uzorkovanja u srpnju 2014. godine (Slika 32.) i tijekom drugog uzorkovanja u listopadu 2014. (Slika 33.).



Slika 32. Kružni dijagram koji prikazuje masene udjele biljaka ubranih u 7. mjesecu 2014. godine.



Slika 33. Kružni dijagram koji prikazuje masene udjele biljaka ubranih u 10. mjesecu 2014. godine.

Iz Slike 32. i 33. vidljivo je da su za vrijeme oba uzorkovanja udjeli bijele djeteline i uskolisnog trputca jednaki, jedino je došlo do promjene udjela maslačka i ostalog bilja. Za vrijeme drugog uzorkovanja ukupno gledajući za 2% se smanjio udio maslačka, a za taj postotak se povećao udio ostalog bilja.

Na temelju podataka za srednju vrijednost teških metala iz Tablice 6., teških metala iz Tablice 13. i 14. izrađena je Tablica 15 koja prikazuje kolika se masa pojedinih teških metala može ukloniti jednim otkosom s 1 m² pomoću maslačka (*Taraxacum officinale* agg.).

Tablica 15. Vrijednosti mase teških metala koje se mogu ukloniti jednim otkosom s površine od 1 m² pomoću maslačka (*Taraxacum officinale* agg.).

	Cd (mg/m ²)	Cu (mg/m ²)	Fe (mg/m ²)	Mn (mg/m ²)	Ni (mg/m ²)	Pb (mg/m ²)	Zn (mg/m ²)
Sedmi Mjesec	0,000004	0,000161	0,001392	0,000354	0,000008	0,000002	0,000985
Deseti Mjesec	0,000003	0,000112	0,000963	0,000245	0,000006	0,000001	0,000681

Srednja vrijed.	0,000004	0,000136	0,001177	0,000299	0,000007	0,000002	0,000833
------------------------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Na temelju podataka za srednju vrijednost teških metala iz Tablice 7., teških metala iz Tablice 13. i 14. izrađena je Tablica 16. koja prikazuje kolika se masa pojedinih teških metala može ukloniti jednim otkosom s 1 m² pomoću uskolisnog trputca (lat. *Plantago lanceolata* L.).

Tablica 16. Vrijednosti mase teških metala koje se mogu ukloniti jednim otkosom s površine od 1 m² pomoću uskolisnog trputca (lat. *Plantago lanceolata* L.).

	Cd (mg/m ²)	Cu (mg/m ²)	Fe (mg/m ²)	Mn (mg/m ²)	Ni (mg/m ²)	Pb (mg/m ²)	Zn (mg/m ²)
Sedmi mjesec	0,0087	0,8897	5,0237	0,9693	0,0328	0,0382	3,4413
Deseti mjesec	0,0078	0,7971	4,5005	0,8683	0,0294	0,0342	3,0829
Srednja vrijed.	0,0083	0,8434	4,7621	0,9188	0,0311	0,0362	3,2621

Na temelju podataka za srednju vrijednost teških metala iz Tablica 8., teških metala iz Tablice 13. i 14. izrađena je Tablica 17. koja prikazuje kolika se masa pojedinih teških metala može ukloniti jednim otkosom s 1 m² pomoću bijele djeteline (*Trifolium repens* L.).

Tablica 17. Vrijednosti mase teških metala koje se mogu ukloniti jednim otkosom s površine od 1 m² pomoću bijele djeteline (*Trifolium repens* L.).

	Cd (mg/m ²)	Cu (mg/m ²)	Fe (mg/m ²)	Mn (mg/m ²)	Ni (mg/m ²)	Pb (mg/m ²)	Zn (mg/m ²)
Sedmi mjesec	0,00065	0,41700	331,337	0,59292	0,01994	0,01094	161,587
Deseti mjesec	0,00056	0,35932	285,502	0,51090	0,01719	0,00943	139,234

Srednja vrijed.	0,00060	0,38816	308,419	0,55191	0,01856	0,01019	150,411
------------------------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------

Uz pomoć vrijednosti u Tablicama 9., 10., 11., 15., 16., i 17. izračunali smo mase teških metala koje maslačak, uskolisni trputac i bijela djetelina može fitoakumulirati tijekom jedne godine, pet godina i deset godina s površine od 1 m² te prikazali te vrijednosti u Tablici 18.

Tablica 18. Mase teških metala koje se mogu ukloniti sa zelenih površina u razdoblju od jedne, pet i deset godina pomoću maslačka, uskolisnog trputca i bijele djeteline.

Teški metali	Cd (mg/m²)	Cu (mg/m²)	Fe (mg/m²)	Ma (mg/m²)	Ni (mg/m²)	Pb (mg/m²)	Zn (mg/m²)
Nakon 1 godine	0,088633	123,156	794,638	147,072	0,49665	0,463617	476,529
Nakon 5 godine	0,44346	615,778	1,780,256	735,361	16,478	18,595	915,198
Nakon 10 godine	0,88683	1,231,558	3,560,511	1,470,723	49,666	46,358	1,830,397

Iz rezultata dobivenih u Tablici 18.. vidljivo je da bi ako bi se otkos obavljao 10-tak puta godišnje u razdoblju od godine uklonilo bi se najviše željeza (794,156 mg/m²), a najmanje kadmija (0,088633 mg/m²). Iz toga sljedi da bi se za 10 godina uklonilo 0,88683 mg/m² kadmija, 1231,558 mg/m² bakra, 3560,511 mg/m² željeza, 1470,723 mg/m² mangana, 49,666 mg/m² nikla, 46,358 mg/m² olova te 1830,397 mg/m² cinka.

8. RASPRAVA

Svi ispitivani teški metali su do određene koncentracije prirodno prisutni u tlima pa tako i na području Varaždina, a iznad određenih koncentracija upućuju na onečišćenje iz različitih antropogenih izvora kao što promet, industrija, grijanje na fosilna goriva, poplave i dr. (Adriano 2001, Kabata-Pendias i Pendias 2001; Halamić i Miko 2009).

U ovome radu promatrali smo koliko se teških metala može ukloniti sa zelenih površina grada Varaždina i njegove okolice jednim otkosom, te u razdoblju od jedne, pet, odnosno deset godina.

Biljne vrste pomoću kojih smo u radu utvrđivali koliko se teških metala može ukloniti sa zelenih gradskih površina su: maslačak (*Taraxacum officinale* agg.), uskolisni trputac (*Plantago lanceolata* L.) i bijela djetelina (*Trifolium repens* L.). Ove biljke pogodne su za uklanjanje teških metala sa zelenih gradskih površina jer su samonikle i autotohtone na području Hrvatske što im daje značajnu prednost u procesu fitoremedijacije. Primjenom samoniklih biljaka u fitoremedijacijskom procesu moguće je sačuvati ili vratiti biološku raznolikost koja je izgubljena na nekom području kroz ljudske aktivnosti. Osim pozitivnog djelovanja na biološku raznolikost preko takvih se alternativnih metoda čišćenja tla fitoremedijacijom štedi i novac. Za razliku od posađenih ili posijanih biljnih vrsta, samonikle biljke ne zahtijevaju sijanje, sadnju, pesticide, obradu tla, ni zalijevanje čime pridonose u sveukupnom procesu većim uštedama (U.S. EPA, 2012). Zbog ugleda grada, njegove čistoće i urednosti, zelene gradske površine se redovito kose, što omogućuje uklanjanje određene količine biomase, a ujedno i teških metala.

Naš zadatak je bio utvrditi koliko će se teških metala ukloniti otkosom maslačka, trputca i djeteline sa zelenih gradskih površina na području grada Varaždina. Pretpostavili smo da se košnja na većini ispitivanih postaja obavlja pet ili deset puta godišnje (Tablica 12.). Za istraživanje koristili smo vrijednosti teških metala u opranim biljnim uzorcima (Tablica 6., 7., 8.) jer nas je zanimalo koliko se teških metala može ukloniti pomoću maslačka, trputca i djeteline koji akumuliraju teške metale u unutrašnjosti tkiva, jer je poznato da se dio teških metala nalazi i u prašini koja se istaloži na vanjskim dijelovima biljaka koji su izloženi onečišćenju iz prometa, industrije i drugih procesa.

Također smo računali koliki je fitoakumulacijski koeficijent pojedine biljke za pojedini teški metal. Iz rezultata koje smo dobili vidljivo je da maslačak (Tablica 10.) ima najveću

efikasnost akumulacije kadmija (srednja vrijednost 0,8812), a najmanje može akumulirati olova (srednja vrijednost 0,0021). Uskolisni trputac također u najvećoj mjeri može akumulirati kadmij (srednja vrijednost 0,8991), a najmanje željeza (srednja vrijednost 0,0050). Bijela djetelina u najvećoj mjeri može akumulirati cink (srednja vrijednost 0,615), a najmanje željeza (srednja vrijednost 0,005)

Iz Tablice 5. koja prikazuje stupnjeve onečišćenja tla (So) vidljivo je da na postajama 1 (kadmij, olovo i cink), 12 (olovo, cink), 13 (kadmij, olovo, cink) i 16 (olovo, cink) vrijednosti So znatno premašuju vrijednost od 200% što ukazuje da je na tim postajama zemljište zagađeno teškim metalima.

Naše istraživanje pokazalo je da se kroz razdoblje od jedne godine sa zelenih travnatih površina može ukloniti (Tablica 18.): 0,088633 mg/m² kadmija, 123,156 mg/m² bakra, 794,638 mg/m² željeza, 794,638 mg/m², 147,072 mg/m² mangana , 0,49665 mg/m² nikla 0,49665 mg/m², 0,463617 mg/m² olova te 476,529 mg/m² cinka.

Na temelju provedenih israživanja ukljanjanja teških metala sa zelenih gradskih površina na kojima se već nalaze samonikle vrste koje smo proučavali otkosom, možemo zaključiti da se s onečišćenih lokacija tijekom određenog vremenskog razdoblja može ukloniti dio teških metala.

Za usporedbu uzeli smo projekt koji su proveli slovenski stručnjaci na celjskom području (Leštan i sur., 2003). Oni su uzeli uzorke tla s 12 lokacija u dolini Mrežice i šest uzoraka iz mjesta Celje u Sloveniji. Mjesta uzorkovanja bila su vrtovi, farme i kao i u našem slučaju travnjaci. Vrijednosti teških metala u maslačku za olovo (Pb) na području Celja kreću se u rasponu od 0,7 do 13,1 mg/kg, dok je na području grada Varaždina srednja vrijednost 0,20 mg/kg. Vrijednosti za cink (Zn) na području regije Celja kreću se u rasponu od 43,0 do 609,0 mg/kg, dok je na području grada Varaždina srednja vrijednost 91,82 mg/kg. Područje Mežice je izloženo više od 300 godina aktivnom rudarstvu olova i taljenju, što je razlog povećanim koncentracija olova u tlu.

Sljedeći rad s kojom smo usporedili naše rezultate je rad Šaćiragić-Borić (2012) u kojem je proučavana „Uloga biljaka u „sakupljanju“ otpada u procesu fitoremedijacije“. Uzorkovanje maslačka vršeno je na šest lokaliteta na području Bosne i Hercegovine. Na svakoj od navedenih lokacija koja se nalazi neposredno uz glavnu prometnicu (pretpostavlja se da je kontaminirana teškim metalima) i dio koji je udaljen od ispitivanog dijela oko 1000 m (pretpostavlja da nije kontaminiran teškim metalima iz mobilnih izvora). Oni su razdvajali posebno list, a posebno korijen. Usporedili smo samo list jer mi nismo uzimali korijen već

samo listove. U eksperimentalnim dijelom istraživači u BiH dobili su srednju vrijednost teški metala olova u iznosu od 5,62 mg/kg, dok je srednja vrijednost koncentracije olova na području Varaždina iznosila 0,20 mg/kg, srednja vrijednost kadmija u BiH iznosila je 0,52 mg/kg, a u Varaždinu 0,39 mg/kg, srednja vrijednost cinka u BiH iznosila je 44,23 mg/kg dok je njegova srednja vrijednost na području Varaždina bila 91,82 mg/kg.

Prednost našeg istraživanja u odnosu na mnoga druga (Malawska i Wilkomirski, 2001; Leštan i sur., 2003; Šaćiragić-Borić, 2012) je u tome što smo mi određivali i biomasu koju pojedine biljke stvaraju tijekom vegetacijske seone, jer osim visoke vrijednosti fitoakumulacijskih faktora, važno je da biljka koja se koristi u svrhu fitoremedijacije stvara značajnu nadzemnu biomasu koja se može uklanjati s onečišćene površine.

Biljke koje su uklonjene otkosom, a akumuliraju teške metale mogle bi se sakupiti i kompostirati. Trebalo bi voditi računa u koje svrhe se taj kompost koristi jer je onečišćen teškim metalima. Ukoliko opet dođe u tlo, javilo bi se ponovno vraćanje onečišćivala u okoliš. Jedna od mogućnosti je da se otkos posuši radi smanjenja volumena i mase, da se sakupi i da se spali. Pri tome se može dobiti korisna energija, a pepeo koji sadrži povećane količine teških metala potrebno je odložiti na za to predviđenim mjestima kao što su odlagališta opasnog otpada. Ukoliko pepeo sadrži povećane koncentracije teških metala može se koristiti i za ponovnu proizvodnju pojedinih teških metala kao na primjer nikla koji ima značajnu cijenu na svjetskom tržištu (Ali i sur., 2013; Bhargava i sur., 2012; Sheoran i sur., 2009).

9. ZAKLJUČCI

Na području grada Varaždina i bliže okolice tijekom 2013. i 2014. godine istraživana je mogućnost uklanjanja teških metala s travnjačkih površina metodom fitoremedijacije. U tu svrhu korištene su tri česte samonikle biljne vrste: maslačak (*Taraxacum officinale* agg.), uskolisni trputac (*Plantago lanceolata* L.) i bijela djetelina (*Trifolium repens* L.).

Prikupljanje uzoraka tla i biljnog materijala provedeno je na 16 postaja za koje je prethodno pretpostavljeno da su izložene različitim izvorima onečišćenja kao što su cestovni i željeznički promet, industrija, poplave i drugo.

Metodom atomske apsorpcijske spektrometrije u uzorcima tla i biljaka određene su masene koncentracije sljedećih teških metala: bakra (Cu), cinka (Zn), kadmija (Cd), mangana (Mn), nikla (Ni), olova (Pb) i željeza (Fe).

Na osnovi izmjerenih masenih koncentracija teških metala u uzorcima tla, teksturnog sastava tla, pH vrijednosti tla i masenog udjela humusa prema važećem Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 09/14) određeni su stupnjevi onečišćenja. Dobivene vrijednosti pokazuju da su sve istraživane postaje onečišćene teškim metalima, a najveći stupnjevi onečišćenja ($So > 200 \%$) utvrđeni su:

- na postaji 1- Dravski otok, gdje je vjerojatni uzrok onečišćenja poplavna voda rijeke Drave,
- na postaji 13 – željeznički kolodvor Varaždin, gdje je vjerojatni uzrok onečišćenja željeznički promet,
- na postaji 12 – Koprivnička ulica, gdje je vjerojatni uzrok onečišćenja intenzivni cestovni promet,
- i na postaji 16 – uz parkiralište između Geotehničkog fakulteta i srednje Elektrostrojarske škole, gdje je vjerojatni uzrok onečišćenja zadržavanje vozila.

Potrebno je istaknuti da u Hrvatskoj nema propisa koji bi regulirali maksimalne dopuštene količine (MDK) teških metala na zelenim gradskim površinama kao i na mnogim drugim tipovima staništa, pa je za procjenu onečišćenja korišten jedini postojeći Pravilnik (NN 09/2014) koji se odnosi na poljoprivredno tlo.

Fitoakumulacijski faktori pokazuju sposobnost akumulacije određenog teškog metala pomoću određene biljne vrste. Izračunavanjem pomoću koncentracija teških metala u suhim biljnim uzorcima i suhom tlu dobivene su vrijednosti fitoakumulacijskih faktora (FAF-ova). Rezultati pokazuju sljedeće:

- maslačak pokazuje najveće vrijednosti za kadmij (FAF=0,88) i cink (FAF=0,76),
- uskolisni trputac također pokazuje najveće vrijednosti za kadmij (FAF=0,90) i cink (FAF=0,77),
- bijela djetelina pokazuje najveće vrijednosti za cink (FAF=0,615).

Za procjenu uspješnosti fitoremedijacijskog procesa pored fitoakumulacijskih faktora, vrlo je važna i biomasa koju pojedina biljna vrsta može stvoriti. Istraživanjima su dobiveni sljedeći rezultati:

- za maslačak na površini od 1 m²: prosječna masa u srpnju iznosila je 10,73 g., a u listopadu 7,42 g, dok je prosječni maseni udio u srpnju iznosio 7 %, a u listopadu 5 %;
- za uskolisni trputac na površini od 1 m²: prosječna masa u srpnju iznosila je 35,43 g., a u listopadu 31,74 g, dok je prosječni maseni udio u srpnju iznosio 23 %, a u listopadu 23 %;
- za bijelu djetelinu na površini od 1 m²: prosječna masa u srpnju iznosila je 24,00 g., a u listopadu 20,68 g, dok je prosječni maseni udio u srpnju iznosio 15 %, a u listopadu 15 %;

Dobiveni rezultati pokazali su da se fitoremedijacijom uz redovitu košnju, s 5 do 10 otkosa tijekom jedne vegetacijske sezone s površine od 1 m² gradskog travnjaka u prosjeku može ukloniti:

- željeza: 794,64 mg;
- cinka: 476,53 mg;
- mangana: 147,07 mg;
- bakra: 123,16 mg;
- nikla: 0,50 mg;
- olova: 0,46 mg;
- kadmija: 0,09 mg.

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

zbrinjavaju kako teški metali ne bi dospjeli opet u okoliš. Jedan od mogućih načina je spaljivanje otkosa i pohranjivanje pepela na odlagalištima opasnog otpada.

Prednosti korištenja samoniklih biljaka u fitoremedijaciji su:

- pojeftinjuje se i pojednostavljuje postupak jer nije potrebno sijati i saditi biljke i obrađivati tlo,
- samonikle biljke travnjaka održavaju se na svojim staništima redovitom košnjom,
- samonikle autohtone biljke su prilagođene lokalnoj klimi,
- samonikle autohtone biljke na nekom području ne predstavljaju opasnost za lokalnu floru, vegetaciju i općenito životne zajednice kao neke strane vrste biljaka koje imaju dobra fitoakumulacijska svojstva teških metala, ali koje unošenjem mogu postati invazivne i ugroziti bioraznolikost nekog područja svojim spontanom širenjem.

10. ZAHVALE

Najljepše zahvale upućujemo mentorici doc. dr. sc. Zvezdani Stančić. Najprije zahvaljujemo na potpori i poticaju kod pisanja ovog rada. Iskreno se zahvaljujemo na nesebičnosti i strpljenju kod prenošenja znanja bez čega ovaj rad zasigurno nebi tako izgledao, te na marljivosti i entuzijazmu što je omogućila da naš rad postane još bolji.

Također zahvaljujemo svima sa Geotehničkog fakulteta koji su na bilo koji način sudjelovali u izradi ovog rada.

11. LITERATURA

- Adriano, D. C., 2001: Trace Elements in Terrestrial Environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. 2nd Edition, Springer Science, New York
- Ali, H., Khan, E., Sajad, M. A., 2013: Phytoremediation of heavy metals - Concepts and applications. *Chemosphere* 91: 869–881
- Bajsić, Z., Dobrotić, I., 2013: Uklanjanje teških metala fitoremedijacijom na području Varaždina i okolice, Geotehnički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Varaždin
- Bhargava, A., Carmona, F. F., Bhargava, M., Srivastava, S., 2012: Approaches for enhanced phytoextraction of heavy metals. *Journal of Environmental Management* 105: 103-120
- Domac, R., 1994: Flora Hrvatske, Priručnik za određivanje bilja. Školska knjiga, Zagreb
- FAO, 2006: Guidelines for soil description, 4th Edition, FAO, UN, Rome
- Garbisu, C., Alkorta, I., 2001: Phytoextraction: a cost-effective plant-based technology for the removal of metals from the environment. *Bioresource Technology* 77 (3): 229–236
- Halamić, J., Miko, S., 2009: Geokemijski atlas Republike Hrvatske. Hrvatski geološki institut, Zagreb
- Helmisaari, H. S., Salemaa, M., Derome, J., Kiikkilä, O., Uhlig C., Nieminen, T. M., 2007: Remediation of heavy metal-contaminated forest soil using recycled organic matter and native woody plants. *Journal of Environmental Quality*, 36 (4): 1145–1153
- HRN ISO 11277:2011 Kvaliteta tla - Određivanje raspodjele veličine čestica (mehaničkog sastava) u mineralnom dijelu tla - Metoda prosijavanja i sedimentacije (ISO 11277:2009)
- HRN ISO 11466:2004 Kakvoća tla-Ekstrakcija elemenata topljivih u zlatotopci
- Jadia, C. D., Fulekar, M. H., 2008: Phytotoxicity and remediation of heavy metals by fibrous root grass (sorghum). *Journal of Applied Biosciences* 10 (1): 491–499
- Järup, L., 2003: Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*, 68: 167-182
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 2001: Trace Elements in Soils and Plants. 3 rd ed. CRC Press, Boca Raton

- Kisić, I., 2012: Sanacija onečišćenog tla. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb
- Krešić, N., Vujasinović, S., Matić, I., 2000: Remedijacija podzemnih voda i geosredine. Univerzitet u Beogradu, Beograd
- Leštan, D., Kos, B., German, H., 2003: Phytoextraction of lead, zinc and cadmium from soil by selected plants. *Plant Soil* 253:403-411
- Malawska, M., Wilkomirski, B. 2001: An analysis of soil and plant (*Taraxacum officinale*) contamination with heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the area of the railway junction Iława Główna, Poland, *Water, Air, and Soil Pollution* 127: 339–349
- Marschner H., 2012: Mineral Nutrition of higher Plants. 3rd edition Academic Press, Amsterdam
- Martin, T. A., Ruby, M. V., 2004: Review of in situ remediation technologies for lead, zinc and cadmium in soil. *Remediation* 14 (3): 35–53
- Mišić, LJ., Lakušić, R., 1990: Livadske biljke, Svjetlost, Beograd
- Morel, J.-L., Echevarria, G., Goncharova, N. (eds.), 2006: Phytoremediation of Metal-Contaminated Soils. Springer, Dordrecht
- Oberdorfer, E., 2001: Pflanzensoziologische Exkursionsflora für Deutschland und angrenzende Gebiete. 8th ed. Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart
- Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja, Narodne novine 09/14
- Rascio, N., Navari-Izzo, F., 2011: Heavy metal hyperaccumulating plants: How and why do they do it? And what makes them so interesting? *Plant Science* 180: 169-181
- Sarkar, B., (ed.), 2002: Heavy Metals in the Environment. Marcel Dekker, Inc., New York
- Sarma H., 2011: Metal Hyperaccumulation in Plants: A Review Focusing on Phytoremediation Technology. *J Environ Sci Technol* 4:118-138
- Sheoran, V., Sheoran, A. S., Poonia, P. 2009: Phytomining: A review. *Minerals Engineering* 22: 1007–1019
- Sherameti, I., Varma, A., (eds.), 2010: Soil Heavy Metals. Springer, Heidelberg
- Stančić, Z., Vujević, D., 2013: Uklanjanje teških metala fitoremedijacijom na području Varaždina i okolice, Geotehnički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Varaždin
- Stančić, Z., Vujević, D., Dogančić, D., Zavrtnik, S., Dobrotić, I., Bajsić, Z., Dukši, I., Vincek, D., 2015: Sposobnost akumulacije teških metala kod različitih samoniklih biljnih vrsta. *Inženjerstvo okoliša*, 2: 7-18

- Suresh B., Ravishankar G. A., 2004: Phytoremediation-a novel and promising approach for environmental clean-up. Crit Rev Biotechnol 24:97-124
- Šaćiragić-Borić, S., 2012: Uloga biljaka u „sakupljanju“ otpada u procesu fitoremedijacije, Zbornik radova, Naučno-stručni skup sa međunarodnim sudjelovanjem “Upravljanje animalnim otpadom i održivi razvoj“, Sarajevo, Bosna i Hercegovina
- Škorić A., 1982: Priručnik za pedološka istraživanja. Fakultet poljoprivrednih znanosti, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb
- U.S. EPA, 2000: Bioaccumulation Testing and Interpretation for the Purpose of Sediment Quality Assessment, U.S. Environmental Protection Agency
- UNEP., 2001: Phytoremediation: An Environmentally Sound Technology for Pollution Prevention, Control and Remediation. National Center for Environmental Publications and information (NCEPI), U.S.A.
- Vlakojević, M., Blagojević, B., Miloradović, J. D., Stupar, M., Jovanović, D. R., 2007: Green Technology for Sustainable of the Soil. World Scientific, Beograd
- Bijela djetelina –*Trifolium repens* L., Preuzeto sa: http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/7c/Illustration_Trifolium_repens0.jpg (1.4.2015.)
- Maslačak –*Taraxacum officinale* agg., Preuzeto sa: <https://encrypted-tbn2.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcSb8RaAKKhqjYeS4eYxswpPIv67KFHMyDnPd3rL36SposDoNIRZ> (01.04.2015.)
- Uskolisni trputac –*Plantago lanceolata* L., Preuzeto sa: http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/63/Plantago_lanceolata_Nordens_Flora.jpg (1.4.2015.)

12. SAŽETAK

Mijo Košić, Nikolina Habulan, Valentina Filipašić, ODREĐIVANJE MASE TEŠKIH METALA KOJU JE MOGUĆE UKLONITI FITOREMEDIJACIJOM POMOĆU ČESTIH SAMONIKLIH BILJAKA SA ZELENIH POVRŠINA GRADA VARAŽDINA

U današnje vrijeme teški metali u okolišu su sve veći problem za zdravlje ljudi. Stoga je cilj ovog rada bio utvrditi koliko se teških metala može ukloniti sa zelenih gradskih površina pomoću tri česte samonikle biljne vrste: maslačka (*Taraxacum officinale* agg.), uskolisnog trputca (*Plantago lanceolata* L.) i bijele djeteline (*Trifolium repens* L.). Pomoću metode atomske apsorpcijske spektrometrije u uzorcima tla i biljaka određivani su sljedeći teški metali: bakar (Cu), cink (Zn), kadmij (Cd), mangan (Mn), nikal (Ni), olovo (Pb) i željezo (Fe). Prikupljanje uzoraka tla i biljaka za laboratorijske analize teških metala provedeno je tijekom 2013. godine, a maseni udjeli ispitivanih biljaka na plohama veličine 1 m² određeni su tijekom 2014. godine. I prvo i drugo uzorkovanje provedeno je na istih 16 postaja na području grada Varaždina i bliže okolice. Rezultati istraživanja pokazali su da je tlo na svih 16 postaja onečišćeno teškim metalima s različitim stupnjevima onečišćenja prema važećem Pravilniku. Od ispitivanih biljnih vrsta, maslačak je pokazao najbolju sposobnost fitoakumulacije kadmija (FAF=0,88), uskolisni trputac također kadmija (FAF=0,90), a bijela djetelina cinka (FAF=0,62). Međutim, osim same sposobnosti akumulacije teških metala, važna je i biomasa koju pojedine vrste stvaraju po jedinici površine. Maslačak je sačinjavao 9,79 % biomase u srpnju i 7,96 % biomase u listopadu, uskolisni trputac 19,38 % biomase u srpnju i 19,36 % biomase u listopadu, a bijela djetelina 19,15 % biomase u srpnju i 17,65 % biomase u listopadu 2014. godine. Izračunato je da se pomoću sve tri biljke, koje sačinjavaju nešto manje od 50 % ukupne biomase biljaka na gradskim travnjacima, tijekom jedne godine može ukloniti 794,64 mg/m² željeza, 476,53 mg/m² cinka, 147,07 mg/m² mangana, 123,16 mg/m² bakra, 0,50 mg/m² nikla, 0,46 mg/m² olova i 0,09 mg/m² kadmija. Na temelju provedenih istraživanja može se zaključiti da se uklanjanjem otkosa s onečišćenih gradskih travnjačkih površina kroz određeni vremenski period može ukloniti određena količina teških metala. Prednost korištenja samoniklih biljaka je u tome što se njihovim korištenjem znatno pojeftinjuje i pojednostavljuje postupak fitoremedijacije tla.

Ključne riječi: fitoremedijacija, teški metali, maslačak, uskolisni trputac, bijela djetelina.

13. SUMMARY

Mijo Košić, Nikolina Habulan, Valentina Filipašić, DETERMINING THE MASS OF HEAVY METALS WHICH IS POSSIBLE TO REMOVE USING PHYTOREMEDIATION WITH COMMON WILD GROWING PLANTS ON THE GREEN AREAS OF THE CITY OF VARAŽDIN

Nowadays, heavy metals in the environment are a big problem for human health. Therefore, the aim of this study was to determine how many of heavy metals can be removed from the city's green areas using three common wild-growing plants: a dandelion (*Taraxacum officinale* agg.), a narrow-leaved plantain (*Plantago lanceolata* L.) and a white clover (*Trifolium repens* L.). Using the atomic absorption spectrometry, following heavy metals were determined in the soil and plants samples: copper (Cu), zinc (Zn), cadmium (Cd), manganese (Mn), nickel (Ni), lead (Pb) and iron (Fe). Collecting soil and plant samples for laboratory analysis of heavy metals was conducted during 2013, while mass proportions of the examined plants on 1m² were determined during 2014. Both samplings were conducted on the same 16 locations in the city of Varaždin and the surrounding areas. The research results showed that, according to the Regulations, soil on all 16 locations is contaminated with heavy metals with different degrees of contamination. From the tested plant samples, a dandelion showed the best ability of phytoaccumulation of cadmium (FAF=0,88) as well as a narrow-leaved plantain (FAF=0,90), while a white clover shows the best ability of phytoaccumulation of zinc (FAF=0,62). However, except the ability of heavy metals accumulation, the biomass per unit area that different species produce is also important. A dandelion composed 9,79 % of biomass in July and 7,96 % in October, a narrow-leaved plantain 19,38 % of biomass in July and 19,36 % in October, and a white clover composed 19,15 % of biomass in July and 17,65 % in October of 2014. It is calculated that, using all three plants which together make something less than 50 % of total plant biomass on the city grasslands, it is possible to remove 794,64 mg/m² of iron, 476,53 mg/m² of zinc, 147,07 mg/m² of manganese, 123,16 mg/m² of copper, 0,50 mg/m² of nickel, 0,46 mg/m² of lead and 0,09 mg/m² of cadmium during a year. Based on the conducted research, it can be concluded that by removing the grassland swath from the polluted city areas during a certain time period, a certain amount of heavy metals can be removed. The advantage of using wild-growing plants is a much cheaper and simplified phytoremediation process of soil.

Key words: phytoremediation, heavy metals, dandelion, narrow-leaved plantain, white clover